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

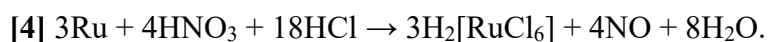
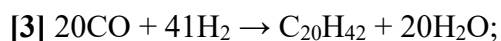
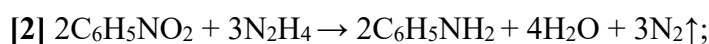
1. Вячеслав Алексеевич Емельянов работал с семейством платиновых металлов или платиноидами, участник также может назвать данное семейство подгруппой благородных или драгоценных металлов, но тогда он должен указать, что она включает 6 элементов: рутений, родий, палладий, осмий, иридий и платина.

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]:

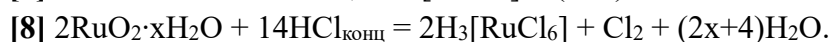
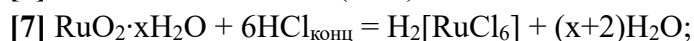
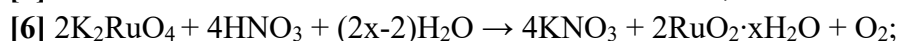
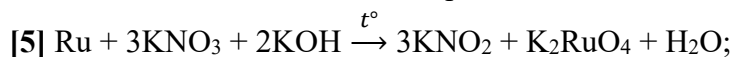


Царской водкой называют смесь **концентрированных азотной (68%) и соляной кислот (38%)** обычно в объёмном соотношении **1:3**. Царская водка действует на металлы гораздо активнее, чем азотная и соляная кислота по отдельности, в основном по двум причинам.

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].

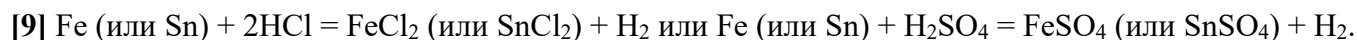
В России или с существенным вкладом российских учёных были открыты следующие тяжелые элементы, синтезированные в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ) в Дубне на севере Московской области: 105 (**Db**, Дубний, в честь г. Дубна РФ), 114 (**Fl**, Флеровий, в честь советского физика-ядерщика 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.

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



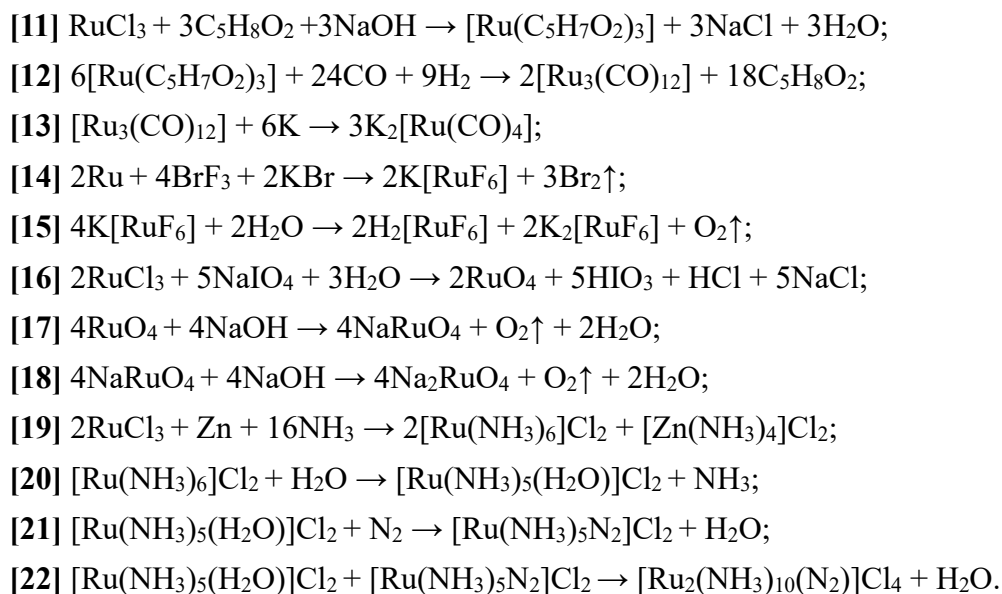
Только эти реакции оцениваются полным баллом, поскольку согласно историческим данным, именно железо и олово в основном использовались для получения водорода, так как его требуется значительное количество. Цинк использовался для аналитических опытов из-за его высокой цены и наличия примесей. Алюминий 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]:

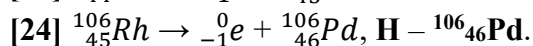
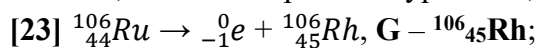




Названия веществ X_1 , X_3 , X_5 , X_8 – X_{10} :

X_1 RuCl_3 – хлорид рутения(III); X_3 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ – додекакарбонилтрирутений; X_5 $\text{K}[\text{RuF}_6]$ – гексафторорутенат(V) калия; X_8 NaRuO_4 – перрутенат натрия или рутенат(VII) натрия; X_9 Na_2RuO_4 – рутенат(VI) натрия, X_{10} $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ – 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 $k = 0,693/373,6 = 0,00185 \text{ сут}^{-1}$.

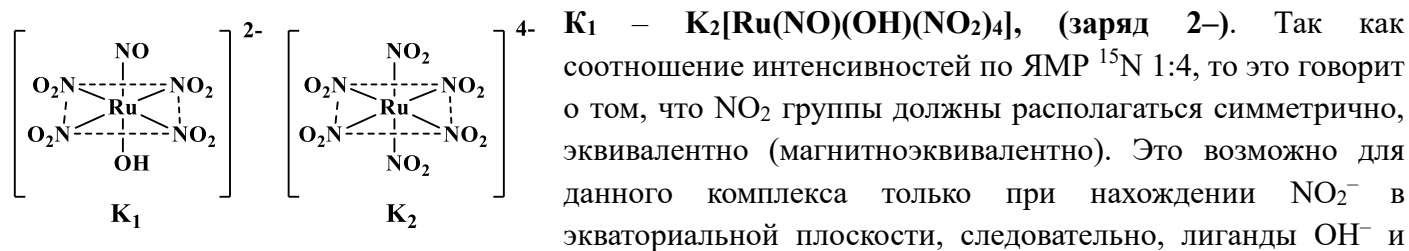
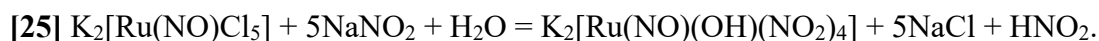


За 5 лет $N = N_0 \cdot e^{-kt}$, $N/N_0 = e^{-(5 \cdot 365 \cdot \ln 2 / 373,6)} = 0,03384$ или **перед переработкой останется 3,38% ${}^{106}\text{Ru}$.**

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 ${}^{15}\text{N}$ 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 $\text{K}_2 - \text{K}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (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 **A**, 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.

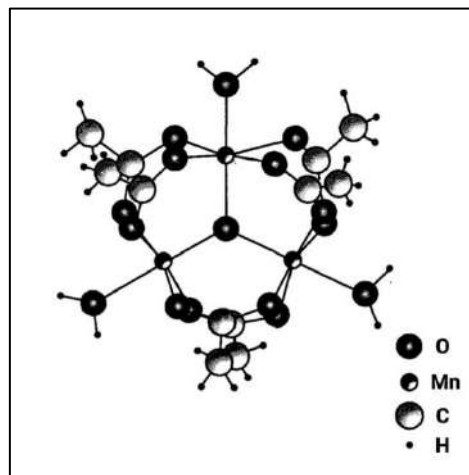
Одни из наиболее важных других Mn -содержащих минералов: MnO_2 – пиролюзит, MnCO_3 – родохрозит, Mn_3O_4 – гаусманнит.

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.

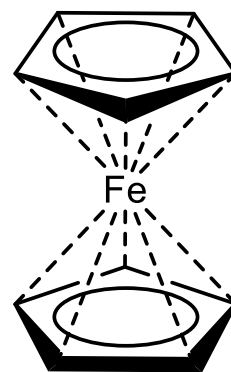
Выход продукта 85,1%, тогда теоретическая масса вещества **2** равна $1,28/0,851 = 1,504 \text{ т}$. Количество вещества **2**: $1,504 \cdot 10^3 / 197 = 7,634 \text{ кмоль}$. В расчете на 1 атом марганца в родоните количество вещества **1** также равно 7,634 кмоль. Соответственно, молярная масса **1**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

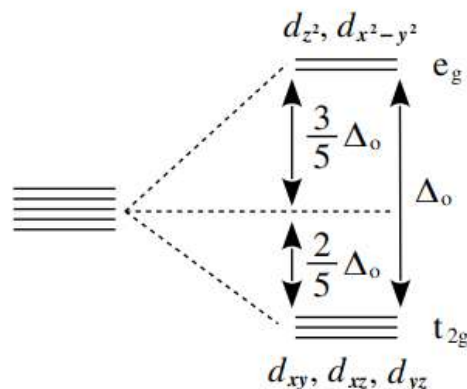


В результате реакции [12] образуется цианидный комплекс марганца(III), причём кислород воздуха выступает в роли окислителя, и в полученном соединении состава $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ стабилизируется марганец(III). Полученное соединение восстанавливают [13] алюминием в среде KOH , в результате 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.

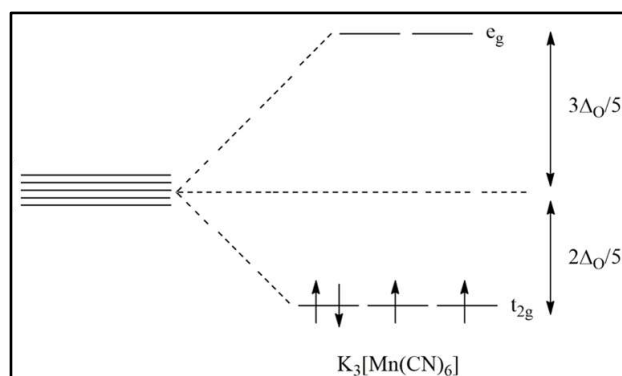
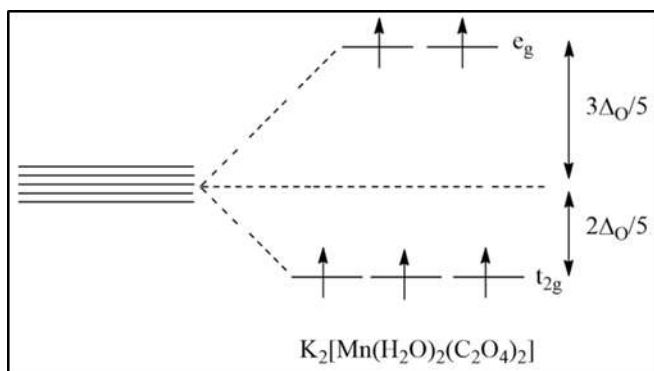


Реакции [16] – [20] протекают с участием марганецорганических соединений, поэтому иодид марганца(II), с которого они начинаются, необходимо использовать безводным. В присутствии сильного восстановителя (LiAlH_4) [16] марганец(II) восстанавливается до Mn(0) и под давлением CO образуется карбонильный комплекс $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. 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(η⁵-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 [Mn₂(CO)₁₀] в результате восстановления натрием разрывается связь Mn–Mn, в результате чего образуется соединение Na[Mn(CO)₅], которое также соответствует правилу 18 электронов. Интересно, что в этом соединении формально марганец имеет степень окисления –1. Реакция [19] протекает аналогично механизму S_N2 с образованием ковалентного соединения [CH₃Mn(CO)₅], где метильная группа также является донором одного электрона. Реакция [20] является сопропорционированием: из марганца(0) в [Mn₂(CO)₁₀] и марганца(II) в Mn(C₅H₅)₂ получается марганец(I) в [Mn(C₅H₅)(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 цикlopentadiенила является донором 6 электронов из своей ароматической системы (в образовании связи с Mn участвуют только π-электроны). Соединения такого типа ([MCp(CO)₃]) называют «табуретка» или «three-legged d⁶ 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 K₂[Mn(H₂O)₂(C₂O₄)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 [Mn(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	$3KMnO_4 + 12Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O + 14CH_3COOH \rightarrow 5[Mn_3O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]CH_3COO \cdot 3H_2O + 3CH_3COOK + 25H_2O$	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]·3H ₂ O
2	K ₂ MnO ₄	13	K ₅ [Mn(CN) ₆]
3	KMnO ₄	14	K ₂ [MnF ₆]
4	MnO ₂	15	K ₃ MnO ₄
5	MnS ₂ O ₆ ·4H ₂ O	16	[Mn ₂ (CO) ₁₀]
6	MnSO ₄	17	[Mn(C ₅ H ₅) ₂]
7	Mn ₂ O ₇	18	2Na[Mn(CO) ₅]
8	K ₂ [MnCl ₆]	19	[CH ₃ Mn(CO) ₅]
9	[Mn ₃ O(CH ₃ COO) ₆ (H ₂ O) ₃]CH ₃ COO·3H ₂ O	20	[Mn(C ₅ H ₅)(CO) ₃]
10	MnI ₂ ·4H ₂ O	21	K ₂ [Mn(H ₂ O) ₂ (C ₂ O ₄) ₂]
11	Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O		

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.

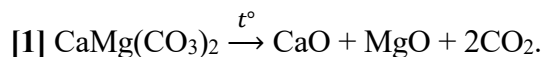
Система оценивания:

1.	Родонит – 1 б., ещё два Mn-содержащих минерала – по 0,5 б. за формулу и по 0,5 б. за название.	$1+0,5\cdot 4 = 3 \text{ б.}$
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

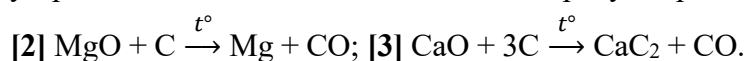
Задание 3. (В.Е. Селезнев, К.Д. Петров, Д.А. Селезнева, А.С. Романов)

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.

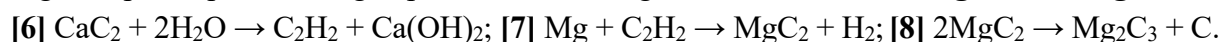


2. Процесс [4] протекает при более низкой температуре, так как присутствующий в реакционной смеси CaO связывает SiO₂ в очень термодинамически устойчивое соединение Ca₂SiO₄. Восстановление коксом проводят при 2100°C, а ферросилицием – при 1200 – 1300 °C в присутствии оксида кальция. Если оксид кальция 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.

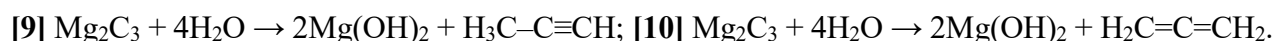
3. В условиях данных реакций магний (T_{кип} = 1091°C) отгоняется в виде газа. Для получения ещё более чистого магния обычно проводят многократную сублимацию-десублимацию в вакууме.

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.

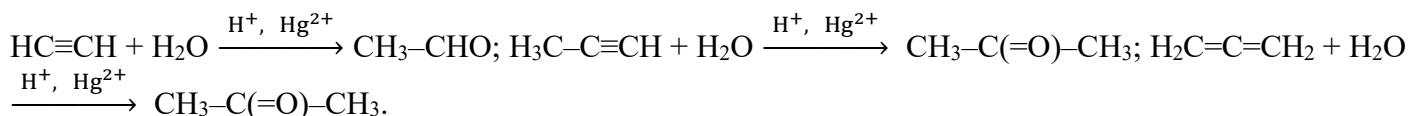
5. При реакции CaC₂ с водой получается ацетилен, который далее реагирует с магнием с образованием MgC₂. При нагревании MgC₂ разлагается до Mg₂C₃. **A₁ – C₂H₂, X₂ – MgC₂, X₃ – Mg₂C₃**.



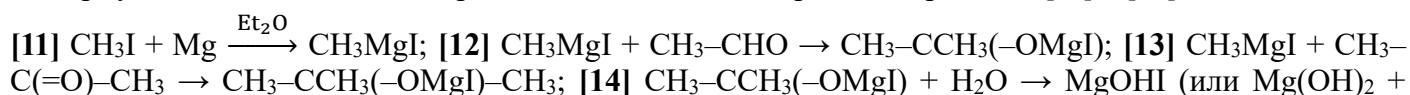
Карбид магния гидролизуются с образованием пропина и пропадиена.



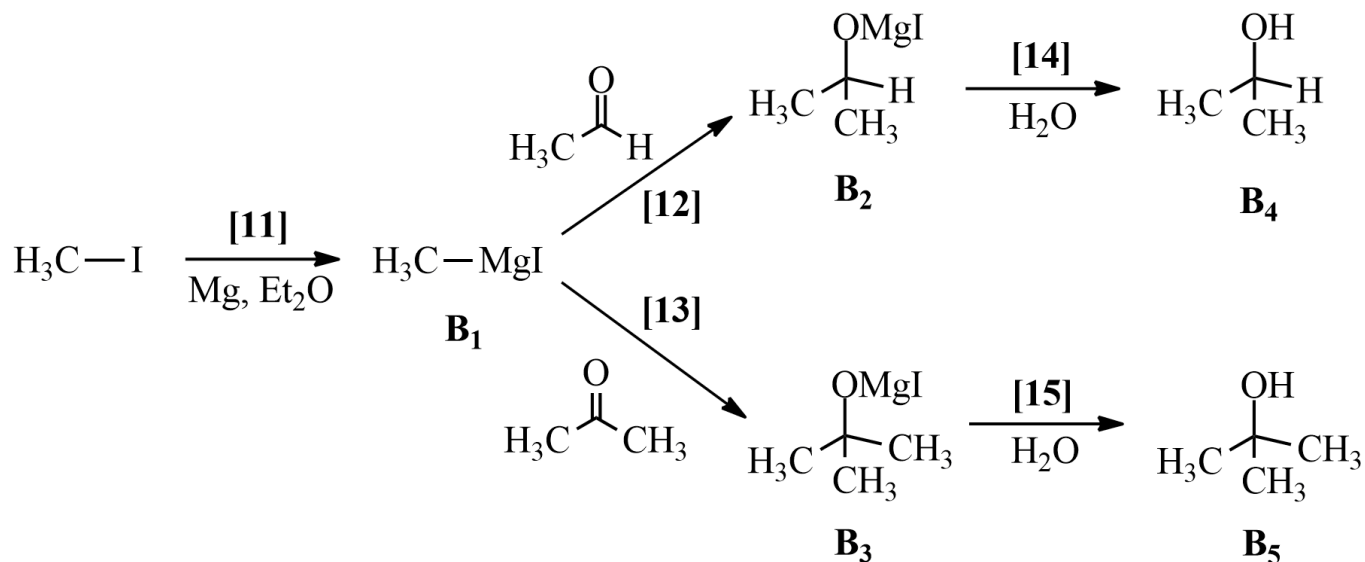
При гидратации **A₁ – A₃** образуются **ацетальдегид и ацетон**.



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:

$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MgO}$; $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2$; $3\text{Mg} + \text{N}_2 \rightarrow \text{Mg}_3\text{N}_2$; $2\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{C}$.

Тушить горящий магний следует средствами:

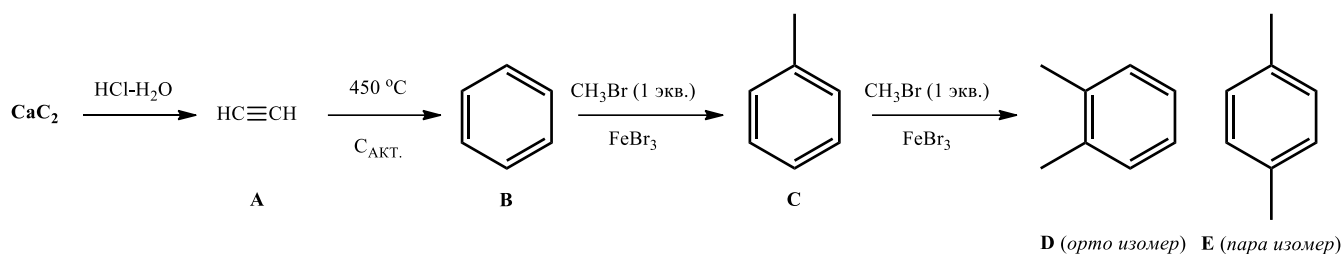
Специальные сухие порошки (Класс D): Самый эффективный способ. Порошковые составы на основе графита, хлорида натрия или карбоната натрия создают на поверхности металла герметичную корку, которая перекрывает доступ кислорода и поглощает тепло. Самое главное – компоненты этих порошков не реагируют с горящим 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:

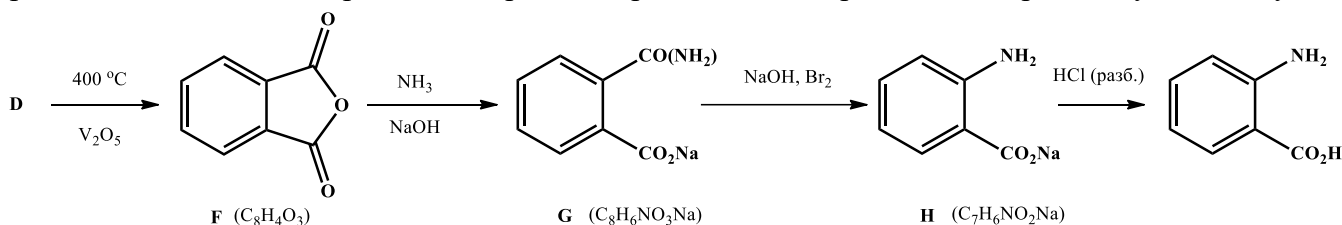
1.	Формулы X , Y , X_1 , Y_1 , Y_2 , уравнения реакций [1] – [5] – по 1 б.	$1 \cdot 5 + 1 \cdot 5 = 10$ б.
2.	Правильный выбор – 1 б., верное объяснение – 1 б.	$1 + 1 = 2$ б.
3.	Сублимация магния из реакционной смеси – 1 б.	1 б.
4.	Способ получения электролизом расплава – 1 б., объяснение – 1 б.	$1 + 1 = 2$ 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)

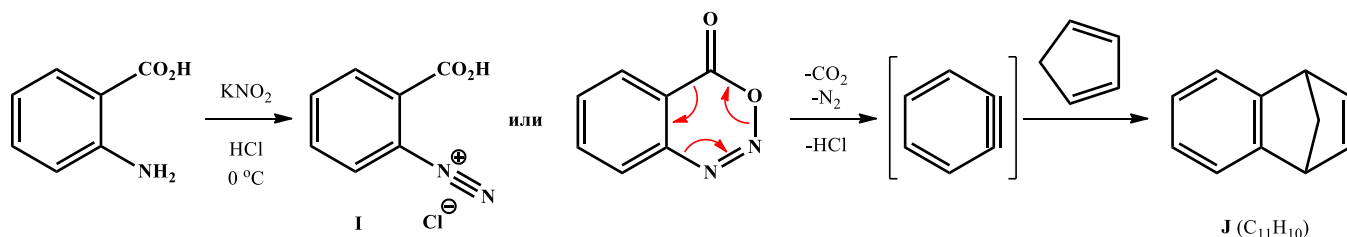
1. Гидролиз карбида кальция в кислой среде приводит к образованию ацетилена (А). В присутствии активированного угля при нагревании ацетилен подвергается циклотримеризации с образованием бензола (В). Дальнейшее взаимодействие с CH_3Br в присутствии катализатора FeBr_3 даёт продукт электрофильного замещения по Фриделю-Крафтсу в ароматическом кольце – толуол (С). Поскольку метильная группа – ориентант первого рода, дальнейшее алкилирование приводит к смеси продуктов *орто*- и *пара*-замещения – *о*-ксилола (D) и *п*-ксилола (Е), соответственно.



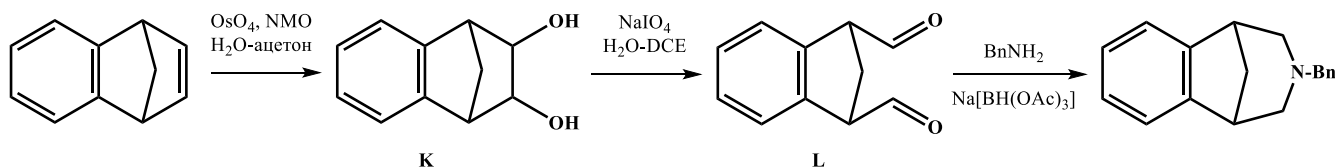
Окисление *o*-ксилола кислородом в присутствии V_2O_5 в качестве катализатора приводит к образованию фталевого ангидрида (**F**). В ходе реакции фталевого ангидрида с щелочным раствором аммиака происходит присоединения аммиака к углеродному атому ангидридной группы с последующим раскрытием цикла и образованием вещества **G**. Амидная группа **G** под действием гипобромита натрия (образуется в смеси Br_2 и NaOH) подвергается перегруппировке Гофмана, таким образом, вещество **H** – антранилат натрия, нейтрализация которого даёт антраниловую кислоту.



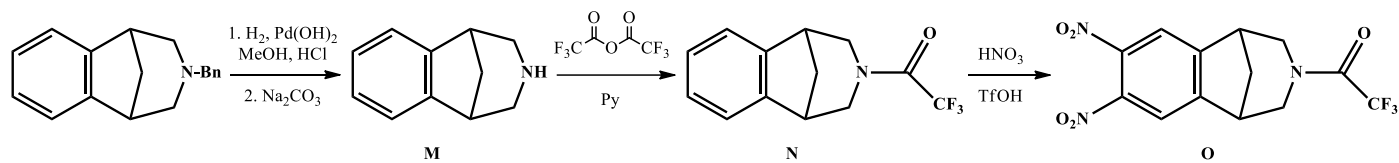
Аминогруппа антраниловой кислоты в присутствии азотистой кислоты при охлаждении превращается в неустойчивую диазониевую соль **I**. Комбинирование в *орто*-положении карбоксильной и диазогруппы является распространённой стратегией генерации 1,2-дегидробензола – неустойчивой реакционноспособной частицы. Стерическое напряжение в молекуле приводит к слабому перекрыванию орбиталей в «тройной связи», что, в свою очередь, делает частицу крайне активной в реакции Дильса-Альдера в качестве диенофила. В результате перициклической реакции с цикlopентадиеном образуется углеводород **J**.



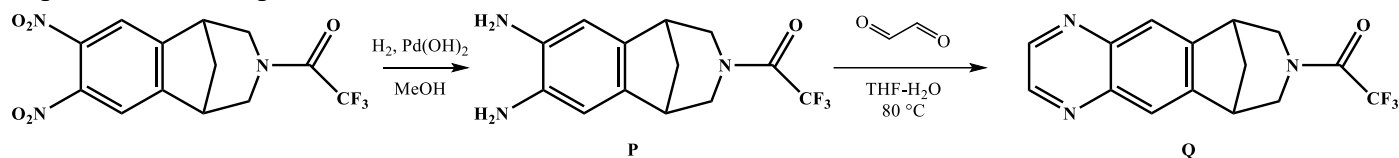
Окисление двойной связи в **J** в присутствии OsO_4 , а также NMO как соокислителя, приводит к *цис*-дигидроксилированию двойной связи с формированием диола **K**. Дальнейшее окисление периодатом натрия (реакция Малапрада) приводит к расщеплению $\text{C}-\text{C}$ связи и образованию дикарбонильного соединения **L**. Дальнейшее восстановительное аминирование с использованием триацетоксиборгидрида натрия, как мягкого восстановителя, даёт в качестве продукта реакции третичный амин, структура которого приведена в условии задачи.



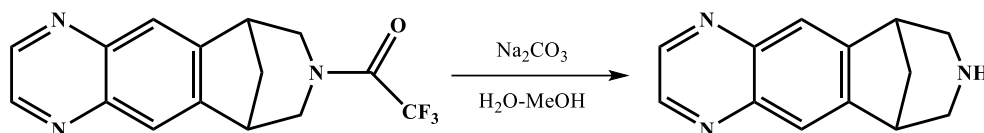
Дальнейшее удаление бензильной защиты посредством гидрогенолиза связи $\text{C}-\text{N}$ на Pd катализаторе даёт амин **M**. Обработка его ангидридом трифторуксусной кислоты позволяет создать защитную группу на атоме азота, приводя к трифторацетамиду **N**. Смесь трифторметансульфокислоты и HNO_3 является аналогом нитрующей смеси. Исходя из брутто-формулы продукта реакции можно сделать вывод, что в молекулу внедряется сразу два $-\text{NO}_2$ фрагмента. Однако ввиду несогласованного действия ориентантов после внедрения первой NO_2 группы направление дальнейшего замещения остаётся неясным. Используя ретросинтетический анализ конечной структуры, можно сделать однозначный вывод о том, что дальнейшее замещение происходит в *орто*-положение относительно первой нитрогруппы, давая динитропроизводное **O**.



Гидрирование на Pd катализаторе восстанавливает обе нитрогруппы до аминогрупп, давая ароматический диамин **P**. Нуклеофильное присоединение аминогруппы субстрата к карбонильной группе глиоксаля с последующим повторным нуклеофильным присоединением и замыканием пиразинового гетероцикла даёт вещество **Q**.



На заключительной стадии происходит удаление трифторацетильной защиты аминогруппы посредством щелочного гидролиза в водно-метанольной среде.



Аббревиатура ВОЗ расшифровывается как Всемирная Организация Здравоохранения.

2. Метилирование бензола метилбромидом протекает по механизму электрофильного замещения. Образующийся в ходе реакции толуол может вступать в дальнейшее алкилирование вплоть до образования гексамещенного производного. За счёт активирующего влияния на ароматическое кольцо метильного заместителя дальнейшее алкилирование толуола будет протекать быстрее, чем алкилирование самого бензола. Использование существенного избытка бензола приводит к сильному разбавлению реакционной среды, как следствие, концентрация образующегося толуола будет мала и в силу статистического фактора вероятность взаимодействия атакующей частицы с бензолом, а не толуолом, будет намного выше. Для получения полного балла за данный пункт необходимо отметить как большую реакционную способность толуола в электрофильном замещении (допустимо просто указать на образование побочных продуктов), так и влияние концентрации.

3. Тривиальные названия веществ **C – H**: **C** – толуол; **D** – *орто*-ксилол; **F** – фталевый ангидрид; **H** – антранилат натрия.

4. При обработке ангидридом трифторуксусной кислоты вещества **M** происходит электрофильное ацилирование атома азота вторичной аминогруппы. В качестве побочного продукта образуется трифторуксусная кислота, которая является кислотой средней силы ($pK_a = 0,23$) за счёт индуктивного эффекта трёх атомов фтора. В результате трифторуксусная кислота будет взаимодействовать с основной аминогруппой, что будет препятствовать дальнейшему ацилированию соединения **M**. Введение в реакционную среду пиридина, также обладающего основными свойствами, позволяет связывать образующуюся в ходе реакции кислоту. Для получения полного балла за данный пункт участнику необходимо указать на препятствование протеканию реакции выделяющейся трифторуксусной кислоты за счёт протонирования аминогруппы, а также отметить основность пиридина.

5. Тартрат (соль винной кислоты) варениклина обладает высокой растворимостью в водной среде, что существенно повышает биодоступность медицинского препарата.

Литература:

[1] Coe J. W. et al. Varenicline: an $\alpha 4\beta 2$ nicotinic receptor partial agonist for smoking cessation // Journal of medicinal chemistry. – 2005. – Т. 48. – №. 10. – С. 3474-3477.

[2] Kassem M. G., Al Hossaini A. M. Varenicline // Profiles of drug substances, excipients and related methodology. – 2012. – Т. 37. – С. 389-411.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – Q по 2 б. Расшифровка аббревиатуры – 1 б.	17·2+1 = 35 б.
----	--	----------------

2.	Объяснение необходимости избытка бензола 2 б.	2 б.
3.	Названия веществ по 1 б.	4·1 = 4 б.
4.	Использование пиридина 2 б.	2 б.
5.	Растворимость тартрата 1 б.	1 б.
	Всего:	44 балла