

### Задача 1

Белое твердое вещество **А** при прокаливании разлагается с образованием оранжевого порошка **Б** и газовой смеси **В**, окрашивающей индикаторную бумагу в синий цвет. При растворении **Б** в кипящей соляной кислоте выделяется газ **Г** с резким запахом и образуется голубой раствор вещества **Д**, которое образует сине-зеленые кристаллы при упаривании раствора. Если в солянокислый раствор **Д** внести амальгаму цинка, цвет раствора постепенно меняется на зеленый (вследствие образования **Е**), а потом - на фиолетовый (вследствие образования **Ё**). Постепенное добавление к раствору **Д** раствора карбоната натрия приводит сначала к выпадению бежевого осадка **Ж**, а затем - к его растворению с образованием бежевого раствора вещества **З**, который при добавлении брома становится желто-оранжевым вследствие образования **И**.

А		Е	
Б		Ё	
В		Ж	
Г		З	
Д		И	
Уравнения:			

### Решение

А	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	Е	$\text{VCl}_3$
Б	$\text{V}_2\text{O}_5$	Ё	$\text{VCl}_2$
В	$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	Ж	$\text{VO}(\text{OH})_2$
Г	$\text{Cl}_2$	З	$\text{VO}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})^{3-}$ или другой карбонатный комплекс ванадила
Д	$\text{VOCl}_2$	И	$\text{Na}_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$
Уравнения:			

### Задача 2

Вещество **A** – смешанный галогенангидрид кислоты. Формула **A** –  $\text{SO}_x\text{Cl}_y$ , где  $x$  и  $y$  – положительные числа. Добавление **A** к водному раствору гидроксида бария образуется белый осадок. Добавление такой же навески **A** к избытку раствора  $\text{AgNO}_3$  приводит к выпадению осадка, масса которого в 1.419 раз больше, чем в случае с гидроксидом бария.

- Определите **A** и напишите уравнения реакций.
- Какова пространственная структура молекулы **A**?
- Какова пространственная структура других молекул  $\text{SO}_x\text{Cl}_y$  ( $x > 0, y > 0$ )?
- Предложите способ синтеза **A** из доступных реагентов.

Решение:

Если  $X$  – бром или иод, тогда получается очень много осадка с серебром.

Поэтому необходимо рассмотреть вариант со фтором, который подходит по расчетам.

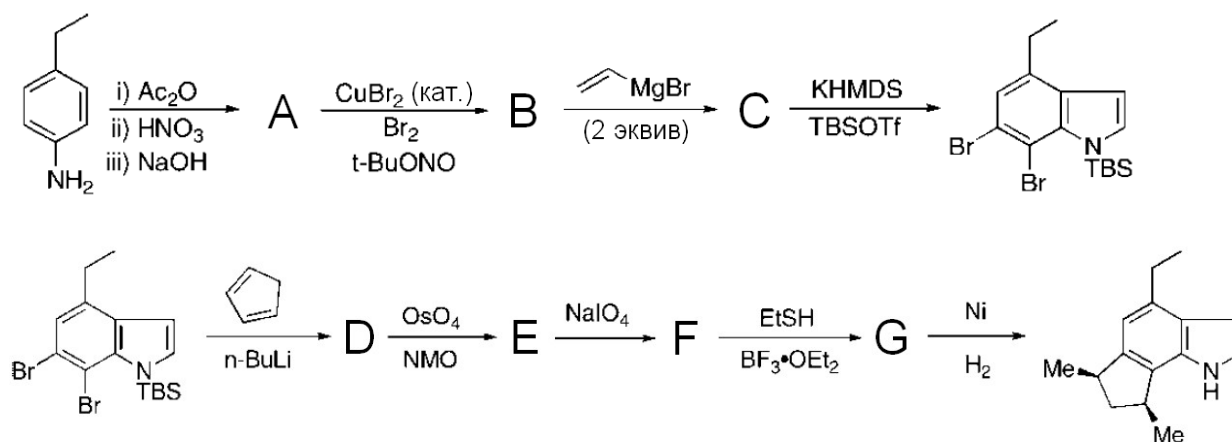
Ответ —  $\text{SOClF}$ , пирамидальная форма

$\text{SO}_2\text{ClF}$  - тетраэдр

$\text{SOCl}_2 + \text{NaF} = \text{SOClF} + \text{NaCl}$  в апротонном растворителе

### Задача 3

Синтез алкалоида цис-трикентрина **A** может быть осуществлен в девять стадий по следующей схеме:

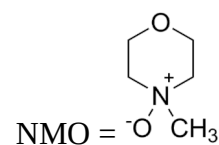


Обозначения:

$\text{KHMDS} = \text{KN}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2$

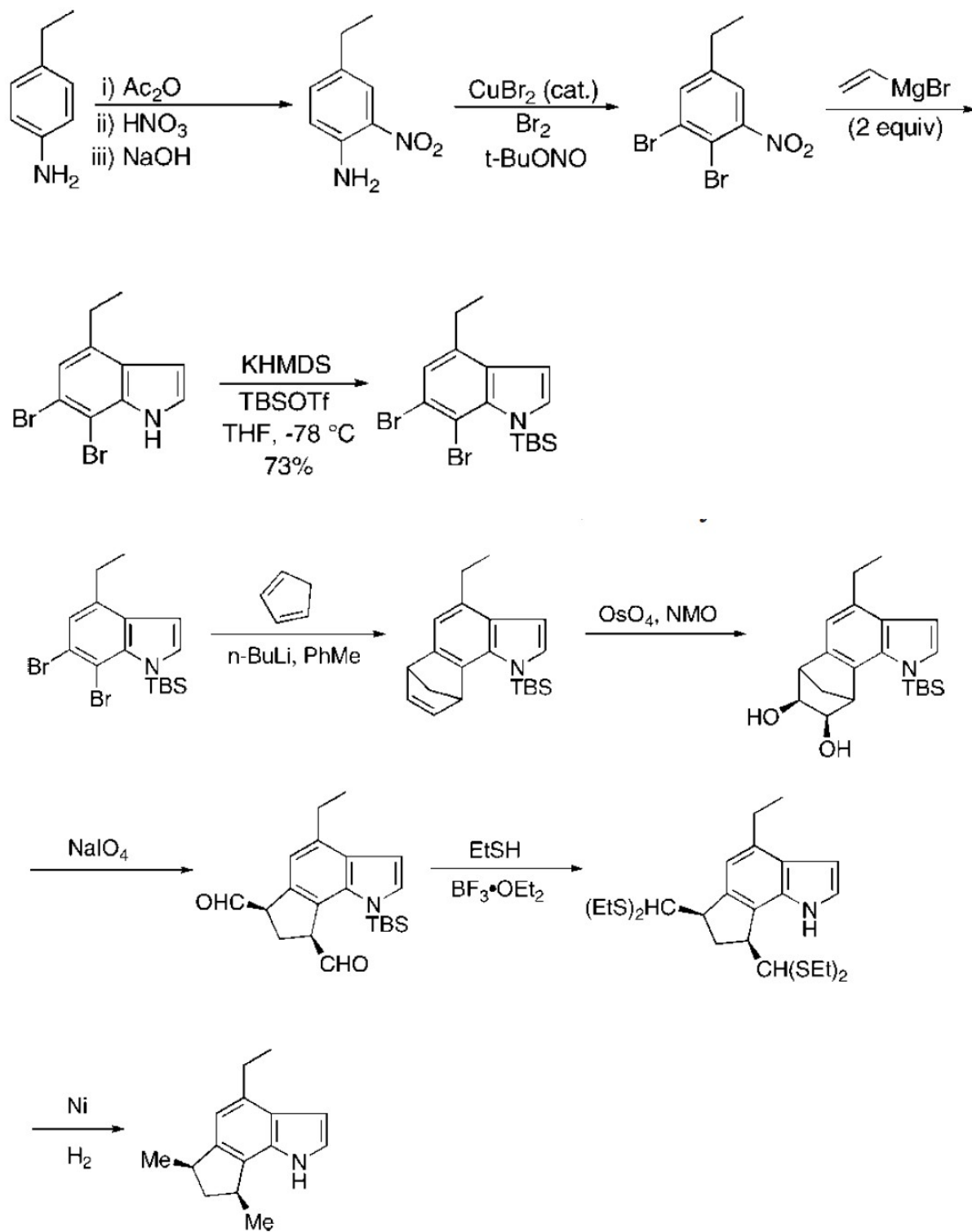
$\text{TBS} = \text{Bu}_3\text{Si}-$

$\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2-$



Расшифруйте цепочку превращений.

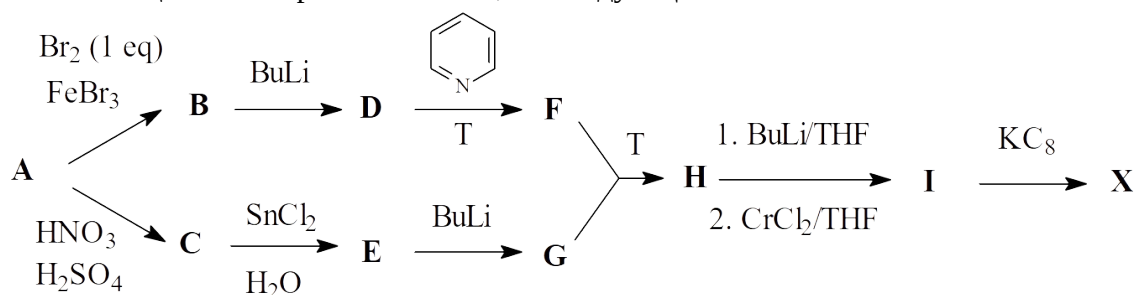
Решение



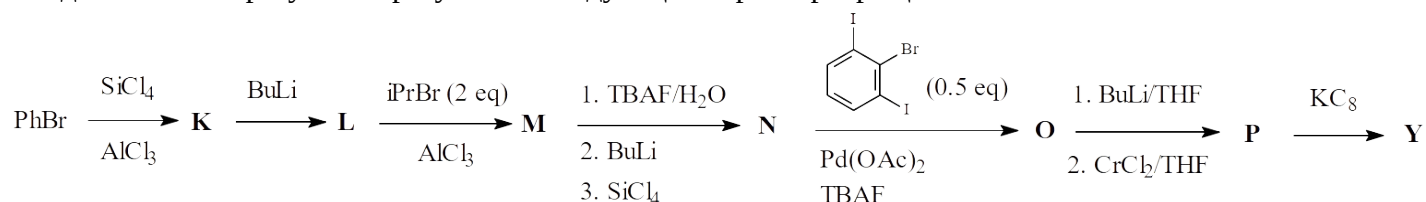
#### Задача 4

Переходные металлы 5-й, 6-й и 7-й групп в низких степенях окисления склонны образовывать кластерные соединения, т.е. вещества, содержащие связь металл-металл. Порядок этой связи зависит от состава соединения и природы самого металла. В последнее десятилетие был синтезирован ряд соединений, содержащих связь металл-металл кратности 5. Все они стабилизированы за счет экранирования кластерного ядра объемистыми лигандами. В данной задаче речь пойдет о двух таких соединениях – **X** и **Y**, причем **Y** является металлорганическим.

Соединение **X** может быть получено из углеводорода **A**, образующегося при кипячении ацетона с серной кислотой, по следующей схеме:



Соединение **Y** образуется в результате следующей серии превращений:



Обозначения:

THF – тетрагидрофуран

TBAF - тетрабутиламмонийфторид

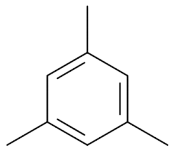
В таблице приведены массовые доли (в %) некоторых элементов в некоторых из веществ на схемах:

элемент\вещество	<b>F</b>	<b>N</b>	<b>P</b>	<b>X</b>	<b>Y</b>
C	85.3	48.7	73.3	72.4	80.2
Cl	?	36.0	6.4	?	?
Cr	?	?	9.3	13.6	11.6
N	7.1	?	?	?	?

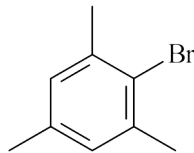
1. Расшифруйте схемы превращений. Примите во внимание, что соединения **I** и **P** являются биядерными комплексами с мостиковыми атомами хлора.
2. Починяются ли соединения **I**, **P**, **X** и **Y** правилу 18 электронов?
3. Что представляет собой вещество  $KC_8$  (последняя стадия в обеих схемах)?
4. Предложите схему синтеза 1,3-диод-2-бромбензола из бензола.

Решение

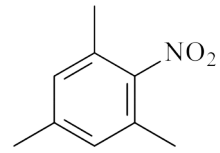
1.



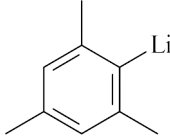
A



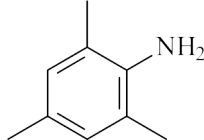
B



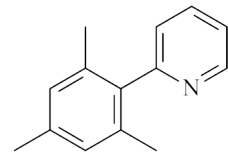
C



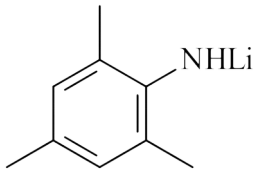
D



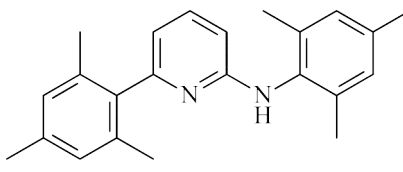
E



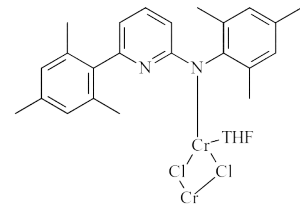
F



G

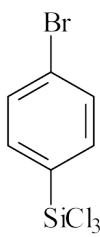


H

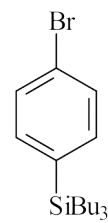


I

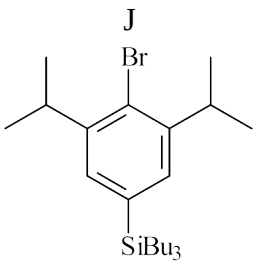
Литиевая соль E



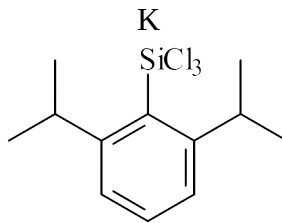
J



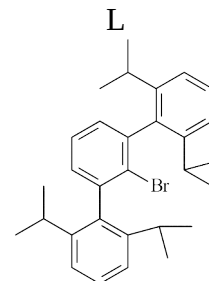
K



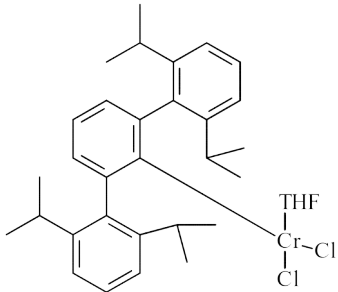
L



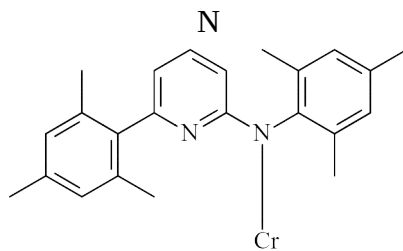
M



N

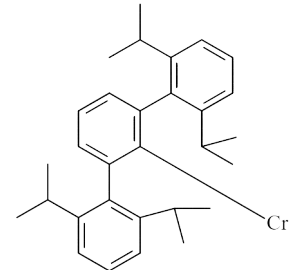


O



(изображена половина молекулы, связь через Cr)

P



(изображена половина молекулы, связь через Cr)

Q

2. Нет

3. интеркалят калия в графите

4.

