

Оглавление

Неорганическая химия	4
<i>Решение задачи 1</i>	4
<i>Решение задачи 2</i>	6
<i>Решение задачи 3</i>	9
<i>Решение задачи 4</i>	13
<i>Решение задачи 5</i>	16
<i>Решение задачи 6</i>	18
<i>Решение задачи 7</i>	22
Органическая химия	29
<i>Решение задачи 1</i>	29
<i>Решение задачи 2</i>	32
<i>Решение задачи 3</i>	36
<i>Решение задачи 4</i>	40
<i>Решение задачи 5</i>	45
Химия и жизнь	51
<i>Решение задачи 1</i>	51
<i>Решение задачи 2</i>	54
<i>Решение задачи 3</i>	59
Физическая химия	65
<i>Решение задачи 1</i>	65
<i>Решение задачи 2</i>	68
<i>Решение задачи 3</i>	71

Неорганическая химия

Решение задачи 1

Тот факт, что все соединения могут быть получены прямым синтезом из простых веществ, практически однозначно указывает на то, что вещества **I-III** – бинарные соединения. Из реакции разложения вещества **Q** также следует, что **III** содержит кислород. Кроме того, между соединениями есть что-то общее. Первое очевидное предположение, что данные вещества – оксиды одного и того же элемента, - оказывается несостоятельным, поскольку условия их получения и возможность взаимодействовать между собой указывает на обратное. Оксиды разных элементов в одной и той же степени окисления также маловероятны. Следовательно, необходимо искать иной признак общности.

Обратим внимание на основные свойства вещества **II**. Поскольку оксиды практически исключены из рассмотрения, единственным подходящим бинарным веществом, образованным элементами малых периодов, является аммиак. Его фосфорный аналог фосфин куда менее основен. Проверим наше предположение.

Аммиак действительно может быть получен при взаимодействии простых веществ в присутствии катализатора, при сгорании он образует два продукта – азот и воду. Внимательный анализ пятого пункта задачи также показывает, что аммиак удовлетворяет решению.

Итак, продолжим рассуждения. Аммиак содержит азот и водород. Один из этих элементов может быть признаком общности с веществами **I** и **III**. Если этот элемент – азот, то соединение **III** должно быть оксидом азота, что не удовлетворяет условию для любого из известных оксидов. Предположим, что общий элемент – водород. Тогда **III** – вода. Она действительно легко образуется из простых веществ и не реагирует с кислородом, хотя известна реакция её образования из пероксида водорода. Кроме того, вода с точки зрения теории Бренстеда-Лоури является амфотерным соединением, так как может быть и донором, и акцептором протона.

Учитывая логику нумерации и принимая во внимание оставшийся текст задачи, несложно заключить, что **I** – метан.

Итак, **I** – CH_4 , **II** – NH_3 , **III** – H_2O .

При взаимодействии метана с избытком кислорода образуется углекислый газ и вода:

O

Уменьшение содержания кислорода в реакционной смеси приводит к появлению продуктов неполного окисления углерода: угарного газа и сажи. Таким образом, возможные продукты – это H_2O , CO_2 , CO и C .

3 и 4. После установления формулы **III** нетрудно предположить, что **Q** – пероксид водорода H_2O_2 . Условию задачи также удовлетворяют менее стабильные H_2O_3 и H_2O_4 .

Взаимодействием аммиака и метана в присутствии кислорода на родиевом катализаторе получают циановодород:

Реакция 1)

A – HCN .

В отсутствие кислорода побочным продуктом реакции является водород:

Реакция 2)

W – H_2 .

Обратимое взаимодействие воды и аммиака сопровождается образованием гидрата аммиака:

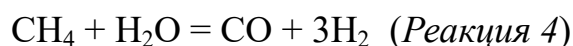
Реакция 3)

Менее корректным, но допустимым вариантом является запись гидроксида аммония в качестве продукта:



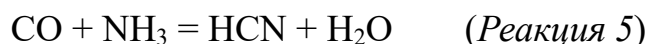
T – $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Взаимодействием воды с метаном получают водород и угарный газ. Незнакомым с этой реакцией может помочь указание стехиометрии продуктов:



N – CO .

CO, как следует из текста задачи, в присутствии катализатора способен реагировать с аммиаком с образованием циановодорода и воды:



Кислотно-основное взаимодействие циановодорода и аммиака приводит к образованию цианида аммония **G** (NH_4CN):

Реакция б)

5. При взаимодействии аммиака с кислородом в отсутствие катализатора образуется азот и вода:

О

В присутствии катализатора (например, платины) продуктом окисления является NO:

О

Система оценивания:

Формулы соединений I-III – по 3 балла	баллов
Формулы четырёх возможных продуктов – по 0.5 баллу	2 балла
Формулы соединений Q, A, T, N, W и G – по 1 баллу	6 балла
Уравнения <i>Реакций 1-6</i> – по 1 баллу	6 баллов
Уравнения реакций сгорания аммиака по 1 баллу	2 балла
ИТОГО 25 баллов	

Решение задачи 2

Пусть вначале был водный раствор массой 100 г, содержащий 2.11 г вещества **I**. Сутки соответствуют протеканию $k = 24 \cdot 60 \text{ мин} / 425 \text{ мин} = 3.39$ периодов полураспада, следовательно исходного вещества останется $m(\text{I}) = 2.11 / (2^{3.39}) \approx 0.20$ г, значит израсходовалось $\Delta m = 2.11 - 0.20 = 1.91$ г вещества **I**. По условию масса продукта составляет $1/4.225$ от массы израсходованного **I**, следовательно образовалось $m(\text{IV}) = 1.91 / 4.225 = 0.452$ г продукта разложения. Массы веществ, для которых рассчитываем содержание более чем в 200 раз меньше массы раствора, поэтому изменением массы раствора из-за выделения газа или осадка можно пренебречь. Массовые доли веществ:

=

0

.

0

0

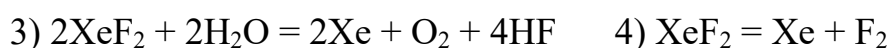
По условию разложение **I** в воде приводит к появлению единственного продукта, растворяющегося в воде. Вещества **I-III** имеют одинаковый качественный состав, поскольку образуются при взаимодействии простых веществ, поэтому предположим, что их разложение водой приводит к одним и тем же продуктам. В условии сказано, что разложение водой **II** и **III** не приводит к появлению новых веществ в растворе HF, содержащем воду. Даже если допустить что происходит их превращение в **I**, должны образовываться ещё какие-то продукты, иначе непонятна роль воды. Перспективным выглядит предположение что одним из продуктов «гидролиза» является HF. Если вещества получены из простых веществ, значит они скорее всего бинарные и одним из элементов в их составе будет фтор, обратимся в рамках этого предположения к информации о составе **I**:

$\text{ЭF}_n \rightarrow n\text{HF}$, значит соотношение масс при гидролизе 1 моль вещества **I**:
 $M(\text{Э}) + 19 \cdot n = 4.225 \cdot 20 \cdot n$.

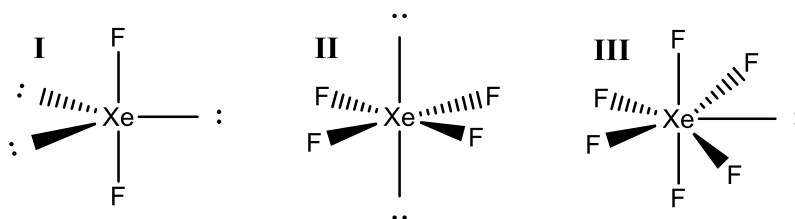
$M(\text{Э}) = 65.5 \cdot n$, при $n = 2$ подходит Xe. Соединения цинка(+1), платины(+3) и дубния (+4) не подходят по степени окисления и нелетучести продуктов восстановления.

и **III** = XeF_6 – продукты более глубокого фторирования ксенона, разложение последних водой, растворенной во фтороводороде, приводит к выделению устойчивых ксенона, кислорода и фтороводорода. Термолиз XeF_2 приводит к его диссоциации либо диспропорционированию.

HF



Структурные формулы веществ:



I – линейная, **II**-плоский квадрат, **III** – искажённый октаэдр.

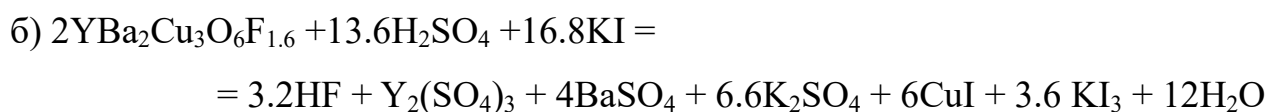
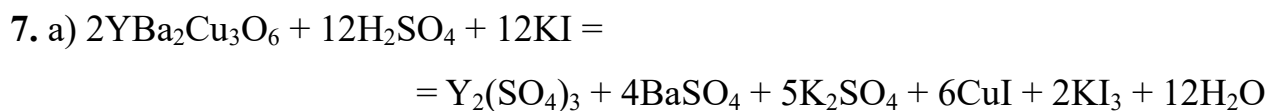
Известным учёным, впервые предсказавшим возможность существования соединений ксенона со фтором, исходя из значений потенциала ионизации ксенона и сродства к электрону атома фтора был **Лайнус Полинг**. Его более удачливым последователем был **Нил Бартлетт**. Как оказалось, простые вещества не нужно было нагревать – достаточно было облучения светом, чтобы инициировать диссоциацию молекул фтора. В настоящее время синтез проводят в слабом электрическом разряде, рециркулируя непрореагировавшие вещества через реактор. Авторитет Полинга был настолько высок, что к синтезу предсказанных им соединений ксенона другие ученые не возвращались 30 лет.

Обозначим степень окисления меди a , запишем условие электронейтральности формульной единицы для вещества **X**: $+3(Y^{3+}) + 2 \cdot (+2)(Ba^{2+}) + 3 \cdot a(Cu^{a+}) + 6 \cdot (-2)(O^{2-}) = 0$, откуда $a = +5/3 \approx \underline{\underline{1.67}}$.

Изучим внимательно катионный состав: на позиции А в структуре перовскита будут атомы Y и Ba, которых суммарно 3 шт на 1 формульную единицу, точно также получается что на позиции В три атома меди, т.е. формульная единица бездефицитного перовскита с таким же катионным составом отвечала бы формуле $A_3B_3O_9 = \langle YBa_2Cu_3O_9 \rangle$, таким образом дефицит анионов составляет $9-6 = \underline{\underline{3}}$ атома кислорода на формульную единицу.

По описанию процесса с участием XeF_2 , он отщепляет фтор, который занимает часть вакантных позиций в анионной подрешётке, следовательно, F_d . Определим d , записав уравнение электронейтральности Y: $+3(Y^{3+}) + 2 \cdot (+2)(Ba^{2+}) + 3 \cdot (+2.2)(Cu^{2.2+}) + 6 \cdot (-2)(O^{2-}) + d \cdot (-1)(F^-) = 0$, $d = 1.6$. Теперь запишем уравнение взаимодействия **X** с XeF_2 :

Xe, число вакансий анионов в Y составит $3 - 1.6 = \underline{\underline{1.4}}$.



Группа исследователей, разработавшая метод синтеза фторопроизводных сверхпроводящих купратов, поверила в возможность улучшения характери-

стик образцов с использованием фторида ксенона в тот момент, когда исчерпала другие возможности введения фтора*. На пути использования этого агрессивного реагента было много трудностей, но упорство исследователей оказалось сильнее.

*Успехи Химии. 71 (5), 2002. стр. 442-460.

Система оценивания:

По 1 баллу за верную концентрацию каждого из веществ	2 балла
Вещество I – 2 балла Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу	7 баллов
Структуры I,II,III по 2 балла	баллов
фамилии учёных (Полинг, Бартлетт) по 0.5 балла	балл
Степень окисления меди в X - 1 балл Дефицит кислорода в X - 1 балл	2 балла
Уравнение синтеза Y – 1 балл дефицит анионов в Y – 1 балл	2 балла
Уравнения реакций a и б по 2 балла Цвет осадка – 1 балл	баллов
ИТОГО: 25 баллов	

Решение задачи 3

В условии указано, что во всех случаях при разложении образуется вещество **H**, утверждение, что все вещества могут быть получены из водных растворов, позволяет предположить, что это вещество – вода. Также указано, что при разложении 3-х веществ образуется одно и тоже нерастворимое вещество **G**. Хотя не указано, что потеря массы во всех случаях связана с потерей воды, разумно предположить, что часть соединений разлагается с потерей только молекул воды. В этом случае можно оценить молярную массу в расчёте на одну молекулу воды, причём это не должно быть верным для всех соединений:

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{100}{\omega/M(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{1800}{\omega}$$

	A	B	C	D	E	F
Потеря массы, %	3.65	6.52	8.95	14.67	28.21	50.87
M_1 , г/моль	493.15	276.07	201.12	122.70	63.81	35.38

Кроме этого, результаты анализа металла позволяют определить молярную массу вещества в расчёте на один атом металла **M**:

$$M = \frac{m}{\nu} = \frac{m}{c \cdot V} = \frac{0.100 \cdot 1000}{c(\text{ммоль}) \cdot 25 \cdot 10^{-3}} = \frac{4000}{c}$$

	A	B	C	D	E	F
$c(\mathbf{M})$, ммоль/л	28.4	36.2	29.8	27.9	23.5	13.5
M_2 , г/моль	140.85	110.50	134.23	143.37	170.21	296.30

Сопоставление данных из полученных таблиц позволит нам определить соотношение атомов **M** и молекул воды в ряде соединений. Для этого найдём отношение полученных молярных масс M_1/M_2 :

	A	B	C	D	E	F
M_1/M_2	3.50	2.50	1.50	0.86	0.37	0.12

Видно, что для соединений **A**, **B** и **C** отношение масс полуцелое, это говорит о том, что в данных соединениях число атомов металла **M** и молекул воды относятся как 7:2, 5:2 и 3:2, соответственно. Т.е. молярные массы этих соединений должны быть удвоены и составляют $M(\mathbf{A}) = 986.3$, $M(\mathbf{B}) = 552.1$, $M(\mathbf{C}) = 402.2$.

Для оставшихся соединений найдём отношение M_2/M_1 . В этом целых и полуцелых чисел не наблюдается, тем не менее, при умножении полученного результата на 3 вывод становится очевидным:

	D	E	F
M_1/M_2	1.17	2.67	8.37
$3 \cdot M_1/M_2$	3.51	8.00	25.12

Видно, что для соединений **D** и **E** соединениях число молекул воды и атомов металла **M** относятся как 3:3.5, 3:8, соответственно. Т.е. молярные массы этих соединений должны быть $M(\mathbf{D}) = 430.1$, $M(\mathbf{E}) = 510.6$.

Для соединения **F** не удаётся подобрать разумного соотношения **M** к H_2O по потере массы, вероятно, кроме воды при разложении этого вещества образуется что-то ещё.

Таким образом для соединений **A** – **E** мы определили соотношение **M** : H_2O и предполагаемые молярные массы:

	A	B	C	D	E
M , г/моль	986.3	552.1	402.2	430.1 или 860.2	510.6
M : H_2O	7 : 2	5 : 2	3 : 2	3 : 3.5 или 6 : 7	3 : 8

Благодаря результатам анализа веществ мы можем определить количество вещества **M** в 100г исходного вещества, а по потере массы легко определяется масса твёрдого остатка после разложения 100 г вещества. При этом количество металла **M** не изменяется, а значит можно вычислить молярную массу твёрдого остатка (M_3 , г/моль) в расчёте на 1 атом **M**:

	A	B	C	D	E	F
100 – потеря массы	96.35	93.48	91.05	85.33	71.79	49.13
$\nu(\mathbf{M})$ в 100г	0.7100	0.9050	0.7450	0.6975	0.5875	0.3375
M_3 , г/моль	135.7	103.3	122.2	122.3	122.2	145.6

Видно, что в случае соединений **B**, **C** и **D** рассчитанные массы близки, т.е. при разложении этих соединений образуется вещество **G**. Отметим, что на формульную единицу этого вещества скорее всего приходится 3 катиона металла, что следует из соотношения катионов металла и молекул воды, а его молярная масса $M(\mathbf{G}) \approx 366.6$ г/моль. Наличие 3-х катионов металла вероятнее всего связано с присутствием 3-х зарядного аниона. Окраска соединений пурпурная, розовая, фиолетовая свидетельствует о том, что **M** – переходный металл, для которых распространена степень окисления +2 и тогда на формульную единицу должно приходиться два 3-х зарядных катиона.

Молярные массы 3d металлов меняются от 48 г/моль для титана до 63.5 г/моль для меди, таким образом масса 3-х зарядного аниона должна быть от 88 г/моль до 111 г/моль.

В данном интервале находится фосфат-ион ($M \approx 95$ г/моль), которому по массе соответствуют $(366 - 95 \cdot 2)/3 \approx 59$ г/моль) кобальт и никель. Судя по окраске соединений **M** – кобальт, $\mathbf{G} = \text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$.

Для определения состава соединений **A** – **E** можно их представить в виде $n\text{CoO} \cdot y\text{P}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, причём n и x ранее были рассчитаны. А y можно вычислить по формуле:

$$y = (M - 74.9x - 18.0n)/141.9$$

Соединения **A**, **B**, **C** имеют в своём составе 2 типа анионов, что может достигаться как за счёт протонирования фосфат-аниона, так и за счёт вхождения гидроксид-иона:

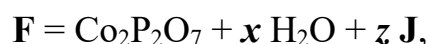
	<i>n</i>	<i>y</i>	<i>x</i>	<i>nCoO·yP₂O₅·xH₂O</i>	Состав
A	7	3	2	7CoO·3P₂O₅·2H₂O	Co ₇ (PO ₄) ₂ (HPO ₄) ₄
B	5	1	2	5CoO·P₂O₅·2H₂O	Co ₅ (PO ₄) ₂ (OH) ₄
C	3	1	2	3CoO·P₂O₅·2H₂O	Co ₃ (HPO ₄) ₂ (OH) ₂
D	3	1	3.5	3CoO·P₂O₅·3.5H₂O	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·3.5H ₂ O
E	3	1	8	3CoO·P₂O₅·8H₂O	Co ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O

В состав соединения **F** входят Co, H, P и O. При его разложении вероятнее всего образуется соединение или смесь, состав которого (которой) может быть представлен в виде *nCoO·yP₂O₅*, а его молярная масса равна $145.6 \cdot n$. Тогда *y* можно выразить в виде:

$$y = \frac{145.6 - 74.9}{141.9} n \approx 0.5n$$

Таким образом, при разложении **F** образуется $2\text{CoO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 = \text{Co}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и это сопровождается значительной потерей массы, связанной не только с водой.

Запишем уравнение разложения в виде:



где **J** – газообразное в условиях реакции разложения вещество. Это вещество может содержать P, H и O. Наиболее подходящим вариантом является фосфин, тогда $x = 13$, а $z = 2$.

К этому же выводу можно прийти, на основании расчёта перебирая значения *x* и *z*. Согласно уравнению реакции $M(\mathbf{F}) \approx 592.6 \text{ г/моль}$ (т.к. согласно уравнению реакции в формульную единицу должны входить 2 атома кобальта). Тогда на *x* молекул воды и *z* молекул **J** приходится примерно 301.5 г/моль .

Максимальное число молекул воды, которое укладывается в эту массу 16, тогда на **J** остаётся только $301.5 - 16 \cdot 16 = 13.5 \text{ г/моль}$. Рассмотрим другие возможные значения *x* и соответствующие им наборы *z* и $M(\mathbf{J})$:

		<i>M</i> (J)	
<i>n</i> \ <i>z</i>	<i>z</i>	1	2
15		31.5	15.7
14		49.5	24.7
13		67.5	33.7

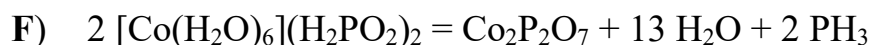
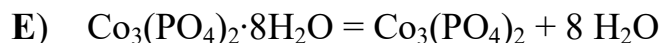
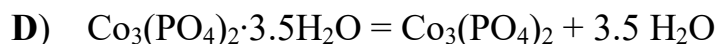
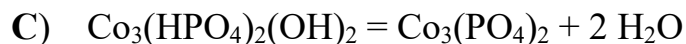
$x = 13$ и $z = 2$ соответствует $M(\mathbf{J}) \approx \mathbf{33.7}$, что близко к молярной массе фосфина.

Тогда состав **J** может быть представлен в виде $\text{Co}_2\text{P}_4\text{O}_{20}\text{H}_{32}$ или

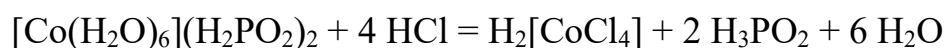
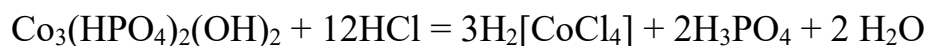
C

степень окисления фосфора в соединении **F** равна $(+5 - 3)/2 = +1$, а значит со-
~~единение **F** является фосфоритом~~ **F** ~~является фосфоритом~~ разложится по уравнению: $(\text{H}_2\text{PO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

O



При взаимодействии с соляной кислотой образуются кислоты фосфора и хлоридный комплекс кобальта:



Система оценивания:

1.	Вещества A – E, G и H по 2 балла из них определение числа атомов металла на формульную единицу (A - E, G) – 0.5 балла, вычисление молярной массы – 0.5 балла Вещество F – 3 балла, из них брутто состав F – 2 балла	17 баллов
2.	Уравнения реакций разложения A – E по 1 баллу уравнение реакции разложения F – 2 балла	7 баллов
3.	Любое уравнение реакции (если верных реакций несколько оценивается только одна)	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 4

Рассчитаем значение эбулиоскопической константы сероуглерода:

$$K_э = \frac{R \cdot (T_{\text{кип}}^\circ)^2 \cdot M(\text{CS}_2)}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}^\circ} = \frac{8,314 \cdot (46,20 + 273,15)^2 \cdot 76}{1000 \cdot 27,51} = 2,342 \frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}}$$

Сначала определим молярные массы **Y** и **B**. Для этого нужно воспользо-
 ваться растворами $\text{CS}_2 + 22 \text{ г B}$ и $\text{CS}_2 + 22 \text{ г B} + 6,4 \text{ г Y}$. Рассчитаем моляль-
 ную концентрацию **B** в первом растворе:

$$C_m(\mathbf{B}) = \frac{\Delta T_{\text{исп}}}{K_3} = \frac{1,03}{2,342} = 0,4398 \frac{\text{моль}}{\text{кг р - ля}}$$

Отсюда получаем $n(\mathbf{B}) = 0,4398 \cdot 0,228 = 0,10$ моль и $M(\mathbf{B}) = 22/0,1 = 220$ г/моль. Теперь рассчитаем молярную концентрацию \mathbf{Y} во втором растворе:

$$\begin{aligned} C_m(\mathbf{B}) + C_m(\mathbf{Y}) &= \frac{\Delta T_{\text{исп}}}{K_3} = \frac{3,08}{2,342} = 0,5482 \frac{\text{моль}}{\text{кг р - ля}} \Rightarrow C_m(\mathbf{Y}) \\ &= 0,1084 \frac{\text{моль}}{\text{кг р - ля}} \end{aligned}$$

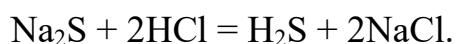
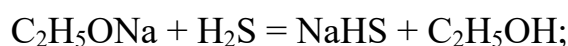
Получаем $n(\mathbf{Y}) = 0,1084 \cdot 0,228 = 0,025$ моль г/моль.

Учитывая, что вещество \mathbf{Y} желтого цвета, логичным вариантом является . Предположим, что \mathbf{X} также является простым веществом, тогда \mathbf{B} является бинарным соединением. Представив формулу \mathbf{B} как $X_n S_m$ получим выражение для $M(\mathbf{X}) = (220 - 32m)/n$. Осуществим перебор и занесем его в таблицу:

n	1	2	3	4
m	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4	1, 2, 3, 4
Элемент в \mathbf{X}	-	-	-	-; -; P; Na

Единственным разумным вариантом (и подходящим под цвет \mathbf{X}) является (белый фосфор), поэтому однозначно $\mathbf{X} = \mathbf{P}_4$. Тогда $\mathbf{B} = \mathbf{P}_4\mathbf{S}_3$. Поскольку $\mathbf{P}_4\mathbf{S}_3$ реагирует с серой (S) как 1:2 (по молям), то $\mathbf{M} = \mathbf{P}_4\mathbf{S}_5$, эта реакция катализируется освещением и добавлением небольшого количества иода.

Поскольку \mathbf{A} не содержит натрия, а \mathbf{L} является натриевой солью, то \mathbf{J} содержит натрий. Становится ясно, что $\mathbf{J} = \mathbf{Na}_2\mathbf{S}$, так как его получают при взаимодействии серы с $\mathbf{Z} = \mathbf{Na}$. Для получения \mathbf{I} натрий сначала растворяют в этиловом спирте, а затем насыщают сероводородом. В таком растворе теоретически может образоваться $\mathbf{Na}_2\mathbf{S}$, но в избытке сероводорода он все равно перейдет в \mathbf{NaHS} . Запишем уравнения реакций:



Так как **C** содержит 11 атомов, то $C = P_4S_7$. Судя по всему $A = P_4S_{10}$ и содержит фосфор в высшей степени окисления, так как получается при взаимодействии с серой в жестких условиях. Тогда соли **L**, **K**, **H**, **G** – различные тиофосфаты и на роль этих солей подходят Na_3PS_4 , Na_3POS_3 , $Na_3PO_2S_2$, Na_3PO_3S . Так как реакция **A** с **D** является окислительно-восстановительной, то **D** – результате чего образуется $F = PSCl_3$ и $E = P_4S_9$. Далее, $PSCl_3$ подвергают гидролизу с образованием $G = Na_3PO_3S \cdot 12H_2O$, которое затем превращают в **H** = получить $n(P) = 4 \cdot 2.98 / 444 = 0,0268$ моль фосфатов, значит $n(L) + n(K) = 0,0268$ моль, при этом $m(L) = 5,5$ г, $m(K) = 5,0$ г. Заметим, что средняя молярная масса этой смеси равна $10,5 / 0,0268 = 392$ г/моль, из которых вода составляет $0,4362 \cdot 392 = 171$ г/моль, что соответствует 9,5 молекулам воды. Значит состав смеси можно представить, как $Na_3PO_{0,5}S_{3,5} \cdot 9,5H_2O$ или грешности исходных данных истинное значение может немного отличаться). Молярная масса фрагмента Na_3POS_3 равна 212 г/моль. Заметим, что

Система оценивания:

1.	Расчет K , – 1 балл. Расчет молярных масс B и Y по 2 балла. Формулы веществ X , Y , B , M – по 1 баллу.	баллов
2.	Формулы веществ Z , I , J по 1 баллу, уравнения реакций по 1 баллу	баллов
3.	Формулы веществ A , C - G , K , L , H – по 1 баллу	9 баллов
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5

У дымит на воздухе, из чего можно предположить, что он является легкогидролизующимся хлоридом какого-то элемента, обозначим его молярную массу за x . При гидролизе и последующем прокаливании хлорид переходит в оксид, предположительно без изменения степени окисления. Составим пропорцию:

=

n $Y - TiCl_4, A - TiO_2$.

Далее найдем состав $RHal$, запишем в таблицу молекулярные массы соединений на 1 атом различных галогенов за вычетом их массы:

	F	Cl	Br	I
Масса	8.0	15.0	33.8	53.7

n

15 соответствует радикалу $-CH_3$, следовательно $RHal - это CH_3Cl$.

x Теперь запишем общее уравнение реакции простого вещества B с $MeCl$:



n Продукты диспропорционирования, вероятно, отличаются числом атомов хлора и метильных групп, при этом формальная валентность B не обязательно меняется в ходе процесса. Найдем соотношение атомов Na и C в F :

ч
$$\frac{13.4}{23} : \frac{7.0}{12} = 0.5826 : 0.5833 = 1 : 1$$

F можно представить в виде формулы $NaMeV_aCl_b$, на V_aCl_b приходится 133.64.

\varnothing Рассмотрим возможную молярную массу B в зависимости от количества атомов хлора:

n	1	2	3	4
p М, г/моль	98.14	62.64	27.14	-8.36
$и$ варианты	?	-	Al	-

n Наиболее подходящий вариант – Al (B), значит $F - Na[AlMeCl_3]$. Количество атомов хлора больше, чем метильных групп, соответственно в E ситуация обратная; кроме того, суммарно число метильных групп в D и E должно совпадать с числом атомов хлора. $D - AlMeCl_2, E - AlMe_2Cl, C - Al_2Me_3Cl_3$, что намекает на димерное строение D и E (засчитываются как мономерные, так и димерные формулы). Восстановление $AlMe_2Cl$ натрием дает целевой

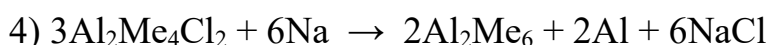
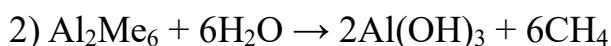
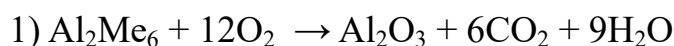
е

т

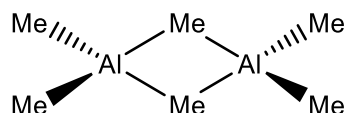
продукт **X** – AlMe_3 или Al_2Me_6 (другие продукты маловероятны).

Вещество **X** также может быть получено взаимодействием алюминия с **Z**, вероятно путем передачи метильных групп. Низкое содержание углерода говорит о присутствии тяжелых элементов, на одну метильную группу приходится 100.4 г/моль (без метильной группы). Удваивая полученное значение, получаем 200.8, что близко к молярной массе ртути – 200.6, значит **Z** - HgMe_2 , который в следствии низкой полярности (линейное строение) легко проходит через гемато - энцефалитический барьер.

A	B	C	D	E
TiO_2	Al	$\text{Al}_2\text{Me}_3\text{Cl}_3$	$\text{Al}_2\text{Me}_2\text{Cl}_4$	$\text{Al}_2\text{Me}_4\text{Cl}_2$
F	X	Y	Z	
$\text{Na}[\text{AlMeCl}_3]$	Al_2Me_6	TiCl_4	HgMe_2	



и Al_2Cl_6 имеют в газовой фазе димерное строение, с двумя мостиковыми лигандами, КЧ алюминия равно 4.



При низкой температуре вращение и обмен метильных групп затруднен, поэтому в спектре ЯМР можно увидеть два сигнала – от мостиковых и концевых групп. При повышении температуры происходит быстрый обмен между этими группами, в результате чего два сигнала схлопываются в один.

В качестве объяснения числа сигналов при высоких температурах принимается и разложение димера до мономера, в котором метильные группы эквивалентны.

4. Аддукт метиламина с триметилалюминием имеет состав

A

I

$\cdot\text{NH}_2\text{Me}$. Газ, выделяющийся при нагревании, может быть метаном (метильные группы от Al и атомы водорода азота¹⁷), при этом полученные соединения имеют очень высокую плотность по водороду (100-260), что согласуется с их

кластерных строением. Пересчитаем данные из условия в количества моль веществ:

$$\frac{m}{M(\text{аддукт})} = \frac{1}{103} = 0.00971 \text{ моль} - \text{изначально аддукта}$$

$$\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101325 \cdot 270 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 343} = 0.00959 - \text{нагревание до } 70^{\circ}\text{C}$$

$$\frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{101325 \cdot 390 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 488} = 0.00974 - \text{нагревание до } 215^{\circ}$$

Как видно из приведенных расчетов, на 1 молекулу аддукта с небольшой погрешностью при каждом последовательном повышении температуры выделяется 1 молекула газа, предположительно метана. Тогда вещества **S** и **T** можно описать как $(\text{AlMe}_2\text{NHMe})_x$ и $(\text{AlMeNMe})_y$. Молекулярные массы фрагментов равны 87 и 71 соответственно. Определим число фрагментов:

Система оценивания:

1	Формула X – 2 балла Формулы Y, Z, A - F – по 1.5 балла	баллов
2	Уравнения реакций 1 – 4 – по 1 баллу	4 балла
3	Строение X – 1 балл Объяснение числа сигналов при разных температурах – по 1 баллу	балла
4	Формулы веществ S и T – по 2 балла	4 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 6

X кристаллизуется в тетрагональной сингонии, в элементарной ячейке которой присутствует 1 или 2 атома металла. Посчитаем, какая молекулярная масса приходится на ячейку:

$$M = \rho \cdot V \cdot N_A = 15.51 \cdot 392.5 \cdot 392.5 \cdot 323.8 \cdot 10^{-30} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 466.3 \text{ г/моль}$$

Очевидно, что для одного атома это слишком много, значит на одну элементарную ячейку приходится 2 атома **X**, молекулярная масса которого при-

мерно равна 233. К этому значению близки молекулярные массы тория и протактиния, хотя и другие соседние элементы имеют соответствующий изотоп. Важно помнить, что значение 233 относится к изотопу, получаемому в ходе ядерного синтеза, а не к средней молекулярной массе элемента. Элементы **X**, **Y** и **Z** являются соседями в таблице Менделеева, кроме того, в условии присутствует информация о протекающих ядерных превращениях при облучении **Y** нейтронами, через 3 стадии приводящих к **Z**. На первой стадии идет облучение нейтронами, далее превращение в промежуточный продукт **X** и затем в конечный – **Z**. Также из условия можно заключить, что **Y** и **Z** являются элементами, производимыми в промышленных масштабах, что приводит к мысли о присутствии урана среди них. К этому располагает и близость молекулярной массы урана к 233. Молекулярная масса **Y** до облучения нейтронами составляет 232, что совпадает с молекулярной массой наиболее распространенного изотопа тория. Из приведенных фактов можно сделать вывод, что **Y** – ва и присутствует в природе в значительно меньших количествах. Присутствие протактиния в отходах уранового производства связано с естественными радиоактивными рядами урана.

Максимальная степень окисления протактиния совпадает с числом электронов, то есть равна 5. Добавление раствора аммиака приводит к повышению pH и выпадению в осадок гидратированного оксида **X**, то есть **A** - вание **A** приводит к дегидратации, поэтому **B** – Pa_2O_5 , потеря массы меньше 20%. После соединения **B** можно сразу перейти к **D**, метод получения которого из **B** является хлорированием в достаточно жестких условиях, из чего можно предположить, что **D** – PaCl_5 . Хлорид протактиния хорошо согласуется с конечным продуктом реакции оксида с тионилхлоридом. Промежуточный продукт **C** является причиной хорошей растворимости соединений протактиния в тионилхлориде, а поскольку при нагревании получается PaCl_5 , то можно предположить, что **C** является аддуктом SOCl_2 и PaCl_5 , постепенно пере-

ходящего в чистый хлорид при нагревании. Соотношение можно примерно определить из теоретического содержания серы – $2 \cdot 2 = 4\%$.

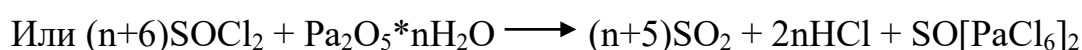
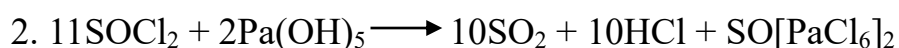
$$\frac{32}{0.04} = 800 \approx \text{SOCl}_2 * 2\text{PaCl}_5 - \text{C}$$

Если учесть ионное строение **C**, то формулу можно записать как

Раствор **PaCl₅** в **SOCl₂** был использован для получения комплексов **E₁** и с необычным катионом, содержащим углерод. Нетрудно предположить, что при соотношении 1 к 1 образуется **Kat[PaCl₆]**, из чего можно оценить число атомов углерода в катионе, а также его молекулярную массу.

$$M([\text{PaCl}_6]^-) \approx 444; M(\text{E}_1) = \frac{12n}{0.093} = 129n$$

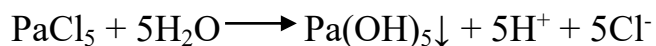
Минимальная необходимая масса достигается при $n=4$, тогда помимо 4 атомов углерода на катион остается около 24 единиц массы. Достаточно высокая стабильность и кристалличность **KatCl** позволяют предположить, что помимо углерода и водорода в катионе присутствуют и другие элементы, имеющие низкую молекулярную массу. Ими могут быть азот, кислород, фтор. Из них только аммониевые соли могут растворяться в воде без разложения, поэтому предположим, что **KatCl** – аммониевая соль, а точнее **NMe₄Cl** (из соотношения азота и углерода). Проверим содержание углерода в полученном комплексе – 9.27%. В расчетах используется 231 изотоп протактиния, поскольку именно он использовался в ходе оригинальном синтезе, аналогичный расчет для 233 изотопа приводит к схожей цифре – 9.23%. Вывод: **KatCl** – **E₂** получается смешиванием реагентов в соотношении 3 к 1, это соотношение скорее всего сохраняется и в продукте, поэтому **E₂ - (NMe₄)₃[PaCl₈]**.



N \longrightarrow

N 3. При растворении **PaCl₅** в воде происходит диссоциация и гидролиз, который идет вплоть до выпадения осадка гидратированного оксида, на что есть

указание в условии – исследование химии протактиния возможно только в кислых растворах из-за сильного гидролиза. Кислотности, возникающей при гидролизе, недостаточно для предотвращения выпадения осадка. Запишем суммарно протекающий процесс:

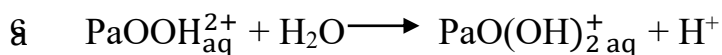


В кислой среде HClO_4 ($\text{pH}=1$) при низких концентрациях протактиния образуются мооядерные растворимые катионы, условно их образование можно изобразить в две стадии:

д →

и и гидролиз по катиону

р →



р При высоких концентрациях протактиния происходит олигомеризация с дальнейшим образованием коллоидных растворов, например:

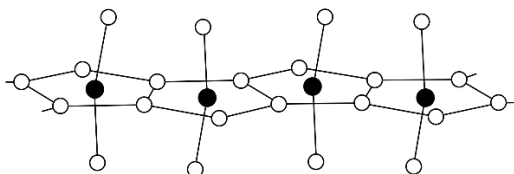


4. Протактиний в PaCl_5 имеет КЧ 7 и цепочечное строение, значит 4 атома хлора являются мостиковыми (принадлежат ячейке наполовину). Возможны два случая: Па связан с двумя соседними звеньями двумя мостиковыми атомами хлора или 3 атомами с одним звеном и одним атомом с другим. В реальности из-за меньших пространственных напряжений и большей симметричности реализуется первый случай:

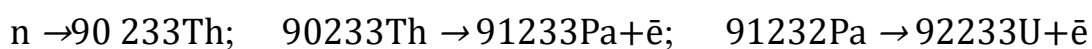
р

а

5Cl_{aq}^-



5. В результате расчета, приведенного в начале решения, была получена молекулярная масса синтезируемого изотопа Pa – 233. На первой стадии торий присоединяет один нейтрон, поэтому исходный изотоп Th – 232. На последней стадии превращения Th в U реализуется β^- -распад:



Система оценивания:

1	Расчет молярной массы X – 1 балл Элементы X, Y, Z – по 1 баллу Формулы веществ (7 штук) – по 2 балла	18 баллов
2	Уравнения реакций (2 штуки) – по 1 баллу	2 балла
3	Верное описание происходящих процессов – по 1 баллу	2 балла
4	Строение PCl_5 – 1.5б	1.5 балла
5	Уравнения реакций (3 штуки) – по 0.5 балла	1.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 7

Синтез фосфина проще всего осуществить, растворяя белый фосфор в щёлочи.

Синтез трифторида фосфора прямым фторированием белого фосфора осуществить нельзя, так как при этом будет протекать взрывообразное окисление до PF_5 . Обычно сначала на фосфор действуют недостатком хлора (о чём можно догадаться по выделению хлорида цинка при проведении этой реакции), а потом вводят в реакцию с фторидами (типа HF , ZnF_2 или AsF_3), производя обмен, возможный за счёт повышенной энергии связи P-F по сравнению с P-Cl .

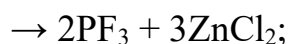
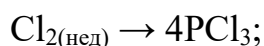
Триметилфосфин обычно получают из ортофосфитов, вводя их в реакцию с метилирующим реактивом Гриньяра в полярном апротонном растворителе (например, эфирах). Также возможно синтезировать его из трихлорида фосфора, как на приведённой в условии схеме.

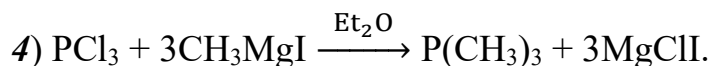
Таким образом, ответы:

условия а	условия b	условия с	вещество А
NaOH , H_2O или $\text{NaOH}_{(\text{p-p})}$	Cl_2 (нед.)	CH_3MgI , Et_2O	PCl_3

Отсутствие указания среды реакции, где это важно штрафуется 0.5 балла.

Уравнения реакций 1 – 4:





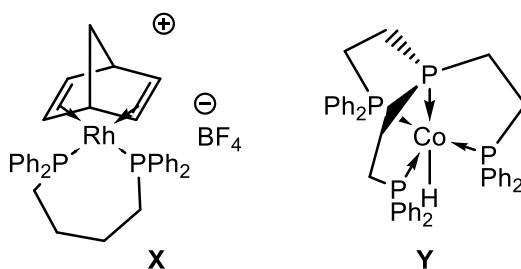
По описанию метода синтеза комплекса **X** можно понять, что одна из координирующихся к иону Rh^+ молекула норборнадиена замещается на молекулу 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана, исходя из чего можно изобразить строение комплекса **X** – $[\text{Rh}(\text{nbd})(\text{dppb})]\text{BF}_4$ (массовое соотношение переводится в мольное при делении соответствующих масс на молярные).

Установим теперь вещество **Y**. Можно рассчитать количества вещества используемых реагентов: CoCl_2 (1 ммоль), NaBH_4 (2 ммоль) и фосфин (1 ммоль).

Установим брутто-формулу комплекса **Y**. Для этого можно рассчитать сумму масс фосфина и кобальта (элемента):

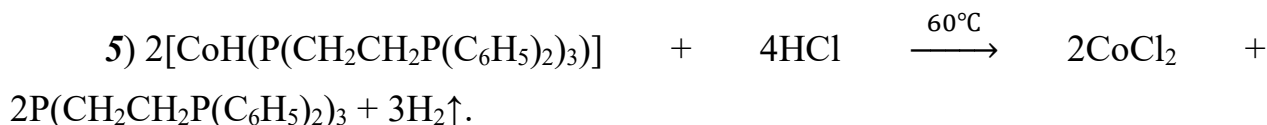
$$m(\text{PR}_3) + m(\text{Co}) = 671 \text{ мг} + \frac{58.93}{129.84} \cdot 130 \text{ мг} = 730 \text{ мг}.$$

Данная масса не учитывает 0.5 молекулы ДМФА, входящей в состав сольвата (масса 0.5 ммоль ДМФА составляет 36.5 мг); добавление приведёт нас практически к массе **Y**. Тогда предполагаема формула **Y** – 4 неподелённых пары – остаётся ещё одна вакантная позиция. Это должно приходиться на группу с очень небольшой массой – с учётом использования став **Y** не входит, только в состав сольвата – поэтому использовать его молекулы для достижения к.ч. не следует). Тогда **Y** – $[\text{CoH}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3)]^*$.



При обработке $[\text{CoH}(\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3)]$ соляной кислотой при нагревании кобальт(I) окисляется до хлорида кобальта(II) и происходит выделение водорода за счёт сопропорционирования H^- и H^+ :

* C. A. Ghilardi, S. Midollini, and L. Sacconi. *Inorg. Chem.* 1975, 14, 8, 1790–1795.



Если определение Y не доведено до конца (предложен состав CoPR_3), то уравнение реакции $\text{Co}(\text{PR}_3) + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CoCl}_2 + \text{H}_2\uparrow + \text{PR}_3$ оценивается полным баллом.

Согласно условию, из хлорида можно получить некий оксид путём последовательного действия раствора щёлочи, а затем подкисленным раствором сульфата железа(II). Скорее всего на первой стадии происходит сначала гидролиз хлорида MCl_k ; сульфат железа(II), судя по всему, выступает в роли восстанавливающего агента, а значит, металл M принимает в оксиде G степень окисления, меньшую, чем $+k$. Исходя из данных соображений можно произвести перебор:

$$\frac{m(\text{MCl}_k)}{m(\text{G})} = \frac{m(\text{MCl}_k)}{m\left(\text{MO}_{\frac{k}{2}-q}\right)} = \frac{1}{0.544} = \frac{M + 35.45k}{M + 16 \cdot \left(\frac{k}{2} - q\right)} = 1.838;$$

$$M + 20.75k = 1.838M - 29.41q.$$

Прямой перебор приводит нас к двухпараметрической функции:

$$M = 24.76k + 35.09q.$$

Гептахлоридов не существует по стерическим причинам, поэтому варианты с $k > 7$ не рассматриваем. По этой причине можно автоматически отбросить $q > 2.5$, так при $q = 3$ в любом случае восстановление будет приводить к металлу или отрицательным степеням окисления металла в оксиде, чего, очевидно, не может быть. Отсюда возможные варианты:

$\frac{q}{k}$	1	2	3	4	5	6
0.5	–	67.07 (–)	91.83 (Zr?)	116.6 (–)	141.4 (–)	166.1 (–)
1	расчёт не имеет смысла		109.4 (–)	134.1 (–)	158.9 (Tb?)	183.7 (W)
1.5	расчёт не имеет смысла			151.7 (Eu?)	176.4 (–)	201.2 (Hg?)
2	расчёт не имеет смысла				194.0 (–)	218.7 (–)
2.5	расчёт не имеет смысла					236.3 (–)

Рассмотрим полученные варианты. Подходят по массе следующие варианты:

→ ZrO; TbCl₅ → Tb₂O₃; WCl₆ → WO₂; EuCl₄ → Eu₂O; HgCl₆ → Hg₂O₃.

Варианты EuCl₄, TbCl₅ и HgCl₆ нереальны, так как для европия (+4 и +1), тербия (+5) и ртути (+6 и +3) не характерны такие степени окисления. Тогда остаются варианты ZrCl₃ → ZrO и WCl₆ → WO₂. По условию о том, что рассматриваемый хлорид является высшим, можно сделать выбор в пользу гексахлорида вольфрама, и хлорид $MCl_k - WCl_6$.

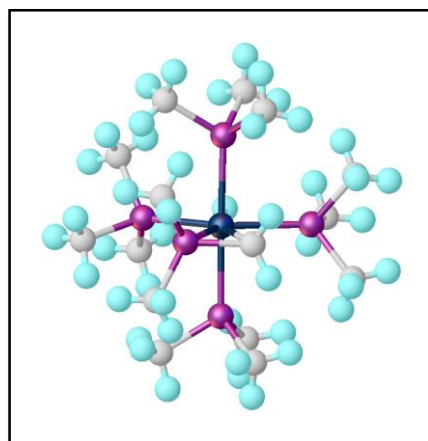
Рассмотрим сначала получение необычного комплекса **В**. Так как исходно взят WCl₆, то к.ч. атома вольфрама в структуре комплекса равно 7. Кажется бы, формула должна быть [W(PMe₃)₇], однако в данном случае не выполняется правило 18 электронов. Для выполнения правила 18 электронов можно предложить формулу [W(PMe₃)₆], однако здесь не совсем ясно, каким образом реализовывать к.ч. центрального атома, равное 7. Рассмотрим следующие данные задачи, касающиеся структуры **В**:

в структуре **В** есть связь W–H;

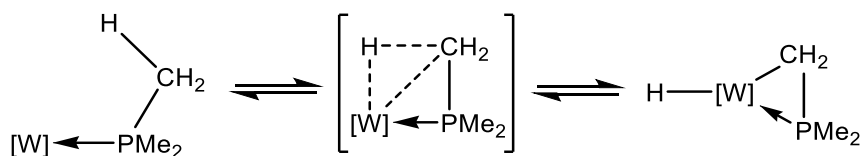
содержится трёхчленный цикл;

для атома вольфрама в нём выполняется правило 18 электронов.

Из задачи также известно, что одна молекула РМe₃ подвергается некой трансформации – видимо, при этом же и образуется трёхчленный цикл в составе **В** и появляется связь W–H. Тогда самое простое, что можно предположить:



Структура комплекса **В**



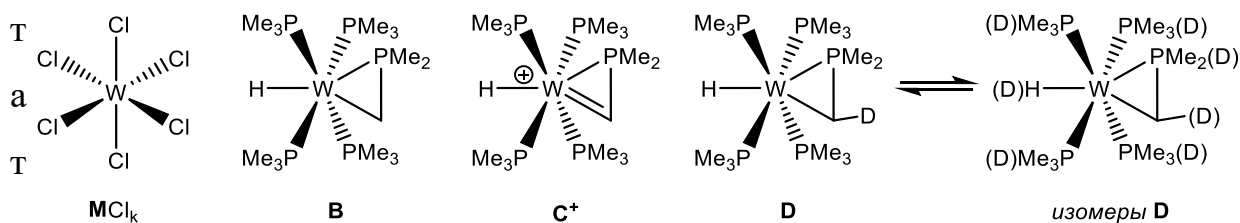
здесь [W] – центральный атом вольфрама с остальными лигандами

Р

s). Такой вариант построения структуры разрешает все противоречия при ной на рисунке справа.

По схеме видно, что действие фенилгалогенидов приводит к отрыву гидрид-иона, при этом по данным спектра ЯМР ^{13}C можно сказать, что разрыва связи $\text{W}-\text{H}$ не произошло (иначе ни один атом углерода не претерпел бы значительного изменения окружения и большого изменения химсдвига сигнала не было бы видно). Значит, отрыв гидрид-иона произошёл от атома углерода. Образование стабилизированного положительного заряда на метильной группе невозможно, так как нет достаточной гиперконъюгации и перекрывания с электронными облаками соседних атомов. Однако стабилизация возможна, если отрыв H^- произошёл от атома углерода в составе цикла, поскольку при этом образуется достаточно устойчивый катион с 16-электронной конфигурацией центрального атома вольфрама (**C**). Его обработка тетрадейтериоалюминатом лития приводит к восстановлению 16-электронного комплекса до 18-электронного, являющегося изотопологом комплекса **B**. Этот комплекс достаточно быстро превращается в равновесную смесь, где дейтериевая метка

с



и

с Рассмотрим другие превращения гексахлорида вольфрама. Гидролиз $\text{E} - \text{Na}_2\text{WO}_4$. Добавление к избытку вольфрамата натрия подкисленного рас-

и

ч

е

с

* V. C. Gibson, C. E. Graimann, P. M. Hare, M. L. H. Green, J. A. Bandy, P. D. Grebenik

and K. Prout. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1985**, Issue 1, pp. 2025 – 2035.

к

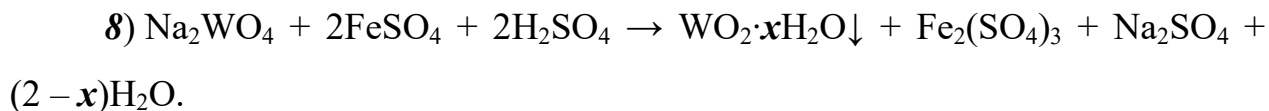
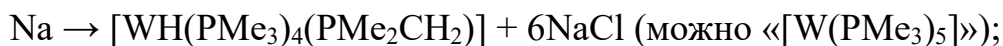
и

† A. Sattler, G. Parkin. *Chem. Comm.*, **2011**, 47, p. 12828 – 12830.

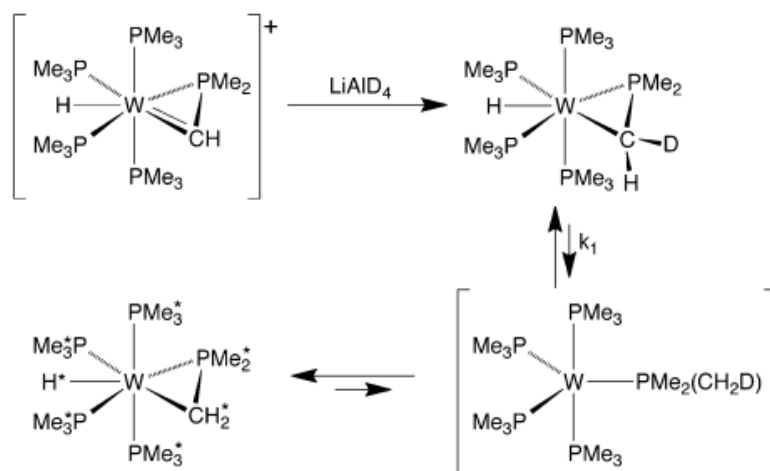
р

твора железа(II) ведёт к выпадению осадка диоксида вольфрама(IV) $F - WO_2$.

Уравнения реакций **6 – 8**:



Возможность распределения дейтериевой метки, изначально введённой в метиленовую группу, говорит о наличии некоторого равновесия, которое уже ранее упоминалось в пункте 3. Подробная причина этого заключается в наличии равновесия между 18- и 16-электронными формами комплекса $[W(PMe_3)_5]$, что приводит к возможности разрыва и образования новых связей C–H и позволяет даже ввести дейтерий напрямую в связь с вольфрамом (правда, как можно показать далее, в равновесной смеси такого изомера будет всего



Оценочно, в равновесной смеси дейтериевая метка будет статистически распределена между всеми положениями. Всего положений в молекуле:

1	+	4·3·3	+	2·3	+	2	=	45
H	+	(PMe ₃) ₄	+	PMe ₂	+	CH ₂	→	всего

Таким образом, вещества **D** в смеси изомеров содержится всего $2/45 = 4.44 \%$.

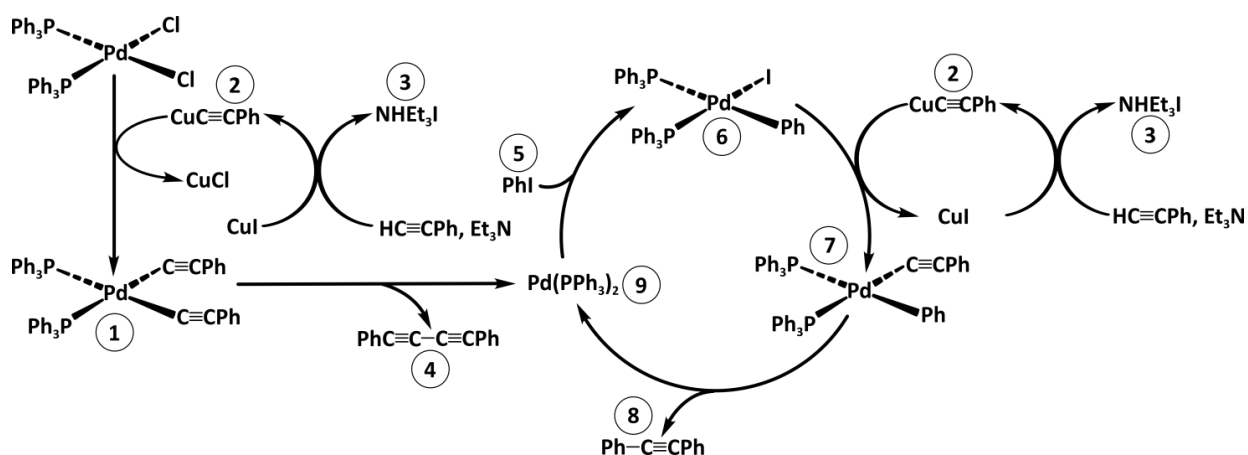
Система оценивания:

1.	Заполнение каждого из условий а – с и вещество А – по 1 баллу Уравнения реакций 1 – 4 – по 1.5 балла	4 балла 6 баллов
2.	Структурные формулы X и Y – по 1.5 балла Уравнение реакции 5	3 балла 1 балл
3.	Структурные формулы MCl_k , B , катиона соли C и D – по 1.5 балла Уравнения реакций 6 – 8 – по 1 баллу <i>При неправильном определении металла M вещества и реакции с участием соединений этого металла не оцениваются</i>	6 баллов 3 балла
4.	Объяснение с использованием равновесия Мольная доля вещества D в равновесной смеси изомеров <i>Ответы без расчёта – 0 баллов</i>	1 балл 1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Органическая химия

Решение задачи 1

Механизм реакции Соногаширы включает дополнительные стадии образования металлоганического реагента $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$ (2) из алкина и CuI , при этом в качестве побочного продукта образуется NHEt_3I (3). Взаимодействие $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$ с исходным комплексом $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ даёт $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$ (1), который далее распадается с образованием интермедиата $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ (9) и побочного продукта $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$ (4). Каталитический цикл начинается с окислительного присоединения PhI (5) к $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$, приводящему к комплексу $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})\text{I}]$ (6). Нуклеофильное замещение иодида фенилацетиленом меди $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$ даёт $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{C}\equiv\text{CPh})]$ (7). Каталитический цикл замыкается восстановительным элиминированием продукта $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ (8) и образованием активного комплекса $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$.

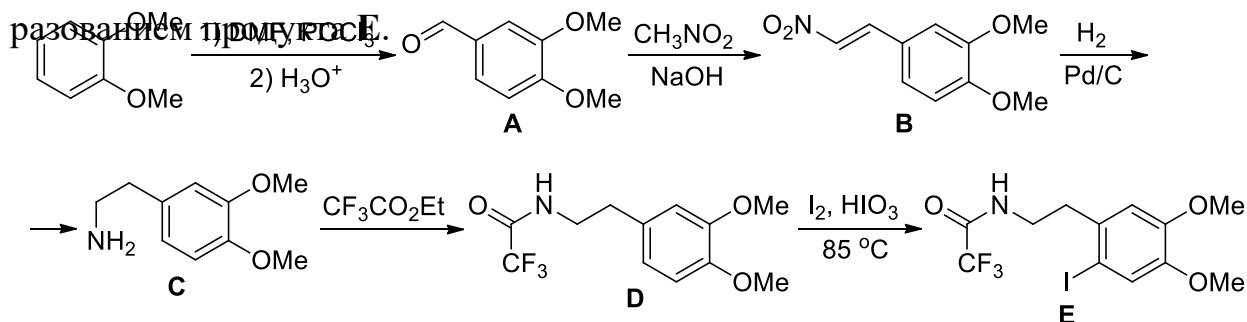


Суммарное уравнение реакции: $\text{PhI} + \text{PhC}\equiv\text{CH} + \text{Et}_3\text{N} \rightarrow \text{PhC}\equiv\text{CPh} + \text{NHEt}_3\text{I}$.

Соединение **A** образуется из вератрола в ходе реакции формилирования по Вильсмайеру-Хааку. Конденсация альдегида **A** с нитрометаном в присутствии щёлочи (реакция Анри) приводит к образованию продукта **B**. Восстановление водородом на палладиевом катализаторе приводит к одновременному гидрированию связи $\text{C}=\text{C}$ и превращению нитрогруппы в аминогруппу, на что указывает массовое содержание углерода в продукте **C**. При действии на амин **C** этилтрифторацетата образуется **N**-замещённый трифторацетамид **D**. Соединение **D** содержит сильные электронодонорные заместители в ароматическом кольце, что делает возможным электрофильное замещение с помощью I_2 и

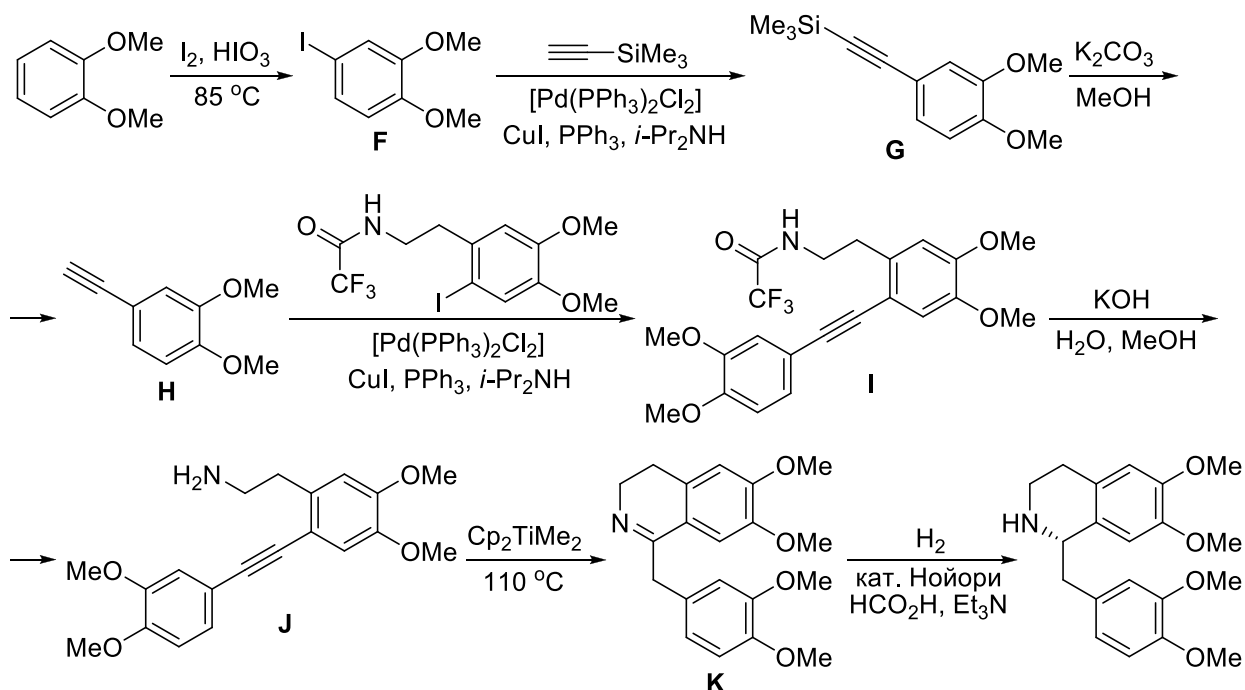
Н

в наиболее активированное свободное положение (*para*- по отношению к одной из метоксигрупп и *ortho*- по отношению к алкильному заместителю) с образованием промежуточного **Е**.

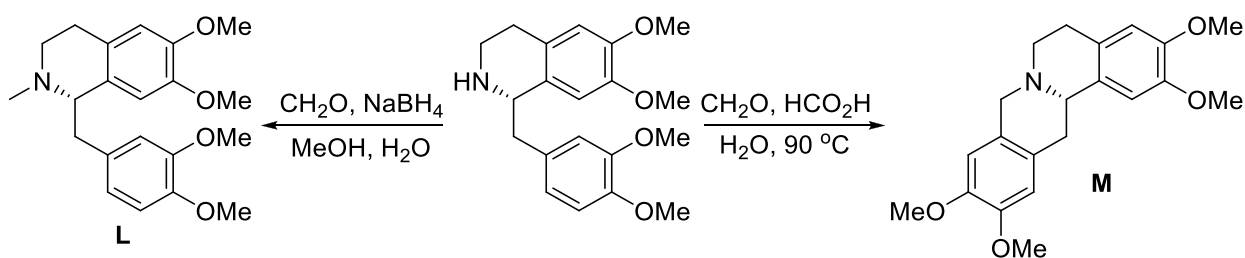


Аналогичная реакция иодирования происходит при образовании **F** из вератрола. Последующее кросс-сочетание Соногаширы с использованием триметилсилилацетиленда даёт соединение **G**. При действии карбоната калия в метаноле снимается защитная триметилсилильная группа, что позволяет образующемуся соединению **H** повторно вступать в реакцию кросс-сочетания с полученным ранее арилиодидом **E**. Таким образом, образуется продукт **I**, имеющий схожую структуру с указанной в условии структурой предшественника лауданозина и ксилопинина. Из **I** в ходе щелочного гидролиза образуется амин **J**. Затем этот продукт подвергается реакции внутримолекулярного гидроаминирования при катализе Cr_2TiMe_2 , образуя циклический имин **K**. Данная реакция весьма неочевидна, однако структуру продукта можно установить исходя из открытой структуры продукта следующей стадии. Действие водорода в присутствии хирального катализатора Нойори представляет собой энантиоселективное гидрирование, приводящее к возникновению асимметрического центра. Значит, в соединении **K** при соответствующем атоме углерода должна находиться двойная связь. Классическое гидрирование по Нойори – это восстановление карбонильной группы, поэтому логично предположить, что в веществе **K** присутствует иминогруппа, обладающая сходными свойствами. Также на такую структуру **K** указывают данные спектроскопии ЯМР нов фрагмента CH_2CH_2 (триплеты при 2.63 и 3.71 м.д. с интенсивностью 2H), сигналы от метоксигрупп (синглеты при 3.74, 3.81, 3.82 и 3.87 м.д. с интенсивностью 3H), сигналы от ароматических протонов (при 6.64, 6.74–6.86 и

6.98 м.д.) и синглет при 3.97 м.д. (2H), который как раз и относится к метиленовой группе в бензильном положении.

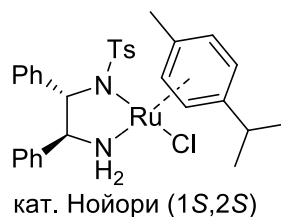


Взаимодействие открытого в условии предшественника с формальдегидом в присутствии борогидрида натрия представляет собой восстановительное аминирование, приводящее к формальному монометилированию атома азота с образованием (S)-лауданозина L. Получение (S)-ксилопинина M идёт по схожей реакции, однако в данном случае вместо $NaBH_4$ используется муравьиная кислота. Исходя из информации о наличии в M дополнительного цикла можно сделать вывод, что происходит образование иминиевой соли, которая затем вступает в реакцию внутримолекулярного электрофильного замещения в ароматическом кольце с замыканием шестичленного цикла. Региоселективность циклизации контролируется электронными и стерическими факторами.



Для получения R-изомеров лауданозина и ксилопинина необходимо использовать энантиомерный (1S,2S)-катализатор Нойори. Таким образом, необхо-

димо поменять конфигурацию двух хиральных центров.



Литература: D. Mujahidin, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 2689–2693.

Система оценивания:

1.	Сопоставление веществ 1–9 в каталитическом цикле – по 0.5 балла Уравнение реакции – 0.5 балла (если указан HI в продуктах – 0 баллов)	4.5 балла 0.5 балла
2.	Структурные формулы веществ А – М – по 1.5 балла	19.5 баллов
3.	Структурная формула катализатора – 0.5 балла	0.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2

1–2. В таблице фактически приведены массы воды и углекислого газа, образующихся при полном сжигании навески смеси X (перхлорат магния поглощает воду с образованием кристаллогидрата). Отсюда можно найти брутто-формулу углеводородов:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 3.18 \text{ г}; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 0.177 \text{ моль}; \quad n(\text{H}) = 0.354 \text{ моль}$$

$$m(\text{CO}_2) = 9.71 \text{ г}; \quad n(\text{CO}_2) = n(\text{C}) = 0.220 \text{ моль}$$

$$n(\text{H}) : n(\text{C}) = 1.6 \rightarrow n(\text{C}) : n(\text{H}) = 5 : 8$$

Итак, эмпирическая формула находящихся в смеси углеводородов – С учётом того, что углеводороды, входящие в смесь, являются легкокипящими, мы вынуждены ограничиться $n = 1$. Отсюда брутто-формула – C_5H_8 . Соединения, имеющие такую формулу, могут иметь до двух двойных связей. Возможность наличия в исходной смеси алкина рассматривать не будем; как будет показано далее, это невозможно в описанных условиях.

При озонлизе из 0.200 г (2.94 ммоль) углеводородов можно получить 0.398 г смеси озонидов (это следует из увеличения массы раствора с исходными углеводородами на 0.198 г). Так как каждый углеводород мог присоединить 0, 1 или 2 молекулы озона, можно записать уравнение, где x – мольная

доля одного из компонентов, k и l – число двойных связей в каждом из компонентов смеси (равны 0, 1 или 2):

$$2.94 \cdot 10^{-3} \cdot ((68 + 48k)x + (68 + 48l)(1 - x)) = 0.398$$

$$0.200 + 0.141kx - 0.141lx + 0.141l = 0.398$$

Из уравнения мы можем получить выражение $kx + l(1 - x) = 1.4$ (с учётом округления). Сразу можно сказать, что $k \neq l$, иначе сумма мольных долей не может быть равна 1. Возможные варианты:

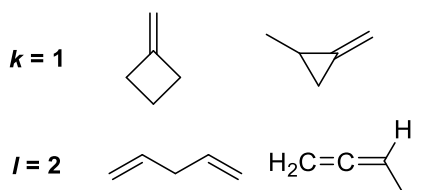
k	l	$x, \%$	$(1 - x), \%$
0	2	30.0	70.0
1	2	60.0	40.0

Обратные случаи k и l приведут к обратным мольным долям и не дадут новых вариантов. Пока однозначного вывода сделать нельзя, вернёмся к полученным результатам позже.

При обработке озонидов щелочным раствором пероксида водорода образуются кетоны, соли карбоновых кислот или карбонат, в зависимости от структуры исходного алкена. При добавлении избытка соляной кислоты карбонат даёт CO_2 – газ без цвета и запаха. Всего газа выделяется

$$n(\text{CO}_2) = \frac{101.3 \text{ кПа} \cdot 0.1013 \text{ л}}{8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 300 \text{ К}} = 4.11 \text{ ммоль.}$$

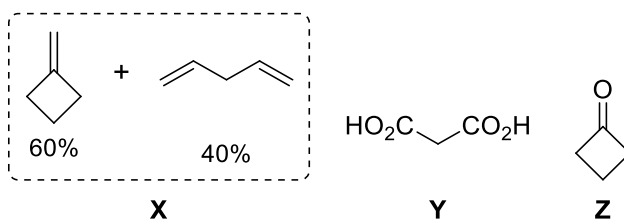
Исходно в образце массой 0.200 г содержится $1.4 \cdot (0.2/68) = 4.12$ ммоль двойных связей. Из равенства этих чисел можно сделать вывод, что все двойные связи в углеводородах смеси **X** являются терминальными, так как именно при озонолизе таких связей образуется CO_2 (или в смеси есть этилаллен). Возможные углеводороды состава C_5H_8 с двойными связями:



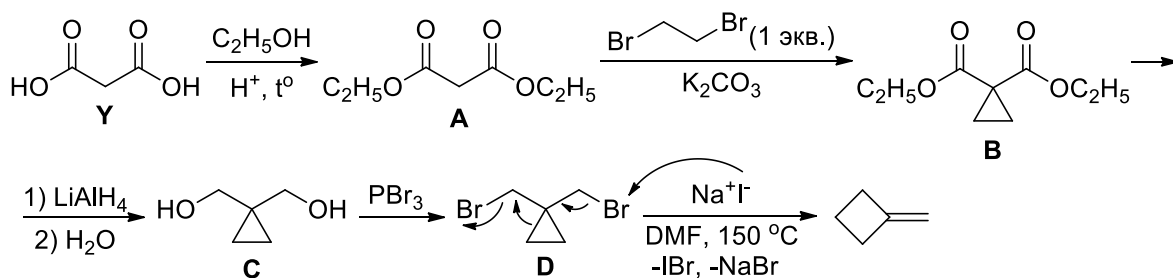
Обе возможных структуры, для которых $l = 2$, в ходе озонолиза с последующей окислительной обработкой не смогут дать кетон. Значит, вариант с $k = 0$ и $l = 2$ не подходит, то есть остаётся только вариант $k = 1$ и $l = 2$. То-

гда $x = 60\%$ и $(1 - x) = 40\%$, то есть мольное соотношение компонентов смеси 3 : 2.

Условие на наличие 7 разных типов атомов водорода и 7 типов атомов углерода приводит к единственно возможному ответу – в смеси содержатся метиленикклобутан и пентадиен-1,4. Отметим, что для случая $k = 1$ можно подобрать также пентин-1 (4 типа атомов водорода), однако тогда невозможно подобрать диен с формулой C_5H_8 , содержащий всего 3 типа атомов водорода. Структурные формулы углеводородов и веществ **Y** и **Z** приведены ниже.



На первой стадии при этерификации **Y** этанолом образуется диэтилмалонат **A**, который, будучи относительно сильной С–Н-кислотой, способен депротонироваться под действием сильных оснований. Образующийся анион нуклеофильно замещает один из атомов брома в 1,2-дибромэтаноле, после чего происходит повторное депротонирование и нуклеофильное замещение с образованием диэфира **B**. Далее **B** восстанавливают алюмогидридом лития до диола **C**, который затем при обработке трибромидом фосфора превращается в дибромид **D**. Суть превращений на последней стадии довольно неочевидна, однако понятно, что продуктом данной реакции из двух компонентов смеси **X** может быть только метиленикклобутан, а не пентадиен-1,4. По-видимому, происходит нуклеофильная атака иодид-иона по атому брома, сопровождающаяся расширением цикла и элиминированием Br^- .



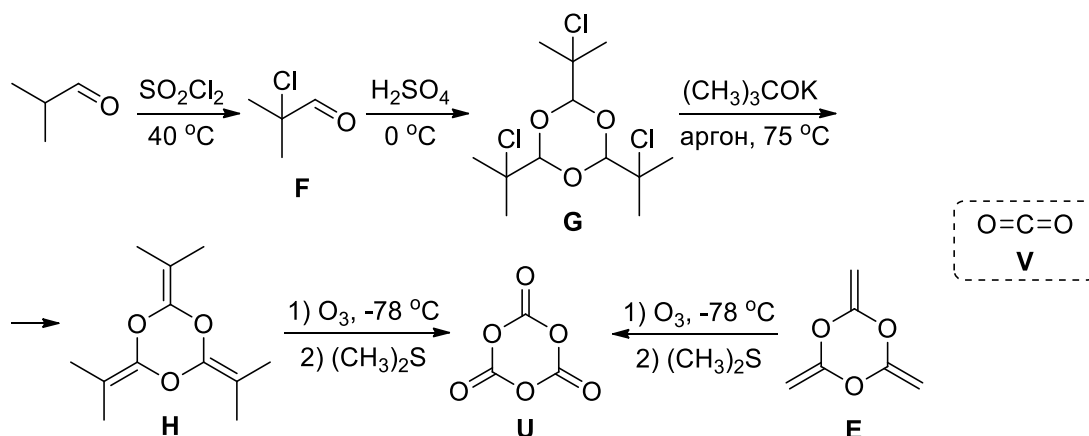
Взаимодействие изомасляного альдегида с SO_2Cl_2 довольно неочевидно, поэтому расшифруем схему в обратном порядке. Судя по описанию, **V** – это уг-

лекистый газ, а по тому, что **U** содержит ось симметрии третьего порядка, можно воспроизвести его структуру. Установим брутто-формулу вещества **H** в предположении, что оно содержит C, H и O:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{68.54}{12.01} : \frac{8.63}{1.01} : \frac{22.83}{16.00} = 5.71 : 8.54 : 1.43 = 4 : 6 : 1.$$

Таким образом, простейшая формула **H** – $(\text{C}_4\text{H}_6\text{O})_x$. Так как **U** был получен озонированием **H**, то можно заключить, что в структуре **H** были связи C в тех положениях, где в составе **U** находятся группы $>\text{C}=\text{O}$. Отсюда можно сделать вывод о возможном строении **H**, исходя из структуры изомаляного альдегида. Логично предположить, что вещество **E** имеет схожую структуру с **H**; тогда по массовой доле углерода несложно подобрать, что в **E** имеются три терминальные связи $\text{C}=\text{C}$.

Трет-бутилат калия используется, судя по всему, для дегидрогалогенирования; хлор, при этом, мог появиться из сульфурилхлорида, который используется для радикального хлорирования; знание этого позволяет установить структурную формулу **F**. Под действием серной кислоты **F** превращается в тример **G**, подобно паральдегиду, который образуется при действии минеральных кислот на ацетальдегид. На это также указывает равенство массовых долей хлора в **F** и **G**. Из **G** путём дегидрогалогенирования можно получить **H**, что подтверждает наши предыдущие рассуждения.



Литература:

- 1) W. M. Schubert, S. M. Leahy Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 381–385.
- 2) M. J. Rodig, A. W. Snow, P. Scholl, S. Rea. *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 5354–5361.

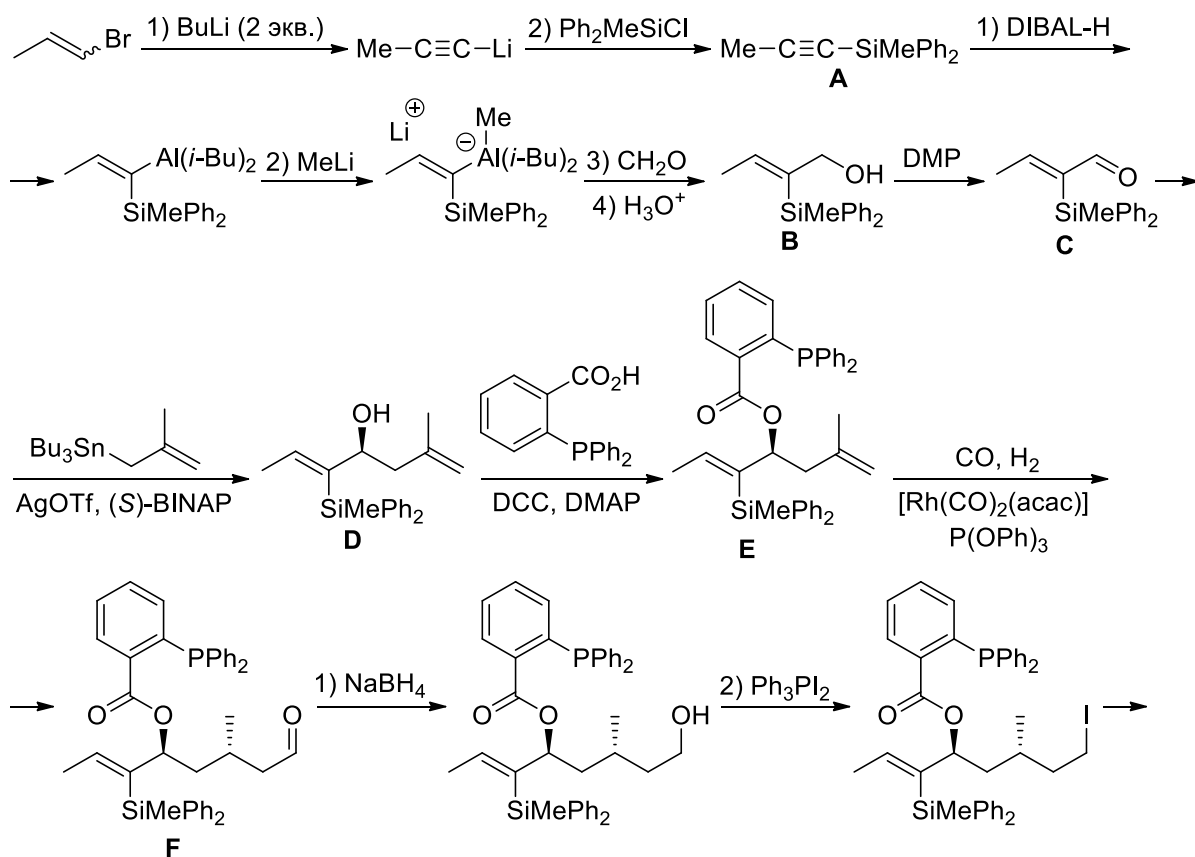
Система оценивания:

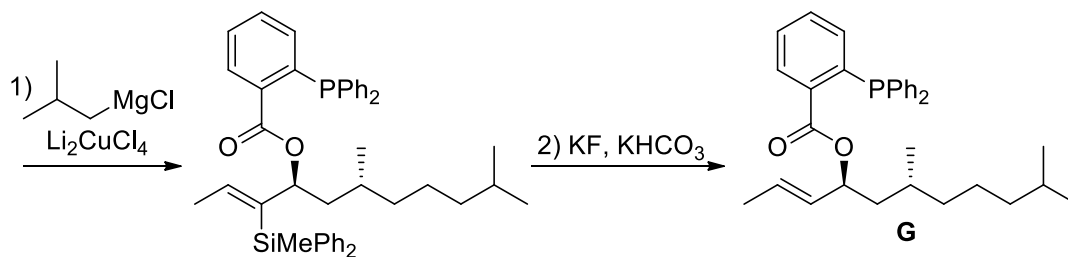
1.	Установление брутто-формулы углеводов Расчёт мольного соотношения по данным об изменении массы при озолизе <i>Если расчёт соотношения сделан, но нет соотнесения с углеводородами – 1.5 балла</i> <i>Ответы без расчётов/рассуждений – 0 баллов</i>	2 балла 3 балла
2.	Структурные формулы метиленциклобутана и пентадиена – по 1.5 балла <i>Ответы без обоснования – 0 баллов</i> Структурные формулы Y и Z – по 1 баллу <i>Если получены из неправильных углеводов – по 0.5 балла</i>	3 балла 2 балла
3.	Структурные формулы веществ A – D – по 1.5 балла Указание на верный углеводород	6 баллов 1 балл
4.	Структурные формулы веществ E – H и U – по 1.5 балла Структурная формула вещества V	7.5 баллов 0.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3

На первой стадии 1-бромпропен реагирует с 2 эквивалентами *n*-бутиллития. При этом происходит α -дегидробромирование с образованием карбена, который далее перегруппировывается в пропин (перегруппировка Фрича-Буттенберга-Вишеля). Затем пропин депротонируется под действием второго эквивалента *n*-бутиллития. Дальнейшее его взаимодействие с метилдифенилсилилхлоридом даёт продукт **A**, структура которого также подтверждается массовым содержанием углерода. На следующей стадии происходит стереоселективное *син*-присоединение DIBAL-H к связи $C\equiv C$; региоселективность присоединения устанавливается из открытой в конце этой схемы структуры. Полученное алкенилалюминиевое соединение активируется взаимодействием с метиллитием, после чего нуклеофильно присоединяется к связи $C=O$ формальдегида с образованием спирта **B**. Далее происходит окисление спиртовой группы до карбонильной под действием периодинана Десса-Мартина (DMP). Полученный альдегид **C** взаимодействует с оловоорганическим соединением в присутствии трифлата серебра(I) и хирального фосфина (*S*)-BINAP. Логично предположить, что происходит нуклеофильное присоединение оловоорганического соединения к связи $C=O$, при этом (*S*)-BINAP обеспечивает стереоселективность присоединения. Структура продукта **D** также подтверждается

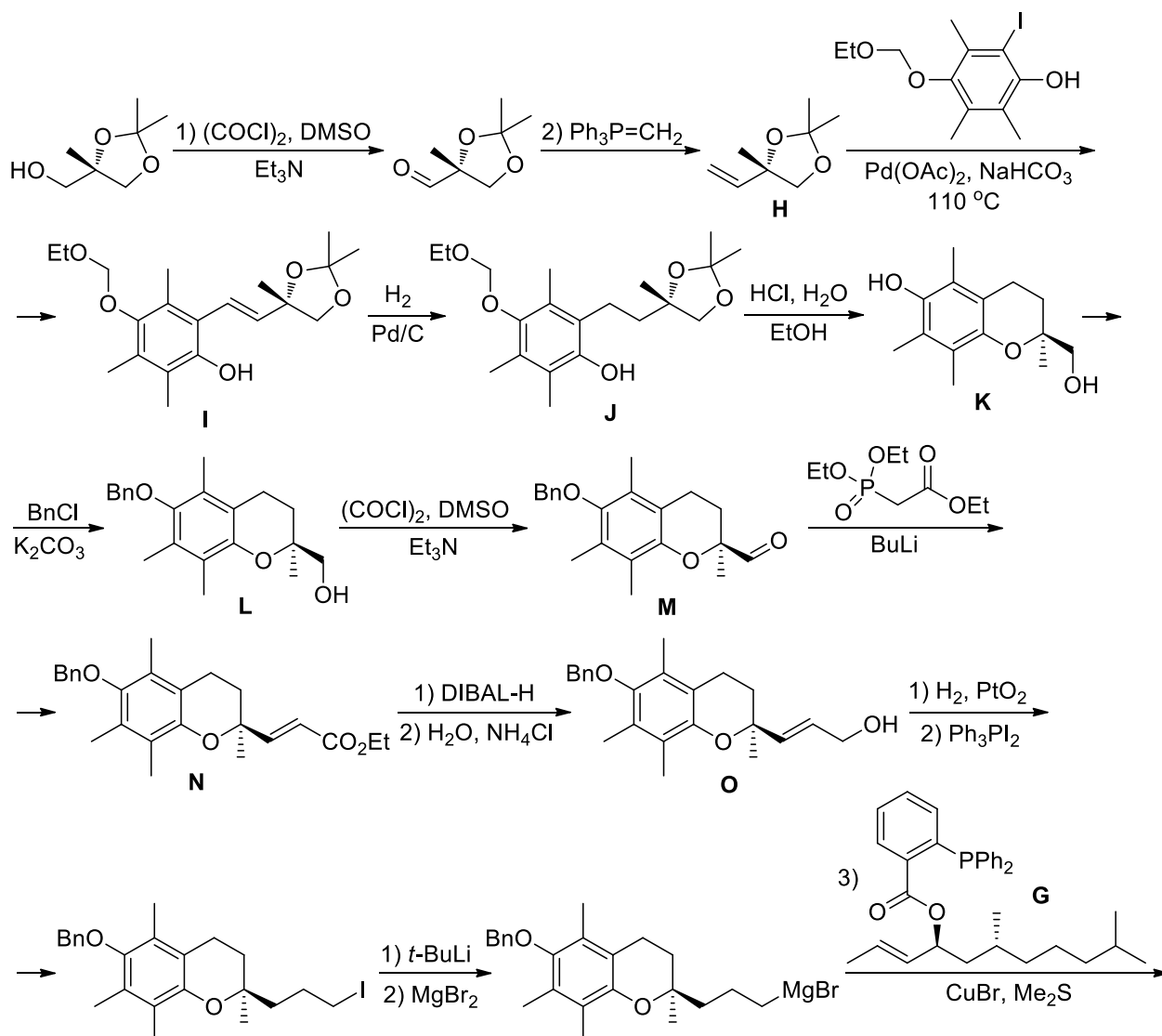
приведённой в условии брутто-формулой. На следующей стадии спирт **D** и *орто*-дифенилфосфанилбензойная кислота при действии дициклогексилкарбодиимида (DCC) дают сложный эфир **E**. Последующая реакция с CO и водородом в присутствии карбонильного комплекса родия представляет собой гидроформилирование, на что указывают наличие сигнала при 9.58 м.д. в спектре ЯМР ^1H , соответствующего альдегидному протону, а также последующее взаимодействие продукта **F** с NaBH_4 . Региоселективность гидроформилирования устанавливается исходя из структуры открытого на схеме соединения. При этом стереоселективность реакции обеспечивается реагент-направляющим эффектом *орто*-дифенилфосфанилбензоильной группы. Далее альдегидная группа **F** восстанавливается борогидридом натрия до спиртовой, после чего происходит её замещение на атом иода при действии Ph_3PI_2 (механизм данного превращения аналогичен реакции Аппеля). Полученный алкилиодид вступает в реакцию медь-катализируемого кросс-сочетания с изобутилмагнийхлоридом. На последней стадии синтеза **G** проводят десилилирование винилсиланового фрагмента под действием фторид-иона.

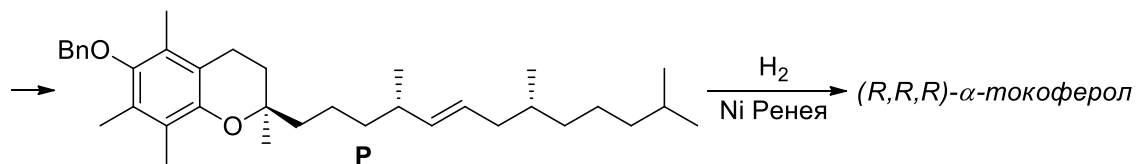




Вторая часть схемы начинается с окисления спиртовой группы до альдегидной по Сверну с дальнейшей реакцией Виттига с илидом фосфора. В результате образуется алкен **H**. На следующей стадии он взаимодействует с замещённым арилиодидом в присутствии ацетата палладия(II). Наличие среди реагентов этих соединений указывает на протекание кросс-сочетания, в результате которого образуется алкен **I** (реакция Хека). Дальнейшее гидрирование на палладиевом катализаторе даёт продукт **J**. Условия следующей стадии соответствуют кислотному гидролизу. В соединении **J** присутствует две функциональных группы, способных гидролизоваться – кетальная и этокси-метильная. Из условия известно, что продукт **K** содержит два шестичленных цикла, при этом в структуре открытого в условии промежуточного соединения в конце схемы присутствует хромановый фрагмент, состоящий из двух конденсированных шестичленных циклов. Логично сделать вывод, что данная хромановая система образуется именно на стадии **J** → **K**. Тогда на этой стадии должен идти гидролиз кетальной группы. В то же время следующая стадия представляет собой бензилирование, а в открытой в схеме структуре бензильная группа находится у фенольного атома кислорода. Значит, гидролизу на стадии **J** → **K** подверглись обе функциональных группы. Далее происходит бензилирование фенольного атома кислорода, при этом спиртовая гидроксильная группа не затрагивается, поскольку реакция проводится в присутствии карбоната калия, депротонирующего фенольную группу. На следующей стадии полученное соединение **L** окисляется по Сверну до альдегида **M**, который далее вступает в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса (аналог реакции Виттига) с образованием α,β -ненасыщенного сложного эфира **N**. Затем проводится восстановление сложноэфирной группы до спиртовой при действии диизобутилалюминийгидрида (в случае сопряжения со связью $C=C$

восстановление сложного эфира DIBAL-H протекает именно таким образом). Затем связь C=C в продукте **O** гидрируется на PtO₂ (катализаторе Адамса), после чего спиртовая группа замещается на иод при действии Ph₃PI₂. Полученный алкилиодид при действии *трет*-бутиллития и бромида магния даёт реактив Гриньяра, который при катализе солью меди(I) проводит аллильное замещение *орто*-дифенилфосфанилбензоильной группы со сдвигом связи *брутто*-формула продукта **P** и структура (*R,R,R*)- α -токоферола. На последней стадии продукт **P** подвергается одновременному гидрогенолизу бензильной группы и гидрированию связи C=C, в результате чего образуется конечный продукт (*R,R,R*)- α -токоферол.





Орто-дифенилфосфанилбензоильная группа содержит атом фосфора, который координируется к атому родия в комплексе $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{асас})]$ (замещая один из карбонильных лигандов). Полученное таким образом промежуточное соединение является одновременно и субстратом, и катализатором в реакции гидроформилирования. Наличие асимметрического атома углерода в структуре субстрата/катализатора обеспечивает высокую стерео- и региоселективность этой реакции.

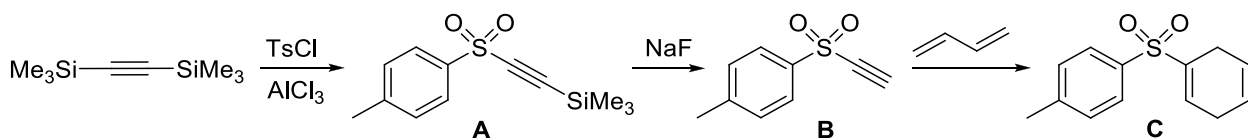
Литература: С. Rein, P. Demel, R. A. Outten, T. Netscher, B. Breit, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 8670–8673.

Система оценивания:

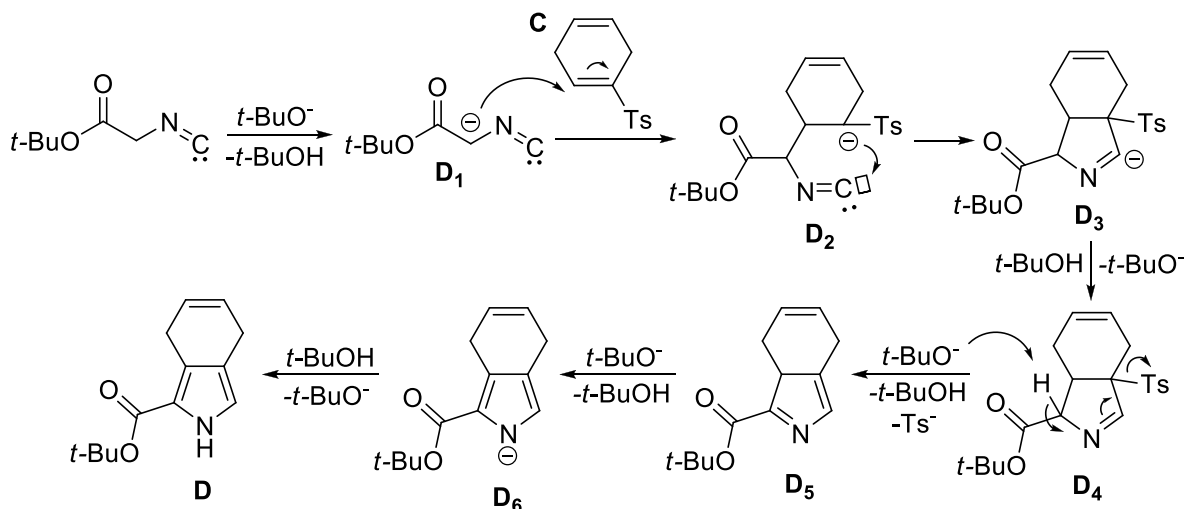
1.	Структурные формулы веществ А – Р – по 1.5 балла	24 балла
2.	Объяснение (с обязательным указанием координации фосфора к родию) – 1 балл	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи 4

Интерпретация данных спектроскопии ЯМР ^1H для соединения **А** не представляет труда. Сигналы при 7.91 и 7.40 м.д. соответствуют ароматическим протонам тозильной группы, сигнал при 2.48 м.д. – CH_3 -протонам в составе тозильной группы, сигнал в сильном поле при 0.22 м.д. – протонам триметилсилильной группы. Соотношение интегральных интенсивностей этих сигналов однозначно указывает на то, что в ходе реакции происходит электрофильное замещение одной из триметилсилильных групп на тозильную группу с образованием триметил(тозилэтинил)силана **А**. При его обработке фторидом натрия **А** подвергается десилилированию с образованием тозилацетилена **В**. На следующей стадии **В**, являясь хорошим диенофилом (содержит хорошую акцепторную группу), вступает в реакцию Дильса-Альдера с бутадиеном-1,3, давая соединение **С**.

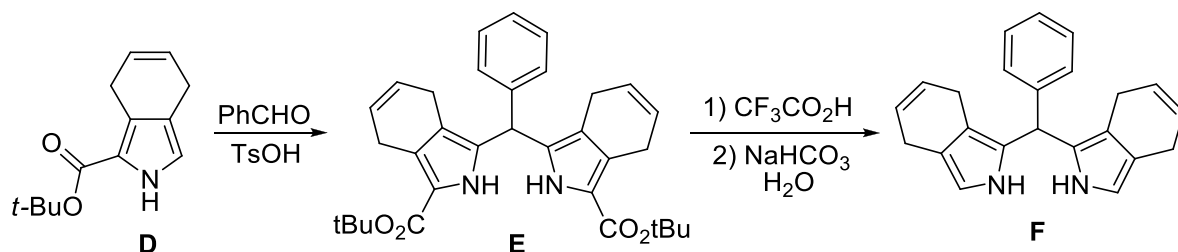


Перейдём к расшифровке механизма реакции Бартона-Зарда. На первой стадии под действием сильного основания *трет*-бутилата калия происходит депротонирование *трет*-бутилизоцианоацетата с образованием аниона **D**₁. Далее **D**₁ нуклеофильно присоединяется по связи C=C в соединении **C**, активированной сопряжением с электроноакцепторной тозильной группой (присоединение по Михаэлю). Как указано в условии, на следующей стадии механизма замыкается пятичленный цикл, что может произойти только в результате нуклеофильной атаки локализованного анионного центра по атому углерода изонитрильной группы. Далее протонирование аниона **D**₃ по карбанионному центру приводит к интермедиату **D**₄. Судя по материальному балансу, на следующей стадии происходит отщепление протона *трет*-бутилат-ионом, а также элиминирование аниона Ts⁻. Наиболее кислый атом водорода в **D**₄ находится в α-положении к сложноэфирной группе, поэтому логично предположить, что именно он будет отщепляться под действием основания. Единственный разумный вариант одновременного перемещения электронных пар, при котором бы происходило элиминирование Ts⁻, представлен на схеме ниже. Последующие две стадии представляют собой таутомеризацию с образованием пиррольного ароматического ядра **D**.



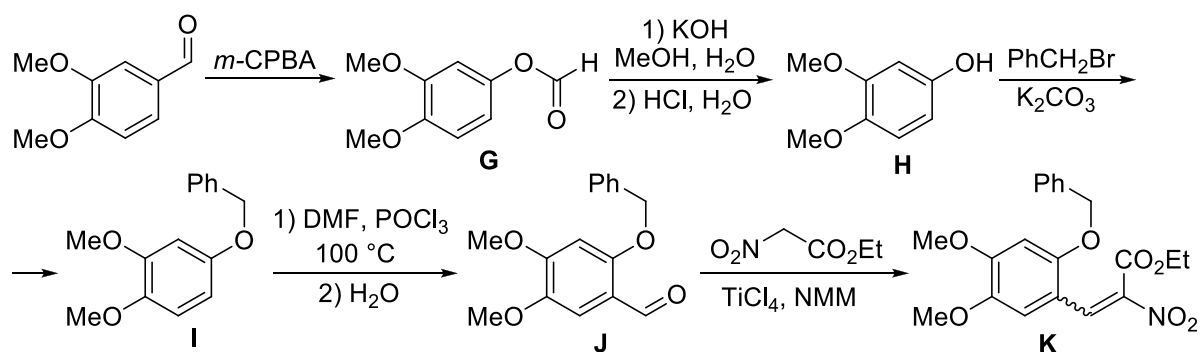
Вещество **F** содержит 23 атома углерода, 2 атома азота и не содержит кислорода. Отсюда можно сделать вывод об отсутствии в его структуре *трет*-

бутоксикарбонильных групп. Нужное количество атомов С и N получается в том случае, если в реакции между **D** и бензальдегидом участвует две молекулы **D** и одна молекула бензальдегида. В структуре целевого металлопорфирина явно виден соответствующий структурный фрагмент, состоящий из двух изоиндольных циклов, связанных фенилметиновым мостиком. Таким образом, можно сделать вывод, что в конденсации пиррола **D** с бензальдегидом в присутствии каталитических количеств сильной кислоты TsOH образуется симметричный продукт **E** (механизм данной реакции аналогичен реакции образования ацеталей). Далее при обработке трифторуксусной кислотой диэфир **E** подвергается деалкоксикарбонилированию с образованием вещества **F**.



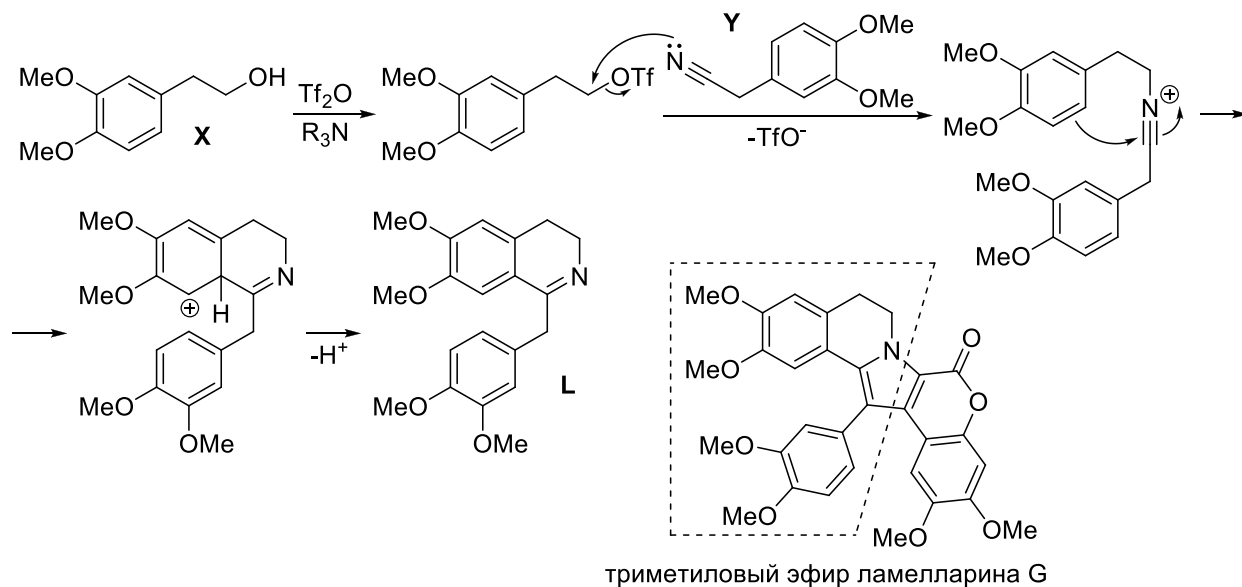
Окисление 3,4-диметоксибензальдегида (вератрового альдегида) *мета*-хлорнадбензойной кислотой приводит к образованию сложного эфира **G** (реакция Дэйкина, аналогична более известной реакции Байера-Виллигера). Альтернативный вариант окисления до производного бензойной кислоты не подходит, так как в этом случае на следующей стадии (обработка водно-метанольным раствором щёлочи с последующим подкислением) ничего не произойдёт. Также можно предположить окисление ароматического кольца с образованием формилзамещённого фенола, однако и в этом случае последовательность реагентов на стадии **G** → **H** не будет иметь смысла. В то же время формиат **G** в этих условиях будет гидролизироваться до 3,4-диметоксифенолята, который при подкислении даст соответствующий фенол **H**. На следующей стадии **H** алкилируется бензилбромидом в присутствии карбоната калия, депротонирующего фенольную группу для повышения её нуклеофильности. Реакция полученного 4-(бензилокси)-1,2-диметоксибензола **I** с *N,N*-диметилформамидом в присутствии хлорокиси фосфора представляет собой формилирование электронодонорзамещённого ароматического соединения

по Вильсмайеру-Хааку. Вывод о положении альдегидной группы можно сделать по правилу о согласованной ориентации заместителей при электрофильном замещении в ароматическом ядре. В данном случае наиболее выгодным будет формилирование в положение 5, поскольку оно активируется сразу двумя электронодонорными группами, находящимися в *орто*- и *пара*-положениях относительно неё, при этом оно менее стерически затруднено, чем положение 3. Далее конденсация полученного альдегида **J** с этил-2-нитроацетатом (реакция Кнёвенагеля) приводит к соединению **K**, которое образуется в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров.

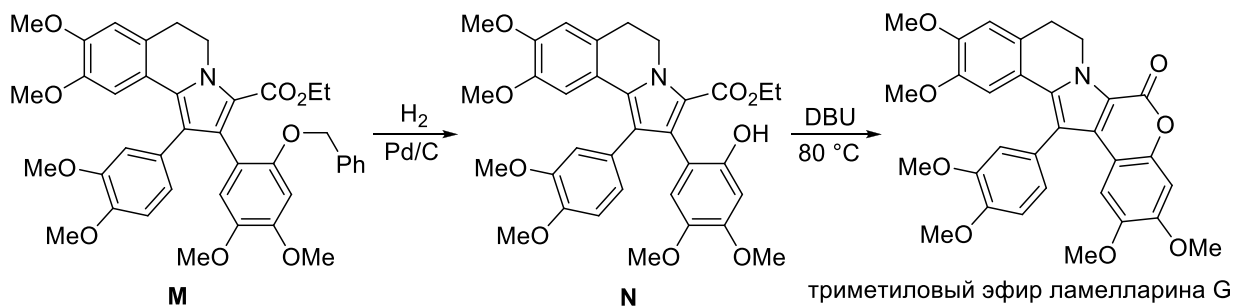


Далее установим структурную формулу соединения **L**. По массовым долям углерода и водорода можно определить мольное соотношение этих элементов в **L**: $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 70.36/12.01 : 6.79/1.01 = 5.86 : 6.72 = 1 : 1.15$. В структуре каждого из реагентов по 10 атомов углерода, поэтому логично предположить, что **L** содержит 20 атомов углерода. Тогда оно содержит $20 \cdot 1.15 = 23$ атома водорода. Нечётное количество атомов водорода говорит о том, что в молекуле **L** присутствует один атом азота. Тогда брутто-формула соединения **L** – молекулы воды. В условии сказано, что **L** – гетероциклическое соединение. С учётом этого факта, а также известной структуры триметилового эфира ламелларина **G** и установленной ранее структуры **K** можно сделать вывод, что в состав **L** должны входить атомы, обведённые пунктиром в структуре конечного продукта на схеме ниже. Далее можно установить строение **L** исходя из соображений о механизме реакции. На первом этапе происходит образование из спирта трифлатного производного под действием Tf_2O . Далее – реакция нуклеофильного замещения атомом азота нитрила хорошей уходящей группы TfO .

Следом идёт внутримолекулярное электрофильное ароматическое замещение в результате атаки электронобогатённого ароматического цикла по катиону нитрилия. Тогда **L** – производное 3,4-дигидрозохинолина.

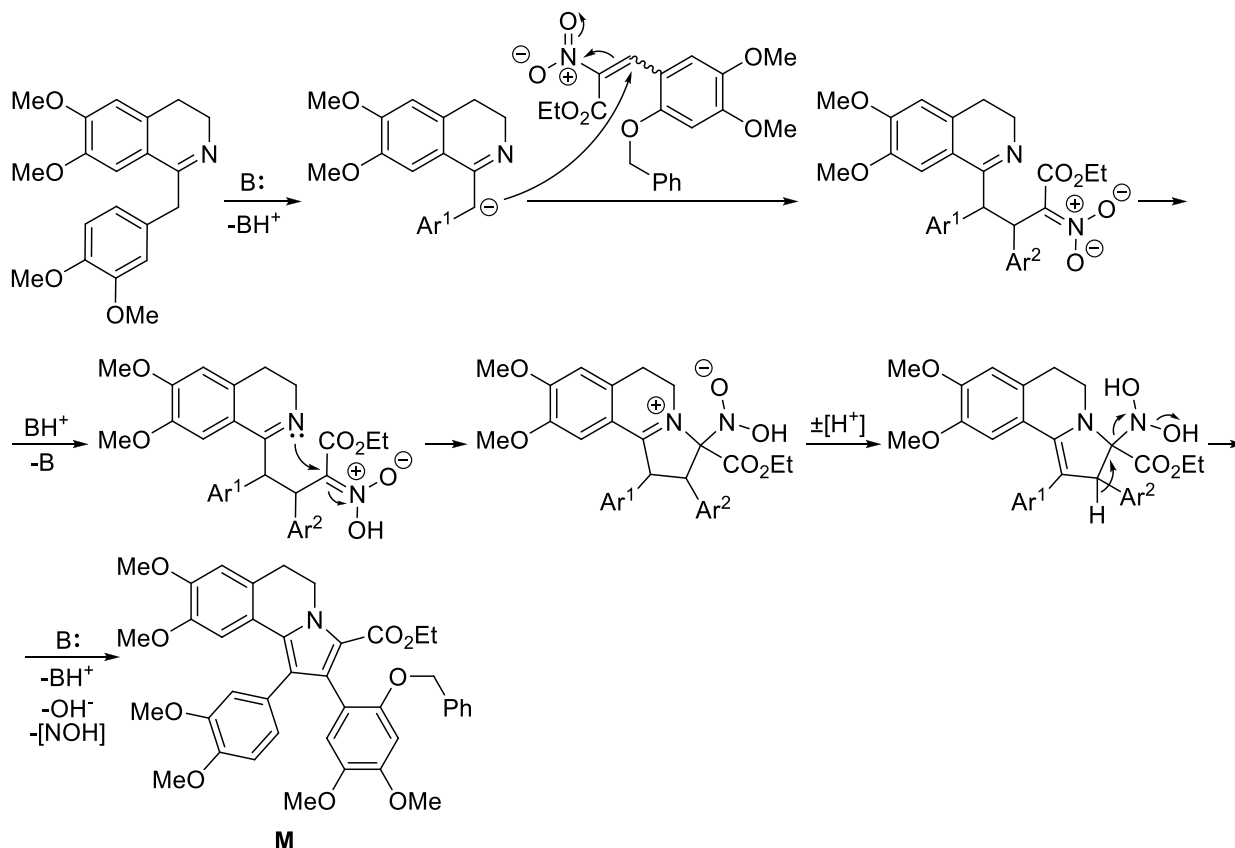


Взаимодействие **K** и **L** весьма нетривиально, поэтому структуру **M** проще установить исходя из его брутто-формулы и структуры конечного продукта триметилового эфира ламелларина G. Брутто-формула триметилового эфира ламелларина G отличается от **M** на $C_9H_{12}O$, что соответствует бензильной группе (C_7H_7) и этоксигруппе (C_2H_5O). Очевидно, что бензильная группа удаляется при гидрогенолизе (стадия $M \rightarrow N$). По структуре триметилового эфира ламелларина G видно, что атом кислорода образовавшейся при этом фенольной группы в итоге оказывается в составе лактонного цикла в структуре конечного продукта. Логично сделать вывод, что образование лактона произошло на последней стадии синтеза в результате депротонирования фенольной группы основанием DBU и внутримолекулярной переэтерификации полученным анионом сложного эфира (при этом отщепляется этоксигруппа).



Механизм взаимодействия **K** и **L** начинается с депротонирования **L** по α -

положению к иминогруппе. Полученный анион присоединяется по Михаэлю к связи C=C соединения **K**. Далее происходит замыкание пиррольного цикла по механизму, аналогичному реакции Нефа.



Литература:

Chem., **2007**, 3468–3475.

2) T. V. Esipova, S. A. Vinogradov, *J. Org. Chem.*, **2014**, 79, 8812–8825.

3) J. C. Liermann, T. Opatz, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 4526–4531.

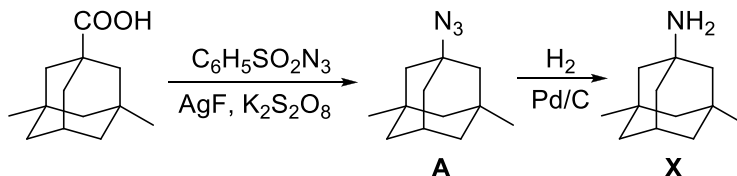
Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – F – по 1.5 балла Структурные формулы интермедиатов D₁ – D₆ – по 0.5 балла	12 баллов
2.	Структурные формулы веществ G – N – по 1.5 балла Структурные формулы веществ X и Y – по 0.5 балла	13 баллов
ИТОГО:		25 баллов

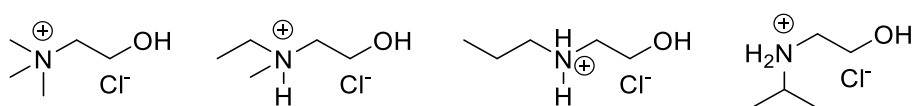
Решение задачи 5

Судя по брутто-формуле и методу получения мемантина, он представляет собой первичный амин RNH₂. С учётом строения начального вещества, единственный подходящий вариант структуры **X** – это производное диметилзамещённого адамантана. При восстановлении водородом на палладии до амино-

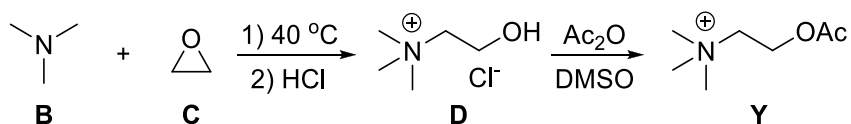
группы восстанавливаются группы $-\text{NO}_2$ и $-\text{N}_3$. Судя по реагентам на первой стадии синтеза, пероксодисульфат необходим для удаления карбоксильной группы, а фенилсульфонилазид – для введения в молекулу азидной функциональной группы. Тогда цепочка превращений выглядит так:



По данной массовой доле азота можно установить, что простейшая формула **B** – $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$. Так как вещество **D** содержит только 5 атомов углерода, видимо, это и есть брутто-формула **B**. Так как в **D** также содержится хлор, можно предположить, что в его состав вошла одна молекула HCl , а хлорид-ион является противоионом для некоторого аммониевого катиона. Тогда брутто-формула **C** = $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NOCl} - \text{C}_3\text{H}_9\text{N} - \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$. Есть два вещества с такой брутто-формулой – ацетальдегид и этиленоксид. Так как **C** реагирует с амином, а после обработки кислотой в составе **D** остался атом кислорода, ясно, что это не ацетальдегид. Значит, **C** – это этиленоксид. Тогда **D** является продуктом $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакции, приводящей к раскрытию эпоксидного цикла (раскрытие происходит при атаке атома углерода нуклеофилом – атомом азота). Тогда возможные варианты строения **D**:

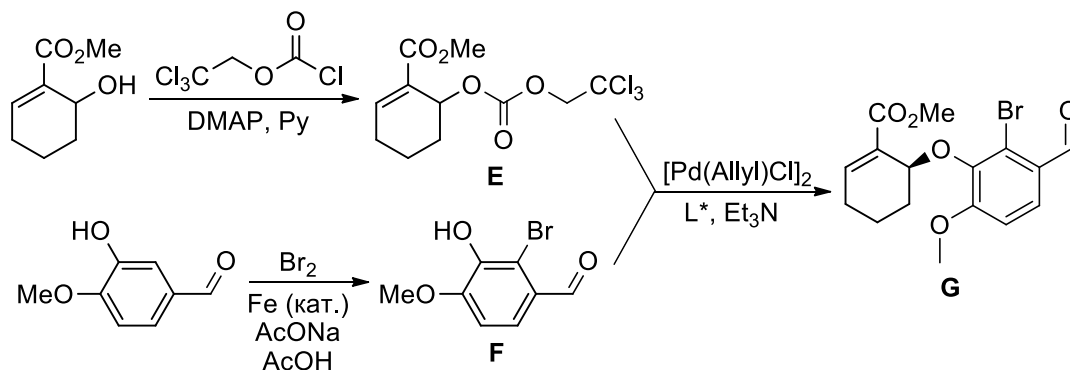


Из них только первый удовлетворяет условию о наличии трёх сигналов в спектре ЯМР ^{13}C (т.е. трёх типов атомов углерода), значит, это и есть вещество **D** (холин). Тогда **B** – триметиламин. Так как в условии упоминается фермент **Y**-эстераза, несложно догадаться, что на последней стадии происходит ацилирование гидроксильной группы с образованием *ацетилхолина Y* (указывать противоион в его формуле необязательно).

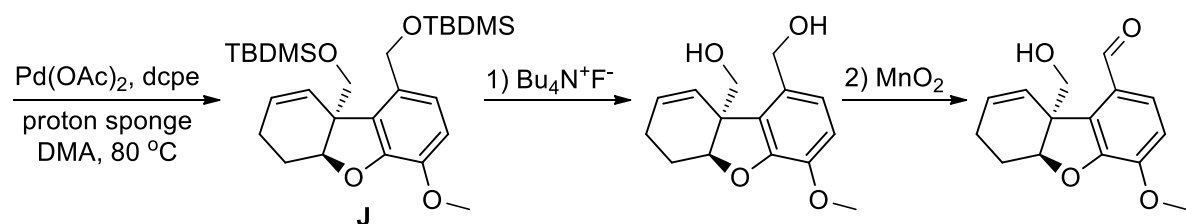
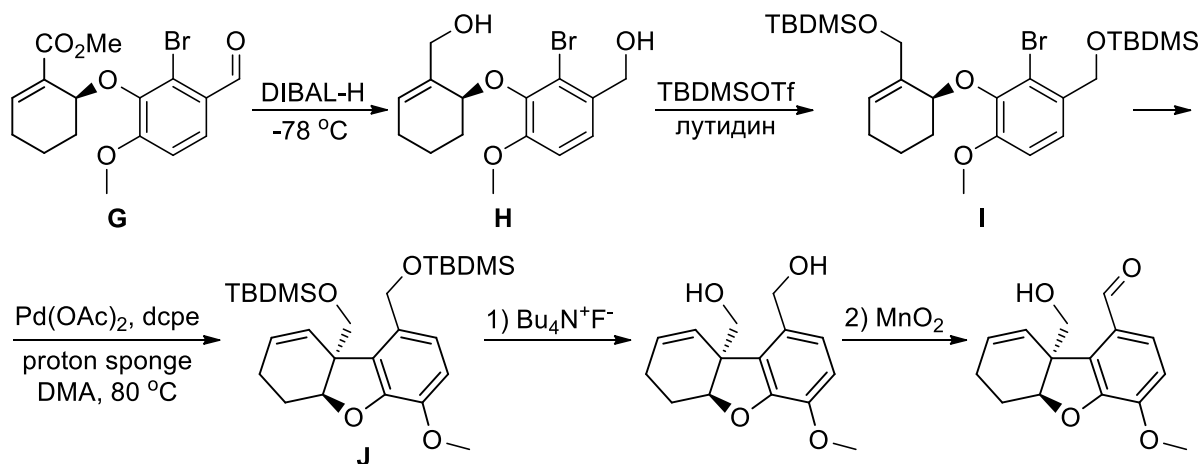


На первой стадии исходный спирт взаимодействует с трихлорэтилхлорфор-

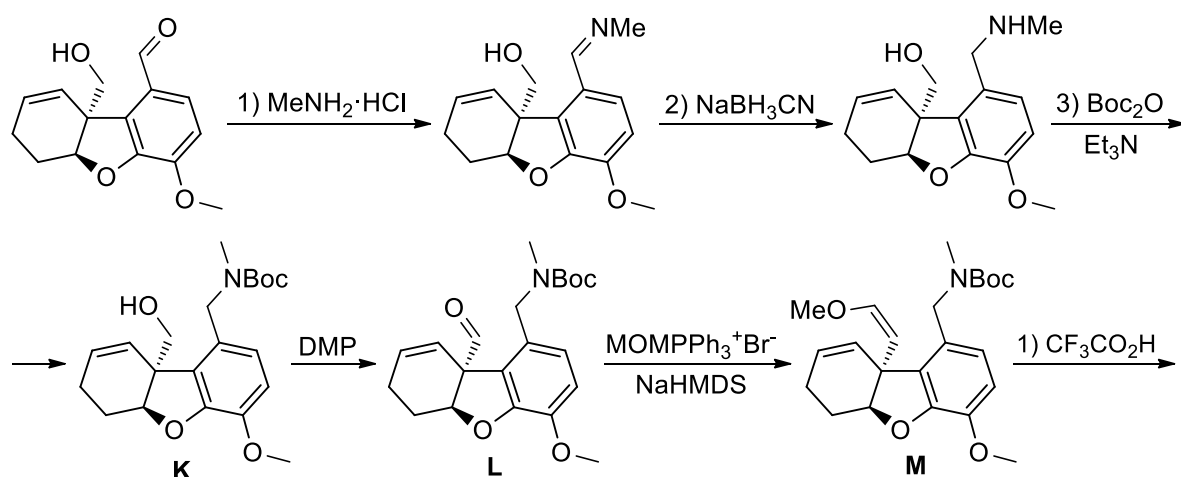
миатом (TrocCl) с образованием сложного эфира **E**. Вещество **F**, вводимое в реакцию с **E**, получается bromированием 3-гидрокси-4-метоксибензальдегида в присутствии каталитических количеств железа. Есть три возможных позиции, куда может пойти реакция bromирования. Установить зашифрованное вещество **F** можно как по данным спектра ^1H ЯМР (два дублета в ароматической области говорят о том, что соответствующие протоны находятся у соседних атомов углерода), так и обратив внимание на открытую структуру, которая содержит два соседних незанятых положения в бензольном кольце. Брутто-формулы веществ **E** и **F** – $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_3\text{O}_5$ и $\text{C}_8\text{H}_7\text{BrO}_3$, соответственно. Таким образом, в ходе реакции отщепился фрагмент $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3\text{O}_3$, соответствующий TrocO-группе $\text{Cl}_3\text{CCH}_2\text{OCO}_2$ и атому водорода. Значит, происходит нуклеофильное замещение TrocO-группы на остаток фенола с образованием продукта **G**.

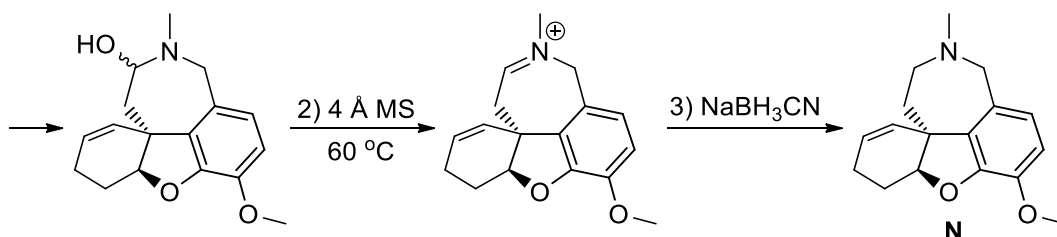


Ди(изобутил)алюминийгидрид при действии на **G** восстанавливает альдегидную и сложноэфирную группы до гидроксиметильных с образованием диола **H**. Далее с помощью TBDMSOTf в присутствии основания лутидина проводят постановку двух защитных TBDMS-групп. Образующееся вещество **I** вводят в реакцию кросс-сочетания, строение продукта которой можно установить из открытой структуры (превращение **J** в открытое соединение представляет собой снятие защитных групп при действии фторида тетрабутиламмония и окисление бензильной CH_2OH -группы до альдегидной).

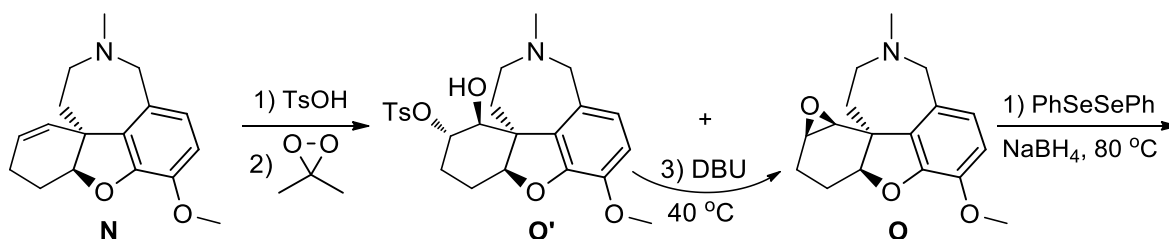


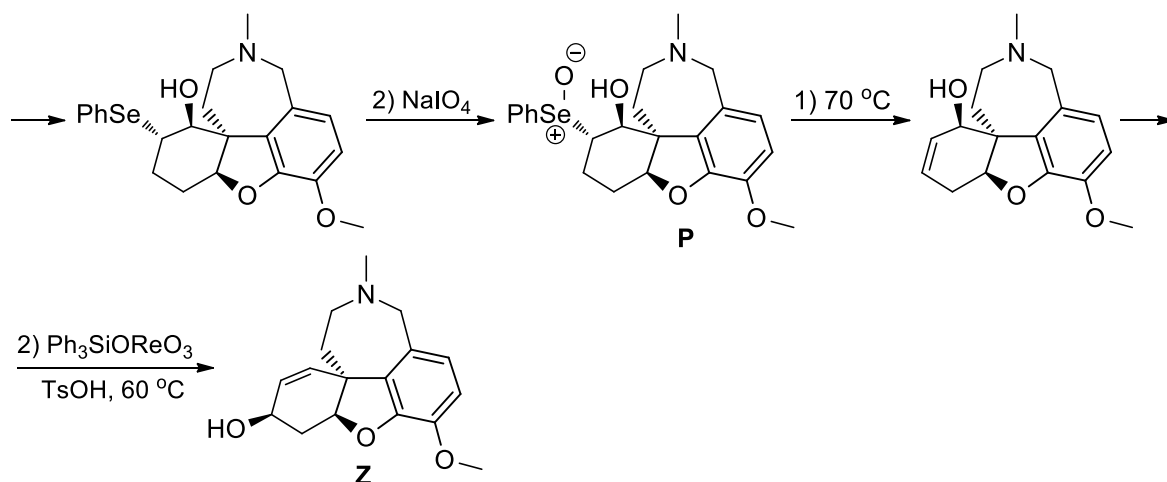
Из альдегида, приведённого на схеме, реакцией с метиламином получают имин, который далее восстанавливают цианоборогидридом натрия до соответствующего амина. На третьей стадии проводят постановку защитной *трет*-бутоксикарбонильной группы (Boc), в результате чего образуется соединение **K**. При действии на него периодианом Десса-Мартина происходит окисление спиртовой группы до альдегидной. Образовавшийся продукт **L** в реакции Виттига даёт виниловый эфир **M** (в качестве верного ответа засчитывается как *Z*-, так и *E*-конфигурация двойной связи). При действии трифторуксусной кислоты этот эфир гидролизуется до соответствующего альдегида, также снимается защитная Boc-группа. Потом происходит внутримолекулярная конденсация аминного и альдегидного фрагмента с образованием циклического аминаля, о протекании которой можно догадываться исходя из структуры галантамина, содержащей соответствующий семичленный цикл. При действии молекулярных сит (дегидратирующего агента) образуется иминиевая соль, которую восстанавливают с помощью NaBH_3CN до амина **N**.





При действии TsOH соединение **N** образует соль, которая далее окисляется пероксидом ацетона до смеси тозилата (обозначим его как **O'**) и эпоксида **O**. Дальнейшим действием основанием DBU **O'** превращают в **O**. Однако для определения структуры **O** совсем не обязательно догадываться об именно таком протекании реакций. Использование на стадии **N** → **O** пероксида ацетона указывает на протекание реакции окисления, при этом отсутствие в спектре ЯМР ¹H соединения **O** сигналов в области от 5 до 6 м.д. говорит об отсутствии связи C=C. Отсюда можно сделать вывод, что произошло окисление двойной связи. Окисление с полным разрывом связи C=C не подходит, так как соответствующий шестичленный цикл присутствует в структуре галантамина **Z**. Альтернативными вариантами окисления являются образование эпоксида или диола. О принадлежности **O** к классу эпоксидов можно судить по следующей стадии, в ходе которой генерируются фенилселенидные анионы (PhSeSePh + 2e → 2PhSe⁻), атакующие эпоксидный цикл по наиболее стерически доступному атому углерода с образованием селенорганического вещества, которое далее под действием периодата натрия окисляется до селеноксида **P**. Последующее превращение **P** в галантамин протекает через элиминирование PhSeOH с последующей перренат-катализируемой аллильной перегруппировкой. Знать о механизме реакции необязательно, поскольку структура **Z** уже приведена в условии.





Литература:

Let., **2015**, 17, 4702–4705.

2) F. H. Zelder, J. Rebek Jr., *Chem. Commun.*, **2006**, 753–754.

3) B. M. Trost, W. Tang, F. D. Toste, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14785–14803.

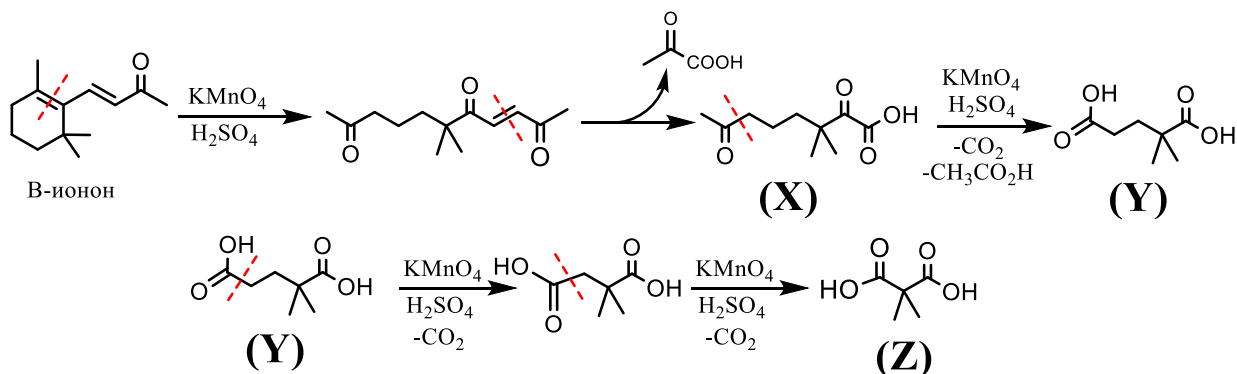
Система оценивания:

1.	Структурные формулы A и X – по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы B – D и Y – по 1 баллу Название нейромедиатора Y	4 балла 1 балл
3.	Структурные формулы E – P – по 1.5 балла <i>Стереохимия не оценивается</i>	18 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Химия и жизнь

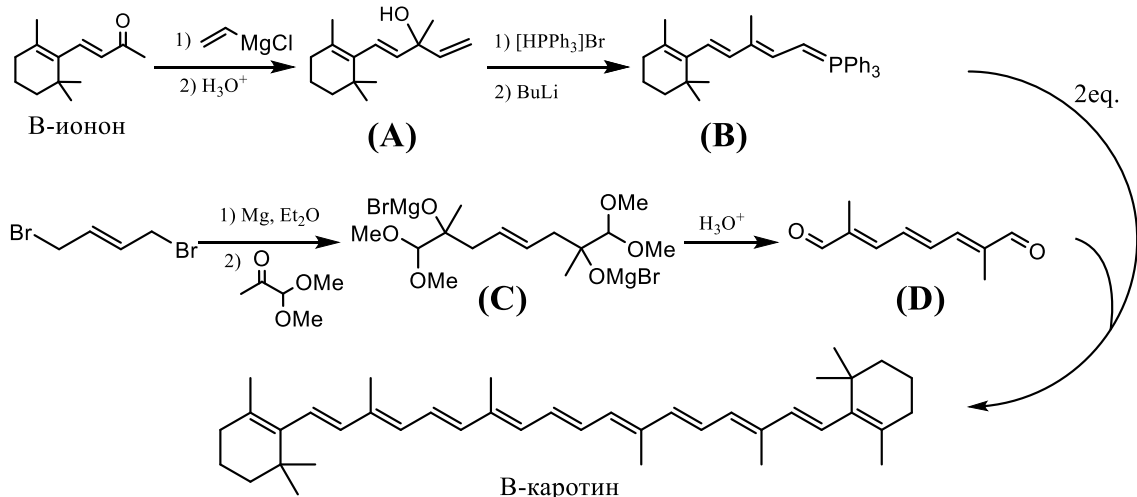
Решение задачи 1

. Первая стадия окисления β -ионона кислым раствором перманганата происходит классическим образом с разрывом двойных связей и окислением вторичных атомов углерода до кето-групп, первичных до карбоксильных. При этом помимо героновой кислоты **X** образуется молекула пировиноградной кислоты $\text{CH}_3\text{-C(O)-COOH}$. Окисление **X** сопровождается отщеплением уксусной кислоты и декарбоксилированием. Несложно предположить, что уксусная кислота образуется в результате разрыва C-C связи между 6 и 7 атомами углерода, а CO_2 – между 1 и 2 атомами, что характерно для α -кетокислот. Образовавшаяся 2,2-диметилглутаровая кислота **Y** превращается в 2,2-диметилянтарную после γ -декарбоксилирования. Образование диметилмалоната **Z** происходит аналогично.



Стадия образования β -винил- β -ионола **A** представляет собой реакцию Гриньяра, где винил-магниевый бромид выступает в качестве нуклеофильного агента, атакующего карбонильный углерод, а последующий гидролиз магниевых алколюлятов приводит к образованию третичного спирта. Далее на основе **A** происходит образование илида фосфора **B**, что сопряжено с процессом аллильного сдвига, о чем можно догадаться по структуре конечного соединения. Образование **C** также начинается с синтеза реактива Гриньяра на основе 1,4-дибромбутена-2, который далее реагирует с ацеталем метилглиоксаля. В кислой среде происходит гидролиз ацетальных групп, а также превращение магниевых алколюлятов в спиртовые функции с последующей дегидратацией с образованием системы сопряженных двойных связей. В последней реакции диальдегид **D** вступает в ре-

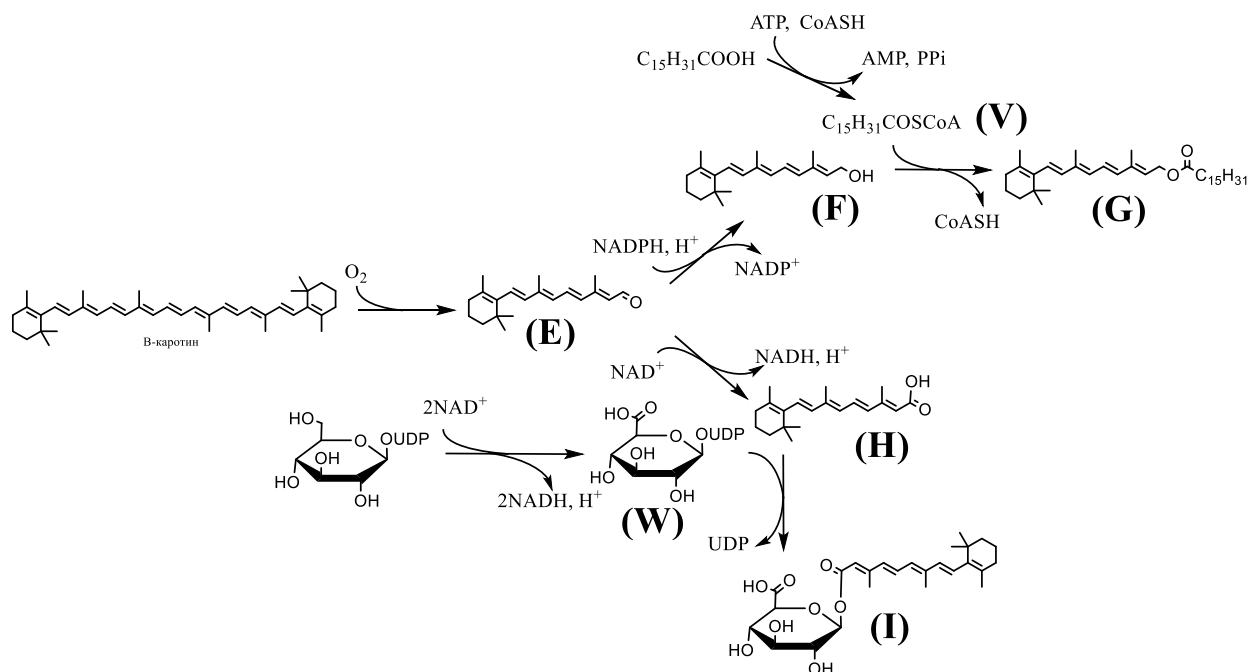
акцию Виттига с двумя эквивалентами **B**, образуя β -каротин.



В состав β -каротина входит 8 изопреноидных звеньев, что можно определить, исходя из структурной формулы, выделив соответствующие мономеры изопрена. С другой стороны, можно определить брутто-формулу β -каротина $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ и поделить на формулу изопрена C_5H_8 . $\text{C}_{40} : \text{C}_5 = 8$

Расщепление β -каротина в ходе диоксигеназной реакции приводит к образованию двух одинаковых молекул **E**, что говорит присоединении кислорода по двойной связи, через которую проходит плоскость симметрии молекулы – то есть происходит окисление по 15 и 16 атомам углерода с образованием единственного продукта - ретиналя **E**. Характер функциональной группы **E** можно определить исходя из 1) стехиометрии реакции и побочных продуктов; 2) суффикса соединения (-аль говорит о принадлежности к классу альдегидов); 3) альдегидная группа может быть как восстановлена до **F**, так и окислена до **H**. Тогда становится понятно, что восстановление ретиналя **E** приводит к образованию ретинола **F**, а окисление – ретиноевой кислоты **H**. Образование **V** – типичная ацил-КоА-синтезазная реакция, в ходе которой синтезируется тиоэфир жирной кислоты с коферментом А с затратой энергии АТФ. Такая модификация жирной кислоты активирует ее для проведения дальнейшей реакции этерификации с ретинолом. Сложный эфир **G** является хорошей формой для запасания витамина А в силу своей высокой липофильности. UDP-глюкоза является формой глюкозы с активированной аномерной гидроксильной группой – она используется для биосинтеза гликогена и структурных полисахари-

дов. При окислении двумя эквивалентами NAD^+ из UDP-глюкозы получается UDP-глюкуронат **W**, поскольку только первичный спирт способен подвергнуться четырех-электронному окислению до карбоновой кислоты – вторичные спирты 2, 3 и 4 положений окисляются двух-электронным переходом до кетонов. Продукт **W** может конъюгироваться с ретиноевой кислотой **H** для выведения избытков витамина А через кишечник в форме ретинилглюкуронида **I**.



Витамин А относится к жирорастворимым витаминам, поскольку имеет длинный алифатический углеродный скелет - это не позволяет ему растворяться в водных растворах и выводиться с мочой или желчью. Однако после конъюгации с глюкуроновой кислотой, обладающей тремя полярными гидроксильными группами и карбоксильной группой, такой метаболит приобретает растворимость в воде и экскретируется в составе желчи.

Всего в молекуле ретиналя есть 6 сопряженных π -связей, значит при возбуждении электрон с ВЗМО ($n=6$) переходит на НСМО ($n=7$), а разница между этими энергетическими уровнями будет характеризовать энергию возбуждения. Длину потенциального ящика можно рассчитать как сумму длин связей сопряженной системы. В данном случае $L = 5L_{C-C} + 5L_{C=C} + L_{C=O} = 5 \cdot 0,154\text{нм} + 5 \cdot 0,133\text{нм} + 0,121\text{нм} = 1,556 \text{ нм}$

$$\Delta E_{\text{возб}} = \frac{n_{\text{НСМО}}^2 h^2}{8mL^2} - \frac{n_{\text{ВЗМО}}^2 h^2}{8mL^2} = \frac{(n_{\text{НСМО}}^2 - n_{\text{ВЗМО}}^2) h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E_{\text{возб}} = \frac{(7^2 - 6^2) \cdot (6,626 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1})^2}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot (1,556 \cdot 10^{-9} \text{ м})^2} = 3,235 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Энергия кванта света должна быть равна энергии возбуждения, поэтому

$$\Delta E_{\text{возб}} = E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}; \quad \lambda = \frac{hc}{\Delta E_{\text{возб}}}$$

$$\lambda = \frac{6,626 \cdot 10^{-34} \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}}{3,235 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}} = 615 \text{ нм}$$

Зная из условия задачи, что человеческий глаз воспринимает только красный, синий и зеленый цвета, становится несложно соотнести длины волн в порядке их увеличения со спектром в направлении от синего до красного:

- 420 нм - синий
- 530 нм - зеленый
- 560 нм - красный

Система оценивания:

Структурные формулы X-Z – по 1 баллу	3 * 1 = 3 б а л л а 4 * 2 = 8 б а л л о в 1
Структурные формулы A-D – по 2 балла	
3. Определение количества изопреноидных звеньев	1

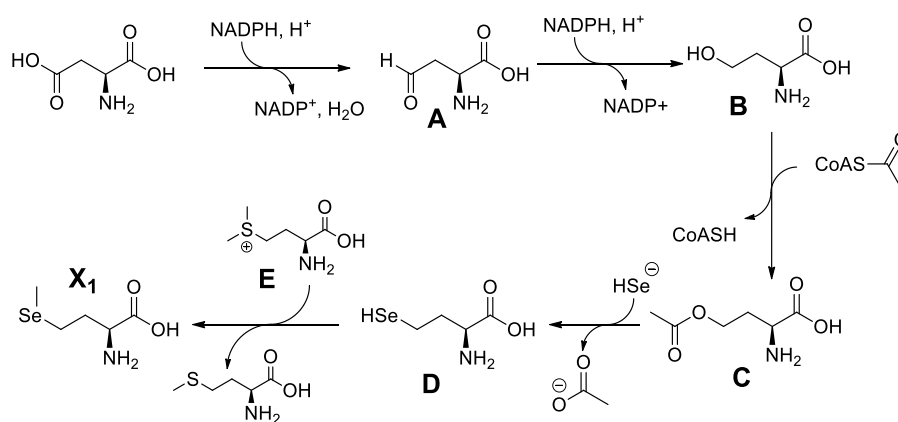
	б
	а
	л
	л
Структурные формулы E-I, V, W – по 1 баллу	7
	*
	1
	=
	7
	б
	а
	л
	л
	о
	в
Идея об увеличении полярности (растворимости в воде) молекулы	1
	б
	а
	л
	л
Верный расчет энергии возбуждения ретиналя – 2 балла	2
Верный расчет длины волны фотона – 2 балла	*
	2
	=
	4
	б
	а
	л
	л
	а
Правильное соотношение всех цветов и максимумов поглощения - 1 балл	1
Правильное соотношение одного цвета и максимума поглощения – 0,5 балла	б
	а
	л
	л
	а
	ИТОГО: 25
	баллов

Решение задачи 2

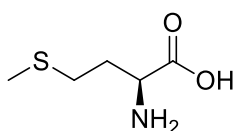
Первые две реакции в цепочке — двухэлектронное восстановление, что наталкивает на мысль о том, что одна из карбоксильных групп восстанавливается до спиртовой. Так как зашифрованная аминокислота должна быть способна встраиваться в белок, она должна быть α -аминокислотой, а это значит,

что восстанавливается карбоксигруппа бокового радикала. На третьей стадии ацетил-кофермент А ацилирует полученную спиртовую группу, после чего ацетатная группа заменяется на селенольную. Сравнив формулы соединения **E** с образующимся в последней реакции метионином, можно рассчитать, что они отличаются друг от друга на метильную группу. Следовательно, на последней стадии происходит метилирование селенольной группы S-метионинном с образованием селенометионина.

Данные о том, что элемент **Y** проявляет только чётные степени окисления, а также цвет простого вещества (серый в «металлической» модификации, красный в моноклинной) однозначно указывают на селен.



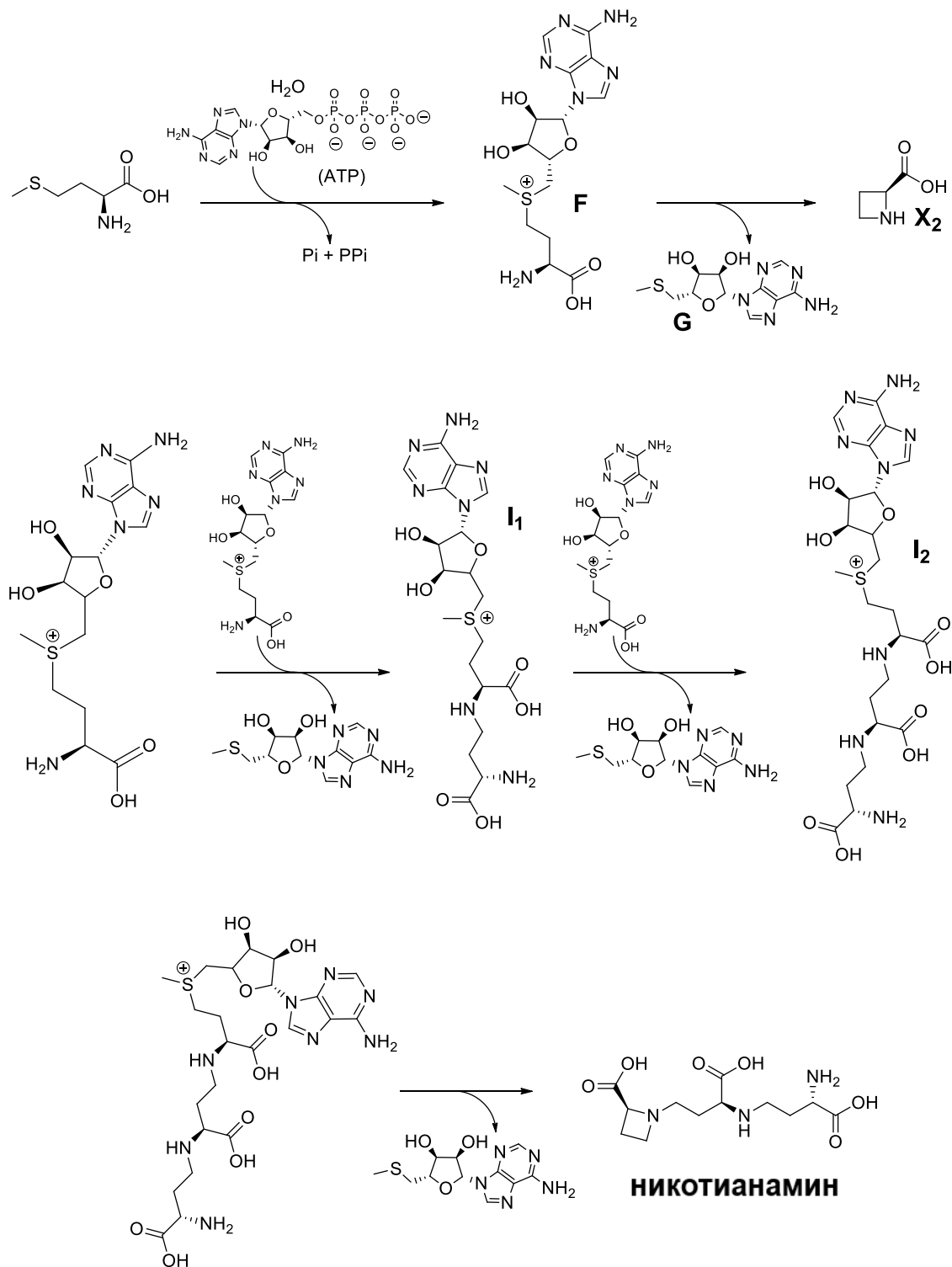
Как следует даже из названия аминокислоты, она замещает в белках метионин:



На первой стадии биосинтеза аминокислоты **X₂** происходит нуклеофильное замещение трифосфатной группы на метионин, ведущее к образованию S-аденозилметионина **F**. Далее без добавления других субстратов отщепляется S-метил-5'-тиоаденозин **G**. С учётом информации о том, что в **X₂** есть вторичная аминогруппа, это можно объяснить только циклизацией путём внутримолекулярного нуклеофильного замещения аминогруппой. Результат этой реакции — азетидин-2-карбоновая кислота **X₂**.

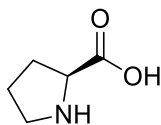
В синтезе никотианамина оба интермедиата **I₁** и **I₂** ациклические, поэтому циклизация происходит на последней, третьей стадии. Так как в синтезе задействованы три молекулы, первые две реакции будут межмолекулярным

нуклеофильным замещением S-метил-5'-тиоаденозильных групп аминогруппами. Поскольку исходный S-аденозилметионин имеет (S)-конфигурацию углерода аминокислотного фрагмента, и ни одна из реакций не затрагивает хиральные атомы углерода, все три хиральных атома никотианамина имеют (S)-конфигурацию.

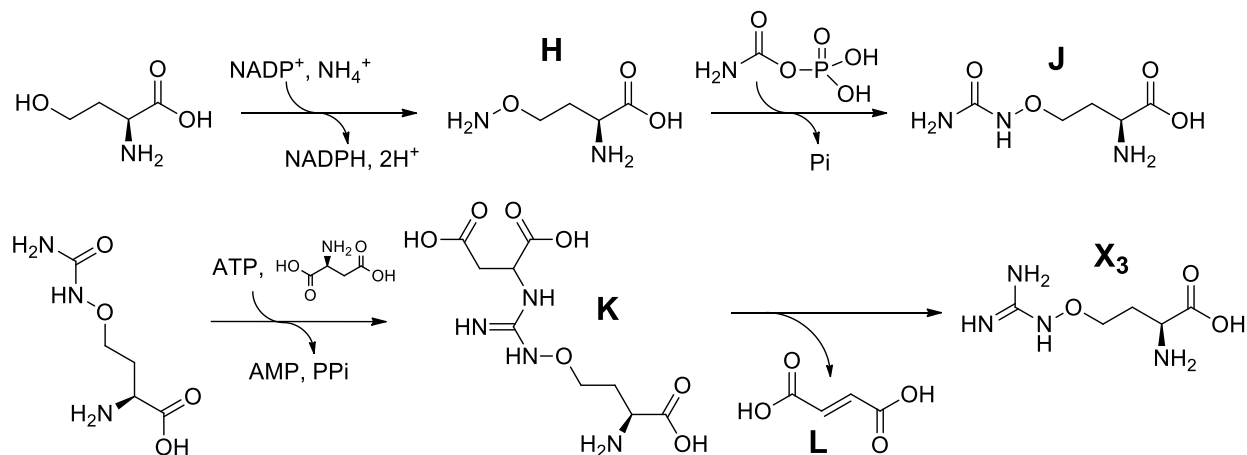


Единственная циклическая каноническая аминокислота (и единственная, содержащая вторичную аминогруппу) — пролин, поэтому логично предпо-

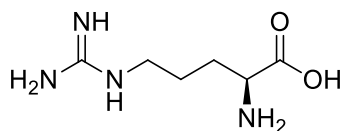
жить, что азетидин-2-карбоновая кислота замещает именно её.



Первая реакция биосинтетической цепочки включает в себя присоединение аммиака и двухэлектронное окисление. Так как амино- и карбоксигруппа должны оставаться нетронутыми, остаётся только гидроксильная группа, к которой и присоединяется аммиак посредством окислительного сочетания, образуя каналин **H**. Дальнейшие реакции полностью аналогичны биосинтезу аргинина из орнитина. Сначала к каналину при реакции с карбамоилфосфатом присоединяется фрагмент мочевины с образованием N-гомосерилмочевины **J**. Затем аминогруппа аспарагиновой кислоты нуклеофильно атакует атом углерода карбамидного фрагмента (только такая реакция приведёт к образованию гуанидинового фрагмента) с образованием канаваниносукцината **K**. Наконец, последняя стадия синтеза — отщепление фумаровой кислоты с образованием конечного продукта, аминокислоты канаванин **X₃**.

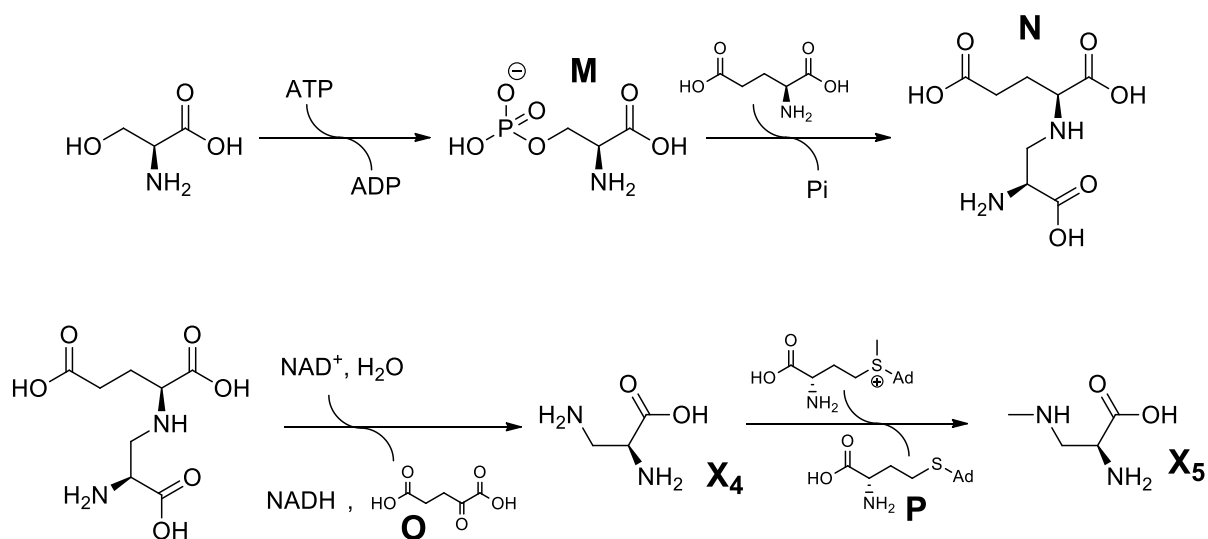


В белках канаванин замещает аргинин — единственную каноническую аминокислоту с гуанидиновым фрагментом.



4. На первой стадии синтеза серин фосфорилируется аденозинтрифосфатом по гидроксильной группе, чтобы активировать ее как уходящую группу. В результате нуклеофильной атаки α -аминогруппой глутаминовой кислоты отщепляется фосфат и образуется N-(2-амино-2-карбоксиэтил)глутаминовая

кислота **N**. Дальнейшее превращение подразумевает окисление аминогруппы с последующим гидролизом. Единственный вариант окисления, подходящий по условию – окисление углерода в α -положении к карбоксильной и аминогруппам, поскольку последующий гидролиз ведёт к образованию α -кетоглутаровой кислоты **O**, участвующей в цикле Кребса. Второй продукт реакции – β -аминоаланин **X₄**. Брутто-формула **P** позволяет рассчитать, что финальная реакция – метилирование боковой аминогруппы с образованием β -метиламиноаланина **X₅**.



Система оценивания:

Формулы **A – E, X₁** по 1 баллу
 Элемент **Y** – 0.5 балла
 Указание на метионин – 0.5 балла

Формулы **F, X₂** по 1 баллу
 Формула **G** – 1 балл
 Формулы **I₁, I₂**, никотианамина по 1.5 балла при правильной стереохимии,
 по 0.5 балла при неправильной
 Указание на пролин – 0.5 балла

Формулы **H – K, X₃** по 1 баллу
 Формула **L** – 0.5 балла
 Указание на аргинин – 0.5 балла

7
 б
 а
 л
 л
 о
 в
 8
 б
 а
 л
 л
 о
 в
 5
 б
 а
 л
 л

Формулы М, N, X₄, X₅ – по 1 баллу
 Формулы O, P – по 0.5 балла

0
 в
 5
 б
 а
 л
 л
 о
 в

Итого: 25 баллов

За идею задачи благодарю Полину и Антона Русиных за их статью «Неканонические аминокислоты. Биомолекулы, о которых не принято говорить».

Решение задачи 3

1. Д

л
 я

=

в
 ы
 ч

$$E_{r,min} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{700 \cdot 10^{-9} \cdot 1000} = 171 \frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$$

$$E_{r,max} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{400 \cdot 10^{-9} \cdot 1000} = 299 \frac{\text{Кдж}}{\text{моль}}$$

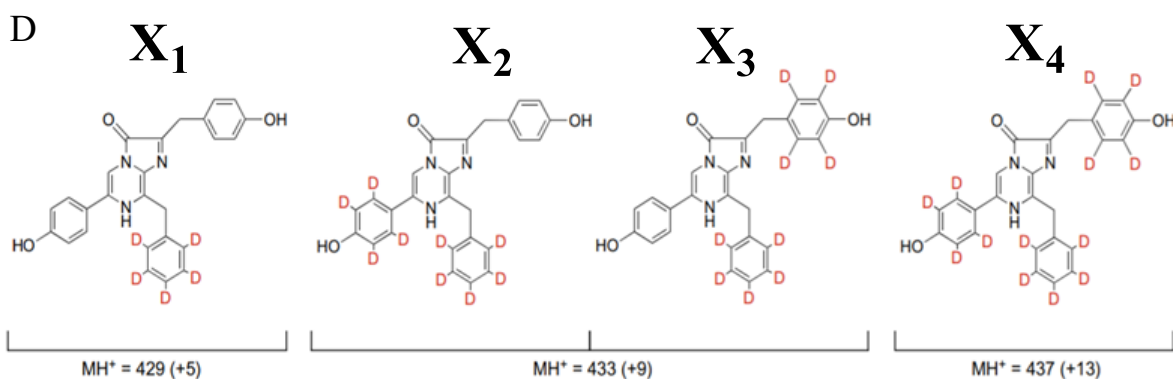
и
 2.
 с
 л
 е
 н
 и
 я

Смесь Phe, Tyr и 5D-Phe является смесью прекурсоров для синтеза целентеразина. При соединении немеченных аминокислот получается обычная форма целентеразина [Phe+Tyr+Tyr], однако X₁, X₂, X₃, X₄ – формы целентеразина, в структуру, которых входят атомы дейтерия. Такой вывод можно сделать исходя из того, что их масса отличается от немеченной формы на несколько единиц (из данных масс-спектра):

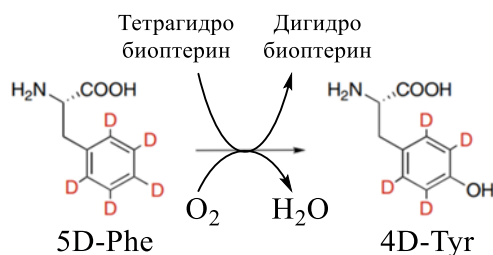
э
 н
 е
 р
 г
 и
 и

отличается от целентеразина на 5 г/моль, что соответствует разнице Phe и -Phe. Значит X₁ – целентеразин состава [5D-Phe+Tyr+Tyr].
 отличаются от целентеразина на 9 г/моль. Это может соответствовать целентеразину, синтез которого происходил из 5D-Phe и 4D-Tyr. Тогда X₂, X₃ – это целентеразины состава [5D-Phe+4D-Tyr+Tyr] (положение меченного Tyr определяет возникновение двух разных изомеров)

тяжелее целентеразина на 13 г/моль, что соответствует структуре [5D-

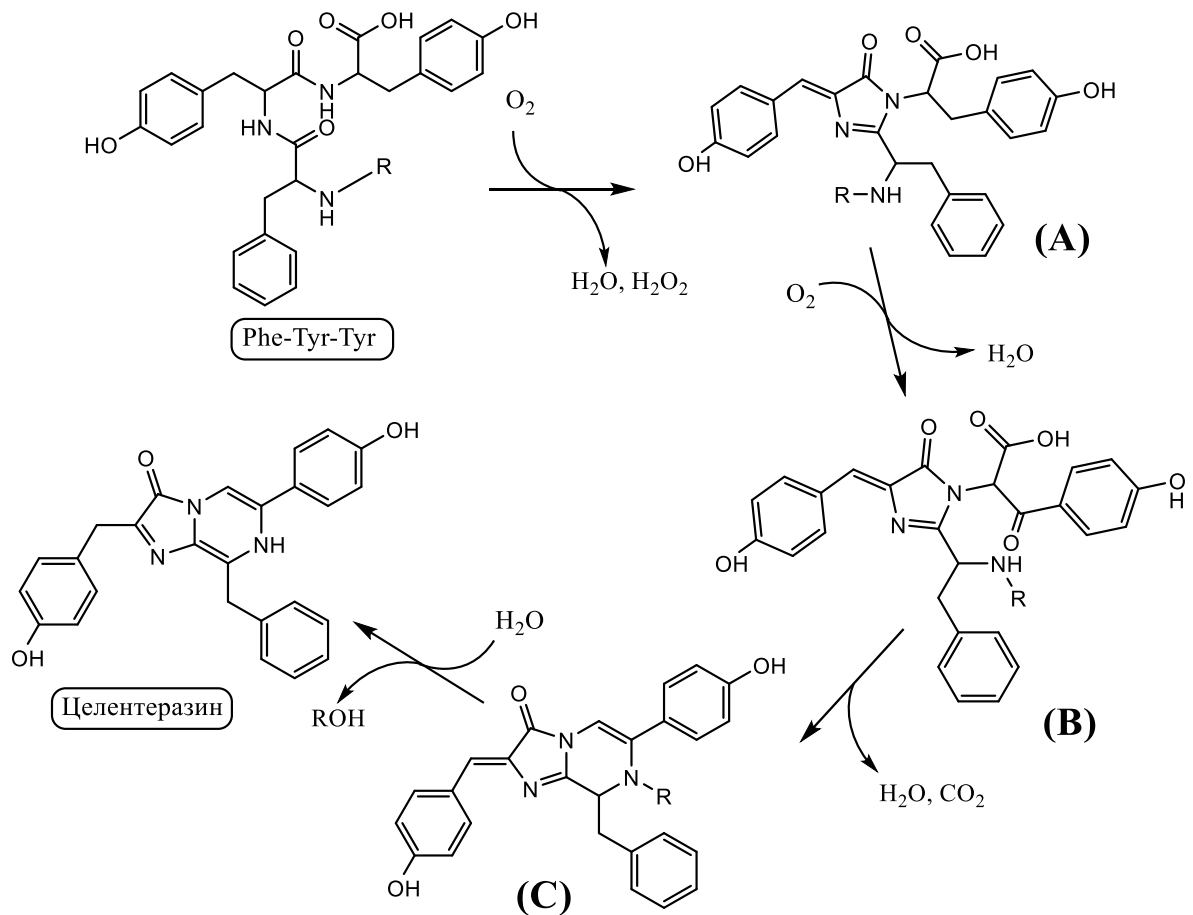


Такие модификации целентеразина возникают из-за того, что в организме Phe может преобразовываться в Tyr под действием фермента Phe-4-монооксигеназа. Аналогичное преобразование может произойти и с 5D-Phe, из которого и образуется 4D-Tyr (для решения достаточно написать окисление Phe с указанием [O] над стрелкой или другой аналогичной записью).

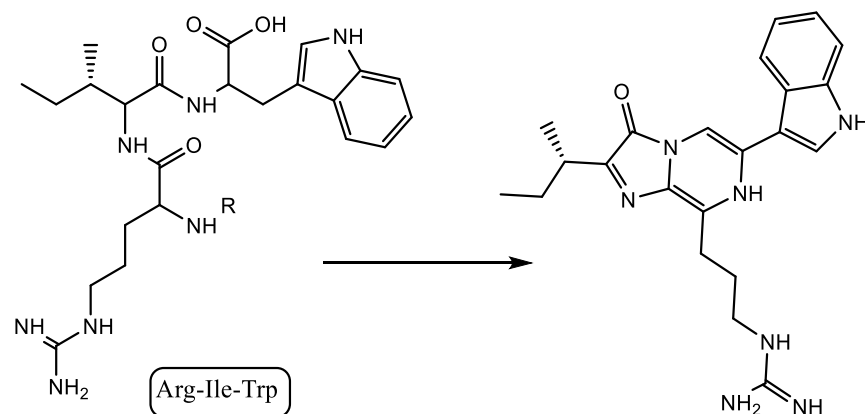


3. Образование целентеразина происходит в 4 основных стадии. Как следует из условия на первой происходит конденсация с образованием имидазольного цикла и его окисление до 5-бензилиденимидазолин-4-она. Далее гидроксيليруется бензильный атом углерода в остатке Tyr (вариант с окислением Phe исключается, так как в конечной структуре β-углерод Phe остается неокисленным); спиртовая группа окисляется до карбонильной. После этого протекает реакция декарбоксилирования единственно возможной карбоксильной группы и конденсации карбонильной функции с аминогруппой Phe, в результате чего формируется шестичленный цикл имидопирозинольного центра. На последней стадии происходит гидролиз с отщеплением R-заместителя у азота пирозинольного кольца (R – остаток поли-

пептида) и происходит таутомеризация с образованием гетероциклического ароматического фрагмента конечного продукта.

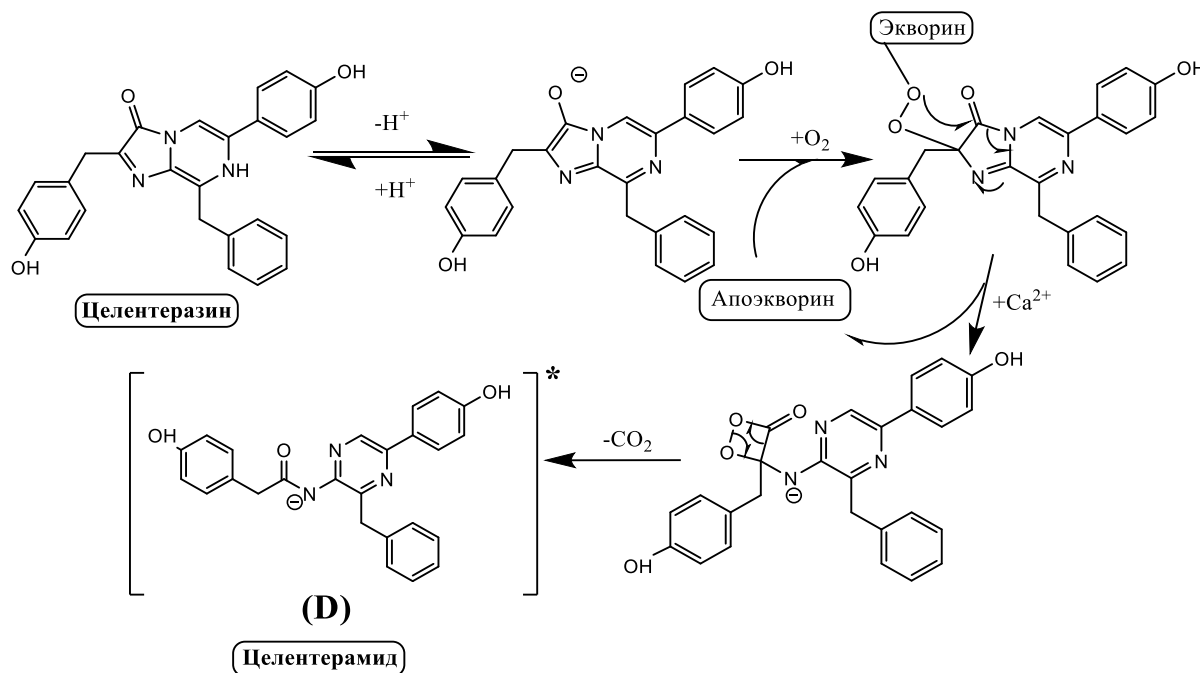


4. Люциферин из других аминокислот формируется точно так же, достаточно написать схему реакции:



5. Механизм свечения таков: сначала происходит отрыв протона от атома азота под влиянием основной аминокислоты, в связи с чем кетон переходит в енольную форму. Молекула кислорода присоединяется к целентеразину внутри апоэкворина, формируя переходный фермент-субстратный комплекс пероксицелентеразин-апоэкворин. Далее ионы кальция, связываясь с

экворином в аллостерическом центре фермента, меняют его конформацию, активируя его и позволяя реакции протекать дальше. Пероксицелентеразин образует характерный нестабильный четырехчленный гетероцикл с двумя атомами кислорода, который претерпевает перегруппировку и выбрасывает молекулу CO₂ с образованием конечного продукта – целентерамида **D**.



6. Отрыв и присоединение протона может осуществлять аминокислота, обладающая и кислотными и основными свойствами в заданном диапазоне pH. При pH 7,2 только гистидин (His) способен к кислотно-основному катализу – его pKa отличается от pH среды менее чем на 2, а значит в равновесии присутствуют обе формы – протонированная и депротонированная. Такой вывод можно сделать исходя из уравнения Гендерсона-Гассельбаха.

$$pH - pKa = \lg\left(\frac{His}{HisH^+}\right)$$

Все остальные аминокислоты присутствуют только в одной из форм – их pKa отличается от pH более чем на 2 единицы, а значит концентрация их форм различается более чем в 100 раз.

7. Анализируя график, можно заметить, что светопоглощение максимально при более высоком уровне pH (8,0), в котором GFP существует в депротонированной форме.
8. В растворе устанавливается равновесие:

⇒

$$GFP^- + H^+; \quad Ka = GFP^- \cdot H + GFPH,$$

Поскольку в растворе присутствует две формы GFPH и GFP⁻, то выражение для оптической плотности будет состоять из двух слагаемых (толщина равна 1 см):

к

≠

Выражения для оптической плотности при pH=6.0 и pH=8.0 будут рассчитываться именно таким образом. Однако, несложно догадаться, что при pH=4.0 почти все GFP будет в протонированной форме, тогда светопоглощение будет происходить только формой GFPH.

$$A_{4.0} = \varepsilon GFPH \cdot GFPH_{4.0}; A_{6.0} = \varepsilon GFPH \cdot GFPH_{6.0} + \varepsilon GFP^- \cdot GFP^-_{6.0} \\ A_{8.0} = \varepsilon GFPH \cdot GFPH_{8.0} + \varepsilon GFP^- \cdot GFP^-_{8.0};$$

Далее следует расписать выражения для равновесных концентраций.

$$A_{4.0} = \varepsilon GFPH \cdot c_0; A_{6.0} = \varepsilon GFPH \cdot c_0 \cdot 10^{-6} / Ka + 10^{-6} + \varepsilon GFP^- \cdot c_0 \cdot 1 - 10^{-6} / Ka + 10^{-6}$$

И

з

с

п

е

к

т

р

о

в

п

о

г

л

о

щ

$$\begin{cases} 0,075 = xy; \\ 0,2 = xy \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} + xz \left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} \right) \\ 0,35 = xy \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} + xz \left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} \right). \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{0,075}{y} = x; \\ 0,2 = 0,075 \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} + \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} \right) \\ 0,35 = 0,075 \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} + \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} \right). \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0,2 - 0,075 \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} = \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} \right) \\ 0,35 - 0,075 \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} = \frac{0,075}{y} z \left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} \right) \end{cases}$$

Поделив одно уравнение на другое, получаем:

$$\frac{0,2 - 0,075 \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}}}{0,35 - 0,075 \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}}} = \frac{\left(1 - \frac{10^{-6}}{k + 10^{-6}} \right)}{\left(1 - \frac{10^{-8}}{k + 10^{-8}} \right)}$$

И

3 Система оценивания:

- | | |
|--|-------------------|
| 1. Верный расчет $E_{r,min}$ и $E_{r,max}$ – по 1 баллу | 2*1 = 2 балла |
| 2. Структурные формулы по X_1, X_2, X_3, X_4 – по 1 баллу
Схема реакции окисления Phe до Tyr – 1 балл | 5*1 = 5 баллов |
| 3. Структурные формулы А-С – по 1,5 балла | 3*1,5 = 4,5 балла |
| 4. Структурная формула люциферина | 2 балла |
| 5. Структурная формула D | 2 балла |
| 6. Указание на основные свойства гистидина с обоснованием | 1,5 балла |
| 7. Верный ответ на вопрос о форме GFP | 1 балл |
| 8. Верная запись уравнений оптической плотности при рН=6 и рН=8 – по 1 баллу | 3*1+4 = 7 баллов |
| Идея об отсутствии формы GFP ⁻ при рН=4.0 и запись уравнения оптической плотности при рН=4 – 1 балл | |
| Верный расчет pK_a - 4 балла | |

В

ИТОГО: 25 баллов

н

е

н

и

я

$$K_a = 8,15 \cdot 10^{-7}; \quad pK_a = -\lg(8,15 \cdot 10^{-7}) = 6,08$$

Физическая химия

Решение задачи 1

При температуре T_* количества веществ равны, константа равновесия $K = 1$, стандартная энергия Гиббса $\Delta G^\circ = 0$, поэтому $T_* = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$.

2. Константа равновесия:

$$K = \frac{[P]}{[A]} = \frac{n(P)}{n(A)} = \frac{\chi_P}{\chi_A} = \frac{\chi_P}{1 - \chi_P}$$

$$\chi_P = \frac{K}{K + 1}$$

Получим точное выражение для зависимости $\chi_P(T)$.

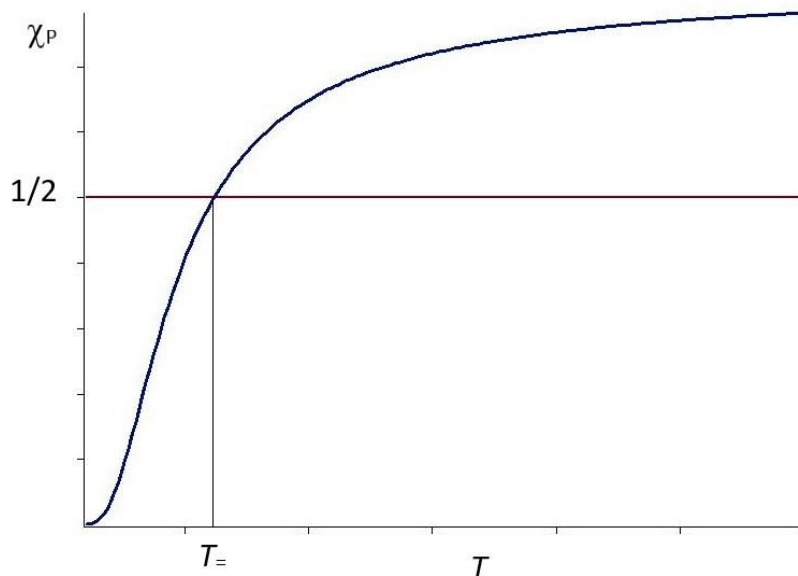
Зависимость константы равновесия от температуры:

$$K(T) = e^{-\Delta G^\circ / (RT)} = e^{-\Delta H^\circ / (RT)} e^{\Delta S^\circ / R}$$

Зависимость мольной доли продукта от температуры:

где параметры a и b – положительные. При низкой температуре $\chi_P \rightarrow 0$, а при высокой – к постоянному значению, большему $1/2$ (см. ответ на вопрос 4). Функция – монотонно возрастающая. Она имеет перегиб, но его наличие в ответе не требуется и не оценивается.

Тот же самый вывод можно сделать качественно с помощью анализа зависимости стандартной энергии Гиббса от температуры. При низкой температуре преобладает энтальпийный фактор: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx \Delta H^\circ > 0$, поэтому прямая реакция невыгодна и доля продукта в равновесной смеси мала. При высокой температуре преобладает энтропийный фактор, поэтому $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ < 0$, прямая реакция выгодна, в равновесной смеси больше продукта.



$$\chi_P(T) = \frac{e^{-\Delta H^\circ/(RT)} e^{\Delta S^\circ/R}}{1 + e^{-\Delta H^\circ/(RT)} e^{\Delta S^\circ/R}}$$

При $T \rightarrow \infty$ множитель $e^{-\Delta H^\circ/(RT)} \rightarrow 1$, поэтому предельное значение доли продукта равно:

$$\chi_P(\infty) = \frac{e^{\Delta S^\circ/R}}{1 + e^{\Delta S^\circ/R}}$$

Оно меньше единицы при любой температуре и любой энтропии изомеризации.

Реакция $A \rightarrow P$ будет практически необратимой, если константа равновесия велика, $K \gg 1$, а стандартная энергия Гиббса – очень отрицательна. При положительном ΔS° это будет иметь место при высоких температурах.

При степени превращения x и начальном количестве n_0 к моменту времени t_x вещества A останется $n_0(1-x)$ моль.

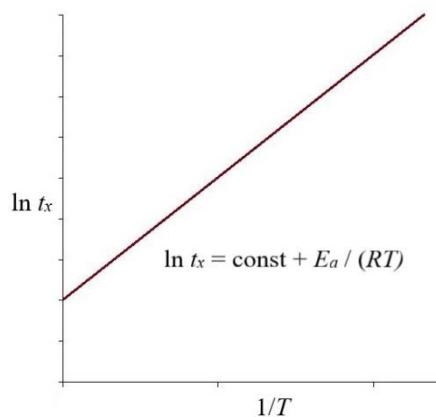
$$n_0(1-x) = n_0 e^{-kt_x}$$

$$t_x = \frac{-\ln(1-x)}{k} \sim \frac{1}{k}$$

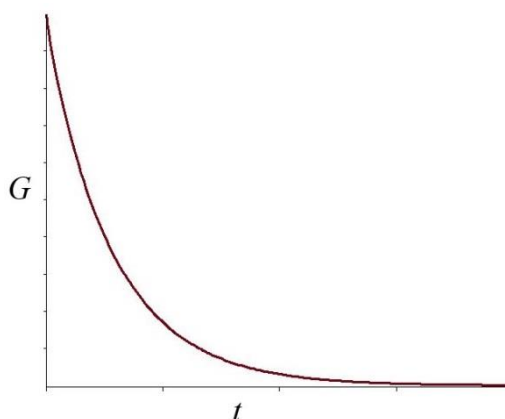
При любой степени превращения x соответствующее время t_x обратно пропорционально константе скорости, что позволяет применить уравнение Аррениуса:

$$t_x \sim \frac{1}{k} \sim e^{E_a/(RT)}$$

Эта зависимость будет прямолинейной в координатах $\ln t_x - 1/T$, причем наклон будет положительным, тангенс угла наклона равен E_a/R .



Если вначале было только вещество А, то прямая реакция $A \rightarrow P$ приводит к равновесному состоянию, т.е. в процессе реакции энергия Гиббса системы А Р все время уменьшается (Второй закон термодинамики). Зависимость $G(t)$ – монотонно убывающая, с выходом на предел, соответствующий равновесному состоянию.



Система оценивания

1.	2 балла за K или ΔG° , 1 балл за правильную формулу. Ответ без выкладок – 1 балл из 3.	3 балла
2.	0.5 балла за любое выражение для K , 0.5 балла за выражение через χ , 1 балл за правильный ответ. Ответ без выкладок – 1 балл из 2.	2 балла
3.	Монотонно возрастающая функция – 3 балла, значение меньше 1/2 при низких температурах – 2 балла, предельное значение выше 1/2 – 2 балла. Перегиб не оценивается. Правильный график без объяснения – 2 балла из 5. Если оси не подписаны – минус 0.5 балла за каждую ось.	7 баллов

Система оценивания (продолжение)

4.	Функция $\chi(T)$ в явном виде – 1 балл, предельное значение экспоненты от энтальпии – 1 балл, правильный ответ – 1 балл. Неправильный ответ $\chi \rightarrow 1$, полученный из качественных соображений – 1.5 балла из 3. Правильный ответ без выкладок – 0 баллов. Если выкладки приведены в п. 3, полный балл.	3 балла
5.	Правильная связь необратимости со значениями K или ΔG° – 1 балл. Правильный ответ – 1 балл. Ответ без обоснования – 0 баллов.	2 балла
6.	2 балла – выражение для t_x через k (если перепутаны значения x и $1-x$ – 0 баллов). 1 балл – аррениусовская зависимость t_x от T . 1 балл – правильные координаты. 1 балл – график с подписанными осями и тангенс угла наклона. Если оси не подписаны – минус 0.5 балла за каждую ось.	5 баллов
7.	Монотонно убывающая функция – 2 балла. Выход на предел – 1 балл. Ответ без обоснования – 50 % баллов. Если оси не подписаны – минус 0.5 балла за каждую ось.	3 балла
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи 2

1. Порядок реакции можно определить исходя из размерности константы скорости. Размерность k л·моль⁻¹·мин⁻¹ соответствует реакции второго порядка. Верным аргументом также является указание на то, что при щелочном гидролизе сложных эфиров лимитирующая стадия – присоединение гидроксид-иона к карбоксильному атому углерода. В то же время, определение порядка реакции по стехиометрическим коэффициентам не является корректным, поскольку рассматриваемая реакция не относится к элементарным.

2. Таня полагала, что константа скорости зависит от температуры линейно. В этом случае могут быть найдены коэффициенты зависимости:

$$0.012 = a \cdot 15 + b$$

$$0.028 = a \cdot 25 + b$$

Отсюда $a = 0.0016$ и $b = -0.012$. Стоит отметить, что перевод температуры в К не является необходимым в данном расчёте.

Если при повышенной температуре была найдена константа 0.06, то справедливо следующее:

$$0.06 = 0.0016 \cdot t - 0.012$$

Отсюда $t = 45$ °С (размерности величин в промежуточных расчётах для удобства опущены)

Коля в расчётах использовал правило Вант-Гоффа, которое не дано в явном виде в списке формул, но сформулировано в тексте задачи. Поскольку исходные температуры различаются на 10 °С, коэффициент Вант-Гоффа может быть найден как отношение исходных констант: $\gamma = 0.028/0.012 = 2.333$. Найдём температуру, для которой константа, рассчитанная по правилу Вант-Гоффа, будет равна 0.10 л·моль⁻¹·мин⁻¹:

$$\frac{0.1}{0.028} = 2.333^{\frac{t-25}{10}} \rightarrow \frac{t-25}{10} = \frac{\ln(3.57)}{\ln(2.333)} = 1.5 \rightarrow t = 40$$
 °С

Поскольку в уравнении фигурирует разность температур, переводить температуру в К нет необходимости.

Как следует из текста задачи, Лена считала константу скорости при той же температуре, что и Таня, поэтому на месте вопроса в этой строке таблицы должно стоять значение $t = 45$ °С.

Если объединить все постоянные величины в уравнении Эйринга в одну константу, то его можно записать в виде:

$$k = B \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}}$$

Знание констант скорости при двух температурах позволяет вычислить параметры уравнения следующим образом:

$$\Delta H^\ddagger = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1T_2}{k_2T_1}\right) = \frac{8.314 \cdot 288 \cdot 298}{10} \ln\left(\frac{0.028 \cdot 288}{0.012 \cdot 298}\right) = 58000 \text{ Дж / моль}$$

$$B = \frac{k}{T} e^{\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = \frac{0.028}{298} e^{\frac{58000}{8.314 \cdot 298}} = 1.38 \cdot 10^6$$

Полученные параметры затем могут быть использованы для нахождения константы скорости при 60 °С:

$$k = B \cdot T \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} = 1.38 \cdot 10^6 \cdot 333 \cdot e^{-\frac{58000}{8.314 \cdot 333}} = 0.37 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

3. Вычислим сперва верное значение константы. Для этого необходимо найти значение энергии активации:

$$E = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{8.314 \cdot 288 \cdot 298}{10} \ln\left(\frac{0.028}{0.012}\right) = 60500 \text{ Дж / моль}$$

Константа скорости при 45 °С затем может быть найдена согласно уравнению:

$$k_1 = k_2 \cdot e^{\frac{(T_1 - T_2)E}{RT_1T_2}} = 0.028 \cdot e^{\frac{20 \cdot 60500}{8.314 \cdot 318 \cdot 298}} = 0.13$$

Как видно, это значение заметно отличается от представленного в таблице.

Очевидно, что ошибка, допущенная Леной, идеологическая, а не расчётная.

При работе с уравнением Аррениуса наиболее частая ошибка – использование при расчёте температуры в °С. Проверим это предположение:

$$E^* = \frac{Rt_1t_2}{t_1 - t_2} \ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{8.314 \cdot 15 \cdot 25}{10} \ln\left(\frac{0.028}{0.012}\right) = 264.35$$

$$k_1^* = k_2 \cdot e^{\frac{(t_1 - t_2)E}{Rt_1t_2}} = 0.028 \cdot e^{\frac{20 \cdot 264.35}{8.314 \cdot 25 \cdot 45}} = 0.05$$

Как видно, рассчитанное таким образом значение совпадает с числом, полученным Леной.

4. Реакция протекала при 20 °С. Рассчитаем константу скорости при этой температуре. Для этого подойдёт практически любой способ, кроме линейной экстраполяции. Воспользуемся, например, уравнением Аррениуса, используя ранее найденную энергию активации:

$$k_1 = k_2 \cdot e^{\frac{(T_1 - T_2)E}{RT_1T_2}} = 0.028 \cdot e^{\frac{5 \cdot 60500}{8.314 \cdot 293 \cdot 298}} = 0.0185$$

Для описания зависимости концентрации от времени может быть использовано уравнение:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$$

ИЛИ

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + C_0kt} = \frac{1}{1 + 0.1 \cdot 0.0185 \cdot 3 \cdot 24 \cdot 60} = 0.1112$$

Для корректного расчёта время необходимо предварительно перевести в минуты. Как видно, концентрация реагентов в растворе осталась довольно высокой – 11.1 % от начальной.

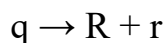
Аналогичный расчёт (оценка), сделанный на основании правила Вант-Гоффа или уравнения Эйринга, засчитывается как правильный.

Система оценивания

1.	Порядок реакции с верным обоснованием (без обоснования – 0 баллов)	2 балла
2.	Верно найденные значения температур 3×2 балла Расчёт параметров уравнения Эйринга Расчёт константы скорости при 60 °С по уравнению Эйринга	6 баллов 3 балла 3 балла
3.	Верное значение константы скорости Объяснение ошибок в расчёте	3 балла 2 балла
4.	Константа скорости при 20 °С, рассчитанная любым способом Доля оставшегося эфира (из них молярная концентрация – 2 балла)	3 балла 3 балла
		Итого: 25 баллов

Решение задачи 3

Для ядерной реакции

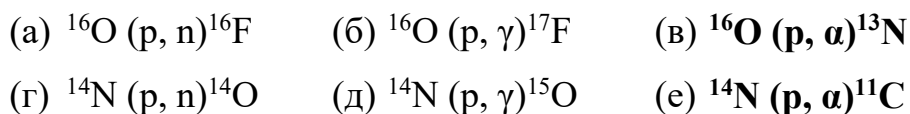


где Q и R – материнское и дочернее ядра, q и r – налетающая и вылетающая частицы, соответственно, используем общепринятую форму записи:

В результате ядерной реакции нуклид элемента Y превращается в радионуклид элемента X, что позволяет из числа вылетающих частиц вычеркнуть дейтроны и тритоны (так как в реакциях (p,d) и (p,t) количество протонов не изменяется). Остаются реакции с вылетом нейтронов, α-частиц или γ-квантов: α) и (p, γ), причем в них порядковый номер элемента изменяется на единицу. Следовательно, порядковые номера элементов Y и X тоже отличаются на единицу (так как Y превращается в X). Таких элементов, входящих в состав воздуха, только два: азот и кислород.

Поскольку материалом мишени являются простые вещества природного

изотопного состава, следовательно, материнскими ядрами являются самые распространенные легкие нуклиды: ^{16}O (99,757 ат. %) или ^{14}N (99,636 ат. %), в противном случае использовали бы изотопно-обогащенную мишень. Рассмотрим возможные пары реакций:



В реакциях (г) и (д) получаются радионуклиды кислорода, но по условию целевой радионуклид должен принадлежать третьему элементу. Следовательно, целевым радионуклидом $^*\text{Z}$ в обеих парах реакций может быть только фтор, который получается по реакциям (а) или (б). В этом случае для химической стабилизации фтора должен применяться азот (что уже необычно) с образованием NF_3 . При восстановлении алюмогидридом лития NF_3 не образуется ничего (кроме аммиака) способного реагировать с концентрированной иодоводородной кислотой:

Этот путь заводит в тупик. Кроме того, ни одна природная аминокислота не содержит фтора (в условии задачи предлагается изотопно-меченое соединение, т. е. содержащее радиоактивный атом вместо стабильного того же самого элемента).

Остаются две ядерные реакции: (в) и (е). Но именно радионуклид ^{11}C (реакция (е)) является целевым $^*\text{Z}$, так как принадлежит элементу, отличному от мишенных элементов (в отличие от ^{13}N) и стабилизируется в форме $^{11}\text{CO}_2$ (вещество **В**).

Таким образом,

X – N (стабильные изотопы ^{14}N , ^{15}N), **A** – N_2

Y – O (стабильные изотопы ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O), **B** – O_2

Z – C (стабильные изотопы ^{12}C , ^{13}C)

Z – ^{11}C

X – ^{13}N

Уравнения радиоактивного распада ^{11}C и ^{13}N (электронное нейтрино ν_e обязательно указывать):

C
73

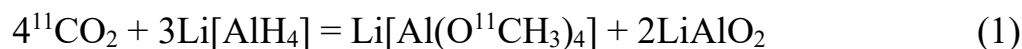
→

B

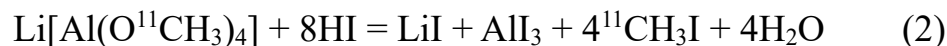
Уравнения ядерных реакций, происходящих при бомбардировке протонами ядер ^{14}N и ^{16}O :

N

Уравнения химических реакций:



(принимается также любая разумная форма алюмината лития)



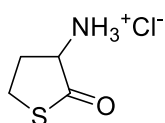
I – радиоактивный предшественник (вещество Д).

В состав гидрохлорида тиолактона кроме углерода и водорода обязательно должны входить атомы S, O, Cl и N (аминогруппа обеспечивает основность тиолактона и необходима в аминокислоте). Найдем молярную массу остатка тиолактона за исключением массы n атомов углерода. Масса остатка должна быть больше суммы масс S, N, O и Cl: $32.07 + 14.01 + 35.45 + 16 = 97.53$)

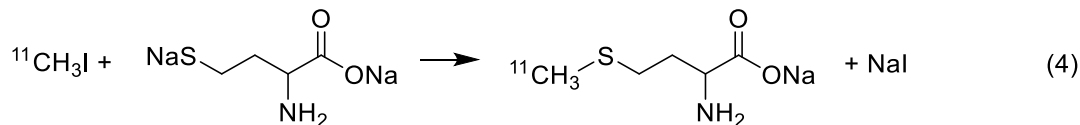
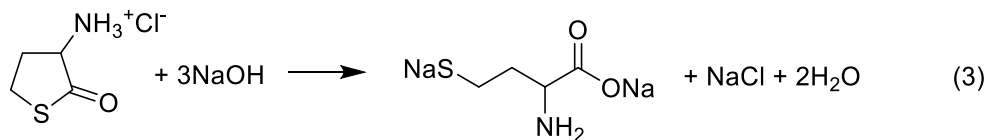
$$M(\text{остатка}) = \frac{12.01n}{0.3126} - 12.01n = 26.41n$$

n	1	2	3	4	5
Молекулярная масса остатка					

Подходит $n = 4$, формула гидрохлорида тиолактона – $\text{C}_4\text{H}_8\text{ClNOS}$:



При его щелочном гидролизе получается натриевая соль гомоцистеина (вещество Ж):

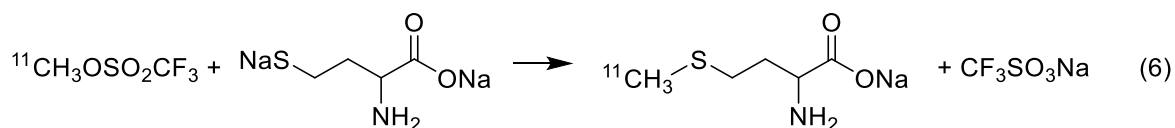


Рассчитаем РХВ и активность на момент окончания синтеза (общее время синтеза $5 + 17 = 22$ мин) методом (а):

$$\text{РХВ}_a = \eta_I \cdot \eta_{II} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot t}{T_{1/2}}\right) = 0.8 \cdot 0.55 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot 22}{20.39}\right) = 0.21 \text{ (21 \%)}$$

$$A_a = 6.7 \cdot 10^{10} \cdot 0.21 = 1.4 \cdot 10^{10} \text{ (Бк)}$$

Уменьшить время синтеза и сократить потери на распад позволяет использование более «хорошо уходящей», чем иодид, группы в реакции S_N2 , например, трифлатной:



Сокращается общее время синтеза ($10 + 5 + 2 = 17$ мин) и увеличивается выход реакции замещения

$$\text{РХВ}_b = 0.8 \cdot 0.85 \cdot 0.95 \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot 17}{20.39}\right) = 0.36 \text{ (36 \%)}$$

$$A_b = 6.7 \cdot 10^{10} \cdot 0.36 = 2.4 \cdot 10^{10} \text{ (Бк)},$$

что позволяет увеличить количество диагностических процедур более, чем в полтора раза.

Система оценивания

	Элементы решения	Оценка
1.	Элементы X, Y, Z – по 1 баллу, изотопы каждого элемента – по 0.5 балла суммарно (по 0.25 балла за каждый изотоп C и N, по 0.17 балла за каждый изотоп O).	4.5 балла
2.	2 нуклида по 1 баллу.	2 балла
3.	2 уравнения – по 0.75 балла.	1.5 балла
4.	Вещества A, B – по 0.5 балла, остальные 7 веществ по 1 бал-	8.5

	лу, название аминокислоты – 0.5 балла.	баллов
5.	2 уравнения – по 0.75 балла.	1.5 балла
6.	4 уравнения – по 1 баллу.	4 балла
7.	2 расчета РХВ – по 1 баллу, 2 расчета активности – по 0.5 балла. За каждый неучтенный фактор в РХВ – минус 0.25, за неверное время – минус 0.25 балла.	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов