



Образовательный центр «Сириус»

**V Химическая
образовательная
программа**

Пятая химическая образовательная программа направлена на подготовку одаренных школьников к олимпиадам высокого уровня по химии. В ней приняли участие 200 школьников 8 - 10 классов из 48 регионов страны. Среди них победители и призеры Всероссийской олимпиады школьников 2018/19 учебного года и олимпиад первого уровня. Теоретические и практические занятия на смене проводили педагоги МГУ имени М.В. Ломоносова, Казанского Федерального Университета, Центра Педагогического мастерства (г. Москва). В выполнении практико-ориентированных задач принимали участие преподаватели Художественно-промышленной академии имени С.Г. Строганова.

Образовательный
центр «Сириус»

V Химическая
образовательная
программа
31 июля –
23 августа
2019

Издание подготовлено
при поддержке
образовательного
центра «Сириус»

Главные редакторы:

Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин

Редакторы:

Булат Курамшин
Наталия Хлебцевич

Дизайн-макет и вёрстка:

Святослав Сайко

Фото «Сириус»

Фото предоставлены авторами статей и участниками
V химической образовательной программы

Авторы статей:

Максим Андреев
Андрей Дроздов
Вадим Ерёмин
Булат Курамшин
Диляра Хайбрахманова
Андрей Швед
Никита Шлапаков

А 0.1 Содержание

6 Мы в Сириусе

- 7 А 1.1 Вступительное слово
- 12 А 2.1 Статистика смены
- 14 А 2.2 Конкурс фотографий
- 18 А 3.1 Обратная связь
- 19 А 3.2 Секретные сведения

21 Теория

- 21 В 1.1 51-я международная химическая олимпиада
- 27 В 2.1 Реакции при участии металлоорганических соединений
- 36 В 2.2 О чем молчит таблица растворимости?
- 49 В 3.1 Знакомство с π-комплексами переходных металлов
- 56 В 4.1 Задачи

63 Практикум

- 63 С 1.1 Физико-химические методы исследования
- 67 С 2.1 Загадка кубка Ликурга

75 D 1.1 Металлоорганическая химия в филателии



Вступительное слово

A 1.1

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель V химической образовательной программы, доцент МГУ имени М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель V химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук

Дорогие друзья! Мы рады встретиться с вами на гостеприимной сочинской земле! На августовской химической смене традиционно собираются те, кто покорил самые крутые вершины химических олимпиад. Поэтому неудивительно, что большинство из вас на вопрос «Как вы попали в Сириус?» ответили однозначно: благодаря диплому Всероссийской олимпиады.

Быстро и незаметно пролетели 24 летних дня. Это лето запомнилось нам двумя знаменательными событиями. В июле команда России по химии в полном составе (трое москвичей и один вологжанин) завоевала золотые медали на Международной химической олимпиаде! Долгий и тернистый путь к медалям завершился полной победой. Поздравляем победителей!

Второе кульминационное событие этого лета – открытие в Сириусе новой школы. Мы вместе ее создавали, эту школу будущего. Теперь мечта стала реальностью. Светлые трансформируемые классы с самым современным оборудованием, удобные холлы, тихая ненавязчивая музыка в коридорах. И круглый двор-atrium с деревом-долгожителем. Это тутовое дерево, шелковица.

На открытие школы приехал Президент Российской Федерации, Владимир Владимирович Путин. Его визит стал главным событием смены. Он посетил практические занятия в химических лабораториях, познакомился с новыми кристаллическими глазурями и другими стекловидными покрытиями на керамике, которые школьники разрабатывают на занятиях в Научном парке Сириуса.

И, конечно, узнал об олимпиадных успехах наших юных химиков. В честь открытия школы от имени всей нашей смены мы подарили Президенту блюдо, украшенное химической символикой.

Мы не будем рассказывать вам о том, как проходила смена. Вы это знаете не хуже нас. Пусть о самом главном и интересном вам напомнит этот журнал. Он давно стал традиционным для химических смен. На его страницах вы найдете статьи о химии, познавательные материалы, описание наиболее интересных опытов практикума, зада-



чи преподавателей и задачи победителей конкурса "Самая интересная задача", то есть ваши задачи, которые отобрало строгое жюри. Каждая олимпиадная программа, которую мы проводим, имеет свою изюминку. Темой этой, пятой по счету, химической образовательной программы, стала металлорганическая химия. В журнале ей посвящены сразу две статьи. Надеемся, что наш журнал не только поможет вам вспомнить о днях, проведенных в Сириусе, но и даст дополнительный материал для подготовки к восхождению на новые олимпиадные вершины. **До новых встреч в классах и лабораториях!**



В честь открытия школы мы подарили Президенту блюдо, украшенное химической символикой.



Е.В. Карпова, В.В. Путин, Е.В. Шмелёва



В Сириус я попал благодаря своей харизме, ну и олимпиады помогли.

Подвальный Артём, Ярославль.

Мне очень понравились экскурсии, они достаточно сбалансированы и не наскучивают. Очень понравилось, что спрашивают наше мнение по поводу выбора определенного места.

Тырин Андрей, Москва.

Сириус – это идеальный август, который хочется повесить в рамочку и любоваться им 3 раза в день после еды. Простите, 6 раз!

Тохтобин Егор, Москва.

А 2.1

Статистика смены



Больше всего понравилось купание в море, жду этого каждый день! Это я вам говорю, как житель Сибири.

Ева Гамбург, Барнаул.

Что может быть интереснее химии? ну девочки из искусства с ней могут посперничать :)

Подвальный Артём, Ярославль.

Интереснее химии быть только химия в компании единомышленников.

Шамонова Мария, Москва.

Что может быть интереснее химии? Ничего!!! Ну Физика и матан тоже круто!

Артём Кутыков, Краснодар.

А 2.1

Статистика смены



А 2.2

Конкурс фотографий



Храмов Артём, Москва.



Супрун Илья, Старый Оскол.



Масалимов Ирек, село Исянгулово.

Дорогие друзья!

В этом году редакция журнала смены объявила творческий конкурс! Мы получили много ваших отличных фотографий, сделанных в Сириусе в этом августе. Благодарим всех за участие и публикуем фотографии финалистов. Победителем нашего конкурса стал Лыба Егор из Вологды. Второе место разделили Кротова Вероника из Вологды и Злобина Татьяна из Омска.



Хронусова Ольга, Пермь.

А 2.2

Победители конкурса фотографий



Злобина Татьяна, Омск.



Кротова Вероника, Вологда.



Лыба Егор, Вологда.

А 2.3

Конкурс фотографий



Храмов Артём, Москва.



Ворсина Виктория, Барнаул



Злобина Татьяна, Омск.



Шмарёв Сергей, Москва

А 2.3

Конкурс фотографий



Попов Леонид, Самара.



Нуреева Энже, Казань.



Кротова Вероника, Вологда



Масалимов Ирек, село Исянгулово.

А 3.1

Обратная связь



В этот раз в анкете, на вопросы которой вы ответили, был вопрос: **что бы вы хотели изменить в Сириусе?** Кто-то написал что всё идеально, но были и пожелания. Публикуем некоторые из них.

Было бы неплохо добавить приложение с картой ГМЦ, так как изначально достаточно тяжело ориентироваться в этих больших помещениях даже с кураторами. **Беседовский Макар, Таганрог.**

Хотелось бы чаще ходить на море. **Шумский Глеб, Новодвинск.**

Просим на дискотеках включать оригиналы песен а не ремиксы. И было бы здорово, если бы дискотеки проводили дети. И чтобы дискотеки были чаще, чем раз в неделю. **Анастасия Гуськова, Саранск.**

Было бы очень классно, если бы вы добавили мороженое. Очень сильно не хватает. **Сорокина Анастасия, Мордовия.**

А я хотела бы изменить себя, стать лучше благодаря Сириусу. **Лавренова Анастасия, Башкоркостан.**

Хотелось бы, чтобы в лаборатории было больше разнообразных реактивов и можно было бы делать больше различных синтезов. **Струнин Даниил, Самара.**

Хочется больше возможностей для знакомства с ребятами из других направлений. **Воробьёва Екатерина, Сочи.**

Пожалуйста, купите хорошие мячи для волейбола, а конкретно: MVA300, MVA200 от бренда Mikasa, потому что они являются признанными, а также мягкими, не травмоопасными в сравнении с остальными моделями. **Шамигулов Искандер, Учалы.**

Я бы дал желающим возможность пить кофе хотя бы раз за смену. **Золенко Михаил. Санкт-Петербург.**

А 3.2 Секретные сведения



В следующем номере вы обязательно увидите ответы на те вопросы, которые вы сами придумали. Вот те, которые нам понравились больше всего:

Если бы вы могли дать название новому элементу таблицы Менделеева, то каким бы оно было?

Брагин Владимир, Санкт-Петербург.

В ходе 5 лет непрерывных исследований ведущими учеными страны наличия когнитивного диссонанса посетителей Сириуса подросткового возраста были выявлены определенные недостатки в организации неучебных мероприятий. В связи с чем мы хотели бы спросить: как вы относитесь к седьмому завтраку?

Храмов Артём, Москва.

Сколько тонн еды в из съели за смену?

Машкова Алиса, Тамбов.

Нам удалось добыть секретные сведения об участниках смены:

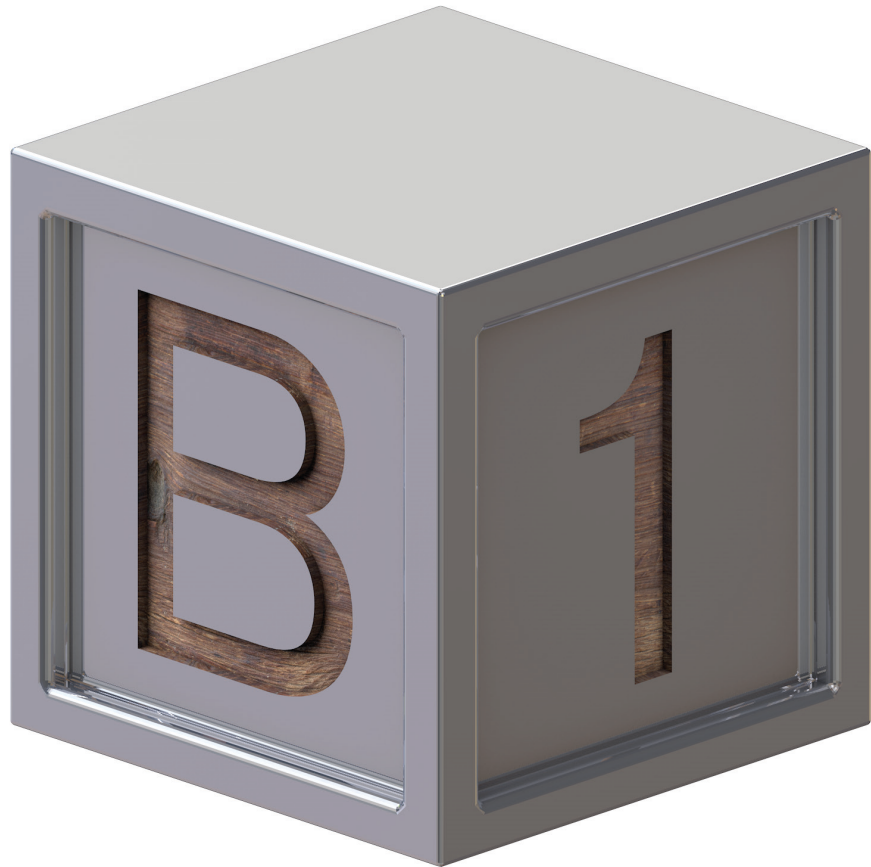
У большинства наших химиков, по их собственному признанию, руки растут из: предплечья, сидалища, из нужного места, а также, как это ни парадоксально, из ног!

Наш журнал выходит уже в пятый раз! Мы благодарим всех за участие в его создании. Ваши ответы на вопросы анкеты нам очень помогли!



Самым популярным преподавателем смены стал **Булат Курамшин**. Его упоминание встречается в ваших анкетах чаще всего!





В 1.1

51-я Международная химическая олимпиада

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель V химической образовательной программы, профессор МГУ им. М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук



За день до открытия августовской смены завершилась очередная, 51-я Международная химическая олимпиада (МХО) школьников. Она проходила с 21 по 30 июля в столице Франции – Париже под девизом «Двигаем науку вместе» («Making science together»). Главным организатором выступило Министерство образования Франции, а почетным председателем Научного комитета стал Нобелевский лауреат Жан-Пьер Соваж, известный своими исследованиями в области супрамолекулярной химии.

Олимпиада запомнилась многими моментами: рекордной для Франции жарой (42,8 градуса в день перед теоретическим туром), наибольшим числом участников за всю историю МХО – 309 из 80 стран, самым длинным теоретическим туром (105 вопросов на 60 с лишним страницах) и самым легким экспериментальным туром: впервые в истории сразу три участника набрали максимально возможное число баллов – 40 из 40.

Подробный анализ заданий и решений 51-й МХО еще впереди (он появится, в частности, на сайте химфака МГУ (<http://www.chem.msu.ru/rus/olimp/>), а здесь мы ограничимся кратким обсуждением. В целом, химия на 51-й МХО была интересной, разнообразной и относительно несложной. Вопросов и заданий было очень много, но, взятые по отдельности, они вполне доступны любому сильному школьнику 10-11 класса, увлекающемуся химией.

Научная программа, помимо традиционных разделов, фокусировалась вокруг трех основных тем: 1) исторические заслуги французских химиков, в первую очередь, А.Лавуазье и Ж.Гей-Люссака; 2) достижения современных французских ученых в супрамолекулярной химии; 3) «зеленая химия» и энергосбережение. Последнее для Франции и для Европейского Союза в целом является очень злободневным: снижение выбросов углекислого газа, отдельный сбор мусора, отказ от использования одноразовых пластиковых изделий, переход на электротранспорт

и другие «зеленые» меры широко пропагандируются и являются частью государственной политики. Может даже создаться впечатление, что затрачиваемые усилия намного превосходят результат: так, например, несмотря на «зеленую» политику, Париж – не самый чистый город Европы.



Вернемся к химии. В экспериментальном туре было три задачи: один органический синтез и два химических анализа. Название первой задачи было весьма характерным: «Более «зеленое» окисление нитробензальдегида». Название объясняется тем, что для окисления был взят пероксомоносульфат, дающий при восстановлении безопасные продукты, а сама реакция проводилась в водно-этанольной смеси, считающейся «зеленым» растворителем. Задача включала одностадийный синтез с последующей тщательной очисткой (продукт синтеза надо было отмыть от неорганических продуктов восстановления), перекристаллизацией и анализом чистоты продукта методом ТСХ. Выход, чистота и ТСХ оценивались примерно равными баллами.

Во второй задаче требовалось определить качество белого вина путем измерения содержания ионов железа. Для этого железо связывали в комплекс с роданидом калия, а концентрацию последнего определяли колориметрически. Необходимо было самостоятельно провести калибровку колориметра, построить калибровочную прямую и выполнить измерения. Во второй части этой же задачи надо было определить стехиометрический состав комплекса железа(III) с роданид-ионом путем колориметрических измерений для ряда растворов переменного состава. Интересно, что подобную задачу наши ребята делали на последних сборах за неделю до экспериментального тура.



Наконец, последняя задача была очень традиционной: определение содержания всех форм SO_2 в белом вине иодометрическим титрованием. Титрований было три: стандартизация раствора тиосульфата, стандартизация раствора иода и собственно анализ. Для обеих аналитических задач всем участникам выдали образцы одного и того же вина.

Организаторы очень мягко оценивали экспериментальные результаты: допускались довольно широкие отклонения в выходе, чистоте, результатах анализа, поэтому экспериментальный тур оказался совсем не «дискриминирующим» (рис. 1а).

Более интересным оказался теоретический тур, в котором было 9 задач, охватывающих практически все разделы современной химии. Дадим очень краткую их характеристику в виде списка:



1) «**Потенциальный ящик и бутадиен**». Квантовая химия: анализ трех моделей «частица в ящике» для четырехэлектронной π -системы бутадиена, расчет энергии сопряжения и распределения электронной плотности

2) «**Получение водорода разложением воды**». Электрохимия и фотохимия: сравнение эффективности разложения воды на простые вещества с помощью электролиза и фотокатализа с использованием полупроводников. Одна из самых интересных задач, ключающая анализ спектра солнечного излучения и сравнение эффективности полупроводников по ширине запрещенной зоны. Эта задача досталась организаторам в наследство от МХО-2018, где не вошла в основной комплект.

3) «**Хлорид серебра**». Очень интересно построенная задача по аналитической химии. Было приведено 6 цитат из лекции Ж. Гей-Люссака, посвященной хлориду серебра, и под каждую цитату надо было провести определенный расчет.

4) «**От черного пороха к открытию иода**». Симпатичная задача по неорганической химии, сочетающая классическую «угадайку» и анализ экстракции иода органическим растворителем. Составлена русскоязычными авторами.

5) «**Комплекс азобензол – β -циклодекстрин для наномашин**». Физхимия: определение констант устойчивости комплексов цис- и транс-азобензола по термодинамическим и кинетическим данным и анализ фотоизомеризации азобензола в составе комплекса. Судя по статистическим данным, эта задача оказалась самой трудной.

6) «**Характеризация блок-сополимера**». Хорошая задача, в которой участники должны были определить строение и молекулярную массу амфифильного триблок-сополимера и его отдельных компонентов методами ЯМР, ИК и гель-фильтрации. Мотивы этой задачи подробно разбирались в подготовительном комплекте.



7) «**Движение циклов в [2]катенане**». Органическая химия и комплексные соединения. Рассматриваются синтез и строение макроциклических комплексов меди, которые в зависимости от степени окисления меди имеют разную конформацию. При окислении-восстановлении меди происходит движение макроциклов в комплексе. Часть ответов на вопросы этой задачи заранее дал в своей лекции Ж.-П.Соваж на церемонии открытия; те, кто слушал его внимательно, получили небольшое преимущество перед теми, кто тихо дремал на лекции.

8) «Идентификация и синтез инозитов». Органическая химия: определение структуры инозитов (циклических шестиатомных спиртов) методом ЯМР и расшифровка последовательности синтеза одного из миозитов с анализом стереохимии промежуточных соединений. Самая длинная задача – 15 вопросов.

9) «Синтез левобупивакаина». Органическая химия: расшифровка последовательности синтеза энантиомерно чистого лекарственного препарата из L-лизина с учетом стереохимии и анализ энантиомерной чистоты последнего.

Даже из такого краткого перечисления видно, что для успеха на теоретическом туре от участников требуется хорошее знание всех основных разделов химии, умение анализировать ИК- и ЯМР-спектры для определения структуры органических соединений, хорошее понимание физической химии, умение быстро считать и делать оценки и многое другое.

Как оказалось, наши олимпийцы все это умеют. Команда России на 51-й МХО добилась самого большого успеха за последние 10 лет и завоевала 4 золотые медали (рис. 2), поделив в неофициальном медальном зачете 1-2-е место с командой Кореи. Все четыре россиянина попали в топ 25, а лучший из них (Михаил Матвеев из Вологды) занял абсолютное 5-е место. Абсолютным победителем стал китайский школьник.

Следующая, 52-я МХО состоится с 5 по 14 июля 2020 года в Стамбуле (Турция). Мы от всей души желаем участникам августовской смены повторить успех нынешней команды России и, по возможности, его превзойти. А для этого надо очень много работать, причем над всеми без исключения разделами химии, а не только над самыми любимыми!

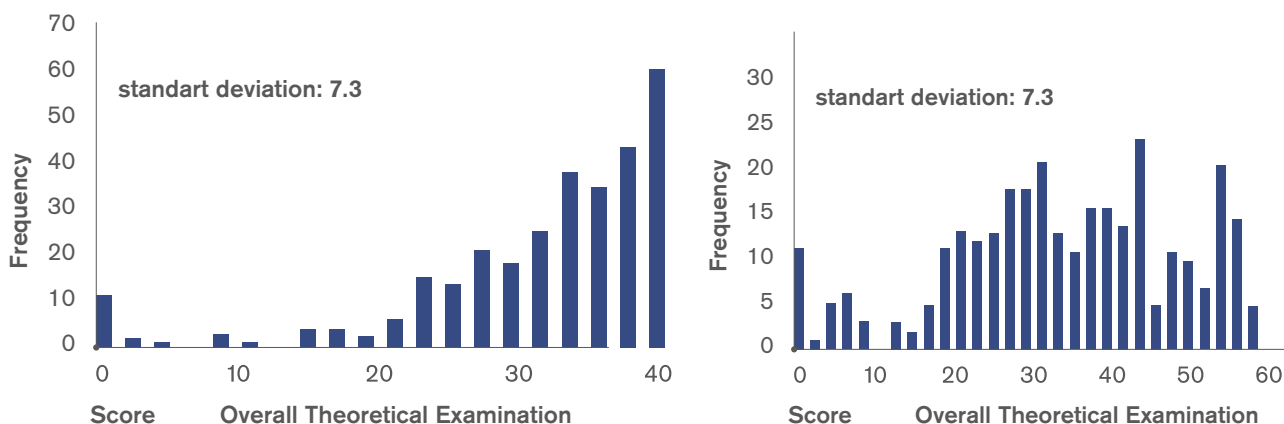
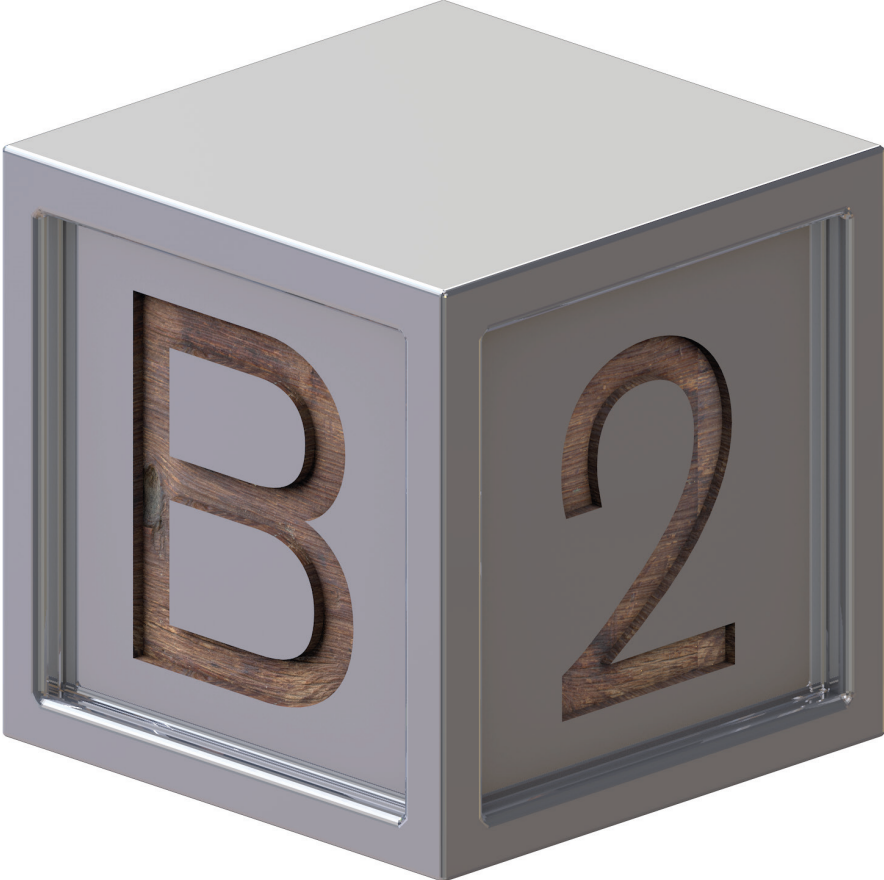


Рис. 1. Распределения участников по баллам:
а) экспериментальный тур (максимум 40)

б) теоретический тур (максимум 60)



Рис. 2. Золотые медалисты МХО-2019. Слева направо: Алексей Шишкин, Никита Чернов, Михаил Матвеев, Даниил Бардонов



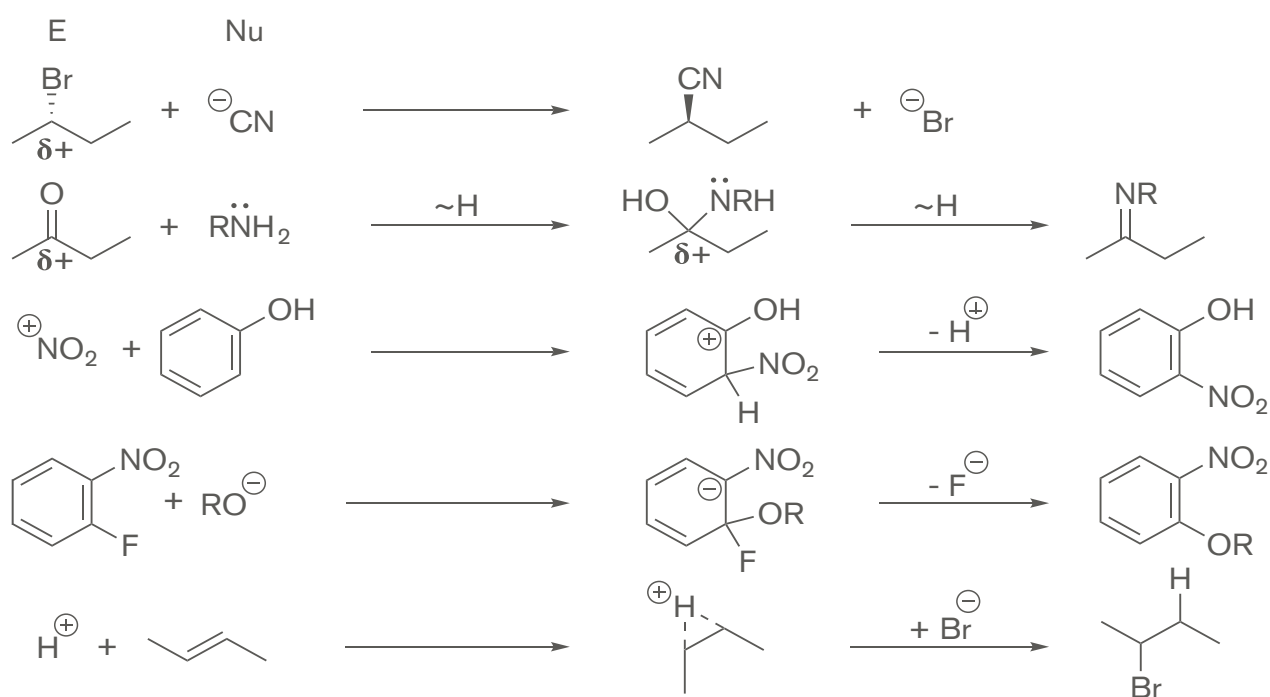
Реакции при участии металлоорганических соединений

В 2.1

Шлапаков Никита Сергеевич, аспирант ИОХ РАН (г. Москва) и университета Регенсбурга (Германия), преподаватель химии школы № 192 (г. Москва)

Теория. Большинство реакций в органической химии можно представить, как взаимодействие нуклеофилов (частиц, содержащих реакционноспособную пару электронов) и электрофилов (частиц, содержащих низкоэнергетическую свободную орбиталь). Если по-простому, то нуклеофилы несут реакционноспособный отрицательный заряд, а электрофилы – положительный. И эти заряды стремятся друг к другу. Поэтому, если вам встречается какая-то неизвестная реакция, постарайтесь найти в ней реагент, переносящий положительный заряд (в явном виде, либо в скрытом, проявляющимся в одной из резонансных форм вещества или в частичном заряде δ^+) и реагент, содержа-

щий отрицательный заряд, либо пару электронов, готовую к взаимодействию (это может быть не обязательно свободная пара электронов, но и пара электронов, участвующая в образовании кратных связей). Среди примеров реакций взаимодействия нуклеофилов (*Nu*) и электрофилов (*E*) в классической органической химии можно выделить такие известные реакции, как алифатическое нуклеофильное замещение, нуклеофильное замещение при карбонильном атоме углерода, ароматическое нуклеофильное и электрофильное замещения и электрофильное присоединение к соединениям с кратными связями (на рисунке снизу по порядку)



Однако, как правило, во всех этих реакциях не удаётся создать связь углерод-углерод, либо удаётся это сделать в некоторых специфических случаях (например, реакции типа альдольно-кетоновой конденсации, сложноэфирной конденсации Кляйзена, реакции Михаэля с углерод-центрированными нуклеофилами). Это связано с тем, что углерод-центрированные нуклеофилы – это частицы, которые обладают слишком высокой основностью, так как формально содержат отрицательный заряд на углероде. Однако создание связи углерод-углерод является наиболее полезной группой реакций, так как именно эти реакции позволяют создавать сложные углеродные каркасы больших органических молекул.

Металлоорганические соединения – это соединения, в которых содержится ковалентная полярная связь C-M. Эти соединения позволяют, с одной стороны, стабилизировать отрица-

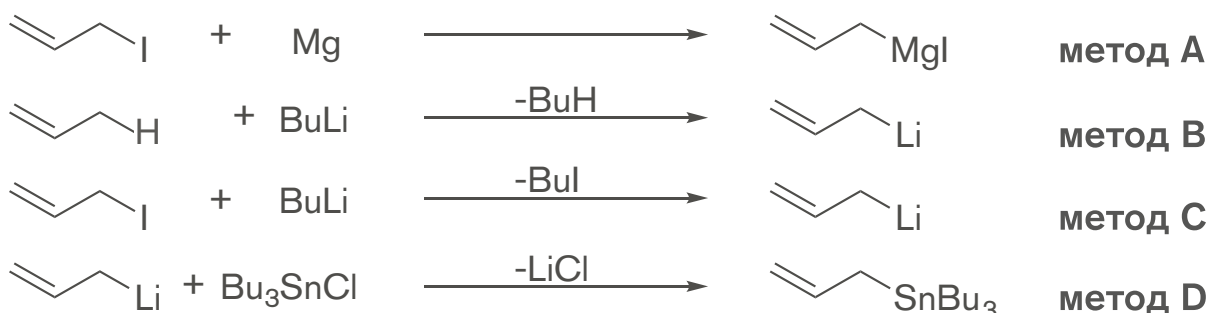
тельная, то на углероде скапливается большой отрицательный заряд, и такой нуклеофил будет жёстким. Иначе – нуклеофил будет мягким. Ниже – наиболее часто используемые в органическом синтезе металлоорганические соединения распределены в порядке уменьшения их жёсткости. В дальнейшем мы будем пользоваться понятиями жёсткости и мягкости нуклеофилов, чтобы объяснять селективность реакций. Существует 4 способа генерации металлоорганических соединений: *восстановление* (метод А), *депротонирование* (метод В), *обмен* (метод С), *трансметаллирование* (метод D). Первый способ используется преимущественно для получения жёстких и средних нуклеофилов (литий-, магний-, цинк-органических соединений). Для этого используют чистый металл в качестве реагента (в случае цинка и магния важно ещё активировать поверхность металла). Вторым способом в подавляющем большинстве случаев применяется для получения литий-органических соединений,

Жёсткие	Средние	Мягкие	Очень мягкие			
RLi	RMgBr	RZnBr	Li[CuR ₂]	RSnBu ₃	RSiMe ₃	RBPIn

тельный заряд на углероде, с другой стороны, они позволяют сохранить нуклеофильность атома углерода в большей или меньшей степени, по сравнению с "голым" карбоанионом.

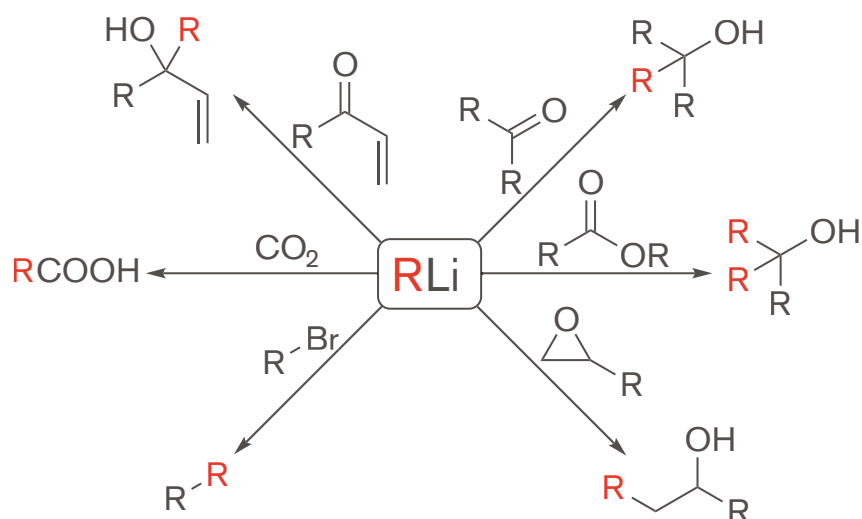
Степень сосредоточения отрицательного заряда на атоме углерода зависит от электроотрицательности металла или полуметалла, связанного с ним. Если электроотрицательность металла

так как для депротонирования C-H-кислот требуются очень сильные основания, такие как BuLi. Третий и четвёртый методы применяются реже, однако именно они, помимо жёстких и средних нуклеофилов, позволяют получать мягкие (органокупраты, олово- и кремний-органические соединения)



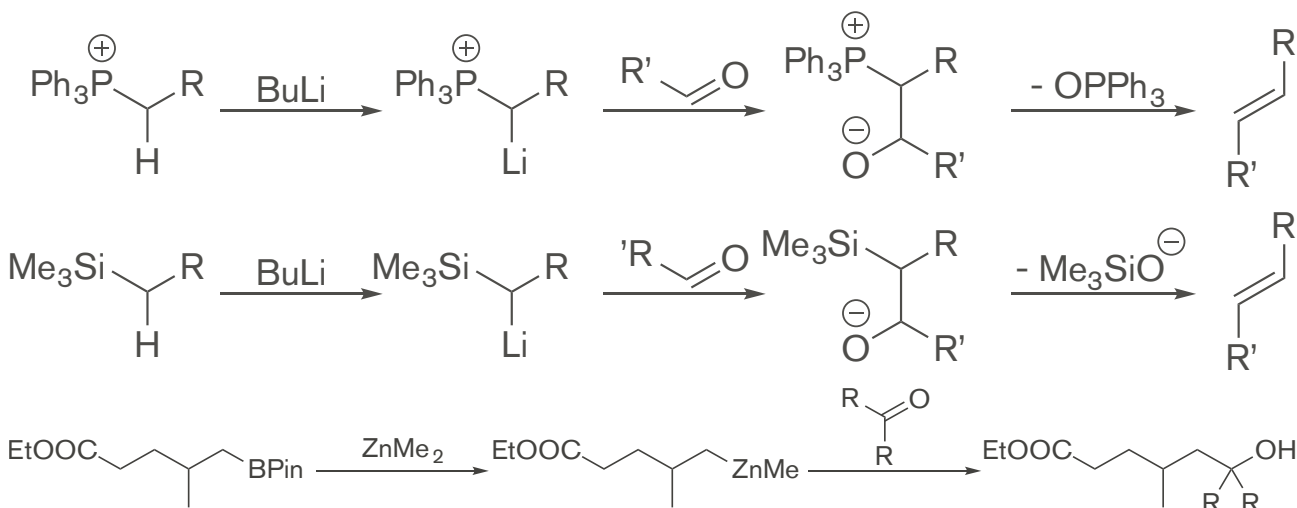
Рассмотрим подробнее синтетические особенности некоторых металлоорганических соединений. *Литий-органические соединения* являются наиболее реакционноспособными. Их основной особенностью является нацеленность на жёсткие электрофильные центры (с наибольшим положительным зарядом) и исключительно высокая основность, поэтому реакции депротонирования субстратов, приводящие порой к реакциям элиминирования, являются основными побочными процессами в этом случае.

Магний-органические соединения (реактивы Гриньяра) имеют схожую реакционную способность по сравнению с рассмотренными выше литий-органическими соединениями. Однако, в отличие от Li-органики, данные соединения более устойчивы при комнатной температуре и дешевле в получении. Единственное отличие – это меньшая основность. Магний-органические соединения, к примеру, не могут депротонировать ароматические соединения.



Особого внимания заслуживают реакции создания двойной связи $C=C$ при содействии фосфор- (*реакция Виттига*) и кремний-содержащих (*реакция Петерсона*) литий-органических соединений. Здесь используются особого рода нейтрально заряженные C-нуклеофилы – илиды

Цинк-органические соединения являются ещё более мягкими реагентами. Наиболее яркой их особенностью является индифферентность по отношению к сложноэфирным группам, поэтому их можно использовать для генерации металлоорганических интермедиатов, недоступных в случае Li- и Mg-органики.



Органокупраты – медьсодержащие комплексные соли состава LiCuR_2 (чаще всего такой состав, но бывают купраты высшего порядка, где соотношение $\text{Cu}:\text{R}$ иное). Получаются по реакции Li-, Mg- или Zn-органических соединений с солями Cu (I) (чаще всего – CuI или CuCN). Из обсуждаемых ранее металлоорганических соединений данные реагенты являются наиболее мягкими. Это позволяет проводить реакции с этими реагентами в присутствии любых карбонильных соединений (кроме хлорангидридов, с которыми купраты дают кетоны), а также проводить реакции присоединения по Михаэлю исключительно селективно, так как положение 4 является более мягким по сравнению с положением 2.

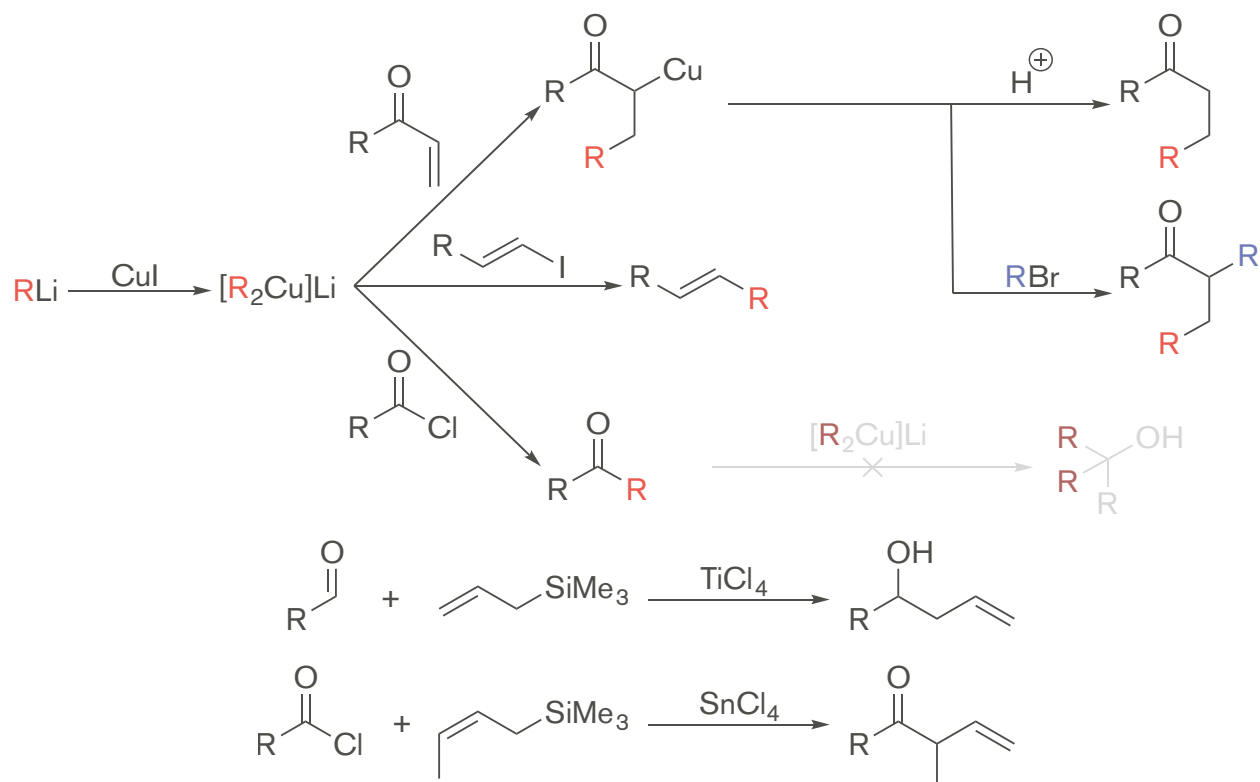
Отдельного внимания заслуживает пониженная основность Zn- и Cu-органических соединений. Данная особенность позволяет проводить реакции алифатического нуклеофильного замещения с C-нуклеофилами в очень мягких условиях и в отсутствие побочных реакций элиминирования. Кроме того, купратные реагенты могут вступать в реакцию формального ну-

клеофильного замещения при sp^2 -гибридном атоме углерода. Однако для подобного рода реакций зачастую удобнее использовать реакции кросс-сочетания, к которым мы перейдем чуть позже.

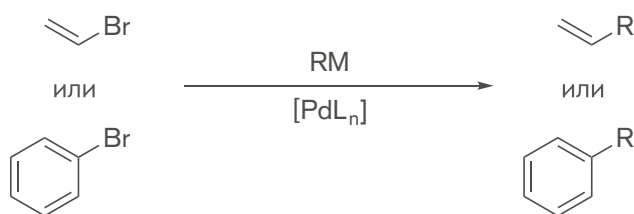
Металлоорганические реагенты на основе кремния, олова и бора, являются достаточно инертными, а потому они удобны в хранении. Данные соединения вступают в реакцию с реакционноспособными электрофилами только в присутствии кислот Льюиса. Однако наиболее активно данные соединения используются в реакциях кросс-сочетания.

Реакции C-C кросс-сочетания – это катализируемые комплексами переходных металлов

(чаще всего, Pd, Ni, Pt) реакции между sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридизованными C-нуклеофилами (металлоорганическими реагентами) и sp^3 - или sp^2 -гибридизованными C-электрофилами. Основной ценностью данных реакций является возможность проводить формальное нуклеофильное замещение при sp^2 -гибриди-



зованных атомах углерода (причём, не только в алкенах, но и в ароматических соединениях).



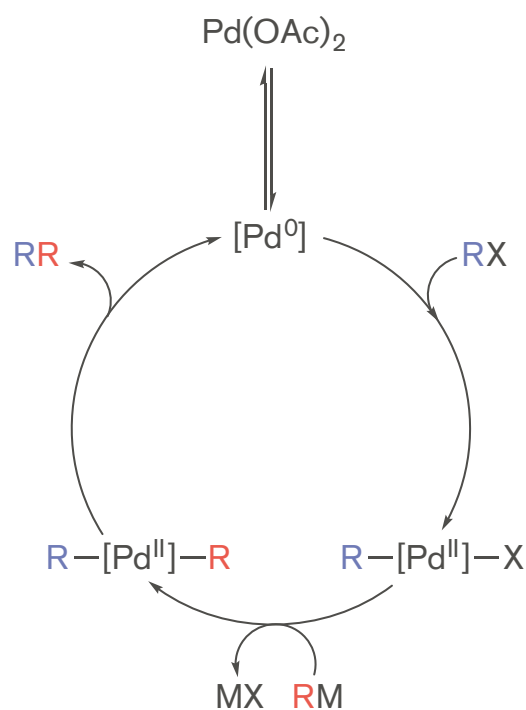
Данные реакции протекают по схожим механизмам. На первых этапах за счёт присутствия металлоорганической компоненты предшественник катализатора (фосфиновый комплекс палладия, платины или никеля чаще всего) переходит в состояние со степенью окисления 0. Далее, данная частица внедряется по связи С-Х в электрофильной компоненте кросс-сочетания. Данная стадия называется *окислительное присоединение*, так как в ходе этой стадии степень окисления металла вновь становится равной 2+. Эффективность этой стадии зависит от прочности связи С-Х. По этой причине I-содержащие С-нуклеофилы реагируют быстрее, чем Br-содержащие, которые, в свою очередь, активнее Cl-содержащих электрофилов. Это может быть использовано для направления реакций кросс-сочетания: если в молекуле электрофила несколько сайтов внедрения каталитической частицы $[M^0]$, то очерёдность их вступления в реакцию кросс-сочетания совпадает с рядом увеличения прочности связи С-Х.

Следующей стадией является *трансметаллирование*. На этой стадии происходит перенос нуклеофильной компоненты из металлоорганического соединения на каталитический комплекс, что диктуется принципом ЖМКО. В зависимости от того, какое металлоорганическое соединение несёт на себе нуклеофильную компоненту, выделяются различные реакции кросс-сочетания, названные в честь учёных-первооткрывателей: *реакция Кумады* (на основе реактивов Гриньяра), *реакция Негиши* (на основе цинк-органических реагентов), *реакция Соногаширы* (на основе ацетиленидов меди), *реакция Стилле* (на основе олово-органических соединений), *реак-*

ция Хиямы (на основе кремний-органических соединений), *реакция Сузуки* (на основе бор-органических соединений).

На последней стадии происходит соединение двух С-центрированных лигандов в каталитическом комплексе с образованием связи С-С и уменьшением степени окисления металла-катализатора до 0. Данная стадия называется *восстановительное элиминирование*. Цикл повторяется заново.

Таким образом, мы разобрали многообразие синтетически полезных реакций, в которые вступают металлоорганические реагенты. Рассмотрим примеры задач олимпиад высокого уровня, в которых встречаются данные превращения.



M = MgX (реакция Кумады)
 ZnX (реакция Негиши)
 Cu (реакция Соногаширы)
 SnBu₃ (реакция Стилле)
 SiMe₃ (реакция Хиямы)
 BPin (реакция Сузуки)

Пример (Всероссийская олимпиада школьников по химии, 2017, 2 тур, фрагмент) (на рисунке внизу)

Установите структуры загаданных соединений, учитывая, что катализатор Y – это катализатор на основе Pd.

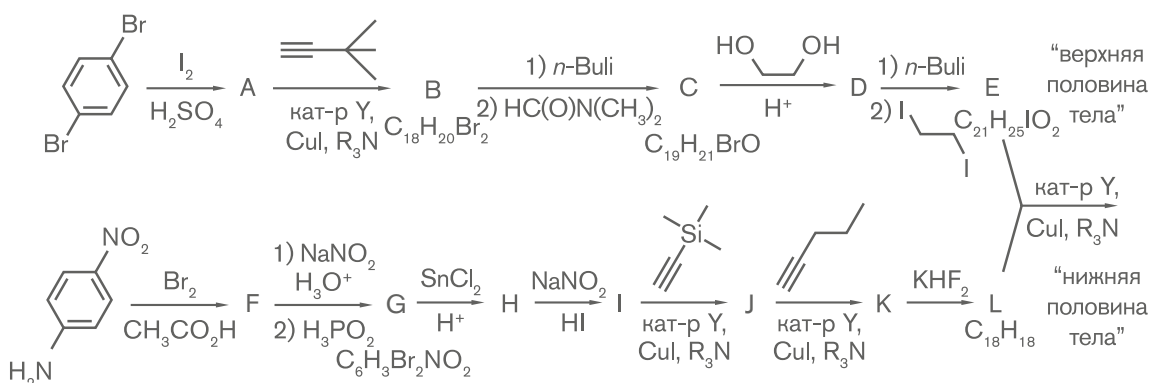
Решение

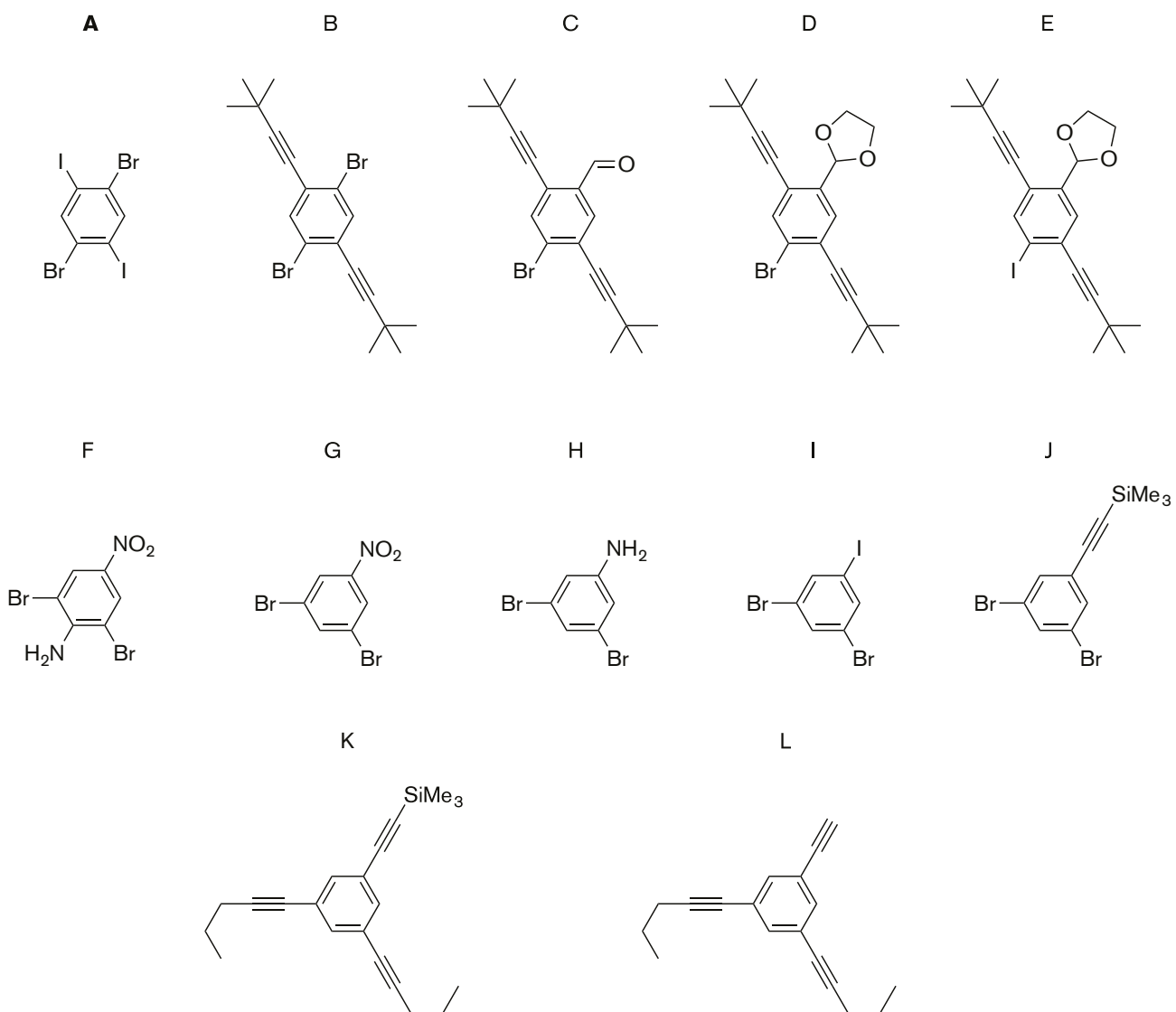
Реакция из **A** в **B** есть *реакция Соногаширы*, в ходе которой в ароматическое кольцо вводятся алкиновые заместители. Исходя из того, что эти заместители – это будущие «руки», а их две, приходим к выводу, что на стадии получения **A** вводится сразу два атома иода. На третьей стадии видим, что только один из атомов брома вступает в реакцию. На данной стадии применяется *метод C* генерации металлоорганических соединений – обмен. Br заменяется на Li, и полученный C-нуклеофил атакует карбонильный атом углерода диметилформаида, что в итоге приводит к продукту реакции формилирования. Полученный альдегид превращают в его ацеталь **D**. Следующая стадия – это замена менее активной в реакциях кросс-сочетания уходящей группы Br на более активную – I. Полученное соединение **E** является электро-

фильной компонентой для будущей реакции кросс-сочетания на последней стадии синтеза.

Исходя из того, что продукт **G** содержит два атома брома, делаем вывод, что на стадии получения **F** происходит ввод сразу двух Br в ароматическое ядро в соответствии с правилами региоселективности реакции электрофильного ароматического замещения. На стадии из **F** в **G** происходит диазотирование и замена отличной уходящей группы N₂ на гидрид, формальным переносчиком которого является фосфорноватистая кислота. Следующая стадия – типичная реакция восстановления нитро-группы до amino-группы (соединение **H**) с последующим диазотированием полученной amino-группы и заменой N₂ на I (соединение **I**). На следующей стадии происходит *реакция Соногаширы* с наиболее активным реакционным центром при атоме иода (соединение **J**), а затем, с менее активными центрами при атомах брома (соединение **K**).

Обработка полученного кремний-органического соединения гидрофторидом калия приводит к снятию TMS-группы и оголению алкинового реакционного центра – предшественника нуклеофильной компоненты реакции кросс-сочетания, протекающей на последней стадии.





Сириус запомнился потрясающей
отдаленностью и абсолютно равными
возможностями для каждого школьника.
Здесь у каждого появляется возможность
поработать на новейшем оборудовании,
вне зависимости от своего места
жительства и других факторов.

Тырин Андрей, Москва.

Сириус – это неисчерпаемый источник
знаний и навыков, которые я могу получить
в самой доступной форме.

Гольденберг Ефим, Ангарск.

В 2.2

О чем молчит таблица растворимости?

Курамшин Булат Камилевич, педагог дополнительного образования Лицея №131 г. Казани







1. Введение

Таблицу растворимости используют, с одной стороны, как способ предсказания результата реакций в растворе и, с другой стороны, для определения возможности существования солей, кислот и гидроксидов. В соответствии с этими целями таблица растворимости состоит традиционно из символов «Р» (растворимость вещества в воде более 1 г на 100 г воды), «М» (вещество малорастворимо: растворимость в пределах от 0.01 до 1 г на 100 г воды), «Н» (вещество нерастворимо в воде: растворимость менее 0.01 г на 100 г воды) и «-» (вещество не существует или разлагается водой).

Каждый, кто активно пользуется таблицей растворимости, сталкивался со спорностью некоторых её клеток: разные составители порой ставят разные знаки одной и той же паре ионов. Кроме того, главная сложность работы с такой таблицей – двусмысленность «тире», по которому никогда нельзя сказать, вещество существует, но гидролизуетесь водой, или не получено вовсе. Эта разница очень важна для изучения неорганической химии. Таким образом, значительные площади таблицы растворимости превратились в белые пятна, не дающие сколь-либо важной информации о веществе (не зря в некоторых таблицах вместо тире используют знак вопроса).

Коллектив преподавателей четвертой химической образовательной программы в апреле 2019 года взялся за непростую задачу усовершенствования таблицы растворимости. Набор

возможных знаков, заполняющих таблицу, расширился, теперь он включает:

-  – Растворимое вещество (более 1 г на 100 г воды)
-  – Малорастворимое вещество (от 0.001 до 1 г на 100 г воды)
-  – Нерастворимое вещество (менее 0.01 г на 100 г воды)
-  – Существует, но не может быть получено из раствора
-  – Нет сведений об индивидуальном веществе
-  – Вещество существует, но разлагается водой

При составлении такой таблицы появляется много проблем с конкретными веществами. Они возникают из-за возможности различного понимания существования соединения: вещество иногда считается существующим по зафиксированным при низких температурах в аргонной матрице отдельным молекулам, выявленным косвенными нехимическими методами. Такая ситуация, например, существует для угольной кислоты. В нашей таблице существующими считались лишь вещества, **выделенные и охарактеризованные в индивидуальном виде.**

2. О чем она молчит?

Общее рассмотрение вопроса

Аспекты химии растворов, о которых умалчивает таблица растворимости, можно свести к нескольким типам явлений:

1) растворы некоторых веществ содержат частицы, состав которых не соответствует строке или столбцу таблицы растворимости;

2) осадки, выпадающие из водных растворов, иногда имеют состав, отличающийся от формулы, которую можно записать на основании таблицы растворимости; эту проблему отчасти решает введение нового знака («Н в круге»), но и он не дает информации о том, что именно выпадает из раствора;

3) при этом вещество, соответствующее «правильной» формуле, может как существовать, так и не существовать вовсе.

Анализ возможных причин описанных отклонений от нормализованной школьной программы приводит к нескольким причинам этих отклонений. Наиболее простые из них – окислительно-восстановительные процессы, которые протекают в паре анион-катион и приводят к тому, что некоторые вещества не могут быть получены. Такие пары ионов всегда представляют собой окислитель и восстановитель, причем окислителем может быть как катион (например, Fe^{3+}), так и анион (например, CrO_4^{2-}).

Кроме того, за возможность получения кристаллического вещества (в т.ч. из раствора) отвечает стабильность его решетки. Этот фактор имеет термодинамическую природу и количественно характеризуется энергией кристаллической решетки и сольватации ионов.

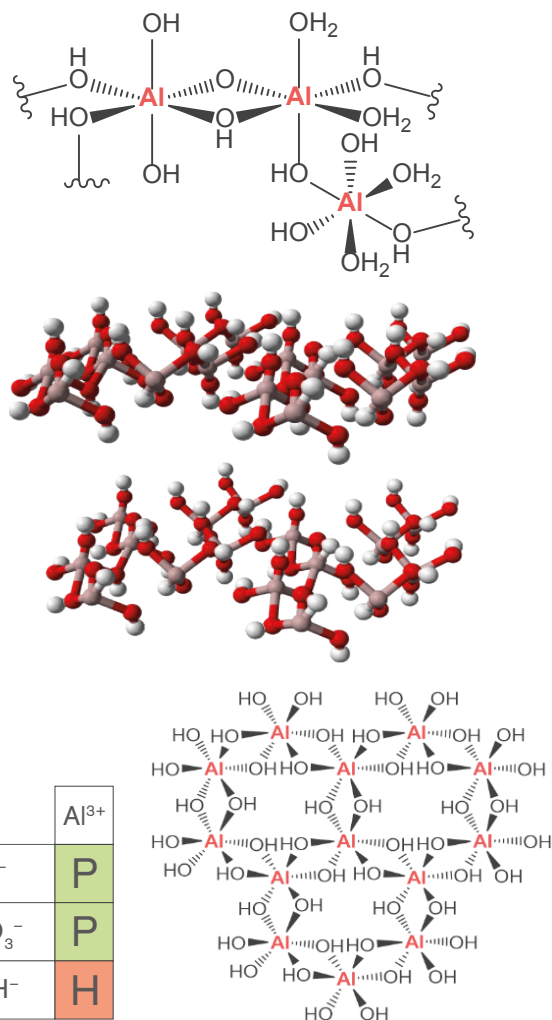
Наконец, чаще всего сложность химии растворов и осадков обусловлена кислотно-основными равновесиями гидролиза катионов и анионов слабых оснований и кислот. Некоторые примеры проявления каждого из типов причин приведены в таблице ниже

Общее рассмотрение почти невозможно углубить далее: после грубой классификации приходится о большинстве элементов говорить либо отдельно, либо в пределах одной группы периодической системы Менделеева. В этой статье мы поговорим о нескольких интересных случаях влияния кислотно-основных равновесий на химию растворов некоторых ионов.

3. Al^{3+} в растворе

Примеры, приведенные в таблице, так или иначе укладываются даже в школьную программу. Первыми среди клеток, которые молчат уже о большем, мы рассмотрим столбец солей алюминия. Таблица растворимости предсказывает выпадение осадка гидроксида алюминия при реакции его хлорида или нитрата с щелочами по уравнению реакции: $\text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$

Вещество не существует из-за окислительно-восстановительных процессов	Вещество не существует из-за нестабильности кристаллической решетки	Вещество нельзя получить из водного раствора из-за гидролиза
$2\text{Cu}^{2+} + 4\text{I}^- \rightarrow 2\text{CuI} + \text{I}_2$ $3\text{Sn}^{2+} + 2\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{SnO}_2 + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$ $\text{Mg}^{2+} + \text{HSO}_4^-$	$(x + y)\text{M}^{2+} + (x + y)\text{CO}_3^{2-} + (x + z)\text{H}_2\text{O} \rightarrow x\text{M}(\text{OH})_2 \cdot y\text{MCO}_3 \cdot z\text{H}_2\text{O} + x\text{CO}_2$ <p style="text-align: center;">M = Cu, Mg, Be ...</p>



Вещество с формулой Al(OH)₃ существует в виде двух кристаллических модификаций – байерита и гиббсита. Обе модификации состоят из сотоподобных слоев, образованных октаэдрами с общими ребрами. На рисунке изображен фрагмент такого слоя.

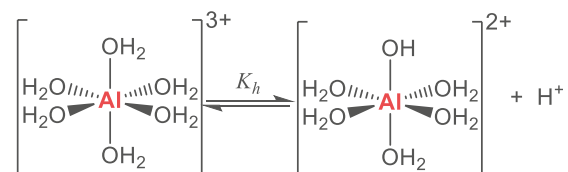
Препаративная методика синтеза кристаллических модификаций гидроксида алюминия включает в себя медленный рост кристаллов Al(OH)₃ из раствора гидроксиалюмината натрия, полученного растворением свежесозданного осад-

ка в избытке 50% щелочи. Подробное описание этого синтеза можно увидеть в [1].

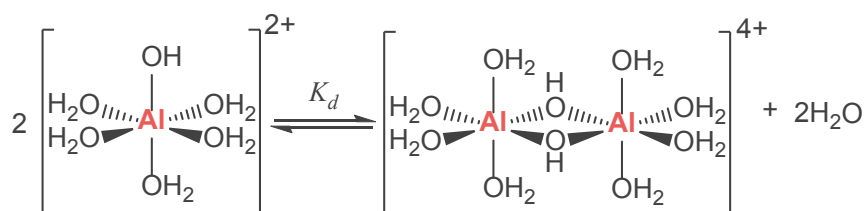
При сливании же растворов гидроксида натрия и хлорида алюминия выпадает аморфный осадок, не обладающий регулярной кристаллической решеткой. Его состав стоит описывать как гидратированный оксид переменного состава Al₂O₃·xH₂O, а строение – как нерегулярный полимер, содержащий оксо- и гидроксомостики.

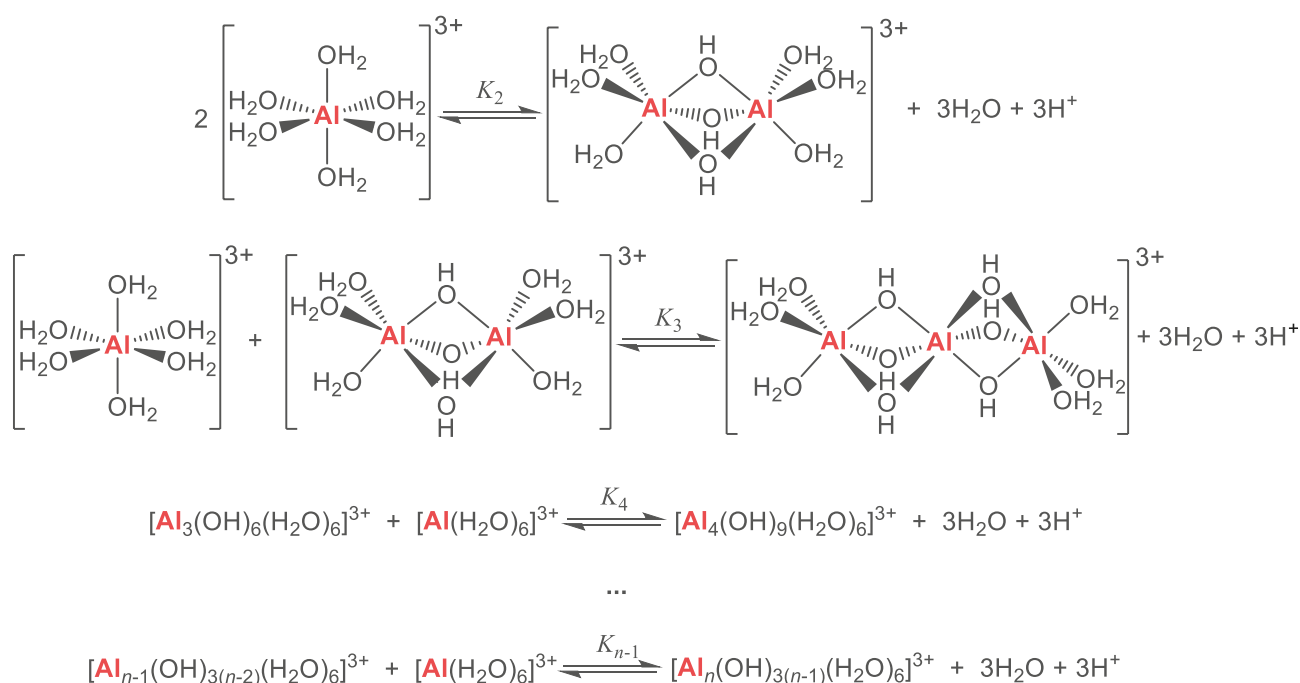
Различия аморфного гидратированного оксида и кристаллического не ограничиваются составом и строением: из разной структуры вытекают и различные химические свойства. Хотя оба вещества вступают в одни и те же реакции, аморфный осадок в силу рыхлой структуры является более реакционноспособными и обладает большей растворимостью. Подобная картина характерна и для других гидроксидов трехзарядных катионов, поэтому за таблицу вынесено общее замечание о том, что гидроксиды трехзарядных катионов образуют осадки переменного состава.

Что же касается самих солей алюминия, то и здесь всё очень непросто. Школьный курс химии рассказывает о гидролизе ионов алюминия по простой схеме:



Константа гидролиза K_h была впервые оценена по данным кислотно-основного титрования Брэнстедом в 1928 году. Более точные измерения показали, что кривая титрования не опи-



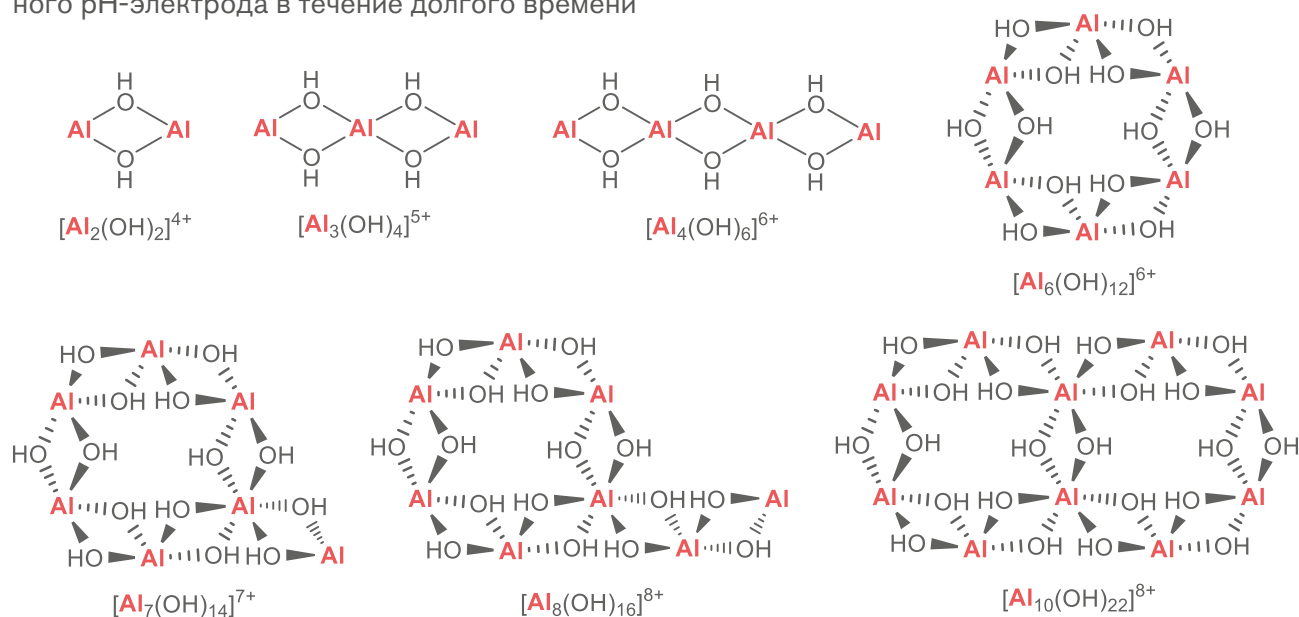


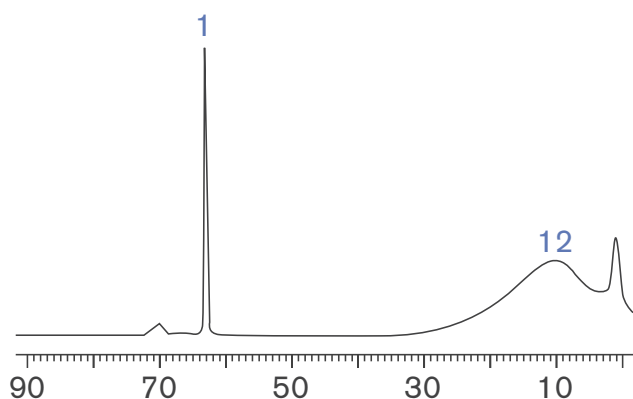
сывается одним равновесием, и была учтена возможная димеризация катионов алюминия и вычислена соответствующая константа равновесия K_d .

Развитие оборудования привело к ситуации, в которой экспериментальные данные о растворах солей алюминия нельзя было описать уже и двумя равновесиями. На этот раз учитывался и более тонкий фактор: в процессе титрования солей алюминия щелочью, начиная с некоторого объема NaOH, показания стеклянного рН-электрода в течение долгого времени

(до нескольких часов) не достигали постоянного значения. Это говорит о том, что в растворе солей алюминия без выпадения осадка происходят медленные процессы, влияющие на рН раствора. Первой предложенной моделью, объясняющей эти факты, было образование линейного полимера $[\text{Al}_n(\text{OH})_{3(n-1)}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [2].

Предлагался и другой вариант полимеризации: на основании строения слоев гиббсита было предложено образование катионов с структурой сот еще в растворе [3].





Такое предположение могло бы объяснить механизм роста кристаллического гидроксида алюминия из раствора, но, как уже отмечалось выше, гиббсит не образуется при быстром сливании растворов соли алюминия и щелочи, поэтому образование подобных катионов не считается достоверным.

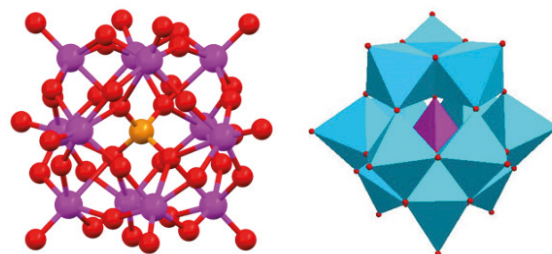
Методом рентгеноструктурного анализа было установлено присутствие в этих солях катиона $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ со структурой Кеггина, состоящей из тетраэдра, каждая из вершин которого служит общей вершиной для трёх октаэдров. Эта структура полностью подтверждается и данными ЯМР-спектроскопии: 12 атомов алюминия в октаэдрическом окружении приходится на 1 атом в тетраэдрическом.

Особенностью ионов Кеггина является существование изомеров, которые получаются вращением любой тройки октаэдров вокруг общей вершины тетраэдра на 60° . Так, если в обычном α -изомере повернуть одну тройку октаэдров, то получится δ -изомер, который обладает другим типом симметрии (он имеет такой же тип симметрии, как молекула CH_3Cl , тогда как исходный α -изомер –



Новые возможности изучения растворов Al^{3+} были открыты методом ^{27}Al -ЯМР-спектроскопии: в спектре раствора соли алюминия, нейтрализованного небольшим количеством щелочи и прокипяченного в течение нескольких часов, было обнаружено два интенсивных сигнала с соотношением интенсивностей 12:1 в областях 10 м.д. (область, в которой появляются сигналы от алюминия в октаэдрическом окружении) и 63 м.д. (область алюминия в тетраэдрическом окружении), соответственно [4].

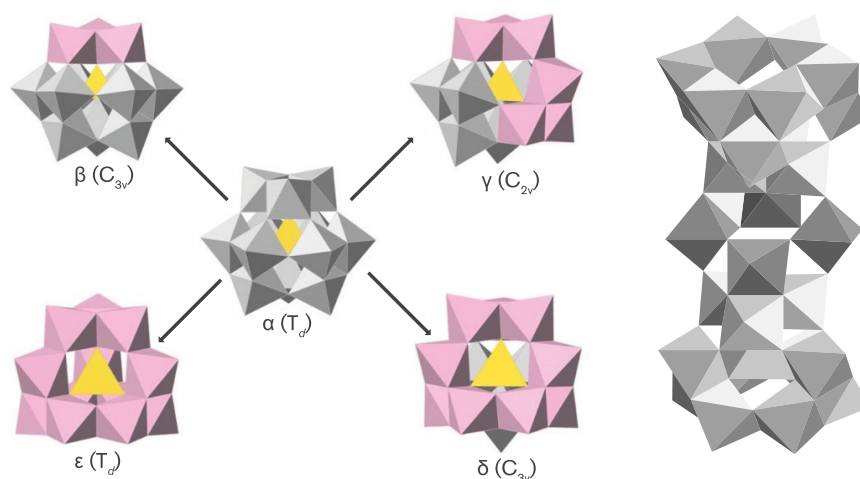
Из такого соотношения, которое сохраняется при различных концентрациях и временах кипячения раствора, следует существование частицы, содержащей 13 атомов алюминия. Доказательством структуры этой частицы стали полученные кристаллические основные селенат и сульфат алюминия



идеальную тетраэдрическую симметрию, как CH_4). Аналогично получают γ , δ , ϵ -изомеры.

Структура катионов алюминия усложняется с увеличением времени кипячения: в ЯМР спектре начинает расти пик при 70 м.д.

Осажденный из такого раствора сульфат $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{26}](SO_4)_9 \cdot xH_2O$ содержит са-



мый большой известный неорганический катион, состоящий только из одного элемента, кроме кислорода и водорода. Он представляет собой два иона Кеггина, соединенных через 4 дополнительных октаэдра [4].

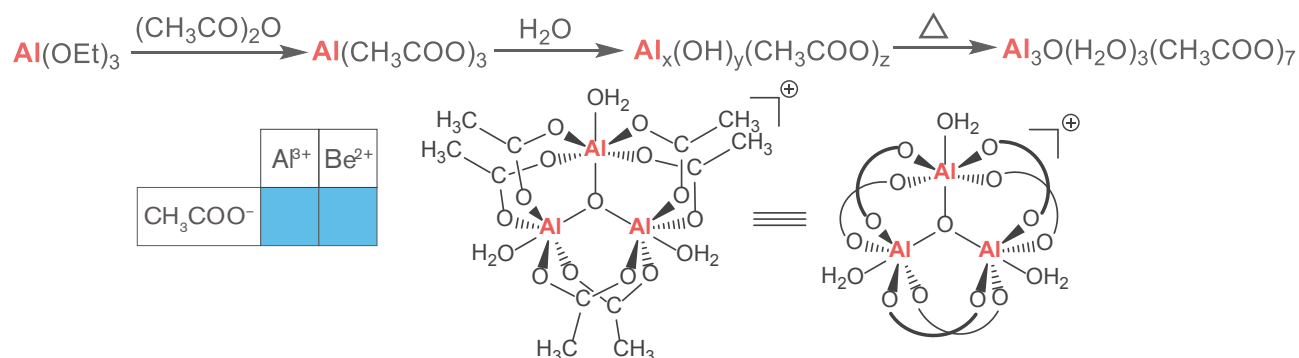
Структура катионов алюминия усложняется с увеличением времени кипячения: в ЯМР спектре начинает расти пик при 70 м.д.

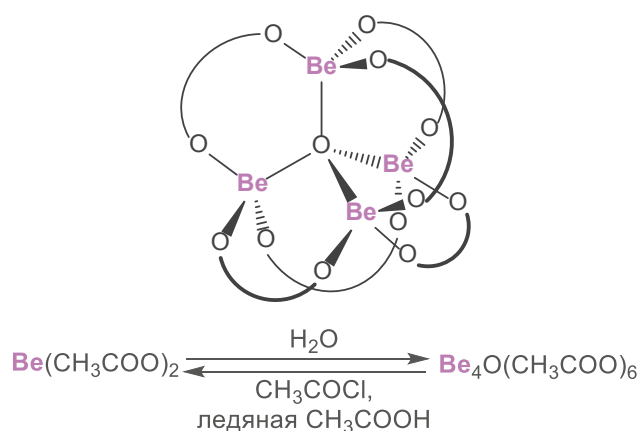
На основании данных ЯМР-спектроскопии нельзя однозначно говорить о присутствии или отсутствии в растворе солей алюминия ионов, кроме иона Кеггина, а также мономерного, димерного и тримерного гидроксо-катионов алюминия. Остальные олигомерные катионы, существование которых предполагалось на основании данных кислотно-основного титрования, могут присутствовать в растворе в количествах, не фиксируемых методом ЯМР.

4. Ацетаты алюминия и бериллия

Еще два поля таблицы растворимости представляют большой интерес как примеры веществ, разлагающихся водой, но существующих. Речь – об ацетатах бериллия и алюминия. Их получают исключительно в неводной среде: ацетат алюминия – из алколятов алюминия и уксусного ангидрида, ацетат бериллия – из оксида, гидроксида или оксоацетата бериллия в ледяной уксусной кислоте по реакции с ацетилхлоридом.

При растворении в воде ацетат алюминия разлагается с образованием раствора основного ацетата, из которого невозможно вновь выделить исходный ацетат. Выпаривая такой раствор, получают твердый оксоацетат алюминия $\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{H}_2\text{O})_3$, содержащий однозарядный катион $\text{Al}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3^+$. В этом катионе каждый ацетат-ион является мостиковым, для удобства в структурной формуле его обозначают дугой. Аналогичные по строению оксоацетаты образуют и другие трехвалентные катионы (Cr^{3+} , Mn^{3+} и др.).

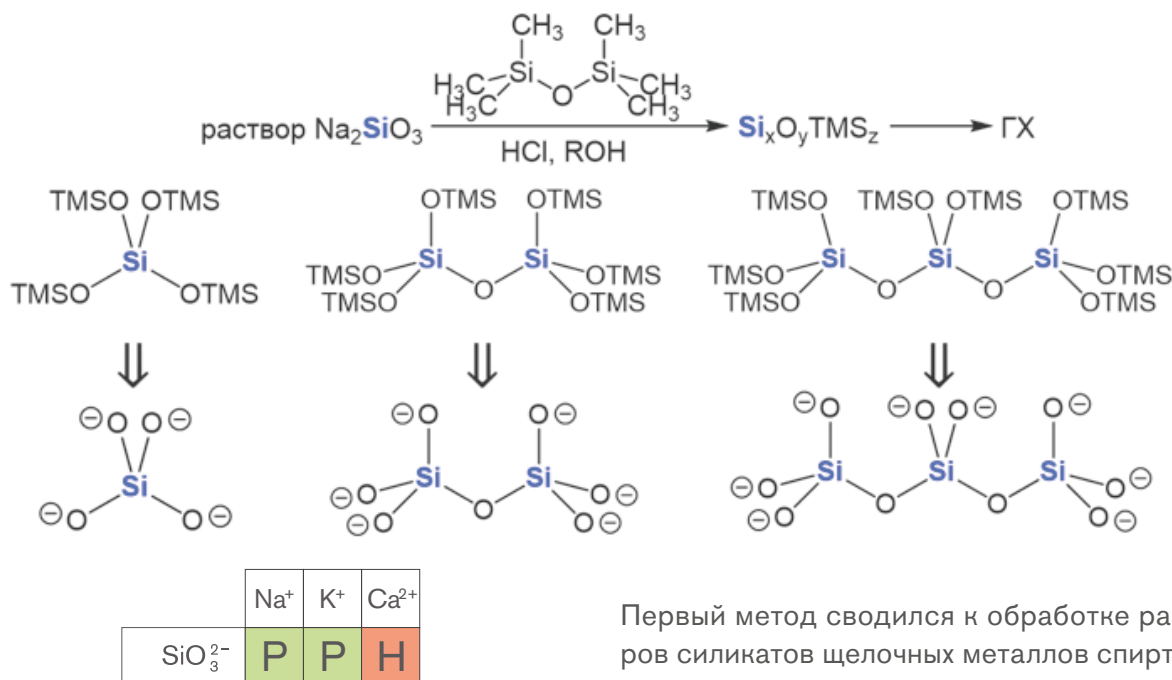




Ацетат бериллия при растворении в воде превращается в оксоацетат $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Это редкий пример соединения, содержащего четырехвалентный атом кислорода. Несмотря на кажущуюся экзотичность такой

оксида кремния показало, что при нормальных условиях атом кремния находится исключительно в тетраэдрическом окружении из атомов кислорода. Другие варианты реализуются только в экзотических условиях – больших давлениях и температурах, в аргоновой матрице [5, 6, 7]. Это говорит о том, что и в водном растворе существуют только ионы, состоящие из тетраэдров SiO_4 .

Среди попыток интерпретировать экспериментальные данные о растворах силикатов с целью определения природы ионов в этих растворах мы рассмотрим два заслуживающих внимания метода: выделение триметилсилилпроизводных и ^{29}Si -ЯМР.

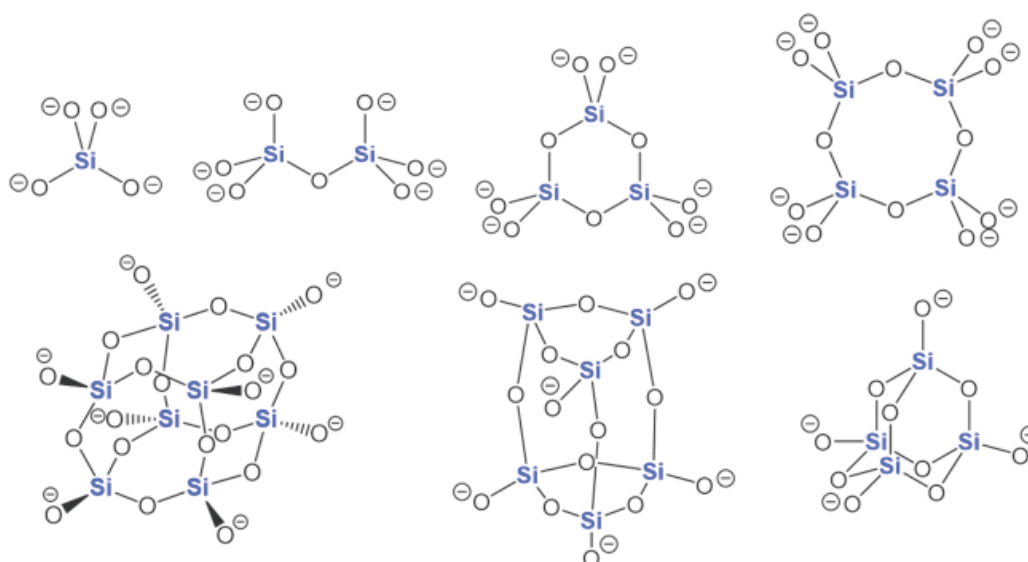


структуры, это соединение устойчиво, возгоняется без разложения и выделяется в таком виде из раствора.

5. Силикат-ионы в растворе

Среди анионов наиболее сложная химия водных растворов силикатов. Изучение модификаций

Первый метод сводился к обработке растворов силикатов щелочных металлов спиртовым раствором, содержащим триметилсилилоксид TMS_2O и соляную кислоту. При смешении силикат-ионы превращались в соответствующие триметилсилиловые эфиры кремниевых кислот, которые образовывали органическую фракцию. После отделения, её анализировали методом газовой хроматографии. Этот метод позволяет определять количество компонентов сложных смесей и анализировать каждый



из компонентов. Так были достоверно установлены структуры, например, ортосиликат-, дисиликат- и трисиликат-ионов [8].

Сама процедура смешения раствора силиката с солянокислым раствором TMS_2O нарушает установившиеся в растворе равновесия. Поэтому TMS-производные, фиксируемые газовой хроматографией, с одной стороны, могут соответствовать ионам, которых в исходном растворе не было, и, с другой стороны, среди TMS-производных может не быть каких-то, соответствующих реальному составу исходного раствора.

Этой проблемы лишена ЯМР-спектроскопия, в которой информация об образце получается без химического воздействия на него. Спектры растворов силикатов, обогащенных изотопом ^{29}Si , оказались чрезвычайно сложными.

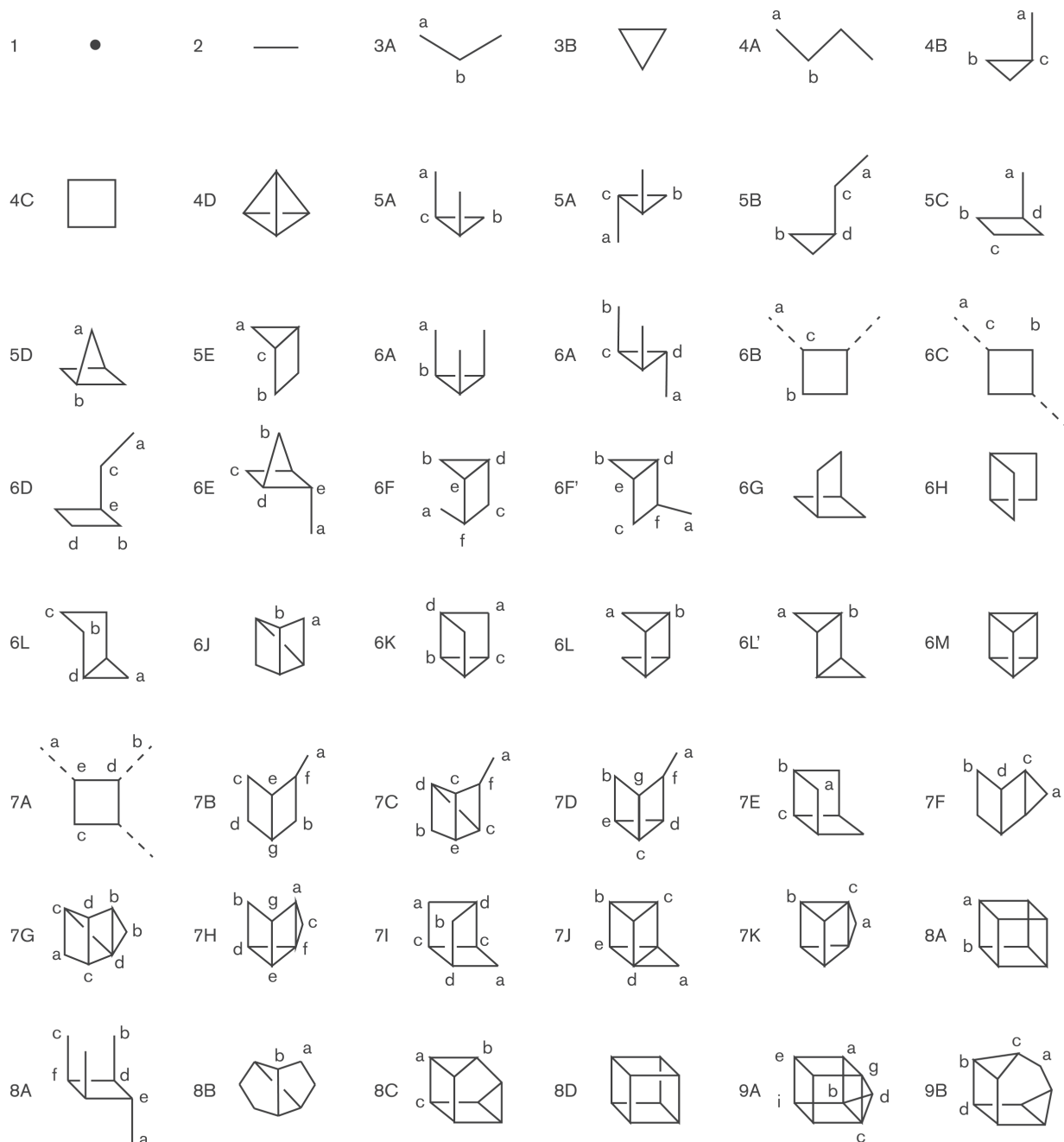
Наиболее простых сигналов (синглетов, состоящих только из одного нерасщепленного пика) в спектрах оказалось 7. Все они на сегодняшний день однозначно расшифрованы и соответствуют следующим ионам.

Остальную часть спектра расшифровывают, выделяя в спектре отдельные дублеты, триплеты и более сложные сигналы и подбирая соответствующие структуры полисиликат-ионов.

Спин ядра ^{29}Si равен $+1/2$, поэтому расщепление сигналов в спектре сходно с расщеплением в ^1H -ЯМР спектрах. Перечень расшифрованных структур силикат-ионов приведен на следующем рисунке [9]. Они изображены для удобства схематично: каждая черта означает последовательность связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, а концевые связи $\text{Si}-\text{O}^-$ не обозначены никак.

Как следствие такого многообразия в растворе, все силикаты осаждаются из них в виде осадков переменного состава. В твердую фазу переходят не все десятки сложных структур: лишь некоторые из них образуют нерастворимую стабильную кристаллическую фазу с катионами, поэтому в основном в осадке существуют низшие олигосиликаты. В то же время «настоящий» CaSiO_3 может быть получен сухими твердофазными методами, например, из CaO или CaCO_3 и SiO_2 .

В заключение отметим, что в этом обзоре мы обсудили лишь малую часть проблем, таящихся в таблице растворимости. Поэтому основная его цель – показать нетривиальность этой темы, сделать таблицу растворимости вопросом для дискуссии, источником новых вопросов и поводом для поиска ответов.



Литература

1. Руководство по неорганическому синтезу под ред. Г. Брауэра. Т. 3. – М.: Мир, 1985. – 392 с.
 2. Brossett, C., *Acta Chem. Scand.*, **6**, 1958, 910-940.
 3. Bi, S., Wang, C., Cao, Q., Zhang, C., *Coord. Chem. Rev.*, **248**, 2004, 441-455.
 4. Allouche, L., Gerardine, C., Loiseau, T., Ferey, G., Taulelle, F., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2000, **39**.

5. Johanson, G., *Acta Chem. Scand.* 1960, **14**, No. 3.
 6. Chao, E.C.T., Fahey, J.J., *Jour. Geophys. Research.* 1962, **67**, 419-421.
 7. Mehner, T., Gocke, H. J., Schunck, S., Schnockel, H., *Z. Anorg. Und Allg. Chem.*, 1990, **580**(1).
 8. Lentz, C.W., *Z. Inorg. Chem.*, 1964, **3**, 574-579.
 9. Knight, C.T.G., Balec, R.J., Kinrade Plaisted, S.D., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, **46**, 8148-8152.

Таблица растворимости солей, кислот и оснований в воде

	H ⁺	NH ₄ ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Be ²⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Co ²⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Ag ⁺	
OH ⁻		—	P	P	P	H	H	M	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
F ⁻	P	P	M	P	P	P	H	H	M	M	P	H	H	M	M	M	M	M	P			P
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	H	P	P	P		P		P	H	H	H
S ²⁻	P	P	P	P	P				P		H	H	H	H	H		H	H	H	H	H	H
ClO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	—	H	P		P	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻		P	P	P	P	H	H	H	H	—	—	H	—	H	H	—	H	H	H	H	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	P	M	H	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M
NO ₂ ⁻	—	P	P	P	P	—	P	P	P	P	—	P	—	—	P	—	M	P	P	—	M	
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	M	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻		P	P	P	P	—	M	H	H	—	—	H	—	H	H	—	H	M	H	H	H	H
SiO ₃ ²⁻	H	—	H	P	P	—	H	H	H	—	—	H	—	H	H	—	—	H	H	—	—	—
CrO ₄ ²⁻	—	P	P	P	P	H	P	P	H	—	—	H	P	—	—	H	H	H	H	H	H	H
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	—	—	H	—	—	—	—	—	H	P	P	H	H
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P		P	P	P			P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
C ₂ O ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H

P — растворимые (более 1 г в 100 г H₂O)

M — малорастворимые (от 0,01 до 1 г в 100 г H₂O)

H — существует, но не может быть получен из раствора

H — нерастворимые (менее 0,01 г в 100 г H₂O)

— — нет сведений об индивидуальном веществе

— существует, но разлагается водой

Даны сведения только о средних солях

Гидроксиды трехзарядных катионов образуют осадки переменного состава

Интереснее химии может
быть только... Стоп... Ничего!

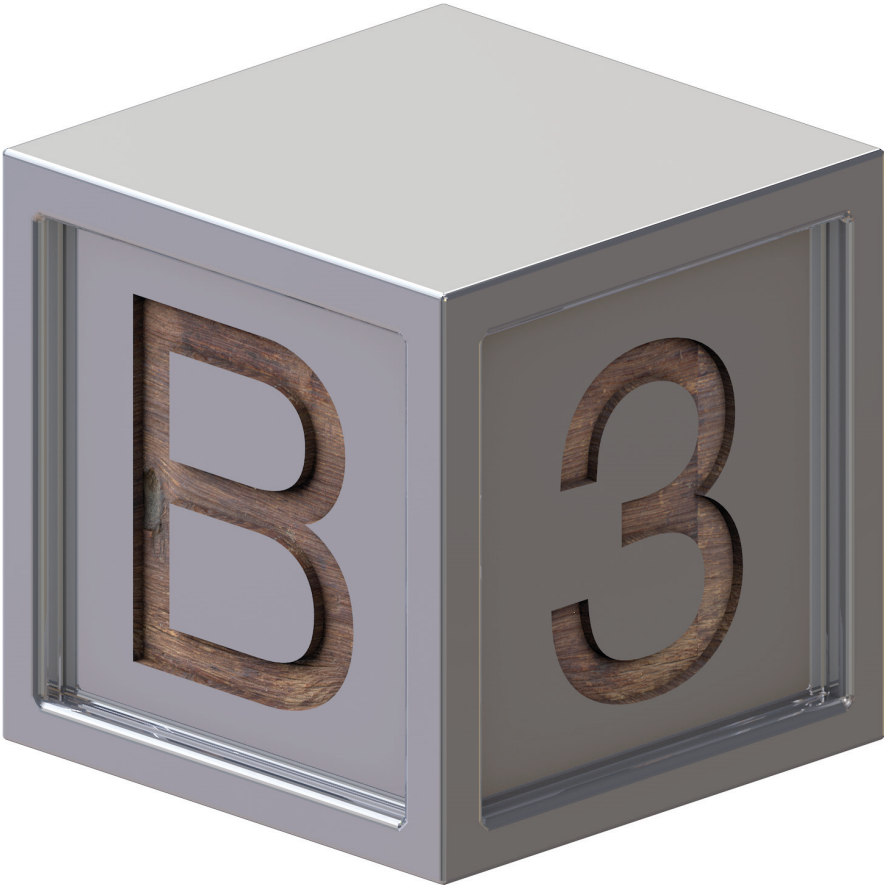
Попов Леонид, Самара.

Интереснее химии могут быть только
химики (люди), которые ей занимаются.

Саломатин Алексей, Салават.

Что может быть интереснее химии?
Абсолютно ничего, химия слишком
глубока и обширна, она описывает
всю окружающую природу

Клюев Фёдор, Москва.



Знакомство с π-комплексами переходных металлов

В 3.1

Швед Андрей Михайлович, студент 6 курса химического факультета МГУ

Привет, будущий покоритель олимпиадных вершин! Рад, что тебя заинтересовала такая чудесная наука – химия. Ты наверняка знаешь, что есть химия органическая, изучающая соединения углерода (за некоторым исключением, кстати, каким?), и химия неорганическая, предметом которой являются соединения других элементов. Однако я хочу познакомить тебя с другим очень интересным разделом современной химии, возникшем на стыке органической и неорганической химии и изучающим соединения со связью металл–углерод. Позвольте представить – *металлоорганическая химия!*

Металлоорганические соединения почти не встречаются в природе, их получают «искусственным путём» в лабораториях, а некоторые синтезируют даже в промышленных масштабах. Они нашли широкое применение в современном мире и как реагенты, используемые в органическом синтезе, и как различные материалы, и как катализаторы всевозможных процессов.

Данная статья посвящена синтезу, структуре и свойствам *π-комплексов переходных металлов*. Это такие соединения, связь металл–лиганд в которых осуществляется за счёт взаимодействия *π*-орбиталей лиганда с орбиталями металла. В качестве лигандов могут выступать различные органические соединения – олефиновые (алкеновые), ацетиленовые (алкиновые), аллильные и диенильные, а также циклические *π*-лиганды.

Образование *π*-комплексов больше всего характерно для переходных элементов 3–11 групп. В соединениях элементов 12 группы *d*-оболочка металлов полностью заполнена и по химическим свойствам они больше близки к соединениям металлов 2-й группы, в которых связи σ -M–C более характерны, чем связи *π*-M–C. Для остальных переходных металлов характерно наличие ковалентных связей σ -M–C наряду с *π*-M–C.

Надеюсь, тебе будет интересен и полезен представленный здесь материал. Успехов!

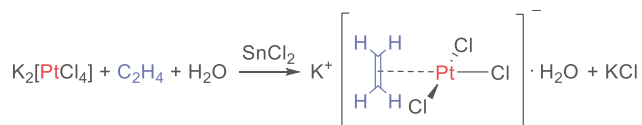
История открытия и примеры π-комплексов

Олефиновые комплексы

Первым олефиновым π-комплексом и, по совместительству, одним из первых полученных металлоорганических соединений является соль Цейзе – $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$. Этот комплекс впервые был получен У.К. Цейзе в 1830 г. при кипячении $PtCl_4$ в этаноле с последующим добавлением хлорида калия. При анализе полученного соединения он выдвинул предположение о содержании в нём этилена, которое подверглось в то время серьёзной критике.

Весомым доказательством в поддержку предположения Цейзе стал синтез данного комплекса с использованием самого этилена, который был впервые осуществлён Бирнбаумом в 1868 г. Затем использование метода рентгеноструктурного анализа полностью развеяло все сомнения на счёт состава и строения такого необычного соединения. Этилен в данном комплексе имеет η²-координацию (гаптность 2), т.е. с металлом он связан именно двумя атомами.

В настоящее время основным способом получения соли Цейзе является взаимодействие тетрахлорплатината (II) калия с этиленом в присутствии $SnCl_2$ в качестве катализатора:



На данный момент известно много олефиновых комплексов переходных металлов. Некоторые из них участвуют в каталитических циклах превращений алкенов, например, в реакциях гидрирования и окисления, олигомеризации и полимеризации, изомеризации и гидроформилирования. Даже в таких ярких примерах катали-

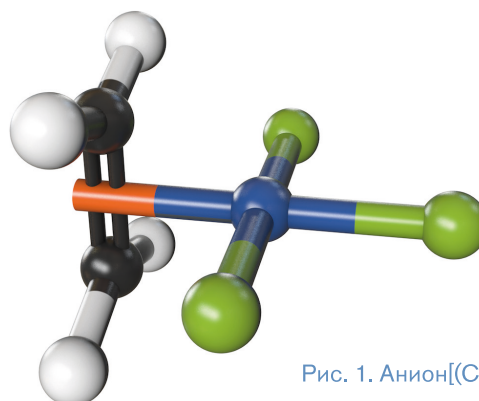
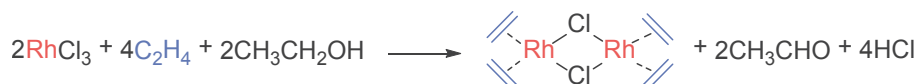
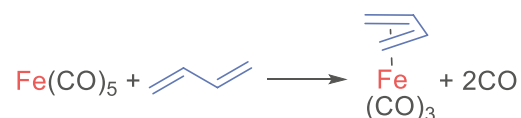


Рис. 1. Анион $[(C_2H_4)PtCl_3]^-$

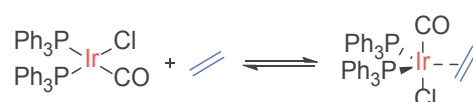
тических превращений, как Pd-катализируемая реакция Хека и метатезис алкенов, именно с образования π-комплекса начинается вовлечение исходного субстрата (алкена) в каталитический цикл. Рекомендую проанализировать каталитические циклы упомянутых реакций самостоятельно.

Из способов синтеза олефиновых комплексов можно выделить следующие:

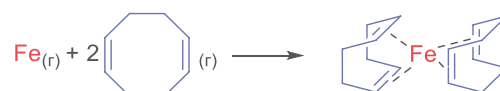
1) Замещение лигандов в комплексе-предшественнике:



2) Присоединение олефина к координационно-ненасыщенному комплексу:



3) Сокоонденсация паров металла и лиганда:



4) Восстановление соли металла в присутствии олефина:

Электронное строение олефиновых комплексов качественно описывается моделью Дьюара-Чатта-Дункансона. В рамках данной модели в соответствии с симметрией d -орбиталей металла и связывающей π и разрыхляющей π^* орбиталями алкена говорят о донорно-акцепторном взаимодействии: заполненная связывающая π -орбиталь алкена является донором по отношению к вакантным и подходящим по симметрии орбиталям металла, в то же время вакантная π^* -орбиталь лиганда является акцептором по отношению к заполненным d -орбиталям металла подходящей симметрии. Таким образом, стремление к образованию олефиновых комплексов определяется σ -акцепторными и π -донорными свойствами металла, которые коррелируют с энергией сродства к электрону и возбуждения металла или его иона, соответственно.

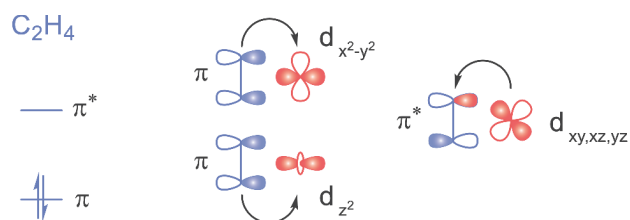
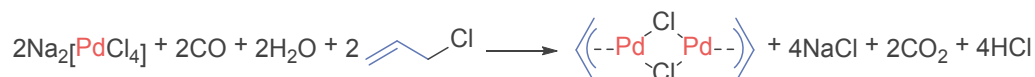


Рис. 2. Модель Дьюара-Чатта-Дункансона



Понижение электронной плотности на связывающей орбитали алкена и повышение на антисвязывающей приводит к ослаблению и, следовательно, удлинению связи $\text{C}=\text{C}$ в координированном алкене. Уменьшение же энергии связи приводит и к уменьшению частоты валентных колебаний связи $\text{C}=\text{C}$ относительно свободного алкена, что можно наблюдать в ИК-спектрах комплексов.

Из свойств олефиновых комплексов стоит прежде всего отметить участие в реакциях замещения лиганда, а также нуклеофильное присоединение к алкенам.

Аллильные комплексы

В 1959 г. началось исследование π -аллильных комплексов переходных металлов. Толчком послужил синтез Я. Шмидтом и В. Хафнером аллилпалладий хлорида, имеющего димерную структуру, $[(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{PdCl}]_2$ из хлорида палладия и аллилового спирта. Аллильный лиганд здесь имеет η^3 -координацию, т.е. связан с металлом тремя атомами углерода.

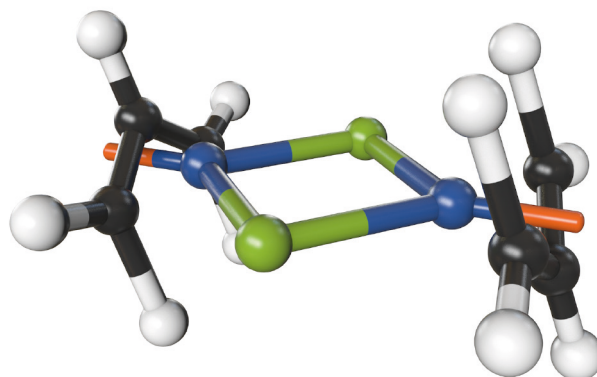


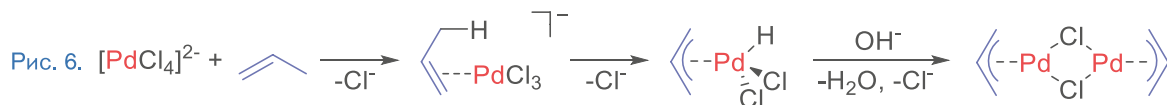
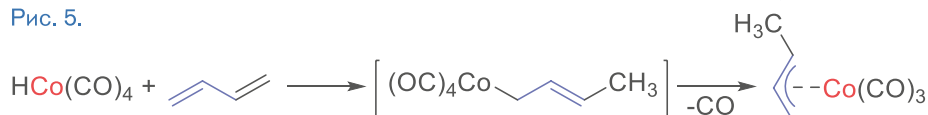
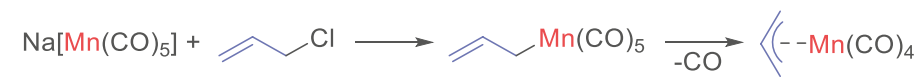
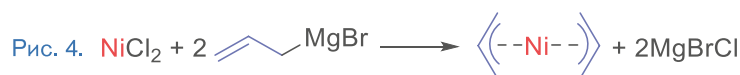
Рис. 3. Димер аллилпалладийхлорида

На данный момент основным способом получения данного комплекса является пропускание монооксида углерода через водно-метанольный раствор тетрахлорпалладата натрия и аллилхлорида:

В настоящее время известно большое количество аллильных комплексов переходных металлов, некоторые из них за счёт своей лабильности получили применение в катализе (например, комплексы Pd и Ni). Отдельно стоит отметить роль аллильных комплексов в Pd-катализируемой реакции аллильного алкилирования, ознакомиться с каталитическим циклом данной реакции рекомендуем самостоятельно.

Из подходов к получению η^3 -аллильных комплексов можно выделить следующие:

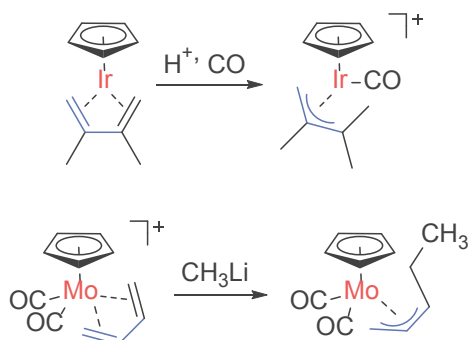
Взаимодействие соли металла с аллильным производным непереходного элемента (рис. 4).



Взаимодействие карбонилметаллата с аллилгалогенидом или гидрида металла с сопряжённым диеном, сопровождаемые перегруппировкой σ -аллил (η^1 -координация) в π -аллил (η^3 -координация) (рис. 5).

Взаимодействие соли металла с алкеном в присутствии основания (рис. 6).

Нуклеофильное или электрофильное присоединение к диеновому комплексу:



Сэндвичевые и полусэндвичевые комплексы

Наконец, поистине важным открытием в области π -комплексов переходных металлов стал синтез первого сэндвичевого комплекса – ферроцена, $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$ в 1951 г. Исследователи Т. Кили и П. Посон ставили своей целью синтез фульвалена C_{10}H_8 по следующей схеме:

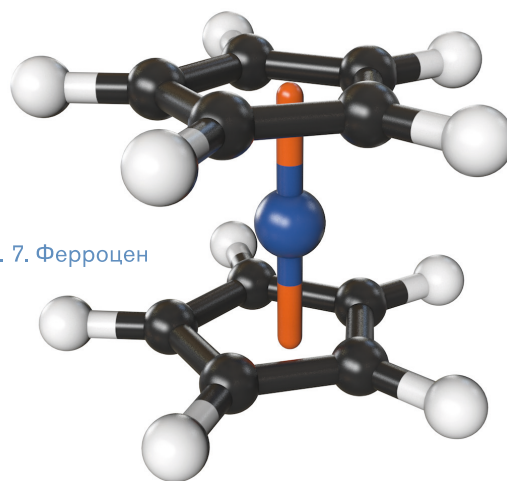
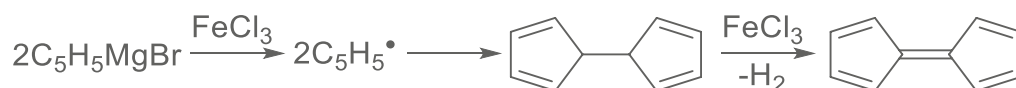


Рис. 7. Ферроцен

Однако реакция пошла по другому направлению – было синтезировано исключительно устойчивое жёлто-оранжевое вещество, возгоняющееся без разложения и содержащее железо. А для того, чтобы расшифровать его структуру, понадобилось около года. С тех пор ферроцен навсегда остался своеобразной «иконкой» металлоорганической химии, было введено понятие «сэндвичевые комплексы» – металлоорганические соединения, в которых металл находится между двумя параллельными ароматическими кольцами – циклическими π -лигандами. Более удобным методом синтеза ферроцена является взаимодействие CpMgBr ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$) с безводным FeCl_2 (данная реакция также применима для синтеза аналогичных комплексов других переходных металлов) (рис. 8).

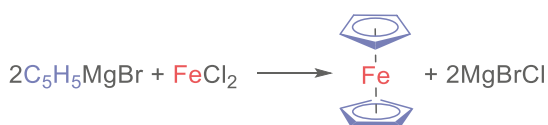


Рис. 8.

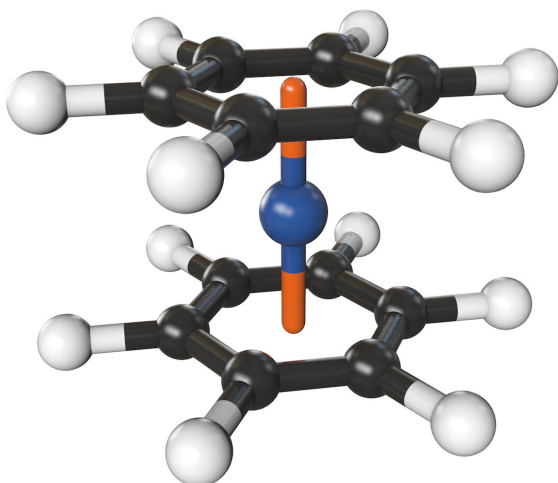
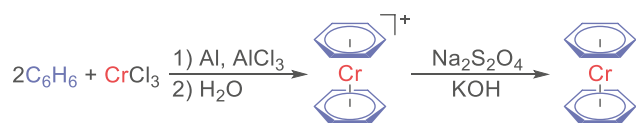


Рис. 9. Дибензолхром

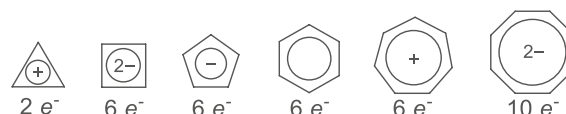
Вскоре последовал синтез следующего сэндвичевого комплекса – дибензолхрома. $(C_6H_6)_2Cr$ был получен Э.О. Фишером в 1955 г. В отличие от ферроцена, циклическим π-лигандом в данном соединении выступает бензол, а не циклопентадиенил-анион. Комплекс был получен по схеме, оказавшейся универсальным методом синтеза ареновых комплексов многих переходных металлов. Сперва проводят восстановление соли хрома (III) алюминием в присутствии бензола и кислоты Льюиса – $AlCl_3$. Затем образовавшийся катионный комплекс восстанавливают до нейтрального дибензолхрома дитионитом натрия.



Очередным важным открытием стало получение достаточно стабильных комплексов с новым циклическим π-лигандом, который в свободном виде представляет собой крайне неустойчивую молекулу. Соответствующие открытия были сделаны Р. Криги в 1959 г., получившим цикло-

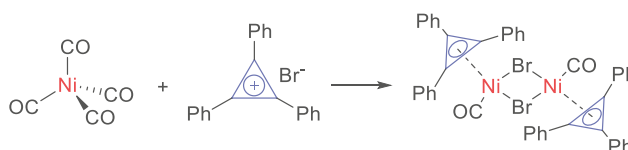
бутадиеновый комплекс никеля, и Р. Петитом в 1965 году, осуществившим синтез полусэндвичевого комплекса $(C_4H_4)Fe(CO)_3$.

В качестве классических π-лигандов в соединениях сэндвичевого типа выступают циклы C_mH_m , где m изменяется от 3 до 8. При рассмотрении электронного строения комплексов их можно воспринимать или как нейтральные лиганды, донирующие от 3 до 8 электронов, или как наиболее устойчивые ароматические заряженные или незаряженные частицы, являющиеся донорами $4n+2$ π-электронов (см. правило Хюккеля). Будем придерживаться второго подхода и выделим следующие лиганды (указано число π-электронов, проверь выполнение критериев ароматичности самостоятельно):

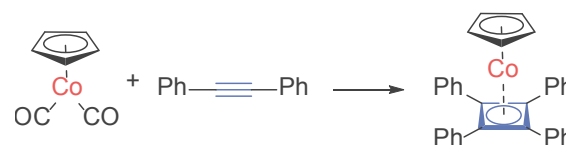


Рассмотрим избранные примеры получения сэндвичевых и полусэндвичевых комплексов на основе упомянутых лигандов:

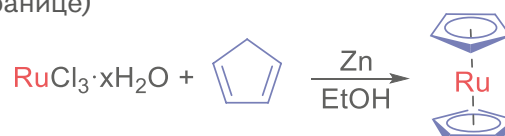
1) Циклопропенильные комплексы (η^3 -координация):

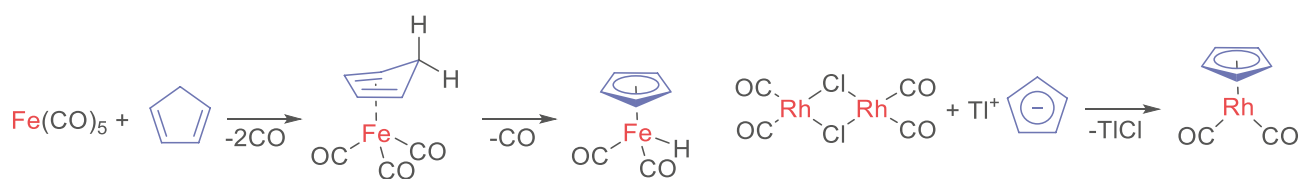


2) Циклобутадиеновые комплексы (η^4 -координация):

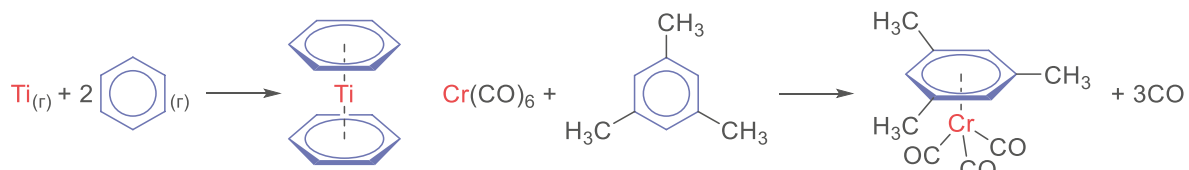


3) Циклопентадиенильные комплексы (η^5 -координация) (продолжение на следующей странице)

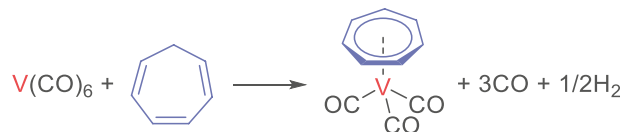




4) Ареновые комплексы (η^6 -координация):



5) Циклогептатриенильные комплексы (η^7 -координация):



6) Циклооктатетраеновые комплексы (η^8 -координация):



Безусловно, существует ещё множество способов получения π -комплексов переходных металлов и других металлоорганических соединений, также можно ещё выделить много интересных свойств, которыми они обладают. Хотя данная тема достаточно сложна и редко встречается

в олимпиадах, предлагаю ознакомиться с ней подробнее в свободное время. В этом тебе помогут интернет-источники (преимущественно на английском языке), а также, например, книга К. Эльшенбройх «Металлоорганическая химия», пер. с нем. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015.

Задачи для самостоятельного решения

Для всех упомянутых в данном пособии металлоорганических комплексов проверьте правило Сиджвика, т.е. посчитайте число электронов на валентной оболочке металла.

Одним из первых циклобутADIЕНОВЫХ комплексов является соединение никеля **A** с тетраметил-производным циклобутADIЕНА. Напишите реакцию получения **A** (и приведите его структуру), если известно, что оно образуется при взаимодействии 2 эквивалентов хлорсодержащего углеводорода **B** (массовая доля хлора 39,59%) с 2 эквивалентами карбонила никеля. Учтите, что **A** представляет собой биядерный комплекс с двумя мостиковыми атомами хлора, а $w(\text{Ni}) = 24,68\%$. Проверьте выполнение правила 18 электронов в данном комплексе в расчёте на один атом никеля.

Какой металл первого переходного ряда может входить в стабильный незаряженный «сэндвичевый» комплекс на основе производных циклобутADIЕНА? Первым из таких был синтезирован комплекс, имеющий 87,17% С и 5,23% Н по массе, а остальное приходится на атом металла. Определите состав и структуру данного комплекса. Какая конформация ожидается более стабильной: заслонённая или заторможенная?

Ссылки на другие задачи:

А. З. Лисицын, А. А. Зейфман

«Очень нестандартные задачи по химии»:

Неорганическая химия, уровень 2, задача 35

Органическая химия, уровень 3, задачи 23, 78

Органическая химия, уровень 4, задача 23

Заключительный этап Всероссийской олимпиады школьников по химии:

2018, I тур, 11 класс, задача 11-4

2017, II тур, Неорганическая химия, задача 6

2016, II тур, Неорганическая химия, задача 4

Международная Менделеевская Олимпиада:

2019, I тур, задача 7

2018, II тур, Органическая химия, задача 1

2011, II тур, Органическая химия, задача 3

2008, II тур, Неорганическая химия, задача 2

В 4.1

Задачи

Подбор задач:

Курамшин Булат Камилевич, педагог дополнительного образования Лицея №131 г. Казани

Газ	А		В		С	
Реагент	+ Ca(NO ₃) ₂	+ AgNO ₃	+ Ca(NO ₃) ₂	+ AgNO ₃	+ Ca(NO ₃) ₂	+ AgNO ₃
Осадок	1	2	3	4	5	–
Масса, г	5.85	16.77	8.13	8.38	10.42	–

Задача 1. Автор: Батюшев А.Э.
Превращения газов в растворах.

Газ **А** объемом 1.31 л (н.у.) поглотили раствором щелочи. Азотной кислотой среду раствора довели до слабощелочной. К образовавшемуся раствору добавили избыток нитрата кальция, выпавший осадок **1** отфильтровали и высушили. При реакции фильтрата с избытком раствора нитрата серебра выпал осадок **2**.

Газы **В** и **С** подвергли аналогичным превращениям. При этом из **В** были получены осадки **3** и **4**, а в случае **С** осадок **5** выпал только на стадии взаимодействия с нитратом кальция. Массы полученных осадков приведены в таблице.

Газ **В** можно получить по обменной реакции **А** с бинарным тригалогенидом **Х**, в котором массовая доля галогена равна 43.2%. При этом образуется газовая смесь, содержащая кроме **В** непрореагировавший **А** и побочный продукт **С**.

1. Определите газы **А**, **В**, **С**, галогенид **Х** и состав осадков **1** – **5**.

2. Напишите уравнения описанных реакций. Реакции, происходящие в растворе, запишите в ионном виде.

Задача 2. Автор: Седов И.А.
Термодинамика Сириуса.

Сириус представляет собой двойную звезду. Невооруженным глазом можно увидеть только Сириус А, а невидимая звезда-компаньон Сириус В представляет собой белый карлик с температурой 25000 К, имеющий радиус 5840 км (близкий к земному) при массе $2.09 \cdot 10^{30}$ кг (близкой к солнечной).

При столь высокой температуре и плотности атомы теряют свои электроны и превращаются в смесь газов, состоящих из ионов и электронов соответственно. Взаимодействиями между этими газами можно пренебречь. При этом ионный газ, как ни странно, ведет себя практически как идеальный, а уравнение состояния электронного газа имеет вид (N – число электронов):

$$p = \frac{1}{20} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m_e} \left(\frac{N}{V} \right)^{\frac{5}{3}}$$

Внутренняя энергия электронного газа выражается соотношением:

$$U = \frac{3h^2}{40m_e} \left(\frac{3N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}$$

Считайте, что Сириус В полностью состоит из углерода-12. Масса электрона $m_e = 9.11 \cdot 10^{-31}$ кг, постоянная Планка $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

1. Рассчитайте среднюю плотность Сириуса В.
2. Определите среднее давление ионного и электронного газов, составляющих Сириус В. Какую долю общего давления создают ионы?
3. Чему равна теплоемкость 1 моля ионного и электронного газов при описанных условиях?

Мощность излучения звезд L зависит от их температуры в соответствии с уравнением $L = S \sigma T^4$, где S – площадь поверхности, $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт·м⁻²·К⁻⁴ – постоянная Стефана–Больцмана.

4. Предположим, что Сириус В удалось обернуть непроницаемой для энергии оболочкой, в результате чего вся излучаемая им энергия

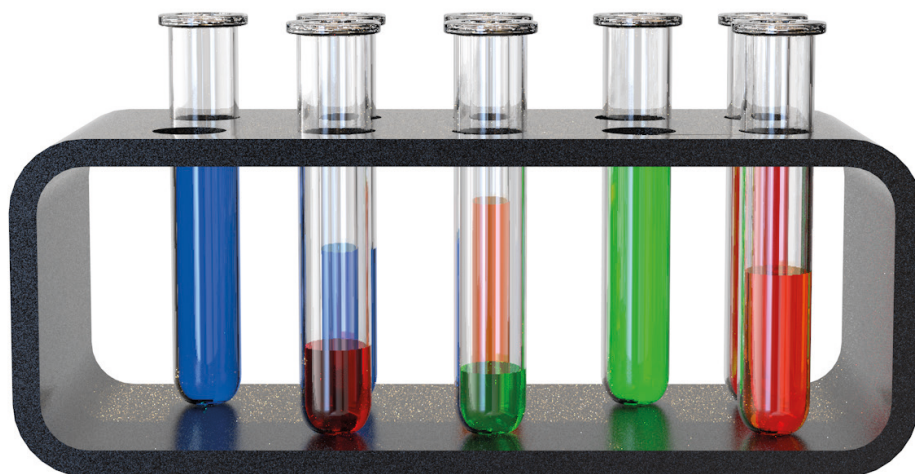
пойдет на его нагревание. Сколько лет потребуется, чтобы нагреть Сириус В на 1 К? (Если вы не определили теплоемкость в предыдущем пункте, примите ее равной $4,18$ Дж·К⁻¹·г⁻¹)

Задача 3. Автор: Ерёмин В.В. Трехатомное переходное состояние

Для элементарной реакции $\text{H} + \text{Cl}_2 \rightarrow \dots$ известно, что:

- константа скорости увеличивается в 2 раза при нагревании от 25 до 50 °С;
- в переходном состоянии (активированном комплексе) связь ClCl ослаблена на 30% по сравнению с исходной молекулой.

1. Запишите полное уравнение реакции.
 2. Рассчитайте:
 - а) энтальпию реакции;
 - б) энергии активации прямой и обратной реакций;
 - в) энергию связи HCl в переходном состоянии.
- Справочная информация: энергии связи: $E(\text{H}-\text{Cl}) = 431$ кДж/моль, $E(\text{Cl}-\text{Cl}) = 242$ кДж/моль.



Б 4.2

Подбор и редактирование задач:

Задачи победителей конкурса

Шлапаков Никита Сергеевич, аспирант ИОХ РАН (г. Москва) и университета Регенсбурга (Германия), преподаватель химии школы № 192 (г. Москва)

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель V химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук



Задача 1. Автор: Япина Анна. Н-3.

Х. Туда и обратно.

При добавлении 3,81 г простого вещества, образованного элементом **X**, в бесцветную легкодымящую жидкость **A**, **X** растворяется с выделением 0,672 л газа **B** (н.у.), при этом образуется простое вещество **B** (реакция 1). Мольное отношение **B** : **B** = 5 : 3. Вещество **A** является интергалогенидом. При растворении вещества **B** в воде образуется смесь кислот **D** и **E** в отношении 1 : 6 (реакция 2). Одна из этих кислот растворяет стекло (реакция 3). При пропускании в кислоту **D** сернистого газа вновь выделяется простое вещество, образованное элементом **X**, и образуется кислота **Ю** (реакция 4). Кислоту **D** также можно получить в реакции оксида **K** ($\omega(\text{X}) = 80\%$) с темно-фиолетовым веществом **L** (которое при нагревании разлагается) и с азотной кислотой (реакция 5). Выход всех реакций считать 100%.

- 1) Определите элемент **X** и вещества **A**, **B**, **B**, **D**, **E**, **Ю**, **K**, **L**.
- 2) Напишите уравнения реакций, обозначенных цифрами.

Задача 2. Автор: Кротова Вероника. Н-3.

Без сверхкислоты не обойтись...

Вещество **X** ($\omega(\text{A}_1) = 18,54\%$) плохо растворимо в воде, оно имеет сладковатый запах. Его можно получить при реакции простого вещества **A**, образованного элементом **A₁**, и сильной кислоты **B** (реакция 1). Также его можно получить с помощью сверхкислоты **C** ($\omega(\text{A}_1) = 19,00\%$) и соли **D**, которая образуется при разложении соли, образованной кислотой **B**, без катализатора (реакция 2). При гидролизе **X** концентрированным раствором NaOH образуется соль **D** и соль **E** ($\omega(\text{A}_1) = 45,24\%$) (реакция 3).

- 1) Найдите вещества **X**, **A**, **B**, **C**, **D**, **E**.
- 2) Напишите уравнения реакций.

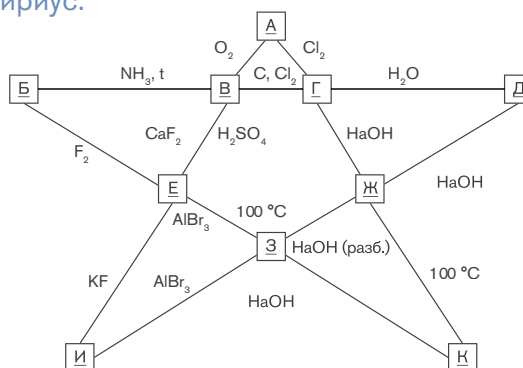


Задача 3. Автор: Степан Чичулин. Н-7.
Компоненты газовой смеси.

Плотность по водороду смеси 1:1 газов **А** и **Б** равна 12. Про газы известно следующее: **А** при высоком давлении и температуре реагирует с желто-зеленым газом **Х** с образованием четырех возможных продуктов **В**, **Г**, **Д** и **Е**. При реакции магния с иодным аналогом **В** образуется вещество **Ж**, способное взаимодействовать с углекислым газом. **Б** – очень ядовитый газ, воспламеняющийся на воздухе. При реакции **Б** с **Х** образуется продукт, способный реагировать с **Ж** с образованием продукта **З**, содержащего 8,03% углерода по массе.

- 1) Определите все вещества и запишите уравнения всех реакций.
- 2) Как называется реакция получения **Ж**?
- 3) Как получить вещество **Б**?

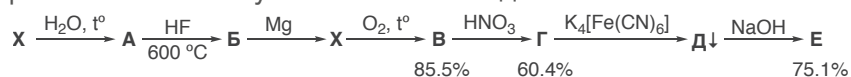
Задача 4. Автор: Азамат Сафиканов. Н-6.
Звезда Сириус.



По схеме превращений определите вещества **А – К**, если известно, что **А** – простое вещество. Напишите все уравнения реакций.

Задача 5. Автор: Артём Кутыков. Н-3.
Светящиеся стекла.

Х – тяжёлый серебристо-белый металл. Содержащее **Х** вещество **А** в 19 веке использовали для производства жёлтого стекла, которое при воздействии УФ светится зелёным. Реакции получения **Б** и **Х**, приведенные на схеме ниже, широко применяются в промышленности. Известно также, что **Е** имеет жёлтый цвет, а **Д** – коричневый. В схеме указаны массовые доли металла **Х**.



- 1) Определите вещества **А–Е** и неизвестный металл **Х**. Напишите уравнения реакций.
- 2) Почему металл **Х** в промышленности восстанавливают из фторида, а не из оксида?



Запомнился синтез флуоресцеина,
до сих пор в нём вся одежда!

Олег Панфутов, Казань

Я пролил на белые кроссовки тиоцианат
железа. До сих пор осталось пятно,
будет напоминать об праках. Даже
стирать не хочется.

Брагин Владимир, Санкт-Петербург

Больше всего запомнилось то, что я понял
материал, который безуспешно пытался
понять самостоятельно до смены в Сириусе.

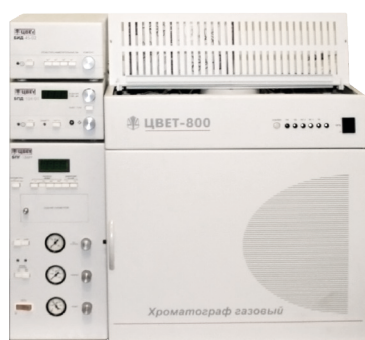
Монин Фёдор, Кирово-Чепецк



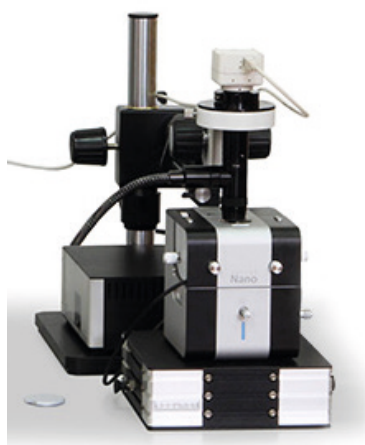
С 1.1

Физико-химические методы исследования

Хайбрахманова Диляра Раисовна, аспирант
Казанского федерального университета



Газовый хроматограф Цвет-800

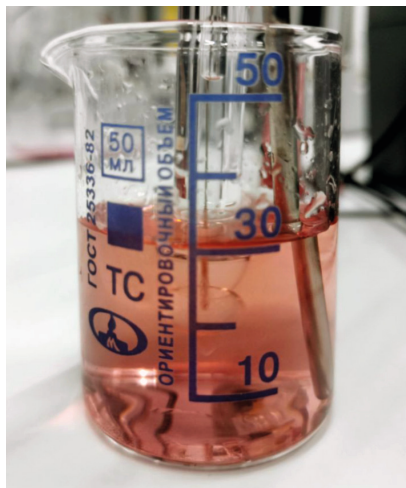


Сканирующий зондовый микроскоп NT-MDT Solver Nano

Увлечение химией у многих школьников начинается с химических опытов в школьной лаборатории или дома. Самый большой интерес обычно представляют реакции, сопровождающиеся яркими визуальными или шумовыми эффектами. Однако современные научные эксперименты сильно отличаются от традиционных школьных опытов и требуют навыков работы со сложными и дорогостоящими приборами. Лаборатории Сириуса могут похвастаться своим инструментальным оснащением, поэтому участники смены имеют шанс получить ценный опыт, который пригодится им в будущем.

Для качественного и количественного анализа смесей веществ в лаборатории и промышленности широко используются хроматографические методы, основанные на распределении веществ между подвижной и неподвижной фазами. В практикуме Сириуса представлены как самые простые варианты хроматографических методов, например, тонкослойная и колоночная хроматография, так и инструментальный метод газовой хроматографии (газовый хроматограф Цвет-800). Суть его заключается в том, что через колонку, представляющую из себя трубку с наполнителем (неподвижная фаза) пропускают испаренный образец, разбавленный потоком инертного газа (подвижная фаза). Молекулы изучаемых веществ из подвижной фазы способны обратимо сорбироваться на неподвижной фазе. Чем прочнее сорбция, тем позже вещество выйдет из колонки. Время прохождения колонки называется временем удерживания и индивидуально для каждого вещества. На выходе из колонки находится один или несколько детекторов, сигнал которых меняется в зависимости от состава подвижной фазы, как правило, он пропорционален концентрации анализируемых веществ. Этот сигнал передается на компьютер. На графике зависимости сигнала детектора от времени будут наблюдаться пики, максимумы которых соответствуют временам удерживания веществ. По площадям пиков можно вычислить количество каждого из компонентов анализируемой смеси.

С 1.1



Метод сканирующей зондовой микроскопии изобретен в 1981 году Гердом Карлом Биннингом и Генрихом Рорером, за что они были удостоены Нобелевской премии по физике в 1986 году. Зондовый микроскоп позволяет получать двухмерные и трехмерные изображения поверхностей, например, клеток или атомных решеток. Картинка получается за счет движения зонда, похожего на очень маленькую иголочку, размер кончика которой сопоставим с размером изучаемых объектов, по двум или по трем координатам. При малом расстоянии между зондом и поверхностью начинают проявляться силы межатомного отталкивания и притяжения. Эти взаимодействия регистрируются детекторами и обрабатываются компьютером с помощью математических моделей. В результате может быть получено изображение поверхности с атомарным разрешением. Сканирующая зондовая микроскопия активно используется в различных исследованиях в области физики, химии и биологии. В практикуме представлен прибор NT-MDT Solver Nano.

Рассеяние света – явление, которое можно наблюдать повсеместно. Рассеяние, при котором свет с определенной длиной волны, попавший на частицу, рассеивается без изменения длины волны, называется рэлеевским. Оно было открыто британским физиком лордом Рэлеем в 1871 г. Однако почти через 60 лет было обнаружено, что небольшая часть излучения после рассеяния изменяет свою длину волны. Открытие было сделано независимо друг от друга учеными двух стран: в СССР Ландсбергом и Мандельштамом и в Индии Раманом и его студентом Кришнаном. Оно легло в основу метода спектроскопии комбинационного рассеяния, с помощью которого можно наблюдать сигналы, связанные с колебаниями отдельных связей и углов в молекулах. Практикум оснащён портативным рамановским спектрометром, используемым для характеристики вновь синтезированных органических соединений.

Одна из решаемых с помощью инструментальных физико-химических методов исследования задач, предложенная участникам V Химической смены в образовательном центре Сириус – определение констант кислотности индикатора ализаринового красного С. Ее автор – доцент кафедры физической химии Казанского федерального университета Игорь Алексеевич Седов.

При выполнении этой работы участники смены получают навыки работы с рН-метром и спектрофотометром. С помощью рН-метра определяют значения показателя кислотности рН, при которых индикатор изменяет окраску. Для этого к универсальному буферному раствору, содержащему смесь одинаковых количеств уксусной и фосфорной кислот и оттитрованных щелочью до рН=7,



добавляют немного ализаринового красного С. В полученный красный раствор опускают электрод рН-метра и добавляют по каплям кислоту. После достижения некоторого значения рН индикатор изменяет свою окраску на чисто желтую. Приливая к раствору индикатора вместо кислоты щелочь, можно также зафиксировать значение рН, при котором цвет изменится на фиолетовый. Оно будет определяться значением второй константы кислотности. Тем не менее, с помощью рН-метра невозможно определить значения констант кислотности с достаточной точностью.



Решить проблему нахождения констант помогает метод спектрофотометрии. Участники должны записать спектры поглощения различных ионизационных форм индикатора для вычисления коэффициента экстинкции каждой из них. Затем измеряют оптическую плотность растворов индикатора при тех значениях рН, когда в равновесии находятся различные его формы, и вычисляют концентрации этих форм и значения констант кислотности.

Мы надеемся, что вас заинтересуют инструментальные методы исследования, и вы сможете не только справиться с поставленными задачами, но и предложить новые интересные работы для участников будущих химических смен.

Слева направо: И.А. Седов, спектр комбинационного рассеяния лимонена, школьники Илья Архипов и Илья Чайка.





С 2.1

Загадка кубка Ликурга

Дроздов Андрей Анатольевич, руководитель V Химической образовательной программы, доцент кафедры неорганической химии МГУ им. М. В. Ломоносова, кандидат химических наук

Андреев Максим Николаевич, педагог ГАОУ ДПО ЦПМ, аспирант ФНМ МГУ им. М.В. Ломоносова



Кубок Ликурга в отраженном и проходящем свете, Британский музей. Высота 16,5 см, диаметр 13,2 см

Некоторые стекла имеют различную окраску в проходящем и отраженном свете. Такое явление в физике называют дихроизмом. Причиной этого может быть как различное поглощение веществом света в зависимости от его поляризации (собственно дихроизм или поляризационный дихроизм), так и избирательное рассеяние и поглощение света материалом (оптический дихроизм). Оба эти явления приводят к одинаковому зрительному восприятию объекта, как имеющего различную окраску в проходящем и отраженном свете. В случае поляризационного дихроизма это объясняется законом Брюстера, согласно которому при попадании света на поверхность стекла или других диэлектрических изотропных сред под углом падения, отличным от нуля, отраженный и преломленный лучи оказываются частично поляризованными. В отраженном луче преобладают колебания, перпендикулярные плоскости падения, в преломленном луче – колебания, параллельные плоскости падения. Различное поглощение световой волны в зависимости от ее поляризации может объясняться ориентацией поглощающих диполей в веществе. Помимо линейного, возможно существование эллиптического и кругового дихроизма, когда коэффициент поглощения излучения зависит от направления (правого или левого) эллиптической или круговой поляризации. Этот эффект был обнаружен в кристаллах кварца и других средах и назван эффектом Коттона.

В современной технике дихроизм достигают нанесением на стекло тонких диэлектрических плёнок с сильно различающимися показателями преломления, что приводит к селективному отражению (дихроичный фильтр). Это явление используют для фильтрации пространственных частот с целью улучшения качества изображений в различных областях электромагнитного спектра, включая видимую область, а также при декорировании зданий. Заманчиво применять дихроичные стекла и в художественном стеклоделии.

С 2.1

Кубок Ликурга – это римская диатрета, отлитая из натрий-кальциевого силикатного стекла, близкого по составу оконному, но содержащему больше щелочей. Ее украшает горельефный фриз, иллюстрирующий сцену гибели Ликурга – мифического царя фракийского племени эдонов. Ликург воспрепятствовал поклонению Дионису и за это был жестоко наказан безумием и смертью, раздавленный извившейся вокруг него виноградной лозой. Кубок экспонируется в Британском музее в Лондоне.



Фрагмент сосуда. Размер 5,6х6,7 см, Метрополитен музей, окраска коричневая в проходящем свете, оливково-зеленая в отраженном, выщелачивание поверхности



Фрагмент сосуда. Размер 6,3 см x 14 см, Британский музей

Рассмотрим еще один пример истинного дихроизма. Пусть в тонком поверхностном слое стекла на одном и тот же расстоянии от поверхности располагаются эллиптические наночастицы металлов с одинаковой взаимной ориентацией (например, все они расположены перпендикулярно поверхности). Тогда свет, поляризованный в двух противоположных направлениях, будет по-разному взаимодействовать с ними, что и приведет к различной окраске в зависимости от угла падения света. Такого регулярного расположения наночастиц в стекле можно добиться посредством фемтосекундного лазера. Другой способ – вытягивание стекла в тонкий лист, где частицы растут в условиях прикладываемой к материалу нагрузки.

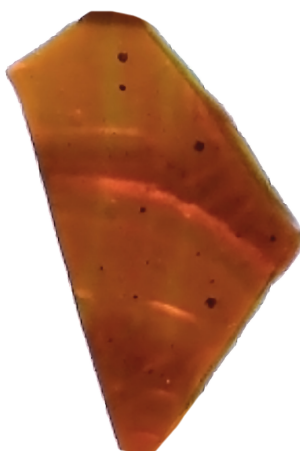
Оптический дихроизм удается достичь другим способом. Для его возникновения в стекле должны одновременно присутствовать наночастицы золота или серебра и наблюдаться фазовое разделение в стеклофазе. При этом два стекла различного состава перемешаны таким образом, что застывшие капельки одного стекла равномерно распределены в другом. Аналогичное явление знакомо каждому, кто пытался встряхиванием перемешать воду и растительное масло. Впервые стекла с таким эффектом были получены в поздней античности. Самым знаменитым из них является кубок Ликурга.

Стекло кубка Ликурга давно привлекло внимание исследователей своими необычными свойствами. Оно имеет зеленый цвет в отраженном свете (когда освещается снаружи) и красный в проходящем (когда освещается внутри). Помимо кубка Ликурга известно несколько других фрагментов античных сосудов, хранящихся в Метрополитене, Британском музее, музее Корнинг, Национальном Археологическом музее в Мадриде, в римском Антикваруме на Forum Romanum, осколок, найденный в турецком селении Duluk Baba Tepesi, а также утраченная часть диатреты, хранившаяся в одном из музеев Ирака. В 2009 г фрагмент дна дихроичного сосуда найден в Александрии.

Дихроизм кубка традиционно объясняют наличием в его составе наночастиц, состоящих из золота и серебра. Действительно, все исследованные в настоящее время фрагменты римских стекол с дихроизмом содержат оба эти металла, хотя и в разном соотношении. По распространенному мнению, наночастицы отражают зеленый свет, а поглощают красный. Однако внимательный анализ других стекол, содержащих наночастицы, не обнаруживает в них дихроизма. Как было сказано выше, причиной дихроизма является одновременное присутствие в стекле наночастиц и фазовое разделение. С целью исследовать это явление, нами был



Донце сосуда из Александрии,
размер 2,5 x 2,5 x 3,5 x 1,3 см.
в проходящем и отраженном свете



Фрагмент диатреты из Duluk
Vaba Teresi в проходящем свете
(выс. 7 см, диам. 16,2 см)

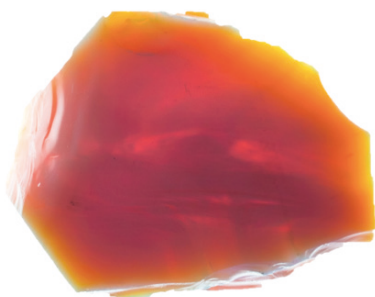
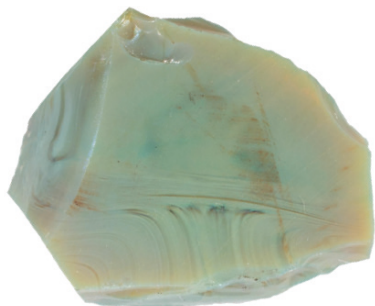


проведен синтез стекла, аналогичного стеклу античного кубка Ликурга. Стекло получали из соды, мела, кварцевого песка, вводили в него небольшие количества фосфата кальция, оксида железа, а также золото и серебро. Для этого использовали свежеприготовленный раствор золотохлористоводородной кислоты и нитрат серебра. Сваренное стекло было прозрачным, имело зеленый цвет, напоминающий обычное бутылочное стекло. Дихроизма оно не проявляло. При вторичной термообработке происходило следующее. Сначала стекло стало желтеть, потом краснеть. Это вызвано образованием в нем смешанных наночастиц золота и серебра. Форма наночастиц отличалась от сферической, причем в зависимости от соотношения $Ag : Au$ нам удалось получить наночастицы как сплюснутой, так и вытянутой формы. Образующиеся наночастицы послужили зародышами новой стеклофазы, которая выделилась в виде капель при повторном нагревании стекла при 500 - 600°C. При этом стекло стало полупрозрачным. Это выделившаяся фаза обогащена кремнеземом, при длительно нагревании в ней образуются кристаллы кварца. Интересно, что капли этой фазы более устойчивы, чем окружающее их стекло, к травлению и механическому воздействию.

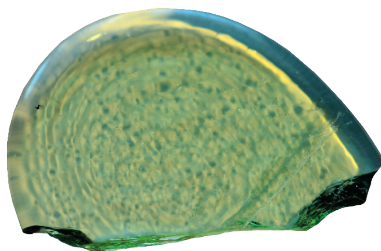
Со временем внутри этих капель происходит кристаллизация, в них образуются маленькие кристаллы кварца, отчетливо видные на микрофотографии.

В чем же причина удивительных оптических свойств этих древних стекол? Красная их окраска в проходящем свете обусловлена избирательным поглощением света наночастицами. Условно считается, что наночастица содержит как связанные, так и свободные электроны. Под действием электромагнитного излучения на поверхности свободные электроны начинают колебаться, создавая поверхностные электромагнитные волны - плазмоны. Они колеблются с определенной частотой, которая вступает в резонанс с падающим светом и усиливается. В оптическом спектре наблюдается резкое усиление интенсивности поглощения - полоса плазмонного резонанса. Ее положение зависит от диэлектрической проницаемости среды, а интенсивность - от концентрации наночастиц. Сферические наночастицы имеют одну полосу плазмонного резонанса, а эллиптические - две. Наночастицы золота поглощают зеленый свет в диапазоне 520 - 540 нм, что и обуславливает красную окраску стекла. Плазмонная частота имеет очень высокую интенсивность, поэтому для придания стеклу яркой окраски требуется очень небольшое количество золота - всего 40 - 50 миллионных долей (ppm). Помимо плазмонного поглощения вклад в окраску наночастиц вносят и межзонные переходы, в которых задействованы связанные электроны наночастицы.

С 2.1



Полученное нами стекло полностью воспроизводит уникальные оптические свойства кубка Ликурга

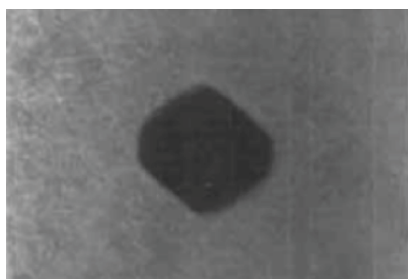


Так выглядит стекло кубка Ликурга до вторичной термообработки

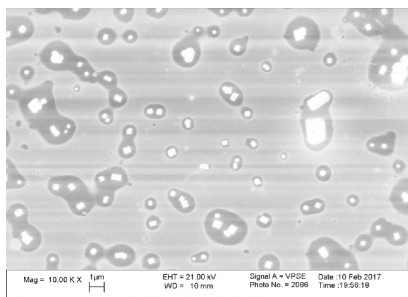
Межзонное поглощение золота затрагивает фиолетовую и синюю области видимого спектра. С увеличением размера наночастицы вклад межзонного поглощения возрастает, а доля поверхности и вклад поверхностного плазмонного резонанса уменьшаются. Слиток золота кажется желтым в отраженном свете как раз благодаря межзонному поглощению.

Зеленая окраска стекла в отраженном свете объясняется рассеянием света на каплях второй стеклофазы. Отражаясь от поверхности капель, свет возвращается назад. Окраска в отраженном свете обусловлена избирательным поглощением света ионами железа, присутствующими в стекле. Зеленая окраска стекла является результатом наложения полос поглощения ионов железа(+2) и железа(+3). Эти полосы поглощения, вызванные d-d переходами, имеют гораздо более низкую интенсивность, чем плазмон. Поэтому для достижения заметной глазом окраски концентрация железа в стекле должна быть намного больше концентрации золота.

Казалось бы, все секреты кубка Ликурга раскрыты. Варим стекло известного состава, вводим в него золото. При повторном нагревании наночастицы золота вызывают фазовое разделение, на каплях второй фазы происходит рассеяние. Вводим ионный краситель - и управляем окраской в отраженном свете. Оказалось, что все не так. В стекле простейшего состава, выражаемого комбинацией Na_2O , CaO , SiO_2 и содержащего золото, никакого фазового разделения не происходит. Не случается оно и при добавлении одного оксида железа. Оказалось, что фазовое разделение в стекле состава стекла кубка Ликурга достижимо при одновременном введении сразу нескольких микродобавок. Условно, их можно представить как оксид железа, оксид фосфора, серебро и золото. Синергетическое действие этих добавок позволяет достичь образования в стекле капель новой стеклофазы, обогащенной кремнеземом. Простая замена оксида железа на оксид марганца уже не приводит к желаемому результату. Это означает, что от зеленой окраски стекла в отраженном свете избавиться не так просто, как казалось вначале. Ее можно только оптически нейтрализовать введением более мощного ионного красителя. Если в шихту для стекла кубка Ликурга помимо всех остальных компонентов ввести еще оксид кобальта, после вторичной термообработки мы получим образец, синий в отраженном свете и красный в проходящем. Самая интересная из этих микродобавок - соль серебра. Ионы серебра сами по себе при вторичной термообработке не восстанавливаются, но при совместном присутствии с золотом попадают в состав наночастиц. В стекле, содержащем золото и серебро, но не содержащем железа, образуются сферические наночастицы золота-серебра, построенные



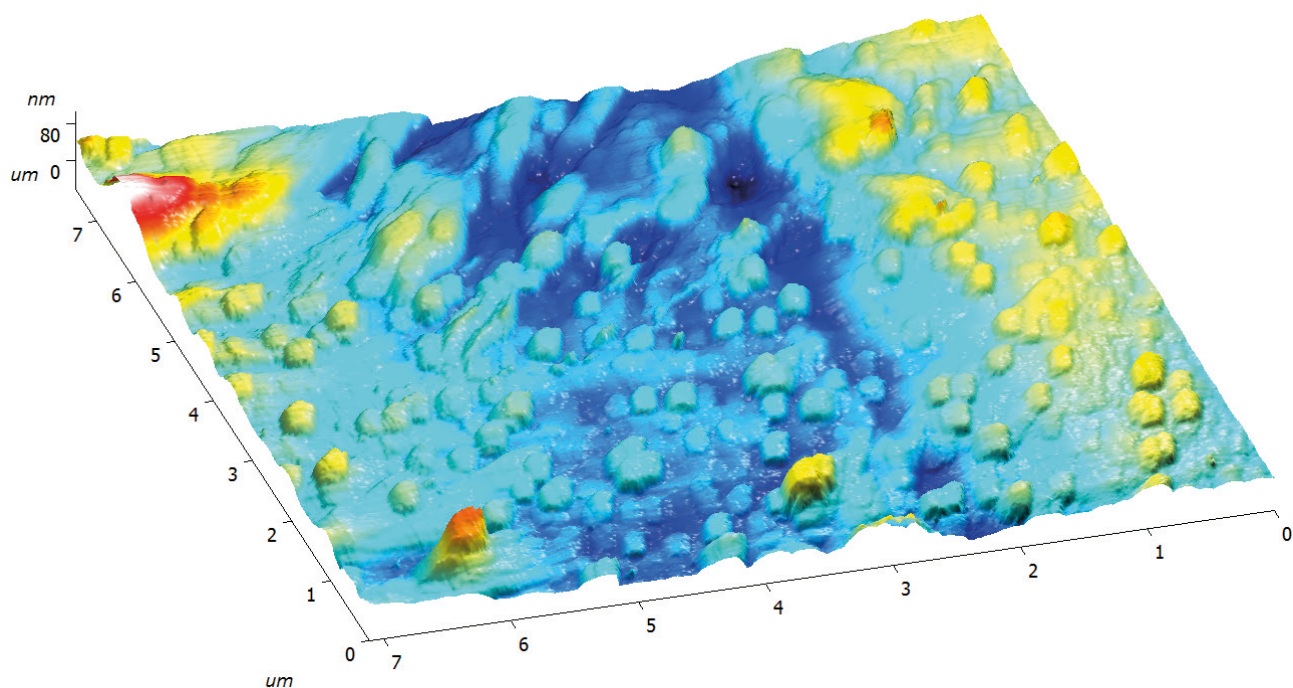
Наночастица Ag_7Au_3 в микроскопе кубка Ликурга



Микрофотография образца. Видны каплевидные включения второй фазы, в которой происходит кристаллизация кварца

по типу ядро-оболочка. Внутри золото, снаружи серебро. А вот в присутствии железа те же частицы изменяют форму, становятся эллиптическими. Именно этот факт долгое время направлял ученых на ложный след. Предполагали, что причина дихроизма как раз и заключается в присутствии в стекле наночастиц, имеющих форму, отличную от сферической. При этом забывали, что в этом случае дихроизм возможен только при одинаковой взаимной ориентации частиц, а этого в стекле кубка Ликурга не наблюдается.

И еще. Для достижения наилучшего эффекта фазовое разделение должно происходить не во всем объеме, а вблизи внешней поверхности предмета. Именно это и имеет место в знаменитом кубке. Как древние мастера умудрялись осуществлять вторичную термообработку таким образом, чтобы сильнее нагревать только внешнюю поверхность изделия, остается загадкой. Как догадались они вводить в стекло золото и серебро? Ведь по существующим ныне представлениям, соляная и азотная кислоты были открыты арабами спустя несколько столетий после создания стекол с дихроизмом. А от бросания золотой монеты в расплавленное стекло окраска не возникнет! Напрашивается предположение, что рецептурой приготовления царской водки владели уже александрийские алхимики IV в. Не в этом ли городе располагалась и мастерская, из которой вышли эти удивительные изделия?



Нанорельеф поверхности, полученный на сканирующем зондовом микроскопе NanoeducatorII в научном парке Образовательного центра Сириус (размер в горизонтальной плоскости в мкм, высота в нм).

В качестве любимого элемента таблицы Менделеева наши химики чаще всего называли ванадий. На втором месте по популярности оказался водород. Самый оригинальный вариант предложен Максимом Лошаковым из Москвы, его любимый элемент Седовий!

Мне понравился запах новой школы.

Брагин Владимир, Санкт-Петербург

Сириус – это место, которое делит жизнь на до и после.

Воробьева Екатерина, Сочи



D 1.1

Металлоорганическая химия в филателии

Ерёмин Вадим Владимирович, руководитель V химической образовательной программы, профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, доктор физико-математических наук



(1) Франция, 1971



(2) Гвинея-Бисау, 2009



(3) Швеция, 1972



(4) Франция, 1956

Мы продолжаем серию заметок о связи химии и филателии. На этот раз поговорим о металлоорганической химии, которая стала основной темой августовской химической смены.

Металлоорганическая химия имеет очень долгую историю – почти 200 лет, если отсчитывать от первого синтеза соли Цейзе. За это время синтезировано множество новых веществ, не существующих в природе, открыты новые классы соединений, имеющих необычную структуру, и разнообразные именные реакции, созданы эффективные гомогенные и гетерогенные катализаторы. За выдающиеся открытия в области металлоорганической химии присуждено около десятка Нобелевских премий по химии. Именно благодаря Нобелевским лауреатам и их достижениям эта область химии нашла свое место в филателии.

Все началось с Виктора Гриньяра ((1), (2)) – первооткрывателя широко известного именованного реагента, в котором реализуется σ -связь «магний-углерод». За открытие «реагента Гриньяра» он получил Нобелевскую премию по химии в 1912 году (3), разделив ее с другим французом Полем Сабатье ((4), (5)) который был награжден за «метод гидрирования органических соединений в присутствии тонко измельченных металлов». Интересно, что оба лауреата конкурировали с российскими химиками: Гриньяр номинировался на Нобелевскую премию параллельно с Д.И.Менделеевым в 1906 году, а Сабатье много лет боролся за приоритеты открытий в области катализа с другим выдающимся российским ученым В. Н. Ипатьевым.

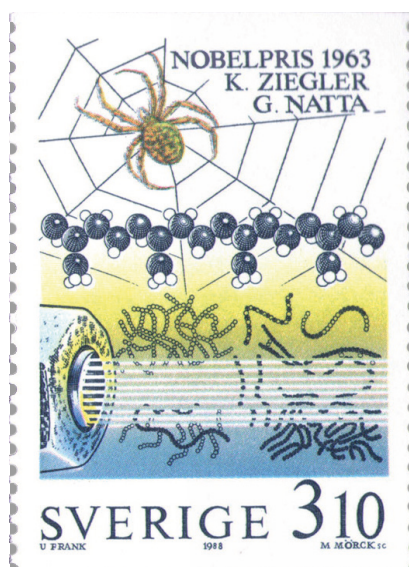
Соединений со связью «металл-углерод» почти нет в природе. Одним из немногих исключений является витамин B₁₂ – комплекс кобальта, в котором центральный атом образует 5 связей с атомами азота, а шестую (σ -связь) – с группой CN или CH₃. Структура этой довольно сложной молекулы была определена с помощью рентгеноструктурного анализа британским химиком Дороти Ходжкин. За эту работу, а также за расшифровку структуры других биологически активных молекул, включая пенициллин, она была награждена Нобелевской премией по химии 1964 года. В 2010 году Великобритания отмечала 350-летний юбилей Королевского



(5) Гвинея-Бисау, 2009



(6) Великобритания, 2010



(7) Швеция, 1988

научного общества, и в честь этого события была выпущена серия из 10 марок с портретами великих британских ученых, работавших в разных областях науки. В их число вошла и Дороти Ходжкин (6), которая оказалась в одной компании вместе с Ньютоном, Бойлем и Резерфордом.

Многие металлоорганические соединения нашли широкое практическое применение в качестве катализаторов. Самыми известными из них являются катализаторы Циглера-Натта, используемые с 1950-х годов для стереоспецифической полимеризации алкенов и диенов (7). Под этим названием объединяют несколько видов катализаторов. Классические катализаторы, разработанные немецким химиком Карлом Циглером (8) и итальянским химиком Джулио Натта (9), основаны на хлоридах титана, в первую очередь, $TiCl_4$, а в качестве сокатализаторов используют алюминий-органические соединения, например, $Al(C_2H_5)_3$. Каталитический эффект таких веществ в полимеризации этилена открыл Циглер, а Натта придумал их модификацию, которая позволила получить изотактический полипропилен. Классические катализаторы Циглера-Натта являются гетерогенными, но известны и гомогенные катализаторы, включающие металлоцены – π-комплексы металлов 4 группы и циклопентадиенил-аниона.

Интересным примером π-комплексов металлов служат сэндвичевые соединения, первое из которых – ферроцен – синтезировано в 1951 году. Структура ферроцена была определена с помощью рентгеноструктурного анализа немецким химиком Эрнстом Фишером, который затем сам синтезировал многие подобные соединения, включая дибензолхром (10). За эти открытия он был удостоен Нобелевской премии по химии (1973 год), которую разделил со своим коллегой, английским химиком Джеффри Уилкинсоном, одним из авторов хорошо известного в России учебника по неорганической химии («Коттон-Уилкинсон»). В химии также известен «катализатор Уилкинсона» – комплекс родия(I) $[RhCl(PPh_3)_3]$, который ускоряет гидрирование алкенов. Сам комплекс не содержит связей «металл-углерод», однако интермедиаты в его каталитическом цикле относятся к металлоорганическим соединениям.

Комплексы переходных металлов вообще оказались прекрасными катализаторами многих органических реакций, в частности, реакций сочетания (cross-coupling), в которых образуется новая связь между атомами углерода, входящими в состав разных молекул. В каталитических циклах таких реакций реагенты координируются на центральном атоме с образованием π- или σ- комплекса, затем в комплексе происходит внутримолекулярная перегруппировка, после чего продукт элиминируется и осуществляется регенерация ка-

Домашнее задание

1. На марке **(6)** изображен фрагмент карты электронной плотности некоторого комплексного соединения. Какого? Что обозначают буквы А, В, D на карте?
2. Какой полимер изображен на марке **(7)**? В какой конфигурации – *цис*- или *транс*- – он находится?
3. Какой полимер изображен на марке **(9)**? Какова его тактичность?
4. Чему равна валентность хрома в соединении, изображенном на марке **(10)**?
5. Может ли графен образовывать σ - или π -связи с металлами?

тализатора. За открытие новых реакций сочетания, катализируемых палладиевыми комплексами, сразу трем химикам – Ричарду Хеку, Эй-Ичи Негиши **(11)** и Акире Сузуки – в 2010 г. была присуждена Нобелевская премия по химии. Все они известны своими именными реакциями. В том же году премию по физике за открытие графена получили наши соотечественники – Андрей Гейм и Константин Новоселов. На марке Центрально-Африканской республики **(12)**, посвященной Нобелевским лауреатам 2010 года, на заднем плане изображен каталитический цикл реакции Хена.

12 марок за всю историю химии – много это или мало? С одной стороны, ничтожно мало, ведь общее число марок в современных каталогах приближается к миллиону. С другой стороны, даже в нашем коротком списке мы видим и персоналии, и формулы, и структуры, и даже механизм реакции. Это показывает, что значение металлоорганической химии в науке и в жизни общества нашло свое признание. Будем ждать новых открытий, новых лауреатов и интересной хемофилателии!



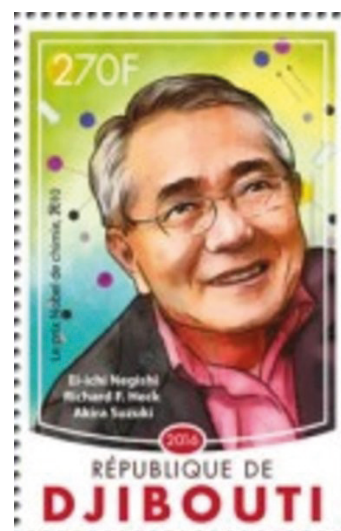
(8) Антигуа и Барбуда, 1995



(9) Италия, 1994



(10) Германия, 2018



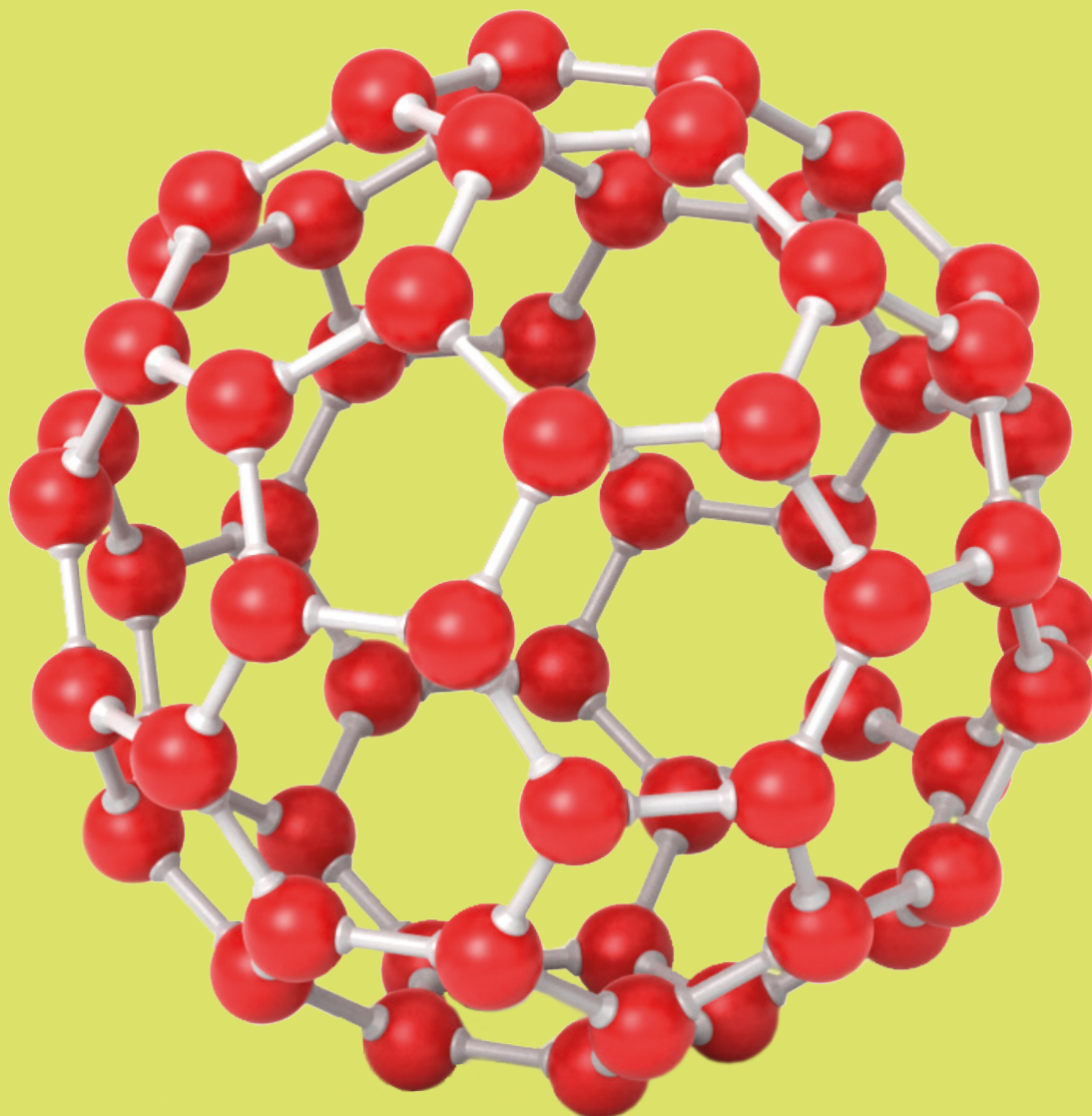
(11) Джибути, 2016



(12) ЦАР, 2011

**Ответы на домашнее задание к статье
"Металлоорганическая химия в филателии".**

1. Витамин В₁₂. Буквы обозначают пятичленные циклы с атомами азота.
2. Цис-полиизопрен.
3. Вероятно, полипропилен. Скорее всего, атактический.
4. 6.
5. Теоретически – да.



В шутку и всерьез

Какой металл самый органический?

Осмий. Он такой же дорогой, такой же вонючий и такой же тяжёлый, как органика.

Золенко Михаил, Санкт-Петербург.

Метил. Это конечно не металл, а радикал, но его обозначение "Me" иногда используется для обозначения металлов. **Мелкумян Ашот, Нижний Новгород.**

Кальций, потому что в его основе тоже есть скелет, правда чуть большего масштаба.

Воробьёва Екатерина, Сочи.

Водород, самый неметаллический из всех металлов, но самый металлический из всех неметаллов, самый органический и неорганический, органично вписывается во всю химию. **Шершов Ярослав, Втулки.**

Какая лучшая начинка для металлоорганических сэндвичей?

Железо конечно! Самый чистый металл в сэндвичевых соединениях!

Кто их вообще ест?! **Попов Леонид, Самара.**

Лист свежего салата из дианиона, цикл бутадиена и вкуснейшая котлетка из порфиринового кольца. **Торопов Павел, Омск.**

Молекулярный Биг Мак: четыре органических кольца, специальный вакуум, железо, связи. Всё под электронным облаком, только так и это ферроцен Мак!

Лошаков Максим, Москва.

Может быть любая. Главное чтобы соус был хороший! **Воробьева Екатерина, Сочи.**

