**Задание 1.** (авторы А.С. Чубаров, Д.Е. Насохов, А.С. Романов)

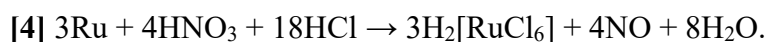
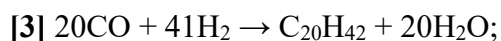
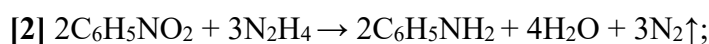
1. Вячеслав Алексеевич Емельянов работал с **семейством платиновых металлов или платиноидами**, участник также может назвать данное семейство подгруппой благородных или драгоценных металлов, но тогда он должен указать, что она включает 6 элементов: рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина.

Согласно описанию, элемент **X – рутений (Ru)**. Рутений – элемент, открытый в Российской империи в 1844 г. профессором Казанского университета Карлом Карловичем Клаусом. Назван Клаусом от лат. *Ruthenia* (Русь). Название «*Ruthenia*» было предложено в 1828 году Г. В. Озанном, который пытался выделить новые элементы из уральской платины, но он не смог выделить металл и отказался от претензий на открытие. Таким образом рутений является самым русским элементом, поскольку был впервые открыт в Российской Империи и также назван в честь Руси. Для ответа на вопрос участнику олимпиады достаточно указать на этимологию названия рутения.

Электронные конфигурации валентных оболочек Ru и Ru⁺: Ru: 4d⁷5s¹; Ru⁺: 4d⁷.

Области применения рутения с оценочными процентами на 2025 год: электроника 47%, катализ 28%, химическая промышленность 15%, ювелирные изделия (~7%) и покрытия (~3%).

2. Уравнения реакций [1] – [4]:

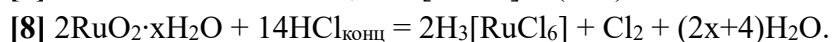
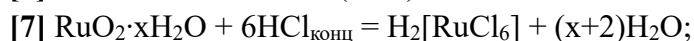
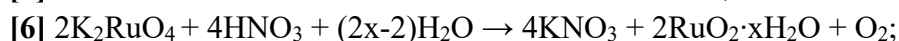
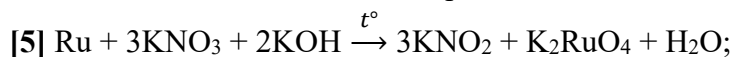


Царской водкой называют смесь **концентрированных азотной (68%) и соляной кислот (38%)** обычно в объёмном соотношении **1:3**. Царская водка действует на металлы гораздо активнее, чем азотная и соляная кислота по отдельности, в основном по двум причинам.

Во-первых, в смеси соляной и азотной кислоты образуются более сильные окислители, чем сама азотная кислота – хлор и хлористый нитрозил: $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$. Таким образом, первая причина связана с наличием **сильной окислительной среды в растворе царской водки**.

Во-вторых, хлорид-ион связывает образующиеся в ходе растворения катионы металлов в хлоридные комплексы, тем самым делая процесс растворения более благоприятным с точки зрения термодинамики. Например, стандартный электродный потенциал пары Au^{3+}/Au равен +1,498 В, а для пары $[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}$ он равен +1,00 В, различие в почти 0,5 В делает процесс окисления золота возможным даже без азотной кислоты – известно, что золото растворяется в хлорной воде. Таким образом, вторая причина связана с **образованием хлоридных комплексов металлов**, более устойчивых в растворе, по сравнению с соответствующими аквакомплексами.

3. Здесь и далее засчитываются реакции с RuO_2 вместо $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Уравнения реакций [5] – [8]:



A – K₂RuO₄, гуталин – RuO₂·xH₂O, B – H₂[RuCl₆], C – H₃[RuCl₆], D – K₂[RuCl₆], E – K₃[RuCl₆].

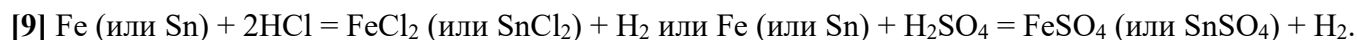
В России или с существенным вкладом российских учёных были открыты следующие тяжелые элементы, синтезированные в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне на севере Московской области: 105 (**Db**, Дубний, в честь г. Дубна РФ), 114 (**Fl**, Флеровий, в честь советского физика-ядерщика Г.Н. Флёрова), 115 (**Mc**, Московий), 118 (**Og**, Оганессон, в честь российского физика-ядерщика Ю.Ц. Оганесяна). Стоит отметить, что российские ученые также внесли существенный вклад в открытие следующих элементов: 104 (Rf, Резерфордий), 116 (Lv, Ливерморий, г. Ливермор США), 117 (Ts, Теннессин, штат Теннесси США) и др.

Гидратированный оксид рутения(IV) выделяется в виде взвеси мелких частиц. Достаточно очень небольшого количества, чтобы сделать раствор полностью непрозрачным с сине-черным оттенком. Иногда его называют «гуталин», поскольку это вещество **блестящее и жирное на ощупь**.

При промывании водой солей $K_2[RuCl_6]$ и $K_3[RuCl_6]$ образуются аквахлорокомплексы рутения(III) и (IV) общего состава $K_x[Ru(H_2O)_yCl_z]$ с координационным числом рутения равным 6. Они образуются за счет разрушения хлорокомплексов в водном растворе при разбавлении. Например: $K[Ru(H_2O)Cl_5]$, $K_2[Ru(H_2O)Cl_5]$, многоядерные $K_4[Ru_2OCl_{10}]$ и т. д. **(засчитываются любые варианты правильного валентного состава, с разным уровнем гидролиза).**

4. Рассчитанная Клаусом атомная масса рутения составила 104,2 г/моль из-за **примесей более тяжелых элементов**. В частности, ожидается наличие осмия (190 г/моль) из-за близких свойств соединений, которые Клаус использовал для выделения металла.

$$\omega(X) = 6,00 / (0,814 \cdot 7370) = \mathbf{0,100\%}.$$



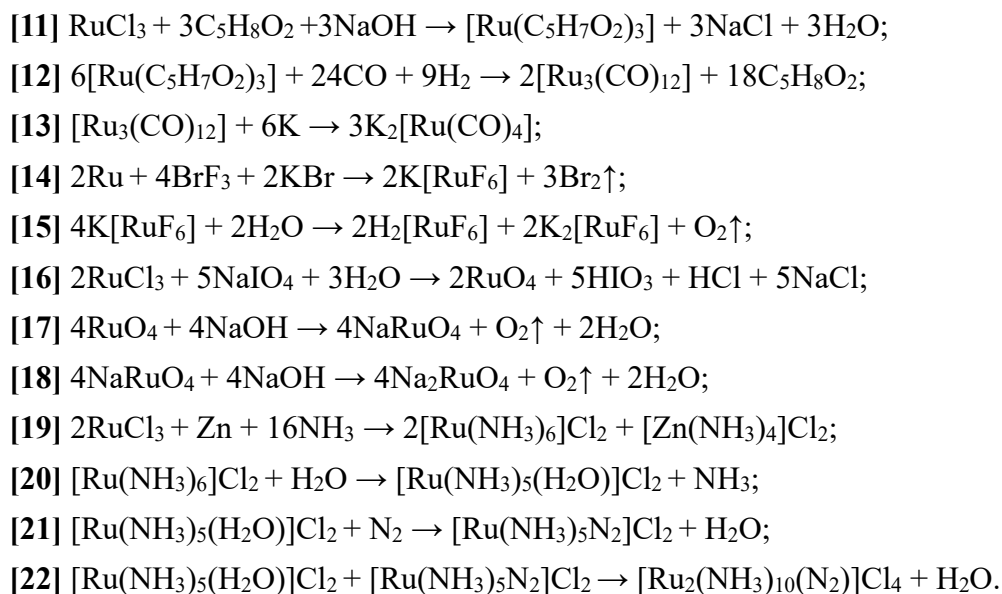
Только эти реакции оцениваются полным баллом, поскольку согласно историческим данным, именно железо и олово в основном использовались для получения водорода, так как его требуется значительное количество. Цинк использовался для аналитических опытов из-за его высокой цены и наличия примесей. Алюминий в щелочной или кислой среде также не может рассматриваться как источник водорода из-за его крайне высокой цены (промышленный процесс получения еще не был разработан). В качестве кислот в основном использовались серная и соляная кислоты.

5. Степени окисления (с. о. Ru) рутения представлены в таблице ниже, в условии задачи сказано, что на схеме представлено 9 из 11 возможных степеней окисления, таким образом, вещества X_n не содержат рутений только в степенях окисления +1 и –1.

Вещество	X_1	X_2	X_3	X_4
Формула	$RuCl_3$	$[Ru(C_5H_7O_2)_3]$	$[Ru_3(CO)_{12}]$	$K_2[Ru(CO)_4]$
с. о. Ru	+3	+3	0	–2
Вещество	X_5	X_6	X_7	X_8
Формула	$K[RuF_6]$	$K_2[RuF_6]$	RuO_4	$NaRuO_4$
с. о. Ru	+5	+4	+8	+7
Вещество	X_9	X_{10}	X_{11}	X_{12}
Формула	Na_2RuO_4	$[Ru(NH_3)_6]Cl_2$	$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]Cl_2$	$[Ru(NH_3)_5N_2]Cl_2$
с. о. Ru	+6	+2	+2	+2
Вещество	X_{13}			
Формула	$[Ru_2(NH_3)_{10}(N_2)]Cl_4$			
с. о. Ru	+2			

Уравнения реакций [10] – [22]:

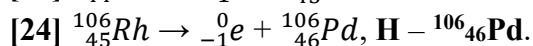
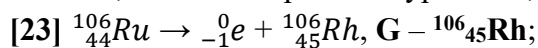




Названия веществ X₁, X₃, X₅, X₈ – X₁₀:

X₁ RuCl_3 – хлорид рутения(III); **X₃** $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ – додекакарбонилтрирутений; **X₅** $\text{K}[\text{RuF}_6]$ – гексафторорутенат(V) калия; **X₈** NaRuO_4 – перрутенат натрия или рутенат(VII) натрия; **X₉** Na_2RuO_4 – рутенат(VI) натрия, **X₁₀** $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – хлорид гексаамминрутения(II).

6. В момент времени $t = \tau_{1/2}$ имеем $N = N_0/2$, подставим это в уравнение $N = N_0 \cdot e^{-kt} \rightarrow \ln(1/2) = -kt$, $k = \ln 2 / \tau_{1/2}$, где $\tau_{1/2}$ – период полураспада, тогда $k = 0,693/373,6 = 0,00185 \text{ сут}^{-1}$.

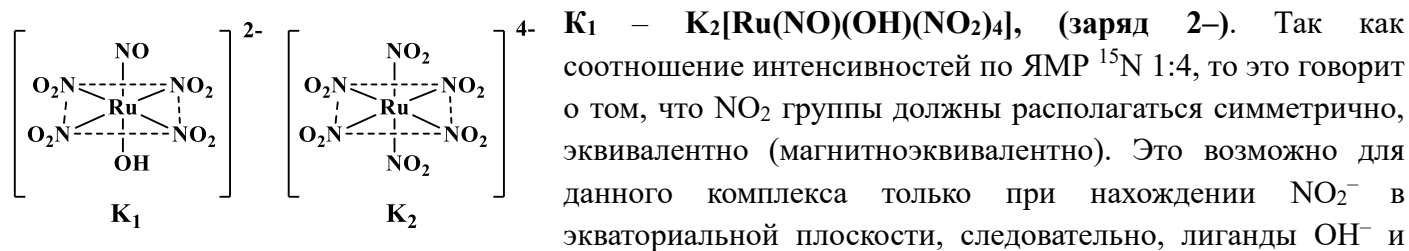
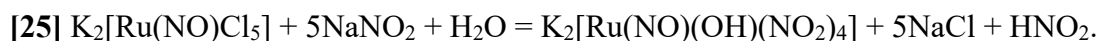


За 5 лет $N = N_0 \cdot e^{-kt}$, $N/N_0 = e^{-(5 \cdot 365 \cdot \ln 2 / 373,6)} = 0,03384$ или **перед переработкой останется 3,38% ^{106}Ru .**

7. Двухатомный лиганд, который может образоваться в среде концентрированной азотной кислоты это **L** – **NO**. Рутений образует наибольшее число нитрозосоединений, содержащих чрезвычайно устойчивую группировку $(\text{RuNO})^{3+}$ (О. Е. Звягинцев. Химия Рутения.). Общее название таких комплексов – **нитрозокомплексы рутения**, именно их изучению Вячеслав Алексеевич посвятил большую часть своей научной работы.

8. Ясно, что при взаимодействии [25] происходит замещение хлорид-иона на нитрит-ионы, так как указано, что по ЯМР ^{15}N есть 2 сигнала 1:4, то есть 1 азот (NO) и 4 азота (NO_2).

Можно предположить, что произошла реакция $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5] + 4\text{NaNO}_2 = \text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}(\text{NO}_2)_4] + 4\text{NaCl}$, но еще была получена азотистая кислота 1:1 по отношению к комплексу, что говорит о протекании гидролиза нитрита $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{OH}^-$, что наводит на мысль о замещении одного хлорид-иона на гидроксид-ион:



NO находятся в *транс* положении относительно друг друга. Согласно данным ИК-спектроскопии, новые лиганды присоединены азотом, то есть это нитро- ($-\text{NO}_2$), а не нитрито- лиганды ($-\text{ONO}$). Дальнейшая обработка щелочью приводит к **K₂** – **$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$** (заряд 4–) с одним типом азотных лигандов. Несмотря на инертность к замещению, нитрозогруппа может проявлять электрофильные свойства за счёт значительного положительного заряда на азоте, что может приводить к атаке

нуклеофила OH^- в щелочной среде. То есть одна группа NO_2 – это бывшая NO . Превращение $-\text{NO}$ группы в $-\text{NO}_2$ можно описать последовательностью превращений: $\text{Ru} - \text{NO}^{+n} + \text{OH}^- \rightarrow \text{Ru} - \text{N}(\text{O})\text{OH}^{+n-1} + \text{OH}^- \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{Ru} - \text{NO}_2^{+n-2}$.

Литература:

- [1] Емельянов В.А., Федотов М.А., Беляев А.В. Исследование обратимых нитро-нитрозопревращений в комплексах рутения (II) методом ЯМР ^{15}N , ^{17}O , ^{99}Ru // Журн. не-орган. химии. 1993. Т. 38, № 11. С. 1842-1848.
- [2] Кабин Е.В., Емельянов В.А., Ткачев С.В. Нитритно-нитратные комплексы нитрозорутения в водных и азотнокислых растворах по данным ЯМР ^{15}N // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58, № 2. С. 268-278.
- [3] Gromilov S.A., Alekseev V.I., Emel'yanov V.A., Baidina I.A. Sodium Hexanitroruthenate Monohydrate // Acta Cryst. (C). 1996. V. 52. P. 288-290.

Система оценивания:

1.	Семейство платиновых металлов, формула X , электронные конфигурации X и X^+ – по 0,5 б., объяснение смысла слова Ruthenia (в случае одного указания – открыт в России – 0,5 б.) – 1 б.	$0,5 \cdot 4 + 1 = 3 \text{ б.}$
2.	Реакции [1] – [4] – по 1 б., указание на концентрированные HNO_3 и HCl , две причины активности царской водки – по 0,5 б.	$1 \cdot 4 + 0,5 \cdot 4 = 6 \text{ б.}$
3.	Реакции [5] – [8] и формулы веществ $A - E$ – по 1 б., три формулы комплексных солей X , символы трех сверхтяжёлых элементов, указание на состав гуталина (гидратированный RuO_2) и причина названия – по 0,5 б.	$1 \cdot 4 + 1 \cdot 5 + 0,5 \cdot 8 = 13 \text{ б.}$
4.	Причина ошибочной атомной массы – 0,5 б., реакция [9] – 1 б., расчет содержания Ru – 0,5 б.	$0,5 + 1 + 0,5 = 2 \text{ б.}$
5.	Формулы веществ $X_1 - X_{13}$, реакции [10] – [22] – по 1 б., названия веществ $X_1, X_3, X_5, X_8 - X_{10}$ – по 0,5 б.	$1 \cdot 13 + 1 \cdot 13 + 0,5 \cdot 6 = 29 \text{ б.}$
6.	Реакции [23], [24], изотопы G, H , определение k , содержание Ru через 5 лет – по 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 + 1 \cdot 2 = 6 \text{ б.}$
7.	Формула L – 1 б., общее название комплексов – 0,5 б.	$1 + 0,5 = 1,5 \text{ б.}$
8.	Структуры анионов из K_1 и K_2 – по 2 б., их заряды – по 1 б., нуклеофильное присоединение к NO – по 1 б.,	$2 \cdot 2 + 1 \cdot 2 + 1 = 7 \text{ б.}$
	Всего:	67,5 б.

Задание 2. (автор Е.Е. Клейман, А.С. Романов)

1. Минерал **А**, о котором идёт речь в задаче, называется **родонит**. Самые внимательные участники могут прочитать это название на приведенной в условии задачи марке. Греческий корень « $\rho\acute{o}\delta\omicron\nu$ - родон» встречается и в названии другого более распространённого минерала марганца – родохрозита (MnCO_3), который тоже обладает розовым цветом.

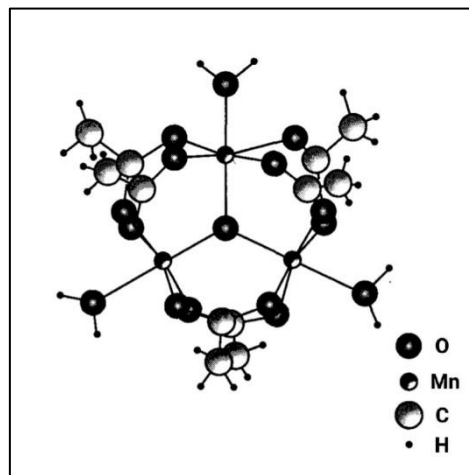
Одни из наиболее важных других Mn -содержащих минералов: MnO_2 – пиролюзит, MnCO_3 – родохрозит, Mn_3O_4 – гаусманнит.

2. В условии задачи указано, что вещества **1** – **21** содержат марганец. Тогда логично предположить, что вещество **2** зелёного цвета, содержащее марганец – K_2MnO_4 . Кроме того, по условию, родонит – силикатный минерал, тогда помимо марганца его основной компонент **1** содержит кремний и кислород. Реакция [1] – окислительно-щелочное плавление, причём K_2O_2 одновременно выступает в роли окислителя и щелочного агента.

Выход продукта 85,1%, тогда теоретическая масса вещества **2** равна $1,28/0,851 = 1,504$ т. Количество вещества **2**: $1,504 \cdot 10^3 / 197 = 7,634$ кмоль. В расчете на 1 атом марганца в родоните количество вещества **1** также равно 7,634 кмоль. Соответственно, молярная масса **1** равна $10^3 / 7,634 \approx 131$ г/моль, что соответствует MnSiO_3 .

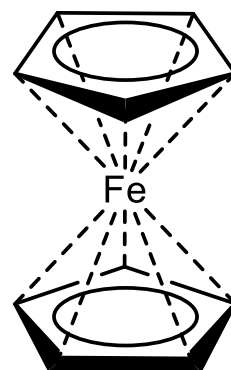
3. Процесс окислительного щелочного плавления не позволяет окислить марганец до высшей степени окисления, поскольку KMnO_4 термически неустойчив. Поэтому для получения Mn(VII) можно использовать анодное окисление [2] Mn(VI) . Полученный KMnO_4 разлагается при нагревании [3] с образованием исходного K_2MnO_4 , MnO_2 и с выделением кислорода. Термолиз KMnO_4 является лабораторным способом получения очень чистого O_2 . MnO_2 затем мягко восстанавливается [4] SO_2 с образованием дитионата марганца(II), который из раствора можно выделить в виде кристаллогидрата $\text{MnS}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Полученный кристаллогидрат разлагается при нагревании [5] с образованием MnSO_4 , который впоследствии сплавляют [6] с SiO_2 для получения MnSiO_3 , который невозможно получить при проведении реакции в водном растворе (например, с K_2SiO_3) вследствие гидролиза Mn^{2+} .

При добавлении $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ к KMnO_4 из раствора выделяется [7] высший оксид Mn_2O_7 – маслообразное вещество, обладающее цветовым дихроизмом: в проходящем свете имеет тёмно-красный цвет, а в отражённом – зелёный с металлическим блеском. Аналогичная реакция протекает, например, при взаимодействии K_2CrO_4 с $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$ – выпадает красный осадок CrO_3 . KMnO_4 является сильным окислителем, поэтому способен окислять хлор из хлорид-ионов в кислой среде. Часто записывают, что реакция KMnO_4 с $\text{HCl}_{(\text{конц.})}$ приводит к образованию раствора MnCl_2 , однако реакционная смесь имеет чёрно-коричневый цвет, обусловленный образованием малорастворимого тёмно-коричневого $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$, а также $[\text{MnCl}_6]^{3-}$ в растворе. Для получения MnCl_2 раствор необходимо кипятить в течение очень продолжительного времени в большом избытке HCl , при 0°C возможно выделить [8] комплексное соединение $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$. В водном растворе устойчивые иодидные комплексы марганец(II) не образует, поэтому конечный результат реакции [10] после продолжительного кипячения – MnI_2 . По реакции ионного обмена [11] с ацетатом серебра получается ацетат марганца(II), раствор которого легко отделить от жёлтого осадка AgI . Его тетрагидрат вступает в реакцию с KMnO_4 в среде ледяной уксусной кислоты (100% CH_3COOH), при этом протекает сопропорционирование [9] с образованием трёхъядерного оксокомплекса, где все атомы марганца имеют степень окисления +3. Данный комплекс построен аналогично оксоацетатам других трёхвалентных металлов (алюминий, ванадий). Его строение представлено на рисунке справа.

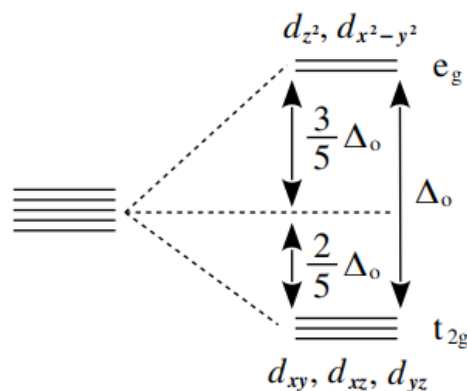


В результате реакции [12] образуется цианидный комплекс марганца(III), причём кислород воздуха выступает в роли окислителя, и в полученном соединении состава $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ стабилизируется марганец(III). Полученное соединение восстанавливают [13] алюминием в среде KOH , в результате образуется марганец(I), стабилизированный цианид-ионами. Ион MnO_4^{2-} является неустойчивым в нейтральной и, особенно, в кислой среде, поэтому при добавлении HF протекает реакция диспропорционирования [14] с образованием KMnO_4 и $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$. Условия реакции [15] так же, как и реакции [1], являются вариантом для проведения окислительного щелочного плавления. Однако, в ходе реакции образуется манганат(V) калия K_3MnO_4 , а дальнейший переход $\text{Mn(V)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$ протекает при более низкой температуре, так как манганаты(VI) термически менее устойчивы.

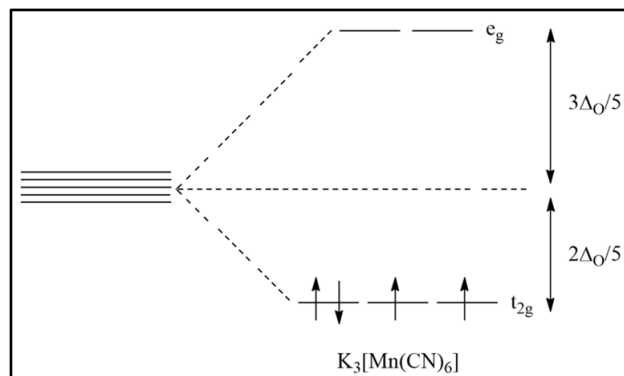
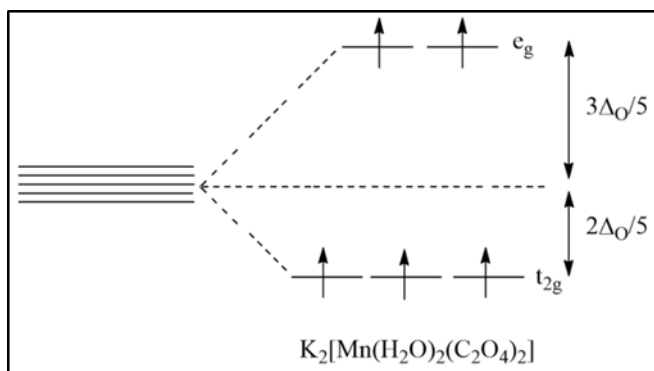
Реакции [16] – [20] протекают с участием марганецорганических соединений, поэтому иодид марганца(II), с которого они начинаются, необходимо использовать безводным. В присутствии сильного восстановителя (LiAlH_4) [16] марганец(II) восстанавливается до Mn(0) и под давлением CO образуется карбонильный комплекс $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. По правилу 18 электронов (правилу Сиджвика), в соответствии с которым можно определить состав карбонильных комплексов переходных металлов, устойчивы комплексы с π -донорными лигандами, в которых центральный атом металла содержит 18 электронов и имеет электронную конфигурацию $ns^2(n-1)d^{10}np^6$. На валентном уровне марганец содержит нечетное (7) число электронов, при этом CO является донором электронной пары (двух электронов), поэтому невозможно получить 18-электронную конфигурацию в мономерном комплексе $\text{Mn}(\text{CO})_x$. Правило Сиджвика будет соблюдаться за счёт присоединения 5 молекул CO и образования одинарной связи Mn-Mn ($7 + 5 \cdot 2 + 1 = 18$). Реакция [17] протекает аналогично стандартным реакциям ионного обмена с образованием



«сэндвичевого» соединения бис(η^5 -циклопентадиенил)марганца, изоструктурного ферроцену (его строение представлено на рисунке справа), который был первым полученным соединением такого класса. В реакции [18] используется амальгама натрия, которая является сильным восстановителем, при её взаимодействии с $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ в результате восстановления натрием разрывается связь Mn–Mn, в результате чего образуется соединение $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$, которое также соответствует правилу 18 электронов. Интересно, что в этом соединении формально марганец имеет степень окисления –1. Реакция [19] протекает аналогично механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ с образованием ковалентного соединения $[\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$, где метильная группа также является донором одного электрона. Реакция [20] является сопропорционированием: из марганца(0) в $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ и марганца(II) в $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ получается марганец(I) в $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$. Это соединение также соответствует правилу 18 электронов: марганец в степени окисления +1 содержит на внешнем энергетическом уровне уже 6 электронов; 3 молекулы CO суммарно являются донорами 6 электронов; анион цикlopентадиенила является донором 6 электронов из своей ароматической системы (в образовании связи с Mn участвуют только π -электроны). Соединения такого типа ($[\text{MCp}(\text{CO})_3]$) называют «табуретка» или «three-legged d^6 piano-stool». При этом следует помнить, что правило Сиджвика является именно правилом, а не принципом, существует большое количество комплексов с π -донорными лигандами, в которых это правило не выполняется. Особенно не следует применять это правило к комплексам с лигандами другого типа, поскольку это будет приводить к ошибкам.



Результатом реакции [21] является образование оксалатного комплекса марганца(II) состава $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. В отличие от цианидного комплекса, с оксалатными лигандами марганец(II) устойчив на воздухе. Данный феномен можно объяснить с помощью теории кристаллического поля. Цианиды являются лигандами сильного поля, поэтому при октаэдрическом расщеплении d-орбитали расстояние Δ_o между t_{2g} и e_g велико. Из-за этого электронам невыгодно находиться на очень высоком e_g -уровне, поэтому все пять (Mn^{+2}) электронов в цианидном комплексе $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ будут находиться в трёх ячейках t_{2g} (такие комплексы называются низкоспиновыми), что влечет за собой увеличение энергии (и уменьшение стабильности) комплекса за счет возникновения межэлектронного отталкивания при образовании пар электронов в двух ячейках на уровне t_{2g} . Поэтому выгоднее, чтобы электронов на t_{2g} -уровне было меньше, что и приводит к тому, что данный комплекс неустойчив к окислению (удалению электронов). Оксалаты и вода являются лигандами слабого поля, поэтому расстояние Δ_o будет меньше, чем в цианидном комплексе. Таким образом, 5 электронов марганца(II) окажутся равномерно распределены по t_{2g} и e_g уровням (такие комплексы называются высокоспиновыми), что является более стабильной (по отношению к окислению) конфигурацией, по сравнению с низкоспиновой.



Запишем уравнения реакций 1 – 21:

1	$\text{MnSiO}_3 + 2\text{K}_2\text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{K}_2\text{SiO}_3$	12	$4\text{MnI}_2 + 24\text{KCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 8\text{KI} + 4\text{KOH}$
2	$2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2 +$	13	$3\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 2\text{Al} + 8\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow$

	2KOH		$3K_5[Mn(CN)_6] + 2K[Al(H_2O)_2(OH)_4]$
3	$2KMnO_4 \xrightarrow{t^\circ C} MnO_2 + K_2MnO_4 + O_2$	14	$3K_2MnO_4 + 8HF_{(конц.)} \rightarrow K_2[MnF_6] + 2KMnO_4 + 2KF + 4H_2O$
4	$MnO_2 + 2SO_2 \rightarrow MnS_2O_6$	15	$4MnO_2 + 12KOH + O_2 \xrightarrow{800^\circ C} 4K_3MnO_4 + 6H_2O$
5	$MnS_2O_6 \cdot 4H_2O \xrightarrow{t^\circ C} MnSO_4 + SO_2 + 4H_2O$	16	$2MnI_2 + LiAlH_4 + 10CO \xrightarrow{p_{CO} = 200 \text{ атм}} [Mn_2(CO)_{10}] + AlI_3 + LiI + 2H_2$
6	$2MnSO_4 + 2SiO_2 \xrightarrow{t^\circ C} 2MnSiO_3 + 2SO_2 + O_2$ (или SO_3)	17	$MnI_2 + 2C_5H_5Na \rightarrow Mn(C_5H_5)_2 + 2NaI$
7	$2KMnO_4 + 2H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow Mn_2O_7 + 2KHSO_4 + H_2O$	18	$[Mn_2(CO)_{10}] + 2Na \rightarrow 2Na[Mn(CO)_5]$
8	$2KMnO_4 + 16HCl_{(конц.)} + 2KCl \rightarrow 2K_2[MnCl_6] + 3Cl_2 + 8H_2O$	19	$Na[Mn(CO)_5] + CH_3I \rightarrow [CH_3Mn(CO)_5] + NaI$
9	$3KMnO_4 + 12Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O + 14CH_3COOH \rightarrow 5[Mn_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot CH_3COO \cdot 3H_2O + 3CH_3COOK + 25H_2O$	20	$2Mn(C_5H_5)_2 + [Mn_2(CO)_{10}] + 2CO \xrightarrow{p} 4[Mn(C_5H_5)(CO)_3]$
10	$K_2MnO_4 + 8HI_{(конц.)} \xrightarrow{t^\circ C} MnI_2 + 2I_2 + 2KI + 4H_2O$	21	$MnI_2 + 2K_2C_2O_{4(изб.)} + 2H_2O \rightarrow K_2[Mn(H_2O)_2(C_2O_4)_2] + 2KI$
11	$MnI_2 + 2CH_3COOAg \rightarrow 2AgI + Mn(CH_3COO)_2$		

Таким образом, формулы зашифрованных соединений **1 – 21**:

1	$MnSiO_3$	12	$K_3[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$
2	K_2MnO_4	13	$K_5[Mn(CN)_6]$
3	$KMnO_4$	14	$K_2[MnF_6]$
4	MnO_2	15	K_3MnO_4
5	$MnS_2O_6 \cdot 4H_2O$	16	$[Mn_2(CO)_{10}]$
6	$MnSO_4$	17	$[Mn(C_5H_5)_2]$
7	Mn_2O_7	18	$2Na[Mn(CO)_5]$
8	$K_2[MnCl_6]$	19	$[CH_3Mn(CO)_5]$
9	$[Mn_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3] \cdot CH_3COO \cdot 3H_2O$	20	$[Mn(C_5H_5)(CO)_3]$
10	$MnI_2 \cdot 4H_2O$	21	$K_2[Mn(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$
11	$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$		

4. По правилам ИЮПАК для названий солей, сначала называют анион, затем катион. Для комплексных ионов сначала перечисляют (справа налево) отрицательно заряженные лиганды, затем нейтральные (в самом конце – положительно заряженные, которые отсутствуют в этом соединении). К названиям лигандов добавляются приставки, указывающие на их количество, причём для полидентатных лигандов вместо классических приставок (ди-, три-, тетра-, пента- и т. д.) используются приставки с окончанием: бис-, трис-, тетракис-, пентакис- и т. д. Если центральный атом имеет переменную степень окисления, то её указывают римскими цифрами после названия иона. Таким образом, номенклатурное название $K_2[Mn(H_2O)_2(C_2O_4)_2]$ – бис(оксалато)диаквамanganат(II) калия.

Тривиальное название $[Mn(C_5H_5)(CO)_3]$ – цимантрен.

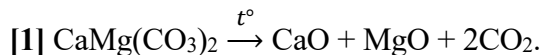
Система оценивания:

1.	Родонит – 1 б., ещё два Mn-содержащих минерала – по 0,5 б. за формулу и по 0,5 б. за название.	$1+0,5\cdot 2+0,5\cdot 2 = 3 \text{ б.}$
2.	Формулы веществ 1, 2 – по 1 б., реакция [1] – 1 б.	$1\cdot 2+1 = 3 \text{ б.}$
3.	Формулы веществ 3 – 21 – по 1 б., реакции [2] – [21] – по 1 б.	$1\cdot 19+1\cdot 20 = 39 \text{ б.}$
4.	Название каждого из веществ по 1 б.	$1\cdot 2 = 2 \text{ б.}$
	Всего:	47 баллов

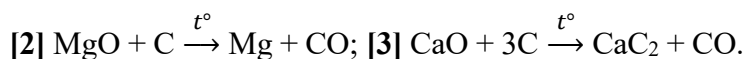
Задание 3. (В.Е. Селезнев, К.Д. Петров, Д.А. Селезнева, А.С. Романов)

1. Символы элементов: X – Mg, Y – Ca, формулы веществ: X₁ – Mg, Y₁ – CaC₂, Y₂ – Ca₂SiO₄.

В ходе реакции [1] двойной карбонат кальция-магния разлагается на оксиды MgO, CaO и углекислый газ. Допустимо смесь MgO, CaO обозначить как MgO·CaO.



В ходе реакции [3] образуется карбид кальция, а в ходе реакции [2] металлический магний. Для проведения этих реакций углерод берут в избытке, поэтому продуктом обеих реакций является угарный газ. Написание CO₂ в качестве продукта реакций оценивается половиной баллов.



Ферросилиций является сплавом железа и кремния широкого состава. Железо не участвует в реакциях [4], [5]. Также важно понимать, что феррокремний восстанавливает Mg из оксида, но не реагирует с CaO. Оксид кремния(IV), образующийся в качестве продукта реакции [4], далее сплавляется с присутствующим в смеси оксидом кальция. В ходе реакции [5] образуется ортосиликат кальция, так как на 1 восстановившийся магний приходится 1/2 кремния и 1 кальций. Допустимо в качестве реагентов для реакций [4], [5] указывать Si или Fe_xSi_y вместо FeSi.

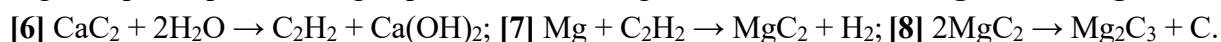


2. Процесс [4] протекает при более низкой температуре, так как присутствующий в реакционной смеси CaO связывает SiO₂ в очень термодинамически устойчивое соединение Ca₂SiO₄. Восстановление коксом проводят при 2100°C, а ферросилицием – при 1200 – 1300 °C в присутствии оксида кальция. Если оксид кальция отсутствует в реакционной смеси, то температура восстановления кремнием увеличивается до 1500 °C при давлении 1 мм рт. ст. и до 2300 °C при атмосферном давлении.

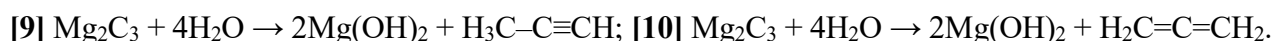
3. В условиях данных реакций магний (T_{кип} = 1091°C) отгоняется в виде газа. Для получения ещё более чистого магния обычно проводят многократную сублимацию-десублимацию в вакууме.

4. Основной способ промышленного получения магния – электролиз расплава хлорида магния в присутствии NaCl, KCl. Вязкость расплавленного хлорида магния в 3 раза выше вязкости KCl и NaCl. Поэтому для **снижения вязкости** расплава в электролит вводят хлориды щелочных металлов, при этом содержание MgCl₂ в расплаве должно быть выше 5%, иначе начнется образование щелочных металлов на катоде, в первую очередь – натрия.

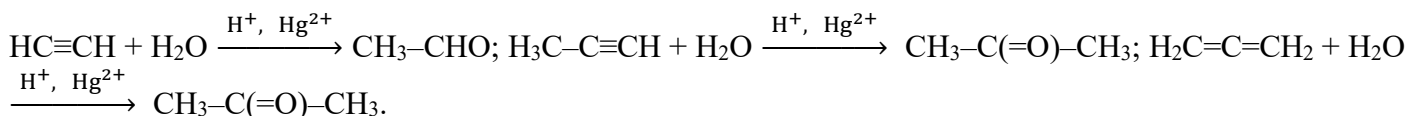
5. При реакции CaC₂ с водой получается ацетилен, который далее реагирует с магнием с образованием MgC₂. При нагревании MgC₂ разлагается до Mg₂C₃. A₁ – C₂H₂, X₂ – MgC₂, X₃ – Mg₂C₃.



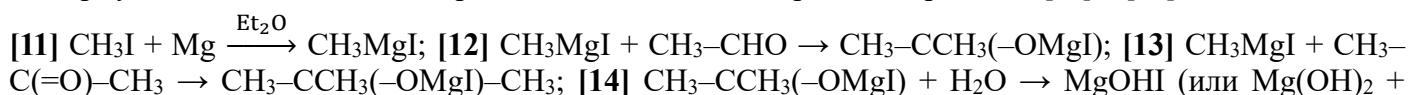
Карбид магния гидролизуются с образованием пропина и пропадиена.



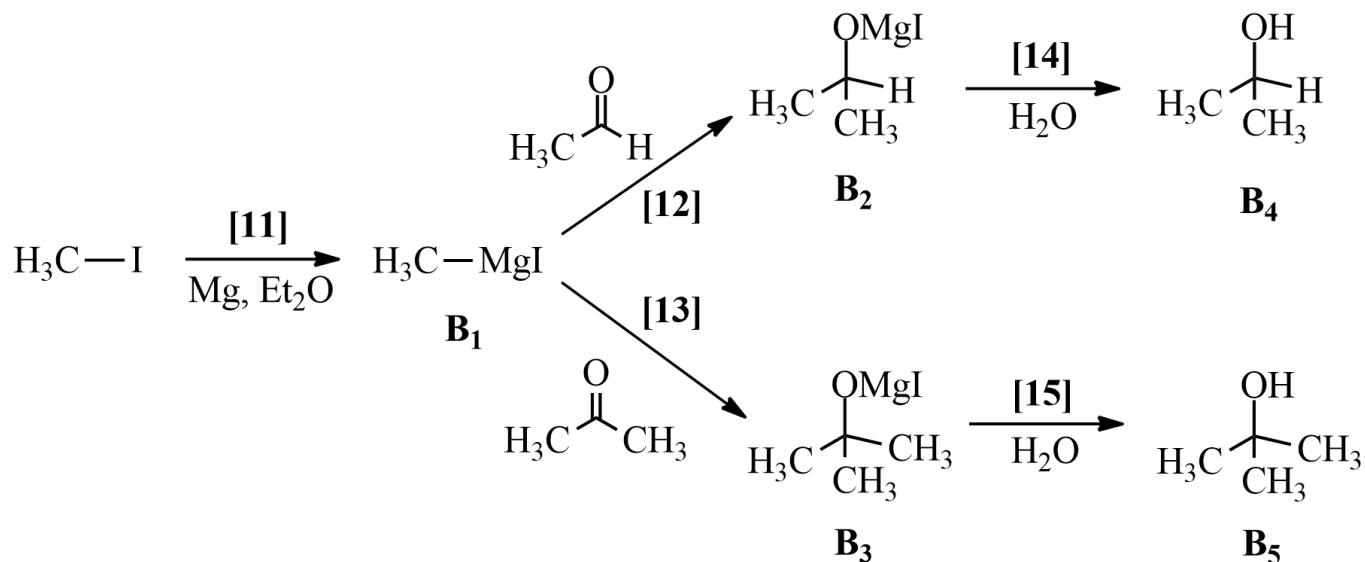
При гидратации A₁ – A₃ образуются ацетальдегид и ацетон.



6. Формулы веществ B₁ – B₅ изображены на схеме ниже. Уравнения реакций [11] – [15]:

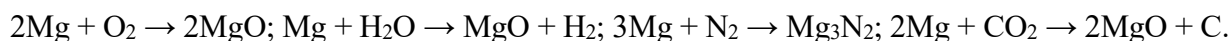


$\text{MgI}_2) + \text{CH}_3\text{--CCH}_3(\text{--OH})$; [15] $\text{CH}_3\text{--CCH}_3(\text{--OMgI})\text{--CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgOHl} + \text{CH}_3\text{--CCH}_3(\text{--OH})\text{--CH}_3$.



Соединения типа R--Mg--Hal называются **Реактивами Гриньяра**.

7. Уравнения реакций, протекающие при взаимодействии нагретого магния с воздухом:



Тушить горящий магний следует средствами:

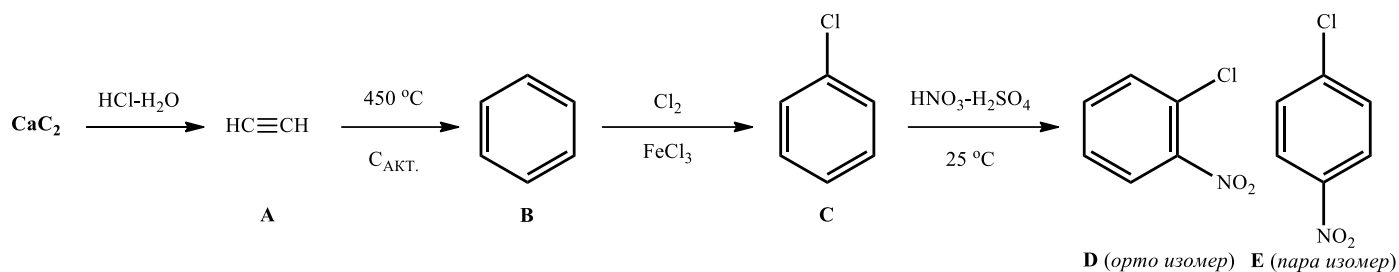
Специальные сухие порошки (Класс D): Самый эффективный способ. Порошковые составы на основе графита, хлорида натрия или карбоната натрия создают на поверхности металла герметичную корку, которая перекрывает доступ кислорода и поглощает тепло. Самое главное – компоненты этих порошков не реагируют с горящим магнием. Для ответа на вопрос достаточно указать формулу твёрдого вещества, не реагирующего с горящим магнием, например $\text{C}_{(\text{графит})}$, NaCl , KCl и др.

Система оценивания:

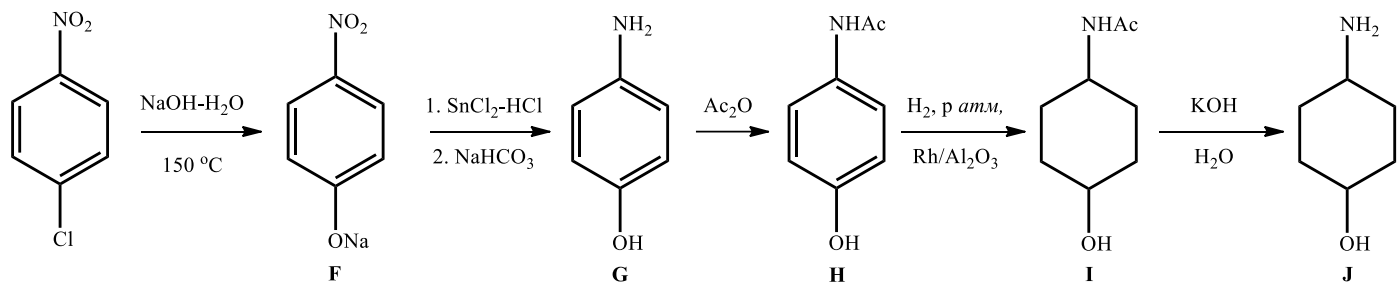
1.	Формулы X , Y , X_1 , Y_1 , Y_2 , уравнения реакций [1] – [5] – по 1 б.	$1 \cdot 5 + 1 \cdot 5 = 10$ б.
2.	Правильный выбор – 1 б., верное объяснение – 1 б.	$1 + 1 = 2$ б.
3.	Сублимация магния из реакционной смеси – 1 б.	1 б.
4.	Способ получения электролизом расплава – 1 б., объяснение – 1 б.	$1 + 1 = 2$ б.
5.	Формулы A_1 , X_2 , X_3 , уравнения реакций [6] – [10], названия или структурные формулы продуктов гидратации A_1 – A_3 – по 1 б.	$1 \cdot 3 + 1 \cdot 5 + 1 \cdot 3 = 11$ б.
6.	Структурные формулы B_1 – B_5 , уравнения реакций [11] – [15] – по 1 б., указание на Реактив Гриньяра – 1 б.	$1 \cdot 5 + 1 \cdot 5 + 1 = 11$ б.
7.	Уравнения реакций – по 1 б., способ тушения – 1 б.	$1 \cdot 4 + 1 = 5$ б.
	Всего:	42 балла

Задание 4. (автор Д.Е. Насохов)

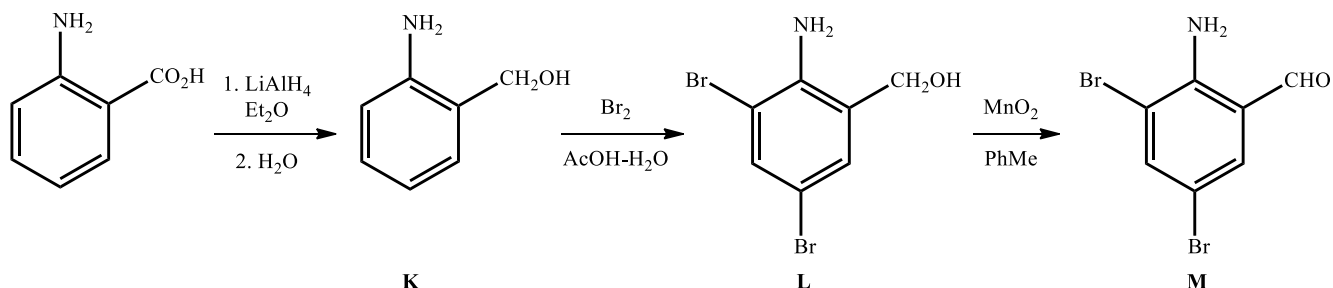
1. Гидролиз карбида кальция в кислой среде приводит к образованию ацетилена (А). В присутствии активированного угля при нагревании ацетилен подвергается циклотримеризации с образованием бензола (В). Дальнейшее взаимодействие с хлором в присутствии катализатора FeCl_3 даёт продукт электрофильного замещения в ароматическом кольце – хлорбензол (С). Поскольку хлор – ориентант первого рода, дальнейшее электрофильное замещение (в данном случае нитрование) приводит к смеси продуктов *орто*- и *пара*-замещения – *о*-нитрохлорбензола (D) и *п*-нитрохлорбензола (E), соответственно.



Поскольку нитрогруппа является сильно электроноакцепторной, она может стабилизировать отрицательный заряд в ароматическом кольце, открывая возможность нуклеофильного ароматического замещения (по механизму $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$). В данном случае нуклеофилом выступает анион OH^- . Таким образом, вещество **F** – *n*-нитрофенолят натрия. Дихлорид олова – мягкий восстановитель, позволяющий проводить восстановление нитрогруппы до аминогруппы, следовательно, вещество **G** – *n*-аминофенол. Молекула **G** имеет два нуклеофильных центра: $-\text{NH}_2$ и $-\text{OH}$ группы, соответственно, направление ацилирования уксусным ангидридом остается неясным. Однако известно, что при обработке LiAlH_4 вещества **I** образуется соединение со вторичной аминогруппой. Учитывая, что алюмогидрид лития восстанавливает амиды до аминов, можно сделать вывод, что ацилирование идёт по атому азота с образованием вещества **H**. Родий – катализатор гидрирования, по данной брутто-формуле можно сделать вывод, что в ходе реакции происходит присоединение шести атомов водорода к субстрату, что соответствует насыщению ароматического кольца с образованием соединения **I**. Гидролиз в щелочной среде приводит к снятию ацильной защиты и получению аминоспирта **J**.

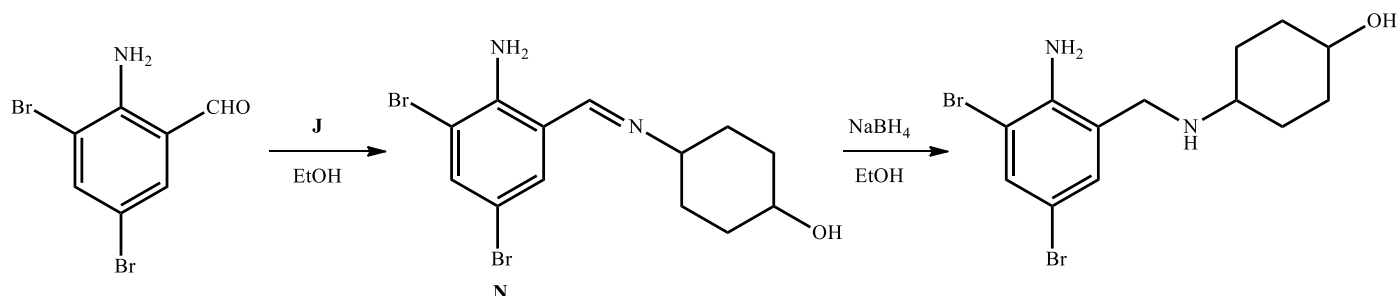


Обработка LiAlH_4 антраниловой кислоты с последующей нейтрализацией водой приводит к восстановлению карбоксильной группы до спиртовой группы. Следующая стадия представляет собой электрофильное бромирование. Действие заместителей (ориентантов первого рода) в молекуле **K** не является согласованным, однако аминогруппа является значительно более сильным активирующим заместителем, таким образом, электрофильное бромирование будет протекать в *орто*- и *пара*-положение к аминогруппе. Поскольку аминогруппа – сильный донор, реакция будет идти с образованием продукта дибромирования **L** (аналогично бромированию анилина, приводящему к 2,4,6-триброманилину). Факт введения двух атомов брома и направление бромирования также можно определить исходя из ретросинтетического анализа финальной структуры, приведённой в задаче. Диоксид марганца – мягкий окислитель, позволяющий превратить спиртовую группу аллиловых и бензиловых спиртов в альдегидную. В этих условиях из соединения **L** получается замещенный бензальдегид **M**.



Нуклеофильное присоединение аминогруппы по альдегидной группе бензальдегида с последующим отщеплением воды даёт основание Шиффа **N**. На заключительной стадии синтеза

амброксола происходит восстановление полярной C=N связи боргидридом натрия в этанольном растворе.



2. При нитровании хлорбензола вследствие появления электроноакцепторной нитрогруппы происходит дезактивация кольца по отношению к электрофильным частицам, поэтому реакцию можно остановить на стадии мононитрования, в отличие от бромирования ароматического амина **К**. Однако при увеличении температуры происходит ускорение реакции нитрования, и в реакционной смеси начинают появляться динитропроизводные хлорбензола.

3. Многие органические соединения обладают низкой растворимостью в воде, что является препятствием к их использованию в медицинских целях. Одним из распространённых методов решения данной проблемы является перевод данных соединений в ионную форму, в данном случае в гидрохлорид амброксола.

Литература:

[1] Latli B. et al. Synthesis of labeled ambroxol and its major metabolites //Journal of Labelled Compounds and Radiopharmaceuticals. – 2010. – Т. 53. – №. 1. – С. 15-23.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – N по 2 б.	14·2 = 28 б.
2.	Глубокое нитрование при повышении температуры – 2 б.	2 б.
3.	Указание на большую растворимость гидрохлорида – 1 б.	1 б.
	Всего:	31 балл