

Неорганическая химия

Задача 1 (А. Д. Коваленко)

1. Поскольку в условии сказано, что **I** – бинарное, и при этом оно образуется прокаливанием других соединений элемента **X** в кислороде, то можно заключить, что это оксид. Составим таблицу зависимости оксида **I** от степени окисления элемента **X**.

Таблица 1. Молярная масса **X** в зависимости от состава оксида.

Степень окисления X	Формула оксида	Молярная масса X г/моль	Элемент X
+1	X_2O	10,18	B (?)
+2	XO	20,37	Ne (?)
+3	X_2O_3	30,56	P (?)
+4	XO_2	40,75	Ca (?)
+5	X_2O_5	50,94	V
+6	XO_3	61,14	—
+7	X_2O_7	71,33	—
+8	XO_4	81,52	Br (?)

В условии сказано, что **X** – переходный элемент. В таблице имеется только один переходный элемент – ванадий.

Таким образом, **X** – ванадий, **I** – V_2O_5 .

2. Известно, что у оксида ванадия (V) преобладают кислотные свойства. Следовательно, он реагирует со щелочами с образованием ванадатов, которые могут потом обратно давать оксид ванадия при подкислении. Молярная масса **II**:

$$M_{II} = M(V) / 0,4178 = 50,9415 / 0,4178 = 121,93 = 50,94 + 22,99 + 16,00 \cdot 3 \text{ г/моль.}$$

Здесь и далее через $M(V)$ обозначается молярная масса ванадия.

Это соответствует ванадату натрия. Тогда **II** – $NaVO_3$.

Реакция **II** → **III** — типичная реакция обмена, в которой выпадает нерастворимый осадок ванадата аммония. Молярная масса **III**:

$$M_{III} = M(V) / 0,4355 = 50,9415 / 0,4355 = 166,98 = \\ = 50,94 + (14,00 + 1,01 \cdot 4) + 16,00 \cdot 3 \text{ г/моль.}$$

Поэтому **III** – NH_4VO_3 .

Реакция **I** → **IV** – восстановление щавелевой кислотой. Из условия ясно, что на 1 моль V_2O_5 идет 1 моль $H_2C_2O_4$, исходя из того, что щавелевая кислота – двухэлектронный восстановитель, можно заключить, что ванадий восстанавливается на один электрон.

Поэтому **IV** содержит ванадий в степени окисления +4. Зная, что это соединение содержит 34,56 % воды по массе, рассчитаем молярную массу фрагмента молекулы, не содержащего воды:

$$M_{IV-H_2O} = (M(V) / 0,2013) \cdot (1 - 0,3559) = \\ = 163,00 = 54,94 + 112,06 = M(V) + 112,06 \text{ г/моль.}$$

Для ванадия в степени окисления +4 характерен катион ванадила VO^{2+} , который способен давать различные соли. В данном случае, этой солью будет сульфат. Это можно понять, исходя из молярной массы остатка:

$$112,06 = 16,00 + (32,06 + 16,00 \cdot 4) \text{ г/моль.}$$

Тогда на одну молекулу сульфата ванадила приходится

$$(0,3559 \cdot 50,9415 / 0,2013) / 18,02 = 5 \text{ молекул воды.}$$

Итак, **IV** – **$VOSO_4 \cdot 5H_2O$** .

Реакция **I** → **V** – реакция сопропорционирования. Зная, что на 3 моля оксида идет один моль ванадия, получаем, что степень окисления ванадия в соединении **V** будет $(3 \cdot 2 \cdot 5 + 4 \cdot 0) / (3 \cdot 2 + 4) = +3$. Рассчитаем массу молекулы за исключением воды.

$$M_{V-H_2O} = (M(V) / 0,1919) \cdot (1 - 0,4069) = 157,44 = \\ = 50,94 + 106,50 = M(V) + 3 \cdot 35,50 \text{ г/моль.}$$

Поэтому можно заключить, что это хлорид ванадия, содержащий $(0,4069 \cdot 50,9415 / 0,1919) / 18,02 = 6$ молекул воды. Поэтому **V** – **$VCl_3 \cdot 6H_2O$** .

Раствор аммиака создает щелочную среду. Его взаимодействие с солями переходных элементов приводит либо к образованию гидроксидов, либо к аммиачным комплексам. Поскольку ванадий не образует устойчивых аммиачных комплексов, то взаимодействие гидроксида аммония с хлоридом ванадия и сульфатом ванадила приведет к образованию соответствующих гидроксидов. Таким образом, **VIII** – **$V(OH)_3$** , **IX** – **$VO(OH)_2$** (или другие гидратированные оксиды в тех же степенях окисления).

Реакция между гидроксидом ванадия и кислым оксалатом калия – это реакция между кислотой и основанием, ее продуктом является комплексная соль ванадия. Это можно подтвердить расчетом:

$$M_{VII-H_2O} = (M(V) / 0,1047) \cdot (1 - 0,1110) = 432,54 = 50,94 + 381,60 = \\ = M(V) + 39,10 \cdot 3 + (12,01 \cdot 2 + 16 \cdot 4) \cdot 3 \text{ г/моль,}$$

т. е. трис оксалат ванадия. Установим количество воды.

$$(0,1110 \cdot 50,9415 / 0,1047) / 18,02 = 3.$$

Тогда **VIII** – **$K_3V(C_2O_4) \cdot 3H_2O$** .

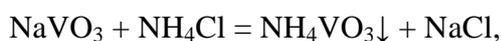
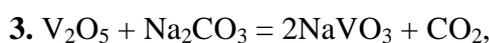
Ванадий, как *d*-элемент, способен образовывать комплексные соединения. При этом в степени окисления +3 прослеживается некоторое сходство со стоящим рядом с ним в периоде хромом. Взаимодействие хлорида ванадия **III** с гидросульфатом цезия приводит к образованию ванадий-цезиевых квасцов. Их молярная масса (за исключением воды) равна:

$$M_{VI-H_2O} = (M(V) / 0,0534) \cdot (1 - 0,2264) = 737,79 = 54,94 + 686,85 = \\ = M(V) + 132,91 \cdot 3 + (32,06 + 16,00 \cdot 4) \cdot 3.$$

Таким образом, это гидратированная соль $Cs_3V(SO_4)_3$.

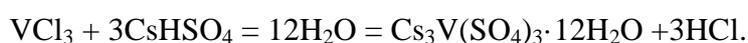
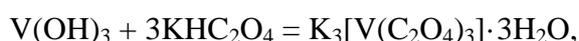
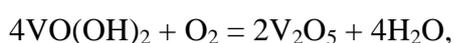
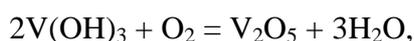
Определим количество гидратной воды.

Оно равно: $(0,2264 \cdot 50,9415 / 0,0534) / 18,02 = 12$, и тогда **VI** – $Cs_3V(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$.



$VCl_3 + 3NH_4OH = V(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$ (либо другие гидратированные оксиды в степени окисления +3),

$VOSO_4 + 2NH_4OH = VO(OH)_2 \downarrow + (NH_4)_2SO_4$ (либо другие гидратированные оксиды в степени окисления +4),



Система оценивания:

- | | |
|--|-----------|
| 1. Расчет элемента X | 4 балла |
| 2. Определение состава соединений I – IX (9·1=9) | 9 баллов |
| 3. 12 уравнений реакций (12·1=12) | 12 баллов |

Итого 25 баллов

Задача 2 (С. А. Серяков)

1. Соединение **K** является бинарным и содержит в своем составе 12,79 % металла **A**.

Поскольку **K** получается при взаимодействии вещества **I** с иодом, можно

предположить, что **К** – это иодид металла **А**, состав которого можно записать в виде MI_n . Тогда:

$$\omega(M) = \frac{A_r(M)}{A_r(M) + 126,9 \cdot n} = 0,1279 \Rightarrow A_r(M) = 18,61 \cdot n.$$

Перебирая различные целочисленные значения n , получаем единственный разумный вариант при $n = 3$, $A_r(M) = 55,83$ а. е. м., что очень близко к атомной массе железа. **А** – Fe. Следовательно, **К** – FeI_3 , который является нестабильным и постепенно превращается в другой иодид железа **Л** (Fe_xI_y), состав которого можно рассчитать, зная содержание железа в нем.

$$x : y = \frac{\omega(Fe)}{A_r(Fe)} : \frac{\omega(I)}{A_r(I)} = \frac{14,17 \%}{55,85} : \frac{100 \% - 14,17 \%}{126,9} = 0,2537 : 0,6764 = 1 : 2,66 = 3 : 8.$$

Соединение **Л** – Fe_3I_8 (или $Fe^{II}Fe_2^{III}I_8$).

Определим соединения **Б** и **Е**. При взаимодействии металлического железа с серной кислотой, в зависимости от условий, может быть получен сульфат железа (II) или сульфат железа (III). Заметим, что степень окисления железа в соединении **Е** выше, чем в **Б**, поскольку превращение $E \rightarrow B$ протекает под действием металла, а в цепочке $B \rightarrow D \rightarrow E$ происходит окисление бромом. Следовательно **Б** – $FeSO_4$, **Е** – $Fe_2(SO_4)_3$.

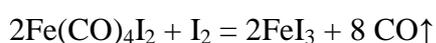
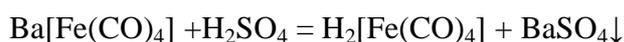
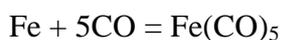
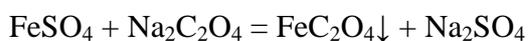
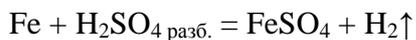
Определим элемент **Х**. Среди неметаллов устойчивые соединения в степени окисления +2, +3 и +4 образуют азот, углерод, сера. Поскольку соединение **Г** малорастворимо в воде, поэтому азот исключаем из рассмотрения, а поскольку железо должно обратимо реагировать с газообразным веществом $X^{(+2)}$, исключаем серу. В качестве элемента **Х** обоснованно выбираем углерод. Отсюда газ $X^{(+2)}$ – это CO. Соль железа, не растворимая в воде – оксалат (**Г** – FeC_2O_4), поэтому $X^{(+3)}$ – любая растворимая в воде средняя соль щавелевой кислоты. Вещество $X^{(+4)}$ на стадии разложения $FeC_2O_4 - CO_2$. Карбонил железа (**В**) имеет состав $Fe(CO)_5$, что соответствует 18-электронной оболочке (8 электронов атома железа, $10 = 5 \times 2$ электронов от лигандов CO).

Поскольку в реакции $I \rightarrow K$ используют иод, то вещество **И** содержит 2 атома иода (18-электронная оболочка железа, а его степень окисления ниже +3), откуда состав **И** – $Fe(CO)_4I_2$. Значит в составе **Д**, **Ж** и **З** содержится по 4 атома кислорода на атом металла. Таким образом, **Ж** – $Ba[Fe(CO)_4]$, **З** – $H_2[Fe(CO)_4]$. Превращение $B \rightarrow D$ представляет собой реакцию окисления железа(III), образующийся осадок будет содержать анион FeO_4^{2-} (соотношение Fe : O = 1 : 4). Действительно, по аналогии с сульфатом бария, феррат(VI) бария малорастворим в воде. **Д** – $BaFeO_4$.

А –	Х –	Б –	В –	Г –	Д –
------------	------------	------------	------------	------------	------------

Fe	C	FeSO ₄	Fe(CO) ₅	FeC ₂ O ₄	BaFeO ₄
Е – Fe ₂ (SO ₄) ₃	Ж – Ba[Fe(CO) ₄]	З – H ₂ [Fe(CO) ₄]	И – Fe(CO) ₄ I ₂	К – FeI ₃	Л – Fe ₃ I ₈

Уравнения реакций, приведенных на схеме:



- Металл, получаемый по указанной цепочке превращений, обладает высокой удельной поверхностью (пирофорное железо). В гетерогенной реакции с СО пирофорное железо будет существенно более активным по сравнению с исходным образцом в виде стружки или гранул.
- В FeC₂O₄ ионы железа связаны с атомами кислорода, несущими отрицательный заряд. В Fe(CO)₅ атомы железа связаны с атомами углерода, являющимися донорами электронной пары при образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму.

Система оценивания:

- Металл А и элемент X 3 балла × 2 = 6 баллов
Соединения Б – Л 1 балл × 10 = 10 баллов
Уравнения реакций, приведенных на схеме 0,5 балла × 13 = 6,5 баллов
 - Пояснение о получении мелкодисперсного железа 0,5 балла
 - Связь атомов железа в соединениях Г и В 1 балл × 2 = 2 балла
- Всего** **25 баллов**

Задача 3 (В. В. Апяри)

Ниже приведен один из возможных вариантов решения поставленной задачи.

1. Рассмотрим схему превращений №1. Вещества Г3 и Г5 оба реагируют с водой с образованием одного и того же единственного продукта Х1 с той только разницей, что при реакции Г5 выделяется водород. Судя по кроссворду, Г5 – бинарное соединение типа АВ или простое вещество типа А₂, а формула Г3 должна вписаться в 3 клетки. Все это характерно для пары гидрид – оксид щелочного металла. Оба вещества дают при реакции с водой щелочь. Пусть Г3 = Э₂О, Г5 = ЭН, тогда Х1 = ЭОН. Впишем формулы Г3 и Г5 в кроссворд и проверим наше предположение в дальнейшем.

Голубой осадок (Х3) и получающийся из него путем нагревания и отщепления воды черный осадок (Х4) могут соответствовать гидроксиду (или карбонату) и оксиду меди (II). Предположение, что Х3 – именно гидроксид меди соотносится с предположением, что Х1 – щелочь, поскольку он может быть получен с использованием ЭОН путем реакции обмена. Тогда В1 – некоторая растворимая соль меди, причем мы должны вписать ее формулу в 3 клетки, в последнюю из которых уже вписан индекс 2 (от Э₂О). Этим условиям удовлетворяют галогениды меди (II) CuHal₂.

Из схемы превращений № 1 следует, что рассматриваемый галогенид реагирует с Х5 (конц.) с образованием того же продукта, что и при реакции CuO с Х5 умеренной концентрации, причем в последнем случае образуется вода. Из этого следует, что Х5 кислота, которая способна в концентрированном виде вытеснить галогеноводород (что характерно для некоторых кислородных кислот, например, серной, хлорной), а Г1 – ее медная соль. Поскольку мы должны вписать кислотный остаток этой кислоты в 3 клетки, то приходим к выводу, что это, скорее всего, сульфат, а Х5 – серная кислота. При этом, так как при реакции ее в концентрированном виде с галогенидом меди помимо сульфата образуется только один продукт, то галогенид – не иодид и не бромид (они окисляются с образованием соответствующего галогена, продукта восстановления серной кислоты и воды), а значит, это может быть только хлорид или фторид. В условиях сказано, что Х2 (то есть ЭHal) не реагирует с Х6 (то есть HHal), что справедливо для соединений хлора, но не выполняется для фтора (фтористоводородная кислота, в отличие от HCl, способна образовывать гидрофториды). Итак, В1 = CuCl₂. Тогда что из себя может представлять соединение Г2 (всего две клетки и в первую вписан Cl)? Это может быть Cl₂, ClF, ClO. Последние 2 варианта не подходят, поскольку в этом случае в формуле В7 будет либо нехарактерная последовательность элементов SFO, либо запрещенная правилами SOO. Поэтому Г2 = Cl₂.

Далее обратимся к схеме превращений № 2. Поскольку В4 и Х7 получены путем окисления кислородом Г4, то это, скорее всего, оксиды. Причем, так как В4 при реакции с водой дает вещество В8, формула которого начинается элементом Н (водород) и которое, по-видимому, является кислотой, то это кислотный оксид. Заметим, что в формуле В4 на втором месте стоит индекс 4. Возможно, это P_4O_{10} или P_4O_6 . Тогда В8 – H_3PO_4 или H_3PO_3 , соответственно. По условию Г1, Г2↑ и В8 не реагируют друг с другом, а хлор (Г2) будет реагировать с фосфористой кислотой. Поэтому В8 – фосфорная кислота, а В4 – P_4O_{10} .

Теперь попытаемся понять, что из себя представляет второй элемент в соединении Г4. Соединение Х5, как мы установили ранее, – серная кислота. Значит, Х9 – оксид серы (VI). Но тогда один из газов Х7 или Г6 должен содержать серу. Из кроссворда следует, что Г6 – оксид (во вторую клетку вписан элемент О). Это может быть либо SO_2 , который реагируя с газом-окислителем Х7 дает SO_3 , либо какой-то другой газообразный оксид-окислитель, но тогда Х7 – SO_2 . Известно, что SO_2 легко окисляется NO_2 (реакция используется при производстве серной кислоты). Если Х7 = NO_2 , а Г6 = SO_2 , то Г4 – нитрид фосфора, но тогда не сходятся индексы (формула Г4 должна заканчиваться индексом 3). Поэтому приходим к выводу, что Х7 = SO_2 , а Г6 = NO_2 . Тогда Х8 = NO , а Г4 = P_4S_3 (допускается вариант P_2S_3).

Формула В5 вписывается в 4 клетки, из которых заполнены 3: $\boxed{\text{Э}} \boxed{\text{S}} \boxed{\quad} \boxed{\text{N}}$. Это роданид, причем, поскольку известно, что это широко распространенный реагент, – это роданид калия ($KSCN$), поэтому Э = К.

Остается понять, что из себя представляет вещество В7. Нам известна следующая последовательность: $\boxed{\quad} \boxed{\quad} \boxed{\text{S}} \boxed{2} \boxed{\text{O}} \boxed{\quad}$. Поскольку это, скорее всего, соль, ее формула должна начинаться символом элемента-металла, в последней клетке будет индекс при кислороде. Известно, что это соединение легко реагирует в растворе с $CuSO_4$, Cl_2 и H_3PO_4 , а значит, проявляет восстановительные, основные и, возможно, комплексообразующие свойства. Кроме того, как дано в условиях, это широко распространенный реагент. Приходим к выводу, что В7 – тиосульфат натрия $Na_2S_2O_3$.

В итоге имеем:

		Na				K	H	
		2		P	4	S	3	
	Cu	S	O	4		C	P	
	Cl	2		O		N	O	2
K	2	O		10			4	
		3						

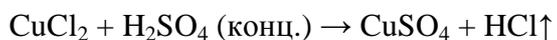
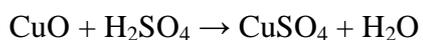
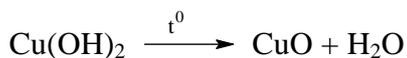
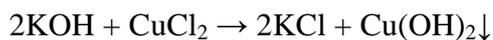
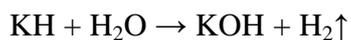
В качестве ответа запишем следующие таблицы:

Обозначение	Г1	Г2	Г3	Г4	Г5	Г6
Формула	CuSO₄	Cl₂	K₂O	P₄S₃	KH	NO₂

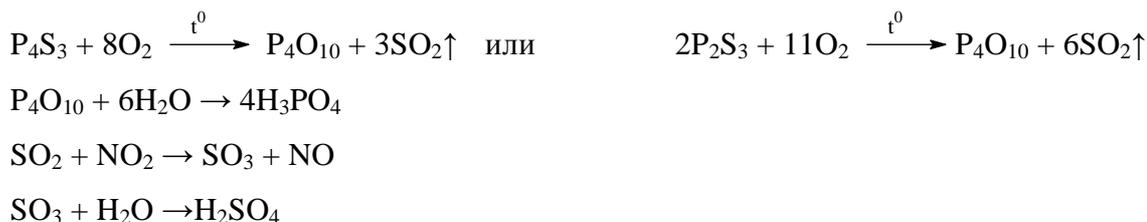
Обозначение	В1	В4	В5	В7	В8
Формула	CuCl₂	P₄O₁₀	KSCN	Na₂S₂O₃	H₃PO₄

Обозначение	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
Формула	KOH	KCl	Cu(OH)₂	CuO	H₂SO₄	HCl	SO₂	NO	SO₃

2. Реакции в схеме превращений 1:



Реакции в схеме превращений 2:



Система оценивания

За каждую формулу по 1 баллу = 20 баллов

Примечание: вместо формулы P_4S_3 также принимается за правильный ответ P_2S_3 .

Если вместо таблиц 1 и 2 в качестве ответа приведен заполненный кроссворд, участника следует оштрафовать на 2 балла.

За каждое уравнение реакции по 0,5 балла = 5 баллов

Итого: 25 баллов.

Задача 4 (Р. В. Панин)

1. Осадок, выпавший под действием карбоната натрия, – это смесь $\text{Al}(\text{OH})_3$ и Li_2CO_3 .

Первый, как известно, легко растворяется в концентрированной щелочи. Отсюда

$$n(\text{Li}_2\text{CO}_3) = 0.554 \text{ г} / 73.9 \text{ г/моль} = 0.0075 \text{ моль, значит, } n(\text{Li}) = 0.015 \text{ моль.}$$

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = (1.724 \text{ г} - 0.554 \text{ г}) / 78 \text{ г/моль} = 0.015 \text{ моль, т. е. } n(\text{Al}) = 0.015 \text{ моль.}$$

Выделение водорода однозначно указывает, что это гидрид.

$$n(\text{H}_2) = 1.344 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.06 \text{ моль, т. е. } n(\text{H}) = 0.12 \text{ моль, т. к. водород выделяется}$$

вследствие реакции пропорционирования H^+ (из серной кислоты) + H^- (из гидрида) = H_2 ,

то $n(\text{H})$ из гидрида = 0.06 моль, т. е. $n(\text{Li}) : n(\text{Al}) : n(\text{H}) = 0.015 : 0.015 : 0.06 = 1 : 1 : 4$, т. е. $\text{A} = \text{Li}[\text{AlH}_4]$.

Второе соединение очевидно не содержит лития. Аналогично первому

$$n(\text{Al}(\text{OH})_3) = 0.624 \text{ г} / 78 \text{ г/моль} = 0.008 \text{ моль, т. е. } n(\text{Al}) = 0.008 \text{ моль.}$$

В этом соединении может содержаться бор (на это, в частности, указывает факт самовоспламенения диборана и цвет пламени), тогда выделяющийся газ, судя по его молярной массе – смесь диборана и водорода.

$$27.68x + 2.02(1 - x) = 32 \cdot 0.33 = 10.56$$

$$25.66x = 8.54, x = 0.33, \text{ т. е. } 33\% \text{ B}_2\text{H}_6 \text{ и } 67\% \text{ H}_2.$$

$$n(\text{газа}) = 0.8064 \text{ л} / 22.4 \text{ л/моль} = 0.036 \text{ моль,}$$

$$n(\text{B}_2\text{H}_6) = 0.012 \text{ моль, } n(\text{B}) = 0.024 \text{ моль.}$$

$$n(\text{H}) \text{ общее} = 0.012 \text{ моль} \cdot 6 + 0.024 \text{ моль} \cdot 2 = 0.12 \text{ моль.}$$

На связывание алюминия тратится $0.008 \cdot 1.5 = 0.012$ моль серной кислоты, т. е. из H_2SO_4 приходит 0.024 моль H, откуда

$n(\text{H})$ из гидрида = 0.12 моль – 0.024 моль = 0.096 моль,

$n(\text{B}) : n(\text{Al}) : n(\text{H}) = 0.024 : 0.008 : 0.096 = 3 : 1 : 12$, т. е. $\text{B} = \text{AlB}_3\text{H}_{12}$ или $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$.

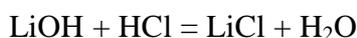
$\text{Li}[\text{AlH}_4]$ широко используют как восстановитель в органическом синтезе и при получении наночастиц металлов из растворов их солей, $\text{Al}[\text{BH}_4]_3$ – перспективное горючее для ракетных топлив.

2. Технологическая схема может выглядеть примерно так:

- 1) $2\text{LiCl} = \text{Li} + \text{Cl}_2$ (электролиз расплава)
- 2) $2\text{LiCl} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 2\text{LiOH} + \text{Cl}_2$ (электролиз водного раствора с диафрагмой)
- 3) $2\text{Li} + \text{H}_2 = 2\text{LiH}$ (нагревание)
- 4) $\text{M}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{MCl}_3 + 3\text{CO}$ (нагревание в печи, M – B или Al)
- 5) $\text{AlCl}_3 + 4\text{LiH} = \text{Li}[\text{AlH}_4] + 3\text{LiCl}$ (в эфире)
- 6) $\text{BCl}_3 + 4\text{LiH} = \text{Li}[\text{BH}_4] + 3\text{LiCl}$ (в эфире)
- 7) $3\text{LiBH}_4 + \text{AlCl}_3 = \text{Al}[\text{BH}_4]_3 + 3\text{LiCl}$ (в эфире)

Очевидно, что вода в данной схеме является единственным источником водорода, также она необходима для получения водного раствора LiCl , и, возможно, в качестве охладителя при работе печей, электроэнергия – для проведения электролизов и обеспечения работы электропечей.

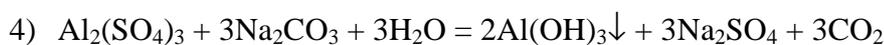
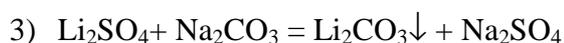
3. В качестве побочных продуктов, помимо CO, который выбрасывается в атмосферу или сжигается до CO_2 , ($\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$), в этой схеме присутствует водный раствор LiOH . Проще всего его нейтрализовать соляной кислотой, и вернуть полученный хлорид лития в технологический цикл.



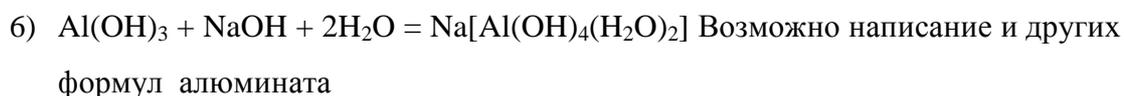
4. Обработка серной кислотой



Осаждение карбонатом натрия



5) Растворение гидроксида алюминия



5. $\text{Li}[\text{AlH}_4]$ построен из ионов Li^+ и $[\text{AlH}_4]^-$

Ион Li^+ имеет электронную конфигурацию гелия ($1s^2$)

Ион $[\text{AlH}_4]^-$ изоэлектронен иону NH_4^+ , три ковалентные связи Al–H образуются по обменному механизму, а четвертая – по донорно-акцепторному (H – донор электронной пары, Al^{3+} – ее акцептор)

Геометрия аниона $[\text{AlH}_4]^-$ – правильный тетраэдр.

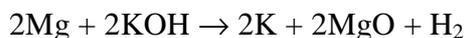
Система оценивания:

1. За установление химических формул веществ **A** и **B** по 2 балла, за ответ об их использовании по 1 баллу за каждое соединение, итого **6 баллов**
2. За каждое уравнение реакции при реализации технологической схемы по 1 баллу, всего за 7 реакций 7 баллов, за объяснение необходимости использования элеткроэнергии и воды по 1,5 балла, итого **9 баллов**
3. За перечисление побочных продуктов и за реакцию регенерации – 2 балла, итого **2 балла**
4. За каждое уравнение реакции идентификации по 1 баллу, итого **5 баллов**
5. За описание электронного строения 1,5 балла, за описание геометрии 1,5 балла, итого **3 балла**

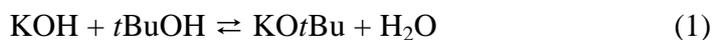
ИТОГО 25 баллов

Задача 5 (Ю. А. Белоусов)

1. По описанию понятно, что имеет место восстановление гидроксида калия металлическим магнием. Так как выделяется газ, можно предположить, что соответствующее уравнение реакции:

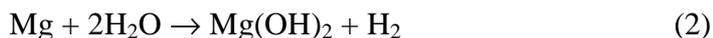


Это кажется труднообъяснимым, т. к. для восстановления калия используются существенно более высокотемпературные процессы. Также неясна роль трет-бутанола. Однако, возможно, разгадка связана именно с ним – при нагревании трет-бутанола с гидроксидом калия равновесие

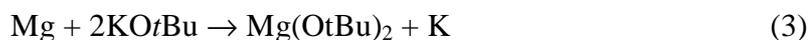


сдвигается вправо.

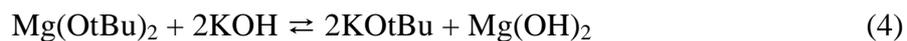
Вода разлагается под действием магния по реакции



Полученный по реакции (1) трет-бутилат калия восстанавливается металлическим магнием в соответствии с уравнением:



Трет-бутилат магния может обменивать анион с гидроксидом калия в соответствии с равновесием:



Суммарно реакции 3 и 4 отвечают процессу:



где трет-бутанол выступает фактически в роли катализатора-переносчика (оставаясь после реакции в форме трет-бутилата).

Уравнение реакции капли расплавленного металла с водой:



2. Реагент X – это трет-бутилат калия, KOtBu ($\omega(\text{K}) = 3900/112 = 34,8\%$). Реагент Y – трет-бутилат натрия, NaOtBu ($\omega(\text{Na}) = 2300/96 = 23,9\%$). Как сказано в последнем абзаце условия, растворимость натриевых алкоголятов хуже в указанных условиях, что позволяет сделать вывод о том, что восстановление происходит не с гидроксидами, а с трет-бутилатами соответствующих металлов.

3. В продажном гидроксиде калия основного вещества содержится около 85 %, это полугидрат KOH·0.5H₂O. Эта избыточная вода экзотермически может реагировать с магнием, что вызвало взрыв. Почетный химик А. прокалил гидроксид калия в свободной от CO₂ атмосфере до обезвоживания. Также в нем может содержаться примесь карбоната калия K₂CO₃.

4. Для реакции требуется образование алкоголята, а устойчивость последнего выше для разветвленных спиртов. Поэтому можно предположить, что реакция произойдет в изобутаноле и изопропаноле, но не в этаноле и н-бутаноле.

5. Краун-эфир соответствующего размера (например 15-краун-5 для натрия) повысит растворимость трет-бутилата натрия и упростит проведение реакции в этом случае.

Система оценивания:

- | | |
|---------------------------|-----------------|
| 1. За уравнения (1–4) | 2·4 = 8 баллов. |
| За итоговое уравнение (5) | 2 балла. |

За уравнение б 2 балла.

2. За состав реагентов X и Y по 1 баллу. За объяснение о том, что реакция с NaOH и LiOH не идет ввиду их низкой растворимости в указанных условиях 1 балл.

всего 3 балла

3. За состав $\text{KOH} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 1 балл. За указание на наличие в виде примеси карбоната калия 1 балл

всего 2 балла.

4. За правильный ответ – 3 балла, по 1,5 балла за каждый из правильно названных спиртов.

всего 3 балла

5. За объяснение (краун повысит растворимость) 3 балла. За выбор крауна для катиона натрия (15-к-5) – 2 балла

всего 5 баллов.

Итого

25 баллов

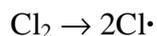
Физическая химия

Задача 1 (И. А. Леенсон)

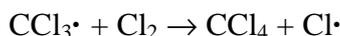
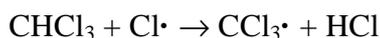
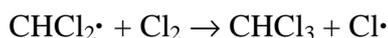
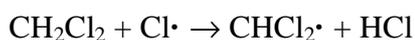
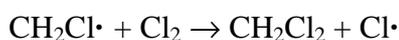
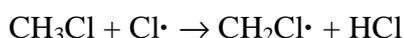
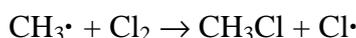
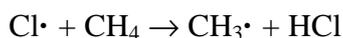
1. **А** – метан, **Х** – CCl_4 . Реакция идёт на свету. Механизм – радикально-цепной.

Стадии:

а) Инициирование (или зарождение) цепи:

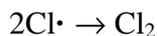


б) Продолжение цепи. Возможные реакции:

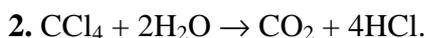


и т. д.

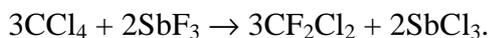
в) Обрыв цепи:



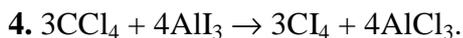
и рекомбинация других радикалов.



3. $M(\mathbf{Б}) = 44 \cdot 2.75 = 121$ г/моль. Этой молярной массе соответствует CF_2Cl_2 .



Вещество **Б** – дифтордихлорметан (фреон, или хладон-12), раньше применялось в качестве рабочего вещества в холодильниках и кондиционерах. А подозревают его в разрушении озонового слоя Земли.



Вещество **В** – тетраиодметан. $M(\text{Cl}_4) / M(\text{Al}) = 520 / 27 \approx 20$.

Его неполярность объясняется высокой симметрией его тетраэдрической молекулы.

5. Скорость распада равна

$$r = \frac{20}{5} = 4 \text{ ат./мин.}$$

За время наблюдения число радиоактивных атомов N практически не меняется, поэтому скорость распада постоянна, и за первые 30 минут распалось $30 \cdot 4 = 120$ атомов.

б.

$$k = \frac{0.693}{\tau} = \frac{0.693}{307000 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60} = 4.3 \cdot 10^{-12} \text{ мин}^{-1}.$$

Тогда число атомов ^{36}Cl в образце равно:

$$N = \frac{r}{k} = \frac{4}{4.3 \cdot 10^{-12}} = 9.3 \cdot 10^{11}.$$

Всего в образце было $6.02 \cdot 10^{23} \cdot 0.001 \cdot 4 = 2.41 \cdot 10^{21}$ атомов хлора.

Процент обогащения равен:

$$\phi = \frac{9.3 \cdot 10^{11}}{2.41 \cdot 10^{21}} \cdot 100 \% = 3.86 \cdot 10^{-8} \%.$$

Система оценивания

1. За определение веществ **A** и **X** – 1 + 1 балл, за условия превращения **A** в **X** – 1 балл, за название механизма – 1 балл, за название стадий – 0.5 + 0.5 + 0.5 баллов, за примеры каждой стадии – 0.5 + 0.5 + 0.5 баллов, всего **7 баллов**.

2. За уравнение реакции **X** с водой – **1 балл**.

3. За установление формулы **B** – 1 балл, за уравнение реакции получения **B** – 1 балл, за применение – 1 балл, за «преступление» – 1 балл, всего **4 балла**.

4. За установление формулы **B** – 1 балл, за уравнение реакции получения **B** – 1 балл, за объяснение неполярности – 1 балл, всего **3 балла**.

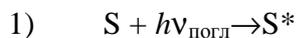
5. За расчёт числа распавшихся атомов ^{36}Cl – **4 балла**, из них – идея о постоянстве скорости реакции – 1 балл, расчёт скорости – 1 балл.

6. За расчёт степени обогащения – **6 баллов**, из них – за расчёт константы скорости – 2 балла, расчёт числа атомов ^{36}Cl – 2 балла.

Максимум 25 баллов

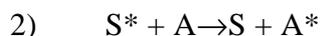
Задача 2 (В. В. Ерёмин, вопрос 4 – И. В. Трушков)

1. Сначала сенсбилизатор поглощает свет



Затем он при столкновении молекул передаёт энергию акцептору, причём переход происходит в промежуточное состояние A^* (во-первых, на A^{**} не хватает энергии, а во-

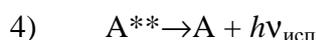
вторых, если сразу будет переход в A^{**} , тогда зачем указано состояние A^* ? По условию, оно должно участвовать в ап-конверсии).



Самый интересный процесс – третий, именно в нём при столкновении двух возбуждённых молекул акцептора одна из них передаёт энергию другой и происходит дальнейшее электронное возбуждение; этот процесс в фотохимии называют триплет-триплетной аннигиляцией:



Акцептор испускает свет и возвращается в основное электронное состояние:



В процессе (3) участвуют две электронно-возбуждённые молекулы A^* , для их образования две молекулы S должны поглотить два кванта света. Таким образом, в результате циклического процесса (1–4) из двух квантов зелёного света получается один квант синего.

$$2.a) \quad Q_1 = E_{\text{реар}} - E_{\text{прод}} = (E(S^*) + E(A)) - (E(S) + E(A^*)) = (E(S^*) - E(S)) - (E(A^*) - E(A))$$

Первое слагаемое рассчитывается по длине волны поглощения:

$$E(S^*) - E(S) = \frac{hcN_A}{\lambda_{\text{погл}}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{532 \cdot 10^{-9}} = 225000 \text{ Дж/моль.}$$

$$Q_1 = 225 - 174 = +51 \text{ кДж/моль.}$$

$$Q_2 = 2E(A^*) - E(A^{**}) - E(A) = 2(E(A^*) - E(A)) - (E(A^{**}) - E(A))$$

Первая скобка в правой части равна 174 кДж/моль, вторая рассчитывается по длине волны излучения:

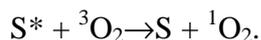
$$E(A^{**}) - E(A) = \frac{hcN_A}{\lambda_{\text{исп}}} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3.00 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{430 \cdot 10^{-9}} = 278500 \text{ Дж/моль}$$

$$Q_2 = 2 \cdot 174 - 278.5 = +69.5 \text{ кДж/моль.}$$

б) При поглощении двух молей квантов общей энергией $2 \cdot 225 = 450$ кДж/моль в теплоту переходит $2 \cdot 51 + 69.5 = 171.5$ кДж/моль, т. е. $171.5/450 = 38\%$ от энергии света.

Этот же результат можно получить по-другому. Из 450 кДж поглощённой световой энергии в испускаемый свет переходит 278.5 кДж, или 62%. Остальные 38% теряются в виде теплоты.

3. Растворённый кислород служит эффективным тушителем люминесценции, при столкновениях с возбуждённым сенсбилизатором S^* он забирает у него энергию, переходя из триплетного (3O_2) в возбуждённое синглетное состояние (1O_2):



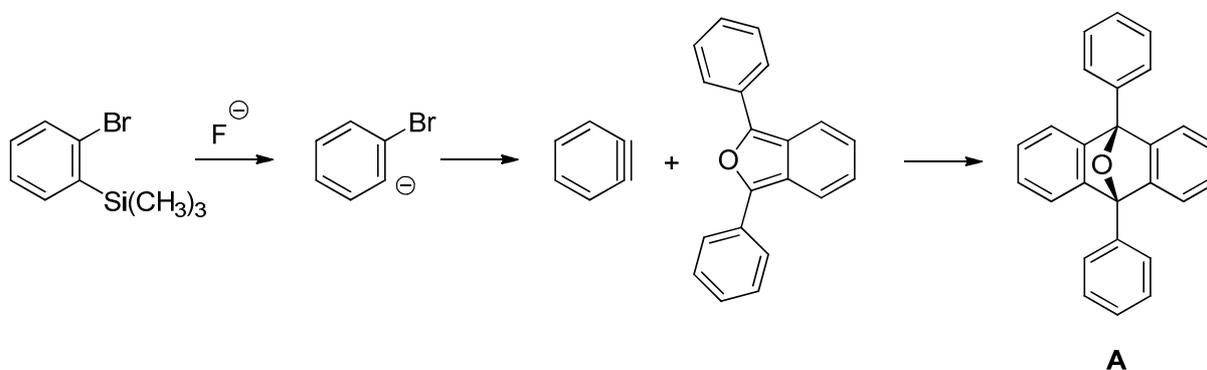
Этот процесс составляет конкуренцию реакции (2).

4. Найдём брутто-формулу **X**.

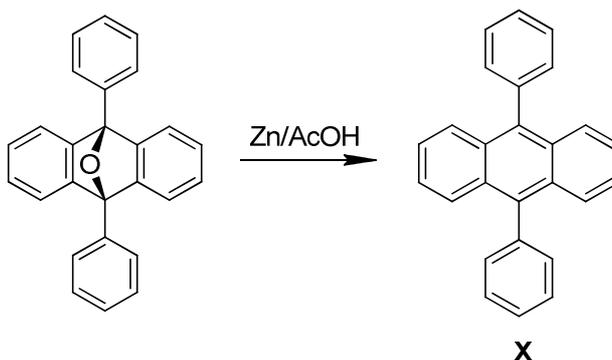
$$v(C) : v(H) = (94.55/12) : (5.45/1) = 1.4457 = 13 : 9.$$

Молекулярная формула – $C_{26}H_{18}$.

Молекула 1,3-дифенилизобензофурана содержит 20 атомов углерода. Чтобы продукт **X** содержал 26 атомов углерода, в ходе реакций должно добавиться ещё 6. Логично сделать вывод, что это – 6 атомов бензольного цикла в исходном 2-(триметилсилил)бромбензоле, который при действии фторид-иона генерирует дегидробензол. Образующийся дегидробензол вступает в реакцию Дильса–Альдера с 1,3-дифенилизобензофураном:



При восстановлении **A** цинком в кислой среде образуется искомое вещество **X** – 9,10-дифенилантрацен.



Система оценивания

1. Реакции (1), (2) и (4) – по 2 балла, реакция (3) – 4 балла. Число квантов – 1 балл.

Всего – **11 баллов**.

2. а) За каждый тепловой эффект – по 3 балла, из них – за расчёт энергии перехода по длине волны – по 1 баллу.

Полный балл за каждый тепловой эффект ставится даже в том случае, если приведён правильный расчёт по неправильному уравнению реакции из п. 1.

б) Расчёт процента тепловых потерь – 2 балла.

1 балл, если правильно посчитана суммарная теплота, но учтён только один квант зелёного света вместо двух.

Всего – **8 баллов**.

3. За правильное объяснение – 2 балла, за любое другое разумное объяснение (например, реакция окисления) – 1 балл.

Всего – **2 балла**.

4. Расчёт брутто-формулы **X** – 1 балл, структура **X** – 2 балла, структура **A** – 1 балл. Полный балл ставится за правильные структуры **A** и **X** даже при отсутствии расчёта брутто-формулы.

Всего – **4 балла**.

Максимум – 25 баллов

Задача 3 (И. А. Седов)

$$1. n_2^2 = \frac{1}{\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\lambda R}} = \frac{1}{1 - \frac{1}{94,9 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0974 \cdot 10^7}} \approx 25, n_2 = 5. \text{ С пятого уровня.}$$

2. Наибольшая длина волны (верхняя граница) в любой серии соответствует переходу электрона с уровня на один выше того, на который осуществляется переход, $n_2 = n_1 + 1$,

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1 + 1)^2} \right). \text{ Поэтому для серии Лаймана } \frac{1}{\lambda_{\max}} = R \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2} \right), \lambda_{\max} = 121,5 \text{ нм.}$$

Наименьшая длина волны (нижняя граница) соответствует переходу электрона с уровня с очень большим n_2 . Если $n_2 \rightarrow \infty$, $\frac{1}{n_2^2} \rightarrow 0$, $\frac{1}{\lambda_{\min}} = \frac{R}{n_1^2}$. Отсюда при $n_1 = 1$

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = R, \lambda_{\min} = 91,1 \text{ нм.}$$

3. Сначала рассчитаем значения n_1 для тех серий, где известны границы:

Серия Хансена–Стронга: $n_1^2 = \lambda_{\min} R = 49$, $n_1 = 7$.

Серия Хэмпфри: $\frac{\lambda_{\max}}{\lambda_{\min}} = \frac{1}{n_1^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1+1)^2} \right)}$; $\frac{1}{n_1} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\lambda_{\min}}{\lambda_{\max}}}} - 1 = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{1}{3,77}}} - 1 = 0,167$; $n_1 = 6$.

Серия Пашена: $\lambda_{\max} = \frac{c}{\nu} = \frac{3 \cdot 10^8}{1,6 \cdot 10^{14}} \cdot 10^9 = 1875$ нм.

Серия Брэкетта: $\lambda_{\max} = 4052$ нм.

Это ниже нижней и тем более верхней границы серии Хансена–Стронга, поэтому $n_1 < 7$, причём значения $n_1 = 1$ и 6 уже отнесены к другим сериям. Можно вычислить значения λ_{\max} для $n_1 = 2, 3, 4$: 656, 1875 и 4050 нм соответственно. Итак, для серии Пашена $n_1 = 3$, для серии Брэкетта $n_1 = 4$. В области видимого излучения (400 – 750 нм) лежат линии серии Бальмера с $n_1 = 2$.

Серия Пфунда с длиной волны одного из переходов 3749 нм тоже должна иметь $n_1 < 7$, иначе бы даже её нижняя граница была выше, чем у серии Хансена–Стронга (4466 нм). Поэтому следует предположить, что она имеет оставшееся значение $n_1 = 5$. Можно убедиться, что эта длина волны соответствует переходу с 8 уровня:

$$\frac{1}{\frac{1}{5^2} - \frac{1}{3749 \cdot 10^{-9} \cdot 1,0974 \cdot 10^7}} = 8^2.$$

n_1	Название
1	Серия Лаймана
2	Серия Бальмера
3	Серия Пашена
4	Серия Брэкетта
5	Серия Пфунда
6	Серия Хэмпфри
7	Серия Хансена–Стронга

4. Первой была открыта серия Бальмера, линии которой лежат в видимой области спектра и легко наблюдаемы.

5. Поскольку n_1 достаточно велико, можно грубо оценить n_1 с помощью следующего приближения:

$$\frac{1}{\lambda R} = \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{(n_1+1)^2} = \frac{2n_1+1}{n_1^2(n_1+1)^2} \approx \frac{2n_1}{n_1^4} = \frac{2}{n_1^3}; n_1 \approx \sqrt[3]{2\lambda R} = 26,5.$$

Подставляя $n_1 = 26$ в выражение для верхней границы, получаем точно соответствующую условию длину волны.

Система оценивания

1. За верный ответ **2 балла**.

2. За верные значения по 3 балла, всего **6 баллов**.

3. За каждое верное значение n_1 по 1 баллу + 1 балл при наличии верного расчёта (кроме серии Бальмера), всего **11 баллов**.

4. За верный ответ 1 балл, за объяснение 1 балл, всего **2 балла**.

5. За верный ответ **4 балла**.

Максимум 25 баллов.

Задача 4 (В. В. Ерёмин)

1. Формула гидрата: $n\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$

$$\omega(\text{H}_2) = 2n / (2n + 136 \cdot 18) = 0.0377$$

$$n = 48.$$

2. **Качественные рассуждения:** при переходе от первых двух кластеров к третьему масса H_2 увеличивается в 2 раза, а молекулярная масса – меньше, чем в 2 раза (добавляются два шестиугольника к двум шестиугольникам и 12 пятиугольникам), поэтому в третьем кластере $\omega(\text{H}_2)$ больше, чем в первых двух.

При переходе от $5^{12}6^4$ к $5^{12}6^8$ масса включенного H_2 увеличивается в 1.5 раза, а молекулярная масса – меньше, чем в 1.5 раза (число молекул воды в четырех добавленных шестиугольниках составляет меньше, чем половину от числа молекул во всем третьем кластере), поэтому в кластере $5^{12}6^8$ $\omega(\text{H}_2)$ – наибольшая.

Количественные расчеты, которые также могут привести к правильному ответу – в следующем пункте.

3. Определим число молекул H_2O в кластере $5^{12}6^8$. 12 изолированных пятиугольников и 8 изолированных шестиугольников содержат $12 \cdot 5 + 8 \cdot 6 = 108$ вершин. В многограннике

каждая вершина принадлежит трем многоугольникам, поэтому общее число вершин равно $108/3 = 36$. Гидрат водорода имеет формулу $6\text{H}_2 \cdot 36\text{H}_2\text{O}$.

$$\omega(\text{H}_2) = 6 \cdot 2 / (6 \cdot 2 + 36 \cdot 18) = 0.0182 = 1.82\%$$

4. $\Delta H < 0$, так как внутри кластера образуются ван-дер-ваальсовы связи между молекулами H_2 и H_2O , а также между молекулами H_2 . При этом никакие связи не разрываются. Образование новых связей ведет к выделению теплоты, поэтому энтальпия системы уменьшается.

$\Delta S < 0$, так как реакция идет с уменьшением числа молекул в газовой фазе.

$\Delta G > 0$, так как продукт реакции, по условию, неустойчив.

5. Уменьшение энергии Гиббса реакции при увеличении давления связано только с ростом энергии Гиббса газообразного H_2 (6 моль H_2 на моль реакции). Для того, чтобы реакция стала термодинамически возможной, энергия Гиббса 6 моль H_2 должна увеличиться на 100 кДж по сравнению со стандартной.

$$\Delta G(\text{H}_2) = G(p) - G(p^\circ) = 6RT \ln \frac{p}{p^\circ} = 100 \text{ кДж/моль}$$

$$p = p^\circ e^{\Delta G/(6RT)} = 1 \cdot e^{100000/(6 \cdot 8.314 \cdot 250)} = 3000 \text{ бар}$$

6. $\nu(8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}) = 1000 / (8 \cdot 16 + 46 \cdot 18) = 1.046$ моль

$\nu(\text{CH}_4) = 8 \cdot 1.046 = 8.37$ моль

$Q_{\text{сгор}}(\text{CH}_4) = 802 \cdot 8.37 = 6700$ кДж

$\nu(x\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}) = 1000 / (2x + 136 \cdot 18)$

$\nu(\text{H}_2) = 1000x / (2x + 136 \cdot 18)$

$Q_{\text{сгор}}(\text{H}_2) = 286 \cdot 1000x / (2x + 136 \cdot 18) = 6700$ кДж

$$x = 60$$

Система оценивания

1. Правильный ответ с расчётом – **2 балла**.

Ответ без расчёта – 0 баллов. Неправильный расчёт, например, с атомарным водородом вместо молекулярного – 0 баллов.

2. Правильный ответ с качественными рассуждениями или количественными расчётами – **2 балла**.

Правильный ответ без объяснения – 0 баллов.

3. Определение числа молекул воды в гидрате – 3 балла.

Расчёт массовой доли водорода (даже с неправильным числом молекул воды) – 3 балла.

Итого – **6 баллов**.

4. Для каждой величины правильный знак с объяснением – 2 балла, без объяснения – 0 баллов.

Итого – **6 баллов.**

5. Идея о том, что энергия Гиббса реакции должна стать нулевой – 1 балл.

Запись уравнения для расчёта давления через энергию Гиббса H_2 – 2 балла.

Правильный расчёт давления – 2 балла.

Итого – **5 баллов.**

6. Расчёт количества метана – 1 балл.

Расчёт теплоты сгорания метана – 1 балл.

Расчёт x – 2 балла

Итого – **4 балла.**

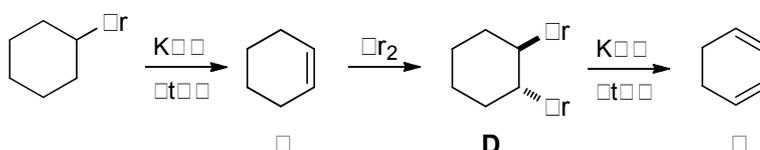
Максимум – 25 баллов

Органическая химия

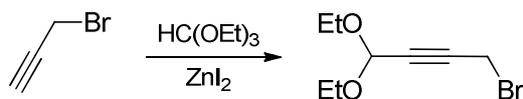
Задача 1 (Д. В. Кандаскалов)

1. Порфириновые кольца присутствуют в геме (входящем в состав гемоглобина, миоглобина), в хлорофилле.

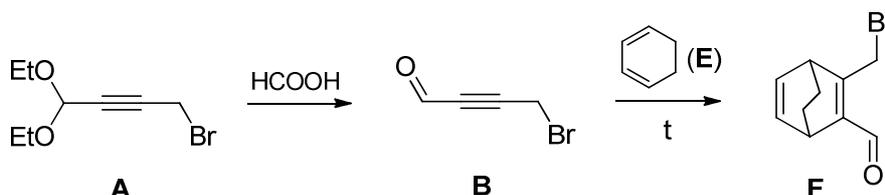
2. Начнем решать задачу с нижней ветки. При действии щелочи в спиртовом растворе бромциклогексан превращается в циклогексен (С). Бромирование циклогексена дает 1,2-дибромциклогексан (D), который превращают в 1,3-циклогексадиен (E) при повторном действии щелочи в спиртовом растворе.



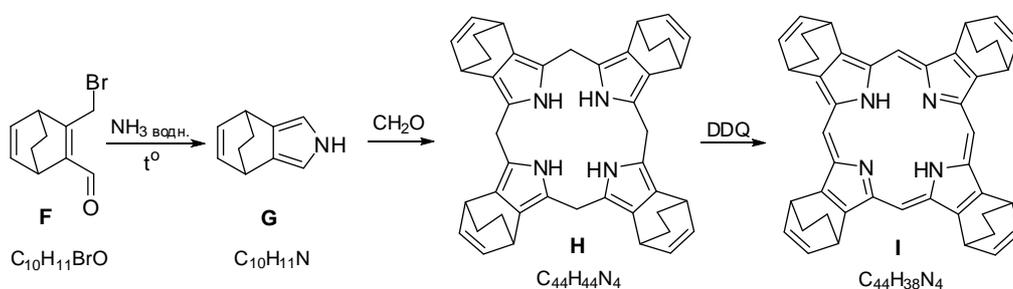
Перейдем к верхней ветке схемы. Пропаргилбромид ($\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}$) взаимодействует с триэтилортоформиатом ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}_3$) с образованием вещества A, имеющего молекулярную формулу $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{BrO}_2$. Сравнение молекулярных формул показывает, что при образовании A отщепляется этанол ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), в то время как атом брома из пропаргилбромида остается в продукте. Единственный способ образовать A при данных ограничениях – заменить в ортоэфире одну этокси-группу на фрагмент ацетилена. Поскольку кислотность водорода, соединенного с *sp*-атомом углерода, выше, чем пропаргильного атома водорода, можно сделать вывод, что замещение проходит с участием именно ацетиленового атома углерода. Таким образом, образуется ацеталь A:



Вещество F ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{BrO}$) образуется при взаимодействии 1,3-диена E с соединением B, образующимся при обработке A, содержащего тройную связь $\text{C}\equiv\text{C}$, кислотой. Логично предположить, что взаимодействие E с B – реакция Дильса–Альдера. Тогда B имеет формулу $\text{C}_4\text{H}_3\text{BrO}$, то есть стадия $\text{A}\rightarrow\text{B}$ является снятием альдольной защиты с образованием альдегида, активирующего тройную связь для реакции Дильса–Альдера:

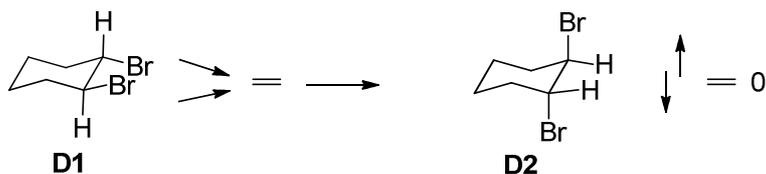


Соединение **X** образуется из **I** с элиминированием 4 молей вещества **Y**. Сравнение формул **I** и **X** (разница составляет 8 атомов углерода и 16 водорода) показывает, что **Y** – C_2H_4 . С учетом структуры **F** можно предположить, что отщепление C_2H_4 – реакция, обратная реакции Дильса–Альдера. Тогда **I** – производное тетрабензопорфирина, содержащее вместо бензольного кольца бициклический фрагмент, присутствующий в **F**. Отсюда можно сделать вывод, что взаимодействие **F** с аммиаком приводит к образованию производного пиррола **G** в результате протекания реакций нуклеофильного замещения и конденсации по карбонильной группе. Стадия **G**→**H** – конденсация, ведущая к циклизации четырех молекул **G** с отщеплением 4 молекул воды. Продукт **H** отличается от **I** тем, что содержит на 6 атомов водорода больше, которые удаляются при окислении реагентом DDQ (2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон).



3. По схеме для образования 1 моля **I** (622 г) требуется 4 моля пропаргилбромида ($4 \times 119 = 476$ г). Однако выход **I** из пропаргилбромида составляет $0.32 \times 0.74 \times 0.55 \times 0.44 = 0.057$ или 5.7%. То есть из 476 г пропаргилбромида образуется $622 \times 0.057 = 35.5$ г **I**. Следовательно, для получения 1 г **I** требуется 13.4 г пропаргилбромида. (За правильный ответ принимается также расчет до целых: 6 %, $622 \times 0.06 = 37$ г **I**; 13 г пропаргилбромида)

4. *транс*-1,2-Дибромциклогексан может существовать в виде диаксиального и диэкваториального конформеров. Диэкваториальный конформер имеет значительный дипольный момент, образующийся в результате сложения дипольных моментов связей C–Br. Напротив, для диаксиального конформера такое сложение приведет к практически нулевому дипольному моменту. Поэтому в полярных растворителях *транс*-1,2-дибромциклогексан существует преимущественно в виде диэкваториального конформера **D1**, а в неполярных – в виде диаксиального конформера **D2**.



Система оценивания

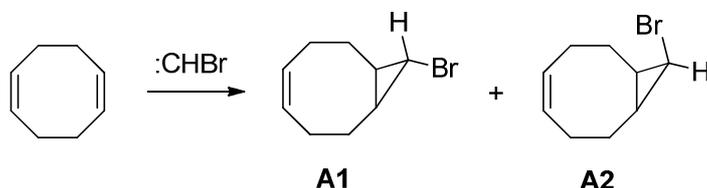
1. Указание вещества, в котором содержится фрагмент порфирина – 1 балл.

2. 10 структурных формул, по 2 балла за каждую. Всего 20 баллов.
3. Расчет требуемого количества пропаргилбромида – 2 балла.
4. Два конформера по 1 баллу. Всего 2 балла.

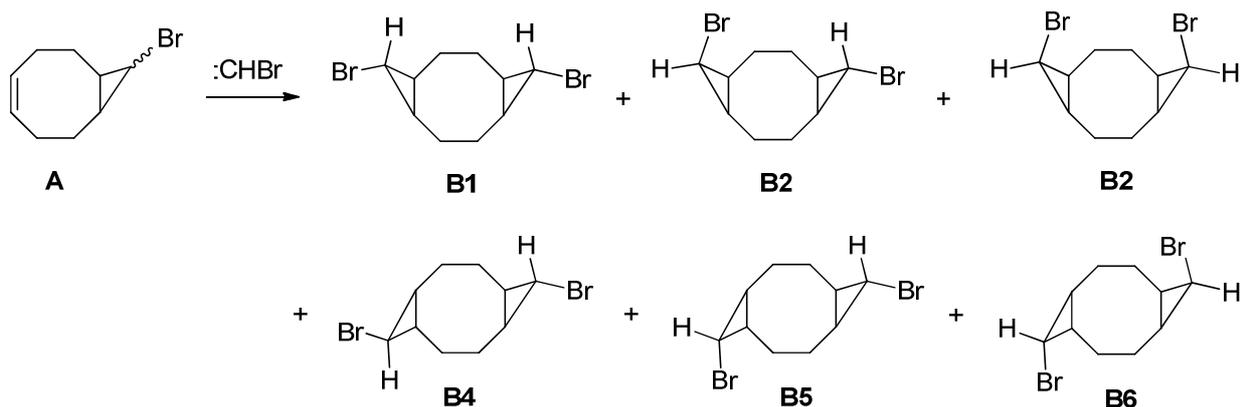
ИТОГО 25 баллов

Задача 2 (М. Д. Решетова)

1-2. Бромистый метилен при действии основания образует бромкарбен $:\text{CHBr}$, который присоединяется к двойной связи алкена с образованием бромциклопропана. В исходном соединении имеется две двойные связи $\text{C}=\text{C}$, однако, согласно условию, **A** образуется при взаимодействии 1 экв. циклооктадиена с 1 экв. бромкарбена, после чего **A** реагирует со вторым эквивалентом бромкарбена. Таким образом, **A** содержит один циклопропановый фрагмент, аннелированный к 8-членному кольцу, а **B** – два трехчленных цикла. В соединении **A** атом брома может быть направлен либо в сторону 8-членного цикла (*син*-изомер), либо от него (*анти*-изомер). В последнем отсутствуют стерические затруднения, следовательно, он более стабилен и должен образовываться в большем количестве. Таким образом, **A** должен образоваться в виде смеси двух изомеров, один из которых преобладает (последнее, впрочем, не спрашивается в задании).

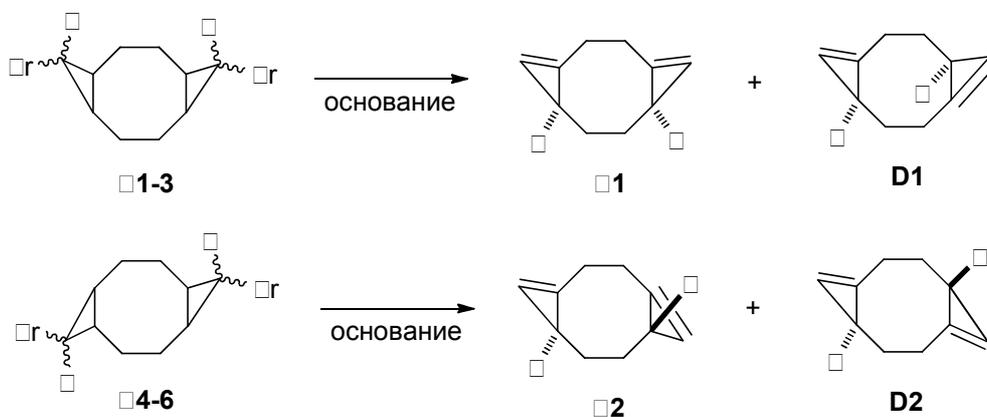


В случае соединения **B** два циклопропановых фрагмента могут находиться по одну сторону циклооктанового кольца (*цис*-изомер), либо по разные стороны (*транс*-изомер). В обоих случаях возможно три изомера: а) два атома брома могут находиться в *анти*-положении, один в *анти*-, другой в *син*-положении, либо оба в *син*-положении. Таким образом, **B** должен образовываться в виде смеси 6 изомеров, хотя вклад некоторых из них должен быть очень мал.



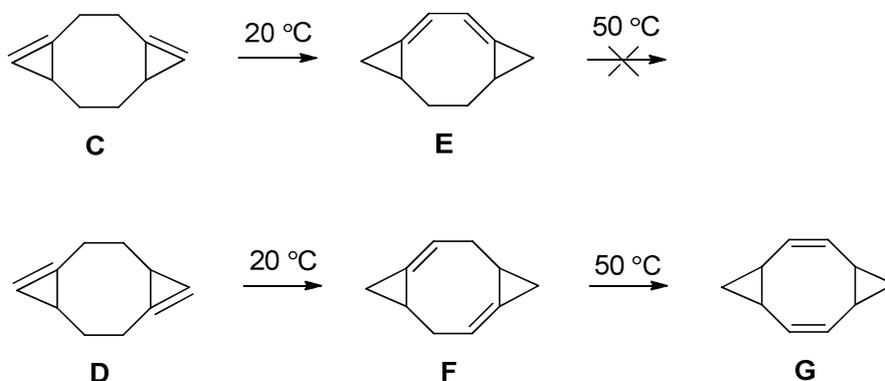
Поскольку соединения **C-G** могут реагировать с 4 эквивалентами брома, но только с 1.33 эквивалентами KMnO_4 , можно сделать вывод, что в каждом из этих соединений присутствует две связи $\text{C}=\text{C}$ (1.33 экв. KMnO_4) и два трехчленных цикла (4 экв. Br_2). Значит, при действии основания на **B** происходит элиминирование HBr с образованием двух двойных связей $\text{C}=\text{C}$.

Из условия задачи понятно, что **C** и **D** изомеры, но не стереоизомеры. Учитывая структуры продуктов **B**, можно сделать вывод, что они различаются положением двойной связи. При этом из *цис*-изомеров **B1-B3** образуются *цис*-изомер **C** и *цис*-изомер **D**, а из *транс*-изомеров **B4-B6** – соответственно, *транс*-**C** и *транс*-**D**. Итак, соединения **C** и **D** образуются в виде смеси двух изомеров.

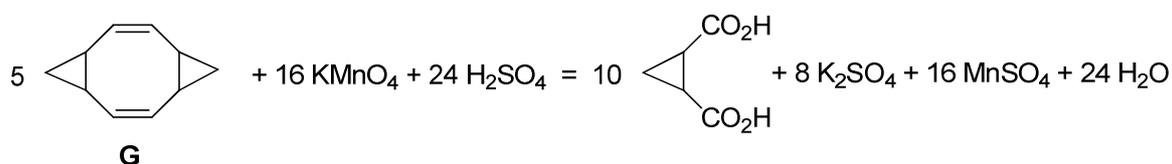


Циклопропены малоустойчивы из-за больших угловых напряжений (угол при связи $\text{C}=\text{C}$ должен быть 120° , а в циклопропене он составляет примерно 60°), поэтому неудивительно, что они образуются только при пониженных температурах, а уже при комнатной температуре легко изомеризируются со сдвигом связи $\text{C}=\text{C}$. Дальнейшее нагревание приводит к последующей изомеризации одного из изомеров, в то время как второй изомер остается неизменным. С учетом этого можно определить структуры каждого изомера. При изомеризации **C** возможен только один сдвиг двойных связей с образованием относительно стабильно сопряженного 1,3-диена. Следовательно, это

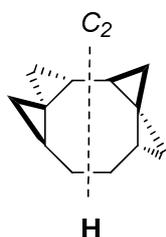
соединение **Е**. Напротив, при изомеризации **Д** сперва образуется аналогичная система с двумя фрагментами алкилиденциклопропана (**Ф**), которая при дальнейшем нагревании изомеризуется далее, поскольку в алкилиденциклопропане один из атомов углерода при двойной связи также имеет заместители, расположенные под углом примерно 60° , что дестабилизирует молекулу. Сдвиг $C=C$ связей приводит к более стабильному соединению, в котором присутствуют циклопропаны с sp^3 -углеродными атомами, сопряженные с двойными связями $C=C$. Поскольку **Е**, **Ф** и **Г** также могут иметь *цис*- и *транс*-расположение трехчленных циклов, аннелированных к центральному кольцу, эти соединения также должны образовываться в виде двух изомеров (считая, что на каждой стадии выделяются все изомеры, а перед тем, как начать новую реакцию, изомеры не разделяются).



3.



4. Поскольку продуктом реакции **Е** с диазометаном является углеводород, это реакция циклопропанирования (протекает с отщеплением азота), наличие оси симметрии 2-го порядка показывает, что циклопропанируются обе связи $C=C$. Наконец, наличие именно оси, а не плоскости симметрии говорит нам, что два исходных циклопропановых фрагмента расположены в **Н** *транс* друг относительно друга. Образующиеся на этой стадии циклопропаны могут находиться только в *транс*-положении относительно соседнего с ними циклопропана. Итак, **Н** имеет следующую формулу:



Система оценивания

1. 7 структурных формул соединений **A – G** без стереохимии, по 2 балла за каждую. Всего 14 баллов.

2. 7 ответов про число стереоизомеров **A – G**, по 1 баллу. Всего 7 баллов.

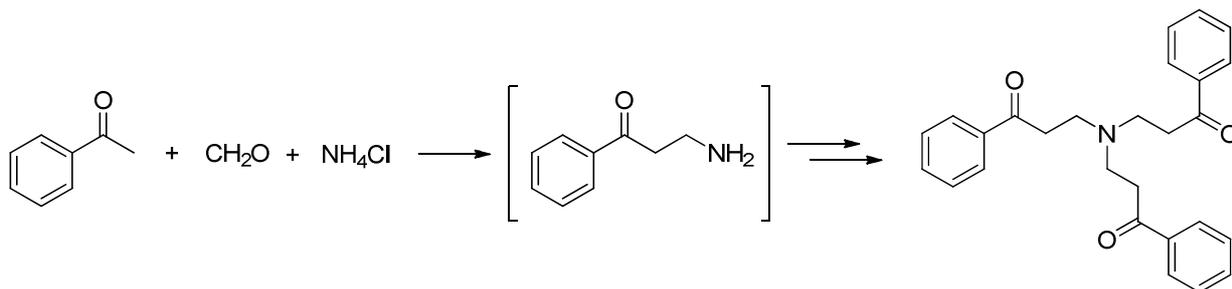
3. Уравнение реакции – 2 балла.

4. Структурная формула **H** – 2 балла.

ИТОГО 25 баллов

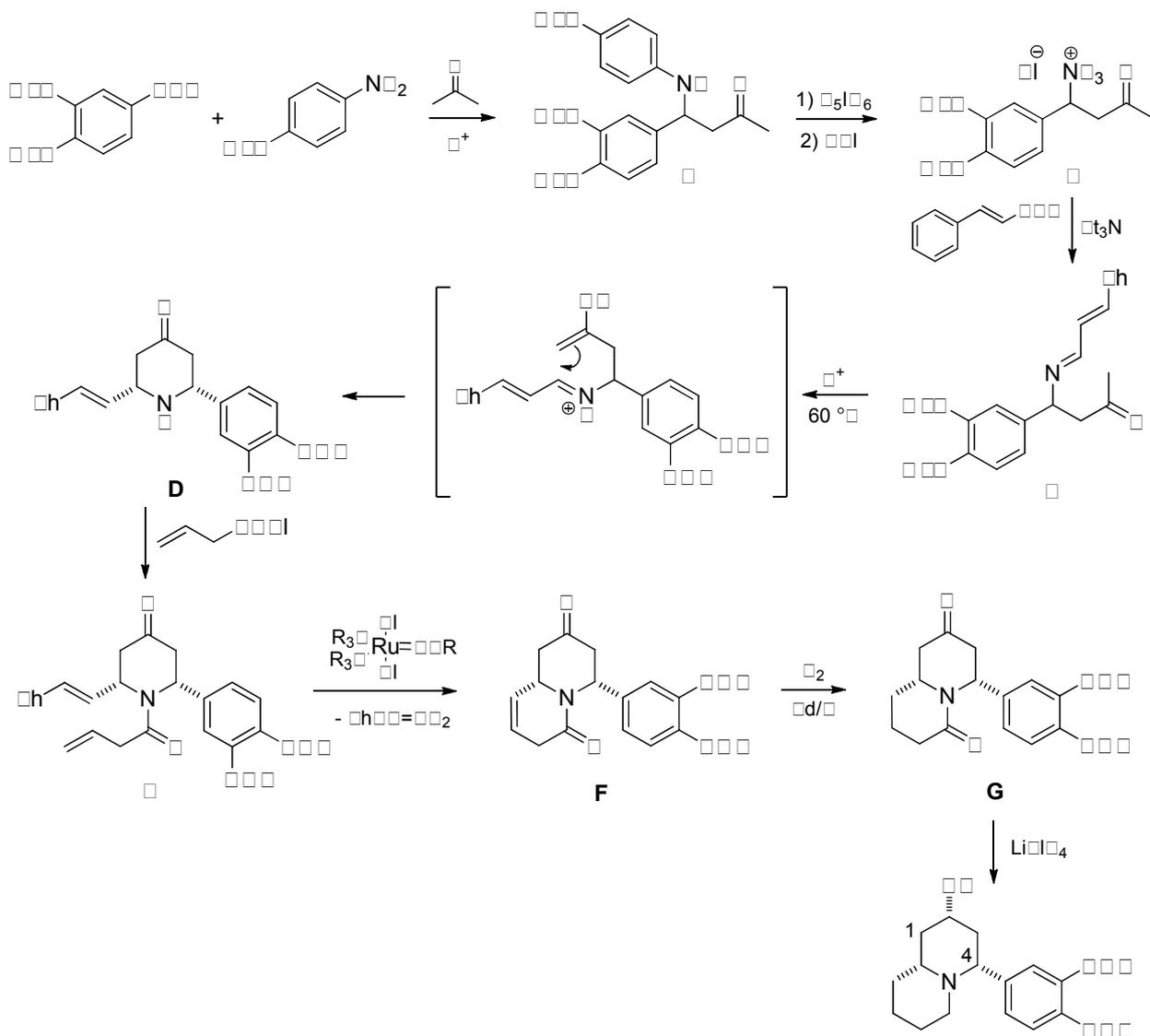
Задача 3 (И. В. Трушков)

1. Из условия задачи можно сделать вывод, что реакция Манниха последовательно приводила к образованию первичного, вторичного и, наконец, третичного амина. Учитывая приведенную схему реакции, можно написать структуру продукта.

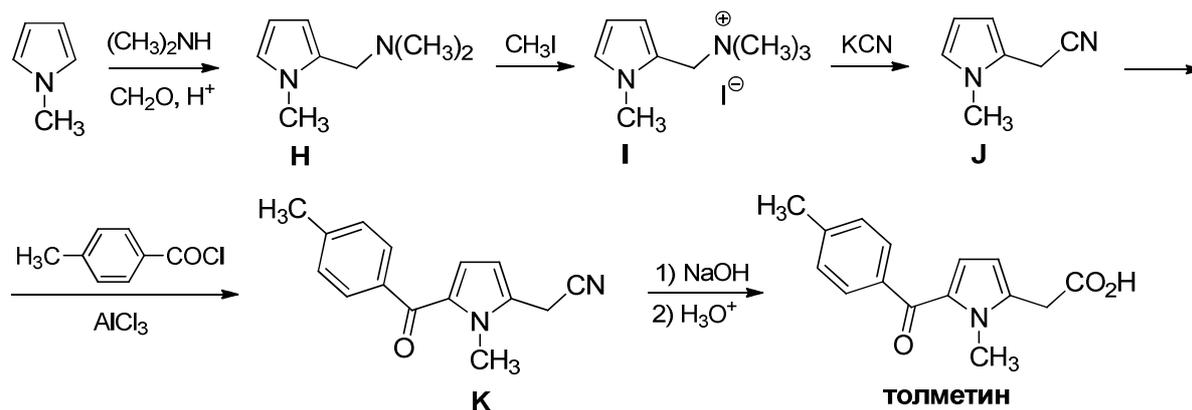


2. Первая стадия – реакция Манниха. В принципе, она может привести к образованию либо вторичного, либо третичного амина, однако из формулы соединения **B** (всего 12 атомов углерода) можно сделать вывод, что последний вариант невозможен. Приведенная структура продукта, который содержит один фрагмент ароматического альдегида, подтверждает этот вывод. Следующая стадия – окисление **A**. Соединение **B** – гидрохлорид амина с формулой $C_{12}H_{17}NO_3$, которая отличается от формулы **A** на 7 атомов углерода, 6 атомов водорода и один кислород. Отсюда можно сделать вывод, что данное окисление приводит к удалению 4-метоксифенильного заместителя с атома азота с образованием группы $-NH_2$. Рассмотрим превращение **B** \rightarrow **C**. В щелочной среде (в присутствии Et_3N) соль **B** превращается в соответствующий аминокетон, который может взаимодействовать с коричным альдегидом $PhCH=CHCHO$ разными способами. В условии сказано, что в **C** отсутствует группа CHO (нет реакции серебряного зеркала). Следовательно, именно эта

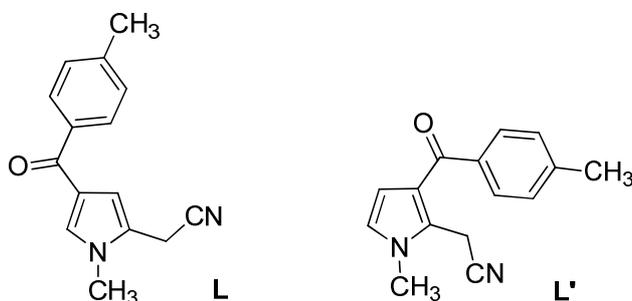
группа взаимодействует с нуклеофильным центром в **B**. Далее, **C** способен вступать в галоформную реакцию. Следовательно, в **C** присутствует группа $RC(O)CH_3$. Отсюда следует, что **C** образуется в результате образования имина при взаимодействии альдегидного фрагмента в реагенте с аминогруппой **B**. Соединение **D** – изомер **C**, в котором уже нет группы $RC(O)CH_3$. Учитывая структуру ласубина II, можно сделать вывод, что на данной стадии протекает внутримолекулярная реакция аминоалкилирования. Иначе говоря, превращение **B** в **D** – тоже реакция Манниха, но разбитая на две стадии. Заместители в пиперидиновом цикле имеют *цис*-расположение, что однозначно следует из структуры конечного продукта. Превращение **D** в **E** – реакция ацилирования аминогруппы – особых вопросов не вызывает. Следующая стадия – реакция метатезиса алкенов с образованием нового цикла. Эта реакция известна не всем, хотя она и была ранее в задачах олимпиад. Однако вывод о структуре продукта можно сделать и другим путем – идя от структуры эпимера ласубина II. Его получили восстановлением **G**, формула которого $C_{17}H_{21}NO_4$, т. е. в ходе реакции **G** не только присоединяет 4 атома водорода, но и теряет атом кислорода. Так как **E** содержит амидный фрагмент, можно предположить, что произошло восстановление амидной группы до амина. Учитывая структуру конечного продукта, положение карбонильной группы определяется однозначно. Кроме того, на этой стадии происходит восстановление кетона в спирт. Поскольку **F** образуется из **E** с отщеплением стирола (C_8H_8), формула **F** должна быть $C_{17}H_{19}NO_4$, т. е. **F** содержит двойную связь $C=C$ дополнительно к функциональным группам, имеющимся в **G**. По условию, она не сопряжена с другими функциями. Имеется только одно положение для ее расположения.



3. Первая стадия – аминоалкилирование пиррола. Электрофильное ароматическое замещение в пятичленных ароматических гетероциклах протекает по α -атому. Но знать это для ответа на данный вопрос не обязательно: место атаки однозначно определяется из приведенной в условии структуры толметина. Сравнение молекулярных формул **H** и **J**, используемых реагентов и формулы конечного продукта позволяет сделать вывод, что пиррольный цикл в ходе превращения **H** в **J** не изменяется. Вначале происходит метилирование экзоциклического атома азота с образованием соли аммония, а потом нуклеофильное замещение триметиламина цианид-ионом. Ацилирование пиррола замещенным бензоилхлоридом и гидролиз нитрильной группы завершают синтез толметина.



4. Два возможных изомерных продукта отличаются положением бензоильной группы. В обоих изомерах атомы водорода этой группы проявляются как два дублета (в результате взаимодействия атома водорода в *орто*-положении к метильной группе с атомом водорода в *орто*-положении к карбонильной группе). В ароматической области спектра отличаются атомы водорода пиррольного цикла. В изомере **L** атомы углерода, соседние с фрагментами CH, не имеют атомов углерода. Поэтому сигналы атомов водорода этих двух фрагментов проявляются как два синглета. Это удовлетворяет условию. Напротив, в изомере **L'** два фрагмента CH соединены друг с другом. Поэтому сигнал каждого из этих атомов водорода проявится в виде дублета, что не соответствует условию. Итак, ответ – **L**.



Система оценивания

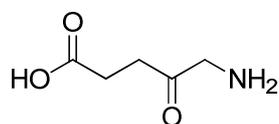
1. Структурная формула продукта **X** – 2 балла.
2. 7 структурных формул, по 2 балла за каждую. Всего 14 баллов.
3. 4 структурных формулы, по 2 балла за каждую. Всего 8 баллов.
4. Правильная структурная формула **L** – 1 балл.

ИТОГО 25 баллов

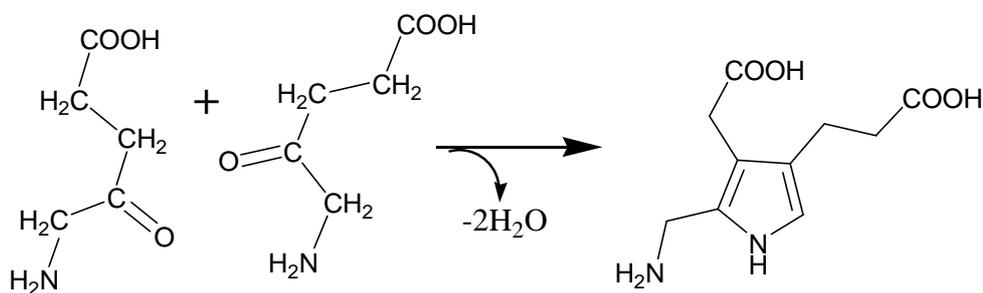
Химия и жизнь

Задача 1 (Ю. Ю. Дихтяр, А. В. Бачева)

Сначала определим структуру 5-аминолевулиновой кислоты. Из схемы реакции видно, что происходит декарбоксилирование и отщепляются остатки SCoA. Учитывая число атомов углерода в продукте, можно сделать вывод, что декарбоксилируется глицин, и полученный остаток соединяется с сукцинильным фрагментом сукцинил-SCoA. Кроме того, из названия **5АЛК** понятно, что аминогруппа находится в положении 5 по отношению к карбоксильной группе. Таким образом, формула 5-аминолевулиновой кислоты выглядит так:

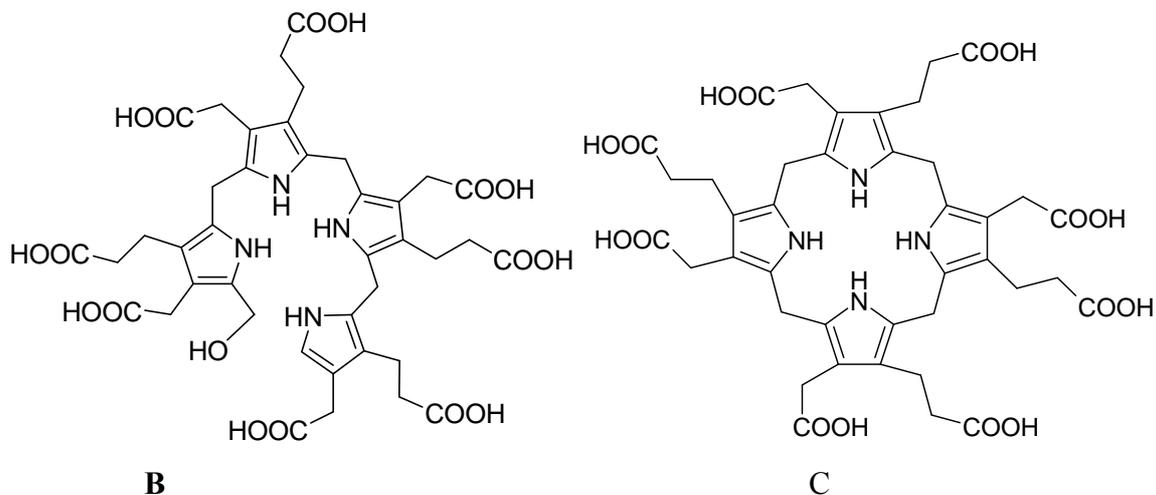


Далее требуется расшифровать структуру соединения **A**. У нас есть подсказка – данное соединение должно содержать пиррольное кольцо. Логично сделать вывод, что образование связи C–N происходит в результате взаимодействия карбонильной группы одной молекулы 5-АЛК с аминогруппой другой молекулы. Тогда образование связи C–C в цикле должно быть результатом конденсации карбонильной группы второй молекулы с метиленовой компонентой первой. Таутомеризация с образованием ароматического пиррольного цикла завершает процесс. Вариант взаимодействия карбокси- и амино- групп не годится, так как при этом пиррольного кольца не получится. Таким образом, получаем структуру **A**.

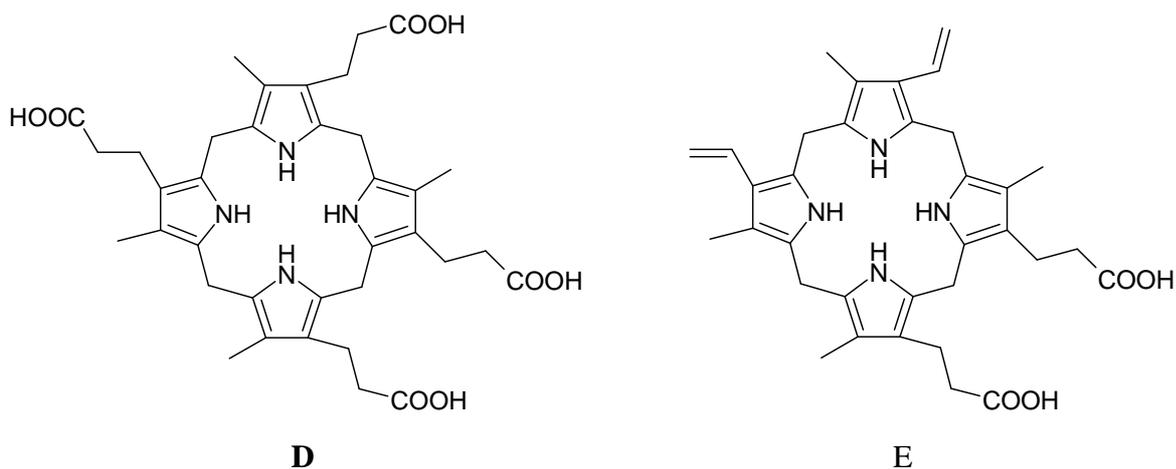


В организме человека четыре молекулы порфибилиногена конденсируются с образованием 1-гидроксиметилбилана **B**. Именно такое расположение пиррольных колец нам подсказывает конечная формула протопорфирина IX. Реакция протекает с удалением 4 аминогрупп, в то время как при конденсации должны отщепляться три. Из названия соединения (ГИДРОКСИМЕТИЛбилан) можно сделать вывод, что четвертая аминогруппа

превращается в гидроксильную. Далее происходит отщепление воды и замыкание порфиринового цикла с образованием уropпорфириногена III (C).

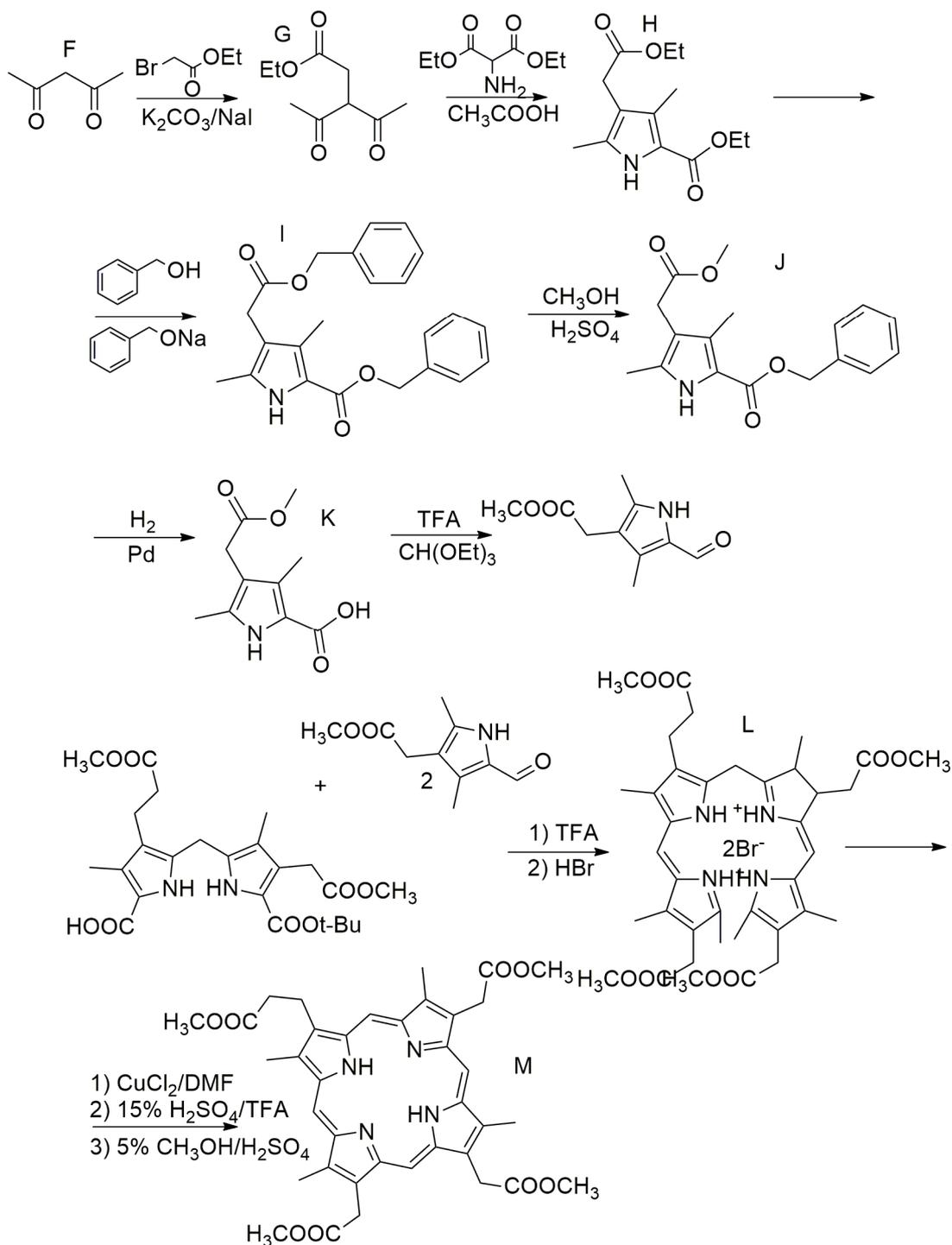


В условии сказано: «фермент, катализирующий превращение C в D, работает только с четырьмя однотипными функциональными группами». В соединении C мы видим четыре ацетатных и четыре пропионатных группы. В конечном соединении мы видим, что остаются две пропионатные группы. Отсюда следует вывод, что фермент будет работать именно с ацетатными группами. Таким образом, получаем структуру соединения D. Структуру следующего соединения можно определить из анализа структуры конечного продукта – протопорфина IX. В этом соединении присутствуют две пропионатные группы, следующие друг за другом в порфириновом цикле. Следовательно, две другие декарбоксилируются и окисляются до винильных с образованием E.



На последней стадии из одной молекулы E отщепляется шесть атомов водорода и происходит перераспределение электронной плотности с образованием наиболее стабильной сопряженной системы.

Следующую часть задания легче всего представить в виде схемы:



На первой стадии происходит алкилирование 2,4-пентандиона этиловым эфиром бромуксусной кислоты в присутствии карбоната калия и иодида натрия. Получившийся эфир конденсируется с диэтиламиноmalонатом с образованием пиррольного цикла. На этой стадии аминогруппа реагирует с карбонилем, давая имин. В результате центральный атом углерода диэтиламиноmalоната становится электрофильным и реагирует со второй карбонильной группой пентандиона, образуя связь C–C и замыкая пиррольное кольцо с

одновременным отщеплением одной сложноэфирной группы. Затем происходит переэтерификация двух сложноэфирных групп с образованием бензиловых эфиров. На стадии превращения **I** в **J** в присутствии метилового спирта с серной кислотой, как и указано в условии, селективно реагирует только одна из групп, давая метиловый эфир. Какая именно – можно догадаться, исходя из структуры конечного продукта этой цепочки. Далее происходит гидрогенолиз связи бензил-О с образованием соответствующей кислоты и толуола – известная реакция снятия сложноэфирной защитной группы, в которой метиловый эфир участия не принимает. Затем в присутствии трифторуксусной кислоты (TFA) происходит декарбоксилирование группы, связанной с пиррольным циклом, и под действием триэтилортоформиата вводится формильная группа, давая замещенный пиррол-2-карбальдегид.

В последней цепочке в присутствии трифторуксусной кислоты происходит одновременно снятие защитной группы (*tert*-бутилового эфира) и декарбоксилирование двух карбоксильных групп. После этого две молекулы пиррол-альдегида реагируют с декарбоксилированным дипирролом с образованием связи С-С. Получается положительно заряженное соединение, которое образует соль с анионом брома. Последняя стадия – замыкание цикла – происходит под действием хлорида меди (II) в диметилформамиде. При этом получается медный комплекс протопорфирина. Чтобы убрать ион меди, на вещество действуют 15 % серной кислотой в TFA, и при этом происходит частичный гидролиз метиловых эфиров. Чтобы снова образовались метиловые эфиры, добавляют смесь метилового спирта и серной кислоты.

3. В геме атом железа координируется четырьмя азотами порфиринового цикла и двумя кислородами воды, неизбежно находящейся в любой живой клетке. Координационное число железа в геме – 6. Проявлять флуоресцентную активность он не будет, так как гибридные молекулярные орбитали гема препятствуют этому. Ответить можно и по-другому, используя вводный текст к задаче: если бы гем проявлял флуоресцентную активность, то хирург во время операции не мог бы четко определить границу опухоли и провести ее селективное удаление.

Система оценивания

1. Структурная формула **5АЛА** – 1 балл, структуры соединений **А-Е** – по 2 балла (всего 11 баллов)
2. Структурные формулы соединений **F, G** и **M** по 1 баллу, соединений **H - L** – по 2 балла (всего 13 баллов)

3. Отсутствие флуоресценции гема – 1 балл.

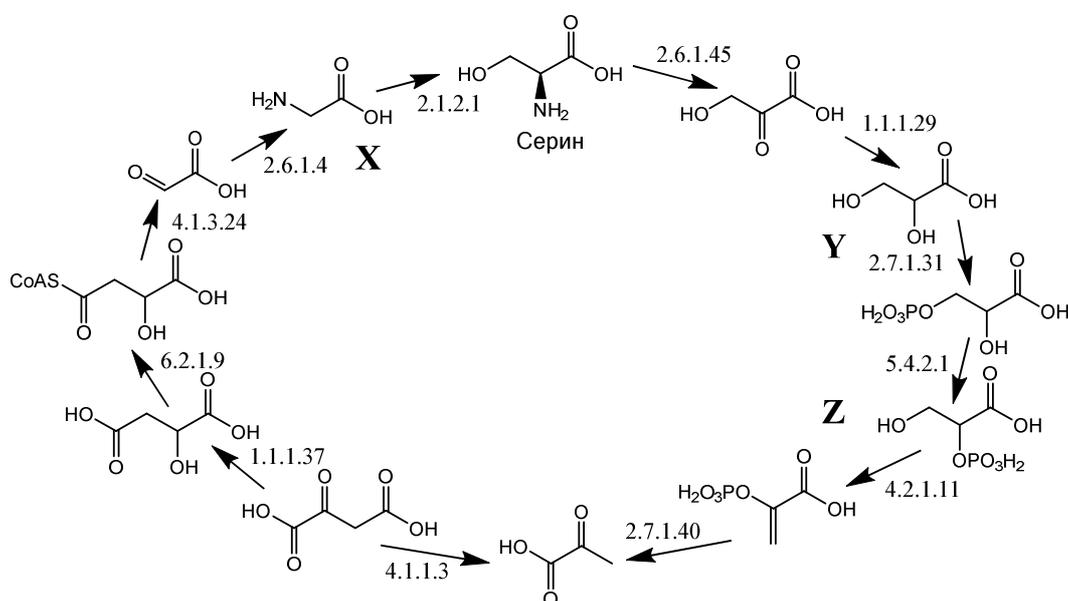
ИТОГО 25 баллов.

Задача 2 (И. А. Седов)

1. Заметим, что **X** образуется под действием фермента того же подкласса 2.6.1, что и гидроксипируват из серина. Значит, ферменты этого подкласса превращают группу CHNH_2 в группу C=O . В данном случае фермент катализирует обратный процесс, превращая глиоксилат в глицин (**X**).

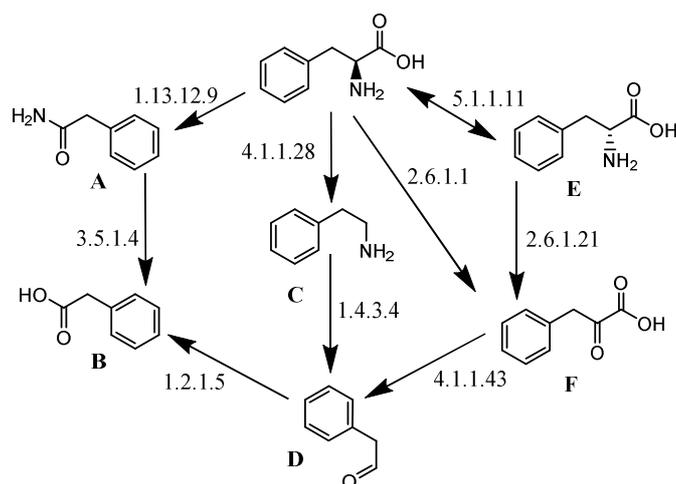
Фермент подкласса 1.1.1 на схеме восстанавливает кето-группу в спиртовую. Из этого следует, что **Y** – глицерат.

Z образуется из 3-фосфоглицерата под действием фермента класса 5, т. е. в результате изомеризации. Поскольку в следующей молекуле из цепочки превращений фосфатная группа оказывается в положении 2, следует предположить, что она поменялась местами с гидроксильной группой, т. е. **Z** – 2-фосфоглицерат. На следующем шаге фермент подкласса 4.2 вызывает отщепление воды.



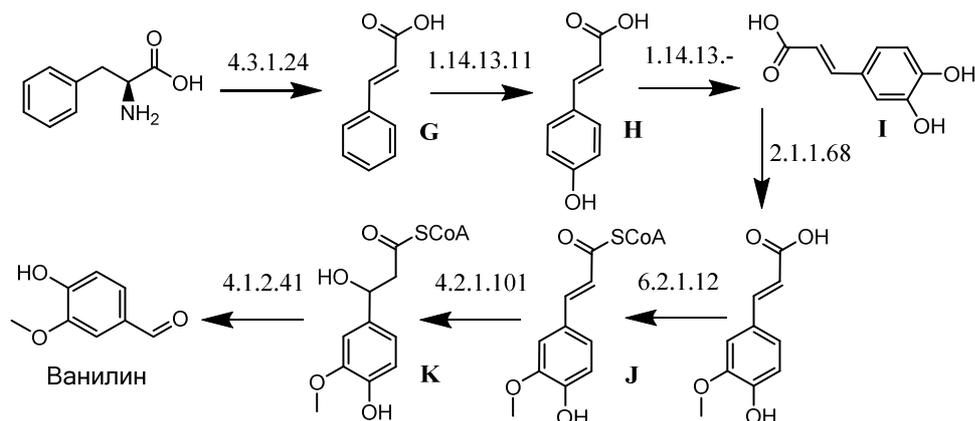
2. Сопоставляя аналогичным образом подклассы ферментов с катализируемыми ими реакциями из схемы выше, можно легко установить, что **F** – фенилпируват, **D** – фенилацетальдегид (ферменты подкласса 4.1.1 катализируют декарбоксилирование), **C** – фенилэтиламин. **E** – изомер L-фенилаланина (т. к. образуется под действием фермента класса 5), который при окислительном дезаминировании (фермент 2.6.1.21) также дает фенилпируват. Единственный возможный вариант – D-фенилаланин. **B** – фенилацетат

(образуется при окислении фенилацетальдегида ферментом класса 1). С учетом того, что **A** при гидролизе (под действием фермента класса 3) дает фенилацетат, а также того, что оно образуется при окислительном декарбоксилировании фенилаланина, можно прийти к выводу, что это нитрил или амид фенилуксусной кислоты. Однако в случае образования нитрила теряется 4 атома водорода, что должно привести к образованию 2, а не 1 молекулы воды, как указано в условии. Значит, **A** – фенилацетамид.



3. Энергии Гиббса энантимеров одинаковы при любой температуре, поэтому в равновесной смеси они всегда будут присутствовать в равных количествах. Равновесие не будет смещаться.

4. Во введении написано, что фермент подкласса 2.1.1 переносит метильную группу, поэтому **I** – 3,4-дигидроксициннамат. Поскольку фермент 1.14.16.1 вводит гидроксил в 4-положение фенилаланина, превращая его в тирозин, следует полагать, что два фермента подкласса 1.14 последовательно ввели гидроксилы в 4- и 3-положения бензольного кольца. Тогда на первом шаге произошло отщепление аммиака, что согласуется с классом фермента 4:



Ферменты подклассов 6.2.1 и 4.2.1 можно найти на первой схеме: первый присоединяет кофермент А к карбоксильной группе, а второй ускоряет реакцию отщепления (а значит, и присоединения к двойной связи) воды. В последней реакции происходит отщепление ацетил-СоА, аналогичный процесс под действием фермента подкласса 4.1 есть на первой схеме.

Источник информации: KEGG pathway database

Система оценивания

1. За каждую верную структуру 2 балла, всего 6 баллов.
2. За каждую верную структуру 1,5 балла, всего 9 баллов.
3. За верный ответ 2,5 балла.
4. За каждую верную структуру 1,5 балла, всего 7,5 баллов.

Всего 25 баллов.

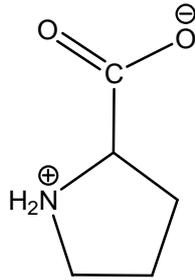
Задача 3 (А. К. Гладилин, А. В. Бачева)

1. Значение рН, при котором реализуется структура пролина с общим зарядом, равным нулю, находится посередине между ионизированной формой с зарядом +1 и ионизированной формой с зарядом -1. Изоэлектрическая точка рассчитывается как полусумма двух pK_a , то есть

$$pI = \frac{pK_a(COOH) + pK_a(NH)}{2} = \frac{1,99 + 10,96}{2} = 6,475$$

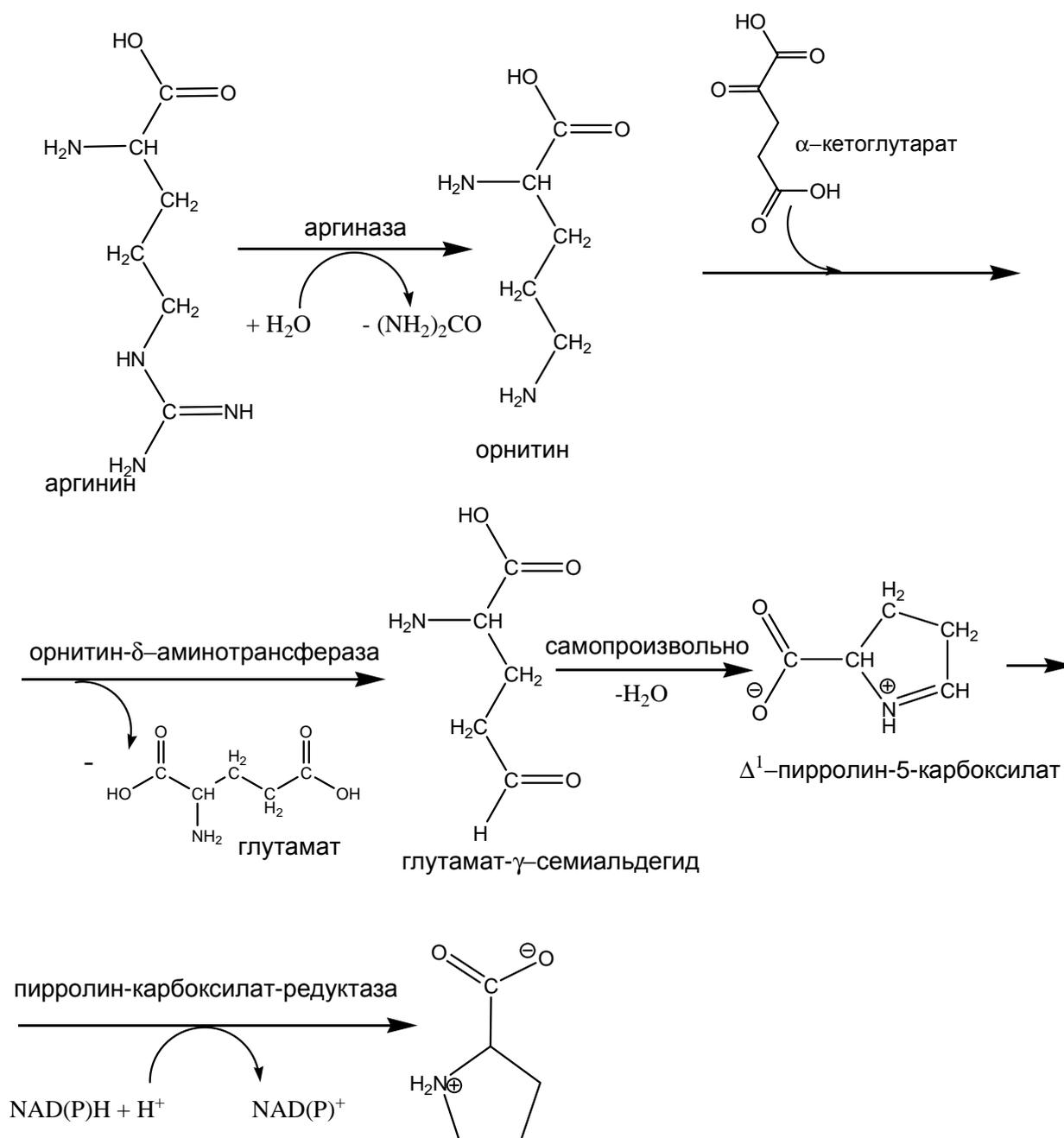
При этом значении рН обе ионизируемые группы будут заряжены, карбоксильная – отрицательно, имино-группа – положительно, и заряды скомпенсируют друг друга. Таким образом, общий заряд молекулы будет равен нулю.

Структурная формула при $\text{pH} = 6,475$



2. Поскольку боковая цепь пролина ковалентно связана с основной цепью в цикл, то в результате образуется **жесткая** структура, в которой возможны только незначительные искажения цикла.

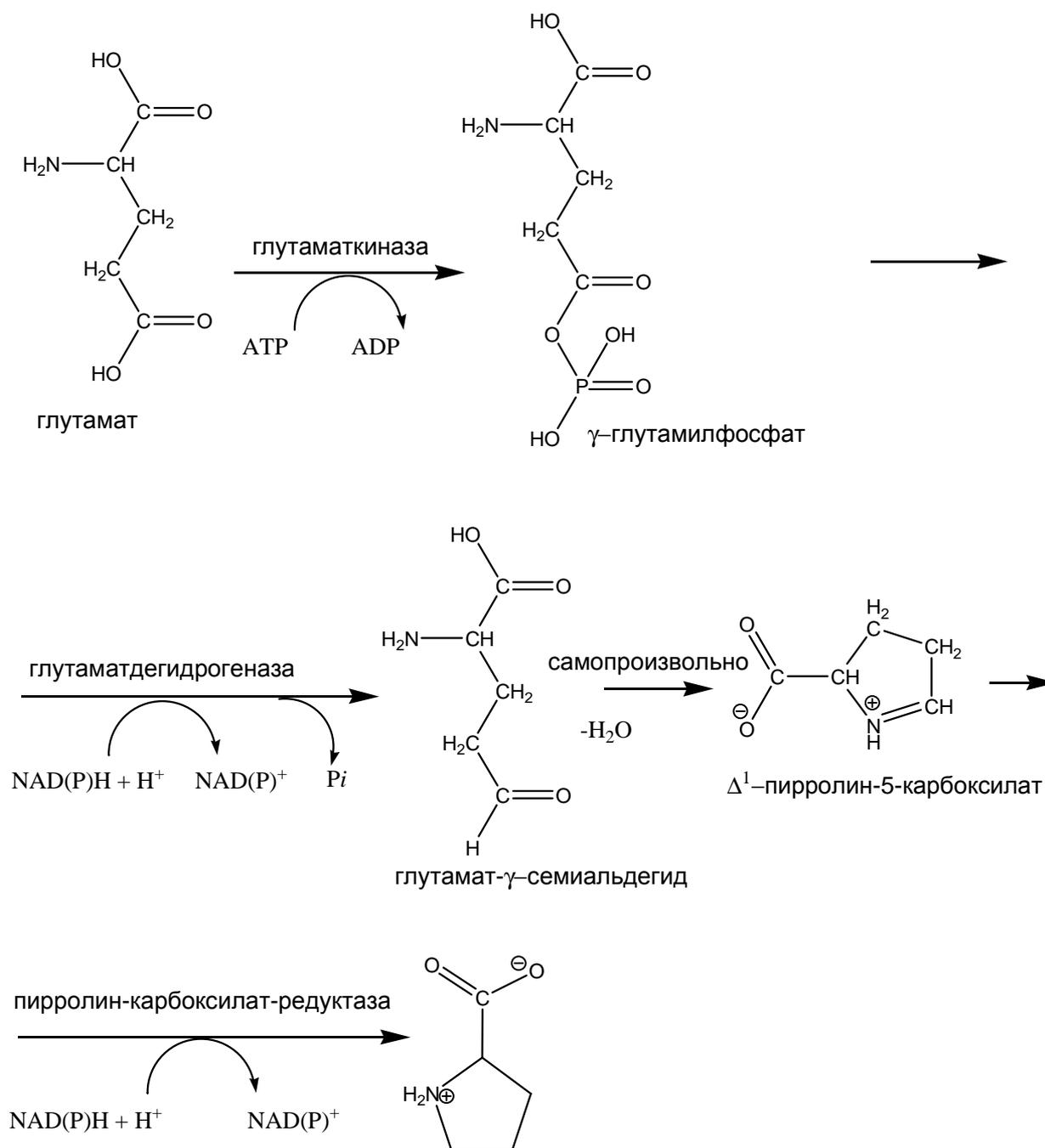
3. Схема биосинтеза пролина:



При действии фермента аргиназы на аргинин в водной среде получается орнитин и отщепляется мочевина. Вещество **А** – орнитин. На следующей стадии, как и было сказано в условии, происходит перенос аминогруппы с орнитина на кетоглутарат, в результате чего получается глутамат и глутамат- γ -семиальдегид (вещество **В**). Наличие рядом альдегидной и аминогруппы приводит к самопроизвольной циклизации с образованием основания Шиффа. Образуется вещество **С**, Δ^1 -пирролин-5-карбоксилат. На последней стадии происходит восстановление двойной связи в веществе **С** и его превращение в пролин.

4. Для человека аргинин является незаменимой аминокислотой и должен поступать с пищей. Поскольку биосинтез аминокислоты не может зависеть от поступления пищи, то

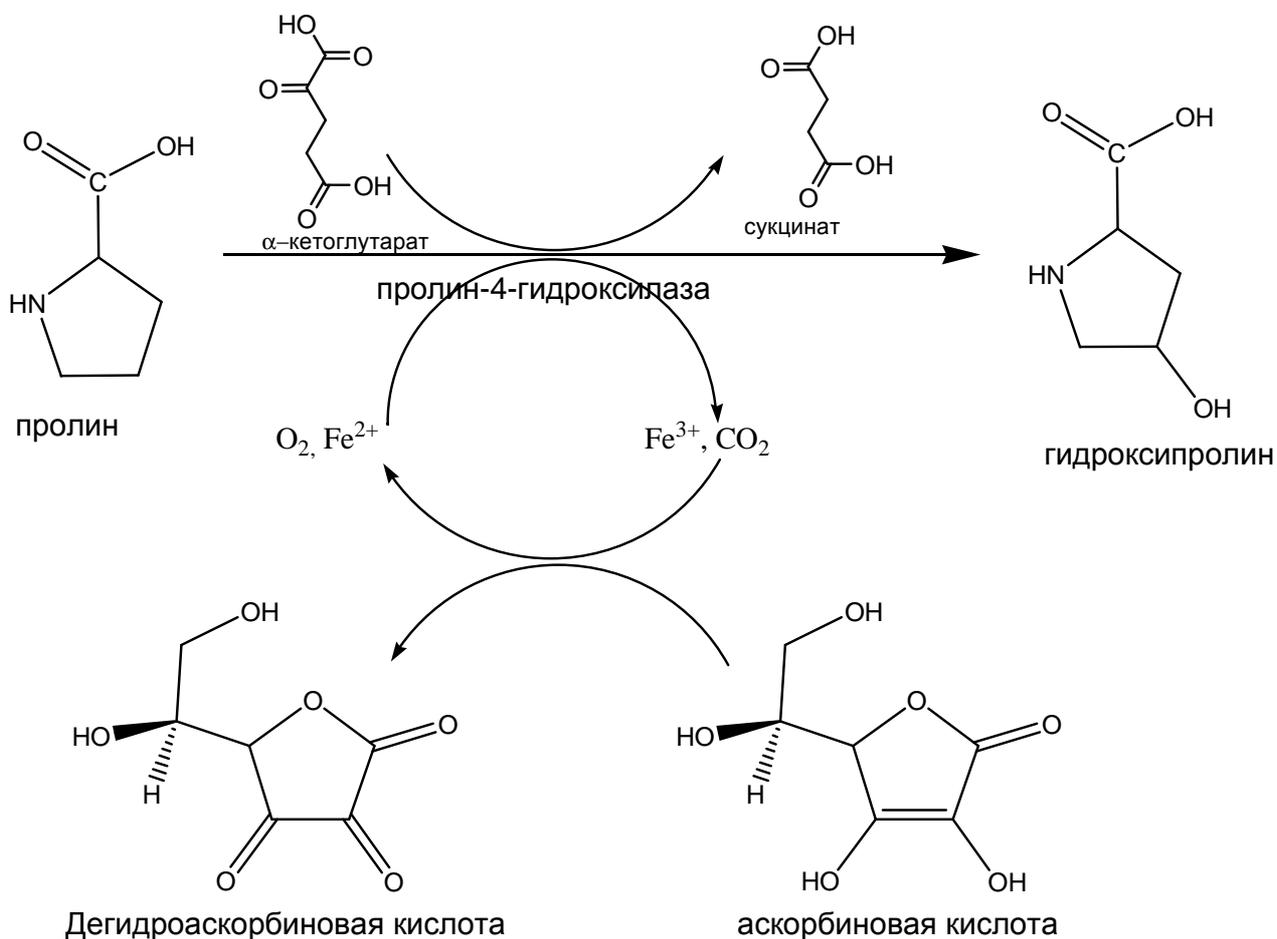
пролин синтезируется по альтернативному механизму, из глутамата:



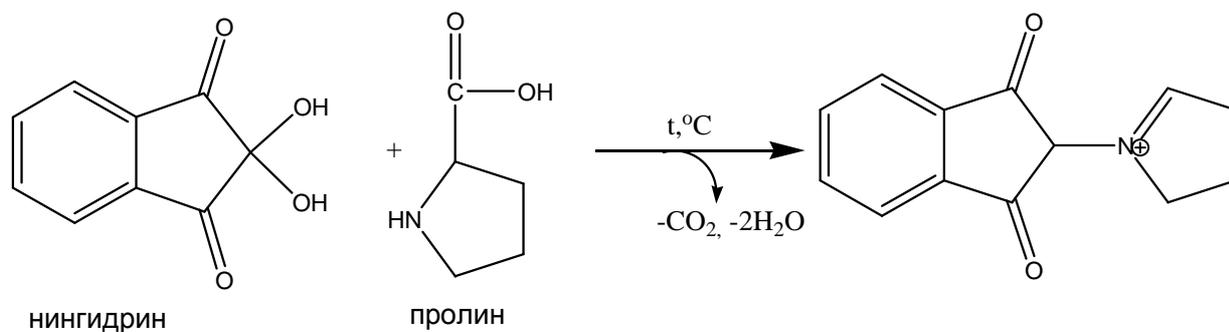
На первой стадии ATP превращается в ADP, а фосфат образует с γ -карбоксиллом смешанный ангидрид, глутамилфосфат **D**. Далее происходит разрушение ангидрида и восстановление кислотной группы до альдегидной. Получившийся глутамат-семиальдегид **E**, как и в предыдущей схеме, самопроизвольно циклизуется, с образованием основания Шиффа. Образуется вещество **F**, Δ^1 -пирролин-5-карбоксилат. На последней стадии происходит восстановление двойной связи в веществе **F** и его превращение в пролин.

5. Посчитаем атомы кислорода. На входе есть два кислорода из O_2 . Кето-глутарат потерял

CO_2 , но получилась дикарбоновая кислота, значит один из кислородов пошел на окисление карбонильной группы до карбоксильной. Соответственно, для модификации пролина остался один атом кислорода, который входит в виде OH - группы (двухэлектронный процесс). Далее, железо восстанавливается, а процесс двухэлектронный, отсюда получаем формулу окисленной L-аскорбиновой кислоты.



6. При взаимодействии нингидрина с пролином получается следующая структура:



При нагревании пролин реагирует атомом азота по атому углерода с двумя гидроксильными группами. При этом получается еще CO_2 и две молекулы H_2O .

7. В модифицированном пролине, гидроксипролине (вещество **Н**) присутствует

гидроксильная группа, которая может образовывать водородные связи с гидроксильными группами, присутствующими в других цепях коллагена.

Система оценивания

1. 2 балла.

2. 1 балл.

3. 3 структуры по 2 балла. Итого 6 баллов.

4. 3 структуры по 2 балла. Итого 6 баллов.

5. 3 структуры по 2 балла. Итого 6 баллов.

6. 1 структура, 2 балла

7. 2 балла.

Итого 25 баллов