

Аверин Д. А.  
Карцова А. А.

# Такая многоликая химия

Авторские олимпиадные задачи

BBM  

---

2022

УДК 371.27(075.3)

ББК 24

A19

Рецензенты:

Доцент кафедры неорганической химии Института химии СПбГУ

***Скрипкин М. Ю.***

Доцент кафедры органической химии Института химии СПбГУ

***Бессонова Е. А.***

**Аверин Д. А., Карцова А. А.**

A19 Такая многоликая химия. Авторские олимпиадные задачи / Под общ. ред. проф. А. А. Карцовой.— СПб.: изд-во ВВМ, 2022.— 155 с.

ISBN 978-5-9651-1426-9

Книга «Многоликая химия» содержит оригинальные авторские задачи по химии олимпиадного уровня, составленные учащимся 11-го класса Академической гимназии СПбГУ Авериным Дамиром. Наряду с подробным обсуждением решения каждой задачи книга снабжена поясняющими иллюстрациями, информацией о свойствах и открытии химических веществ, методах их идентификации, а также ссылками на соответствующие литературные источники. Рассмотрены механизмы обсуждаемых реакций.

Книга может быть полезной участникам олимпиад, руководителям химических кружков и факультативов, учителям химии профильных школ.

Обложка Жеребцовой Марианны Михайловны

ISBN 978-5-9651-1426-9

© Д. А. Аверин, А. А. Карцова, 2022

## Оглавление

1. Введение .....	4
2. Сложное о простом .....	5
В этом разделе вы погрузитесь в разнообразный мир неорганической химии. Узнаете о множестве интересных и уникальных превращениях.	
3. Химия вокруг нас .....	33
Химия сопровождает нас повсюду и каждый день. В этом разделе вам встретятся любопытные факты и даже состав краски, которая по одной из версий явилась причиной гибели Наполеона.	
4. Следопыт. ....	61
Немного «поработаем» Шерлок Холмсами. Вы познакомитесь с различными качественными реакциями, позволяющими идентифицировать многие соединения, а также расшифровывать спектры ЯМР.	
5. Просто о сложном .....	92
В данном разделе вы сумеете проследить судьбу многих реакций и, наверное, удивитесь, узнав какого цвета на самом деле хорошо известный всем индикатор фенолфталеин.	
6. Совмещение полезного ... с полезным .....	103
Данный раздел состоит из одной задачи. Он является переходным между решением задач по неорганической химии и расшифровкой органических синтезов. Вы познакомитесь с применением различных неорганических элементов в органическом синтезе.	
7. Стратегия органического синтеза. ....	112
Удивителен мир органической химии! Вы сможете сами в этом убедиться и проследить этапы органического синтеза многих уникальных соединений.	
8. Список используемой литературы .....	147
9. Список рекомендуемой литературы. ....	148

## Дорогой читатель!

В предлагаемой Вашему вниманию книге представлены авторские задачи олимпиадного уровня по различным разделам химии, для решения которых необходимы и знания, и смекалка, и навыки поиска соответствующего литературного источника, помогающего в решении той или иной задачи. Книга поможет повторить и обобщить уже изученный ранее материал, и, конечно, двигаться дальше.

Предлагаемый сборник задач, в первую очередь, рассчитан на тех, кто стремится изучать и уже изучает химию на более глубоком уровне. При этом данное пособие может оказаться полезным и для тех, кто еще только на старте, кто пробует свои силы в этой увлекательной науке и стремится как можно глубже постичь фантастический мир химии.

К каждой задаче предложены обстоятельные подробные решения.

Но это ещё не всё! Книга снабжена рисунками, интересными фактами о свойствах химических веществ, их открытии, биологических функциях. Одна из особенностей этой книги — наличие QR-кодов, с помощью которых можно быстро перейти на соответствующий источник, получив, если требуется, более детальную информацию.

Мы с большой любовью готовили эту книгу. Очень хочется, чтобы материал, вошедший в нее, помог Вам расширить свои знания. Приобретенный навык — еще не есть гарантия успеха в олимпиадном движении. Необходимы постоянные тренировки. Решайтесь и решайте, и вас с этой замечательной наукой уже нельзя будет разлучить!

Удачи!

## Сложное о простом

(или не все так просто, как кажется)

1.

### Почему не Михаил Семёнович?

Элемент  $X$  открыт Л. Н. Вокленом в 1797 году. Он обладает разнообразными химическими свойствами. Добавка металла, образованного этим элементом, в состав сплавов существенно повышает их твёрдость и коррозионную стойкость.

Соединение  $X_1$  голубого цвета. В его состав входит элемент  $X$  и хлор с массовой долей 57,72 %. При взаимодействии  $X_1$  с муриевой кислотой и газом, который ассоциируется у составителя задачи с числом 21, образуется соединение  $X_2$  с массовой долей элемента  $X$ , равной 19,52 %.



Водный раствор соединения  $X_1$



*Интересный факт:* муриевая кислота применяется в различных сферах нашей жизни. Например, в медицине и фармацевтике её применяют для повышения кислотности желудочного сока. При реакции вещества  $X_2$  с соляной кислотой получается соединение фиолетового цвета  $X_3$ , которое при нагревании превращается в темно-зеленое вещество  $X_4$ , а затем при дальнейшем нагревании в диэтиловом эфире — в светло-зеленое вещество  $X_5$ .



Фиолетовое соединение  $X_3$     Водный раствор соединения  $X_4$     Водный раствор соединения  $X_5$

Если металл, образованный элементом  $X$ , прореагирует с кислородом при нагревании, а затем с бертолетовой солью и поташем, то образуется вещество  $X_6$  желтого цвета, которое при взаимодействии с хлороводородной кислотой превращается в соединение  $X_7$ . Последнее — при взаимодействии с серной кислотой и сернистым газом в водной среде образует фиолетовые кристаллы  $X_8$  с массовой долей кислорода 64,13 %.

Взаимодействие вещества  $X_6$  с перекисью водорода и гидроксидом калия приводит к получению весьма любопытного коричневого пероксосоединения  $X_9$  с массовой долей кислорода 43,1 %; его брутто формула содержит три атома калия. Если же соединение  $X_6$  прореагирует с перекисью водорода и аммиаком, то образуется не менее интересное вещество зеленого цвета  $X_{10}$ , в котором массовая доля элемента  $X$  равна 31,14 %, массовая доля азота — 25,15 %, а массовая доля кислорода — 38,32 %.



Фиолетовые кристаллы вещества  $X_8$     Коричневое пероксосоединение  $X_9$

*Подсказка:* фамилия человека, указанного в названии задачи, может помочь вам при решении этой задачи. С именем этого человека связывают открытие метода, позволяющего с высокой эффективностью разделять компоненты сложных смесей.

*Примечание:* Вещества  $X_2$  —  $X_5$  имеют одинаковую молекулярную массу; в веществах  $X_3$  и  $X_2$  атомов галогена в координационной сфере нет (при этом вещество  $X_3$  содержит во внутренней координационной сфере ещё и воду), а в соединении  $X_4$  содержится максимальное количество атомов галогена в координационной сфере.

1. Расшифруйте вещества  $X$  и  $X_1$  —  $X_{10}$ .

2.

**Такой красивый элемент!**

Металл, о котором пойдёт речь в задаче, светло-серого цвета, обладает повышенной твердостью, но при этом является пластичным. Его плотность почти в два раза меньше плотности железа. Этот элемент принимает участие

в процессе фотосинтеза, является незаменимым для водорослей; способен замещать фосфор в гидроксо- и фтор-апатите.

Обсуждаемый *красивый элемент* обнаружен и в человеческом организме. Кроме того, он постоянно присутствует в пищевых продуктах, особенно в морских, а также в овощах и молоке. В школьных учебниках ему уделяют крайне мало внимания, а зря! Химия этого элемента очень увлекательна!

Оксид  $X_1$  *красивого элемента* в высшей степени окисления при взаимодействии с хлором образует вещество  $X_2$  жёлто-оранжевого цвета, которое, реагируя с оксидом хлора(I), превращается в оранжево-красное вещество  $X_3$ .



Так выглядит высший оксид  $X_1$



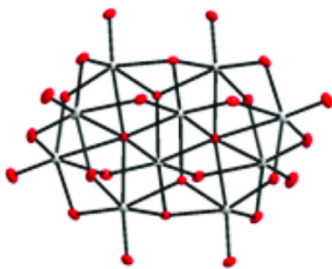
Соединение  $X_2$

Если к оксиду  $X_1$  добавить раствор гидроксида натрия с рН раствора около 14, образуется бесцветное соединение  $X_4$ . При его взаимодействии с пероксидом водорода образуется вещество синего цвета  $X_5$ , аналогичное по строению веществу коричневого цвета, которое образуется при взаимодействии соответствующей соли хрома с раствором гидроксида калия и пероксидом водорода (массовая доля хрома равна 17,51 %, калия — 39,39 %, а остальное приходится на кислород).



Бесцветное соединение  $X_4$

Если понизить рН раствора до 6, то при взаимодействии соединения  $X_1$  с раствором гидроксида натрия образуется вещество оранжевого цвета  $X_6$  (массовая доля *красивого элемента* в котором равна 46,53 %, массовая доля натрия — 12,59 %, а массовая доля кислорода — 40,88 %). Структура аниона соединения  $X_6$  представлена на рисунке.



Анион соединения  $X_6$  оранжевого цвета

Но и это далеко не все о «цветной» химии *красивого элемента*.

Если металл, образованный этим элементом, прореагирует с хлором, получится красно-коричневое соединение  $X_7$ , которое при нагревании до  $170^\circ$  превращается в вещество фиолетового цвета ( $X_8$ ), которое при нагревании в реакции с натрием в пиридине и угарным газом приведет к образованию соединения  $X_9$ . При обработке концентрированной соляной кислотой вещества  $X_9$  с течением времени образуется сине-зелёное соединение  $X_{10}$ . Промежуточным продуктом последнего превращения является вещество  $X_{11}$ .

Интересно, что  $X_{10}$  не подчиняется правилу Сиджвика.

*Красивый элемент* также входит в состав красно-фиолетовых квасцов  $X_{12}$  (массовая доля *красивого элемента* равна 10,24 %). Квасцы, в свою очередь, образуются при взаимодействии сульфата калия с серной кислотой и сульфатом *красивого элемента*.

Расшифруйте соединения  $X_1—X_{12}$ :

Приведите примеры соединений, подчиняющихся правилу Сиджвика, которые аналогичны по строению соединению  $X_9$ .

### 3.

#### Каждый охотник желает знать, куда спрятался фазан

В состав *касселевой зелени*, которая применяется не только как пигмент, используемый для фресковой живописи, но и в качестве ингибитора полимерных покрытий, входит элемент А, открытый Карлом Вильгельмом Шееле и обладающий удивительными свойствами.






Касселева зелень



Металл, о котором идёт речь в задаче

Так, при реакции с йодом получается соединение, реагирующее с оксидом **Б** и с алюмогидридом лития с получением золотисто-жёлтого вещества  $X_1$ .

 Интересно, что: оксид **Б** изоэлектронен простому веществу, образованному *безжизненным элементом*.

*Безжизненный элемент* — один из основных биогенных элементов, входящих в состав белков и нуклеиновых кислот.

При взаимодействии вещества  $X_1$  с амальгамой натрия в тетрагидрофуране сначала образуется соединение  $X_2$ , а затем — вещество  $X_3$  (массовая доля элемента **А** в соединении  $X_3$  равна 23,305 %). Соединение  $X_1$  при реакции с простым веществом, использовавшимся как оружие в Первую мировую войну, образует соединение  $X_4$ , которое в свою очередь при взаимодействии с веществом **Б** и хлоридом алюминия (III) превращается в соединение  $X_5$  с массовой долей элемента **А** равной 14,03 %.

Если хорошо известное фиолетово-черное соединение элемента **А**, обладающее антисептическим действием, прореагирует с перекисью водорода, парамолибдатом аммония  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$  в серной кислоте, то получится оранжево-красное соединение  $X_6$  (массовая доля элемента **А** равна 3,576 %, а массовая доля молибдена — 56,14 %).

При взаимодействии простого вещества **А** с концентрированной азотной кислотой образуется соединение, которое может реагировать с уксусным ангидридом с образованием вещества  $X_7$  коричневого цвета. В состав брутто формулы последнего входят три атома элемента **А**, массовая доля которого — 27,78 %.

При взаимодействии вещества  $X_7$  с сульфатом цезия в концентрированной серной кислоте образуется кораллово-красное соединение  $X_8$ .

*Подсказка:* один из минералов элемента **А** содержит в своём названии английское слово, которое знает каждый человек, изучающий этот язык.

1. Расшифруйте вещества  $X_1$  —  $X_8$  и **А**, **Б**;
2. Предложите структуру соединения  $X_7$ .

#### 4.

#### Где-то рядом с волчьей пеной

Сульфид элемента  $X$  очень схож по цвету с сульфидом свинца. Кстати, и его название с древнегреческого переводится как *свинец*. Несмотря на то что элемент  $X$  часто применяется при легировании сталей, усиливает эффективность действия витамина  $C$  и способствует биосинтезу аминокислот, в рамках школьной программы его практически не обсуждают, что не совсем справедливо: химия элемента  $X$  крайне интересна.

В процессе взаимодействия металла, образованного элементом  $X$ , с кислородом при нагревании образуется соединение  $X_1$ , которое при реакции с аммиаком превращается в вещество  $X_2$  с массовой долей азота равной 7,22 %.



Соединение  $X_1$

Соединение  $X_2$  обладает очень разнообразной химией. Например, при взаимодействии с перманганатом калия и пергидролем оно образует соединение  $X_3$  с массовой долей  $X$  равной 56,14 % и массовой долей марганца равной 3,57 %. Если же соединение  $X_2$  прореагирует с перекисью водорода, образуется оксокомплекс  $X_4$  с массовой долей элемента  $X$  равной 36,92 %, а при реакции с веществом  $X_5$ , которое, в свою очередь, образуется при взаимодействии перекиси водорода и раствора аммиака в соляной кислоте получается не менее интересное соединение  $X_6$ , аналоги которого отсутствуют у остальных представителей группы, в которой обнаружен элемент  $X$ .



Не менее интересное соединение  $X_6$



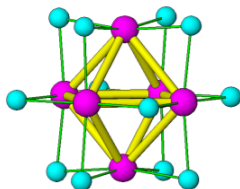
Любопытный факт: соединение  $X_5$  является чрезвычайно токсичной бесцветной жидкостью при нормальных условиях. Оно используется в качестве компонента ракетного топлива.

Если металл, образованный элементом  $X$ , прореагирует при нагревании с простым веществом, образованным разрушающим элементом, то получится соединение  $X_7$ , желтого цвета, которое при взаимодействии с триэтилалюминием и оксидом углерода (I) при  $100^\circ\text{C}$  и 200 бар превращается в соединение  $X_8$ .



Соединение  $X_8$

Если же металл, образованный элементом  $X$ , прореагирует при нагревании с фосгеном ( $\text{COCl}_2$ ), то образуется хлорид  $X_9$ .



Структура хлорида  $X_9$

*Подсказка:* сульфид элемента  $X$  используется в качестве твёрдой смазки. Он является настолько мягким, что способен оставлять след на бумаге.

Расшифруйте соединения  $X_1$ — $X_9$  и вещество  $X$ .

## 5.

### Лжебожество

Металл, образованный элементом  $X$ , обладает свойством «память формы». Благодаря своей легкости, термической, механической и коррозионной стойкости этот металл является важным конструкционным металлом.

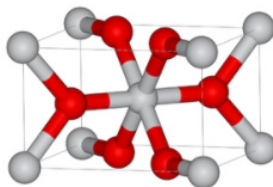


Интересно, что: элемент  $X$  назван в честь доолимпийских богов, которые были низвергнуты Зевсом в царство тьмы. Элемент  $X$  обладает разно-

образными химическими свойствами, поэтому его так любят использовать в различных задачах. Если металл, образованный элементом  $X$ , сжечь в токе кислорода, то получится соединение  $X_1$ , которое при нагревании до  $900^0$   $C$  превращается в вещество  $X_2$  с массовой долей кислорода равной 35,76 %.

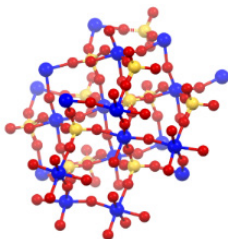


Соединение  $X_1$



Кристаллическая решётка соединения  $X_1$

Если же металл, образованный элементом  $X$ , прореагирует с хлором, а затем с водным раствором аммиака, то образуется соединение  $X_3$ . Спустя какое-то время последнее превращается в  $X_4$ . Если же вещество  $X_3$  ввести в реакцию с серной кислотой, получится соединение  $X_5$ , причем при добавлении к последнему избытка серной кислоты и пероксида водорода образуется вещество оранжевого цвета  $X_6$ .



Структура соединения  $X_5$

Если металл, образованный элементом  $X$ , прореагирует с плавиковой кислотой, это приведет к образованию соединения  $X_7$ , содержащее водород и элемент  $X$  в высшей степени окисления и вещество  $X_8$ . А при взаимодействии металла с соляной кислотой образуется пурпурное соединение  $X_9$ , которое, как и соединение  $X_7$ , содержит водород.

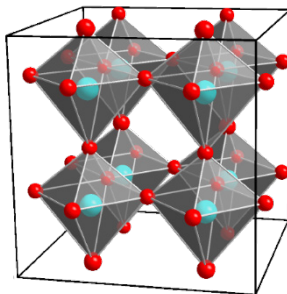
Определите вещества  $X_1—X_9$  и  $X$ .

## 6.

### Кажущаяся простота

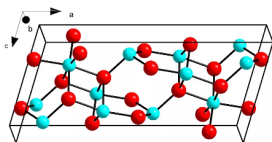
*Латинское название элемента созвучно — «петух»  
Википедия*

Легкоплавкий металл **X** используют в термометрах. Он является сопутствующим при добыче алюминия и цинка. Массовая доля металла в его хлоридах  $X_1$  и  $X_2$  различается примерно в 1,25 раз, а его гидроксид можно даже назвать «идеальным».



Идеальный гидроксид

При сжигании металла **X** образуется соединение **A**, которое при взаимодействии с едким натром образует соединение **B**, с кальцинированной содой — **C**, а с муравьиной кислотой —  $X_1$ .




Соединение **A**.



Соединение  $X_1$ .

Если соединение **D** с массовой долей **X**—60,77 %, углерода—31,38 % и водорода—7,85 % прореагирует с водой, то получится вещество **E** с массовой долей **X**—58,72 %, и выделится метан, которого в два раза больше по количеству, чем соединения **E**.

Элемент **X** обычно сравнивают с его соседом по группе в Периодической системе Д. И. Менделеева элементом **Y**, поскольку они имеют сходные химические свойства.

 **Интересный факт:** элемент **X** был одним из первых предсказанных элементов Дмитрием Ивановичем Менделеевым. Учёный дал этому элементу имя, которое полностью отражает его непосредственное соседство с элементом **Y**.

Несмотря на схожесть свойств, элемент **X** обладает менее основными качествами, чем его сосед.

Определите  $X$ ,  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $A—E$ ,  $Y$ ;  
Напишите уравнения всех упоминаемых в задаче реакций;  
Обоснуйте различие в основности соединений элементов  $X$  и  $Y$ ;  
Какое название дал Д. И. Менделеев предсказанному им элементу?

## 7.

### По соседству с семьёй

*...Радуйся, Фрейя, красивейшая всех женщин земных!*

Элемент  $A$  и многие его соединения токсичны для человека в высоких концентрациях. Установлено, что данный элемент может тормозить синтез жирных кислот и подавлять образование холестерина.

Юный химик обнаружил в химической лаборатории соединение  $B$  с массовой долей элемента  $A—56\%$ , которое наносит большой и долгосрочный вред окружающей среде при попадании в водоёмы. Он изучил его взаимодействие с серой и концентрированной серной кислотой и в результате получил соединение зеленого цвета  $C$  с массовой долей элемента  $A—26,12\%$ . Далее юный химик добавил к соединению  $C$  гидроксид натрия, получив при этом зелёное соединение  $D$ , а затем добавил к веществу  $D$  гидроксид калия и перекись водорода, получив вещество жёлтого цвета  $E$  с массовой долей элемента  $A—27,1\%$ .



Соединение  $C$ .

Получив требуемый результат, юный химик с радостью вспомнил, что если добавить к веществу  $E$  серную кислоту, то окраска должна измениться на оранжевую, а при добавлении более концентрированной серной кислоты—на красную. И он решил непременно провести эти реакции и проверить свои догадки. По завершении химических процессов ему удалось выделить оранжевое соединение  $F$  и красное— $G$ .

Массовая доля элемента  $A$  в соединении  $G$  равна  $34,69\%$ , а массовая доля кислорода— $54,42\%$ .

1. Расшифруйте соединения  $A—H$ ;
2. Напишите уравнения соответствующих реакций.

## 8.

### Одна голова — хорошо, а три — лучше

*Здесь ... несёт неспешную волну  
И лебеди парят над глубиною,  
А старый мост возносит над волною  
Узоры черепацы в вышину.*

*Топунов Юрий*

Однажды на уроке немецкого языка юный химик узнал, что существует элемент  $X$ , который назван в честь одной из самых известных рек в Германии. Юный химик очень заинтересовался этим элементом и решил изучить его химию, обратившись к профессору, чтобы под его руководством выполнить эти эксперименты. Профессор не сразу принял решение выполнить просьбу любознательного ученика, так как металл элемента  $X$  — редкий и дорогой, но увлеченность и напористость ученика победила: профессор дал согласие.

При взаимодействии металла, образованного элементом  $X$ , с кислородом при нагревании образуется соединение  $X_1$ , которое при  $500^\circ\text{C}$  и взаимодействии с металлом, образованным элементом  $X$ , превращается в соединение  $X_2$ .



Соединение  $X_1$



Соединение  $X_2$



**Интересный факт:** соединение  $X_2$  является относительно неустойчивым, но зато оксид элемента, принадлежащего той же группе, что и элемент  $X$ , и имеет такой же количественный состав, является самым устойчивым из всех оксидов этого элемента.

Из-за нестабильности при температуре выше  $700^\circ\text{C}$  соединение  $X_2$  диспропорционирует с образованием веществ  $X$  и  $X_1$ . Но на этом юный химик не остановился. Он провёл под руководством профессора ещё несколько реакций.

При взаимодействии соединения  $X_1$  с амидом калия юный химик получил соединение  $X_3$  с массовой долей безжизненного элемента 4,29 % и массовой долей кислорода 14,72 % и соединение  $X_4$ , которое является солью

кислоты, образующейся при взаимодействии концентрированной перекиси водорода с металлом элемента  $X$ .



Соединение  $X_4$

Наиболее пристальное внимание юного химика привлек хлорид  $X_5$ , который не является мономером. Его можно получить нагреванием соединения  $X_6$ , образующегося при взаимодействии металла элемента  $X$  с хлором при  $400^\circ\text{C}$ . При взаимодействии же соединения  $X_5$  с хлоридом цезия образуется вещество  $X_7$ , а при нагревании соединения  $X_5$  на воздухе образуются соединения  $X_8$  с массовой долей хлора 41,28 % и  $X_9$ , в котором элемент  $X$  находится в высшей степени окисления и содержит в составе молекулы один атом хлора.

Расшифруйте соединения  $X_1—X_9$  и  $X$ .



## Решения

### 1.

#### Почему не Михаил Семёнович?

Начнём с определения элемента  $X$ .

В задаче сказано, что добавка металла, образованного элементом  $X$ , существенно повышает твёрдость и коррозионную стойкость сплавов. Таких металлов несколько (например,  $W$ ,  $Mo$ ,  $Cr$ ), поэтому эта информация не очень помогает в выборе конкретного металла.

Обратимся к *подсказке*, где утверждается, что нам может помочь фамилия человека, указанного в названии задачи. Далее отмечено, что он открыл один из доминирующих методов разделения и анализа смесей веществ. Речь идет о хроматографии, а человек, открывший этот метод—Михаил Семёнович Цвет.



Михаил Семёнович Цвет

Нетрудно тогда догадаться, что элемент  $X$ —хром, так как он переводится с греческого, как «цвет». При этом к элементу  $X$  можно прийти и в результате расчетов.

Соединение  $X_1$  содержит галоген и элемента  $X$ . Массовая доля галогена дана. Тогда мы можем найти молекулярную массу элемента  $X$ :

Допустим, что в составе молекулы  $X_1$  содержится один атом хлора, тогда  $M(X) = (35,5 : 0,5772) - 35,5 = 26$  г/моль. Такого металла нет.

Допустим, что в молекуле  $X_1$ —два атома хлора, тогда  $M(X) = ((35,5 \cdot 2) : 0,5772) - 35,5 \cdot 2 = 52$  г/моль  $\Rightarrow X$ —хром.

Тогда соединение  $X_1$ — $CrCl_2$  (его раствор имеет голубой цвет).

Далее—реакция  $X_1$  с *муриевой кислотой* и газом, который ассоциируется у составителя задачи с числом 21. *Муриевая кислота*— $HCl$ , а газ, который ассоциируется у составителя задачи с числом 21—это  $O_2$  (в атмосфере его около 21%). В данной реакции получается соединение  $X_2$ , в котором массовая доля хрома равна 19,52%. Соответствующее уравнение реакции

может быть записано так:



Найдём количество воды (x) в кристаллогидрате:  $M(x\text{H}_2\text{O}) = (52 : 0,1952) - 52 - 35,5 \cdot 3 = 108 \Rightarrow x = 108 : 18 = 6$ . Тогда соединение  $\text{X}_2$  —  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

В примечании сказано, что соединения  $\text{X}_2$  —  $\text{X}_5$  имеют одинаковую молярную массу, соединения  $\text{X}_3$  и  $\text{X}_2$  не содержат атомов галогена в координационной сфере, а вещество  $\text{X}_4$  содержит максимальное количество атомов галогена. Логично предположить, что соединение  $\text{X}_3$  —  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ , поскольку оно содержит воду в координационной сфере (см. *примечание задачи*). А так как хром «любит» координационное число 6, то соединение  $\text{X}_3$  имеет именно такую формулу.

Окраски веществ  $\text{X}_4$  и  $\text{X}_5$  отличаются исключительно оттенками зелёного, поэтому можно предположить, что количество атомов хлора в их координационных сферах отличается на один.

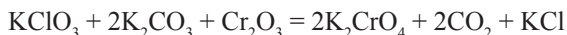
Тогда  $\text{X}_4$  —  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , а  $\text{X}_5$  —  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , о чем можно догадаться по окраске, т.к. соединение  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  красного цвета.

*Бертолетова соль* —  $\text{KClO}_3$ , а *поташ* —  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

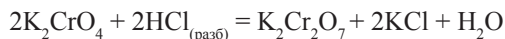


**Интересный факт:** хлорат калия был впервые получен Клодом Бертолле. Отсюда и название *бертолетова соль*. В переводе на русский язык слово «potashe» (поташ) означает «горшечная зола» (pot — горшок, а as — зола).

При реакции  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (который получается взаимодействием кислорода с хромом) с этими веществами образуется соединение желтого цвета  $\text{X}_6$ . Это —  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ :



Соединение  $\text{X}_6$  при взаимодействии с  $\text{HCl}$  превращается в  $\text{X}_7$ . Хроматы неустойчивы в кислой среде (как и дихроматы в щелочной), поэтому они переходят в дихроматы  $\Rightarrow$  т.е.  $\text{X}_7$  —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



Следующая стадия — образование хромокалиевых квасцов (соединение  $\text{X}_8$ ):



В условии задачи сказано, что при взаимодействии дихромата калия с перекисью водорода и гидроксидом калия образуется вещество  $\text{X}_9$  красного цвета. По описанию понятно, что это — пероксоединение, значит, можно предположить, что в его составе есть группа  $(\text{O}_2)^{-2}$ . Воспользуемся

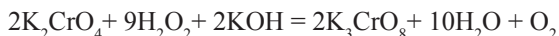
данной в задаче массовой долей:

Если в молекуле одна группа ( $O_2$ ), то  $M(Cr) = 32 : 0,431 - 32 - 3 \cdot 39 = -74,8$  г/моль, что не удовлетворяет  $M(Cr)$ ;

Если — две группы ( $O_2$ ), то  $M(Cr) = (32 \cdot 2) : 0,431 - 32 \cdot 2 - 3 \cdot 9 = -32,5$  г/моль, что не удовлетворяет  $M(Cr)$ ;

Если — три группы ( $O_2$ ), то  $M(Cr) = (32 \cdot 3) : 0,431 - 32 \cdot 3 - 3 \cdot 39 = 9,7$  г/моль, что не удовлетворяет  $M(Cr)$ ;

Если — четыре группы ( $O_2$ ), то  $M(Cr) = (32 \cdot 4) : 0,431 - 32 \cdot 4 - 3 \cdot 39 = 52$  г/моль, что удовлетворяет  $M(Cr) \Rightarrow$  это —  $K_3[Cr(O_2)_4] (X_9)$ .



При взаимодействии  $X_6$  с перекисью водорода и аммиаком образуется соединение  $X_{10}$  зеленого цвета, в котором  $w(Cr) = 31,14\%$ ,  $w(N) = 25,15\%$ , а  $w(O) = 38,32\%$ .

Видно, что сумма массовых долей не равна 100%, значит, в составе молекулы есть ещё какой-то элемент. Очевидно, что это водород, так как, скорее всего будет фрагмент ( $NH_3$ ).

Найдем мольное отношение элементов:

$$n(Cr) : n(O) : n(N) : n(H) = (0,3114 : 52) : (0,3832 : 16) : (0,2515 : 14) : ((1 - 0,3114 - 0,3832 - 0,2515) : 1) = 0,006 : 0,02395 : 0,01796 : 0,0539 = 1 : 4 : 3 : 9 \Rightarrow$$



Данное соединение содержит фрагменты ( $O_2$ )<sup>-2</sup> и ( $NH_3$ ), что позволяет уточнить строение  $X_{10}$ :  $Cr(O_2)_2(NH_3)_3$ .



А вы знали, что:

— Хром входит в состав тканей растений и животных. У последних этот элемент участвует в обмене липидов, белков (входит в состав фермента трипсина), углеводов (структурный компонент глюкозоустойчивого фактора). Как и большинство других важных биогенных элементов, хром проникает в организм животного или человека посредством пищи. Понижение этого микроэлемента в организме приводит к замедлению роста, резкому увеличению уровня холестерина в крови и снижению чувствительности периферийных тканей к инсулину;

— Хром уменьшает интенсивность синтеза жиров в теле человека, снижает аппетит, тем самым способствуя естественному снижению веса;

— Хром является весьма токсичным. Металлическая пыль хрома раздражает ткани легких, соединения хрома (III) вызывают дерматиты. Соединения хрома (VI) являются причиной многих заболеваний, включая онкологические;

— Хромокалиевые квасцы применяют при дублении кожи и в текстильной промышленности;

— Хлорид хрома (II) является катализатором при синтезе многих органических соединений;

— Хромат калия применяют при окрашивании стекол в жёлтый цвет, отбеливании масел и воска, окислении в органическом синтезе. Также его используют как химический стандарт для калибровки калориметров по температуре и теплоемкости;

— Дихромат калия применяется при производстве красителей, как окислитель в спичечной промышленности, пиротехнике, фотографии, живописи, а также в чёрно-белой фотографии в качестве отбеливателя для удаления металлического серебра из эмульсии.

## 2.

### Такой красивый элемент!

Задача называется «Такой *красивый элемент*». Речь идет о ванадии, который назван в честь скандинавской богини красоты Ванадис. Дальнейшая информация, представленная в условии задачи, убедительно подтверждает, что ванадий — *красивый элемент*.

Придти к заключению, что главный герой задачи — именно ванадий, можно и, проведя соответствующие расчеты. Сказано, что элемент входит в состав квасцов, которые имеют общую формулу:  $M_1^{+1}M_2^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

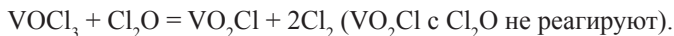
Очевидно, что  $M_1$  — калий, поскольку указано, что квасцы образуются при взаимодействии сульфата калия, серной кислоты и сульфата *красивого элемента*.

$M(\text{квасцов}) = (39 + (32 + 64) \cdot 2 + 12 \cdot 18) / (1 - 0,1024) = 498 \text{ г/моль}$ . Значит, что  $M(M_2^{+3}) = 51 \text{ г/моль}$ . Это соответствует ванадию.

Тогда  $X_{12} — KV(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Таким образом,  $X_1 — V_2O_5$ , так как это его высший оксид (оранжевого цвета). При взаимодействии последнего с хлором образуется соединение  $X_2$ . Это — оксохлорид. Но какой?!

Естественно, что ванадий в соединении  $X_2$  также имеет степень окисления +5. Для ванадия характерно два оксохлорида в высшей степени окисления. Если далее внимательно перечитать условие задачи, то станет понятным, что соединение  $X_3$  — тоже оксохлорид, который образуется при взаимодействии соединения  $X_2$  и  $Cl_2O$ . Тогда соединение  $X_2 — VOCl_3$ , а соединение  $X_3 — VO_2Cl$ . Это можно понять на основании окрасок и соответствующих реакций:



К соединению  $X_1$  добавили NaOH с получением  $X_4$ . Очевидно, что соединение  $X_4$  — натриевая соль ванадия в степени окисления +5, т.е.  $X_4 — Na_3VO_4$ .

Если к последнему добавить перекись водорода, то образуется пероксо-соединение  $\text{Na}_3\text{VO}_8 (\text{X}_5)$ .

Аналогичное соединение есть и у хрома:  $\text{K}_3\text{CrO}_8$ . Это можно установить по мольному отношению, исходя из молярных масс, представленных в задаче:

$$n(\text{K}) : n(\text{Cr}) : n(\text{O}) = (0,3939 : 39) : (0,1751 : 52) : ((1 - 0,3939 - 0,1751) : 16) = 0,0101 : 0,00337 : 0,0269 = 3 : 1 : 8.$$

Используя аналогичные расчёты, с помощью массовых долей можно найти и соединение  $\text{X}_6$  —  $\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ .

Очевидно, что соединения  $\text{X}_7$  и  $\text{X}_8$  — хлориды ванадия, причем ванадий в соединении  $\text{X}_7$  находится в более высокой степени окисления (разложение до соединения  $\text{X}_8$ ), тогда соединение  $\text{X}_7$  —  $\text{VCl}_4$ , а соединение  $\text{X}_8$  —  $\text{VCl}_3$  (ванадий при хлорировании не может дойти до степени окисления +5 сразу, в отличие от ниобия и тантала, которые находятся с ним в одной группе и образуют высшие хлориды). Сказано, что соединение  $\text{X}_{10}$  не подчиняется правилу Сиджвика. По описанию можно понять, что это — карбонил ванадия. Таким образом,  $\text{X}_{10}$  —  $\text{V}(\text{CO})_6$ .

Но что же такое правило Сиджвика, и почему соединение  $\text{X}_9$  ему не подчиняется?



### Правило Сиджвика

*Правило Сиджвика* — так называемое «правило 18 электронов». Оно гласит, что устойчивым является комплекс, в котором реализована 18-электронная оболочка. Суть правила можно пояснить следующим образом: у металла, на валентной оболочке одна  $s$ -, три  $p$ -, и пять  $d$ -орбиталей. Необходимо заполнить все орбитали. Часть электронов у металла уже есть, остальные будут получены от лигандов. Только определенные соотношения атомов металла и количества лигандов способны образовать комплекс, в котором на металле будет 18 электронов. Поясним.

Рассмотрим данное правило применительно к карбонилу железа.

Железо находится в восьмой группе  $\Rightarrow$  имеет 8 электронов на последнем уровне. Для достижения 18 электронов не хватает ещё 10 ( $18 - 8 = 10$ ). Лиганд  $\text{CO}$  донирует одну электронную пару, т.е. два электрона. Соответственно, для реализации 18 электронной оболочки не хватает пяти лигандов « $\text{CO}$ »:  $5 \cdot 2 + 8 = 18$ . Это значит, что карбонил железа имеет формулу:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Правилу Сиджвика подчиняются также  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  и  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ .

Что же с карбонилем ванадия? Он является исключением. У атома ванадия нечетное количество электронов (5), как и у атома марганца. Однако

данный карбонил не подчиняется правилу Сиджвика. Полагают, полимеризации препятствуют пространственные затруднения, возникающие из-за большого числа карбонильных групп, расположенных вокруг каждого атома ванадия с относительно малыми размерами.

Если  $X_{10}$  — карбонил ванадия, то  $X_9$  —  $Na_x V(CO)_y$ , поскольку образуется при взаимодействии хлорида ванадия, угарного газа и натрия. Логично, что в состав его молекулы входит один атом натрия.

Тогда согласно правилу Сиджвика  $y=6$ , так как  $18-5-1$  (натрий отдаёт один электрон):  $2=6$ .

Если  $X_{11}$  образуется при взаимодействии  $X_9$  с  $HCl$ , то можно прийти к заключению, что соединение  $X_{11}$  —  $HV(CO)_6$ .



Интересно, что:

— Из ванадиевой стали изготавливались авиационные пушки французских самолетов. Имея совсем не большой вес, орудия обладали прекрасной прочностью, которая позволяла вести сокрушительный по тем временам огонь по вражеским самолетам;

— Ванадий обнаружен у некоторых видов морских жителей. Интересно, что некоторые представители подводного растительного и животного мира, например, асцидии, буквально «коллекционируют» ванадий. Они привлекают химический элемент из окружающей среды. Ученые предполагают, что у этих живых организмов ванадий служит той же цели, что и железо в крови высших существ, включая человека.

— Оксид ванадия(V) является компонентом различных глазурей, люминофоров красного свечения, специальных стёкол и катализатором в химических процессах (вторая стадия промышленного производства серной кислоты).

### 3.

#### Каждый охотник желает знать, куда спрятался фазан

Если внимательно перечитать условие задачи, то станет понятно, что речь идёт о каком-то очень известном фиолетово-чёрном соединении элемента А. Нетрудно догадаться, что это — перманганат калия. Если вдуматься в название задачи, то можно понять, что автор загадал коричневый цвет, так как вместо слова где, которое указывает на голубой цвет радуги во фразе «*каждый охотник желает знать, где сидит фазан*» стоит слово куда.

Если вникнуть в подсказку и сопоставить с ней название задачи, то можно догадаться, что автор загадал слово *brown*, которое переводится, как коричневый. У марганца как раз существует минерал, называемый *браунит* ( $Mn_2O_3$ ), после чего можно однозначно сказать, что А — *Mn*.

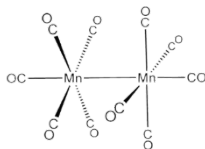


Так выглядит *браунит*

Оксид **Б** изоэлектронен простому веществу, образованному *безжизненным элементом* — азотом (греч. *a* — «не»; *zōos* — «живой»). У него в сумме 14 электронов (два атома азота). Единственный оксид, который изоэлектронен **Б** — это CO ( $6 + 8 = 14$ ).

Тогда **X**<sub>1</sub> — карбонил марганца.

Пользуясь правилом Сиджвика (см. задачу 2) можно сделать вывод, что **X**<sub>1</sub> —  $Mn_2(CO)_{10}$ , так как марганец отдаёт 7 электронов, а карбонил — 2 ( $(18 - 7) : 2 = 5,5$  — получается нечётное число, поэтому мы удваиваем).



Структурная формула карбонила марганца

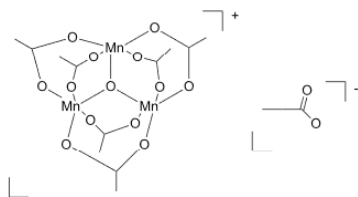
При добавлении амальгамы натрия образуется соединение  $NaMn(CO)_x$ . Коэффициент *x* можно найти, пользуясь правилом Сиджвика:  $(18 - 7 - 1) : 2 = 5$ . Тогда **X**<sub>2</sub> —  $NaMn(CO)_5$ . При добавлении избытка амальгамы натрия образуется соединение  $Na_3Mn(CO)_4$  ( $3 + 7 + 4 \cdot 2 = 18$ ) (**X**<sub>3</sub>).

Элемент, который использовали как оружие в годы Первой мировой войны, — хлор, тогда **X**<sub>4</sub> —  $Mn(CO)_5Cl$  ( $7 + 1 + 5 \cdot 2 = 18$ ). При реакции с кислотой Льюиса ( $AlCl_3$ ) **X**<sub>4</sub> является основанием Льюиса, соответственно **X**<sub>5</sub> —  $[Mn(CO)_6][AlCl_4]$ .

Соединение **X**<sub>6</sub> можно установить путём расчёта молярной массы с помощью массовых долей *Mn* и *Mo*.

$n(Mn) : n(Mo) = 1 : 9$ , а  $M(X_6) = 1538$  г/моль. Тогда **X**<sub>6</sub> —  $(NH_4)_6[MnMo_9O_{32}]$ .

Если найти  $M(X_7)$ , то можно определить и его формулу: **X**<sub>7</sub> —  $Mn_3O(CH_3COO)_7$ . Структурная формула данного соединения выглядит следующим образом:



Структурная формула соединения  $X_7$

Вещество  $X_8$  — квасцы, имеющие общую формулу:  $M_1^{+1}M_2^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Следовательно,  $X_8$  —  $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .



Интересно, что:

— Марганец относится к самым жизненно важным и необходимым микроэлементам. Он принимает участие в важнейших нейрохимических процессах центральной нервной системы, в образовании соединительной и костной тканей, в регуляции углеводного и жирового обмена, а также в обмене витаминов группы В, витаминов С, Е и холина. Этот уникальный элемент влияет на рост, образование крови и функции половых желёз.

— Избыток марганца в организме сказывается на функционировании центральной нервной системы (появляется утомляемость, сонливость, ухудшение функций памяти). Токсическая доза для людей — 40 мг марганца в день. При отравлении марганцем у людей наблюдаются изменения в психике, появляется галлюцинация, т.н. «марганцевое безумие»;

— Оксид марганца (II) применяется в качестве осветлителя стекла, деполяризатором в «батареях», а также является компонентом минеральных пигментов.

#### 4.

#### Где-то рядом с волчьей пеной

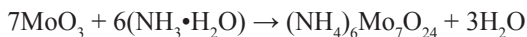
В названии задачи есть словосочетание «волчья пена». Это — вольфрам. Он получил такое имя, так как «пожирает» олово как волк овцу. Фраза «где-то рядом» наталкивает нас на мысль, что элемент, о котором идёт речь в задаче, находится рядом в таблице Менделеева с вольфрамом.

Далее сказано, что название элемента переводится с древнегреческого, как свинец. Это — молибден.

Если не знать эти факты, поможет подсказка. Там сказано, что сульфид  $X$  используют как твёрдую смазку. Это —  $MoS_2$ .

При взаимодействии кислорода с молибденом образуется оксид в высшей степени окисления. То есть  $X_1$  —  $MoO_3$ , который при взаимодействии с аммиаком превращается в  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  ( $X_2$ ):





Это можно проверить, используя массовую долю азота:

$$(14 \text{ г/моль} \cdot 6) : 0,0722 = 1163 \text{ г/моль, что соответствует } \text{X}_2.$$

Соединение  $\text{X}_3$  найдем с помощью массовых долей Мо и Мп:

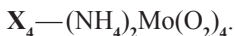
$$n(\text{Mo}) : n(\text{Mn}) = (0,5614 : 95,94) : (0,0357 : 54,9) = 0,00585 : 0,00065 = 9 : 1.$$

Допустим, что в составе молекулы  $\text{X}_3$  содержится всего один атом марганца.

$$\text{Тогда } M(\text{X}_3) = 1567 \text{ г/моль.}$$

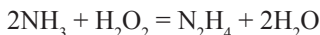
Методом подбора определим, что  $\text{X}_3$  — это  $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}]$  (см. задачу 3).

Для нахождения  $\text{X}_4$  рассчитаем его молярную массу при условии, что в составе молекулы содержится один атом молибдена.



Подобные соединения свойственны ещё некоторым элементам (Cr, V, Ti).

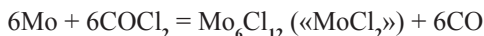
Очевидно, что  $\text{X}_5$  — продукт окисления аммиака. Это гидразин ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ).



При реакции  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  с  $\text{HCl}$  и гидразином образуется молибденовая синь, которая имеет нестехиометрический состав, обозначаемый по-разному, но  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  ( $3\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$ ) ( $\text{X}_6$ ) — самый используемый вариант. Вольфрам и хром не образуют *молибденовых синей*.

Молибден прореагировал с *разрушающим элементом* (это — фтор, с древнегреческого — «разрушение») с образованием  $\text{MoF}_5$  ( $\text{X}_7$ ) (молибден не доходит до высшей СО в таких условиях). При взаимодействии его с угарным газом и  $\text{AlEt}_3$  образуется карбонил молибдена. Он подчиняется правилу Сиджвика (см. задачу 2). Это значит, что  $\text{X}_8$  —  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ( $6+6 \cdot 2 = 18$ ).

Если молибден прореагирует с фосгеном, то получится кластерное соединение  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$  ( $(\text{Mo}_6\text{Cl}_8)^{4+}\text{Cl}_4^-$ ). Реакцию можно записать следующим образом:



(структурная формула данного соединения приведена в задаче).



Интересно, что:

— Молибден усиливает эффективность действия витамина С, а также является важным компонентом системы тканевого дыхания, способствует биосинтезу аминокислот, улучшает накопление азота. Он является составной частью ряда ферментов, а при его недостатке в организме наблюдается ослабление иммунной системы.

— Вольфрам (волчья пена) является самым тугоплавким металлом на Земле. Его плотность практически равна плотности золота, поэтому бывали случаи мошенничества, когда при отливке в большие золотые слитки вставлялись вольфрамовые стержни, что приводило к невозможности определения подлинности золота по весу.

—  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  используется в органическом синтезе в качестве катализаторов, например, для метатезиса алкинов.

— *Молибденовая синь* легко адсорбируется растительными и животными волокнами, окрашивая их в синий цвет; на этом основано, в частности, крашение шёлка.

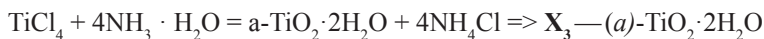
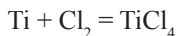
## 5.

### Лжебожество

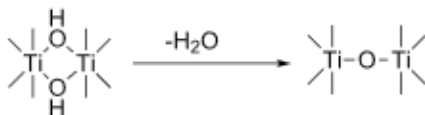
В задаче дается описание металла, о котором говорят, что он обладает «памятью формы» и является важным конструкционным металлом. Конечно, существует множество металлов, которые являются конструкционными, но вот *память формы* свойственна немногим (титану и другим сплавам, например, Fe-Ni). Если сопоставить название задачи с ее содержанием, то можно догадаться, что речь идёт о титане. Действительно, титан был назван в честь доолимпийских богов титанов—детей Урана и Геи. Эти Титаны, впоследствии были низвергнуты Зевсом в Тартар—царство тьмы. Они отличались гордыней и необузданностью нравов. Именно поэтому название звучит, как «лжебожество».

Титан окисляется кислородом до своего высшего оксида  $\text{TiO}_2$  ( $\text{X}_1$ ). Соединение  $\text{X}_2$  можно найти с помощью массовых долей металла и кислорода:  $n(\text{O}) : n(\text{Ti}) = (0,3576 : 16) : ((1-0,3576):47,87) = 0,02235 : 0,01342 = 1,67 : 1 = 5 : 3 \Rightarrow \text{X}_2 — \text{Ti}_3\text{O}_5$ .

Далее говорится, что при реакции  $\text{Ti}$  с  $\text{Cl}_2$ , а затем с раствором аммиака образуется соединение  $\text{X}_3$ . Напишем уравнения соответствующих реакций:

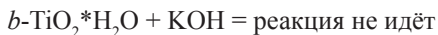
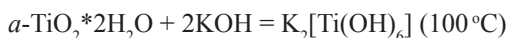
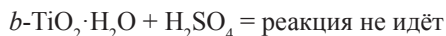


Затем, спустя какое-то время, происходит процесс, который называется старением. В ходе этого процесса «уходит вода»:



Поэтому  $\text{X}_4 — (b)\text{-TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Интересно, что  $a$  и  $b$  обладают совершенно разной реакционной способностью ( $b$  является химически инертным, а  $a$ —

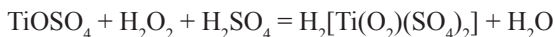
нет):



Старение характерно ещё для некоторых элементов (например, Cr и Al).

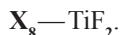
Исходя из приведённой выше реакции, можно заключить, что  $\text{X}_5$  —  $\text{TiOSO}_4$ .

Если к  $\text{TiOSO}_4$  добавить серную кислоту и пероксид водорода, то получится оранжевое пероксосоединение титана с формулой  $\text{H}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{SO}_4)_2]$  ( $\text{X}_6$ ):



Очевидно, что в составе  $\text{X}_7$  содержатся такие элементы как водород, титан и фтор. Титан «любит» октаэдрическое окружение и находится в степени окисления +4 (по условию), поэтому единственный вариант:  $\text{X}_7$  —  $\text{H}_2\text{TiF}_6$ .

Тогда  $\text{X}_8$  — фторид титана, причём из устойчивых степеней окисления +2.



Очевидно, что соединение  $\text{X}_9$  аналогично  $\text{X}_7$ , но хлор является менее сильным окислителем, поэтому титан будет повышать степень окисления до +3  $\Rightarrow \text{X}_9$  —  $\text{H}_3\text{TiCl}_6$ .



Интересно, что:

— Титан активно используют в военной сфере, медицине, ювелирном деле. Его неслучайно называют металлом будущего. Сегодня основным потребителем титановых изделий является авиастроение. Конструкция современного летательного аппарата может содержать до 20 тонн титанового сплава;

— Титан очень востребован в медицинской отрасли. Из него делают большинство хирургических инструментов, легких и удобных. Титан совместим с организмом человека. Конструкции из титана безопасны для мышц и костей, редко вызывают аллергическую реакцию, не разрушаются под воздействием жидкости в организме. Протезы из титана стойкие, выдерживают огромные физические нагрузки;

— Оксид титана (IV) применяют при производстве лакокрасочных материалов, пластмасс, ламинированной и огнеупорной бумаги, а также при производстве косметики.

## 6.

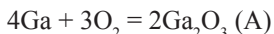
### Кажущаяся простота

Изначально можно предположить, что **X**—это Hg, так как используется в термометрах и является легкоплавким, но он не подходит по массовой доле в каждом из своих хлоридов (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и HgCl<sub>2</sub>).

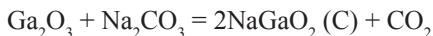
В задаче говорится, что гидроксид этого металла можно назвать «идеальным». Скорее всего, это амфотерный гидроксид. Из легкоплавких металлов, применяющихся в термометрах, амфотерным является только гидроксид галлия. В самом деле, его температура плавления равна около 30<sup>0</sup> С, а рКа и рКв в гидроксиде Ga(OH)<sub>3</sub> примерно равны, из-за чего его и называют *идеальным*. На то, что искомый элемент именно галлий, указывает и эпиграф к данной задаче. В переводе с латинского языка галлий (*gallium*) созвучно *gallus* — *nemux*.

Для галлия характерно наличие двух хлоридов в степенях окисления +2 и +3.

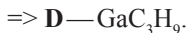
GaCl<sub>2</sub> существует только в виде димера, поскольку металл является трёхвалентным. Следовательно, **X**<sub>1</sub> и **X**<sub>2</sub> это GaCl<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, соответственно. Соединение **A** получают взаимодействием галлия и кислорода:



Химия галлия очень схожа с химией алюминия, поэтому записать следующие три реакции с получением соединений **B**, **C** и **X**<sub>1</sub>, не составляет труда, так как они полностью аналогичны соответствующим реакциям для алюминия:



Соединение **D** можно определить, используя данные в условии задачи:  
 $n(\text{Ga}): n(\text{C}): n(\text{H}) = (0,6077 : 70 \text{ г/моль}): n(0,3138 : 12 \text{ г/моль}): n(0,0785 : 1 \text{ г/моль}) = 0,00868 : 0,02615 : 0,0785 = 1 : 3 : 9$



Единственно разумный вариант — триметилгаллия.

Соединение **E** можно определить по массовой доле галлия и также еще и потому, что на 1 моль **E** выделяется 2 моль метана. Это означает, что в соединении **E**, скорее всего, есть одна CH<sub>3</sub> группа. Воспользовавшись массовой долей Ga, можно найти молярную массу **E**:

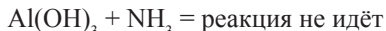
Допустим, что в молекуле **E** содержится один атом галлия.

Тогда  $M(\text{E}) = 70 \text{ г/моль} : 0,5872 = 119 \text{ г/моль}$ , что соответствует GaCH<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>.

Нижe представлено соответствующее уравнение химической реакции:



В задаче сказано, что галлий соседствует с элементом Y и что свойства этих двух элементов схожи. Можно тогда предположить, что Y — алюминий. Действительно, Д. И. Менделеев дал галлию название «экаалюминий», так как этот элемент по расчётам учёного находился на одну клетку ниже алюминия. Разницу в основности соединений этих элементов можно проиллюстрировать на примере взаимодействия с раствором аммиака:



Интересно, что:

— Галлий широко применяют в медицине: он способен заменять ионы железа, необходимые для функционирования организма. Его используют и в микроэлектронике, например, нитрид галлия является наиболее универсальным из новых материалов для всех приложений микроэлектроники: мощных полупроводников, светодиодов;

— Хлорид галлия (3) используют в качестве катализатора полимеризации.

## 7.

### По соседству с семьёй

Из текста данной задачи может показаться, что элемент A — это хром, поскольку говорится про зелёные соединения, которыми могли бы быть  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , жёлтое соединение E, меняющее цвет на оранжевый в кислой среде (характерное превращение  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Проблема в том, что массовые доли, приведенные в условии задачи, и описание элемента все-таки не соответствуют хрому.

Чтобы понять, о чём идёт речь в задаче, обратимся к эпиграфу, в котором написано «*Радуйся, Фрейя, красивейшая всех женщин земных!*». Упоминается о богине Фрейе. Эта богиня уже встречалась в задаче 2, ведь она также известна, как Ванадис (скандинавская богиня красоты и любви). Отсюда можно сделать вывод, что речь идёт о ванадии. На данный элемент также можно выйти, используя название самой задачи. Говорится о какой-то семье. Что это может значить?

Имеются в виду ниобий и тантал, которые находятся в одной группе с ванадием (данная логика уже была использована в задаче 4). Согласно древнегреческой мифологии Тантал, обречённый на вечные муки, (сын Зевса) имел дочь Ниобу, в честь которой и назвали элемент ниобий, подчеркнув

тем самым сходство элементов.

Найдём **B**.

Если в составе молекулы **B** один атом ванадия, то  $M(\mathbf{B}) = 90,9$  г/моль. Весьма сложно придумать соединение, которое было бы хорошо известно для ванадия с такой молярной массой.

Если в составе молекулы **B** два атома ванадия, то  $M(\mathbf{B}) = 181,8$  г/моль, что соответствует высшему оксиду ванадия  $V_2O_5$ .

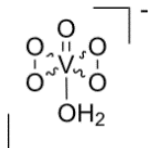
Далее в реакции с серой неметалл повышает свою степень окисления, а ванадий — понижает до +3 (устойчива в кислой среде; для этого окисленного состояния характерна зелёная окраска (для +2 — фиолетовая, а для +4 — голубая)), поэтому образуется  $V_2(SO_4)_3$  (**C**).

Это соединение также можно найти, воспользовавшись массовой долей ванадия:  $50,9 \cdot 2 : 0,2612 = 389,7$  г/моль, что соответствует  $V_2(SO_4)_3$ .

Если добавить к соединению **C** гидроксид натрия, то получится гидроксид ванадия:  $V(OH)_3$  (**D**), который при реакции с  $KOH$  и  $H_2O_2$  превращается в жёлтое соединение **E** с  $w(V) = 27,1\%$ .

Если в молекуле соединения **E** содержится один атом ванадия, то  $M(\mathbf{E}) = 50,9$  г/моль:  $0,271 = 187,8$  г/моль, что соответствует соединению  $KH_2VO_6$ .

Это пероксосоль, анион которой имеет следующее строение:



Если  $KH_2VO_6$  прореагирует с серной кислотой, то получится **F**, а при реакции с более концентрированной серной кислотой — **G**. Последнее соединение можно найти с помощью массовых долей ванадия и кислорода.

Предположим, что в состав **G** также входит сера. Найдём молярные соотношения элементов:

$$n(V) : n(O) : n(S) = (0,3469 : 51) : (0,5442 : 16) : (0,1089 : 32) = 0,0068 : 0,034 : 0,0034 = 2 : 10 : 1.$$

Очевидно, что в составе **G** есть группа  $SO_4^{2-}$ , тогда оставшиеся элементы:  $V_2O_6$ . Этому соответствует  $(VO_3)_2^{2+}$ .

Тогда **G** —  $(VO_3)_2SO_4$ . Логично, что **F** содержит тоже сульфат, тогда можно догадаться, что **F** —  $(VO_2)_2SO_4$ .

Ниже представлены реакции, о которых говорится в задаче:

- 1)  $V_2O_5 + S + 3H_2SO_4 = V_2(SO_4)_3 + SO_2 + 3H_2O$
- 2)  $V_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2V(OH)_3 + 3Na_2SO_4$
- 3)  $V(OH)_3 + KOH + 3H_2O_2 = KH_2VO_6 + 4H_2O$

- 4)  $2\text{KH}_2\text{VO}_6 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + (\text{VO}_2)_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2$   
 5)  $2\text{KH}_2\text{VO}_6 + 3\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})} = 2\text{KHSO}_4 + (\text{VO}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}_2$

## 8.

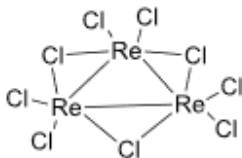
### Одна голова хорошо, а три — лучше

Одна из главных рек в Германии — Рейн, поэтому  $\text{X} — \text{Re}$ . При взаимодействии с кислородом он превращается в оксид рения в степени окисления +7 ( $\text{Re}_2\text{O}_7 — \text{X}_1$ ). Очевидно, что  $\text{X}_2$  — это оксид рения в более низкой степени. Это оксид рения в степени окисления +4 ( $\text{ReO}_2 — \text{X}_2$ ) (факт хорошо известный).

Соединение  $\text{X}_3$  можно найти с помощью массовых долей *безжизненно-го элемента* и кислорода. *Безжизненный элемент* — азот.  $n(\text{N}): n(\text{O}) = 1:3$ , а если азот один, то  $M(\text{X}_3) = 326$  г/моль. Получается, что  $\text{X}_3 — \text{K}_2\text{ReO}_3\text{N}$ . При взаимодействии рения с пергидролом образуется кислота  $\text{HReO}_4$ , отсюда  $\text{X}_4 — \text{KReO}_4$ .

В условии сказано, что хлорид  $\text{X}_5$  — не мономер. Прочитав название задачи, можно догадаться, что это — тример. Следовательно,  $\text{X}_5 — \text{Re}_3\text{Cl}_9$ .

Ниже представлена структура этого хлорида:



Если  $\text{X}_5$  получается разложением  $\text{X}_6$ , то последнее — скорее всего, тоже хлорид рения только в большей степени окисленности.

Тогда  $\text{X}_6 — \text{ReCl}_4$ .

$\text{X}_7$  получается взаимодействием хлорида цезия и  $\text{X}_5$ .  $\text{X}_5$  — тример.

Это значит, что  $\text{X}_7$  — тоже, скорее всего, тример.

Тогда  $\text{X}_7 — \text{Cs}_3\text{Re}_3\text{Cl}_{12}$ .

Соединение  $\text{X}_8$  можно установить перебором разных количеств атомов галогена в составе его молекулы, используя массовую долю хлора.

Проведя расчёты, найдем, что соединение  $\text{X}_8 — \text{ReOCl}_4$ .

Если  $\text{X}_9$  в высшей степени окисления, а это +7 для рения, то остаётся только единственный оксохлорид, т.е.  $\text{X}_9 — \text{ReO}_3\text{Cl}$ .



Интересно, что:

— Рений используется при изготовлении нитей накала в масс-спектрометрах и ионных манометрах. Он и некоторые его соединения служат катализаторами при окислении аммиака и метана, гидрировании этилена. Кроме

того, из рения делают самоочищающиеся электрические контакты, а также этот редкий и весьма ценный элемент используется при изготовлении реактивных двигателей.

— Тончайшие рениевые покрытия по стойкости не знают себе равных. Они надежно защищают различные детали от действия кислот, щелочей, морской воды, сернистых соединений и многих других опасных для металла веществ. Цистерны и баки, изготовленные из ренированных стальных листов, применяют, например, для перевозки соляной кислоты.



# Химия вокруг нас

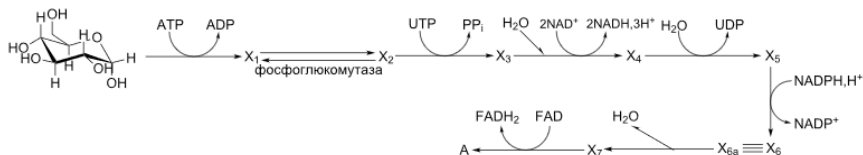
## 1.

### Загадочный витамин

*Этот витамин большинство млекопитающих умеет производить самостоятельно. А вот люди, летучие мыши и морские свинки в ходе эволюции разучились.*

*«Своя игра»*

Соединение **A** участвует в образовании коллагена, катехоламинов, синтезе кортикостероидов, а также восстанавливает убихинон (убихиноны — жирорастворимые коферменты, принимают участие в окислительном фосфорилировании. Максимальное содержание убихинона обнаружено в органах с наибольшими энергетическими потребностями: в сердце и печени). Ниже представлена схема синтеза соединения **A** из глюкозы.



Расшифруйте соединения  $X_1$ - $X_7$  и **A**.

Напишите реакцию окисления соединения **A**.

К чему приводит недостаток этого соединения в организме человека?

Пояснения к используемым в схеме сокращениям:

ATP — аденозинтрифосфат

ADP — аденозиндифосфат

UTP — урицилтрифосфат

PP<sub>i</sub> — дифосфат (P<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>)

NADH — никотинамидадениндинуклеотид

FAD — флавинадениндинуклеотид.

## 2. Уникальная вода



Уникальная вода Эссентуки 4

Эссентуки — город-курорт, основанный в 1825 году. Вот уже много лет это место посещают люди со всех концов земного шара, чтобы подправить своё здоровье с помощью минеральной воды, подробно изученной и описанной профессором Петербургской Медико-Хирургической академии Александром Нелюбиным. Вода эта обладает целительными свойствами благодаря множеству веществ, содержащихся в ней.

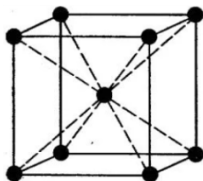
Определите приблизительный качественный состав этой уникальной воды (Эссентуки 4), используя следующую информацию:

В составе этой воды обнаружены следующие ионы:

*Катионы:*

Металл **А**, образующий **катион 1**, имеет при комнатной температуре объёмно-центрированную кристаллическую решётку. Длина ребра решётки равна 0,4282 нм. Плотность — 0,9684 г/см<sup>3</sup>.

Этот металл получают взаимодействием его оксида с алюминием при 300 °С в вакууме (*реакция 1*).




Объёмно-центрированная кристаллическая решётка

Легкий металл **В** образует **катион 2**. При разложении 0,296 г соли этого металла (600 °С) выделяется газ, из-за которого человек не может долго

задерживать дыхание под водой, и 0,12 г твердого вещества (*реакция 2*). **Катион 2** активно взаимодействует с органическим соединением, в котором массовая доля углерода составляет 54,545 %, а водорода—9,090 %; остальное приходится на четыре атома кислорода.

Металл **С**, образующий **катион 3**, входит в состав фторида, который использовал в 1886 году Фердинанд Фредерик Анри Муассан при электролизе для получения фтора. За открытия фтора ученый получил в 1906 году Нобелевскую премию. Этот металл образуется и при взаимодействии его фторида с карбидом кальция (*реакция 3*). Катион металла **С** окрашивает пламя в фиолетовый цвет.

Металлы **Д** и **Е** образуют катионы **4** и **5**, соответственно. Эти катионы входят в состав минерала *доломита*, состоящего из двух солей (в стехиометрическом соотношении) этих катионов с одинаковыми анионами. При разложении 1,104 г этого минерала образуется 0,528 г газа, который можно получить сжиганием эйкозана.

 Интересно напомнить, что исландский шпат имеет формулу одной из солей, входящих в состав *доломита*. Металл **Д** получают взаимодействием смеси, образовавшейся после прокаливании доломита, с феррокремнием (*реакция 4*).



Исландский шпат



Минерал доломит

Металл **Е**, образующий **катион 6**, называют небесным элементом. Он обнаружен в составе метеорита. А **катион 6** входит в состав минерала сидерита. Одним из способов получения металла **Е** является взаимодействие бинарного соединения, с массовой долей металла равной 72,41 %, и метана при 1000°С (*реакция 5*).



Минерал сидерит

*Анионы:*

**Анион 1** присутствует в растворе *жавелевой воды* (получение *жавелевой воды* — реакция 6), а также входит в состав *каменной соли*.

Элемент **Г** образует **анион 2**, входящий в состав соли, которую можно выделить из морской воды. Эта соль реагирует в кристаллическом виде с концентрированной серной кислотой с образованием сернистого газа и простого вещества, образованного элементом **Г**. Впервые это простое вещество было открыто французским химиком Антуаном Жером Балларом в 1825 году.

**Анион 3** образован элементом **Н**. Простое вещество этого элемента — очень активный неметалл. Сам элемент не образует соединений в положительной степени окисления. Но, несмотря на это, получено ковалентное соединение **И**, в котором элемент **Н** является носителем положительного заряда. Массовая доля элемента, образующего **анион 1** равна 29,96 %, элемента **Н** — 16,03 %; остальное — приходится на кислород. При взаимодействии *муриевой кислоты* и хлорида элемента **Ж**, образующего **анион 4**, получается соединение, в котором массовая доля четырёх атомов хлора равна 52,59 % (реакция 8). Простое вещество элемента **Ж** при взаимодействии с кислотами Льюиса может образовывать поликатионы.

Так, при взаимодействии этого простого вещества со фторидом элемента **Х** (массовая доля фтора равна 55,88 %) в водном растворе  $\text{SO}_{3(\text{aq})}$  образуется соединение, в котором массовая доля элемента **Ж** равна 57,34 %, а массовая доля **Х** — 16,93 %; остальное — приходится на фтор (реакция 9).

Кроме того, известно, что в составе этой уникальной воды есть и гидрокарбонат, а также **анион 5**, входящий в состав удобрения аммофоса. Важно, что аммонийная соль, образованная **анионом 5**, имеет щелочную среду.

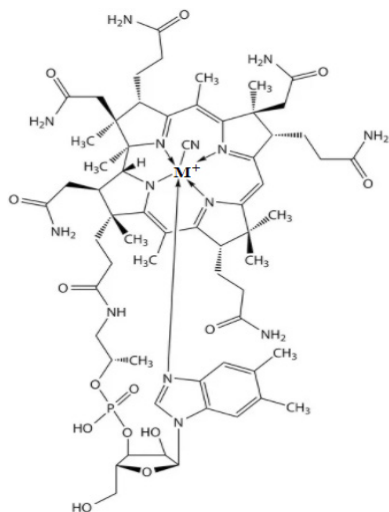
Определите вещества **А–Ж** и **Х**, катионы 1–6, анионы 1–5 и напишите уравнения химических реакций 1–9. Какую роль в живом организме выполняют элементы, образующие металлы **А, С, D, E, F**?

### 3.

#### Такой полезный элемент!

Соединения этого элемента известны еще с древности: синие стёкла, эмали, обнаруженные в гробницах Древнего Египта.

В организме человека этот элемент участвует в процессах кроветворения, функциях нервной системы и печени, ферментативных реакциях. Обнаружен он и в составе *витамина B12*.



Структурная формула витамина  $B_{12}$

Казалось бы, этот элемент не имеет «интересной» химии из-за незначительного разнообразия степеней окисления. Но так ли это?!

При реакции металла  $X$ , образованного этим элементом, с галогеном, который использовался в годы Первой Мировой войны, образуется соединение  $X_1$  синего цвета с массовой долей галогена 54,66 %. При взаимодействии полученного соединения с аммиаком, образуется желто-розовое соединение  $X_2$ , которое при реакции с хлоридом аммония в присутствии кислорода превращается в соединение  $X_3$ , имеющее розовый цвет. Если провести эту же реакцию в присутствии активированного угля, образуется соединение  $X_4$ .

*Примечание:* известно, что соединение  $X_2$  «любит» октаэдрическое окружение; молярная масса соединения  $X_4$  на 17 г/моль больше, чем молярная масса соединения  $X_3$ .



Так выглядит соединение  $X_3$



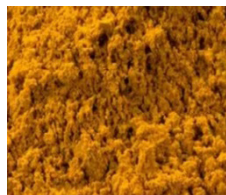
Так выглядит соединение  $X_4$

Отметим, что соединения этого интересного элемента применяют ещё и для обнаружения других элементов. Например, соединение  $X_5$ , желтого цвета, используют не только в качестве пигмента для росписи по стеклу и фарфору, но и как реактив для обнаружения  $Bi$ ,  $Hg$  и других металлов.

Соединение  $X_5$  можно получить взаимодействием соединения  $X_1$  с нитритом калия и уксусной кислотой. Соединение  $X_6$ , отличающееся от соединения  $X_5$  тем, что в его состав входит другой катион, окрашивающий пламя в жёлтый цвет, применяют для обнаружения калия при взаимодействии его с нитратом калия с образованием вещества  $X_7$  с массовой долей калия 17,894 %.



Так выглядят соединения  $X_5$



соединение  $X_6$



соединение  $X_7$

Расшифруйте соединения  $X_1—X_7$  и назовите металл  $X$ ;  
Приведите тривиальные названия для соединений  $X_3—X_5$ ;  
Напишите уравнения всех упомянутых в задаче реакций.

#### 4.

#### Полезно или вред?

Соль **A** с массовой долей элемента  $X$ , равной 65,00 %, и массовой долей хлора—23,67 % используется в онкологии, поскольку один из её элементов способен встраиваться в молекулу ДНК раковых клеток, тем самым нарушая процесс её репликации.

Данную соль можно синтезировать в несколько стадий. Для этого металл, образованный элементом  $X$ , растворяют в смеси концентрированной азотной и соляной кислот с получением соединения  $X_1$ , имеющего октаэдрическое окружение. Соединение  $X_1$  при реакции с хлоридом калия образует соединение  $X_2$ . При этом масса полученного соединения в данной реакции увеличивается на 18,54 %. При реакции последнего с сульфатом гидразиния образуется соединение  $X_3$  с массовой долей элемента  $X$ —47,01 %.

Расшифруйте соединения  $X$ ,  $X_1—X_3$ ;

Предложите структурную формулу **A** и дайте название этому соединению.

Известно, что при взаимодействии соли **A** с пероксидом водорода или перманганатом калия образуется соединение **B**, которое при взаимодей-

ствии с концентрированной соляной кислотой превращается в соединение **C** с массовой долей водорода 1,618 %.

Запишите уравнения реакций соли **A** с пероксидом водорода.

Предложите структурные формулы соединений **B** и **C**;

При взаимодействии соединения  $X_3$  с этиленом в присутствии хлорида олова (II) и последующем нагревании образуется соединение **D** с массовой долей калия 10,59 %. Соединение **E** получается заменой одного из лигандов соединения **D** на группу OH.



Так выглядит соединение  $X_3$

Предложите структурные формулы соединений **D** и **E**.

## 5.

### Борьба с вредителями

Хорошо известно, что наука химия востребована в различных сферах жизни. Сельское хозяйство — одна из основных отраслей, где используются разнообразные химические соединения. Так, для борьбы с вредителями растений и грызунами широко применяют соединения элемента **X**. Из них наибольшее распространение получила соль **A**, в которой массовая доля кальция равна 30,15 %, а элемент **X** находится в высшей степени окисления.

При взаимодействии соединения **B**, отличающегося от соединения **A** только природой катиона, окрашивающего пламя в жёлтый цвет, с нитратом серебра в щелочной среде образуется соединение **C** шоколадного цвета (реакция *I*).

Издавна известно соединение **D**, называемое *швейнфуртской*, или парижской зеленью с массовыми долями элемента **X** — 44,378 %, углерода — 4,733 %, меди — 25,047 % и кислорода — 25,250 %.

*Примечание:* в состав соединения **D** входят шесть атомов водорода. Известно, что в данном соединении медь находится в степени окисления +2, а элемент **X** — в степени окисления +3. При расчетах для меди следует использовать молярную массу, равную 63,5 г/моль.



Так выглядит соединение **D**

Соединение **D** получают в несколько стадий. На первой стадии оксид элемента **X** реагирует с карбонатом натрия (*реакция 2*). Избыток соды нейтрализуют уксусной кислотой (*реакция 3*), после чего к полученному горячему раствору добавляют медный купорос. Парижская зелень осаждается в соответствии с *реакцией 4*.



Так выглядит хорошо известный всем медный купорос

Определите элемент **X**, а также соединения **A—D**;

Запишите уравнения химических *реакций 1–4*.

Кислота **E**, образующая соль **A**, при нагревании полимеризуется с образованием соединения **F** с массовой долей элемента **X**—57,69 %. При дальнейшем нагревании она превращается в кислоту **G**.

Определите соединения **E—G**.



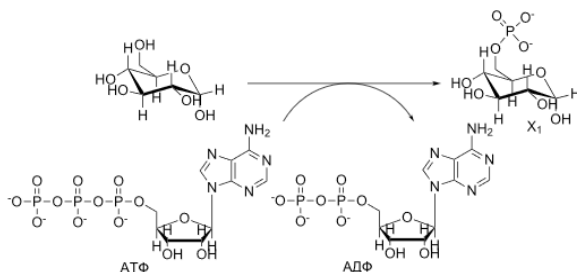
# Решения

## 1.

### Загадочный витамин

Условию этой задачи предшествовал эпиграф, где говорилось о каком-то загадочном витамине, который раньше образовывался в организме млекопитающих, а сейчас эта тенденция практически исчезла. Речь идет о *витаине С* (Недостаток *витамина С* приводит к быстрой утомляемости, частым простудам и такой болезни как *цинга*.). При этом, даже не зная данного факта, требуется расшифровать синтез этого соединения.

Итак, на первой стадии из глюкозы образуется глюкозо-6-фосфат. Это происходит из-за того, что АТФ превращается в АДФ с потерей одной фосфатной группы:



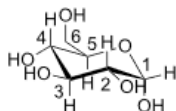
*Превращение глюкозы в глюкозо-6-фосфат*

Следующая стадия синтеза *витамина С* (превращение  $X_1$  в  $X_2$ ) обратима и катализируется ферментом, в названии которого есть слово «мутаза». Это означает, что данный фермент относится к классу «Изомеразы», который катализирует структурные превращения изомеров (рацемизация или эпитимеризация). Превращение выглядит следующим образом:



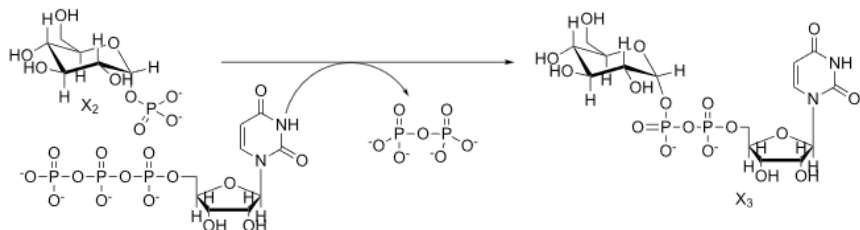
*Превращение глюкозо-6-фосфата в глюкозо-1-фосфат*

Происходит миграция фосфатной группы с шестого положения в первое с образованием вещества  $X_2$ .



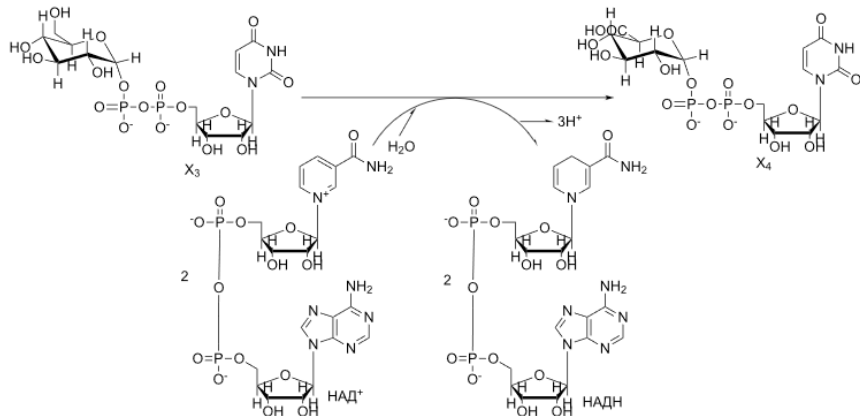
Нумерация атомов углерода в молекуле глюкозы

Далше происходит замена фосфатной группы на уридиндифосфат в соединении  $X_2$  с получением соединения  $X_3$ :



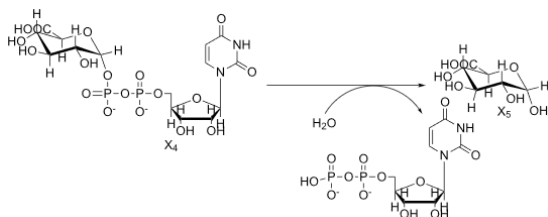
Получение соединения  $X_3$  из соединения  $X_2$

На следующем этапе синтеза происходит окисление спиртовой группы (расположенной в шестом положении) до карбоксильной группы:



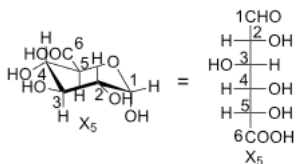
Окисление спиртовой группы с получением соединения  $X_4$

Затем — гидролиз, сопровождаемый заменой уридиндифосфата на водород с образованием соединения  $X_5$ .



Гидролиз соединения  $X_4$

Соединение  $X_5$  можно записать в форме проекции Фишера:



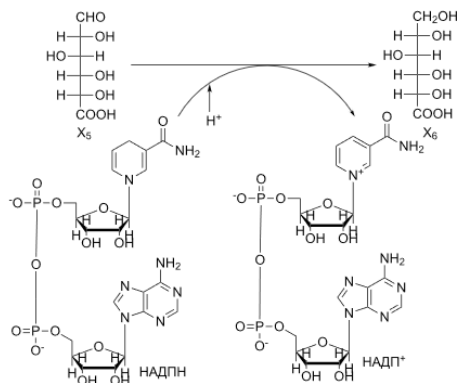
Соединения  $X_5$  в проекции Фишера

Более подробно с понятием «проекция Фишера» можно ознакомиться, перейдя по следующему QR-коду:



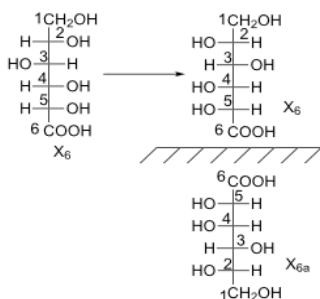
<https://clck.ru/ei9w2>

Далее происходит восстановление с участием НАДПН,  $H^+$  и образование соединения  $X_6$ : никотинамидадениндинуклеотид переходит в окисленную форму:



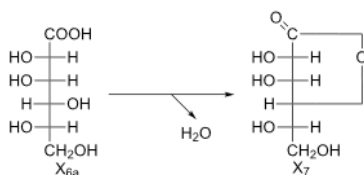
### Восстановление с образованием соединения $X_6$

Затем вещество  $X_6$  сначала «отображается зеркально», и далее образуется соединение  $X_{6a}$ : первый атом углерода оказывается на месте шестого, и наоборот.



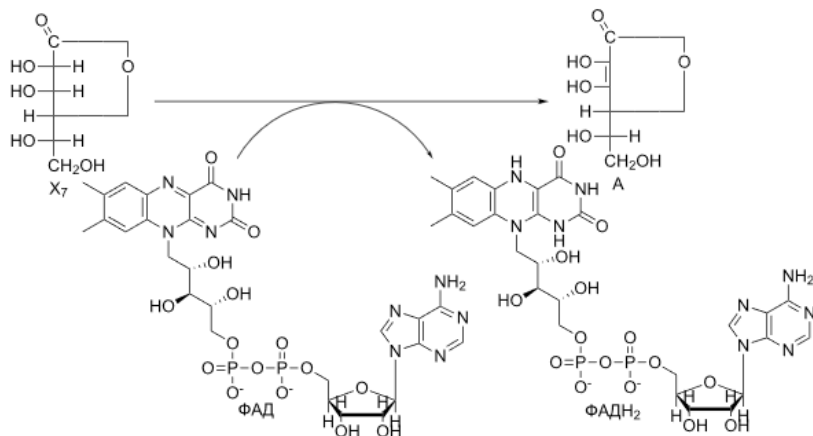
Нетрудно заметить, что вещества  $X_6$  и  $X_{6a}$  представляют собой одно и то же соединение, просто по-разному представленное. Это сделано для удобства в записи синтеза аскорбиновой кислоты.

На следующей стадии происходит дегидратация с образованием лактона (соединение  $X_7$ ):

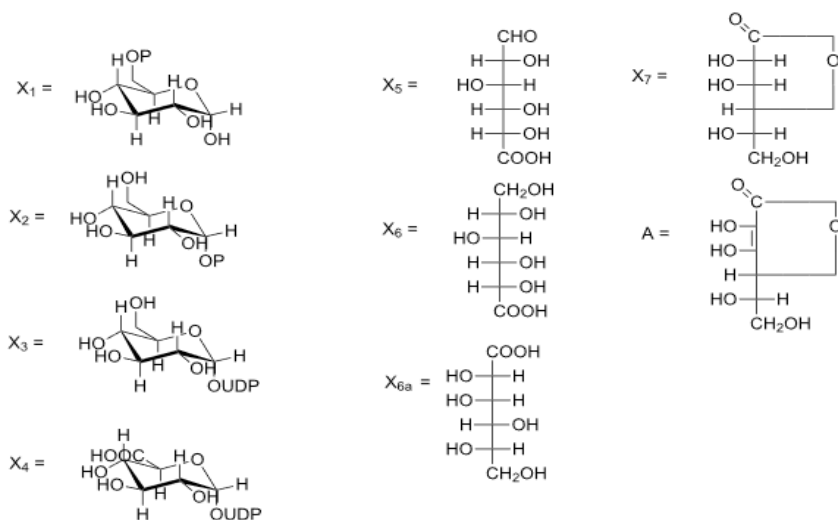


### Дегидратация с образованием соединения $X_7$

И, наконец, при помощи ФАД (флавинадениндинуклеотид) формируется кратная связь с образованием соединения А (витамина С), поскольку флавинадениндинуклеотид переходит в восстановленную форму (ФАДН<sub>2</sub>), принимая два атома водорода:

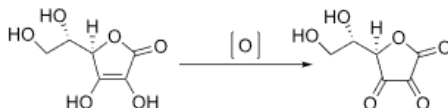


Образование витамина С

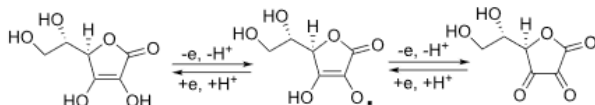


Ниже представлены структурные формулы всех соединений, зашифрованных в синтезе

Окисление витамина С упрощённо можно записать следующим образом:



На самом деле данное окисление является двухэлектронным переносом:



Интересные факты про АТФ:

— АТФ — универсальный источник энергии. Это вещество является одним из двух наиболее важных источников энергии в любой клетке. В клетке около 1 млрд. этих молекул. Каждая молекула АТФ живет не больше 1 минуты.

Одна молекула аденозинтрифосфата обновляется в день 2000–3000 раз. В сумме за сутки организм человека синтезирует 40 кг аденозинтрифосфата, и в каждый момент времени запас АТФ составляет 250 г.



Интересные факты о витамине С:

— Витамин С предохраняет кожу от свободных радикалов, способствует формированию коллагена, подавляет старение, вызванное воздействием ультрафиолетовых лучей. Сгорбленная спина или легко возникающие кровотечения могут быть следствием недостатка витамина С. Большая часть витамина С, поступающая в кожу через пищу, погибает под воздействие ультрафиолета

В XVIII веке именно цинга (недостаток витамина С) была основной причиной смерти у моряков, а даже не пиратские стычки или штормы. Именно поэтому моряки ели много citrusовых, за что их даже прозвали лаймис от названия плода лайма;

Наиболее богаты витамином С шиповник, черная смородина, облепиха, болгарский красный перец, яблоки, брюссельская и квашеная капусты, петрушка и укроп.



А теперь интересные факты про НАДН:

— Защищает клетку от токсинов, а также восстанавливает поврежденные клетки.

Является важнейшим антиоксидантом и нормализует холестерин, давле-

ние, обладает иммуномоделирующим действием.

Улучшает кровоснабжение, расширяя сосуды, ускоряет заживление ран.

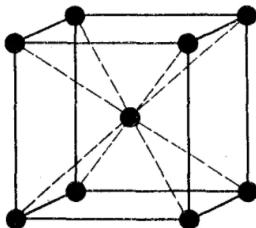
Оказывает положительное влияние на продолжительность жизни.

## 2.

### Уникальная вода

Начнём с определения катионов:

Объёмно-центрическая кристаллическая решётка — это тип решётки, в котором атомы располагаются по вершинам куба и один — в центре:



Можно заметить, что шарик, расположенный на вершине куба принадлежит одновременно восьми кубикам, а шарик в центре — всего лишь одному, поэтому число атомов равно:

$$1 \cdot 1 + 8 \cdot 1/8 = 2$$

Теперь воспользуемся формулой плотности для нахождения  $M(A)$ :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M(A)}{V} = \frac{N \cdot M(A)}{N_a \cdot V} \Rightarrow M(A) = \frac{N_a \cdot V \cdot \rho}{N}$$

$$N_a = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$$V = a^3 = (0,4282 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 7,85 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3 = 7,85 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

Таким образом,  $M(A) = (6,022 \cdot 7,85 \cdot 0,9684) : 2 = 23 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{Na}$ .

Тогда **катион 1** —  $\text{Na}^+$ .

Газ, без которого человек долго не может задерживаться под водой, —  $\text{CO}_2$  (не  $\text{O}_2$ !). Тогда логично предположить, что соль — карбонат металла или гидрокарбонат.

Найдём по разнице масс массу выделившегося газа. Она равна  $0,296 \text{ г} - 0,12 \text{ г} = 0,176 \text{ г}$ .

Найдём количество газа. Оно равно  $0,176 \text{ г} : 44 \text{ г/моль} = 0,004 \text{ моль}$ .

Допустим, что  $n(\text{CO}_2) = n(\text{карбоната/гидрокарбоната})$ ,

тогда  $M(\text{карбоната/гидрокарбоната}) = 74 \text{ г/моль}$ .

Предположим, что это — карбонат;

тогда если металл двухвалентный, то его молярная масса равна  $14 \text{ г/моль}$ ,

а если одновалентный, то — 7 г/моль.

Это — литий (Li). Он как раз и является самым лёгким металлом.

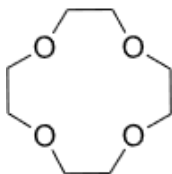
Проверим правильность наших предположений. Разберемся, о какой органической структуре идёт речь.

Найдём соотношение С, Н, О:

$$n(\text{C}): n(\text{H}): n(\text{O}) = (0,54545 : 12) : (0,0909 : 1) : ((1 - 0,54545 - 0,0909) : 16) = 0,04545 : 0,0909 : 0,0227 = 2 : 4 : 1$$

В условии сказано, что в составе молекулы этого соединения всего 4 атома кислорода; таким образом, органическая структура имеет следующую брутто-формулу:  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ . Единственное соединение, которое подходит под условие задачи — краун-эфир.

Это — 12-краун-4



Действительно, катион лития легко встраивается именно в этот краун-эфир.

С более подробной информацией про краун-эфиры можно ознакомиться, перейдя по следующим QR-кодам:



<https://clck.ru/eiACs>



<https://clck.ru/ehv3P>

Тогда **В** — Li, а **катион 2** —  $\text{Li}^+$ .

Данный катион окрашивает пламя в фиолетовый цвет, значит — это  $\text{K}^+$ . Тогда **С** — К. Анри Муассан использовал именно  $\text{KNH}_2$  ( $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ) для получения фтора.

В условии задачи сказано, что исландский шпат имеет формулу, подобную одной из солей доломита. Тогда естественно предположить, что газ, который выделяется при сжигании доломита —  $\text{CO}_2$ . Действительно, эйкозан — алкан (предельный углеводород) состава  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ , поэтому при его сжи-



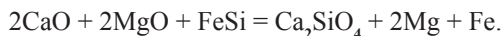
гании один из образующихся газов — углекислый газ.

Количество  $\text{CO}_2 = 0,528 : 44 \text{ г/моль} = 0,012 \text{ моль}$ . В задаче указано, что соли содержатся в минерале в стехиометрическом соотношении, поэтому (если второй катион не трёх- или четырёхвалентен) количество вещества доломита будет в 2 раза меньше количества углекислого газа.

Тогда  $M(\text{доломита}) = 1,104 \text{ г} : 0,006 \text{ моль} = 184 \text{ г/моль}$ .

Вычтем  $M(\text{CaCO}_3)$  и получим  $M$  второго карбоната  $\Rightarrow M(\text{второго карбоната}) = 184 \text{ г/моль} - 100 \text{ г/моль} = 84 \text{ г/моль}$ .

Если металл двухвалентный, то его  $M = 84 \text{ г/моль} - 12 \text{ г/моль} = 48 \text{ г/моль} = 24 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{Mg}$ . Чтобы понять, что представляет собой **D**, а что — **E**, нужно написать уравнение реакции образования смеси после прокаливании доломита (это  $\text{MgO}$  и  $\text{CaO}$ ), с ферросилицием ( $\text{FeSi}$ ):



Тогда **D** —  $\text{Mg}$ , а **E** —  $\text{Ca}$ , а **катионы 4 и 5** —  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , соответственно.

Состав доломита  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$

Сказано, что элемент, образованный металлом **F**, называют небесным, а катион, образованный этим элементом входит в состав сидерита. Сидерит — это карбонат железа(II)  $\text{FeCO}_3$ . Если не знать этого факта, то все равно можно догадаться: небесный элемент — железо, которое входит в состав метеоритов, «падающих с неба».

Таким образом, **F** —  $\text{Fe}$ , а **катион 6** —  $\text{Fe}^{2+}$ .

Одним из способов получения железа является взаимодействие  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  с метаном ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  несложно определить по массовой доле).

## 2. Определим анионы.

Жавелевая вода — раствор  $\text{Cl}_2$  в  $\text{KOH}$ , то есть это  $\text{Cl}_2$ , хлорид калия  $\text{KCl}$  и гипохлорит калия  $\text{KClO}$ . Анион входит в состав каменной соли.

Каменная соль — это хлорид натрия  $\text{NaCl} \Rightarrow$  **анион 1** —  $\text{Cl}^-$ .

Простое вещество, открытое Балларом в 1825 г., — бром; значит, **анион 2** — бромид-ион  $\text{Br}^-$ . Соль, которая присутствует в морской воде, —  $\text{KBr}$  (также, как и  $\text{KI}$ ). Действительно, при реакции кристаллического  $\text{KBr}$  с  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$  образуется сернистый газ и бром (с  $\text{KI}_{(\text{тв})}$  образуется сероводород и йод).

В задаче сказано, что элемент не имеет положительных степеней окисления. Очевидно, что это — фтор. Тогда **H** —  $\text{F}$ .

Найдём **I**:

$$\begin{aligned} n(\text{Cl}) : n(\text{F}) : n(\text{O}) &= (0,2996 : 35,5) : (0,1603 : 19) : (0,5401 : 16) = \\ &= 0,00844 : 0,00844 : 0,0338 = 1 : 1 : 4 \end{aligned}$$

Тогда **H** —  $\text{F}^+[\text{ClO}_3]^-$ .

— *Муриевая кислота* — это соляная кислота.

Найдём  $M(J)$ :  $M(J) = (4 \cdot 35,5) : 0,5259 = 270$  г/моль. Вычтем 4 атома хлора. Получим 128 г/моль.

Предположим, что в искомой молекуле один атом водорода, тогда 127 г/моль — йод  $\Rightarrow J—I$ . Таким образом, образующееся соединение —  $HICl_4$ . Нетрудно определить, что йод в этом соединении имеет степень окисления +3. Хлор в реакции не изменяет степень окисления  $\Rightarrow$  йод — тоже.

Тогда его хлорид — это  $I_2Cl_6$ , так как  $ICl_3$  не существует.

Далее найдём элемент  $X$ .

Рассмотрим случаи с разным содержанием атомов фтора в молекуле:

Один атом:  $M(X) = (19 : 0,558) — 19 = 15$  г/моль. Нет такого элемента.

Два атома:  $M(X) = (19 \cdot 2 : 0,558) — 19 \cdot 2 = 30$  г/моль. Нет такого элемента.

Три атома:  $M(X) = (19 \cdot 3 : 0,558) — 19 \cdot 3 = 45$  г/моль. Это — скандий, но его фторид не образует соединения с йодом.

Четыре атома:  $M(X) = (19 \cdot 4 : 0,558) — 19 \cdot 4 = 60$  г/моль. Нет такого элемента.

Пять атомов:  $M(X) = (19 \cdot 5 : 0,558) — 19 \cdot 5 = 75$  г/моль. Это — мышьяк. Он полностью удовлетворяет условию.

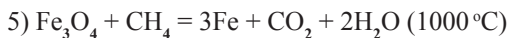
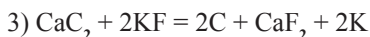
Таким образом, фторид  $X — AsF_5$ .

Найдём образовавшееся соединение с йодом:

$n(I) : n(As) : n(F) = (0,5734 : 127) : (0,1693 : 75) : (0,2573 : 19) = 0,0045 : 0,00226 : 0,0135 = 2 : 1 : 6 \Rightarrow$  это —  $I_2^+[AsF_6]^-$

Аммофос — это  $(NH_4)_2HPO_4 \cdot NH_4H_2PO_4$ . В задаче сказано, что аммонийная соль, образованная **анионом 5**, имеет щелочную среду  $\Rightarrow$  **анион 5** — это  $HPO_4^{2-}$

Уравнения реакций:



*Функции катионов*

$\text{Na}^+$  — проведение нервного импульса; входит в буферную систему организма, вместе с  $\text{Cl}^-$  составляет большую часть минеральных веществ в крови; регулирование сердечного ритма; поддержание кислотно-щелочного баланса; активация многих ферментов (ферментов).

$\text{K}^+$  — проведение нервного импульса; обеспечение постоянства кислотно-щелочного равновесия; регулирование сердечного ритма и водного баланса в организме; поддержание стабильной работы почек; улучшение снабжение мозга кислородом.

$\text{Mg}^{2+}$  — входит в состав ферментов, в состав мышечной, костной и нервной ткани.

$\text{Ca}^{2+}$  — входит в состав костей, участвует в процессе свёртываемости крови;

$\text{Fe}^{2+}$  — входит в состав гемоглобина и миоглобина.



Интересно, что:

— Долomit применяется в различных отраслях промышленности: при изготовлении стекла, кровельного материала, асфальтобетона. Этот природный минерал также применяется в сельском хозяйстве для снижения кислотности в почве и обогащения земель кальцием и магнием;

— Кристаллы исландского шпата обладают уникальным свойством, называемым двупреломление; используется в литотерапии для лечения заболеваний пищеварительной системы. Любопытно, что от цвета этого минерала зависят его лечебные свойства. Так, кристаллы розоватого оттенка помогают справиться с заболеваниями кишечника; золотистые кристаллы в наибольшей степени способствуют при лечении различных почечных патологий; кристаллы голубого оттенка подходят для лечения заболеваний горла; прозрачные — снимают зубную и головную боли.

— Сидерит используется в магических целях с древних времён. Его необычные свойства связывают с высоким процентом в составе «чистого железа», которое способствует развитию у человека сверхъестественных способностей (телепатии и ясновидения). По этой причине сидериты часто применяли в эпоху Средневековья с целью создания специальных шаров для магических ритуалов.

— Аммофос широко применяют в сельском хозяйстве в качестве удобрения.

### 3.

#### Такой полезный элемент!

По описанию можно понять, что речь идёт о кобальте. Указано, что его соединения входят в состав синих стёкол и *витамина B12*. Вещество **X** можно определить **X**, используя массовую долю галогена  $w(\text{Hal})$  в  $\text{X}_1$ :

$X_1$  — соединение, образующееся при взаимодействии  $X$  и галогена, который применяли в годы Первой Мировой войны. Галоген — хлор (использовался в качестве боевого оружия).

Таким образом,  $X_1$  это какой-то хлорид металла  $X$ .

Найдём  $X$ .

Допустим, что  $X$  в степени окисления +1, тогда  $M(X) = 35,5 \text{ г/моль} : 0,5466 - 35,5 \text{ г/моль} = 29 \text{ г/моль}$ . Такого металла нет.

Допустим, что  $X$  в степени окисления +2, тогда  $M(X) = (35,5 \text{ г/моль} \cdot 2) : 0,5466 - 35,5 \text{ г/моль} \cdot 2 = 58,9 \text{ г/моль}$ . Это — кобальт. Он полностью удовлетворяет условию.

Допустим, что  $X$  в степени окисления +2, тогда  $M(X) = (35,5 \text{ г/моль} \cdot 3) : 0,5466 - 35,5 \text{ г/моль} \cdot 3 = 88 \text{ г/моль}$ . Это стронций. Но он не образует при взаимодействии с хлором  $SrCl_2$ .

Других решений, соответствующих условию, нет.

Таким образом,  $X$  — Co, а  $X_1$  —  $CoCl_2$ .

Далее хлорид кобальта реагирует с аммиаком с образованием вещества  $X_2$ . Кобальт «любит» октаэдрическое окружение, поэтому логично предположить, что  $X_2$  —  $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ .

Следующая стадия — взаимодействие  $[Co(NH_3)_6]Cl_2$  с  $NH_4Cl$  в присутствии кислорода. Если есть кислород, то, скорее всего, происходит повышение степени окисления кобальта из-за встраивания в структуру хлора.

Тогда  $X_3$  —  $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$  (окружение остаётся октаэдрическим):

В скобках указано, что  $M(X_4) > M(X_3)$  на 17 г/моль. Это значит, что соединения отличаются по составу на одну молекулу аммиака.

Тогда  $X_4$  —  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ .

Дальше речь идёт о соли Фишера, которая может быть использована не только в качестве пигмента для росписи на стекле и фосфоре, но и в качестве реактива для обнаружения Bi, Hg и других металлов. Это можно понять, если обратить внимание на продукты реакции с  $KNO_2$ ,  $CoCl_2$  и  $CH_3COOH$ . При этом азот должен понизить степень окисления, а кобальт — повысить. Но кобальт более устойчив в комплексах (с координационным числом 6), а лигандом может выступать —  $(NO_2)^-$ , поэтому  $X_5$  —  $K_3[Co(NO_2)_6]$ .

Сказано, что вещество  $X_6$  отличается от  $X_5$  природой катиона, окрашивающего пламя в жёлтый цвет. Очевидно, что это  $Na^+$ .

Тогда  $X_6$  —  $Na_3[Co(NO_2)_6]$ .

Далее, используя массовую долю калия, определим соединение  $X_7$ :

Если в составе молекулы содержится один атом калия, то  $M(X_7) = 39 : 0,17894 = 218 \text{ г/моль}$ .

Отсюда  $X_7$  — комплекс с  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ . Молярная масса этого фрагмента уже больше 218 г/моль.

Если в составе молекулы содержится два атома калия,  
то  $M(X_7) = 39 \cdot 2 : 0,17894 = 436$  г/моль.

Эта молярная масса удовлетворяет составу  $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ .

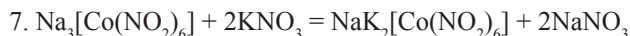
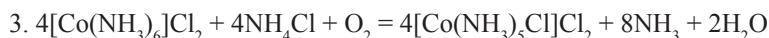
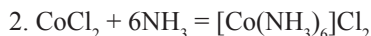
Таким образом, соединение  $X_7$  —  $NaK_2[Co(NO_2)_6]$ .

$X_3$  — пурпуреосоли

$X_4$  — лутеосоли

$X_5$  — соли Фишера.

Реакции:



Знаете ли вы, что:

— Кобальт используется в медицине при лечении радиоактивным излучением злокачественных опухолей. На данный момент для облучения тканей, пораженных раком, применяется радиоактивный изотоп кобальта  $^{60}Co$ , который дает самое однородное излучение. Он вместе с другими веществами помогает организму сохранять молодость — например, вместе с медью и марганцем предупреждает раннее поседение волос и ускоряет выздоровление после тяжёлых болезней.

— Хлорид кобальта (II) применяют в метеорологии для изготовления индикаторной бумаги, с помощью которой определяют атмосферную влажность, а также для протравы при крашении тканей, получении катализаторов и т.д.

— Витамин  $B_{12}$ , в состав которого входит кобальт, способствует образованию эритроцитов, развитию нейронов и синтезу ДНК. Его нехватка может привести к онемению конечностей, утомляемости и ухудшению памяти. Интересно, что витамин  $B_{12}$  содержится исключительно в животной пище, именно поэтому вегетарианцам необходимо принимать различные препараты, содержащие этот витамин. В противном случае, через пару лет у человека, не питающегося мясом, может произойти истощение витамина  $B_{12}$ .

#### 4.

#### Полезно или вредно?

В задаче сказано, что металл  $X$  не реагирует с  $HNO_{3(конц.)}$  и  $H_2SO_{4(конц.)}$ , но растворяется в царской водке. Это могут быть платиновые металлы, кроме

палладия (так как он растворяется в концентрированной азотной кислоте). Понятно, что при реакции с царской водкой образуется хлоридный комплекс. Сказано, что металл находится в октаэдрическом окружении, а при реакции с хлоридом калия происходит увеличение массы на 18,54 %.

Разумно предположить, что при реакции с KCl происходит обычное замещение водорода на калий.

Рассмотрим следующие варианты:

а) Если металл находится в степени окисления +2, то формулы соединений  $X_1$  и  $X_2$  в общем виде —  $H_4[XCl_6]$  и  $K_4[XCl_6]$ , соответственно. Масса увеличивается на 18,54 %, поэтому можно записать:

$$\begin{aligned}\frac{39 \cdot 4 + 35,5 \cdot 6 + X}{4 + 35,5 \cdot 6 + X} - 1 &= 0,1854 \\ \frac{369 + X}{217 + X} - 1 &= 0,1854 \\ \frac{369 + X}{217 + X} &= 1,1854 \\ 369 + X &= 257,2 + 1,1854X \\ 111,8 &= 0,1854X \\ X &= 603 \text{ г/моль}\end{aligned}$$

Такого металла нет.

б) Если металл находится в степени окисления +3, то формула соединений  $X_1$  и  $X_2$  в общем виде —  $H_3[XCl_6]$  и  $K_3[XCl_6]$ , соответственно. Масса увеличивается на 18,54 %, поэтому можно записать:

$$\begin{aligned}\frac{39 \cdot 3 + 35,5 \cdot 6 + X}{3 + 35,5 \cdot 6 + X} - 1 &= 0,1854 \\ \frac{330 + X}{216 + X} - 1 &= 0,1854 \\ \frac{330 + X}{216 + X} &= 1,1854 \\ 330 + X &= 256 + 1,1854X \\ 74 &= 0,1854X \\ X &= 399,1 \text{ г/моль}\end{aligned}$$

Такого металла нет.

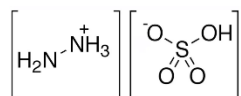
в) Если металл находится в степени окисления +4, то формулы соединений в общем виде  $X_1$  и  $X_2$  —  $H_2[XCl_6]$  и  $K_2[XCl_6]$ , соответственно. Масса увеличивается на 18,54 %, поэтому можно записать:

$$\begin{aligned} \frac{39 \cdot 2 + 35,5 \cdot 6 + X}{2 + 35,5 \cdot 6 + X} - 1 &= 0,1854 \\ \frac{291 + X}{215 + X} - 1 &= 0,1854 \\ \frac{291 + X}{215 + X} &= 1,1854 \\ 291 + X &= 254,86 + 1,1854X \\ 36,14 &= 0,1854X \\ X &= 195 \text{ г/моль} \end{aligned}$$

Это — платина.

Тогда  $X_1$  —  $H_2[PtCl_6]$ , а  $X_2$  —  $K_2[PtCl_6]$ .

Сульфат гидразиния —  $N_2H_6SO_4$ :



Из представленной структуры видно, что атомы азота находятся в отрицательной степени окисления (–2). Это значит, что в реакции с  $X_2$  он будет повышать свою степень окисления  $\Rightarrow$  а платина — понижать, скорее всего, до +2 (как одна из устойчивых степеней окисления). Найдём  $M(X_3)$ :

$M(X_3) = 195 \text{ г/моль} : 0,471 = 414 \text{ г/моль} \Rightarrow X_3$  —  $K_2[PtCl_4]$  (как раз платина в степени окисления +2).

Найдём соединение **A**:

$$n(Pt) : n(Cl) = (0,65 : 195) : (0,2367 : 35,5) = 0,0033 : 0,00667 = 1 : 2$$

Допустим, что в молекуле **A** содержится один атом платины, тогда  $M(A) = 300 \text{ г/моль}$ .

$M(\text{остатка}) = 300 \text{ г/моль} - 195 \text{ г/моль} - 35,5 \text{ г/моль} \cdot 2 = 34 \text{ г/моль}$ .

Это соответствует двум молекулам аммиака. Тогда состав **A** —  $Pt(NH_3)_2Cl_2$  (соль Пейроне, или цис-платин).

Далее сказано, что в соединении **A** при взаимодействии с  $H_2O_2$  и  $KMnO_4$  платина повышает свою степень окисления, образуя октаэдрический комплекс. Можно предположить, что встраиваются две гидроксильные группы (другого варианта нет), а на следующей стадии под действием  $HCl$  происходит замещение гидроксильных групп на атомы хлора.

Тогда **B** —  $Pt(OH)_2Cl_2(NH_3)_2$ , а **C** —  $PtCl_4(NH_3)_2$ .

Убедимся в правильности такого заключения относительно состава **C**, используя массовую долю водорода.

$$M(C) = 6 : 0,01618 = 371 \text{ г/моль}.$$

Это как раз и соответствует  $M(PtCl_4(NH_3)_2)$ .

В реакции с образованием вещества **D**, происходит замещения одного

из атомов хлора на этилен. Так как **D** образуется из  $X_3$ , в котором платина имеет степень окисления +2, то в **D** она имеет такую же степень окисления.

Получается, что для электронейтральности молекулы нужен один катион калия  $\Rightarrow D = K[Pt(Cl)_3(C_2H_4)]$ . Затем происходит замена одного лиганда на гидроксильную группу. Но какой части? Для этого нужно вспомнить эффект *транс-влияния*.



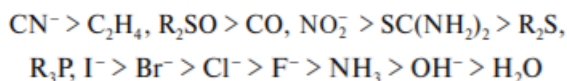
Взаимное влияние координированных групп (транс-влияние).

Илья Ильич Черняев в 1926 году сформулировал правило транс-влияния:

*«В координационной сфере лиганды, находящиеся в транс-положении, в значительной мере влияют друг на друга. Это влияние приводит к усилению или ослаблению связи лигандов, которые занимают транс-положение с центральным атомом»*

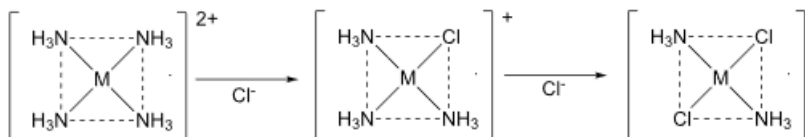
Важно: транс-влияние является общей закономерностью для неоднородных комплексов квадратной или октаэдрической структурой.

По способности проявлять транс-влияние лиганды размещаются в следующий ряд:



В данном ряду транс-влияние лигандов уменьшается от  $CN^-$  до  $H_2O$ .

**Пример:**



M — металл, который входит в состав комплекса с квадратным окружением. На первой стадии один из лигандов комплекса заменяется на хлор, образуя структуру, в которой имеется два типа лигандов. На следующей стадии замещается тот из лигандов, напротив которого расположен лиганд с большим транс-влиянием ( $Cl^-$ ).

С более подробной информацией можно ознакомиться, если перейти по следующему QR-коду:

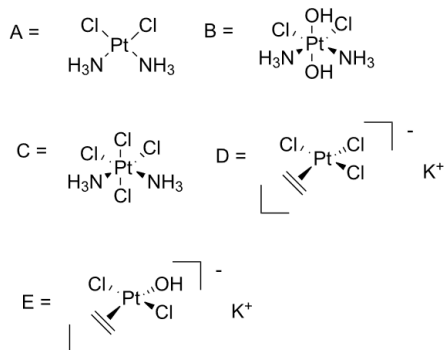


<https://clck.ru/gvJdh>



Вернёмся к задаче.

Сказано, что транс влияние  $C_2H_4$  больше транс влияния  $Cl^-$ , поэтому гидроксильная группа заменяется напротив  $C_2H_4$ , то есть на  $Cl^-$ . Тогда соединение **E** —  $K[Pt(Cl)_2(OH)(C_2H_4)]$ .



Интересно, что:

— Когда платина была открыта, ещё далеко не все знали, как и где ее можно использовать: платина очень тугоплавка и не растворяется в щелочах и кислотах (только в горячей царской водке). Именно поэтому она мало и редко где использовалась. Отсюда и появление имени этого элемента: платина, что дословно переводится, как малое серебро, или серебришко. На тот момент название это ассоциировалось с чем-то незначительным и даже носило пренебрежительный оттенок;

— Платина в настоящее время широко применяется в производстве украшений и драгоценностей категории высшего ювелирного искусства. Помимо этого, платину активно используют в химической и электронной промышленности, а также для изготовления электрических контактов и сосудов для варки оптического стекла. В медицине соединения платины применяются для борьбы с раком и в стоматологической сфере.

## 5.

### Борьба с вредителями

Начнём решение задачи с определения парижской зелени и элемента **X**. В задаче сказано, что в состав зелени входят углерод, кислород, медь, водород и элемент **X**.

Найдем  $w(H)$ :  $100 - 44,378 - 4,733 - 25,047 - 25,25 = 0,592 \%$

В условии отмечено, что в парижскую зелень входят 6 атомов водорода

$\Rightarrow M(D) = 6 \cdot 1 \text{ г/моль} : 0,00592 = 1014/\text{моль}$  (округлим). Умножив на  $w(X)$ , можно понять, какую молярную массу занимает  $X$  в  $D$ :  $M(X) = 450 \text{ г/моль}$ .

Если в состав молекулы  $D$  входит 1 атом  $X$ , то  $M(X) = 450 \text{ г/моль}$ . Такого элемента нет.

Если в состав молекулы  $D$  входят 2 атома  $X$ , то  $M(X) = 225 \text{ г/моль}$ . Такого элемента нет.

Если в состав молекулы  $D$  входят 3 атома  $X$ , то  $M(X) = 150 \text{ г/моль}$ .

Это самарий, но он вряд ли используется в сельском хозяйстве. Позже при написании формулы  $D$  можно легко убедиться, что, конечно, это — не самарий.

Если в состав молекулы  $D$  входят 4 атома  $X$ , то  $M(X) = 112,5 \text{ г/моль}$ , что близко к молярной массе кадмия, но при этом в задаче сказано, что  $X$  в степени окисления +3, что совсем не характерно для кадмия.

Если в состав молекулы  $D$  входят 4 атома  $X$ , то  $M(X) = 90 \text{ г/моль}$ . Это близко к молярной массе стронция, но в задаче сказано, что  $X$  находится в степени окисления +3, что также не характерно для стронция.

Если в состав молекулы  $D$  входят 4 атома  $X$ , то  $M(X) = 75 \text{ г/моль}$ .

Это — мышьяк. Он удовлетворяет всем условиям задачи.

Проверим.

Запишем соотношение элементов:  $n(As) : n(C) : n(Cu) : n(O) :$

$$n(H) = (0,44378 : 75) : (0,04733 : 12) : (0,25047 : 63,5) : (0,2525 : 16) : (0,00592 : 1) \\ = 0,00592 : 0,00394 : 0,00394 : 0,01578 : 0,00592 = 1,5 : 1 : 1 : 4 : 1,5.$$

Но в условии задачи указано, что в составе молекулы всего 6 атомов водорода  $\Rightarrow n(As) : n(C) : n(Cu) : n(O) : n(H) = 6 : 4 : 4 : 16 : 6 \Rightarrow D — As_6 C_4 Cu_4 O_{16} H_6$ .

По условию мышьяк находится в степени окисления +3.

Отсюда можно заключить, что соединение  $D$  — медная соль мышьяка. Так как по условию медь в степени окисления +2, то это —  $Cu(AsO_2)_2$ .

Всего в молекуле  $D$  шесть атомов мышьяка  $\Rightarrow$  можно поставить перед арсенитом коэффициент 3. Получается, что на оставшуюся часть молекулы приходится  $CuC_4O_4H_6$ . Такой брутто-формуле соответствует ацетат меди (II) —  $Cu(CH_3COO)_2 \Rightarrow D — 3Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3COO)_2$ , а  $X — As$ .

Найдём соединение  $A$ .

Это — соль мышьяка в степени окисления +5 (высшая для данного элемента). Поэтому разумно предположить, что в состав вещества  $A$  входит ещё и кислород (может при этом входить и водород в случае кислой соли).

Тогда соединением  $A$  могут быть  $Ca_3(AsO_4)_2$ ,  $CaHAsO_4$  и  $Ca(H_2AsO_4)_2$ . По массовой доли кальция подходит только  $Ca_3(AsO_4)_2$  ( $40 \text{ г/моль} \cdot 3 : 398 \text{ г/моль} = 30,15\%$ )  $\Rightarrow A — Ca_3(AsO_4)_2$ .

Соединение  $B$  отличается от соединения  $A$  только природой катиона, который окрашивает пламя в жёлтый цвет. Катион  $Na^+$  окрашивает пламя

в жёлтый цвет, поэтому **B**— $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ . При его реакции с нитратом серебра образуется соединение шоколадного цвета с формулой  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  (качественная реакция на анион  $\text{AsO}_4^{3-}$ ).

Далее в условии сказано, что кислота **E** соли **A** при нагревании полимеризуется с образованием вещества **F** ( $w(\text{X}) = 57,69\%$ ).

Получается, что **E**— $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . При полимеризации образуется кислота, в которой степень окисления мышьяка остаётся +5. Тогда если в молекуле соединения **F** входят два атома мышьяка, то  $M(\text{F}) = 75 \text{ г/моль} \cdot 2 : 0,5769 = 260 \text{ г/моль}$ .

Такой молярной массе соответствует брутто формула  $\text{H}_{14}\text{As}_2\text{O}_6$ .

Степень окисления мышьяка отрицательна, поэтому такая кислота существовать не может. Если в состав молекулы соединения **F** входят три атома мышьяка, то  $M(\text{F}) = 75 \text{ г/моль} \cdot 3 : 0,5769 = 390 \text{ г/моль}$ .

Такой молярной массе соответствует брутто формула  $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ . Степень окисления мышьяка как раз равна +5  $\Rightarrow \text{F}$ — $\text{H}_5\text{As}_3\text{O}_{10}$ .

Если провести аналогию с фосфором, который расположен в одной группе с мышьяком, то можно заключить, что кислота **G**— $\text{HAsO}_3$ .

Уравнения реакций:

1.  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{AgNO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_4 + \text{NaNO}_3$
2.  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaAsO}_2 + \text{CO}_2$
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH} = 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4.  $6\text{NaAsO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COONa} + 4\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$



Интересно, что:

— Мышьяк в западных странах был известен преимущественно как сильный яд, но в традиционной китайской медицине он почти на протяжении двух тысяч лет использовался для лечения сифилиса и псориаза. К настоящему времени медики доказали, что мышьяк оказывает положительный эффект и в борьбе с лейкемией. Китайские ученые обнаружили, что данный элемент атакует белки, которые отвечают за рост раковых клеток.

— Оксиды мышьяка используют в стекловарении как осветлители стекла. Еще древние стеклодувы знали, что белый мышьяк способствует непрозрачности стекла. Однако малые добавки его, наоборот, осветляют стекло. Мышьяк и поныне входит в рецептуру изготовления некоторых стекол (например, для стекла, которое используется в термометрах).

— Сульфидные соединения мышьяка (аурипигмент и реальгар) используются в живописи в качестве красок и в кожевенной отрасли промышленности в качестве средств для удаления волос с кожи.



Аурипигмент



Реальгар

— Бытует версия, что Наполеона погубили зелёные обои собственного дома, которые состояли из парижской зелени. Интересен тот факт, что император очень любил зелёный цвет, поэтому сам выбирал обои.

— Медный купорос используется для окраски металлических деталей в машиностроении, в качестве антисептического средства для предотвращения гниения древесины, а в сельском хозяйстве как медно-серное удобрение. Кристаллогидрат сульфата меди также применяют в пищевой промышленности как фиксатор окраски и консервант (пищевая добавка Е 519).

## Следопыт

В современной химии существует множество различных методов, позволяющих понять, к какому классу соединений относится гистидин, какие элементы входят в состав азурита и какую структуру имеет, например, кофеин. Эти методы подразделяются на химические и физико-химические.

Первые—в основном, включают различные качественные реакции, которые не только доставляют эстетическое наслаждение, но и позволяют определить, какие элементы содержатся в тех или иных соединениях. К физико-химическим методам исследования вещества относятся хроматографические и электрофоретические, ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия и т.д. Одним из крайне востребованных физико-химических методов установления структуры вещества является ЯМР-спектроскопия, в основе которой явление ядерного магнитного резонанса.

Подробнее ознакомиться с данным методом вы можете, перейдя по следующему QR-коду:



<https://clck.ru/ghbV5>

Одним из видов ядерного магнитного резонанса является протонный магнитный резонанс (ПМР). Представленная ниже таблица может оказаться весьма полезной при расшифровке полученного спектра ПМР.

### Быстрый ЯМР

Соединение А используется в качестве растворителя и является промежуточным продуктом при производстве красителей, лекарств и душистых веществ. Известно, что соединение А является межклассовым изомером соединения В, который можно получить действием на вещество С водным раствором КОН. В составе соединения С содержится галоген, открытый в 1826 г. французским химиком Антуан-Жером Баларом.

Таблица 1

## Сдвиги в протонном магнитном резонансе (ПМР)

Группа	Сдвиги в м. д. *	Группа	Сдвиги в м. д. *
<b>Метильные группы <math>\text{CH}_3</math>:</b>		<b>Метиленовые группы <math>\text{RCH}_2</math>:</b>	1,1–1,5
$\text{CH}_3\text{—R}$	0,8–1,3	$\text{R—CH}_2\text{—R}$	2,5–2,9
$\text{CH}_3\text{—CR}_2\text{—OR}$	1,1–1,3	$\text{R—CH}_2\text{—Ar}$	2,5–2,9
$\text{CH}_3\text{—CR=C}$	1,6–1,9	$\text{R—CH}_2\text{—CO—R}$	3,2–3,5
$\text{CH}_3\text{—Ar}$	2,2–2,5	$\text{R—CH}_2\text{—OH}$	3,9–4,3
$\text{CH}_3\text{—CO—R}$	2,1–2,4	$\text{R—CH}_2\text{—OAr}$	3,7–4,1
$\text{CH}_3\text{—CO—Ar}$	2,4–2,6	$\text{R—CH}_2\text{—O—CO—R}$	3,5–3,7
$\text{CH}_3\text{—CO—OR}$	1,9–2,2	$\text{R—CH}_2\text{Cl}$	1,4–1,6
$\text{CH}_3\text{—CO—OAr}$	2,0–2,5	<b>Метинные группы <math>\text{R}_2\text{CH}</math>:</b>	3,5–3,8
$\text{CH}_3\text{—N}$	2,2–2,6	$\text{R}_3\text{CH}$	5,7–5,8
$\text{CH}_3\text{—OR}$	3,2–3,5	$\text{R}_2\text{CHOH}$	10–12
$\text{CH}_3\text{—OAr}$	3,7–4,0	<b>Другие группы:</b>	0,5–4,5
$\text{CH}_3\text{—O—CO—R}$	3,6–3,9	$\text{RCOOH}$	4,5–9,0
<b>Ненасыщенные группы:</b>		$\text{ROH}$	3,5–6,0
$\text{RCH=C}$	5,0–5,7	$\text{ArOH}$	5,0–8,5
$\text{Ar—H}$	6,0–7,5	$\text{ArNH}_2$	
$\text{R—CHO}$	9,4–10,4	$\text{RNH—}$	
$\text{R—C}\equiv\text{C—H}$	2,5		

\* м. д. — миллионная доля



Галоген С

1. Расшифруйте соединения **A**, **B** и **C**, если известно, что в спектре ПМР соединение **C** имеет:

- мультиплет со сдвигом в районе 7,3 м. д.
- синглет в районе 4,46 м. д.

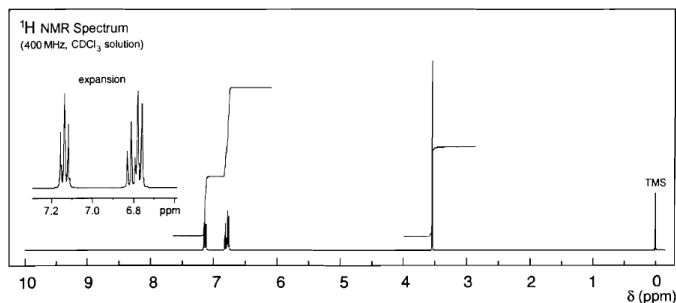
Интенсивности мультиплета и синглета относятся как 5 : 2.

соединение **B** имеет:

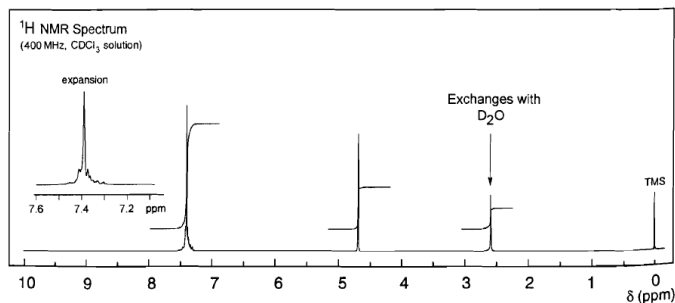
- мультиплет в районе 7,45 м. д.

– синглет в районе 4,6 м.д.;  
 – синглет в районе 2,5 м.д., где происходит обмен с растворителем D<sub>2</sub>O.  
 Интенсивности мультиплета и двух синглетов относятся, как 5:2:1, соответственно.

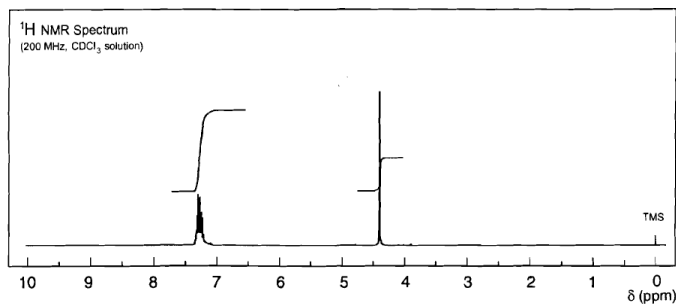
Ниже приведены спектры ПМР соединений **A**, **B** и **C**, соответственно:



ПМР спектр соединения **A**



ПМР спектр соединения **B**



ПМР спектр соединения **C**

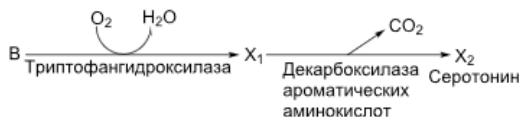
## 2.

### Полезные гетероциклы

**Гетероциклы** играют важную роль в процессах жизнедеятельности живых организмов. Они входят в состав нуклеиновых кислот, углеводов, многих природных биологически активных соединений (алкалоидов, коферментов, антибиотиков и т.д.). Большинство веществ, используемых в качестве лекарственных средств, также имеют гетероциклическую природу.

Соединение **A** и его гомолог скатол образуются в кишечнике человека и других млекопитающих в результате расщепления аминокислоты **B** гнилостными бактериями. Соединение **A** обладает весьма неприятным запахом, но при этом в крайне малых концентрациях имеет запах жасмина, в эфирном масле которого содержится это вещество. Кроме того, **A** обнаружено в эфирных маслах цитрусовых, входит в состав каменноугольной смолы. Применяется в парфюмерии.

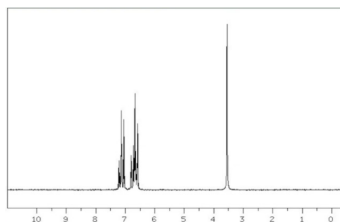
Известно, что структурная формула соединения **A** является фрагментом структурной формулы природной аминокислоты **B**, из которой синтезируется серотонин (гормон счастья) и мелатонин (гормон сна).



Один из способов получения соединения **A** — взаимодействие соединения **D** с **E**.

Известно, что вещество **E** вступает в реакцию серебряного зеркала, а массовая доля кислорода в соединении **E** равна 36,36 %.

Вещество **D** можно получить из соединения **C** реакцией нитрита натрия в соляной кислоте при последующем восстановлении сульфитом натрия в кислой среде. Соединение **C** представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом и имеет в спектре ПМР мультиплет в области 6,5 м.д — 7,6 м.д и синглет в районе 3,6 м.д. Спектр ПМР соединения **C** представлен ниже:



Спектр ПМР соединения **C**



Определите соединения А-Е и  $X_1$ ,  $X_2$ .  
Как называется соединение В?

### 3.

#### Универсальный реагент

Юный химик, зайдя в лабораторию, обнаружил там шесть пробирок с различными веществами. На каждой из пробирок была наклеена этикетка.

На четырёх — надписи гласили: каустическая сода, морская кислота, нашатырь, бромид калия. На пятой и шестой надписи были более пространные. На пятой пробирке было обозначено следующее: А с  $w(\text{Na})=35,94\%$ ,  $w(\text{O})=25\%$  и элементом Х в степени окисления +3, а на шестой — Б с  $w(\text{Na})=33,17\%$ , кислородом и элементом Х в высшей степени окисления.

Капнув из одной пробирки на лакмусовую бумажку, Юный химик догадался, что надпись на этикетке не соответствуют содержимому в данной пробирке. После этого он усомнился и в правильности остальных надписей. Тогда Юный химик попросил у лаборанта выдать ему реагент, с помощью которого можно идентифицировать вещества в пробирках и разобраться, какие из этикеток наклеены на пробирки ошибочно. С этой задачей он успешно справился.

Определите вещества Х, А и Б.

Как можно идентифицировать содержимое всех пробирок, используя всего лишь один реагент? Какой это реагент?

Напишите уравнения химических реакций, которые позволяют идентифицировать содержимое пробирок и объясните наблюдаемые явления.

Каким образом Юному химику удалось с помощью лакмусовой бумажки обнаружить, что этикетки не соответствуют указанным соединениям?



*Интересный факт:* при реакции каустической соды с морской кислотой газ не выделяется, но при этом реакция является весьма экзотермической.



Каустическая сода

## 4.

### «Цветная химия»

Химия — невероятно красивая наука. Её красочные реакции завораживают. Но самое удивительное в химии — это то, что из довольно невзрачного порошка можно получить соединения всех цветов радуги. Максим Горький не ошибся: «Химия — это область чудес...».

На нижеприведённой схеме отражены различные химические превращения бесцветного раствора соединения  $X_1$ .



*Примечание:* агрегатное состояние соединения, которое участвует/получается в реакции, может не совпадать с агрегатным состоянием, представленным на схеме.

Известно, что для получения соединения **D** используется концентрированный раствор соединения  $X_1$ , содержащего анион сильной кислоты.

— Расшифруйте соединения  $X_1$ — $X_{12}$  и то, что подразумевается под буквами **A**—**D**;

— Напишите уравнения химических реакций, в процессе которых образуются эти соединения;

— Напишите уравнение реакции получения галогена, используя только соединения, которые содержатся в представленной выше схеме, и укажите условия.

## 5.

### Химик Колбочкин в роли Шерлок Холмса


Химик Колбочкин, оказавшись в лаборатории, обнаружил колбу со стёртой этикеткой, в которой находилось соединение **A**. Он припомнил, что профессор на последней лекции говорил о том, что работает в настоящее время с определённым классом органических соединений.

Химик Колбочкин решил проверить свою догадку относительно соединения **A**. Для этого он взял с полки вещество **B**, с массовой долей кислорода равной 35,96 % и массовой долей углерода равной 60,67 %, и смешал его при небольшом нагревании с соединением **A**. В результате выделилось 0,03 моль газа, образовался продукт **C** сине-фиолетового цвета и соединение **D**, для которого характерна реакция серебряного зеркала. Повторив эксперимент, химик Колбочкин пришел к выводу, что количество выделяющегося в ходе реакции газа вдвое меньше количества реагирующего соединения **C**.

— Значит, я не ошибся! — радостно потирая руки, воскликнул Колбочкин.



Продукт **C** сине-фиолетового цвета      Результат реакции серебряного зеркала

 **Интересный факт:** распространённое соединение **A** синтезируется в организме и используется для метаболизма в мышцах, восстановления повреждённых тканей и поддержания нормального обмена азота в организме.

Расшифруйте соединения **A—D**. Назовите соединения **A**;

Напишите уравнения реакций, описывающих обсуждаемые в задаче процессы;

Известно, что соединение **A** имеет два изомера (**E** и **F**) (это — не стереоизомеры!).

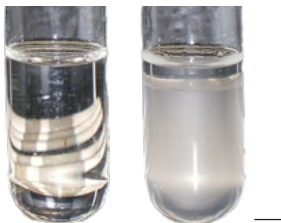
Напишите реакции, которые происходят при нагревании **A**, **E** и **F**. Следует использовать то, что при нагревании соединений **E** и **A** образуются циклические продукты.

## 6.

### Знакомые незнакомцы

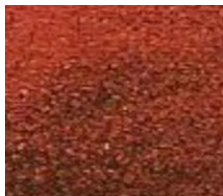
В аналитической органической химии гидроксильные группы можно обнаружить различными методами. Одним из них является *проба Лукаса*, основанная на взаимодействии спирта с хлоридом цинка в соляной кислоте. С помощью такого подхода можно различить первичные, вторичные и третичные спирты. При реакции с третичными спиртами масляная плёнка образуется в течение одной минуты, со вторичными спиртами — в течение

5–15 минут, а с первичными—реакция протекает вообще в течение часа и при нагревании.



*Проба Лукаса с третичным спиртом*

Но помимо *пробы Лукаса* существуют и другие способы, позволяющие различить первичные, вторичные и третичные спирты. Так, при реакции с раствором желтого соединения **A**, состоящего из четырёх элементов, в котором массовая доля азота составляет 20,44 %, кислорода—52,55 %, а водорода—1,46 %, образуется комплекс красного цвета. Если с соединением **B** в кислой среде прореагирует первичный спирт—окраска изменится. Образуется раствор, который поглощает свет с длиной волны, соответствующей красно-пурпурному цвету.



Так выглядит соединение **B**

И это еще не все. Существует способ, с помощью которого можно обнаружить первичные спирты. Реагентом является соединение **C**. В его состав входят две молекулы хинолина, ванадий, кислород и водород. При взаимодействии первичных спиртов с этим реагентом раствор изменяет окраску с серо-зелёной на красную.



А вот так выглядит соединение **C**

Ниже приведена информация, которая должна помочь при решении данной задачи:

Массовая доля азота в хинолине равна 10,85 %, а углерода—83,72 %; массовая доля ванадия в соединении **С** равна 13, 71 %.

Запишите реакцию *пробы Лукаса* в общем виде;

Определите соединения **А** и **В**;

Запишите уравнение реакции этилового спирта с веществом **В** в кислой среде;

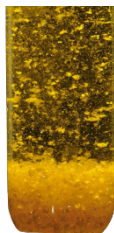
Предложите структуру соединения **С** и запишите уравнение его реакции со спиртами в общем виде, если известно, что присоединение кислорода в соединении **С** идет в восьмое положение хинолина (нумерация начинается с атома азота и идёт против часовой стрелки), а валентность ванадия равна пяти.

## 7.

### Антихлор

Соль **А** уникальна. Она хорошо известна и широко распространена. Исследования в области медицины, производство тканей и фотографий, аналитическая химия— не могут обойтись без этой соли. Соединение **А** представляет собой среднюю соль кислоты **В** и содержит катион, который окрашивает пламя горелки в жёлтый цвет.

Стоит упомянуть, что такой цвет имеет также вещество **С**, образующееся при взаимодействии сахара-Сатурна (соль органической кислоты), массовая доля углерода в котором равна 14,77 %; водорода — 1,85 %, и вещества **Д**, которое является реагентом для промышленного получения соединения **Е**. Вещество **Д** входит в состав морской воды и при внесении в пламя окрашивает его в фиолетовый цвет.



Так выглядит вещество **С**



Вещество **Д** окрашивает пламя в фиолетовый цвет

При реакции соли **А** с разбавленной серной кислотой получается жёлтый осадок и газ с резким душливым запахом. Соль **А** образует кристал-

логидрат **F**, который и называют *антихлором*. Именно это соединение использовали в годы Первой мировой войны для защиты от хлора, который французы использовали в качестве боевого оружия.

Если 148,8 г кристаллогидрата **F** растворить в воде и довести объём раствора до 2,00 л, то pH полученного будет равен 7,6.



Так выглядит кристаллогидрат вещества **F**

*Справочный материал:*

Кислота **B**:  $K_{a1} = 2,5 \cdot 10^{-1}$ ;  $K_{a2} = 1,9 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ .

Определите вещества **A–F**.

Запишите уравнения химических реакций, о которых идет речь в задаче.

Найдите мольную долю однозарядного аниона кислоты **B** при pH = 3.

Какое применение соли **A** в аналитической химии вам известно? Приведите соответствующее уравнение реакции.

## Решения

### 1.

#### Быстрый ЯМР

Определим соединение **С**. В задаче сказано, что в его состав входит галоген, который был открыт А. Ж. Баларом в 1826 году. Это — бром.



Напомним: хлор был открыт в 1774 году шведским химиком К. В. Шееле по реакции:



Фтор был открыт Анри Муассаном в 1866 году электролизом жидкого безводного фтористого водорода, содержащего примесь кислого фторида калия  $\text{KHF}_2$ . А йод был выделен в 1811 г. Бернаром Куртуа кипячением раствора золы морских водорослей в серной кислоте.

Итак, вернёмся к соединению **С**. В задаче сказано, что оно содержит в спектре ПМР мультиплет в области 7,3 м.д. Это значит, что данное соединение является ароматическим (см. табл. 1). Далее говорится, что оно содержит синглет в области 4,6 м.д. Скорее всего, это протоны, находящиеся рядом с атомом углерода, который, в свою очередь, непосредственно связан с атомом бромом.

Это заключение можно сделать также на основании значений химических сдвигов, представленных в таблице 1. Проанализируем интенсивности сигналов.

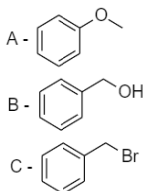
Вывод: в молекуле соединения **С** есть бензольное кольцо, с которым соединена группа  $-\text{CH}_2\text{Br}$ , что полностью удовлетворяет условию.

Таким образом, вещество **С** — бензилбромид.

При реакции водного  $\text{KOH}$  с бензилбромидом образуется вещество **В**. Нетрудно догадаться, что это — бензиловый спирт. Проверим независимо наше заключение по представленному в задаче спектру ПМР. Действительно, бензиловый спирт имеет мультиплет в районе 7,45 м.д. с интенсивностью 5, что соответствует протонам фенильной группы; синглет — в области 4,6 м.д. с интенсивностью 2, что соответствует протонам метиленовой группы  $-\text{CH}_2$  и синглет при 2,5 м.д. с интенсивностью 1, что соответствует протону гидроксильной группы (к тому же происходит обмен протонов с растворителем  $\text{D}_2\text{O}$ , который указывает на спирт). Обмен протонов с растворителем  $\text{D}_2\text{O}$  также характерен для карбоновых кислот и аминов (вторичных и первичных).

Осталось определить вещество **А**. Из описания можно понять, что межклассовый изомер **В** — анизол (простой эфир, метилфениловый), так как он

используется при производстве красителей, лекарств и душистых веществ. Это можно проверить по представленному в задаче спектру ПМР: имеется один синглет и мультиплет, что соответствует протонам группы  $-\text{CH}_3$  и фенила, соответственно.



Интересно, что:

— Бензиловый спирт является сильным лакриматором — веществом, раздражающим слизистые оболочки глаз и вызывающее неукротимое слезотечение). Он используется для обеззараживания масляных растворов препаратов, применяемых для внутримышечного введения в фармакологии. Зарегистрирован в качестве **пищевой добавки E1519**.

— Карл Вильгельм Шееле — шведский химик, о котором упоминается в решении задачи, прославился тем, что открыл хлор, кислород, барий, глицерин, а также молочную, щавелевую и синильную кислоты. К сожалению, Карл Шееле, изучая свойства химических веществ, пробовал их на вкус и запах. После таких экспериментов с синильной кислотой все закончилось трагически. В рабочем журнале осталась запись: «синильная кислота имеет запах горького миндаля».

## 2.

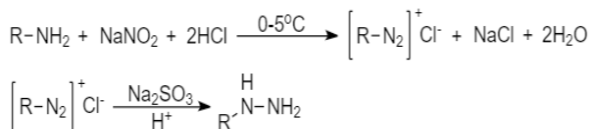
### Полезные гетероциклы

Начнём решение с определения соединения **C**. В задаче сказано, что оно является бесцветной маслянистой жидкостью с характерным запахом. Также в спектре ПМР этого соединения присутствует мультиплет в области 6,5 м.д.—7,6 м.д. и синглет в области 3,6 м.д. Мультиплет в данной области характерен для ароматических соединений, а наличие синглета указывает на то, что есть какой-то один заместитель или симметрично расположенные идентичные заместители (см. табл. 1).

Но какой это заместитель? Во-первых, стоит обратить внимание на информацию по сдвигу в спектре ПМР (см. табл. 1), а во-вторых, если проанализировать условие задачи, где сказано, что соединение **C** подвергают взаимодействию с нитритом натрия в соляной кислоте, то можно догадаться, что заместитель — не что иное как аминогруппа, а само превращение — получение диазосоединения (сначала соли, а затем при восстановлении сульфитом



натрия в кислой среде уже самого диазосоединения):



Все это позволяет заключить: соединение **C**—анилин, что находится в хорошем соответствии и с описанием его физических свойств (маслянистая жидкость с характерным запахом). Кроме того, анилин—ароматический амин (мультиплет в области 6,5–7,6 мд); наличие синглета в области 3,6 мд характерно для протонов аминогруппы.

Тогда соединение **D**—диазосоединение анилина.

Теперь определим соединение **E**. В задаче сказано, что для него характерна реакция серебряного зеркала. Можно предположить, что это либо альдегид, либо муравьиная кислота, либо сложный эфир муравьиной кислоты.

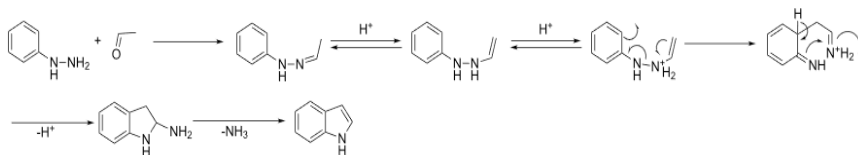
Допустим, что в соединении **E** всего один атом кислорода, тогда  $M(\text{E}) = 16 : 0,3636 = 44$  г/моль, что соответствует брутто формуле  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ . Это—этаналь.

Что же из себя представляет соединение **A**?

Вспомним, что в задаче сказано про некую каноническую аминокислоту **B**, состав структурной формулы которой включает и основной структурный фрагмент соединения **A**.

Логично предположить, что это—ароматическая аминокислота, содержащая в составе молекулы и бензольное кольцо, и элемент азот. Лишь одна аминокислота удовлетворяет этим условиям. Это—*триптофан*. Тогда соединение **A**—*индол*.

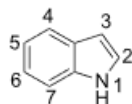
Механизм обсуждаемой реакции может быть представлен следующей схемой.



Подобное превращение называют синтезом индолов по Фишеру. Химики (как и физики) любят шутить, утверждая, что данную схему можно запомнить по такой фразе: *гидразон, енамин, что-то как бы бензидин, пятичленник создадим, аммиак мы удалим*.

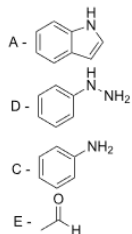
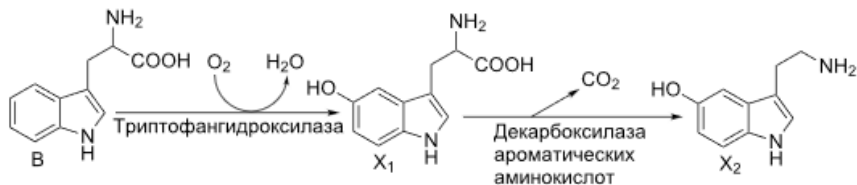
Таким образом, аминокислота **B**—триптофан.

Обсудим синтез серотонина из триптофана. На первой стадии происходит образование гидроксильной группы в пятом положении индола с образованием соединения **X**<sub>1</sub>.



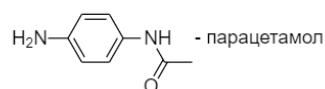
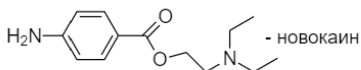
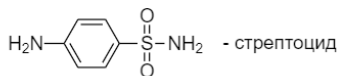
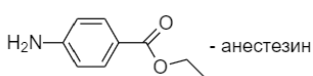
Далее происходит реакция декарбоксилирования, которая приводит к серотонину (соединение  $X_2$ ).

Синтез серотонина из триптофана:

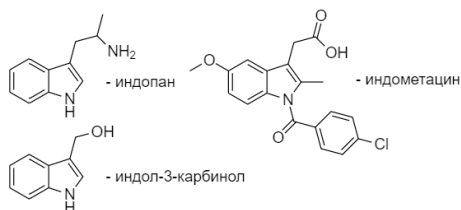


Интересно, что:

— Анилин — токсичное вещество. Оно может угнетать нервную систему, при попадании в кровь вызывает кислородное голодание тканей. Это вещество применяется при производстве красителей. Из анилина и других аминов в качестве исходного сырья получают лекарственные средства для местного наркоза — анестезин и новокаин, противобактериальное средство — стрептоцид, популярный обезболивающий и жаропонижающий препарат — парацетамол:



— Индол и его производные используют при синтезе многих биологически активных соединений (гормонов, галлюциногенов) и лекарственных средств (например, индопана, индометацина, индол-3-карбинола):



— Этаналь в основном применяют при производстве уксусной кислоты, бутадиена, альдегидных полимеров и других органических соединений;

— Серотонин присутствует во многих внутренних органах, но огромная его часть содержится именно в мозгу, где он оказывает влияние на работу клеток и передает информацию из одной части мозга в другую. Серотонин регулирует работу клеток, которые отвечают за настроение человека, память, социальное поведение, работоспособность, концентрацию внимания и т.д. Поэтому его и называют *гормоном счастья*. Если в организме человека недостаток серотонина, симптомы сразу проявляются: плохое настроение, повышенная тревожность, упадок сил, рассеянность, депрессия, в том числе в самых серьезных формах.

— Мелатонин — *гормон сна*; мозг вырабатывает его в темноте, но не только этим знаменит мелатонин. Этот уникальный гормон может помочь при таких патологиях как болезнь Паркинсона, сердечных заболеваниях, например, аритмия.

### 3.

#### Универсальный реагент

Известно, что массовые доли натрия и кислорода в соединении **A** равны 35,94 % и 25 %, соответственно. Кроме того, указано, что в его состав входит некий элемент в степени окисления +3.

Тогда  $n(\text{Na}): n(\text{O}): n(\text{X}) = (0,3594 : 23) : (0,25 : 16) : (0,3906 : M(\text{X}))$

Воспользуемся принципом электронейтральности: в любом соединении суммарный заряд должен быть равен нулю. Поскольку степень окисления натрия +1, кислорода −2, а элемента **X** +3, можно записать:

$$1 \cdot (0,3594 : 23) - 2 \cdot (0,25 : 16) + 3 \cdot (0,3906 : M(\text{X})) = 0$$

Найдем  $M(\text{X})$ :

$$M(\text{X}) = 75 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{X-As.}$$

Тогда соединение **A** —  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  (арсенит натрия)

Про соединение **B** известно немного: дана лишь массовая доля натрия.

Снова воспользуемся принципом электронейтральности, который верен для любого химического соединения. Допустим, что массовая доля мышья-

ка в этом соединении  $w(\text{As}) = n$ , тогда  $w(\text{O}) = 1 - w(\text{Na}) - n = 0,6683 - n$ .

В условии задачи сказано, что мышьяк в соединении Б находится в высшей степени окисления. Для мышьяка это +5.

Тогда мы можем записать:  $1 \cdot (0,3317 : 23) + 5 \cdot (n : 75) - 2 \cdot ((0,6683 - n) : 16) = 0$

Откуда  $n = 0,3606$ .

Теперь найдем соотношение элементов, входящих в состав соединения Б:

$$n(\text{Na}) : n(\text{As}) : n(\text{O}) = (0,3317 : 23) : (0,3606 : 75) : (0,3077 : 16) = \\ 0,01442 : 0,004808 : 0,01923 = 3 : 1 : 4.$$

Таким образом, соединение Б —  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  (арсенат натрия).

Остальные три вещества представлены тривиальными названиями:

*Морская кислота* —  $\text{HCl}$ , так как является кислотой морской соли, которая состоит в основном из хлорида натрия;

*Каустическая сода* —  $\text{NaOH}$ , так как название «каустическая сода» является прямым аналогом «едкого натра» (ещё одного из тривиальных названий  $\text{NaOH}$ ). Дело в том, что «kaustikos» переводится с греческого, как «едкий». Названия «sodium» и «natrium» также являются синонимами;

*Нашатырь* —  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Это одно из самых распространённых тривиальных названий. Нельзя путать «нашатырь» с «нашатырным спиртом», второе название имеет раствор исключительно аммиака в воде ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Таким образом, необходимо идентифицировать шесть следующих соединений:

$\text{NaOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$ . Они могут быть обнаружены с использованием одного дополнительного реагента, в качестве которого целесообразно использовать растворимую соль серебра, например, нитрат серебра  $\text{AgNO}_3$ .

Реакции, с помощью которых можно идентифицировать соединения следующие:

1.  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Ag}_2\text{O} \downarrow (\text{коричневый осадок}) + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} \downarrow (\text{белый творожистый осадок}) + \text{HNO}_3$
3.  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{AgCl} \downarrow (\text{белый творожистый осадок}) + \text{NH}_4\text{NO}_3$
4.  $\text{AgNO}_3 + \text{KBr} = \text{AgBr} \downarrow (\text{светло-жёлтый творожистый осадок}) + \text{KNO}_3$
5.  $3\text{AgNO}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 = \text{Ag}_3\text{AsO}_3 \downarrow (\text{жёлтый осадок}) + 3\text{NaNO}_3$
6.  $3\text{AgNO}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_4 = \text{Ag}_3\text{AsO}_4 \downarrow (\text{шоколадно-коричневый осадок}) + 3\text{NaNO}_3$



$\text{Ag}_2\text{O}$



$\text{AgCl}$



$\text{AgBr}$

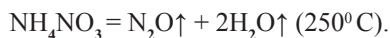


$\text{Ag}_3\text{AsO}_4$



$\text{Ag}_3\text{AsO}_3$

Несмотря на то, что  $\text{HCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуют один и тот же осадок  $\text{AgCl}$ , нашатырь можно отличить и по характерному запаху аммиака. Кроме того, если нагреть пробирки, в которых уже была проведена реакция с нитратом серебра, до  $250^\circ\text{C}$ , то в пробирке с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  будет происходить выделение газов из-за разложения нитрата аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), а в пробирке с  $\text{HCl}$  никаких изменений не наблюдается:



Лакмус — индикатор, который в кислой среде имеет красную окраску, в нейтральной среде — фиолетовую, а в щелочной — синюю. Зная это, Юный химик, скорее всего, капнул на лакмусовую бумажку раствором вещества, которое имеет одну среду, а увидел изменение цвета, характерное для другой среды.



Знаете ли вы, что:

— Хлорид серебра используется в качестве светочувствительного компонента фотографических эмульсий различных фотографических материалов, компонента электропроводящих стёкол, материала для линз в ИК-спектроскопии. Он также входит в состав антимикробных композиций на основе ионов серебра;

— Бромид серебра используется в фотографии, а также применяется для создания специальных стёкол, изменяющих свою прозрачность при различной освещённости;

— Нитрат серебра используется в гальванотехнике, производстве зеркал и неорганическом синтезе как источник ионов серебра, в аналитической химии — в качестве реактива на хлорид-ионы. Кроме того, применяется в фотографии как компонент проявителей, в производстве фотоэмульсий; используется в медицине в качестве бактерицидного средства. Нитрат серебра хорошо известен под такими названиями как ляпис и адский камень;



Нитрат серебра

— Нашатырь (хлорид аммония) применяется как азотное удобрение для нейтральных и щелочных почв, в гальванических элементах в качестве одного из компонентов электролита, в медицине при отёках сердечного происхождения. А также его используют в фотографии как компонент быстрого фиксажа;

— Соляная кислота применяется в пищевой промышленности и зарегистрирована как регулятор кислотности (пищевая добавка E507). Это естественная составная часть желудочного сока человека. В концентрации 0,3–0,5 %, обычно в смеси с ферментом пепсином, назначается внутрь при недостаточной кислотности;

— Каустик применяется в целлюлозно-бумажной промышленности, при производстве мыла, шампуня, для изготовления биодизельного топлива, в косметологии для удаления ороговевших участков кожи, папиллом.

#### 4.

#### «Цветная химия»

Кристаллическое соединение  $X_1$  — вещество белого цвета. При взаимодействии соединения с различными веществами образуются продукты  $X_3$ ,  $X_4$ ,  $X_8$ ,  $X_9$  красного, жёлтого, коричневого и белого цвета, соответственно.

Вещество  $X_1$  — нитрат серебра, поскольку катионом является ион серебра, а в качестве аниона — нитрат-ион. Последний — является анионом сильной кислоты и образует растворимую соль. По окраске нетрудно догадаться, что из себя представляет каждое соединение. Следует учесть, что водный раствор аммиака не растворяет йодид серебра, но при этом растворяет хлорид и бромид. Хромат серебра в кислой среде превращается в дихромат. Также нельзя забывать, что ляпис разлагается с образованием серебра, в отличие от нитратов более легких металлов, разложение которых происходит до оксида ( $Cu(NO_3)_2$ ;  $Zn(NO_3)_2$ ), либо до нитрита ( $NaNO_3$ ,  $KNO_3$ ).

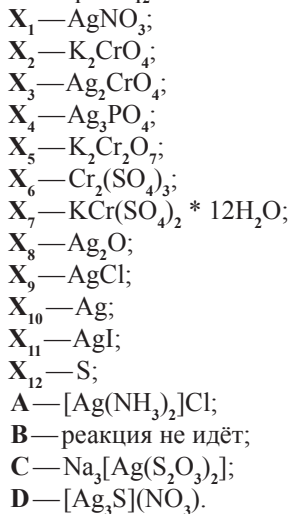
Пожалуй, наиболее сложным является определение веществ  $X_7$  и  $D$ :

$X_7$  — квасцы, имеющие общую формулу:  $M_1^{+1}M_2^{+3}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . В дан-

ной задаче речь идет о хромокалиевых квасцах;

Теперь определим соединение **D**. Перебрав всевозможные взаимодействия нитрата и сульфида серебра, можно понять, что единственным разумным вариантом является  $[\text{Ag}_3\text{S}](\text{NO}_3)$ .

Таким образом, вещества  $\text{X}_1$ — $\text{X}_{12}$ , а также **A**, **B**, **C** и **D** расшифрованы:

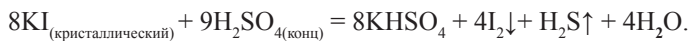


Обратимся к условию задачи. Сказано, что необходимо расшифровать соединения  $\text{X}_1$ — $\text{X}_{12}$  и то, что подразумевается под буквами **A**—**D**. Это значит, что под буквами необязательно подразумеваются вещества.

Запишем уравнения химических реакций, о которых идет речь в данной задаче

- 1)  $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow + 2\text{KNO}_3$ ;
- 2)  $2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (в качестве  $\text{H}^+$ )  $= \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ;
- 4)  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24\text{H}_2\text{O} = 2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;
- 5)  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Ag}_2\text{O}\downarrow + 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;
- 6)  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3$ ;
- 7)  $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$ ;
- 8)  $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- 9)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + \text{KI} = \text{AgI}\downarrow + \text{KCl} + 2\text{NH}_3\uparrow$ ;
- 10)  $\text{AgI} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{реакция не идёт}$ ;
- 11)  $\text{AgCl} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaCl}$ ;
- 12)  $\text{AgNO}_3(\text{conc}) + \text{Ag}_2\text{S} = [\text{Ag}_3\text{S}](\text{NO}_3)$ ;
- 13)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}\downarrow + \text{SO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ .

Ниже представлен промышленный метод получения йода:



Этот способ широко востребован, поскольку KI содержится в морской воде.



Интересно, что:

— *Тиосульфат натрия* используется при удалении следов хлора после отбеливания тканей, при дезинфекции кишечника, в пищевой промышленности (пищевая добавка E 539), в качестве фиксажа в фотографии, противоядия при отравлении мышьяком, ртутью, бромом, тяжелыми металлами и цианидами, в качестве добавки для бетона. Интересно, что именно тиосульфатом натрия (кристаллогидратом) пропитывали марлевые повязки для защиты органов дыхания от отравляющего вещества хлора в Первую мировую войну.

— *Серебро* обладает антибактериальным свойством, оно способно убить 650 видов бактерий, именно поэтому хозяйки бросают серебряные монеты в молоко, чтобы оно дольше оставалось свежим и не прокисло. Этот металл также с давних времён применяли в медицине. Например, в Древнем Египте тонкие листы серебра прикладывали к ранам больных, а в Швейцарии с помощью этого металла лечили зубную боль: монету прикладывали к больному зубу, после чего через какое-то время боль стихала.

— *Йодид серебра* обычно распыляют над облаками для «разгона туч».

— *Йод* применяют в криминалистике: его пары используют для обнаружения отпечатков пальцев на бумажных поверхностях. Йод-131 (как и йод-125 и 132) применяют в медицине для диагностики и лечения заболеваний щитовидной железы.

## 5.

### Химик Колбочкин в роли Шерлок Холмса


Начнём с того, что взаимодействие веществ **A** и **B**, скорее всего, является качественной реакцией на какой-то класс соединений, ведь химик Колбочкин решил проверить наличие определённого класса именно с помощью этой реакции.

Найдём брутто формулу соединения **B**; убедимся, что сумма массовых долей углерода и кислорода не равна 100 %, а значит, в соединении **B** есть ещё какой-то элемент (или элементы). Оставшаяся массовая доля равна 100 % — 60,67 % — 35,96 % = 3,37 %. Ее незначительный вклад позволяет предположить, что в состав вещества **B** входит еще один элемент и, скорее всего, этот элемент — водород. Проверим это предположение.

$$\begin{aligned} \text{Тогда } n(\text{C}): n(\text{H}): n(\text{O}) &= (0,6067 : 12) : (0,0337 : 1) : (0,3596 : 16) = \\ &= 0,05056 : 0,03370 : 0,02248 = 2,25 : 1,5 : 1 = 9 : 6 : 4. \end{aligned}$$



Таким образом, брутто-формула соединения **В** — это  $C_9H_6O_4$ .

 Одним из самых интересных и редких способов определения структуры органического соединения по брутто формуле является *расчёт степени ненасыщенности (n)*.

Суть метода заключается в том, что по степени ненасыщенности можно определить, сколько двойных связей и циклов имеет то или иное соединение.

Если  $n = 1$ , то в структуре органического соединения присутствует либо одна двойная связь, либо цикл;

Если  $n = 2$ , то в структуре органического соединения может присутствовать:

- тройная связь;
- две двойных связи;
- два цикла;
- цикл и двойная связь.

Далее рассуждения аналогичны. При этом нужно помнить, что ароматическое кольцо имеет степень ненасыщенности равную четырём.

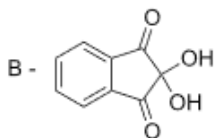
Ниже представлена таблица, в которой даны общие формулы для расчёта степеней ненасыщенности различных органических веществ в зависимости от типа атомов, входящих в состав их брутто-формул.

Брутто формула соединения	Расчёт степени ненасыщенности ( $n$ )
$C_xH_y$	$n = \frac{(2 \cdot x + 2) - y}{2}$
$C_xH_yN_z$	$n = \frac{(2 \cdot x + 2) - (y - z)}{2}$
$C_xH_yO_z$	$n = \frac{(2 \cdot x + 2) - y}{2}$
$C_xH_yHal_z$	$n = \frac{(2 \cdot x + 2) - (y + z)}{2}$

Вернёмся к брутто-формуле. Рассчитаем степень ненасыщенности соединения **В**:  $((2 \cdot 9 + 2) - 6) : 2 = 7$ .

Степень ненасыщенности является довольно большой, что позволяет нам сделать вывод о наличии в структуре соединения **В** ароматического кольца. Получается, что оставшаяся степень ненасыщенности равна трём ( $7 - 4 = 3$ ). Перебрав всевозможные варианты, можно понять, что есть несколько структур, удовлетворяющих брутто-формуле, но только одна из них

является реагентом на конкретный класс соединений, удовлетворяющим условию задачи:



Это нингидрин—реагент на аминокислоты (нингидриновая реакция). И значит, соединение **A**—аминокислота. В условии задачи указано, что в реакции с нингидрином выделяется 0,03 моль газа.

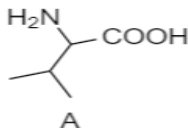
Допустим, что  $n(\mathbf{A}) = n(\text{газа})$ .

Тогда  $M(\mathbf{A}) = 3,51 \text{ г} : 0,03 \text{ моль} = 117 \text{ г/моль}$ .

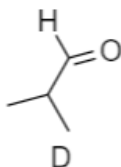
Если это—аминокислота, то в её состав входят группы  $-\text{NH}_2$  и  $-\text{COOH}$ .

Вычтем их молярные массы из общей  $\Rightarrow M(\text{остатка}) = 117 \text{ г/моль} - 16 \text{ г/моль} - 45 \text{ г/моль} = 56 \text{ г/моль}$ .

В задаче сказано, что соединение **A**—распространённое вещество. Тогда логично предположить, что это какая-то природная аминокислота. Этому условию удовлетворяет валин:



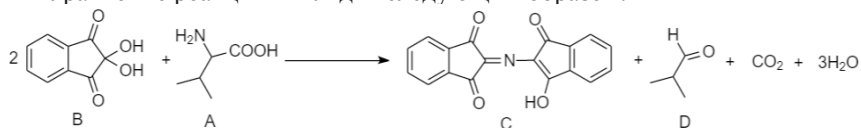
Определим структурные формулы продуктов **C** и **D**. Поскольку для соединения **D** характерна реакция серебряного зеркала, это—2-метилпропаналь:



Логично было бы предположить, что газ, выделяющийся в ходе реакции— $\text{CO}_2$  (процесс декарбоксилирования аминокислоты). В задаче сказано, что количество выделяющегося в ходе реакции газа вдвое меньше количества соединения **B**.

Зная состав и структурные формулы соединений **D**, **A**, **B** и газ, можно определить и структуру соединения **C**, посчитав количество оставшихся атомов каждого элемента.

Уравнение реакции выглядит следующим образом:



*Примечание:* нингидриновая реакция является одной из самых часто используемых при качественном определении аминокислот, поэтому её полезно знать.

С другими качественными реакциями на аминокислоты можно ознакомиться, перейдя по следующему QR-коду:

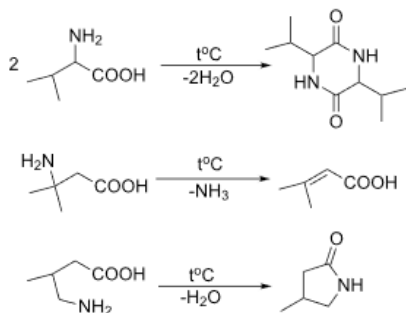


<https://clck.ru/giCQY>

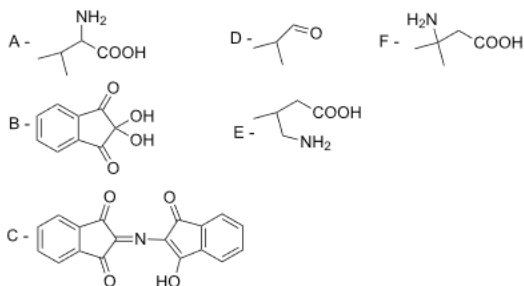
Осталось определить соединения **E** и **F**. В условии задачи сказано, что они изомерны веществу **A**, но не являются стереоизомерами.

Предположим, что изомерия обусловлена различным положением аминогруппы. Если нагреть соединение **E**, образуется соединение с циклической структурой (см. условие задачи). Учитывая, что у валина есть всего два изомера по положению аминогруппы, разумно предположить, что соединение **E** —  $\gamma$ -аминокислота, а **F** —  $\beta$ -аминокислота, так как только с  $\gamma$ -аминокислотой будет происходить образование цикла.

Напишем реакции нагревания соединений **A**, **E** и **F**:



Ниже представлены соответствующие структурные формулы соединений, о которых идет речь в задаче:

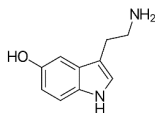


Знаете ли вы, что:

— Раствор нингидрина в этиловом спирте или ацетоне используется в криминалистике для выявления отпечатков папиллярного узора на пористых поверхностях.

— Спирт, который образуется при восстановлении 2-метилпропаналя (2-метилпропанол-1), используется в качестве растворителя, добавки к резинам, компонента чернил для печати. Он также может входить в состав лаков, средств для удаления краски, духов.

— Аминокислота валин служит источником энергии в мышечных клетках, а также препятствует снижению уровня серотонина, формула которого представлена ниже:

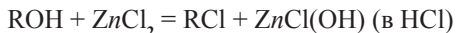


Кроме того, валин понижает чувствительность организма к боли, холоду и жаре, повышает мышечную координацию.

## 6.

### Знакомые незнакомцы

Начнём решение задачи с написания реакции пробы Лукаса в общем виде:



Найдём брутто формулу соединения А. Рассчитаем соотношение тех элементов, для которых даны массовые доли:  $n(\text{N}): n(\text{O}): n(\text{H}) = 0,0146:0,0328:0,0146 = 4:9:4$ . Данному соотношению соответствует следующая брутто формула:  $\text{Эл}_x\text{N}_4\text{O}_9\text{H}_4$ .

Молярная масса соединения равна  $(4 \cdot 14):0,2044 = 274 \text{ г/моль}$

$\Rightarrow M(\text{Эл}) = 274 - 14 \cdot 4 - 9 \cdot 16 - 4 = 70 \text{ г/моль}$ .

Данная молярная масса соответствует галлию (при  $x = 1$ ), тогда соединение **A** —  $\text{GaN}_4\text{O}_8\text{H}_4$ .

Если  $x = 2$ , то  $M(\text{Эл}) = 35$  г/моль, что определённо не имеет решения.

Нельзя предложить разумную структуру, соответствующую данной брутто формуле. Значит, «Эл» — это не галлий.

Удвоим количество азота, водорода и кислорода.

Тогда соединению **A** соответствует следующая брутто формула: Эл <sub>$x$</sub>  $\text{N}_8\text{O}_{18}\text{H}_8$ .

Рассчитаем молярную массу:  $(8 \cdot 14) + 0,2044 = 548$  г/моль.

При  $x = 1$   $M(\text{Эл}) = 548 - 14 \cdot 8 - 16 \cdot 18 - 8 = 140$  г/моль

=> Се и брутто-формула соединения **A** —  $\text{CeN}_8\text{O}_{18}\text{H}_8$ .

Таким образом, желтое соединение **A** —  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (гексанитрато-цират (IV) аммония, или церий-аммонийнитрат).

В задаче сказано, что при реакции первичного спирта с соединением **B** в кислой среде образуется раствор, поглощающий свет с длиной волны, соответствующей красно-пурпурному цвету. Это означает, что цвет образующегося раствора зелёный.

Но почему?



Дело в том, каждое вещество поглощает свет с диапазоном длины волны, соответствующим определённому цвету (спектральный цвет). Но это не тот цвет, который мы видим. Существует так называемый дополнительный цвет, который фиксирует наш глаз. Существует соотношение между спектральным и дополнительным цветами. Ниже представлена таблица данного соотношения:

Длина волны, нм	Спектральный цвет (поглощенное излучение)	Цвет тела (отраженное излучение, дополнительное)
400 - 435	Фиолетовый	Зеленовато-желтый
435 - 480	Синий	Желтый
480 - 490	Зеленовато-синий	Оранжевый
490 - 500	Синеvато-зеленый	Красный
500 - 560	Зеленый	Пурпурный
560 - 580	Желтовато-зеленый	Фиолетовый
580 - 595	Желтый	Синий
595 - 605	Оранжевый	Зеленовато-синий
605 - 730	Красный	Синеvато-зеленый
730 - 760	Пурпурный	Зеленый

Но как понять, какой цвет имеет соединение **B** (дополнительный цвет), если не знать отношение между двумя спектральными и дополнительными цветами?

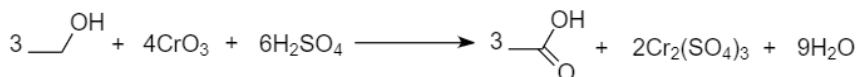
Существует *колесо Ньютона*, по которому это можно узнать. Напротив каждого цвета располагается дополнительный ему цвет. В нашем случае, посмотрев на колесо Ньютона, можно определить, что красному

цвету соответствует зелёный. Это и есть дополнительный цвет, который мы видим.

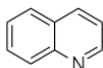


*Колесо Ньютона*

Под описание полностью подходит  $\text{CrO}_3$  (оксид хрома (VI))— соединение **В**. Оно красного цвета и при реакции со спиртами и серной кислотой образует сульфат хрома (III) зелёного цвета.



Запишем структурную формулу хинолина:



Брутто формулу данного соединения можно проверить по массовым долям азота и углерода.

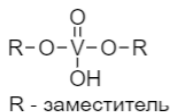
Найдём молярное соотношение азота и кислорода по массовым долям, указанным в условии в задаче:  $n(\text{N}) : n(\text{C}) = 0,775 : 6,977 = 1 : 9$ . Соотношение полностью соответствует составу приведенной выше формулы.

Предположим, что в молекуле соединения **С** всего один атом ванадия.

Тогда  $M(\text{C}) = 372 \text{ г/моль}$ .

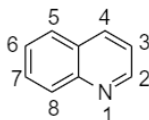
Вычтем из этой величины две молярные массы хинолина без двух атомов водорода, так как хинолин присоединяется к оставшимся атомам с потерей водорода (присоединить без потери невозможно). Получается, что молярная масса оставшейся части соединения **С** без молярных масс двух молекул хинолина и двух атомов водорода равна  $116 \text{ г/моль}$ .

Вычтем из этой величины атомную массу ванадия. Получается, что молярная масса оставшейся части равна  $65 \text{ г/моль}$ , что соответствует значению четырёх атомных масс кислорода и одного водорода. Валентность ванадия равна пяти. Расположим атомы кислорода и водорода так, чтобы это удовлетворяло условию:

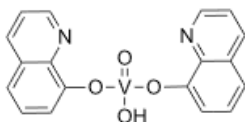


Данная структурная формула аналогична ванадиевой кислоте, где заместителями выступают атомы водорода. В нашем случае заместитель — это радикал хинолина.

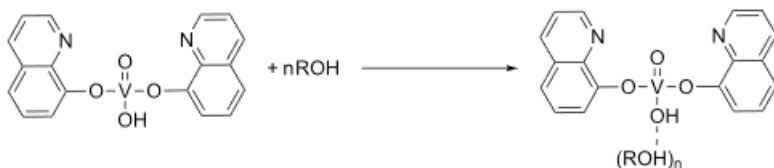
Заметим, что в условии задачи говорится о присоединении именно в восьмое положение хинолина. Пронумеруем атомы в хиолине:



Если сопоставить все приведенные факты, то нетрудно выйти и на соединение С. Это — 8-оксихинолинат ванадия (V):



Тогда уравнение реакции со спиртами в общем виде выглядит следующим образом:



Знаете ли вы, что:

— Хиолин используется при производстве красителей, а также является растворителем для смол и терпенов.

— Соединение  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  (CAN) используется в качестве окислителя функциональных групп спиртов, фенолов, а также применяется для снятия защитных групп в органической химии (например, метоксибензильной защиты) и при синтезе гетероциклических соединений.

— Этиловый спирт используется в качестве компонента антифризов и стеклоомывателей, в согревающих компрессах и как пеногаситель при отеке легких. Этиловый спирт также содержится в ряде напитков, получаемых брожением (кефир, квас, кумыс).

## 7.

### Антихлор

Начнём с определения соли **A**. Сказано, что катион этого вещества окрашивает пламя горелки в жёлтый цвет. Это — ион натрия  $\text{Na}^+$ . Далее в задаче обсуждается реакция соли **A** с разбавленной серной кислотой, с помощью которой можно догадаться, о чём идёт речь. Очевидно, что газ с удушливым резким запахом — сернистый газ, а жёлтое вещество — сера, так как сульфат натрия бесцветен.

Таким образом, соль **A** — тиосульфат натрия, при взаимодействии которого с серной кислотой образуется сера и сернистый газ  $\Rightarrow$  соединение **B** —  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

В условии задачи сказано, что желтое соединение **C** образуется при взаимодействии сахара-Сатурна и соединения **D**, окрашивающего пламя горелки в фиолетовый цвет.

Цвет пламени горелки указывают на то, что в состав соединения **D** входит ион  $\text{K}^+$ .

Затем полезно вспомнить, какие неорганические соединения окрашены в желтый цвет (например,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{PbI}_2$ ,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  и т.д.). К возможным анионам, содержащимися в морской воде и дающими соль жёлтого цвета, можно отнести  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$ . Получается, что описанию удовлетворяют только  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  и  $\text{PbI}_2$ .

Но как же определить, о каком именно осадке идет речь?

Из представленного рисунка видно, что образующийся осадок ярко-жёлтого цвета. Под это описание не подходит бромид серебра: он бледно-жёлтый (кремовый).

Таким образом, соединением **C** могут быть как  $\text{AgI}$ , так и  $\text{PbI}_2$ .

Найдём молярное соотношение углерода и водорода в сахаре-Сатурне:

$n(\text{C}): n(\text{H}) = 0,0123 : 0,0185 = 1 : 1,5 = 2 : 3$ .

В задаче сказано, что это — соль органической кислоты. Данному соотношению удовлетворяет ацетат ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

Соответственно, возможно два случая:  $\text{CH}_3\text{COOAg}$  и  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

Предположим, что сахар-Сатурн — это ацетат свинца. Проверим гипотезу по молярной массе соединения.  $M(\text{сахара-Сатурна}) = (4 \cdot 12 \text{ г/моль}) : 0,1477 = 325 \text{ г/моль} \Rightarrow M(\text{катиона}) = 325 \text{ г/моль} - 2 \cdot (12 \text{ г/моль} \cdot 2 + 32 \text{ г/моль}) = 207 \text{ г/моль}$ .

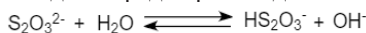
Это — свинец. Тогда сахар-Сатурн есть ни что иное как ацетат свинца —  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

$\Rightarrow \text{D} — \text{KI}, \text{C} — \text{PbI}_2$ .

Проведя аналогичные расчёты для ацетата серебра, убедимся, что данное соединение не подходит по молярной массе.



Кристаллический йодид калия используется в промышленном методе синтеза йода (соединение Е): взаимодействие с концентрированной серной кислотой. Найдем кристаллогидрат F. Он имеет формулу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ . В водной среде происходит его гидролиз:



Запишем выражение для константы гидролиза:

$$1) K_r = \frac{[\text{HS}_2\text{O}_3^-] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_{\text{общ}} - [\text{OH}^-]}$$

Написав уравнение гидролиза, можно его упростить: концентрация  $\text{OH}^-$  равна концентрации  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$ , так как их количества равны (в стехиометрическом соотношении), а концентрация тиосульфата в растворе можно представить, как разность общей концентрации тиосульфата и той концентрации, которая прореагировала в ходе реакции. Поскольку тиосульфат-анион и  $\text{OH}^-$  находятся в стехиометрическом соотношении, то можно написать, что концентрация прореагировавшего тиосульфата равна концентрации  $\text{OH}^-$ , образовавшейся в ходе реакции. Далее воспользуемся уравнением, которое показывает, чему равна константа гидролиза (это просто надо знать):

$$2) K_r = \frac{K_w}{K_{a2}},$$

где  $K_w$  — константа автопротолиза воды;  $K_r$  — константа гидролиза; а  $K_{a2}$  — константа кислотности по второй ступени.

В данной формуле нужно использовать именно константу кислотности по второй ступени, так как только в этом случае образуются анионы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , и  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$ .

Подставив  $K_w$  и  $K_{a2}$  нетрудно найти константу гидролиза. Получается, что  $K_r = 5,26 \cdot 10^{-13}$ .

Осталось определить концентрацию  $\text{OH}^-$ . Мы знаем, что pH среды — это отрицательный десятичный логарифм концентрации ионов водорода, а  $K_w$  — ионное произведение воды — это произведение концентраций  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ .

Тогда можно записать:

$$3) \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] \Rightarrow [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

Подставив значение pH раствора и  $K_w$ , найдём, что  $[\text{OH}^-] = 3,98 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

Подставим  $[\text{OH}^-]$  и  $K_r$  в уравнение 1) и найдём общую концентрацию. Она равна 0,3 моль/л.

В задаче сказано, что объём довели до двух литров  $\Rightarrow n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}) = 0,3$

моль/л · 2 л = 0,6 моль  $\Rightarrow M(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}) = 148,8 \text{ г} : 0,6 \text{ моль} = 248 \text{ г/моль}$ .

Получается, что  $X = (248 \text{ г/моль} - 158 \text{ г/моль}) : 18 \text{ г/моль} = 5 \Rightarrow$  а соединение **F** — пятиводный кристаллогидрат тиосульфата натрия —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Ниже приведены соответствующие соединения и реакции, о которых идёт речь в задаче:

**A** —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

**B** —  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

**C** —  $\text{PbI}_2$ ;

**D** —  $\text{KI}$ ;

**E** —  $\text{I}_2$ ;

**F** —  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

1.  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{KI} = \text{PbI}_2 \downarrow + 2\text{CH}_3\text{COOK}$ ;

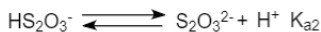
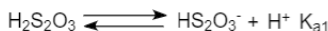
2.  $8\text{KI}_{(\text{тв})} + 9\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})} = 8\text{KHSO}_4 + 4\text{I}_2 \downarrow + \text{H}_2\text{S} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$ ;

3.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{разб})} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \uparrow + \text{S} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$ .

Найдем мольную долю (она обозначена далее как  $a$ ) однозарядного аниона, т. е.  $\text{HS}_2\text{O}_3^-$ . Она равна (объём один и тот же):

$$a(\text{HS}_2\text{O}_3^-) = \frac{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]}{C_{\text{общ}}}$$

Напишем две стадии диссоциации кислоты:



Общая концентрация частиц тиосульфата в растворе равна:

$$C_{\text{общ}} = [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] + [\text{HS}_2\text{O}_3^-] + [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$$

Выразим концентрацию всех составляющих через константы кислотности,  $[\text{H}^+]$  и  $[\text{HS}_2\text{O}_3^-]$ :

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}_2\text{O}_3^-]}{[\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}_2\text{O}_3^-]}{K_{a1}}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]} \Rightarrow [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = \frac{K_{a2} \cdot [\text{HS}_2\text{O}_3^-]}{[\text{H}^+]}$$

Подставим концентрации в уравнение и выполним преобразования. Получается:

$$C_{\text{общ}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HS}_2\text{O}_3^-]}{K_{a1}} + [\text{HS}_2\text{O}_3^-] + \frac{K_{a2} \cdot [\text{HS}_2\text{O}_3^-]}{[\text{H}^+]} = [\text{HS}_2\text{O}_3^-] \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]}{K_{a1}} + 1 + \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} \right) = [\text{HS}_2\text{O}_3^-] \cdot \left( \frac{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}[\text{H}^+]} \right)$$

Тогда мольная доля равна:

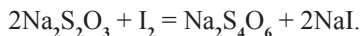
$$\alpha(\text{HS}_2\text{O}_3^-) = \frac{[\text{HS}_2\text{O}_3^-]}{[\text{HS}_2\text{O}_3^-] + \left( \frac{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}{K_{a1}[\text{H}^+]} \right)} = \frac{K_{a1}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a1}[\text{H}^+] + K_{a1}K_{a2}}$$

Итак, есть готовая формула. Теперь найдём  $[\text{H}^+]$  по следующей формуле:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Тогда  $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-3}$ . Подставим  $[\text{H}^+]$ ,  $K_{a1}$  и  $K_{a2}$  в формулу для вычисления мольной доли. Получается, что  $\alpha(\text{HS}_2\text{O}_3^-) = 0,05$  (5 %).

Тиосульфат натрия используется при йодометрическом титровании, которое основано на окислительно-восстановительных реакциях с участием йода или йодида калия. В обратном йодометрическом титровании избыток йода как раз и оттитровывается раствором тиосульфата натрия:



Знаете ли вы, что:

— Йодид свинца (II) применяется в качестве пигмента для красок. Он также используется для воздействия на погоду. Образование йодида свинца (II) называют реакцией «золотого дождя».

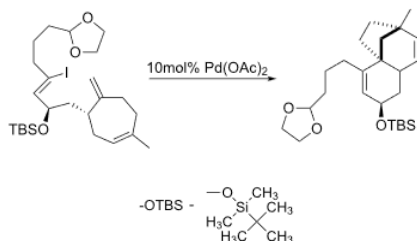
# Просто о сложном

## 1.

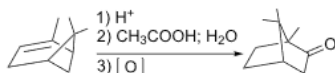
### Шаг за шагом

Существует множество химических превращений, в которых нельзя сразу прогнозировать, какой конкретно образуется продукт.

Почему в указанных условиях образуются именно эти продукты? Предложите механизм реакций, предложенных ниже.



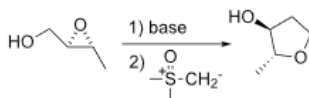
Справочная информация:



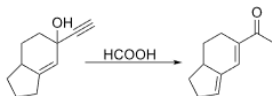
Дайте тривиальные названия реагента и продукта?



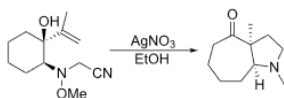
**Интересный факт:** реагент второго превращения является бесцветной жидкостью с запахом сосновой хвои, а вот продукт данной реакции в начале прошлого века применялся при производстве некоторых пластмасс. В настоящее время он активно востребован в медицине.



Как вы думаете, почему в качестве реагента в данном превращении применяется илид серы, а не илид фосфора?

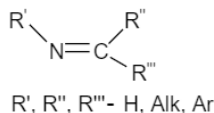


Как можно назвать исходный спирт?



*Подсказка:* на первой стадии механизма образуется иминиевая соль.

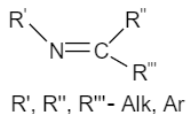
Иминиевые соли — органические соединения, содержащие в составе группировку, в которой заместители могут являться атомами водорода, алкильными или арильными группами:



Они широко используются при синтезе аминсоединений, четвертичных аммониевых солей, альдегидов, кетонов, гетероциклов и др.



Важно знать, что *основания Шиффа*, или азометины, также являются иминиевыми солями, так как имеют ту же самую общую формулу. Особенностью оснований Шиффа является то, что заместители могут являться только алкильными и арильными заместителями, но не атомами водорода:

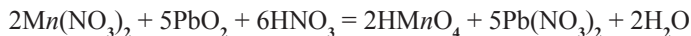


## 2.

### Не совсем инертный

Эффект инертной  $6s^2$  пары проявляется у постпереходных элементов шестого периода (Tl, Pb, Bi, Po) и приводит к понижению стабильности их соединений в высшей степени окисления. Так, для таллия, свинца, висмута и полония наиболее устойчивыми являются соединения со степенью окисления +1, +2, +3, +4 соответственно. Вследствие этого перечисленные элементы в высших степенях окисления являются сильными окислителями. На этом основаны многие реакции.

Например, в школьном курсе по химии реакция нитрата марганца с оксидом свинца (IV) в кислой среде протекает с переходом марганца в высшую степень окисления и образованием марганцевой кислоты:



На практике же если к оксиду свинца (IV) добавить нитрат марганца в стехиометрическом количестве в кислой среде, то малинового окрашива-

ния, соответствующего марганцовой кислоте, не наблюдается. Тем не менее раствор все-таки приобретает некоторые изменения.

Что же происходит при проведении данной реакции?

В каких условиях необходимо проводить данную реакцию, чтобы по окончании все-таки образовался раствор малинового цвета?

### 3.

#### Непонятная окраска

Известно, что тетраоксид диазота, образующийся при охлаждении оксида азота (IV), является бесцветным. Тем не менее на практике тетраоксид диазота зачастую обладает слабой окраской.

Как вы думаете, с чем связано появление окраски тетраоксида диазота?

Почему оксид азота (IV) способен к димеризации, а оксид азота (II) — нет?

### 4.

#### Недопонятый гений

Фенолфталеиновый — в щелочах малиновый?

Индикатор фенолфталеин знаком каждому школьнику, увлекающемуся химией. На уроках неоднократно повторяют, что в щелочной среде этот индикатор окрашивает раствор в малиновый цвет, а в других средах он является бесцветным. Это — справедливо.

Но бывает ли иначе?

Проведем серию химических опытов, добавляя в растворы с различным значением pH фенолфталеин. Обнаружим, что при  $\text{pH} < -1$  индикатор окрашивается в оранжевый цвет, при pH от 0 до 7 он становится бесцветным, при pH от 8 до 10 он становится малиновым, а в более щелочной среде окраска снова исчезает и индикатор обесцвечивается.



— Чем обусловлено такое изменение окраски раствора в различных средах при добавлении фенолфталеина?

— Предложите структурные формулы фенолфталеина в различных средах, если они образуются при взаимодействии двух моль фенола с одним моль фталевого ангидрида, в котором массовые доли углерода и кислорода равны 64,86 % и 32,43 %, соответственно.

## 5.

### Не всё сразу очевидно

Николай Николаевич Зинин, русский химик-органик, в 1842 году открыл реакцию восстановления ароматических нитропроизводных в ароматические амины действием сульфида аммония, получив, таким образом, из нитробензола анилин — важнейшее исходное сырье для синтеза лекарственных препаратов и синтетических красителей.

Анилин можно также получить, если подействовать на нитробензол водородом в присутствии платинового катализатора. Кроме того, в сети Интернет можно обнаружить информацию, что анилин получают, подействовав на нитробензол алюмогидридом лития. Но это не совсем так. Дело в том, что восстановление нитробензола происходит поэтапно. Именно поэтому в различных условиях могут образовываться продукты промежуточного восстановления нитробензола.

Напишите уравнение химической реакции Зинина с использованием в качестве восстановителя нитробензола сульфид аммония или сероводород. Какие продукты образуются на разных стадиях восстановления нитробензола? Запишите структурные формулы продуктов взаимодействия нитробензола с алюмогидридом лития и с цинком, если в первом случае образуется продукт, имеющий геометрические изомеры, а во втором — массовая доля углерода равна 78,26 %, что на 0,86 % меньше, чем в первом случае.

*Примечание:* Реакция нитробензола с цинком проходит в щелочной среде.

## Решения

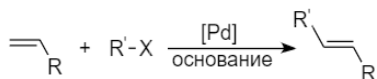
### 1.

#### Шаг за шагом

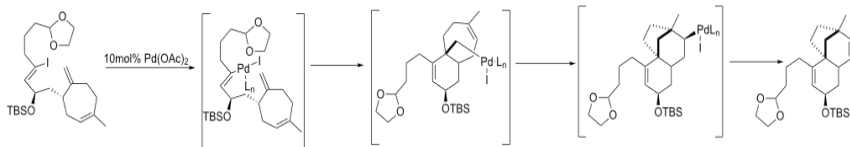
Поговорим немного о перегруппировках. Речь идет о химических реакциях, в результате которых происходит изменение взаимного расположения атомов и кратных связей (а также их кратности) в молекуле.

Первое превращение — это пример *реакции Хека*.

Данная реакция открыта американским химиком Ричардом Хеком в 1968 году. Это — катализируемое комплексами палладия сочетание алкил- и арилгалогенидов с алкенами содержащими при двойной связи хотя бы один атом водорода. В общем виде указанное превращение может быть представлено следующей схемой:



Механизм реакции в данном конкретном случае выглядит так:



На первой стадии реакции происходит окислительное присоединение галогенида к атому палладия с образованием соответствующего интермедиата, далее происходят два последующих внедрения комплекса палладия в молекулу и элиминирование с удалением комплекса палладия.

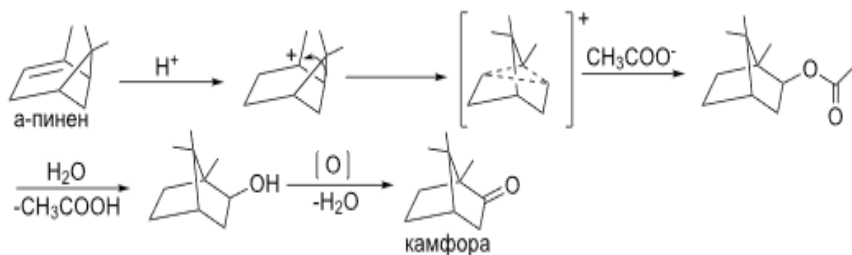
Исходный реагент —  $\alpha$ -пинен, а продукт — камфора.

Данное превращение основано на *перегруппировке Вагнера-Меервейна*.

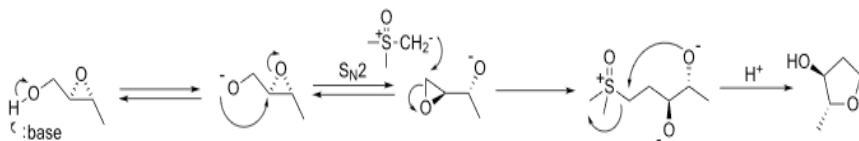
Перегруппировка Вагнера-Меервейна объединяет группу реакций с 1,2-миграцией функциональной группы к карбокатионному центру, который возникает в молекуле в процессе реакции нуклеофильного замещения, присоединения по кратной связи или реакций отщепления.

Механизм данной реакции выглядит следующим образом:



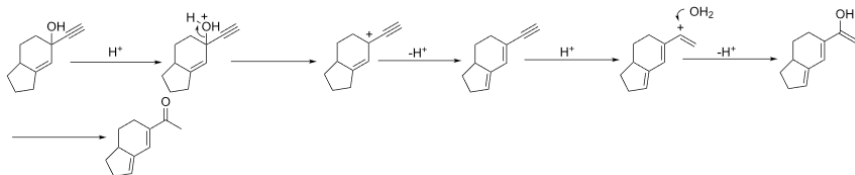


Первые три стадии—*перегруппировка Пейна* (перегруппировка Пейна представляет собой миграцию эпоксида), далее—замыкание цикла. Механизм *перегруппировки Пейна* включает депротонирование свободной гидроксильной группы, обратную нуклеофильную атаку на эпоксидный атом углерода и затем повторное протонирование.



В качестве реагента применяется илид серы, а не илид фосфора, так как первый является лучшей уходящей группой.

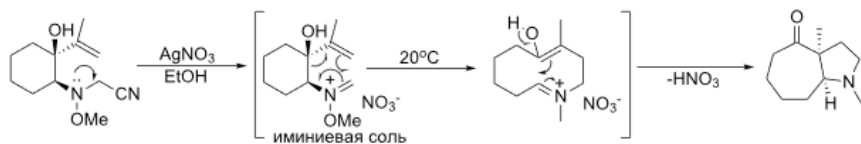
Данное превращение—это *перегруппировка Мейера-Шустера*. В эту перегруппировку вступают вторичные и третичные спирты, содержащие ОН-группу в  $\alpha$ -положении к тройной связи, с образованием  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов. Реакция катализируется кислотой. Механизм данной реакции выглядит следующим образом.



Исходное соединение относится к классу пропаргиловых спиртов.

На первой стадии, как отмечено в условии, образуется иминиевая соль, которая образуется благодаря неподелённой паре электронов у атома азота. Далее идёт *аза-перегруппировка Коупа*. *Перегруппировка Коупа* является перегруппировкой 1,5-диенов, сопровождающейся миграцией аллильной группы с одновременным сдвигом двойной связи (*аза-перегруппировка Коупа*—гетероатомная версия перегруппировки Коупа).

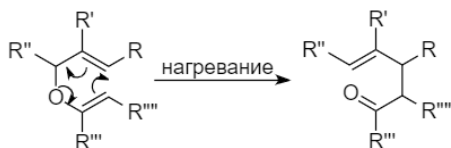
Механизм превращения, представленного в задаче:



Механизм перегруппировки Коупа в общем виде можно представить следующим образом:



Похожей по механизму перегруппировкой является перегруппировка Кляйзена, которую можно представить так:



Существуют вариации вышеописанных перегруппировок, о которых полезно знать. Познакомиться с ними и узнать об их использовании в синтезах можно, если перейти по следующему QR-коду:

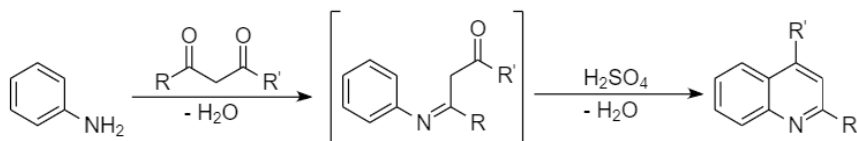


<https://goo.su/sAcZa5>

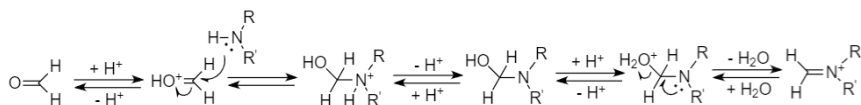


Интересно, что:

— Основания Шиффа находят применение при синтезе гетероциклических соединений, например, хинолина. Схема синтеза хинолина по Комба представлена ниже:



Иминиевые соли также являются интермедиатами многих реакций, например, реакции Манниха. Ниже представлена схема синтеза иминиевой соли в реакции Манниха:



## 2.

### Не совсем инертный

Очевидно, что при избытке нитрата марганца происходит конпропорционирование, приводящее к образованию осадка коричневого цвета диоксида марганца:



Для того, чтобы образовалась марганцовая кислота, нужно снизить концентрацию нитрата марганца. Подобную реакцию проводят следующим образом: в реакционный сосуд вливают раствор нитрата марганца, который затем извлекают. Капли, остающиеся на стенках реакционного сосуда, разбавляют водой и с образующимся очень разбавленным раствором нитрата марганца проводят обсуждаемую реакцию. Таким образом, значительно снижая концентрацию нитрата марганца, можно получить марганцовую кислоту.



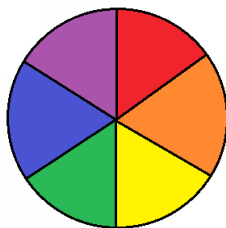
Интересно, что:

— Оксид свинца (IV) широко применяется в свинцово-серноокислых аккумуляторах и гальванических элементах в качестве положительной электродной массы. Небольшое количество диоксида свинца используется в качестве покрытия электродов для электролизных процессов.

## 3.

### Непонятная окраска

Окраска тетраоксида азота вызвана наличием примеси диоксида азота. При этом окраска последнего связана с наличием в молекуле этого газа неспаренного электрона. Коричневый цвет обусловлен поглощением света в синей области спектра (~ 400–500 нм). Дадим соответствующие пояснения, используя «колесо Ньютона»: цвет, который противоположен поглощаемому, является как раз тем, который мы видим.



*Колесо Ньютона*

И оксид азота (IV), и оксида азота (II) являются молекулами-радикалами, но один из этих газов не может димеризоваться.

Почему?

Дело в том, что у диоксида азота один неспаренный электрон находится на связывающей орбитали, поэтому димеризация выгодна. У оксида азота (II) неспаренный электрон находится на разрыхляющей орбитали, именно поэтому димеризация не происходит.

Ознакомиться более подробно с методом Молекулярных орбиталей и понять разницу между связывающими и разрыхляющими орбиталями можно, перейдя по следующему QR-коду:



<https://goo.su/KIzzn>

#### 4.

#### **Непонятый гений**

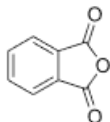
Найдём структурную формулу фенолфталеина в нейтральной среде. В задаче сказано, что его получают из двух моль фенола и одного моль фталевого ангидрида.

Найдём структурную формулу фталевого ангидрида. Сумма массовых долей в задаче равна  $64,86\% + 32,43\% = 97,29\%$ . Можно предположить, что оставшиеся  $2,71\%$  приходятся на атомы водорода.

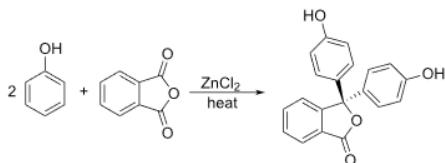
Найдём соотношение элементов:

$$n(\text{C}): n(\text{O}): n(\text{H}) = 5,405 : 2,027 : 2,71 = 2,67 : 1 : 1,34 = 8 : 3 : 4.$$

С помощью брутто-формулы можно выйти и на структурную формулу данного соединения. Но каким образом? Изначально можно воспользоваться степенью ненасыщенности (см. задачу 5 раздела «Следопыт»).

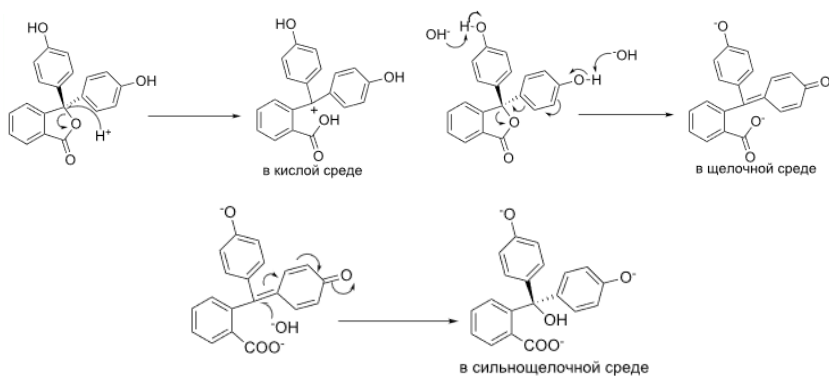


Записав уравнение реакции фенола и фталевого ангидрида, можно понять структуру фенолфталеина в нейтральной среде:



Окраска индикатора обусловлена наличием хиноидной структуры, то есть сопряжением кратных связей.

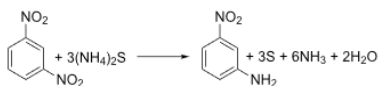
Записав механизмы, можно понять, какие структуры имеет фенолфталеин в различных средах:



## 5.

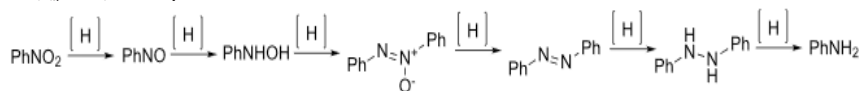
### Не всё очевидно сразу.

Уравнение реакция Зинина представлено ниже:

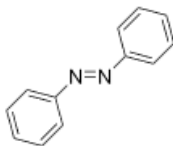


Эта реакция иллюстрирует преимущество данного метода восстановления ароматических нитросоединений над другими, поскольку селективно восстанавливается только одна нитрогруппа.

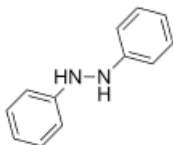
Схему поэтапного восстановления нитробензола можно представить следующим образом:



По массовой доле углерода и тому факту, что у продукта есть геометрические изомеры можно однозначно определить соединение, которое образуется при взаимодействии нитробензола с алюмогидридом лития:



Скорее всего, это будет именно *транс*-изомер, так как данный изомер менее пространственно затруднён, а по массовой доле углерода нетрудно посчитать, какой продукт будет образовываться при реакции нитробензола с цинком в щелочной среде. Это — гидразобензол.



## Совмещение полезного ... с полезным

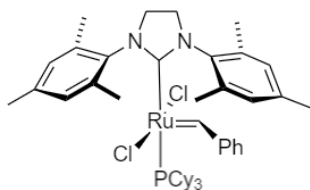
(все-таки этот заголовок не очень точно описывает суть; если более удачное не придумается, оставим)

*Два сапога-пара, если они одного размера и фасона.*

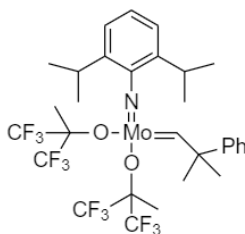
*Эмиль Кроткий*

Комплексные соединения, в состав которых входят различные неорганические элементы, широко применяются в органическом синтезе. Катализаторы Граббса, Шрока, различные палладиевые, родиевые, никелевые металлоорганические комплексы нашли применение при проведении многих органических реакций.

Вот примеры некоторых из упомянутых выше катализаторов:



Катализатор Граббса второго поколения



Катализатор Шрока

Благодаря своим химическим и физическим свойствам, элемент **X** довольно часто встречается в составе различных реагентов и катализаторов. Например, для синтеза алкенов из карбонильных соединений в органическом синтезе применяются реагенты **A** и **B** (схема превращения представлена ниже), в состав которых входит и элемент **X**.



Схема реакции образования алкенов.

При этом металл, образованный элементом **X**, применяется при производстве насосов, реакторов и трубопроводов, а его никелевый сплав используется в медицине для лечения пациентов с травмами опорно-двигательного аппарата. Кроме того, он применяется и в стоматологии.

Еще один весьма интересный факт. Взаимодействие металла, образованного элементом  $X$ , с азотом при нагревании приводит к образованию соединения  $C$ , которое используется при покрытии куполов церквей (*реакция 1*).



Купол церкви, покрытый соединением  $C$

Как же синтезируют реагенты  $A$  и  $B$ ?

При взаимодействии металла, образованного элементом  $X$ , с кислородом при нагревании образуется соединение  $X_1$  (*реакция 2*), которое при реакции с хлором и углеродом при температуре  $900^\circ C$  превращается в соединение  $X_2$  с массовой долей элемента  $X$  равной 25,25 % (*реакция 3*).

Затем получающееся соединение вводят в реакцию с веществом  $X_3$  (*реакция 4*), которое, в свою очередь, можно получить взаимодействием металлического натрия с органическим соединением  $X_4$  с брутто-формулой  $C_5H_6$  (*реакция 5*).



Интересные факты: органическое соединение  $X_4$  легко вступает в реакцию димеризации (*реакция 6*), образуя продукт  $X_5$ , который при нагревании превращается в исходное вещество (соединение  $X_4$ ).

Продуктом взаимодействия веществ  $X_2$  и  $X_3$  является соединение  $X_6$  (*реакция 7*), которое при метилировании метиллитием превращается в реагент  $A$ . Реагент  $B$  можно получить взаимодействием вещества  $X_6$  с соединением алюминия, в котором массовая доля углерода равна 50 % (соединение  $X_7$ ).

Реагент  $A$  используется на одной из стадий синтеза *азадирахтина*.

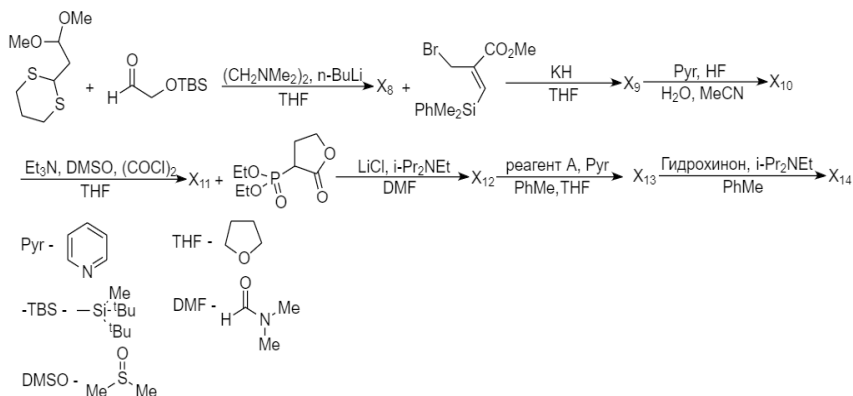
*Азадирахтин* — безопасный для экологии окружающей среды инсектицид. Он широко используется в сельском хозяйстве, нетоксичен для человека и животных, обладает противогрибковыми свойствами, что позволяет использовать его в ряде фунгицидных агрохимических средств.





## Азадирахтин

Ниже представлены некоторые стадии синтеза азадирахтина. В одной из них используется реагент А.



*Примечание:*

- На стадии превращения  $X_{10}$  в  $X_{11}$  происходит окисление.
- Соединение  $X_{14}$  содержит в составе молекулы пять циклов.
1. Расшифруйте соединения **A**, **B**, **C**, **X** и  $X_1$ — $X_{14}$ .
  2. Запишите уравнения химических реакций (1–7).
  3. Какой из никелевых сплавов элемента **X** используется в медицине?

### Решение

В задаче дано описание свойств элемента **X**. По данным характеристикам можно догадаться, что речь идет о титане. Для подтверждения этой догадки найдем молярную массу элемента **X**, используя информацию о массовой доли соединения **X**<sub>2</sub>. В условии задачи сказано, что оно получается при взаимодействии вещества **X**<sub>1</sub> с углеродом и хлором. Логично предположить, что соединение **X**<sub>1</sub> — оксид металла, образованного элементом **X**, поскольку получается при непосредственном взаимодействии кислорода и элемента **X**.

при нагревании.

Тогда  $X_2$  — хлорид элемента  $X$ .

Найдём молярную массу элемента  $X$ .

Массовая доля хлора в соединении  $X_2$  равна  $100\% - 25,25\% = 74,75\%$

Допустим, что в молекуле  $X_2$  всего один атом хлора. Тогда:

$M(X) = 35,45 \text{ г/моль} : 0,7475 - 35,45 \text{ г/моль} = 11,97 \text{ г/моль} \Rightarrow$  такого металла нет.

Допустим, что в  $X_2$  содержатся два атома хлора.

Тогда:  $M(X) = (35,45 \text{ г/моль} \cdot 2) : 0,7475 - (35,45 \text{ г/моль} \cdot 2) = 23,95 \text{ г/моль} \Rightarrow$  это может быть магний, но он не соответствует описанию.

Допустим, что в молекуле соединения  $X_2$  содержится три атома хлора.

Тогда:

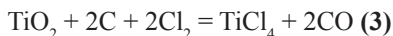
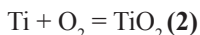
$M(X) = (35,45 \text{ г/моль} \cdot 3) : 0,7475 - (35,45 \text{ г/моль} \cdot 3) = 35,92 \text{ г/моль} \Rightarrow$  такого металла тоже нет.

Продолжим этот перебор и допустим наличие в  $X_2$  четырех атомов хлора.

Тогда:  $M(X) = (35,45 \text{ г/моль} \cdot 4) : 0,7475 - (35,45 \text{ г/моль} \cdot 4) = 47,9 \text{ г/моль} \Rightarrow$  это титан, он полностью подходит под описание, представленное в задаче.

Таким образом,  $X$ —Ti, а  $X_2$ — $TiCl_4$ , и соответственно, оксид, из которого получается соединение  $X_2$ , это— $TiO_2$ .

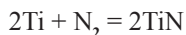
Напишем уравнения реакций (2) и (3):



Никелевый сплав титана (45 % титана и 55 % никеля)—**нитинол** (от англ. *nickel*—никель, англ. *titanium*—титан) нашел применение в медицине.

В условии этой задачи сказано, что соединение  $C$  получается при взаимодействии титана с азотом. Очевидно, продуктом такого взаимодействия будет нитрид титана  $TiN$ .

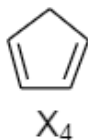
Он и является соединением  $C$ :



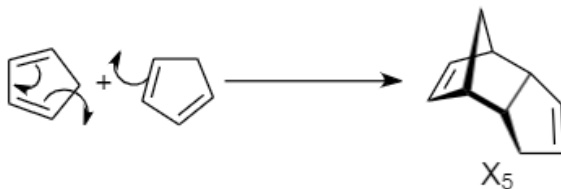
Теперь определим соединение  $X_4$

Оно имеет брутто-формулу  $C_5H_6$  и может вступать в реакцию димеризации.

Единственным соединением, соответствующим данному условию, является циклопентадиен:

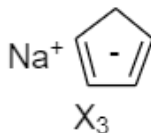


Это соединение легко вступает в реакцию димеризации — перициклическая реакция Дильса — Альдера (*реакция 6*):

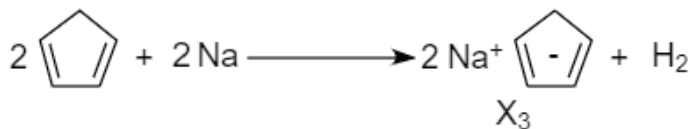


Один из участников этой реакции является диенофилом, а второй — диеном. Они образуют эндо-продукт, так как он более кинетически выгоден.

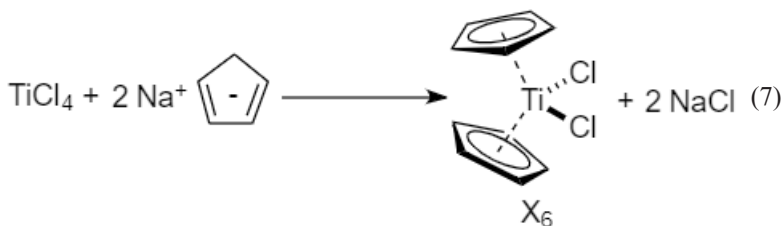
Соответственно,  $X_3$  — металлическое производное циклопентадиена, в котором последний выступает в качестве аниона:



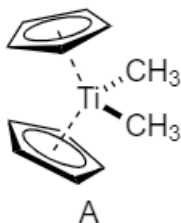
Уравнение соответствующей реакции представлено ниже (*реакция 5*):



Далее в условии задачи сказано, что соединение  $X_3$  вступает в реакцию с веществом  $X_2$  с образованием продукта  $X_6$ . Катионы натрия частично «забирают» анионы хлора, и уравнение (7) можно представить следующей схемой:



Определим соединения **A** и **B**. Первое — получается метилированием соединения  $\text{X}_6$ , тогда реагент **A** может быть представлен следующей структурой (атомы хлора замещены на метильные группы):



Для определения реагента **B** необходимо установить, что из себя представляет вещество  $\text{X}_7$ . Воспользуемся значением массовой доли, данной в условии задачи.

Пусть в составе молекулы вещества  $\text{X}_7$  содержится один атом углерода. Найдём общую молярную массу и вычтем молярные массы алюминия и углерода:

$$M(\text{остатка}) = 12 \text{ г/моль} : 0,5 - 12 \text{ г/моль} - 27 \text{ г/моль} = -15 \text{ г/моль} \Rightarrow$$

Молярная масса не может быть отрицательной;

Допустим, что в молекуле вещества  $\text{X}_7$  содержится два атома углерода:

$$\text{Тогда } M(\text{остатка}) = (12 \text{ г/моль} \cdot 2) : 0,5 - (12 \text{ г/моль} \cdot 2) - 27 \text{ г/моль} =$$

$$-3 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{Молярная масса не может быть отрицательной};$$

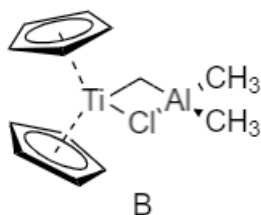
Продолжим перебор и допустим, что в молекуле вещества  $\text{X}_7$  содержится три атома углерода:

$$\text{Тогда } M(\text{остатка}) = (12 \text{ г/моль} \cdot 3) : 0,5 - (12 \text{ г/моль} \cdot 3) - 27 \text{ г/моль} =$$

$$9 \text{ г/моль}, \text{ что соответствует трём атомам водорода.}$$

Таким образом, соединение  $\text{X}_7$  — триметилалюминий  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ .

Тогда структурная формула реагента **B** выглядит следующим образом:

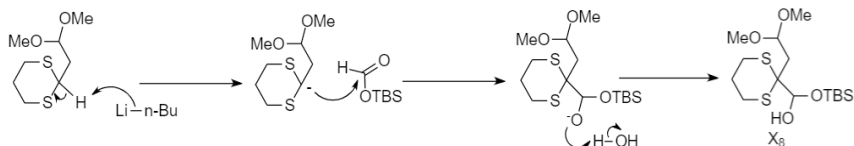


А теперь расшифруем описываемую в задаче органическую цепочку.

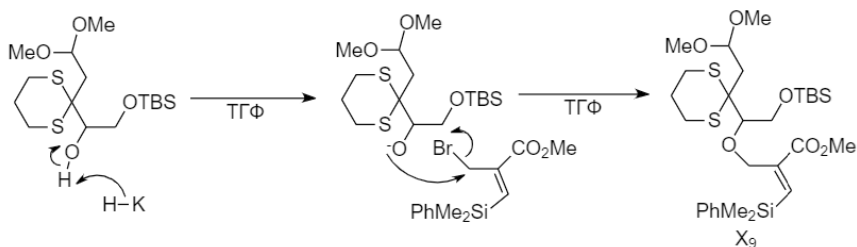
На первой стадии проходит *реакция Кори-Зеебаха*, которая приводит к образованию соединения  $X_8$ .

(Реакция с дитианами и альдегидами известна как реакция Кори-Зеебаха. Депротонированный дитиан служит анионом, используемым для атаки электрофилов)

Механизм этой реакции можно представить следующей схемой:



Дальнейшее превращение—*реакция Вильямсона*, в ходе которой образуется простой эфир (соединение  $X_9$ ). Механизм данного превращения можно представить следующим образом:

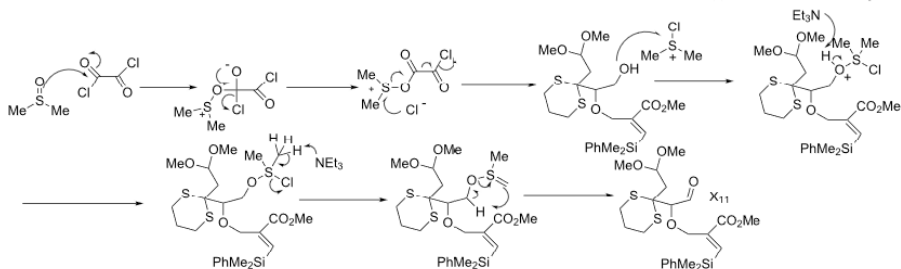


Третья стадия—снятие защитной группы с образованием спирта (соединение  $X_{10}$ ).

Затем происходит окисление по Сверну с образованием соединения  $X_{11}$ .

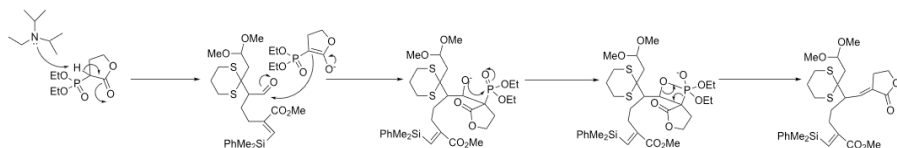
*Окисление по Сверну*—реакция, при которой первичный или вторичный спирт в мягких условиях окисляется до альдегида или кетона с использованием оксалилхлорида, диметилсульфоксида (ДМСО) и органического основания—триэтиламина.

Механизм данной реакции можно представить следующим образом:



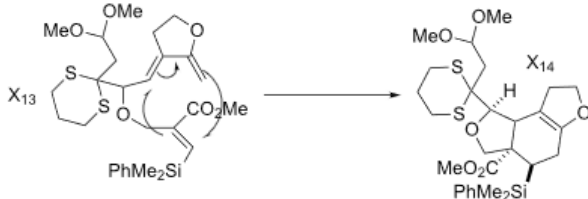
Следующая стадия синтеза — реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса, в процессе которой образуется соединение  $X_{12}$ . Это превращение часто используется в органическом синтезе для образования алкенов с использованием фосфиноксидов из карбонильных соединений.

Механизм реакции можно описать следующей схемой:



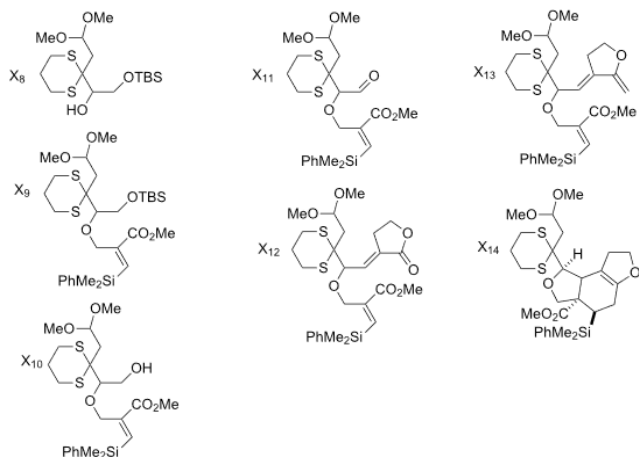
Затем следует стадия превращения кетона в алкен с использованием реагента А.

Последнее превращение — перициклическая реакция Дильса-Альдера:



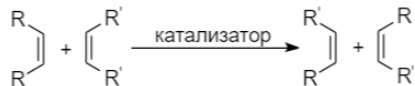
Перициклические реакции ((от греч. *peri*—вокруг и *kyklos*—круг)) — химические реакции, при которых реорганизация связей происходит согласованно с высокой стерео- и регио-селективностью через циклическое переходное состояние.

Ниже представлены соединения, о которых идет речь в задаче:

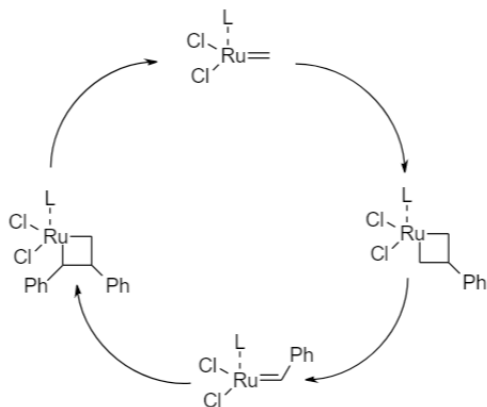


Интересно, что:

— Катализаторы Граббса и Шрока, которые представлены в задаче используются при метатезисе олефинов, общую схему которого можно представить следующим образом:



Механизм данного превращения можно представить так:



## Стратегия органического синтеза

Органический синтез — уникальная область химии, изучающая самые разные аспекты получения, свойств, механизмов органических соединений.

Конкретное органическое соединение можно получить по-разному. Именно поэтому химики-сингетики всегда стараются найти наиболее рациональный путь с наименьшими затратами ресурсов и времени, с большим выходом целевого соединения и в более мягких условиях. Конечно, задача не из самых лёгких.

Для обнаружения такого оптимального пути используют различные стратегии. Одна из них — введение на промежуточных этапах синтеза различных защитных групп с последующим их снятием.

Уже из самого названия нетрудно догадаться, что функция защитных групп «защищать» различные функциональные группы в составе молекул, то есть предохранять их от нежелательного взаимодействия с используемыми реагентами.


Типы защитных групп весьма разнообразны и специфичны. Ниже приведены примеры лишь некоторых из наиболее встречающихся в различных синтезах.

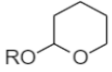
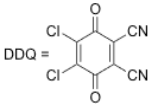
Таблица 2


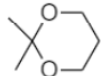


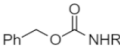
Защитные группы в органической химии

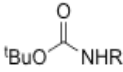
Типы защитных групп	Введение защитных групп	Удаление защитных групп
	<i>Защита спиртовых групп</i>	
Триметил- силильная защита $R-O-SiMe_3$ ( $R-O-TMS$ )	<p>В присутствии третичного амина:</p> $R-OH + TMSCl \xrightarrow[TFP]{Et_3N; 25^\circ C} R-OTMS + HCl$ <p>Постановку силильной защитной группы нередко проводят с помощью триметилсилитрифтор-метансульфоната (<math>TMSOTf</math>):</p> $R-OH + TMSOTf \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Et_3N; 0^\circ C} R-OTMS + HOTf$ $TMSOTf = CF_3-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-SiMe_3$	<p>Кремний имеет большое сродство к фтору, поэтому защиту часто снимают с помощью <math>Bu_4N^+F^-</math>. Триметилсилильная защита является самой легкоудаляемой защитой из всех силильных. Она снимается даже обычным кислотным или щелочным гидролизом.</p>



Триэтил- силильная защита $\text{R-O-SiEt}_3$ (R-O-TES)	Аналогично триметилсилильной защите.	Снимается с помощью $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ Как и в случае триметилсилильной защиты, не выдерживает окисление (по Джонсу, по Сверну): $\text{TBSO-CH}_2\text{CH}_2\text{OTES} \xrightarrow[2) \text{Et}_3\text{N}; 25^\circ]{1) (\text{COCl})_2, \text{DMSO}; \text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{TBSO-CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ $\text{DMSO} = \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{Me}-\text{S}-\text{Me} \end{array}$ $-\text{TBS} = -\text{SiMe}_2\text{-t-Bu}$ Также снимается щелочным и кис- лотным гидролизом.
Тетрабутил- диметил-си- лильная защита $\text{R-O-Si}(\text{Me})_2\text{CMe}_3$ (R-O-TBS/ R-O-TBDMS)	Самый распространённый способ постановки— защита в при- сутствии имидазола в качестве основания:  — имидазол	Защита устойчивее предыдущих: не снимается при окислении (по Джон- су или по Сверну), при взаимодей- ствии с $\text{Na/NH}_3$ , $\text{LiAlH}_4$ , DIBAL-H (гидрид диизобутилалюминия). Снимается либо в сильно кислой среде ( $\text{pH} \leq 2$ ), либо используя $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ . Кроме того, её можно удалить с по- мощью $\text{AlCl}_3$ , $\text{Zn/HCl}$ , $\text{TsOH}$ , $\text{H}_2/\text{Pt}$ .
Триизопро- пилсилильная защита $\text{R-O-Si}(\text{i-Pr})_3$ (R-O-TIPS)	Методы защиты аналогичны пере- численным выше.	В отличие от TBS, эту защиту нельзя снять с помощью гидрирования на палладиевом катализаторе. Осталь- ные способы как и трет.— бутилди- метил-силильную защиту.
	<i>Защита гидроксильной группы с образованием эфира</i>	
Ацетильная защита $\text{R-O-C(O)CH}_3$ (R-O-Ac) (пока остав- ляем так)	Наиболее распространённый спо- соб создание ацетильной защиты — взаимодействие спирта с уксусным ангидридом: $\text{R-OH} + \begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\    \\ \text{O} \end{array} \xrightarrow[\text{- AcOH}]{\text{Py}, 20^\circ\text{C}} \text{R-O-C(O)CH}_3$	Превращение спирта в ацетат защи- щает первый от окисления. Защита снимается действием безводного карбоната калия в метаноле: $\text{R-O-C(O)CH}_3 \xrightarrow[2. \text{H}_2\text{O}]{1. \text{K}_2\text{CO}_3\text{-MeOH}} \text{R-OH} + \text{CH}_3\text{COOMe}$

Пивалоильная защита $R-O-C(O)CMe_3$ $(R-O-Piv)$	Пивалоильная защита используется для стерически более доступных первичных спиртов: $R-OH + PivCl \xrightarrow{Py, 0-75^\circ C} ROPiv + HCl$	Снимается действием DIBAL-H: $ROpiv \xrightarrow[2. H_2O]{1. DIBAL-H} ROH + PivH$
Тетрагидропиранильная защита  $(R-O-THP)$	Тетрагидропиранильную защитную группу часто используют для защиты спиртов. Это связано с мягкими условиями её постановки и снятия. Вводится данная защита обычно взаимодействием спирта с дигидропираном в присутствии п-толуолсульфокислоты: $R-OH + \text{DHP} \xrightarrow[2. NaHCO_3]{1. TsOH, 20^\circ C} R-O-THP$ $TsOH = Me-C_6H_4-SO_3H$	Защитная группа устойчива при pH от 6 до 12 к действию различных оснований. Снимается при $pH < 4$ , в основном кислотным гидролизом.
Бензильная защита $R-O-CH_2Ph$ $(R-O-Bn)$	Постановку бензильной защиты обычно проводят в присутствии основания, например, $NaNH$ .	Снимается гидрированием в присутствии катализатора ( $Ni$ , $Pd$ , $Pt$ и др.) или с помощью $Na/NH_3$ .
п-Метоксибензильная защита $R-O-CH_2PhOMe$ $(R-O-PMB)$	Постановка проводится также, как и в случае бензильной защиты.	Снимается подобно бензильной защите и с помощью DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон). 
Метоксиметильная защита $R-O-CH_2OMe$ $(R-O-MOM)$	Метоксиметильная защита (MOM) обычно вводится следующим образом: $R-OH \xrightarrow[2. NaOH-H_2O-CH_2Cl_2]{1. MeOCH_2Cl} R-OMOM$	Защита устойчива к действию $LiAlH_4$ , $NaNH_4$ , $RLi$ , $RMgX$ , а также к гидролизу в щелочной и слабокислой средах. Снимается при взаимодействии с кислотами Льюиса ( $AlCl_3$ , $SnCl_4$ ) при $pH < 2$ , не выдерживает окисления по Джонсу.
	Защита карбоксильной группы	

<p>Бензильная защита</p> <p><math>R(CO)-O-CH_2Ph</math></p> <p><math>(R(CO)-O-Ph)</math></p> <p><i>Вп</i></p>	<p>Защитная группа вводится несколькими способами:</p> <p>1. Действием бензилхлорформата:</p> $R-\overset{O}{\parallel}C-OH + PhCH_2O-COCl \xrightarrow[CH_2Cl_2]{Et_3N} R-\overset{O}{\parallel}C-OCH_2Ph$ <p>2. Переэтерификация, катализируемая основанием:</p> $\begin{matrix} CO_2Et \\   \\ CO_2Et \end{matrix} + PhCH_2OH \xrightarrow[PhH]{EtONa} \begin{matrix} CO_2Et \\   \\ CO_2Bn \end{matrix}$	<p>Защита устойчива к действию водных растворов в диапазоне <math>1 &lt; pH &lt; 10</math>; к <math>B_2H_6</math>, <math>NaBH_4</math>, <math>R_2CuLi</math>. Снимается при взаимодействии <math>LiAlH_4</math>, DIBAL-H; чаще — гидрогенолизом (<math>H_2 + Pd/C</math>, <math>t^\circ</math>).</p>
<p>1,3-Диоксолановая защита</p>  <p>1,3-Диоксановая защита</p>  <p>1,3-Дитиолановая защита</p>  <p>1,3-Дитиановая защита</p> 	<p>Постановка данных защитных групп обычно осуществляется в кислой среде (TsOH создает кислую среду):</p> $CH_3CO + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow[бензол]{TsOH} CH_3C(OCH_2CH_2)_2$ <p>Также введение защиты может осуществляться следующим образом:</p> $CH_3CO + HSCH_2CH_2SCH_3 \xrightarrow[CH_2Cl_2]{BF_3 \cdot Et_2O} CH_3C(SCH_2CH_2SCH_3)_2$	<p>Данный тип защит устойчив к действию щелочной и нейтральной сред.</p> <p>При этом в сильно кислых средах (при <math>pH=1</math>), а также при действии <math>H_2/Ra-Ni</math>, <math>H_2/Pd</math>, <math>H_2/Pt</math>, <math>AlCl_3</math>, <math>SeO_2</math>, <math>CrO_3</math> (<math>pH=1</math>); иногда — <math>B_2H_6</math>, происходит снятие защиты.</p>
<p>Бензилокарбонильная защита</p>  <p><math>(R-NH-Cbz)</math></p>	<p>Введение защитной группы проводят в присутствии основания:</p> $RNH_2 + Cbz-Cl \xrightarrow[H_2O - MeOH]{K_2CO_3} Cbz-NHR + HCl$	<p>Удаляется защита обычно каталитическим гидрогенолизом.</p>

<p>Третбути- локсикар- бо-нильная защита</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>(R-NH-Boc)</p>	<p>Данная защита наиболее распро- странена в случае аминогрупп. Постановка её осуществля- ется следующим образом:</p> $\text{RNH}_2 + \text{Boc}_2\text{O} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{NaOH}} \text{R-NHBoc}$	<p>Защитная группа устойчива в диапа- зоне pH 4–12, а также к действию <math>\text{NaBH}_4</math>, <math>\text{LiAlH}_4</math>, DIBAL-H. Снимается при pH &lt; 1, при дей- ствии RLi, RMg; при окислении по Джонсу; под действием <math>\text{CF}_3\text{COOH}</math> и <math>\text{HCOOH}</math>.</p>
---	--	--

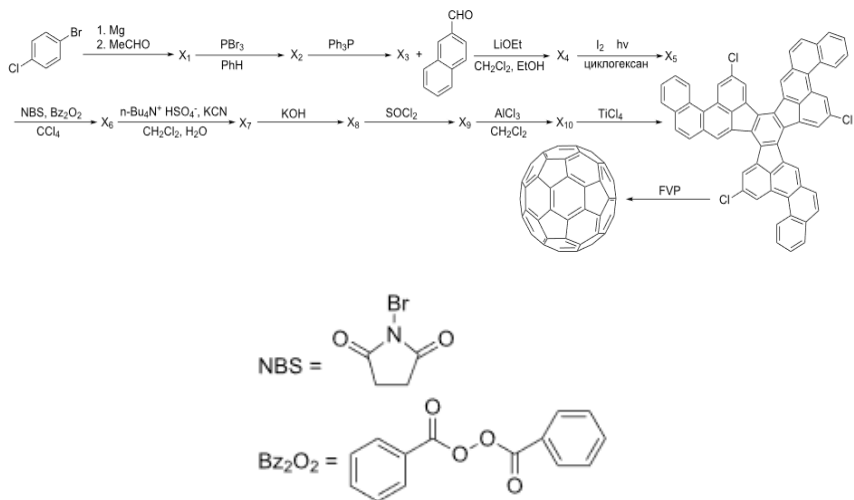
# Задачи

## 1.

### Молекула «футбольный мяч»

Углерод среди других элементов — чемпион по количеству аллотропных модификаций, семейство которых, наряду с такими хорошо известными аллотропами как графит, алмаз, карбин, пополнилось графеном, углеродными нанотрубками, графаном. Одной из наиболее интересных аллотропных модификаций углерода является фуллерен. Фуллерены бывают разными, но самым симметричным, а потому и самым стабильным и распространённым является фуллерен— $C_{60}$ . Его еще называют «букибол», или футболе. Разнообразие химических и физических свойств вызывает огромный интерес к фуллерену  $C_{60}$ .

Ниже представлена схема синтеза этой удивительной молекулы.



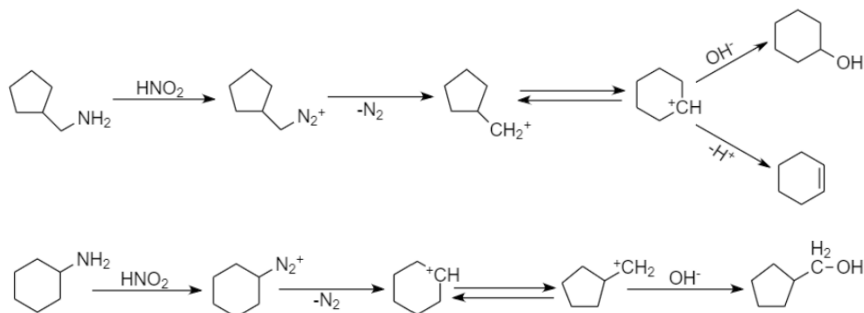
При фторировании букибола при  $70^\circ\text{C}$  образуется соединение  $X_{11}$  с массовой долей фтора — 58,76 %. При реакции с соединением  $\text{ICl}$  образуется вещество  $X_{12}$  с массовой долей галогена равной 22,8 %. При взаимодействии  $C_{60}$  с кислородом образуется соединение  $X_{13}$  с массовой долей углерода 4,255 %.

1. Напишите структурные формулы соединений  $X_1$ — $X_{10}$ ;
2. По какому механизму осуществляется превращение из соединения  $X_5$  в соединение  $X_6$ ?
3. Определите брутто формулы соединений  $X_{11}$ — $X_{13}$ .

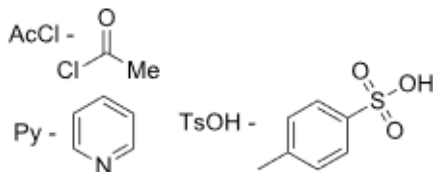
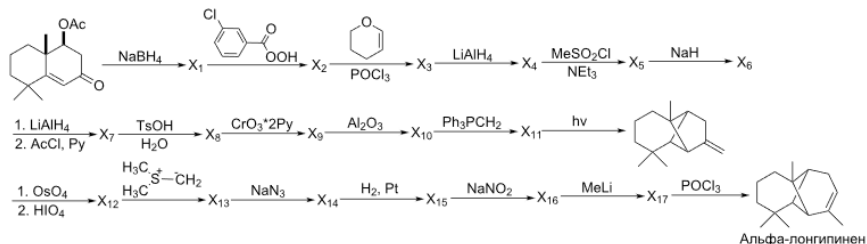
## 2.

### Перегруппировка Демьянова

*Перегруппировка Демьянова* — перегруппировка, в результате которой происходит расширение или сужение алифатических циклических соединений на один атом углерода при дезаминировании первичных аминов азотистой кислотой. Механизм этой перегруппировки может быть представлен следующей схемой:

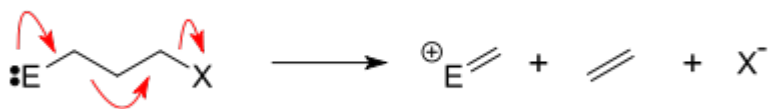


Ниже — схема синтеза органического соединения альфа-лонгипинена, одной из ключевых стадий которого является именно эта перегруппировка.



*Полезные подсказки:*

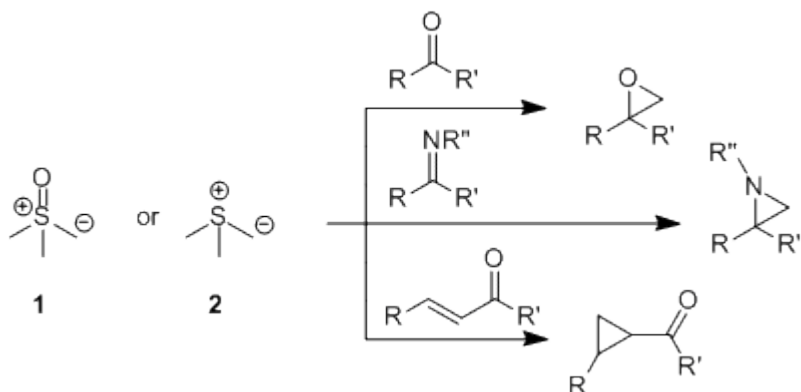
— Превращение соединения  $X_5$  в  $X_6$  — *фрагментация Гроба*, которая в общем виде может быть представлена следующей схемой:



- Массовая доля углерода в соединении  $\text{X}_6$  равна 73,47%;
- Превращение соединения  $\text{X}_{12}$  в  $\text{X}_{13}$  — реакция Кори–Чайковского.

*Примечание:*

В 1962 году Кори и Чайковский предложили использовать илиды серы на основе диметилсульфоксида (1) и диметилсульфида (2) в качестве реагентов для переноса метиленового фрагмента.



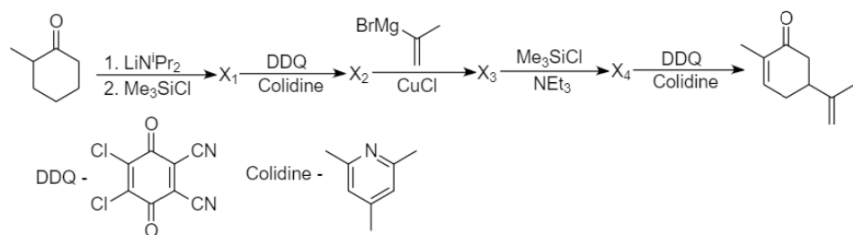
1. Расшифруйте соединения  $\text{X}_1$ — $\text{X}_{17}$ ;
2. Какую среду имеет *n*-толуолсульфокислота?

### 3.

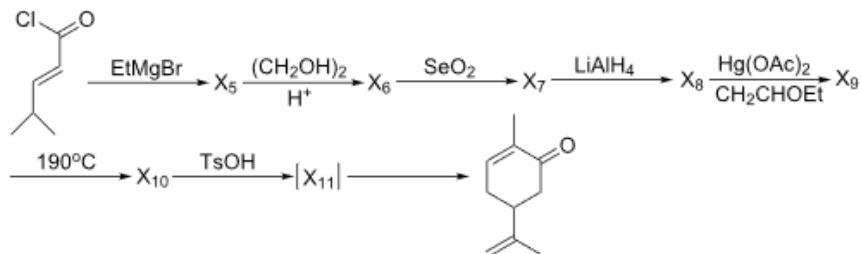
#### Природный и пахнущий

Карвон (*n*-мента-6,8(9)-диен-2-он) — природное вещество из семейства терпеноидов. Он обнаружен в масле семян укропа (40–60%), в масле кожуры апельсина и мандарина. Карвон существует в двух изомерных формах, причём его энантиомеры пахнут по-разному:  $S_{(+)}$  — карвон имеет запах семян тмина и укропа, а его зеркальный изомер,  $R_{(-)}$  — карвон пахнет колосовой мятой и используется в качестве ароматизатора и освежителя воздуха.

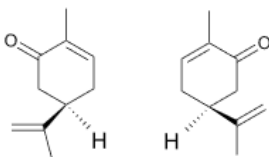
Это природное вещество было синтезировано Флемингом, Вигом и другими учёными. Ниже представлен синтез **карвона** по Яну Флемингу:



Синтез по Вигу:



1. Расшифруйте соединения  $X_1$ — $X_{11}$ ;
2. Определите, какой из двух оптических изомеров, представленных ниже, является *S*-изомером карбона, а какой—*R*?  
Свою позицию аргументируйте.



3. Какую функцию выполняет хлорид меди (I) в реакции превращения соединения  $X_2$  в соединение  $X_3$ ?

4.

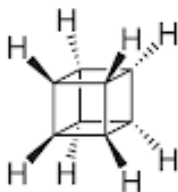
### Платоново тело

*Платоновы тела*—фигуры, которые знакомы человечеству с древности. Именем Древнегреческого ученого Платона названа группа из пяти геометрических тел—правильных многогранников: тетраэдр, октаэдр, куб, додекаэдр, икосаэдр. Платоновы тела соотносили с разными стихиями:

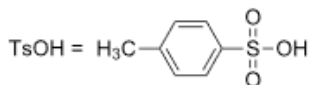
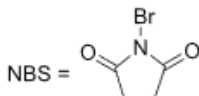
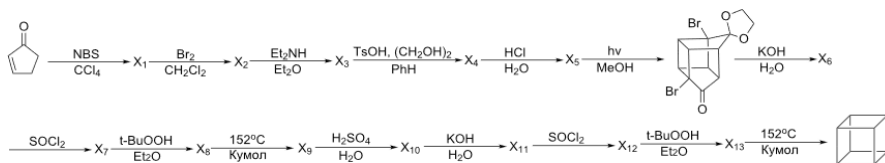
*огонь*—с тетраэдром;  
*вода*—с икосаэдром;  
*воздух*—с октаэдром.  
*земля*—куб



Одним из платоновых тел является куб. Ниже представлен синтез химического соединения *кубана*, структура которого напоминает это платоново тело:



Впервые кубан был получен в 1964 г. профессором университета в Чикаго Ф. Итоном. Этот каркасный углеводород имеет наивысшую среди всех углеводородов плотность.



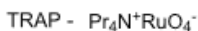
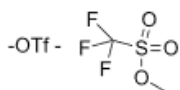
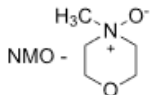
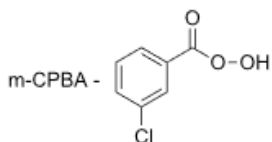
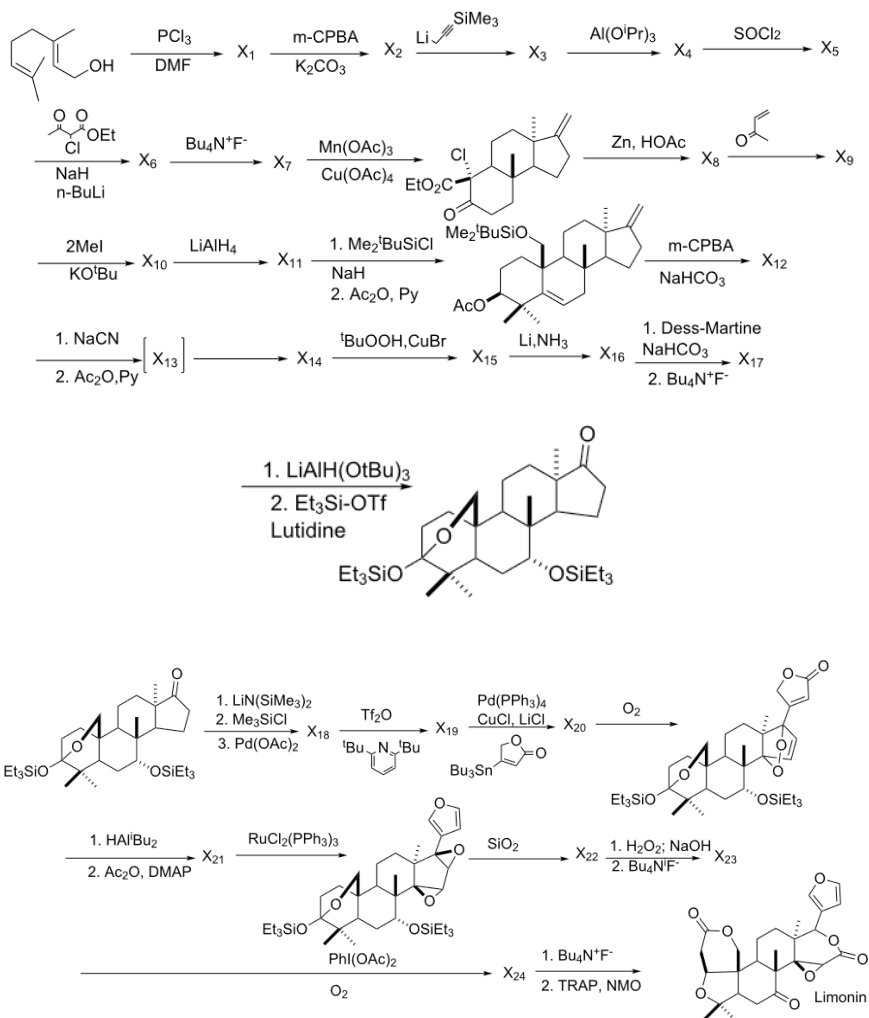
1. Напишите структурные формулы соединений  $X_1—X_{13}$ ;
2. Предложите механизм стадии получения соединения  $X_6$ ;
3. Какие ещё соединения можно использовать вместо тионилхлорида ( $\text{SOCl}_2$ )?

## 5.

### Полезный и приятный

**Лимонин**—горькое белое кристаллическое вещество, которое содержится в цитрусовых и других растениях. Он также известен как лимононат-лактон с D—кольцом и ди-дельта-лактон лимонной кислоты. **Лимонин** полезен для человека, так как обладает противовирусными свойствами.

Ниже представлена схема синтеза **лимонина**:



*Полезные подсказки:*

1. При превращении соединения  $X_1$  в  $X_2$  затрагивается только одна кратная связь;
2. В стадии получения соединения  $X_{22}$  принимает участие только один из двух реакционных центров;
3. Получение вещества  $X_{23}$  из  $X_{22}$  — реакция Байера-Виллигера — окисление кетонов и альдегидов под действием пероксида водорода или органических надкислот с образованием сложных эфиров, лактонов или карбоновых кислот:

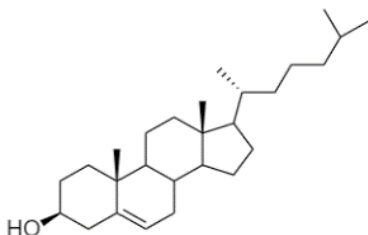


1. Предложите структурные формулы веществ  $X_1$ - $X_{24}$ ;
2. Почему реакцию превращения соединения  $X_{10}$  в  $X_{11}$  следует проводить в безводной среде?

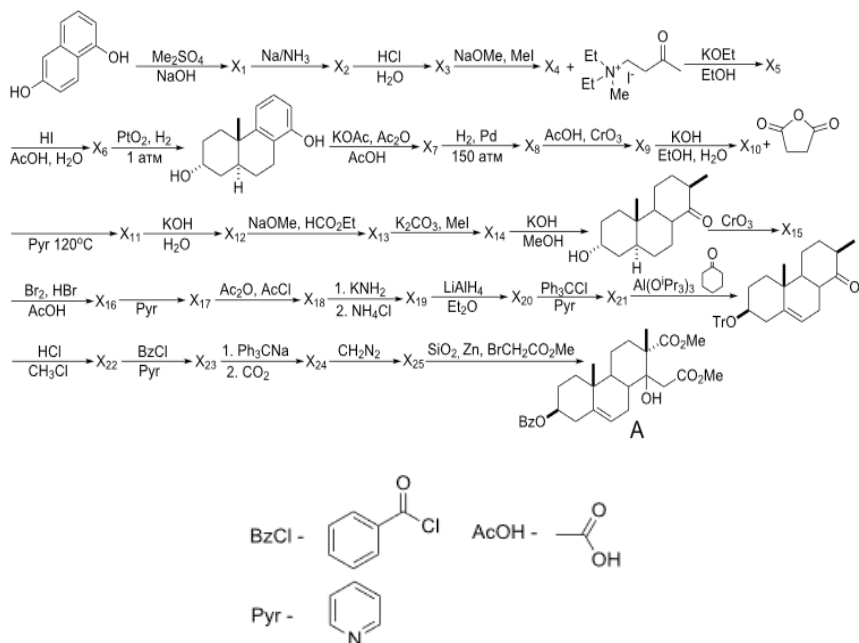
## 6.

### Холестерин

**Холестерин** — органическое соединение, природный полициклический спирт, содержащийся в клеточных мембранах всех животных, в том числе человека. Холестерин открывает цепь биосинтеза стероидных половых гормонов и кортикостероидов, служит основой для образования желчных кислот и витаминов группы D, участвует в регулировании проницаемости клеток и предохраняет эритроциты крови от действия гемолитических ядов.

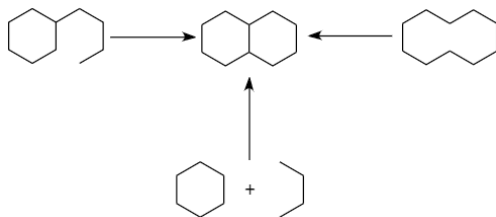


Ниже представлена схема синтеза промежуточного соединения А в синтезе холестерина, который был осуществлён в 1951 году Робертом Вудвордом.



*Полезные подсказки:*

— Стадия получения соединения  $\text{X}_5$  — *аннелирование по Робинсону*;  
 Аннелирование (лат. *anellus* — «колечко») — разновидность циклизации;  
 аннелирова



Аннелирование по Робинсону — достраивание карбо- или гетероцикла к имеющейся циклической системе.

— Стадия получения соединения  $\text{X}_9$  — *окисление по Джонсу*;  
 Реактив Джонса — раствор оксида хрома(VI) в разбавленной серной кислоте и ацетоне.

— Стадия получения соединения  $\text{X}_{13}$  — *конденсация Кляйзена*.  
 Конденсация Кляйзена — химическая реакция присоединения-фрагментации, в которой принимают участие карбонильная (сложные эфиры) и ак-

тивированная метиленовая группы (сложные эфиры, кетоны, альдегиды, нитрилы).

— Стадия превращения соединения  $X_{21}$  — окисление спирта.

1. Что представляют собой соединения  $X_1$ — $X_{25}$ ?

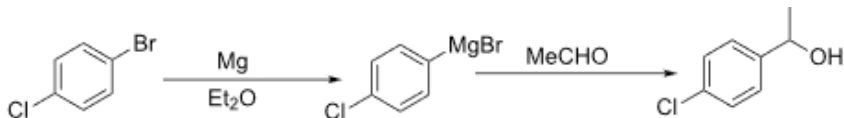
2. Предложите механизм реакции синтеза соединения  $X_5$ .

## Решения

### 1.

#### Молекула «футбольный мяч»

На первой стадии сначала образуется реактив Гриньяра (реакция проводится в сухом в диэтиловом эфире), который потом реагирует с альдегидом с образованием вторичного спирта:



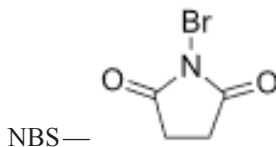
$\text{X}_1$

Чтобы правильно определить структуру соединения, надо понять, по какому из галогенов (хлор или бром) идёт образование реактива Гриньяра:

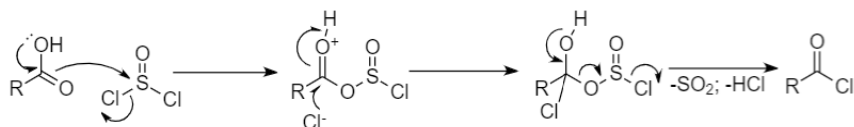
Следует помнить, что предпочтение при образовании реактива Гриньяра, отдается бром.

Следующая стадия — бромирование спирта с получением вещества  $\text{X}_2$ . Дальше происходит образование реактива Виттига (илида фосфора), который затем взаимодействует с альдегидом, представленном в самом синтезе, с образованием вещества  $\text{X}_4$  (реакция Виттига). Затем происходит замыкание цикла (это — радикальный процесс) с образованием соединения  $\text{X}_5$ , который под действием реагента NBS превращается в вещество  $\text{X}_6$ .

NBS — бромлирующий агент, N-бромсукцинимид. Он бромрует в аллильное положение (реакция проходит по радикальному механизму).



Далее идёт нуклеофильная замена брома на нитрильную группу с образованием вещества  $\text{X}_7$ , которое подвергается щелочному гидролизу с образованием  $\text{X}_8$ . Следующая стадия — хлорирование кислоты с образованием соответствующего хлорангидрида. Для этого обычно используют  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $(\text{COCl})_2$ . Механизм образования хлорангидрида с помощью тионилхлорида является следующим:



Вещество  $X_{10}$  образуется по реакции Фриделя-Крафтса.

Соединения  $X_{11}$ — $X_{13}$  можно найти, используя массовые доли элементов.

Так, если в соединении  $X_{11}$   $w(F) = 58,76\%$ , то  $w(C) = 100\% - 58,76\% = 41,24\%$ .

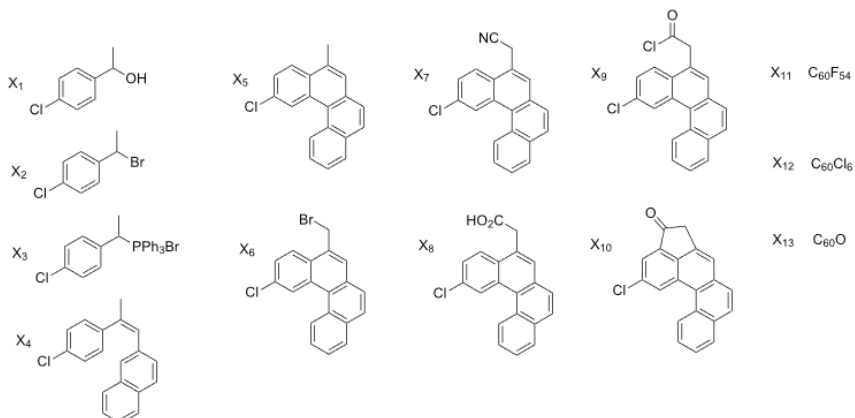
Тогда  $M(C_{60}F_x) = (12 \cdot 60) : 0,4124 = 1746 \text{ г/моль} \Rightarrow x = (1746 - 60 \cdot 12) : 19 = 54 \Rightarrow$  Отсюда следует, что вещество  $X_{11}$  —  $C_{60}F_{54}$ .

Аналогично находим соединения  $X_{12}$  и  $X_{13}$ . Для  $X_{12}$  массовая доля дана для хлора. Это нетрудно понять, если провести расчёты для йода:

$w(C) = 100\% - 22,8\% = 77,2\%$  Тогда  $M(\text{йода в } X_{12}) = (12 \text{ г/моль} \cdot 60) : 0,772 - 12 \text{ г/моль} \cdot 60 = 212,6 \text{ г/моль}$ .

Молярная масса йода равна 127 г/моль. Нельзя подобрать целое число атомов йода, чтобы молярная масса данного элемента была равна 212,6 г/моль.

Ниже представлен список всех соединений, о которых говорилось в задаче:

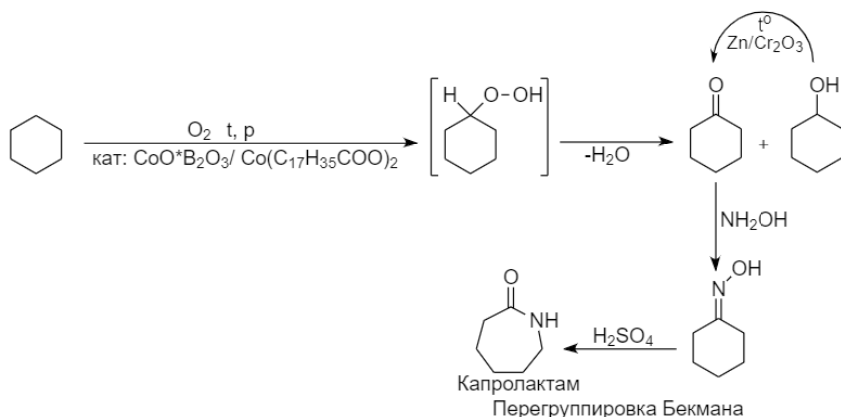


Интересно, что:

— Ацetalдегид образуется в организме человека в печени при окислении этанола, поступающего во время принятия спиртных напитков. Позже он превращается в безопасную для нас уксусную кислоту. Ацetalдегид связывает ферменты в организме человека, образуя аддукты, которые приводят к заболеваниям органов;

— Некоторые соединения фуллерена являются сверхпроводниками, другие ведут себя как металлические проводники или полупроводники.  $K_3C_{60}$  — металлический проводник — становится сверхпроводником при температуре ниже 18 К.  $Rb_3C_{60}$  проявляет сверхпроводимость при 30 К. Такие комплексы известны и для лантана. Они образуются при лазерном испарении стержня, состоящего из смеси графита и оксида лантана в токе аргона при 1200 °С. Производные фуллерена являются эффективными средствами при лечении вируса иммунодефицита человека. Например, синтезировано производное фуллерена, которое блокирует активный центр ВИЧ-протеазы, без которой не образуется новая вирусная частица;

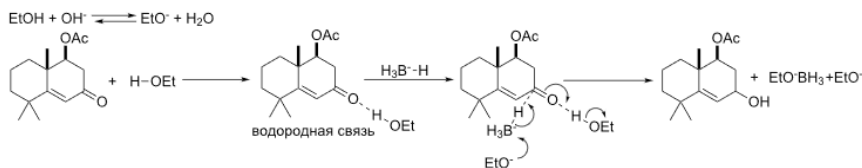
— Циклогексан, использующийся в синтезе в качестве растворителя, в основном применяется для получения полимера капролактама (используется для получения полиамидных пластмасс и волокон). Данный процесс можно представить следующим образом:



## 2.

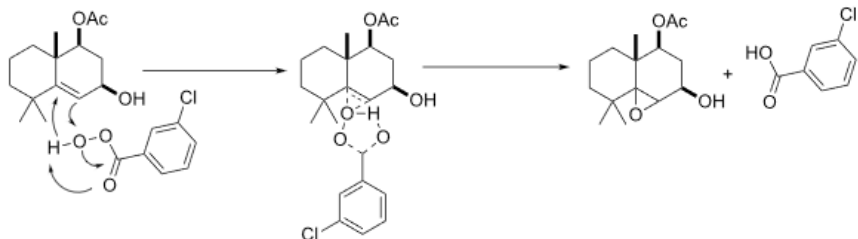
### Пере́группировка Де́мьянова

Первая стадия синтеза — восстановление кетона боргидридом натрия до вторичного спирта. Особо интересен механизм восстановления, так как данная реакция протекает в условиях нуклеофильного катализа:



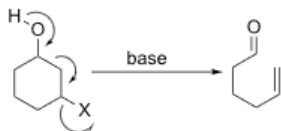


Дальше происходит *реакция Прилежаева*, протекающая с образованием эпоксида с помощью *m*-CPBA (мета-хлорнадбензойной кислоты).

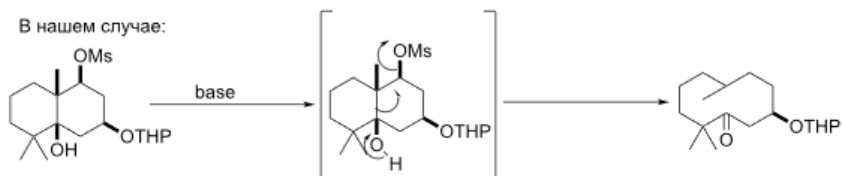


Затем вводится защитная группа на гидроксильную группу с образованием соединения  $X_3$ . На следующей стадии происходит раскрытие эпоксида с образованием третичного спирта (так как более устойчивый) и снятие ацетильной защиты.

Далее происходит образование хорошей уходящей мезильной группы ( $-\text{OMs}$  или  $-\text{SO}_2\text{Me}$ ), и на следующей стадии происходит *фрагментация Гроба*. Её механизм можно представить так:



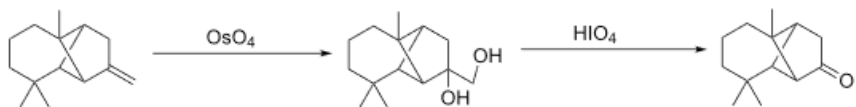
X - хорошо уходящая группа (это могут быть галогены, например)



На следующем этапе происходит восстановление кетона до спирта, а затем введение ацетильной защиты. Далее снимается тетрагидропиранильная защита с образованием соединения  $X_8$ .

Данная реакция происходит в кислой среде, чему способствует *n*-толуолсульфоновая кислота ( $\text{TsOH}$ ). Спирт, образовавшийся при снятии защиты, окисляется оксидом хрома (VI) в пиридине. Затем происходит образование двойной связи.

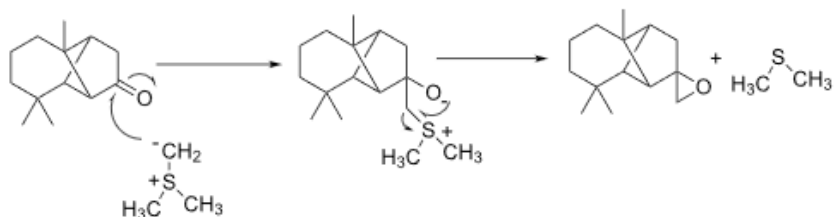
Далее — *реакция Виттига* с образованием соединения  $X_{11}$ . Получение соединения  $X_{12}$  осуществляется с помощью оксида  $\text{OsO}_4$  и йодной кислоты  $\text{HIO}_4$ . При этом вначале образуется диол, который далее и подвергается окислению йодной кислотой.



**X<sub>12</sub>**

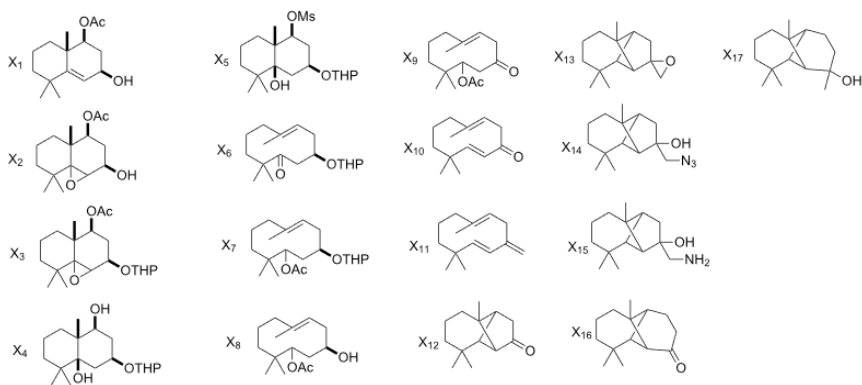
Следующая стадия — реакция *Кори–Чайковского*, на которой образуется эпексид при взаимодействии кетона (также может происходить образование циклопропана) с  $\text{Me}_2\text{S}^+\text{CH}_2^-$ .

Механизм данной реакции можно представить следующей схемой:



Затем происходит раскрытие цикла с образованием вещества **X<sub>14</sub>**, восстановление которого приводит к первичному амину (для *перегруппировки Демьянова* необходим именно первичный амин). Следующая стадия — *перегруппировка Демьянова*, протекающая с образованием кетона. Образование соединения **X<sub>16</sub>** нетрудно понять, воспользовавшись схемой, представленной в начале задачи. Дальше — обычное метилирование с образованием третичного спирта.

Ниже представленные структурные формулы соединений, упомянутых в задаче:

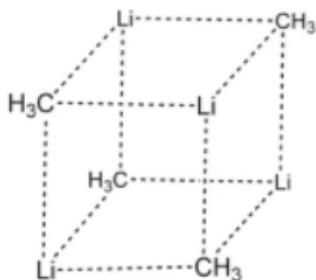


Интересно, что:

— Высший оксид осмия, использующийся в синтезе, применяется не только как окислитель в органической химии, но и как краситель в микроскопии. Интересно, что данное соединение является очень токсичным и летучим;

— Пиридин используют в синтезе лекарственных веществ, инсектицидов, красителей. Он также используется в аналитической химии и обладает общетоксическим действием;

— Метиллитий, широко используемый в органическом синтезе, в кристалле имеет тетрамерную форму, представляющую искажённый куб:

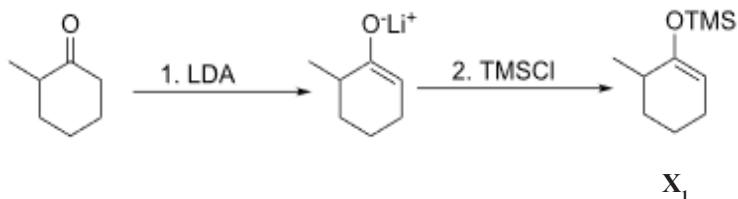


### 3.

#### Природный и пахнущий

На первой стадии синтеза под действием основания происходит образование енолята лития, а затем — введение триметилсилильной защиты (TMS-).

Казалось бы, возникает не совсем понятная ситуация: от какого углеродного атома отщепляется атом водорода с образованием двойной связи: от вторичного или третичного углеродного атома? Дело в том, что основание в данном превращении — LDA ( $\text{LiN}^i\text{Pr}_2$ ), который является объёмной молекулой. Это, в свою очередь, приводит к тому, что атом водорода отщепляется от вторичного атома углерода вследствие стерических затруднений:



Дальше происходит реакция с DDQ (2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон), в ходе которой снимается силильная защита с образованием соединения с системой сопряженных двойных связей.

Затем присоединяется реактив Гриньяра.

Но по какому положению пойдет атака: по карбонильной группе или двойной C=C связи?

Используется хлорид меди(I). По теории Пирсона жестких и мягких кислот и оснований медь, являясь мягкой кислотой, реагирует с мягким основанием. Атом углерода при двойной связи — мягкое основание, поэтому атака пойдет по положению 1,4 с образованием соединения  $X_3$ :

С теорией Пирсона можно ознакомиться, перейдя по следующему QR-коду:

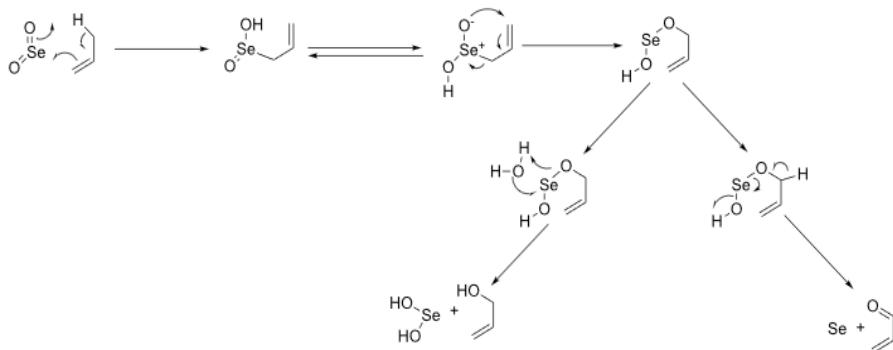


<https://clck.ru/ejah2>

Очередная стадия — опять же образование енолята с последующей защитой. Только на этот раз используется менее объемное основание ( $NEt_3$ ), поэтому и двойная связь окажется у третичного атома углерода. Дальнейший этап (аналогичен превращению соединения  $X_1$  в  $X_2$ ) — образование карвона.

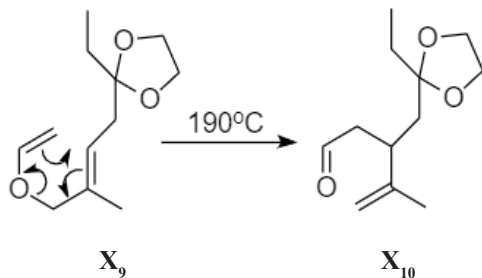
Первая стадия второго синтеза — взаимодействие хлорангидрида с реактивом Гриньяра с образованием вещества  $X_5$ . Затем на карбонильную группу ставится 1,3-диоксолановая защита в кислой среде с миграцией двойной связи.

Следующая стадия — реакция Райли (окисление диоксидом селена органических соединений, содержащих активированную метиленовую группу). В этом случае может образоваться как аллиловый спирт, так и карбонильная группа:



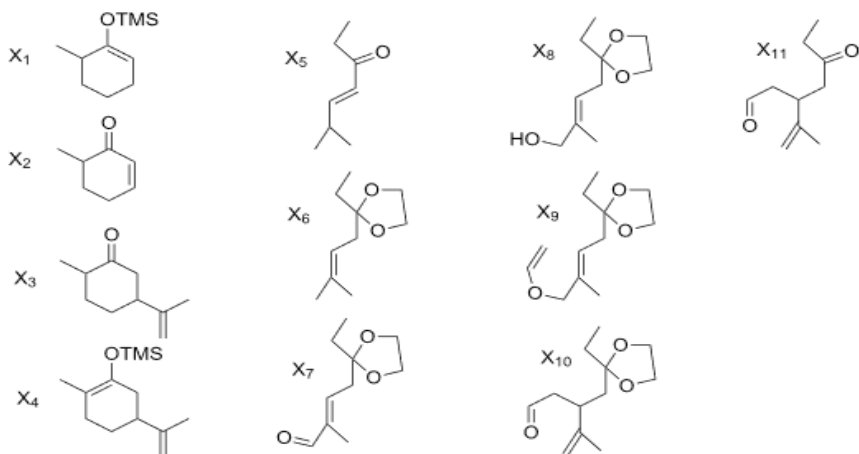
На следующей стадии происходит восстановление, поэтому логично предположить, что реакция идёт с образованием альдегида ( $X_7$ ), который и восстанавливается  $LiAlH_4$  до аллилового спирта ( $X_8$ ). Затем присоеди-

ется  $\text{CH}_2\text{CHOEt}$  с образованием вещества  $\text{X}_9$ . При нагревании происходит перегруппировка Кляйзена:

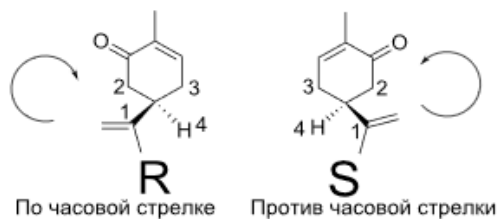


Далее под действием  $\text{TsOH}$  защита снимается и образуется вещество  $\text{X}_{11}$ , которое затем превращается в карвон (аналогия альдольно-кетоновой конденсации).

Ниже представлены структурные формулы соединений, упомянутых в задаче:



Согласно номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога определяем, что изомер карвона  $R$ —слева, а изомер  $S$ —справа:



*С номенклатурой Кана-Ингольда-Прелога можно ознакомиться, перейдя по следующему QR-коду:*



<https://clck.ru/ejaDn>



Интересно, что:

— Карвон широко используется в пищевой промышленности, так  $R_{(-)}$ -карвон применяют в качестве ароматизатора в жевательной резинке Wrigley's Spearmint Gum. Эфирные масла, содержащие карвон, используют в ароматерапии.

— Этиленгликоль является компонентом автомобильных антифризов, используется как теплоноситель. Данное соединение также востребовано в производстве полимеров: целлофана, полиуретанов и полиэтилентерефталата (пластика ПЭТ-бутылок).

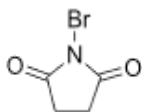
— Триэтиламин является катализатором при образовании каучуков, эпоксидных смол, находит применение в качестве ракетного топлива в смеси с ксилидином. Его используют в производстве красок, лекарств и минеральных удобрений.

— Тетрахлорметан используется для получения фреонов. С 1930-х годов данное соединение применялось в качестве наполнителя ручных и стационарных огнетушителей для военной, авиационной и другой техники. Ранее тетрахлорметан также применялся в качестве хладагента, но позже был запрещён.

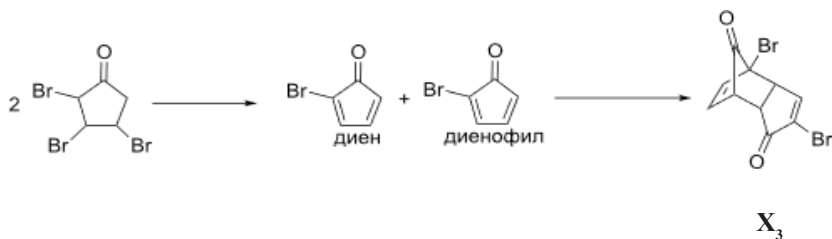
#### 4.

#### Платоново тело

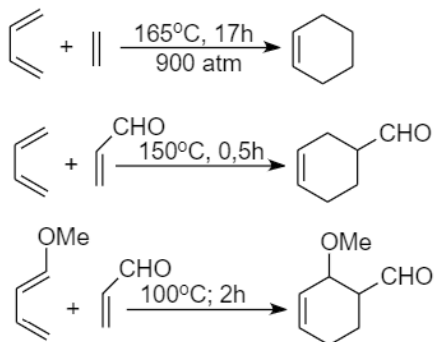
На первой стадии происходит радикальное бромирование в аллильное положение с использованием N-бромсукцинимид:



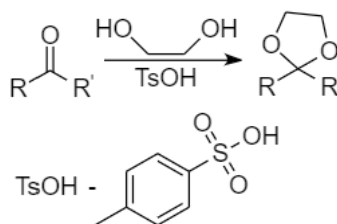
Далее—обычное бромирование двойной связи с образованием вещества  $X_2$ . Следующая стадия—реакция Дильса-Альдера. При помощи основания диэтиламина происходит дегидрогалогенирование с образованием диена, после чего одна молекула диена выступает, собственно, как диен, а другая—как диенофил:



*Примечание:* За открытие одноимённой реакции Отто Дильс и Курт Альдер были удостоены Нобелевской премии по химии в 1950 году. Данное превращение послужило прорывом в развитии науки, ведь с помощью данной реакции из довольно простых можно было синтезировать сложные в достаточно мягких условиях. Любопытно, что реакция идёт быстрее, если диен содержит электронодонорную группу ( $CH_3-$ ;  $CH_3O-$ ), а диенофил—электроноакцепторную ( $CHO-$ ;  $CO_2H-$ ). Сравните:

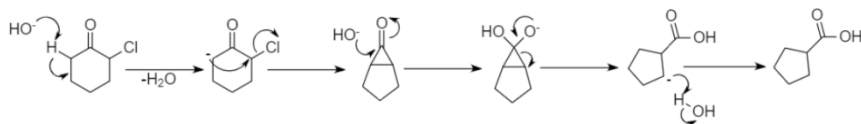


Далее—ацетильная защита карбонильной группы в кислой среде с применением *p*-толуолсульфокислоты (TsOH):



Следующая стадия—снятие ацетильной защиты в кислой среде. При этом снимается лишь одна защитная группа. Это можно понять по представленной в синтезе промежуточной структуре. Затем при облучении происходит изомеризация, приводящая к промежуточному продукту.

Но самое интересное дальше: перегруппировка Фаворского, приводящая к образованию соединения  $\text{X}_6$ . Механизм перегруппировки может быть представлен следующей схемой:



Далее—образование хлорангида кислоты  $\text{X}_7$  с применением тионилхлорида.

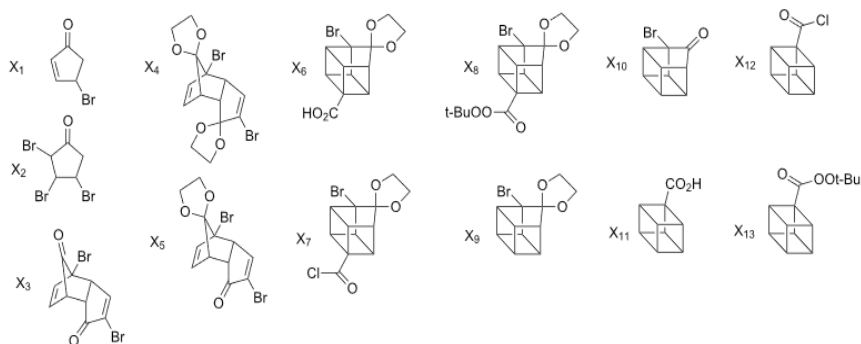
Отметим:  $\text{SOCl}_2$ —лучший хлорирующий агент, поскольку в этой реакции помимо органического продукта только газы  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$ , не загрязняющие целевой продукт. При других вариантах синтеза хлорангида (например, с помощью  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{COCl}_2$ ) реакция сопровождается образованием нелетучих неорганических продуктов (так, при использовании для этой цели  $\text{PCl}_5$  наряду с  $\text{HCl}$  образуется и  $\text{POCl}_3$ ) либо сам реагент (фосген) может являться довольно токсичным соединением.

Дальше группа  $-\text{C}(\text{O})\text{Cl}$  превращается в  $-\text{C}(\text{O})\text{Oot-Bu}$ , которая потом убирается с образованием соединения  $\text{X}_9$ .

Затем кислым гидролизом удаляется следующая защита, и наконец, стадии, которые ранее уже разбирали:

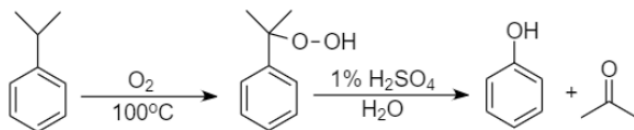
- Перегруппировка Фаворского с образованием  $\text{X}_{11}$ ;
- Взаимодействие с  $\text{SOCl}_2$  и образование вещества  $\text{X}_{12}$ .
- Формирование группы  $-\text{C}(\text{O})\text{Oot-Bu}$ , а затем её снятие с получением кубана.





Интересно, что:

— Основная часть кумола используется в органическом синтезе при получении фенола и ацетона. Данный способ является промышленным:



Изопропилбензол также используется как высокооктановая добавка к моторному топливу.

— Производные кубана, например, октанитрокубан, представляют собой плотные высокоэффективные взрывчатые вещества.

— Диэтиловый эфир используется в хирургической практике для ингаляционного наркоза, в качестве лекарственного средства общего анестезирующего действия. Данное соединение также применяется не только как компонент для хладагентов, теплоноситель, но и как компонент топлива в авиамодельных компрессионных двигателях.

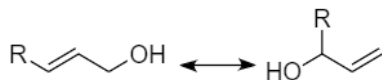
## 5.

### Полезный и приятный

На первой стадии происходит хлорирование спирта с образованием соединения  $X_1$ . Затем происходит эпексидирование двойной связи мета-хлорнадбензойной кислотой (m-CPBA). Выбирается та двойная связь, которая является менее затруднённой.

При добавлении к полученному веществу  $X_2$  литийорганического соединения образуется вещество  $X_3$ . На следующей стадии под действием основания  $Al(O^iPr)_3$  раскрывается эпексид с образованием аллилового спирта, который далее хлорируется с образованием вещества  $X_5$ .

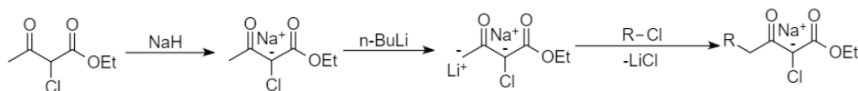
Напомним, что для аллилового спирта существуют две резонансные структуры:



Проанализировав промежуточную структуру в этом синтезе, можно заключить, что происходит «смена» резонансной структуры.

На следующей стадии происходит образование аниона под действием двух оснований ( $\text{NaH}$  и  $n\text{-BuLi}$ ). Сначала атом водорода отнимается от углерода, на котором сосредоточено меньше всего электронной плотности. Данный атом находится между сложноэфирной группой, карбонильной группой и хлором. Почему именно так? Ответ прост. Перечисленные выше функциональные группы являются акцепторами, то есть стягивают на себя электронную плотность.

Под действием следующего основания атом водорода отщепляется от первичного атома углерода, на котором также сосредоточено мало электронной плотности вследствие стягивания её карбонильной группой. Соединение  $\text{X}_5$  в условиях кинетического контроля присоединяется к более стерически доступному атому углерода с образованием соединения  $\text{X}_6$ . В общем виде данное превращение можно представить следующим образом:



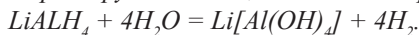
Далее снимается силильная защиты.

На стадии образования соединения  $\text{X}_8$  хлор замещается на водород.

Затем происходит аннелирование по Робинсону с образованием вещества  $\text{X}_9$ . Следующая стадия синтеза — метилирование двумя эквивалентами метилйодида.

Положение, по которому оно происходит, можно понять на основании промежуточно образующегося соединения. На стадии превращения вещества  $\text{X}_{10}$  в  $\text{X}_{11}$  происходит восстановление сложноэфирной группы и кетона до спирта под действием алюмогидрида лития.

*Эту реакцию следует проводить в безводной среде, так как данное соединение очень бурно реагирует с водой, что может привести к взрыву:*

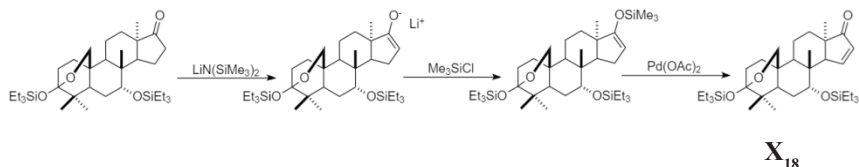


Затем происходит раскрытие эпоксида с образованием неустойчивого соединения  $\text{X}_{13}$ , которое далее превращается в соединение  $\text{X}_{14}$ . На следующей стадии под действием  $t\text{BuOOH}$  образуется  $\alpha, \beta$ -ненасыщенное карбо-

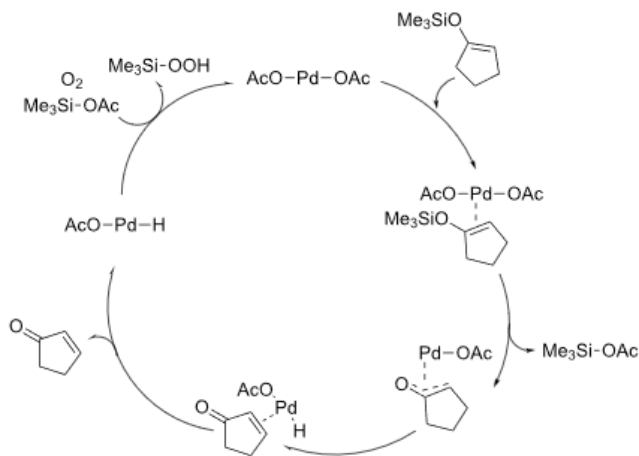
нильное соединение (кетон). Далее происходит восстановление двойной связи  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенного карбонильного соединения, образовавшегося на предыдущей стадии, с образованием вещества  $X_{16}$ .

На стадии образования соединения  $X_{17}$  из вещества  $X_{16}$  сначала происходит окисление спирта, а затем снимается силильная защита с образованием простого эфира.

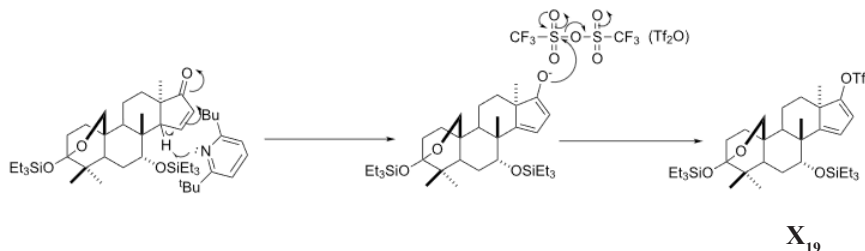
На стадии получения соединения  $X_{18}$  происходит образование енола, а затем его окисление (окисление Саугэса-Ито):



Механизм окисления Саугэса-Ито (Saegusa-Ito Oxidation) представлен следующей схемой:



Затем опять образуется енол со смещением двойной связи и образование трифторсульфоната ( $-OTf$ ) с получением соединения  $X_{19}$ :



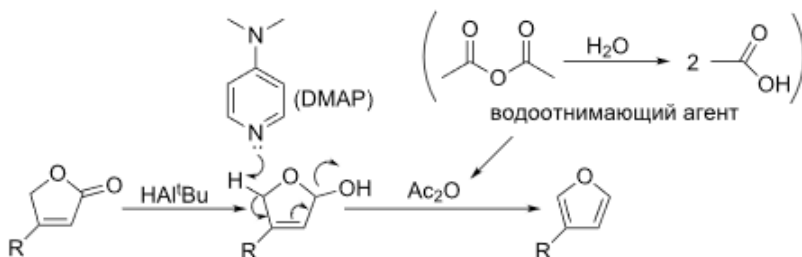
Превращение из  $X_{19}$  в  $X_{20}$  — реакция *Стилле*.

Примечание:

*Реакция Стилле* — один из вариантов реакции кросс-сочетания, в которой взаимодействие арил-, алкенил-, алкинил- и алкилстанныанов с арил- или алкенилгалогенидами, катализируемое различными комплексами палладия, приводит к обмену уходящей группы.

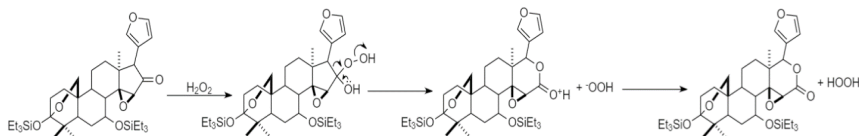


На стадии образования  $X_{21}$  происходит сначала восстановление кетона до спирта, а затем дегидратация:



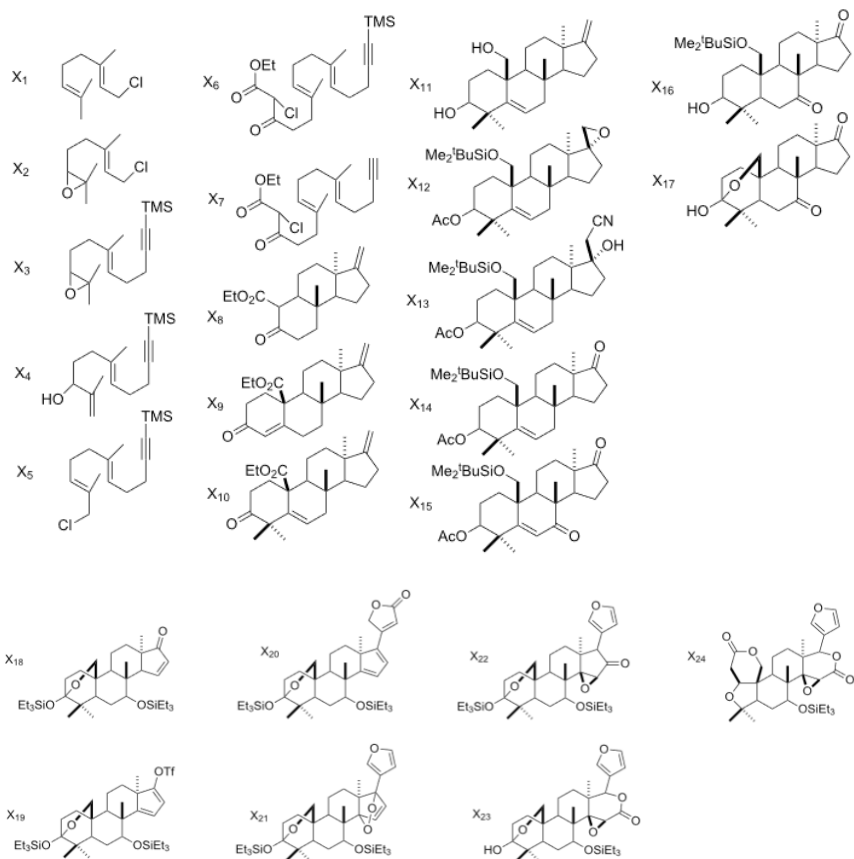
На стадии получения соединения  $X_{22}$  эпексид превращается в кетон. Какой из двух эпексидов претерпевает данное превращение, можно понять по целевому (конечному) соединению. Далее происходит *реакция Байера-Виллигера* и снятие одной из силильных защит соединением со фтором (какая из защит снимается также можно понять по конечному веществу в цепочке синтеза).

Механизм *реакции Байера-Виллигера* выглядит следующим образом:



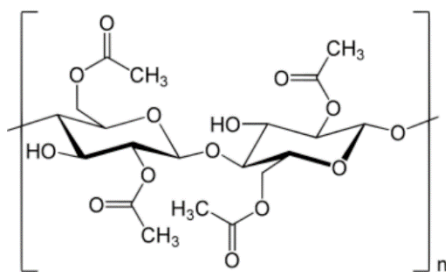
Этот же прием применим к соединению  $X_{24}$  (на последней стадии сначала снимается силильная защита, а затем окисление спирта до кетона).

Ниже приведены структурные формулы соединений, упомянутых в задаче:



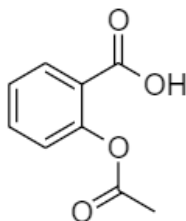
Интересно, что:

— Около 80 % синтезируемого в промышленности уксусного ангидрида идёт на производство ацетилцеллюлозы, которую применяют для изготовления прочных пластмасс, деталей автомобилей, труб для перекачки природного газа, самолётов и т.д. Также ацетат целлюлозы используется для производства как оправ, так и солнцезащитных очков.



Структурная формула ацетилцеллюлозы

— Уксусная кислота была открыта в древности случайно благодаря забродившему вину. В настоящее время данное соединение широко применяется в самых различных сферах. Например, она используется в качестве консерванта (Е 260) в пищевой промышленности, её применяют для изготовления лекарств: всеми любимый аспирин является сложным эфиром салициловой и уксусной кислот. Это соединение используется и в быту: уксусная кислота отлично удаляет пятна пота на белой одежде, а если добавить пару ложек данной кислоты в букет с цветами, то он дольше простоит.

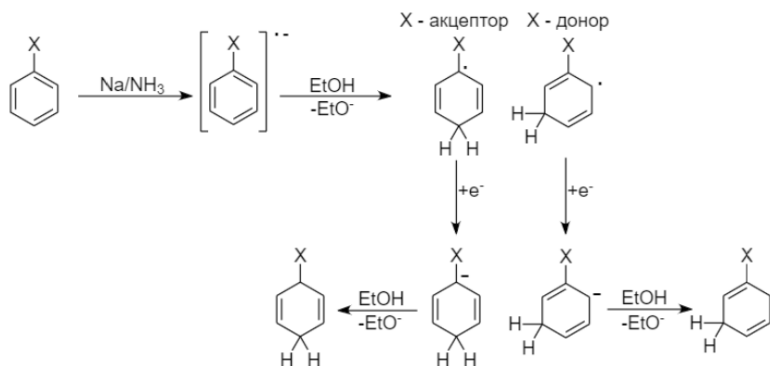


Структурная формула аспирина

## 6.

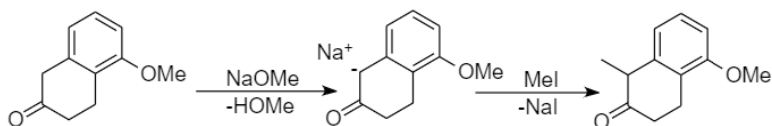
### Холестерин

На первой стадии синтеза происходит метилирование гидроксильной группы (реакция Вильямсона) с образованием соединения  $X_1$ . Затем — *реакция Бёрча*, в ходе которой частично восстанавливается ароматическая система. Данное превращение является любопытным, так как в зависимости от электронных эффектов заместителя (донорного или акцепторного) конечный продукт отличается. В общем виде реакцию Бёрча можно представить следующим образом:



Дальше происходит удаление одной метильной группы с образованием енола, который далее переходит в кетон. Какая из метильных групп удаляется, образуя при этом гидроксильную группу, можно понять, проанализировав последующие стадии. При переходе соединения  $X_5$  в  $X_6$  происходит также снятие метильной группы.

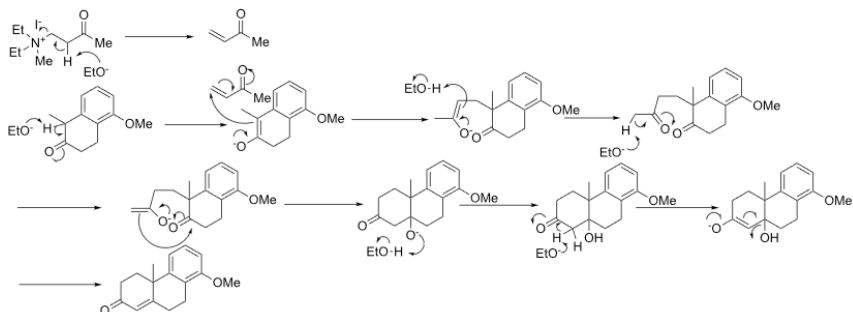
На четвертой стадии происходит сначала элиминирование водорода от атома углерода по соседству с карбонильной группой. Под действием основания этилата натрия  $\text{EtONa}$  формируется анионный центр, куда и присоединяется метильная группа:



Атом углерода, по которому проходит реакция можно понять по промежуточной структуре.

Следующая стадия — *аннелирование по Роббинсону* (получение  $X_5$ ).

Механизм *аннелирования по Роббинсону* представлен следующей схемой:

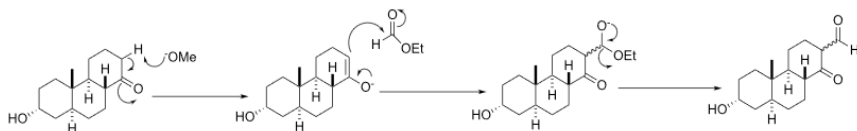


Далее снимается метильная группа с образованием соединения  $X_6$ . Стадия получения  $X_7$  — введение ацетильной защиты на гидроксильную группу (см. табл.). Затем — восстановление ароматической системы с образованием соединения  $X_8$ , которое подвергается окислению *реактомом Джонса* с образованием соединения  $X_9$ . Далее происходит снятие ацетильной защиты щелочным гидролизом.

Следующая стадия — *реакция этерификации* с образованием соединения  $X_{11}$ , который дальше подвергается щелочному гидролизу с образованием соединения  $X_{12}$ . Оно имеет ту же структурную формулу, что и вещество  $X_{10}$ . Различие лишь в том, что соединение  $X_{12}$  является более «чистым»: не содержит примесей диастереомеров.

Следующая стадия — *конденсация Кляйзена*.

Механизм *конденсации Кляйзена* можно представить следующей схемой:



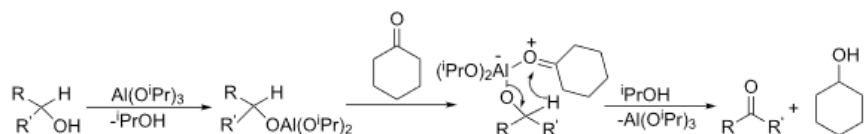
Далее происходит метилирование. Но по какому атому углерода?

Ответ очевиден. Метилирование будет проходить по тому положению, где сосредоточен больший  $\delta^+$ . Таким положением является атом углерода между двумя карбонильными группами, потому что электроноакцепторные группы, каковыми и являются карбонильные группы, «оттягивают к себе» электронную плотность, создавая на прилежащем атоме углерода частичный положительный заряд.

Стадия получения соединения  $X_{15}$  — это окисление спирта. Дальше происходит бромирование по углероду рядом с кетоном (можно посмотреть по следующим стадиям, по какому положению идёт реакция). Затем — образование двойной связи путем дегалогенирования пиридином. Следующая стадия — ацетильная защита со смещением двойных связей с получением соединения  $X_{18}$ . Стадия получения соединения  $X_{19}$  — это снятие ацетильной защиты с образованием енола, который таутомеризуется с получением соответствующего кетона. Дальше происходит восстановление кетонов до спиртов с образованием соединения  $X_{20}$ . Следующая стадия — тритиловая защита в менее стерически затруднённое положение, после чего идёт *окисление Оппенауэра* и снятие защитной группы с образованием соединения  $X_{22}$ .

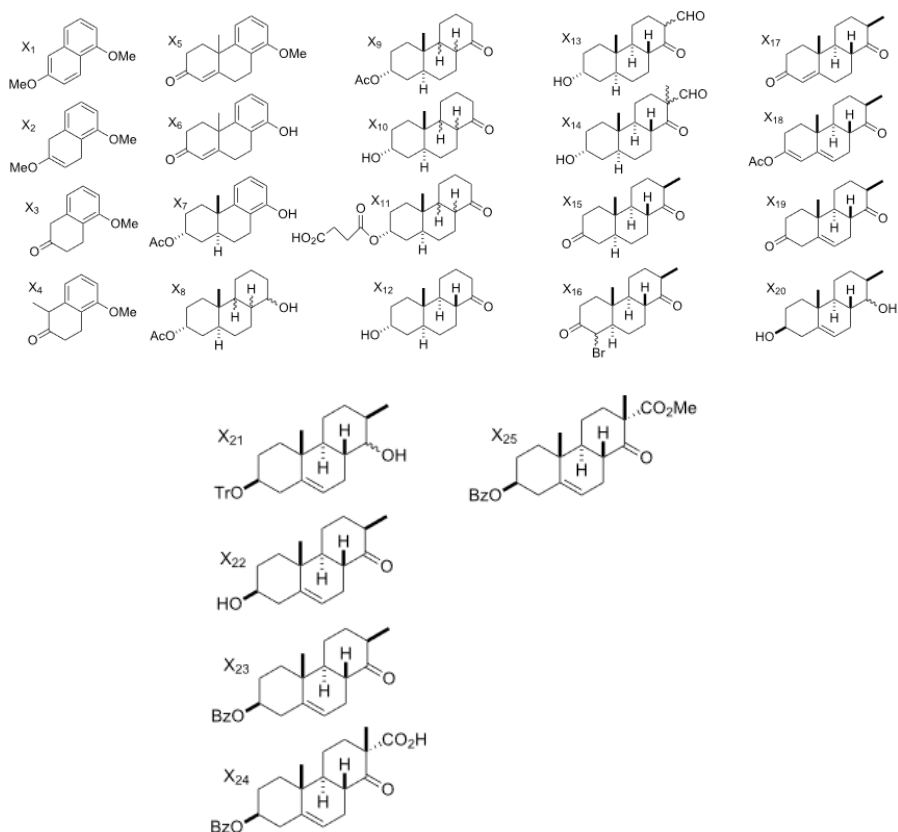
Механизм реакции *окисление Оппенауэра* можно представить следующим образом:





На следующей стадии вводится бензоильная защитная группа с образованием соединения **X<sub>23</sub>**. Далее—образование кислоты и диазотирование с получением метилового эфира.

Ниже представлены структурные формулы соединений, о которых упоминалось в задаче:



Интересно, что:

— Этиловый спирт применяется в самых разных сферах. Так, в пищевой промышленности он используется в качестве главного компонента спиртных

напитков, в медицине — как обеззараживающее и подсушивающее средство (наружно), в согревающих компрессах, в качестве компонента общей анестезии и противоядие при отравлении такими токсичными спиртами как метанол и этиленгликоль. В химической промышленности этанол широко применяют как растворитель и компонент антифризов и стеклоомывателей. Генри Форд впервые использовал этанол в качестве моторного топлива.

— Диазометан является токсичным при вдыхании, он может проявлять канцерогенные свойства, а при контакте с острыми гранями твердых предметов, например, с трещинами в стекле, способен детонировать.

— Хлорметан способен удалять жирные загрязнения, следов смол. Он используется в качестве ракетного топлива, локального обезболивающего средства и гербицида. Ранее хлорметан применялся как хладагент, но позже такое его использование прекратили из-за токсичности и пожароопасности.

## Список используемой литературы

1. Неорганическая химия, под ред. Ю.Д. Третьякова. Т. 2, Издательский центр «Академия», 2004. — 368 с.
2. Химия элементов. Н. Гринвуд, А. Эрншо. Т. 1, Издательский центр «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2008. — 603 с.
3. В.П. Дядченко, Г.П. Брусова, Р.С. Алексеев, А.Н. Андресюк. Защитные группы в органической химии, 2021. — 66 с.
4. В.А. Смит, А.Д. Дильман. Основы современного органического синтеза», Издательский центр «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2009. — 752 с.
5. М.А. Юровская, А.В. Куркин, Н.В. Лукашѐв. Химия ароматических гетероциклических соединений», 2007. — 51 с.
6. А. Ленинджер. Основы биохимии» Т. 1, Издательский центр «МИР», 1985. — 363 с.
7. О.Г. Сальников, В.Н. Конев. Органическая химия для олимпиадников». 2019. — 272 с.
8. Н.В. Мерещяков. Цепочки по химии элементов. Издательский центр «Луч», 2021. — 68 с.
9. А.А. Карцова. Покорение вещества», Издательский центр «ХИМИЗДАТ», 1999. — 126 с.
10. М.А. Кинжалов Тривиальные названия неорганических веществ». Издательство «Университетская книга СПб», 2019–99 с.

## Список рекомендуемой литературы

Неорганическая химия:

1. «Неорганическая химия» под редакцией Ю. Д. Третьякова:



<https://clck.ru/eiZeY>

Том 1



<https://clck.ru/eiZg8>

Том 2



<https://clck.ru/eiZhF>

Том 3 (первая часть)



<https://clck.ru/eiZme>

Том 3 (вторая часть)

2. «Химия элементов» Н. Н. Гринвуд:



<https://clck.ru/eicFh>

1 том 2 том



<https://clck.ru/eicGk>

3. «Цепочки по химии элементов» Н. В. Мещеряков:



<https://clck.ru/gvWdY>

Физическая химия:

1. «Теоретическая и математическая химия для школьников» В. В. Еремин:



<https://clck.ru/eicTs>

Органическая химия:

1. «Органическая химия для олимпиадников» О. Г. Сальников:



<https://clck.ru/eiNLL>

2. «Химия ароматических гетероциклических соединений» М. А. Юровская:



<https://clck.ru/gvWnt>

3. «Органическая химия» Дж. Клайден:



<https://clck.ru/eiNYz>  
Том 1



<https://clck.ru/eiNdQ>  
Том 2



<https://clck.ru/eiNgn>  
Том 3

4. Сайт «Total Syntheses»:



<https://clck.ru/eiNwP>

Одним из самых полезных источников являются лекции МГУ, так как они содержат различные курсы, которые включают: неорганическую химию, органическую химию, физическую химию, биохимию и т.д.

Лекции с сайта «teach in» от МГУ:



<https://clck.ru/gvX7e>

Следует ознакомиться со следующими курсами:

- Неорганическая химия. Часть 1;
- Неорганическая химия. Часть 2;
- Органическая химия. Часть 1;
- Органическая химия. Часть 2;
- Органический синтез. Часть 1. Методы органической химии;
- Органический синтез. Часть 2. Стратегия органического синтеза;
- Биохимия;
- Введение в специальность.

Помните, что самый лучший источник знаний — нахождение различных задач.

В этом Вам помогут:

1. Сборник задач Сириуса



<https://clck.ru/eiDPd>

2. Сайт МГУ с заданиями прошлых лет различных олимпиад:



<https://clck.ru/DCGE>

## Рекомендуемая литература

- 1) [https://vk.com/@mineralogia\\_usnogo\\_yrala-volfram](https://vk.com/@mineralogia_usnogo_yrala-volfram)
- 2) [https://www.himicheskie-veshchestva-perm.ru/goods/108236969-molibden\\_vi\\_oxid\\_ch](https://www.himicheskie-veshchestva-perm.ru/goods/108236969-molibden_vi_oxid_ch)
- 3) <https://thepresentation.ru/uncategorized/colour-in-chemistry>
- 4) <https://www.pngegg.com/ru/png-mldmj/download>
- 5) [https://vk.com/away.php?to=https%3A%2F%2Fwww.booksite.ru%2Ffulltext%2F1%2F001%2F008%2F077%2F585.htm&cc\\_key](https://vk.com/away.php?to=https%3A%2F%2Fwww.booksite.ru%2Ffulltext%2F1%2F001%2F008%2F077%2F585.htm&cc_key)
- 6) [https://vk.com/away.php?utf=1&to=https%3A%2F%2Fzen.yandex.ru%2Fmedia%2Fid%2F5\\_a566\\_b0\\_e830905\\_a0\\_cae01268%2Ftop10-faktov-o-volframe-kotorye-vy-mogli-ne-znat-5\\_b4\\_ce7\\_bfb2\\_d65\\_e00\\_a82277\\_bf](https://vk.com/away.php?utf=1&to=https%3A%2F%2Fzen.yandex.ru%2Fmedia%2Fid%2F5_a566_b0_e830905_a0_cae01268%2Ftop10-faktov-o-volframe-kotorye-vy-mogli-ne-znat-5_b4_ce7_bfb2_d65_e00_a82277_bf)
- 7) <https://chemcraft.ru/product/22853>
- 8) <https://www.energovector.com/energoznanie-klyuchevoy-material.html>
- 9) <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4%D0%B3%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%B8%D1%8F>
- 10) [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chrome2\\_ion.jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chrome2_ion.jpg)
- 11) <http://900.igr.net/fotografii/khimija/KHimija-khrom/015-Kompleksnye-soedinenija-CrIII.html>
- 12) <https://infourok.ru/prezentaciya-po-himii-na-temu-vneshniy-vid-soedineniy-klass-podgotovka-k-ege-1959547.html>
- 13) <https://chem.ru/tetraperoksohromat-kalija.html>
- 14) [https://turkish.alibaba.com/Popular/CN\\_tio2-anatase-rutile-grade-Trade.html](https://turkish.alibaba.com/Popular/CN_tio2-anatase-rutile-grade-Trade.html)
- 15) [http://wikiredia.ru/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Mn2\(CO\)10.png](http://wikiredia.ru/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Mn2(CO)10.png)
- 16) <https://referatdb.ru/fizika/153715/index.html>
- 17) <https://kupitvorle.ru/p466577807-pigment-dlya-betona.html>
- 18) <https://smecalkin.ru/poleznye-veshchestva/kakimi-svoystvami-obladaet-marganec.html>
- 19) <https://chemcraft.ru/product/23853>
- 20) <https://ochv.ru/magazin/product/polikristallicheskiy-poroshok-kremniya>
- 21) [https://vk.com/wall-133383620\\_114](https://vk.com/wall-133383620_114)
- 22) <https://about.google-info.org/3933343/1/khlorid-reniyaiii.html>
- 23) [https://www.researchgate.net/figure/Decavanadate-cluster-V-10-O-28-6-described-in-ball-and-stick-and-polyhedral\\_fig1\\_328314249](https://www.researchgate.net/figure/Decavanadate-cluster-V-10-O-28-6-described-in-ball-and-stick-and-polyhedral_fig1_328314249)
- 24) [https://kerch.pulscen.ru/products/vanadi\\_iii\\_oxid\\_ch\\_58538724](https://kerch.pulscen.ru/products/vanadi_iii_oxid_ch_58538724)
- 25) <https://chem.ru/oksid-trihlorid-vanadija.html>
- 26) <https://chemcraft.ru/product/24045>

- 27) [https://zen.yandex.ru/media/himikus/svoistva-soedinenii-hromaiiii-podgotovka-k-ege-po-himii-5\\_f4\\_ffce950251\\_b530316\\_a224](https://zen.yandex.ru/media/himikus/svoistva-soedinenii-hromaiiii-podgotovka-k-ege-po-himii-5_f4_ffce950251_b530316_a224)
- 28) <https://www.mdpi.com/2313-0105/5/1/6/html>
- 29) [https://thepresentation.ru/uncategorized/lektisia\\_8\\_khimia\\_c-kh\\_4](https://thepresentation.ru/uncategorized/lektisia_8_khimia_c-kh_4)
- 30) [https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=tx95\\_iLzOQmY&ab\\_channel=BestCHEMVIDEOS31](https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=tx95_iLzOQmY&ab_channel=BestCHEMVIDEOS31)
- 31) [https://spb.pulscen.ru/products/anilin\\_chda\\_gost\\_tu\\_62\\_53\\_3\\_70353262](https://spb.pulscen.ru/products/anilin_chda_gost_tu_62_53_3_70353262)
- 32) <https://www.pinterest.ru/pin/499758889891398582/>
- 33) <https://russian.alibaba.com/photo-products/cobalt-aluminate-photos.html>
- 34) <https://slideplayer.com/slide/10684351/>
- 35) [https://ru.m.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Hexammincobalt\(III\)Chloride.jpg](https://ru.m.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Hexammincobalt(III)Chloride.jpg)
- 36) [https://www.himtt-ur.ru/goods/25908390-natri\\_gexanitrokobaltat\\_iii\\_kobaltinitrit\\_chda](https://www.himtt-ur.ru/goods/25908390-natri_gexanitrokobaltat_iii_kobaltinitrit_chda)
- 37) <http://www.anality.pl/kation5.html>
- 38) <http://www.solimex-bg.com/bg/catalogue/view/2>
- 39) <https://present5.com/med-serebro-i-ix-soedineniya-elektronno-graficheskaya-formula/>
- 40) <https://slideplayer.com/slide/14275636/>
- 41) <https://www.pinterest.ru/pin/379498706082691401/>
- 42) [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%82\\_%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B1%D1%80%D0%B0\(I\)#/media/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Silver\\_nitrate\\_stains.jpg](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%82_%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B1%D1%80%D0%B0(I)#/media/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Silver_nitrate_stains.jpg)
- 43) [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%82\\_%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B1%D1%80%D0%B0\(I\)#/media/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Silver\\_nitrate\\_crystals.jpg](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9D%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%82_%D1%81%D0%B5%D1%80%D0%B5%D0%B1%D1%80%D0%B0(I)#/media/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:Silver_nitrate_crystals.jpg)
- 44) [https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4\\_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F#/media/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:SodiumHydroxide.jpg](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F#/media/%D0%A4%D0%B0%D0%B9%D0%BB:SodiumHydroxide.jpg)
- 45) [http://www.xn-80\\_abntifgtgpe.xn—p1\\_ai/catalog/voda\\_mineralnaya/esentuki\\_4\\_0\\_5\\_kh20\\_40.html](http://www.xn-80_abntifgtgpe.xn—p1_ai/catalog/voda_mineralnaya/esentuki_4_0_5_kh20_40.html)
- 46) <https://infourok.ru/prezentaciya-po-teme-metalli-i-ih-znachenie-dlya-zhivih-organizmov-2972529.html>
- 47) <https://socketmira.ru/podelochnye-kamni/islandskij-shpat.html>
- 48) <https://chemcraft.ru/product/23325>
- 49) [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silver\\_chloride\\_\(AgCl\).jpg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Silver_chloride_(AgCl).jpg)
- 50) <https://chem.ru/jodid-serebra-i.html>
- 51) <https://mineralpro.ru/minerals/silver/>



- 52) <http://900.igr.net/kartinka/khimija/sera-9-klass-73385/samorodnaja-sera-2.html>
- 53) <https://www.sciencephoto.com/media/705803/view/silver-chromate-precipitate>
- 54) <http://www.teleseti.com/zapret/zapret-new.php?UrlRedir=http%3A%2F%2Fchemistry-chemists.com%2FVideo%2FAluminium-CuSO4-NaCl.html>
- 55) <https://xn——7sbbg4aibmnedcafxfr9a.xn—p1ai/%D0%B0%D0%BD%D1%82%D0%B8%D1%81%D0%B5%D0%BF%D1%82%D0%B8%D0%BA-%D0%B1%D0%B5%D0%B7-%D1%81%D0%BF%D0%B8%D1%80%D1%82%D0%B0/>
- 56) <https://biotrychemology.wordpress.com/2013/04/10/the-ninhydrin-test-of-proteins/>
- 57) <https://en.ppt-online.org/298658>
- 58) <http://www.chemkits.eu/others/121-ninhydrin-485-47-2.html>
- 59) <https://yandex.ru/video/preview/?film-Id=14659326362810198200&from=tabbar&text=%D0%BD%D0%B8%D0%BD%D0%B3%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%B8%D0%BD+%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D1%8F+%D1%80%D0%B5%D0%B0%D0%BA%D1%86%D0%B8%D1%8F>
- 60) [https://uk.m.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B1%D0%B0\\_%D0%9B%D1%83%D0%BA%D0%B0%D1%81%D0%B0](https://uk.m.wikipedia.org/wiki/%D0%9F%D1%80%D0%BE%D0%B1%D0%B0_%D0%9B%D1%83%D0%BA%D0%B0%D1%81%D0%B0)
- 61) <https://scienceforyou.ru/teoriya-dlja-podgotovki-k-egje/4-1-4-kachestvennye-reakcii-na-neorganicheskie-veshhestva-i-iony>
- 62) [https://vk.com/wall-186079804\\_8611](https://vk.com/wall-186079804_8611)
- 63) [http://www.metallobaza-rnd.ru/goods/185657245-tiosulfat\\_natriya\\_tekhnicheski\\_vysshi\\_sort\\_gost\\_244\\_76](http://www.metallobaza-rnd.ru/goods/185657245-tiosulfat_natriya_tekhnicheski_vysshi_sort_gost_244_76)
- 64) <https://un-sci.com/ru/2020/09/03/eksperiment-zolotoj-dozhd-himiya/amp/>
- 65) <https://zen.yandex.ru/media/id/6033611958a8665bd4688c0d/russkii-r1a1-dnk-kod-varvarov-603c90ba2d4e6e7971a05b5f>
- 66) [https://www.wikiwand.com/ru/%D0%A2%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D1%82\(II\)\\_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%8F](https://www.wikiwand.com/ru/%D0%A2%D0%B5%D1%82%D1%80%D0%B0%D1%85%D0%BB%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%BB%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%BD%D0%B0%D1%82(II)_%D0%BA%D0%B0%D0%BB%D0%B8%D1%8F)
- 67) <https://chem.ru/parizhskaia-zelen.html>
- 68) <https://avaproviding.ru/catalog/khimicheskie-reaktivy/med-sernokislaya/>
- 69) <https://mineralmarket.ru/auripigment/14295-poroda-auripigment-kitay-.html>
- 70) <https://tr.pinterest.com/pin/641622278145348999/>
- 71) [https://infourok.ru/prezentaciya\\_po\\_himii\\_na\\_temu\\_zhelezo\\_9\\_klass-464356.htm](https://infourok.ru/prezentaciya_po_himii_na_temu_zhelezo_9_klass-464356.htm)
- 72) <https://waysi.ru/domik/dlya-doma/cto-takoe-dolomit-i-gde-on-primenetsa>

html

73) [https://yandex.ru/images/search?text=%D1%81%D0%B8%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B8%D1%82&](https://yandex.ru/images/search?text=%D1%81%D0%B8%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B8%D1%82&from=tabbar&pos=28&img_url=https%3A%2F%2Fpbs.twimg.com%2Fmedia%2FDnPG4LAWwAAypVV.jpg&rpt=simage)

[from=tabbar&pos=28&img\\_url=https%3A%2F%2Fpbs.twimg.com%2Fmedia%2FDnPG4LAWwAAypVV.jpg&rpt=simage](https://yandex.ru/images/search?text=%D1%81%D0%B8%D0%B4%D0%B5%D1%80%D0%B8%D1%82&from=tabbar&pos=28&img_url=https%3A%2F%2Fpbs.twimg.com%2Fmedia%2FDnPG4LAWwAAypVV.jpg&rpt=simage)

74) <https://murzim.ru/nauka/himiya/19790-chto-takoe-proizvedenie-rastvorimosti-ili-kak-puteshestvuyut-iony.html>

75) <https://mineralpro.ru/minerals/sulphur/>

76) <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BB%D0%BB%D0%B8%D1%82%D0%B8%D0%B9>

77) <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D1%86%D0%B5%D1%82%D0%B8%D0%BB%D1%86%D0%B5%D0%BB%D0%BB%D1%8E%D0%BB%D0%BE%D0%B7%D0%B0>

78) [https://kpfu.ru/staff\\_files/F1693101082/Ganeeva\\_i\\_dr\\_Biochemistry.pdf](https://kpfu.ru/staff_files/F1693101082/Ganeeva_i_dr_Biochemistry.pdf)

Учебное издание

**Аверин Дамир Александрович.**  
**Карцова Анна Алексеевна**

# Такая многоликая химия

Авторские олимпиадные задачи

Компьютерная верстка: *Аверин Д.А., Карцова А.А., Мещерин В.В.*

Подписано в печать 09.06.2022. Формат  $60 \times 84 \frac{1}{16}$ .  
Бумага офсетная. Гарнитура Times. Печать цифровая.  
Усл. печ. л. 9,01. Тираж 50 экз. Заказ № 1733.

---

Отпечатано в Издательстве ВВМ.  
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41.