

## Задача 1 (автор Тимковский И.И.)

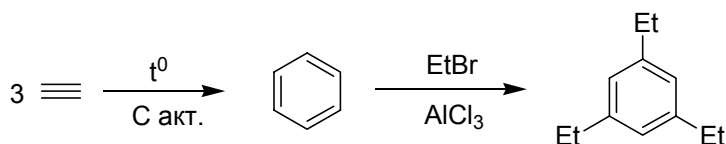
1. Искаженный октаэдр. Так как **I** не совпадает со своим зеркальным отражением, то является хиральным. Комплекс **I** не содержит никаких элементов симметрии (плоскости, оси или центра симметрии).

2. Из молярной массы комплекса **I** получаем  $(M_A + M_B) = 204$ . Содержание хлора в комплексе **II** равно  $142 / (466 + 2M_B)$ , а в комплексе **III** –  $71 / (839 + 2M_A)$ . Следовательно,  $71 / (839 + 2M_A) \cdot 3.129 = 71 / (233 + M_B)$ . Решая эту систему уравнений, получаем  $M_A = 103$ ,  $M_B = 101$ . Металл **A** – родий, металл **B** – рутений.

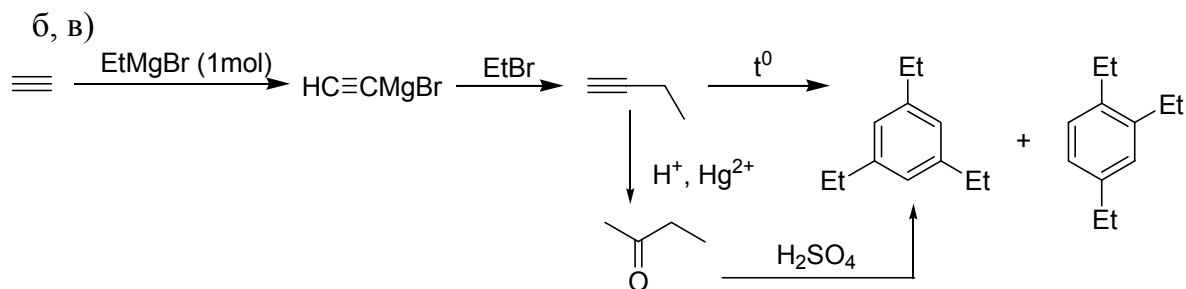
3. Комплекс **I** (Ru)  $N_e = 6 \cdot 2(\sigma) + 6(at) = 18$  эл (выполняется)  
 (Rh)  $N_e = 3 \cdot 2(\sigma) + 2 \cdot 2(\pi) + 8(at) = 18$  эл (выполняется)

Рутений имеет степень окисления +2 (электронная конфигурация  $4d^6$ ). Каждый из шести лигандов, окружающих атом рутения, поставляет ему на незаполненные орбитали одну неподеленную электронную пару. Аналогичное объяснение для родия: родий имеет степень окисления +1 (электронная конфигурация  $4d^8$ ). Три атома хлора, окружающие родий, поставляет ему три неподеленных электронных пары; каждая из двойных связей циклопентадиенового кольца поставляет 2  $\pi$ -электрона.

4. а) В основе всех методов должно лежать создание бензольного кольца. Бензол может быть получен, например, тримеризацией ацетилена на угле.

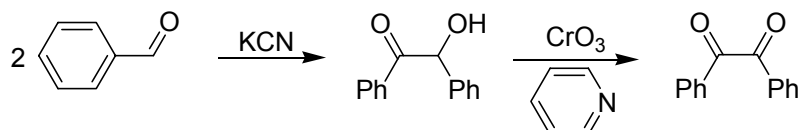


Осуществление первой стадии возможно другим способом – с использованием никелевого катализатора  $\text{NiX}_2$  в смеси с трифенилфосфином (эта реакция протекает при значительно более низких температурах). Вторая стадия – этилирование по Фриделю-Крафтсу. Несмотря на низкую селективность алкилирования по Фриделю-Крафтсу, преимущественно образуется наиболее термодинамически стабильный 1,3,5-изомер, поскольку в нем этильные группы максимально удалены друг от друга.

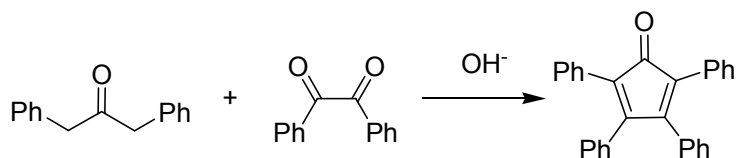


Альтернативные методы включают синтез бутина-1 из ацетилена и его тримеризацию (возможно также образование 1,2,4-изомера, но преобладает 1,3,5-изомер по вышеуказанным причинам) или гидратацию с образованием бутанона-2, который превращают в 1,3,5-триэтилбензол под действием  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

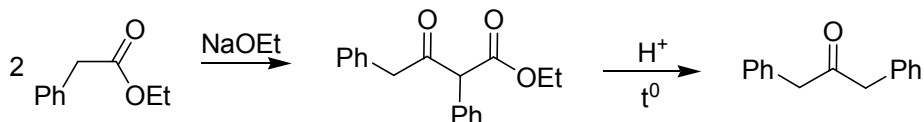
5. Бензальдегид под действием  $\text{KCN}$  превращается в продукт бензоиновой конденсации, который затем можно окислить в 1,2-дифенилэтан-1,2-дион.



Легко увидеть, что целевой продукт может быть получен из дибензилкетона и 1,2-дифенилэтан-1,2-диона кротоновой конденсацией.

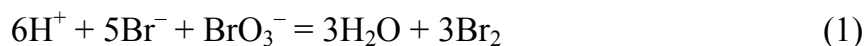


Наиболее сложным, на первый взгляд, является синтез дибензилкетона, но поскольку в условиях в качестве исходного соединения дан этиловый эфир фенилуксусной кислоты, понятно, что на первой стадии он превращается в продукт сложноэфирной конденсации, который после гидролиза сложного эфира и декарбоксилирования даёт целевой дибензилкетон.

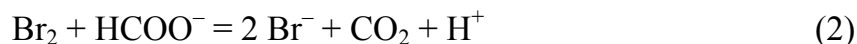


## Задача 2 (автор Кебец П.А.)

1. Из условия понятно, что вещество А содержит кислотную группу, поэтому в основе титрования лежат следующие реакции:



Образующийся  $\text{Br}_2$  титруется формиатом (который может окислиться только до  $\text{CO}_2$ ):



В основе кулонометрического определения лежат реакции:

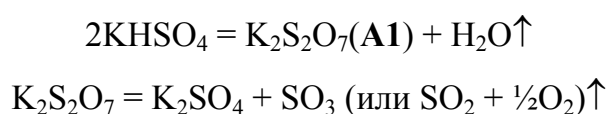


Исходя из реакций (1) и (2) получаем, что 10.2 г вещества А содержат 0.075 моль протонов, способных диссоциировать. Молекула А содержит один такой протон

(1 скачок на кривой титрования), поэтому молекулярная масса **A** составляет 136 г/моль. Потеря 6.6% массы при нагревании выше 200°C уменьшает молекулярную массу на 9, т.е., вероятнее всего, происходит отщепление молекулы воды от двух молекул **A** с образованием ангидрида. Тогда  $M_r$  образовавшегося продукта равна 254 г/моль. Дальнейшая потеря 31.5% массы уменьшает молекулярный вес соединения на 80 г/моль.

Высокая термическая стабильность соединения указывает на его неорганический характер. Исходя из этого, в качестве вещества **A** следует рассматривать твердые неорганические кислоты или кислые соли. Твердых неорганических кислот с подобными свойствами не существует. Гидрокарбонат, гидросульфит или гидрофосфат не могут обеспечить протекание реакции (1) ввиду не кислотности образуемых растворов. Растворы же гидросульфатов имеют  $pH < 7$  и обеспечивают протекание реакции (1). Рассмотрим вариант  $MeHSO_4$ .  $M_r(HSO_4) = 97$ , тогда  $M_r(Me) = 39$  г/моль, что соответствует калию. Таким образом, искомое вещество **A** –  $KHSO_4$ .

Термические превращения  $KHSO_4$  описываются следующими реакциями:



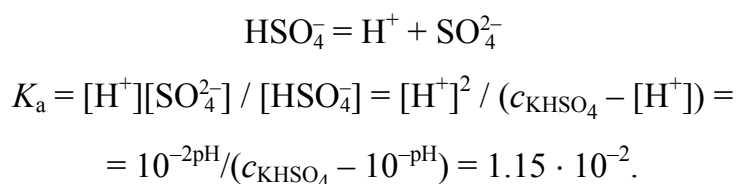
2. Для определения количества затраченного электричества воспользуемся законом Фарадея:

$$Q = n \cdot z \cdot F / \varphi,$$

где  $Q$  – количество электричества, Кл;  $n$  – количество вещества, подвергшегося электрохимической реакции, моль;  $z$  – число электронов, участвующих в реакции, в расчете на 1 молекулу этого вещества;  $F$  – постоянная Фарадея,  $\varphi$  – выход по току.

$$Q = (0.00075 \text{ моль} \cdot 1 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}) / 0.9 = 80.4 \text{ Кл.}$$

3. В растворе гидросульфата калия наблюдается следующее равновесие:



4. В растворе гидросульфата калия гравиметрически может быть определен сульфат-ион, дающий малорастворимый осадок  $BaSO_4$  (**B**) при действии  $Ba^{2+}$ . Действительно,  $M_r(BaSO_4) / M_r(KHSO_4) \sim 1.7$ .

5. Растворимость сульфата бария может быть рассчитана по формуле:

$$K_s^0 = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$$

$$s = \sqrt{K_s^0} = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$s = 1.14 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot 233 \text{ г/моль} = 0.0027 \text{ г/л (2.7 мг/л)}.$$

### Задача 3 (автор Швед Е.Н.)

1. Из уравнения (1)  $\nu = (2\pi \cdot c)^{-1} \cdot \left(\frac{kN_A}{\mu}\right)^{1/2}$  вычисляем среднее значение волновых чисел для колебаний функциональной группы C=O в зависимости от природы связанных с ней заместителей.

$$\text{Для кетона: } \nu(\text{C}=\text{O}) = (2 \cdot 3.14 \cdot 3 \cdot 10^{10})^{-1} \cdot \left(\frac{11.89 \cdot 10^5 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{12 \cdot 16 / (12 + 16)}\right)^{1/2} = 1715 \text{ (см}^{-1}\text{)}$$

$$\text{Для насыщенного альдегида: } \nu(\text{C}=\text{O}) = 1730 \text{ см}^{-1};$$

$$\text{Для } \alpha, \beta\text{-ненасыщенного альдегида: } \nu(\text{C}=\text{O}) = 1697 \text{ см}^{-1}.$$

$$\text{Аналогично рассчитываем } \nu(\text{O}-\text{H}) = 3501 \text{ см}^{-1}.$$

Вычисленные  $\nu$  – средние величины. В реальных соединениях  $\nu$  меняются в интервалах: 1725 – 1705; 1740 – 1720; 1705 – 1680; 3600 – 3400  $\text{см}^{-1}$ , соответственно.

При вычислении энергий связей углерод – углерод вначале по уравнению (1) находим валентную силовую постоянную, а затем по уравнению (2) – значение E.

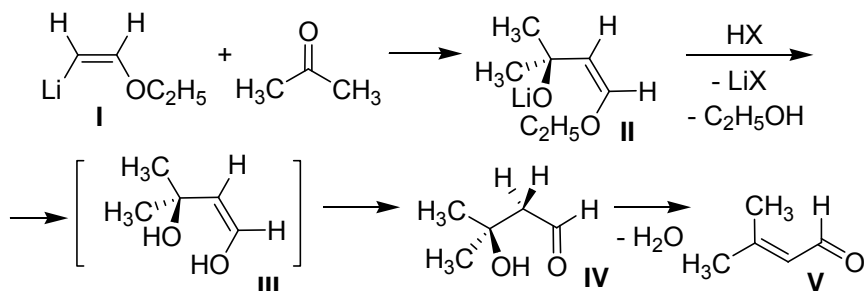
$$k = (2\pi c\nu)^2 \cdot M(\text{A}) \cdot M(\text{B}) / (N_A[M(\text{A}) + M(\text{B})])$$

$$k(\text{C}-\text{C}) = (2 \cdot 3.14 \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 951)^2 \cdot 12 \cdot 12 / (6.02 \cdot 10^{23} \cdot 24) = 3.20 \cdot 10^5 \text{ (Г} \cdot \text{с}^{-2}\text{)};$$

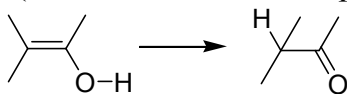
$$k(\text{C}=\text{C}) = 9.58 \cdot 10^5 \text{ (Г} \cdot \text{с}^{-2}\text{)}; \quad k(\text{C}\equiv\text{C}) = 15.6 \cdot 10^5 \text{ (Г} \cdot \text{с}^{-2}\text{)};$$

$$E(\text{C}\equiv\text{C}) = (2.24 \cdot 10^5 + 0.395 \cdot 15.6 \cdot 10^5) = 840 \text{ (кДж/моль)}.$$

2.

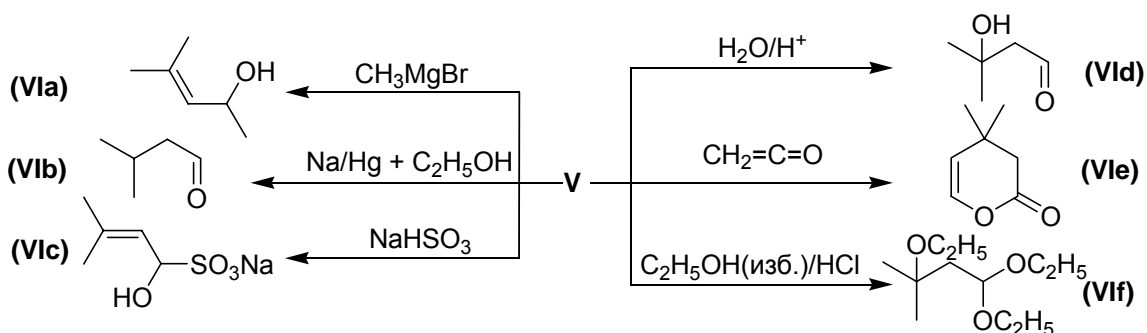


Расчет проводят для фрагмента (остальные связи в переходе III → IV не изменяются):



$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= E(\text{C}=\text{C}) + E(\text{C}-\text{O}) + E(\text{O}-\text{H}) - E(\text{C}-\text{H}) + E(\text{C}-\text{C}) - E(\text{C}=\text{O}) = \\ &= 603 + 358 + 460 - 400 - 350 - 750 = -79 \text{ (кДж/моль)}. \end{aligned}$$

3. С учетом данных ИК-спектра, присоединение дает продукты:

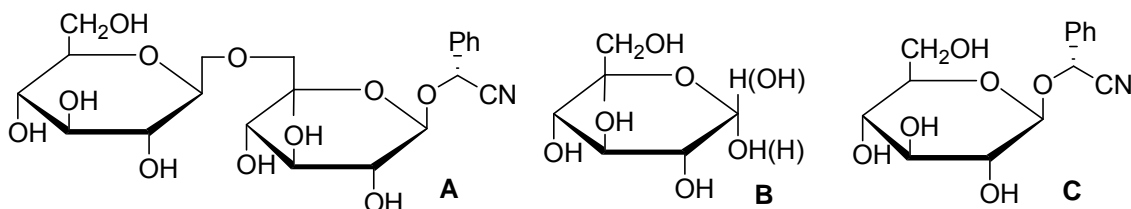


4. Вещество **V** имеет в ИК-спектре полосы при 1697 (1705-1680)  $\text{cm}^{-1}$  и 1646 (1680-1620)  $\text{cm}^{-1}$ .

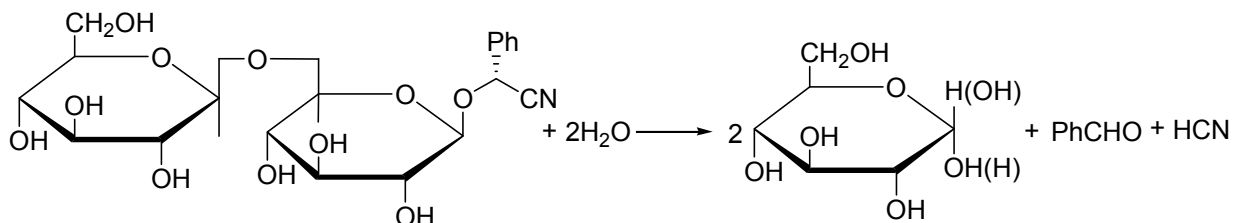
Реагент	1. $\text{CH}_3\text{MgBr}$ 2. $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$	$\text{NaHSO}_3$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{изб.})/\text{HCl}$
Тип присоединения	1,2-	1,2-	1,4-	1,4-	1,4- + 1,2-

### Задача 4 (автор Головки Ю.С.)

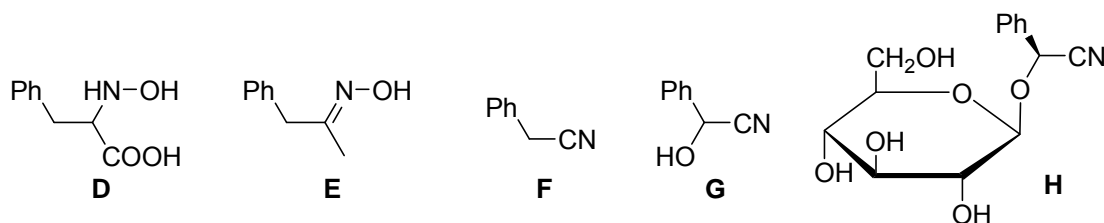
1. Продукты, полученные в результате метилирования исходного гликозида и последующего гидролиза, свидетельствуют, что **A** содержит два (с учетом соотношения продуктов **B** и **C**) остатка *D*-глюкозы, соединенных 1,6- $\beta$ -гликозидной связью. Тогда **B** – *D*-глюкоза, а **C** содержит один остаток *D*-глюкозы. На оставшуюся часть **C** приходится:  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_6 + \text{H}_2\text{O} - \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = \text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$ . Полный гидролиз **C** приводит к бенальдегиду. Соответственно,  $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO} - \text{C}_7\text{H}_6\text{O} = \text{CHN}$ . Окончательно:



2.



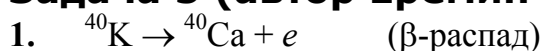
3. Анализ цепочки превращений (как в прямом, так и в обратном направлении) приводит к следующим соединениям:



4. Вещества С и Н различаются только абсолютной конфигурацией единственного стереоцентра в неуглеводном фрагменте.

Для установления абсолютной конфигурации асимметрического атома следует, в первую очередь, определить старшинство заместителей. Далее, направив «от себя» самый младший заместитель, определить направление движения для трех оставшихся заместителей в порядке убывания их старшинства. Если данное движение осуществляется по часовой стрелке, то соединение принадлежит к R-ряду, в противном случае – к S-ряду.

### Задача 5 (автор Еремин В.В.)



2. Кальций, в отличие от аргона, входит в состав горных пород, поэтому точность определения возраста по кальцию будет мала. При расчетах необходимо учитывать возможность захвата воздуха твердой породой.

$$3. \quad T = \frac{\ln 2}{k_1 + k_2} = \frac{\ln 2}{\frac{\ln 2}{T_1} + \frac{\ln 2}{T_2}} = \frac{T_1 T_2}{T_1 + T_2} = \frac{1.47 \cdot 10^9 \cdot 1.19 \cdot 10^{10}}{1.47 \cdot 10^9 + 1.19 \cdot 10^{10}} = 1.31 \cdot 10^9 \text{ лле}$$

$$4. \quad \frac{N(\text{K} \rightarrow \text{Ca})}{N(\text{K} \rightarrow \text{Ar})} = \frac{T_2}{T_1} = 8.1 \quad N(\text{K} \rightarrow \text{Ar}) = \frac{1}{1 + 8.1} \cdot 100 = 11$$

5. Общее количество калия-40 в земной коре в настоящее время (в молях):

$$\nu({}^{40}\text{K}) = \frac{5 \cdot 10^{25} \cdot 0.015 \cdot 0.000119}{40} = 2.2 \cdot 10^{18} \text{ моль}$$

Общее количество калия-40 в начальный момент времени, то есть 5 млрд. лет назад:

$$\nu_0({}^{40}\text{K}) = \nu({}^{40}\text{K}) \cdot e^{(k_1+k_2)t} = 2.2 \cdot 10^{18} \cdot e^{\left(\frac{\ln 2}{1.47 \cdot 10^9} + \frac{\ln 2}{1.19 \cdot 10^{10}}\right) \cdot 5 \cdot 10^9} = 3.1 \cdot 10^{19} \text{ моль}$$

За время существования Земли распалось

$$3.1 \cdot 10^{19} - 2.2 \cdot 10^{18} = 2.9 \cdot 10^{19} \text{ моль калия-40, из них}$$

$$2.9 \cdot 10^{19} \cdot 0.11 = 3.2 \cdot 10^{18} \text{ моль с образованием аргона.}$$

$$V(\text{Ar}) = \nu V_m = 3.2 \cdot 10^{18} \cdot 22.4 \cdot 10^{-3} = 7.2 \cdot 10^{16} \text{ м}^3.$$

Объем аргона в земной атмосфере:  $V_{\text{атм}}(\text{Ar}) = 0.01 \cdot 40 \cdot 10^9 = 4 \cdot 10^8 \text{ км}^3 = 4 \cdot 10^{17} \text{ м}^3$ .

Значительная доля аргона в атмосфере (больше 1/6) образовалась при распаде калия-40.

6. Общее количество калия-40 в образце:

$$\nu({}^{40}\text{K}) = \frac{1000 \cdot 0.0324 \cdot 0.000119}{39} = 9.9 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

Количество образовавшегося аргона:

$$\nu({}^{40}\text{Ar}) = \frac{5.9 \cdot 10^{15}}{6.0 \cdot 10^{23}} = 9.8 \cdot 10^{-9} \text{ моль}$$

Общее количество калия, распавшегося за время  $t$ :

$$v_{\text{расп}}(^{40}\text{K}) = \frac{9.8 \cdot 10^{-9}}{0.11} = 8.9 \cdot 10^{-8} \text{ моль}$$

Применим закон радиоактивного распада:

$$v(^{40}\text{K}) = (v_{\text{расп}}(^{40}\text{K}) + v(^{40}\text{K})) e^{-(k_1+k_2)t} = (v_{\text{расп}}(^{40}\text{K}) + v(^{40}\text{K})) e^{-t \ln(2)/T}$$

$$t = \frac{T}{\ln 2} \cdot \ln \left( \frac{v_{\text{расп}}(^{40}\text{K}) + v(^{40}\text{K})}{v(^{40}\text{K})} \right) = \frac{1.31 \cdot 10^9}{\ln 2} \cdot \ln \left( \frac{8.9 \cdot 10^{-8} + 9.9 \cdot 10^{-5}}{9.9 \cdot 10^{-5}} \right) = 1.7 \cdot 10^6 \text{ лле}$$

Это время считается возрастом человеческой расы.

## Задача 6 (автор Серяков С.А.)

1. **X** – бинарное вещество, поскольку при взаимодействии **A1** и **B1** образуются только вещества, содержащие три элемента, в числе которых есть и кислород. Тогда с учетом того, что **X** изоструктурно соединениям, для которых соотношение катион : анион = 1 : 1 (**ZnS** и **NaCl**), можно считать, что вещество **X** имеет состав **AB**.

Уравнение реакции сжигания запишется так:



Отсюда следует, что молярная масса **B** равна  $8 \cdot n$ , где  $n$  – степень окисления **A**.

$n$	1	2	3	4	5	6	7
$M(\text{B})$	8	16	24	32(S)	40	48	56

Таким образом, **B** – сера, **B1** – **SO<sub>2</sub>**; тогда молярная масса сульфида **AB** может быть рассчитана по исходной навеске и объему выделившегося **SO<sub>2</sub>**.

$$M_r(\mathbf{AB}) = \frac{m(\mathbf{AB})}{n(\text{SO}_2)} = \frac{0.100 \text{ г} \cdot 22.4 \text{ л/моль}}{0.0257 \text{ л}} \approx 87.16 \text{ г/моль},$$

откуда  $M_r(\mathbf{A}) = M_r(\mathbf{AB}) - M_r(\text{S}) = 55.16 \text{ г/моль}$ ,

следовательно, **A** – **Mn** (54.94 г/моль), **A1** – **MnO<sub>2</sub>**.

Значит **Z** – **MnSO<sub>4</sub>**, так как он образуется в случае недостатка **SO<sub>2</sub>**, и по условию он содержит сульфат-ион (образование осадка под действием **Ba<sup>2+</sup>**). Тогда в избытке восстановителя (**SO<sub>2</sub>**), степень окисления серы в продукте должна быть ниже, чем в **MnSO<sub>4</sub>** (+6), но выше чем в **SO<sub>2</sub>** (+4), есть все основания предположить, что в **Y** степень окисления будет +5, а соединение отвечать формуле **MnS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**.

Взаимодействие **SO<sub>2</sub>** с водным **Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** может привести к **NaHSO<sub>3</sub>** или **Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**, поскольку дальнейшие превращения протекают с участием **SO<sub>2</sub>**, то **B3** – **Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>**. Анионы в составе **B4** и **B5** отвечают общей формуле **S<sub>2</sub>O<sub>x</sub><sup>y-</sup>**, тогда продукт взаимодействия **Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>** с серой – тиосульфат натрия **Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, а с **SO<sub>2</sub>** – **Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**, в последнем случае протекание окислительно-восстановительных реакций невозможно. Цинк, выступающий в роли восстановителя **SO<sub>2</sub>**, будет образовывать дитионит

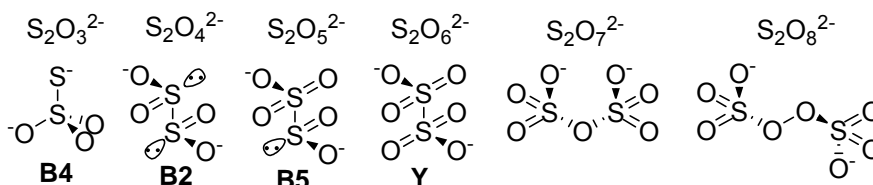
ZnS<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (**B2**), т.к. анионы S<sub>2</sub>O<sub>x</sub><sup>2-</sup> для x = 4 (т.к. x < 3 нет, а x = 3 уже был у **B3**), y > 2 неизвестны.

Соединение	X	Y	Z	A1
Формула	MnS	MnS <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	MnSO <sub>4</sub>	MnO <sub>2</sub>
<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>	<b>B4</b>	<b>B5</b>
SO <sub>2</sub>	ZnS <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>

2. Уравнения проведенных реакций представлены ниже:



3. Структуры анионов S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> – S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> представлены на рисунке:



## Задача 7 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Исходя из названия метода исследования – позитронно-эмиссионная томография, можно предположить, что изотопы <sup>11</sup>C и <sup>13</sup>N претерпевают β<sup>+</sup>-распад:



Выводы о характере распада изотопов <sup>11</sup>C и <sup>13</sup>N можно сделать также на основании отношения числа протонов и нейтронов (n/p) в ядрах данных изотопов: n/p для них меньше 1, что ведет к превращению “избыточного” протона в нейтрон с эмиссией позитрона и нейтрино.

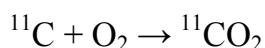
2. Мы не знаем, какой именно из двух изотопов (<sup>11</sup>C и <sup>13</sup>N) получают по данной методике, поэтому возможны два варианта – (1) или (2):



Соответственно, газ **A** – это или <sup>14</sup>N<sub>2</sub> (M = 28 г/моль), или <sup>16</sup>O<sub>2</sub> (M = 32 г/моль). Тогда молекулярная масса газа **C** составит 43 г/моль, если **A** – <sup>14</sup>N<sub>2</sub>, или 49 г/моль, если **A** – <sup>16</sup>O<sub>2</sub>. Понятно, что газ **C** в случае первой реакции – бинарное соединение, формирующееся по реакции газа **B** и углерода-11 (в ходе синтеза образуется инертный гелий, а азот, выступающий в качестве мишени, малоактивное в условиях



опыта вещество). Нетрудно видеть, что в таком случае газ **В** – кислород  $^{16}\text{O}_2$ , а газ **С** – оксид углерода (IV)  $^{11}\text{CO}_2$ , образующийся по реакции:



В случае реакции (2) не все так однозначно (мишень – химически активный кислород), поэтому составим следующую таблицу:

число атомов азота $^{13}\text{N}$ в молекуле <b>С</b>	число атомов кислорода $^{16}\text{O}$ в молекуле <b>С</b>		
	0	1	2
1	36	20	4
2	23	7	—
3	10	—	—

Видно, что ни для одного из вариантов молекулярной массы, представленных в таблице и приходящихся на второй/третий элемент, не находится разумного объяснения состава газов **В** и **С**. Поэтому: **А** –  $^{14}\text{N}_2$ , **В** –  $^{16}\text{O}_2$  и **С** –  $^{11}\text{CO}_2$ .

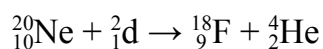
3. Так как элемент **Х** может существовать в виде моноаниона, то **Х** – галоген (гидрид-ион неустойчив в водном растворе). Реакция получения **Х** из неона и дейтерия (суммарно на двоих всего 11 протонов) однозначно указывает, что это фтор.

Для того чтобы определить число нуклонов  $n$  в изотопе **Х**, рассмотрим схему получения соединения **Z**: нуклеофильное замещение трифлатной группы в исходном производном маннозы фторидом с последующим удалением ацетильных групп путем щелочного гидролиза. Значит, конечный продукт имеет формулу  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_5^n\text{F}$ , что позволяет составить следующее уравнение:

$$\frac{72}{163+n} = 0.398 \quad (3)$$

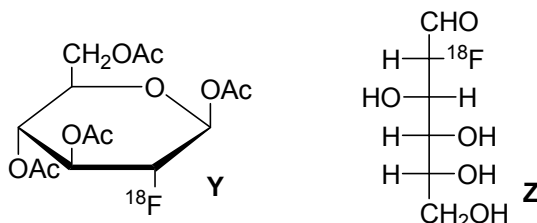
Решив его, получим  $n = 18$ , следовательно, искомый изотоп –  $^{18}\text{F}$ .

Уравнение ядерной реакции получения  $^{18}\text{F}$ :



4. Реакция получения **Y** протекает по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2$ , что подразумевает изменение абсолютной конфигурации атома углерода в положении 2 гексозы. Поэтому продуктом реакции замещения трифторметилсульфонильной группы фторидом будет 1,3,4,6-тетра-О-ацетил-2- $^{18}\text{F}$ -фтор-2-дезоксид-*D*-глюкоза.

Обработка **Y** раствором щелочи обеспечивает удаление путем гидролиза ацетильных групп с последующей нейтрализацией избытка щелочи соляной кислотой (радиофармпрепарат для внутривенного введения должен обладать рН, близким к 7). Тогда соединение **Z** – это 2- $^{18}\text{F}$ -фтор-2-дезоксид-*D*-глюкоза.



5. Теоретический выход составляет  $9.4 \text{ ГБк} / 0.24 = 39.2 \text{ ГБк}$ . Тогда, зная период полураспада изотопа  $^{18}\text{F}$ , можно рассчитать время синтеза радиофармпрепарата:

$$k = \ln 2 / t_{1/2} = 0.693 / 110 \text{ мин} = 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$$

$$t_{\text{syn}} = \ln(56.0 \text{ ГБк} / 39.2 \text{ ГБк}) / 6.3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} = 56.6 \text{ мин} \approx 57 \text{ мин}$$

### Задача 8 (автор Мажуга А.М.)

1. Твердым продуктом, образующимся при сгорании **A**, будет оксид  $\text{ЭO}_{n/2}$  одного из элементов, входящих в состав **A**, а продуктом пиролиза будет, вероятно, сам элемент **Э**, поскольку твердые простые вещества не образуют между собой газообразных (н.у.) соединений. Пусть молярная масса элемента **Э**, образующего твердый оксид  $\text{ЭO}_{n/2}$ , равна  $M$ . Тогда при пиролизе образовалось  $\nu = 1.00 / M$  моль **Э** и столько же моль **Э** входит в состав  $\text{ЭO}_{n/2}$ . Следовательно, молекулярная масса оксида  $M(\text{ЭO}_{n/2}) = 3.22 / \nu$  г/моль, а масса кислорода в одном моле оксида  $\text{ЭO}_{n/2}$ :  $M(\text{O}) \cdot n / 2 = M \cdot (3.22 - 1) = 16 \cdot (n / 2) = 8 \cdot n$ . Рассмотрим различные варианты сочетаний  $M$  и  $n$ .

$n$	1	2	3	4	5	6
$M$	3.60	7.21	10.81	14.42	18.02	21.62

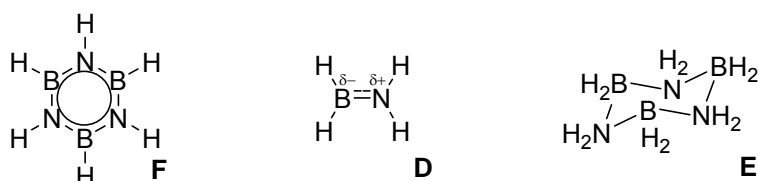
Разумным выглядит вариант с  $n = 3$  и  $M = 10.81$  соответствующий бору, а соединение **A** – диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$  (диборан – крайне ядовитый газ; горение многих соединений бора сопровождается зеленоватым свечением).

Изоэлектронное этану соединение **C** получено взаимодействием газов **A** и **B** и является единственным продуктом реакции. Следовательно, **C** содержит 14 валентных электронов и имеет сходную с этаном геометрию; **C** содержит как минимум восемь атомов. Шесть из них являются атомами водорода (как в этане), тогда два скелетообразующих атома в сумме содержат восемь валентных электронов. Учитывая большой дипольный момент **C** и агрегатное состояние **A** и **B**, можно установить, что **C** –  $\text{H}_3\text{BNH}_3$ , **A** – диборан, а **B** – аммиак.

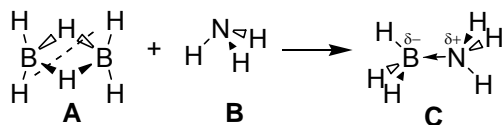
**F** проявляет ароматические свойства, следовательно, содержит  $4n+2$   $\pi$ -электронов. Наиболее вероятным является наличие шести  $\pi$ -электронов ( $n = 1$ ). В случае **F** ароматический цикл состоит из атомов бора и азота, так как **F** – продукт термического разложения **C**. Каждый атом азота поставляет в  $\pi$ -систему два

электрона, тогда как атом бора не поставляет ни одного, из этого можно сделать вывод, что **F** содержит в своем составе три атома азота и столько же атомов бора, что подтверждается упоминанием процесса тримеризации **D** при его превращении в **E**. Пользуясь правилами валентности, можно окончательно установить брутто-формулу и структуру соединения **F**, это боразин  $B_3N_3H_6$ .

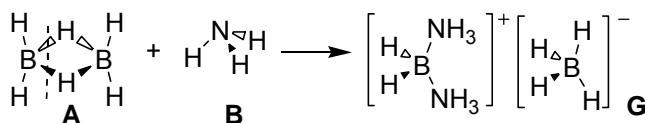
**D** – неустойчивый продукт термического разложения **C** ( $H_3BNH_3$ ), а **E** – продукт тримеризации **D** (при тримеризации простейшая брутто-формула не меняется), дальнейшее нагревание которого приводит к **F** ( $B_3N_3H_6$ ). Логично предположить, что **D** и **E** имеют промежуточное количество атомов. Следовательно, структурные формулы соединений **D** и **E**:



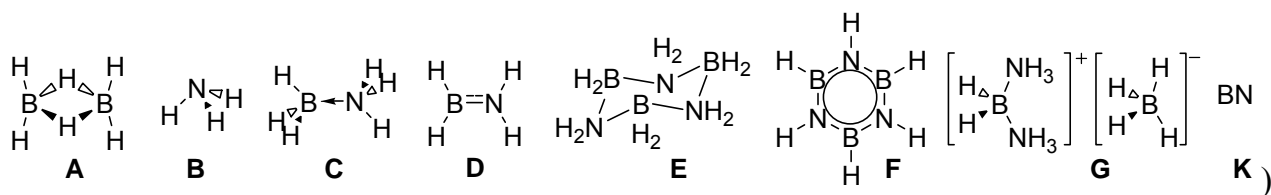
Наиболее сложным в задаче является установление структуры соединения **G**. Для решения этой задачи проанализируем реакцию между **A** и **B**, приводящую к **C**:



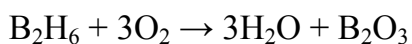
Реакция проводится в малополярных средах и представляет собой (по отношению к диборану) процесс гомолитического расщепления связей в диборане. Реакция между **A** и **B**, приводящая к ионному соединению **G**, проводится в полярных средах, следовательно, альтернативно может происходить гетеролитический разрыв связей, что подтверждается присутствием в **G** тетраэдрического аниона ( $BH_4^-$ ):

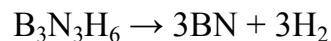
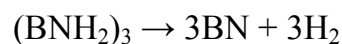
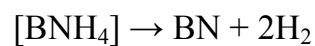
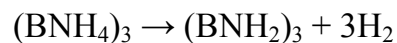
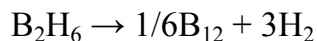
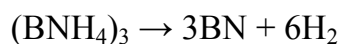
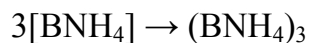


Установим состав соединения **K**. В каждой из стадий термического разложения теряется одна молекула  $H_2$  на группировку  $B-N$ , следовательно, продуктом, образующимся из **F**, будет нитрид бора  $BN$  (**K**).

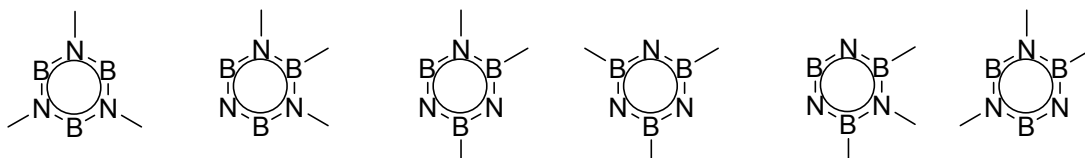


2. Уравнения упомянутых на схеме реакций:





3. Возможно шесть пространственных изомеров, их формулы (атомы водорода не указаны):



4. Поскольку боразин по своим свойствам напоминает бензол, можно предположить, что его температура кипения и дипольный момент также будут иметь значения, близкие к таковым для бензола. Следовательно, дипольный момент должен быть весьма малым – от 0.0 до 0.5 Д. Отсюда следует, что температура кипения не может превышать таковую для воды; поэтому выбираем 55.0°C.