

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача 1 (Автор – Воробьев В.А.)

1. Сначала определимся с элементом **Z**. Для этого рассмотрим представленные на схеме реагенты, а именно:  $\text{HZ}$ ,  $\text{KZ}$ ,  $\text{BZ}_3$ ,  $\text{SbZ}_5$ ,  $\text{ClZ}_3$ . Состав последнего из них,  $\text{ClZ}_3$ , позволяет нам резко сузить круг рассматриваемых элементов буквально до трех: F, O, N ( $\text{ClN}_3$  – производное азидоводорода). Поскольку ковалентность **Z** в первых четырех соединениях равна 1, кислород и азот можно отбросить. Значит элемент **Z** – это **F**.

Из данных по элементному составу соединений **IV**, **VII**, **VIII**, приведенных в таблице, попробуем вычислить молярную массу **X**. В надежде, что в этих соединениях на один атом **X** приходится целое число атомов фтора (все же ковалентность фтора равна 1), запишем их брутто-формулы как  $\text{RXF}_n$ , где **R** – это группа элементов, не содержащая **F** и **X**. Тогда можно написать выражение для массовых долей:  $\omega(\text{X}) = M_{\text{X}} / (M_{\text{R}} + M_{\text{X}} + n \cdot M_{\text{F}})$  и  $\omega(\text{F}) = n \cdot M_{\text{F}} / (M_{\text{R}} + M_{\text{X}} + n \cdot M_{\text{F}})$ . Поделив одно на другое, получаем:  $\omega(\text{X}) / \omega(\text{F}) = M_{\text{X}} / n \cdot M_{\text{F}}$ , или, немного преобразовав,  $M_{\text{X}} = \omega(\text{X}) \cdot n \cdot M_{\text{F}} / \omega(\text{F})$ . Для **IV**  $M_{\text{X}} = 26,97 \cdot n$ , для **VII**  $M_{\text{X}} = 35,97 \cdot n$  и для **VIII**  $M_{\text{X}} = 15,41 \cdot n$ , где  $n$  – это число атомов фтора на один атом элемента **X** в соединениях **IV**, **VII** и **VIII** соответственно. Полученные значения  $M_{\text{X}}$  при разных  $n$  сведем в таблицу:

n=	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>IV</b>	26,97	53,94	80,91	<b>107,88</b>	134,85	161,82	188,79	215,76	242,73	269,7
<b>VII</b>	35,97	71,94	<b>107,91</b>	143,88	179,85	215,82	251,79	287,76	323,73	359,7
<b>VIII</b>	15,41	30,82	46,23	61,64	77,05	92,46	<b>107,87</b>	123,28	138,69	154,1

Единственное значение  $M_{\text{X}}$ , с хорошей точностью воспроизводящееся для всех трех соединений, 107,9, практически совпадает с молярной массой серебра. Итак, наша надежда оправдалась и элемент **X** – это **Ag**.

2. Из той же таблицы находим, что в соединениях **IV**, **VII** и **VIII** на один атом серебра приходится соответственно 4 атома фтора, 3 и 7. Найдем молярную массу остатков, не содержащих элементов **F** и **Ag**. Для этого из общей молярной массы нужно вычесть молярную массу серебра и атомов фтора, причем молярную массу всего соединения можно найти из массовых долей:  $M_{\text{общ}} = M_{\text{Ag}} / \omega(\text{Ag})$ ,  $M_{\text{R}} = M_{\text{общ}} - M_{\text{Ag}} - n \cdot M_{\text{F}}$ . Получается  $M_{\text{R}} = 39,10$ ;  $39,09$ ;  $121,73$  для соединений **IV**, **VII** и **VIII** соответственно. Два первых значения весьма близки к значению молярной массы **K**, значение  $121,73$  совпадает с молярной массой **Sb**. Что особенно радует, так это то, что в реакциях образования соединений **IV** и **VII** как раз присутствовали калиевые соли, а в случае **VIII** – пентафторид сурьмы. Таким об-

разом: **IV** = **KAgF<sub>4</sub>**, **VII** = **KAgF<sub>3</sub>** и **VIII** = **AgSbF<sub>7</sub>**. Степени окисления серебра (С.О.С.) в этих соединениях соответственно +3; +2; +2.

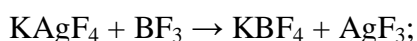
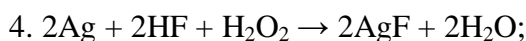
Теперь рассмотрим бинарные вещества одинакового качественного состава **III**, **V** и **VI**. При реакции серебра со смесью перекиси и плавиковой кислоты может образоваться бинарное соединение серебра либо с кислородом, либо с фтором (вещество **III**). В присутствии плавиковой кислоты значительно более вероятно соединение с фтором, тем более, что в реакции образования **V** кислородсодержащих частиц нет совсем. Следовательно, все три упомянутых бинарных вещества – фториды серебра **AgF<sub>x</sub>**. Фторид **V** образуется в реакции **KAgF<sub>4</sub>** (С.О.С. = +3) со смесью **HF+BF<sub>3</sub>** (**HF<sub>3</sub>B**), в которой нет окислителя, т.е. С.О.С. в **V** ≤ +3. Реагируя с ксеноном, который может играть роль только восстановителя, он дает фторид **VI**, т.е. в **VI** С.О.С. меньше, чем в **V** (меньше +3). Фторид **VI** получается при обработке фторида **III** фторирующим агентом – **ClF<sub>3</sub>**, а значит в **VI** С.О.С. больше, чем в **III** (больше +1). Наиболее подходящая степень окисления серебра для фторида **VI** = +2, тем более, что в реакциях с **KF** и **HF+SbF<sub>5</sub>** (**HSbF<sub>6</sub>**) образуются соединения именно с такой С.О.С. Итак, **VI** = **AgF<sub>2</sub>**, **V** = **AgF<sub>3</sub>**, **III** = **AgF**.

Осталось только два неопознанных соединения: **I** и **II**. Вычислим молярную массу **I**:  $M_I = M_{Ag}/\omega(Ag) = 169,87$ . Соответственно, молярная масса оставшихся элементов кроме серебра равна 62,00, что совпадает с молярной массой нитрат-аниона. Значит **I** = **AgNO<sub>3</sub>**, действительно, хорошо растворимый в воде. При взаимодействии его раствора с раствором гидрокарбоната натрия образуется очень плохо растворимый карбонат серебра, который в реакции с **HF** как раз и даст нам соединение **III** (**AgF**). То есть **II** = **Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**.

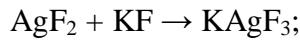
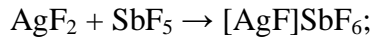
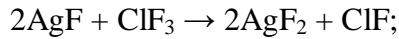
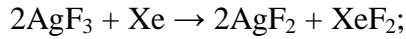
Все зашифрованные вещества определены:

**I** = **AgNO<sub>3</sub>**; **II** = **Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**; **III** = **AgF**; **IV** = **KAgF<sub>4</sub>**; **V** = **AgF<sub>3</sub>**; **VI** = **AgF<sub>2</sub>**; **VII** = **KAgF<sub>3</sub>**; **VIII** = **AgSbF<sub>7</sub>**.

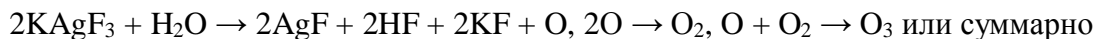
3. Смесь **HF+SbF<sub>5</sub>** – это, по сути **HSbF<sub>6</sub>** (**H<sub>2</sub>F[SbF<sub>6</sub>]**), в состав которой входит очень устойчивый октаэдрический анион **[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>**, который сохраняется и в ходе обменной реакции с дифторидом серебра. «Лишний» фторид-ион присоединен ковалентной связью к катиону **Ag<sup>2+</sup>**, соединение **VIII** построено из ионов **[AgF]<sup>+</sup>** и **[SbF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>** (линейный катион, октаэдрический анион) и его следует назвать гексафтороантимонат (V) фторосеребра(II).



## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

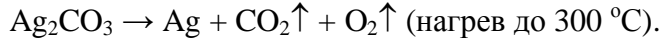
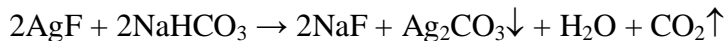


5. Основным газообразным продуктом в последней реакции является кислород,  $\text{O}_2$ . Но процесс окисления воды идет через образование атомарного кислорода, поэтому в качестве примеси, доля которой зависит от условий проведения реакции, образуется озон (**W**):



6. Для иона серебра  $\text{Ag}^{2+}$  вполне можно ожидать координационного числа 4, как у изоэлектронного ему иона  $\text{Cu}^{2+}$ . Поэтому в реакции  $\text{KF}$  с  $\text{AgF}_2$  образуется также и  $\text{K}_2\text{AgF}_4$ , для преимущественного получения которого достаточно взять избыток  $\text{KF}$ .

7. Из  $\text{AgF}$ , используя представленные реагенты, можно получить серебро буквально за пару стадий (электролиз обойдется заметно дороже):

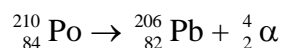
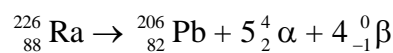
**Система оценивания.**

1.	Обоснованный выход на элемент <b>Z</b> 0,5 б, элемент <b>X</b> – 1,5 б.....	2 б.
2.	Состав соединений <b>I-VIII</b> – 8*0,5 б.....	4 б.
3.	Строение <b>VIII</b> и его название 2*0,5 б.....	1 б.
4.	Уравнения реакций 10*0,5 б.....	5 б.
5.	Газ <b>W</b> , уравнение реакции 2*0,5 б.....	1 б.
6.	Формула <b>IX</b> , условия получения 2*0,5 б.....	1 б.
7.	Уравнения реакций 2*0,5 б.....	1 б.
	<b>Итого</b> .....	15 баллов.

**Задача 2 (автор – Жиров А.И.)**

1. Радий (**Ra**) и полоний (**Po**), названный в честь родины М. Кюри – Польши.

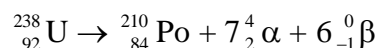
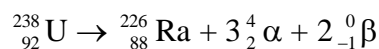
2. Реакции распада:



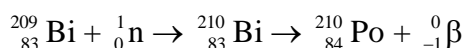
3. Содержание нуклида (радиоактивного продукта распада) при «вековом равновесии» пропорционально периоду полураспада, следовательно, мольное соотношение

будет составлять  $1600 \times 365,25 : 138,4 = 4222$ . Т.е. содержание радия в продуктах распада урана радия более чем в 4000 раз больше, чем полония.

4. Реакции образования:



5. Реакции получения:



6. Время «охлаждения»:

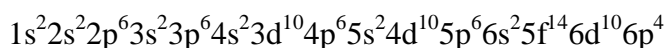
За время периода полураспада активность нуклида снижается вдвое, тогда

$$2^{t/(T_{1/2})} \geq 1000$$

$$t/T_{1/2} \approx 10$$

через 50 дней

7. Электронная конфигурация полония:



8. Полоний – элемент шестой группы (сера – селен – теллур – полоний). Ожидаемый набор степеней окисления –2, +4 и +6. По химическим свойствам в этой группе наиболее близок к теллуру. Незначительное увеличение радиуса (результат заполнения 4f и 5d орбиталей) и уменьшение первых потенциалов ионизации дает возможность полагать, что простое вещество будет проявлять металлические свойства (электропроводность). Это согласуется со свойствами соседей по периоду, имеющих стабильные нуклиды, свинцом и висмутом.

В оксидах  $\text{PoO}_2$ ,  $\text{PoO}_3$ , как и в случае теллура, координационное число достигает 6, следовательно, они обладают каркасным строением (кислород является мостиковым атомом между соседними атомами полония). Гидратированные оксиды гипотетического состава  $\text{Po}(\text{OH})_4$  и  $\text{Po}(\text{OH})_6$  даже по первой стадии будут слабыми кислотами. Как свинец и висмут, полоний в высшей степени окисления (+6) будет обладать сильными окислительными свойствами, особенно в кислой среде.

9. Атомный радиус (половина минимального межцентрового расстояния в простом веществе) для примитивной кубической решетки составляет  $a/2 = 335,2 : 2 = 167,6$  (пм).

На элементарную кубическую ячейку приходится  $8 \times 1/8 = 1$  (атом полония). Объем ячейки равен  $a^3$ , тогда плотность будет равна  $d = 210 : 6,02 \cdot 10^{23} : (3,352 \cdot 10^{-8})^3 = 9,26$  (г/см<sup>3</sup>).

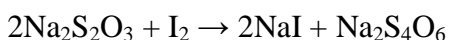
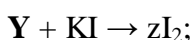
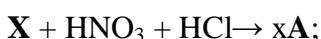
## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Система оценивания.**

1.	по 0,5 балла за название элементов.....	1 б.
2.	.....	1 б.
3.	.....	2 б.
4.	.....	2 б.
5.	.....	1 б.
6.	.....	1 б.
7.	.....	1 б.
8.	5 баллов за каждое свойство.....	5 б.
9.	0,5 – атомный радиус, 0,5 – плотность.....	1 б.
	<b>Итого.....</b>	<b>15 баллов.</b>

**Задача 3 (авторы – Нехорошев Е.Е., Дубенский А.С., Ратманова Н.К.)**

Напишем предполагаемые схемы реакций:



Описанные превращения, и иод в качестве единственного продукта окислительно-восстановительной реакции с иодидом калия, позволяет сделать вывод, что Y содержит иод. Из результатов титрования получаем:

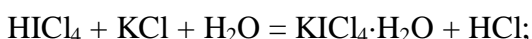
$n(Na_2S_2O_3) = 0,1M \cdot 0,0124л = 1,24 \cdot 10^{-3}$  моль,  $n(I_2) = 6,2 \cdot 10^{-4}$  моль.  $n(X) = 6,2 \cdot 10^{-4} / (xyz)$  моль. Масса X, соответствующая аликвоте  $m = 1,97 \cdot 20 / 1000 = 0,0394$  г.

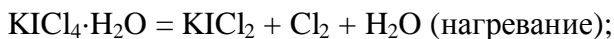
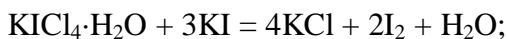
$$M(X) = \frac{0,0394(xyz)}{0,00062} = 63,5(x, y, z)$$

Получаем, что при  $xyz = 4$  простым веществом оказывается иод ( $M(X) = 63,5 \cdot 4 = 254$  (г/моль)). Попробуем выяснить значения коэффициентов  $x, y, z$ : очевидно, реакция с KCl является обменной, т.е.  $y = 1$  (возможно,  $x = 2, z = 2$  или  $x = 1, z = 4$ ), а Y содержит, кроме иода, еще калий и хлор (возможные варианты  $KICl_2$  и  $KICl_4$ ). Поскольку концентрированная  $HNO_3$  – сильный окислитель, то степень окисления иода +3. При этом выполняется условие  $x = 2, z = 2$ .

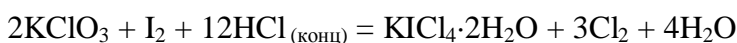
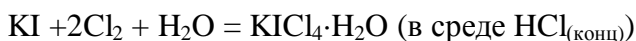
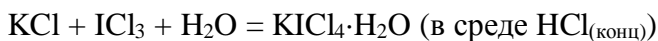
По условию, при охлаждении газовой смеси наблюдается резкое уменьшение объема до  $\frac{1}{2}$ . Поскольку кристаллизация Y проводилась из водного раствора, разумно полагать, что Y является кристаллогидратом.  $M(Y) = 3,79 \cdot 22,4 / 0,258 = 326$  г/моль. Получается формула Y  $KICl_4 \cdot H_2O$ , A –  $HICl_4$ . Тогда Y разлагается на воду,  $Cl_2$ , в остатке получается  $KICl_2$ .

Уравнения реакций:





Другие способы получения  $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

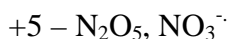
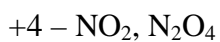
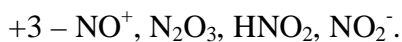
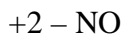
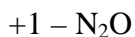


**Система оценивания.**

1. Вещество X, Y..... 2\*1,5=3 б.
  2. вещества A, Z по 1 баллу..... 2 б.
  3. 7 реакций по 1 баллу..... 7 б.
  4. любые 2 способа получения  $\text{KICl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  по 1,5 балла..... 3 б.
- Итого..... 15 баллов

**Задача 4 (автор – Жиров А.И.)**

1. Степени окисления:

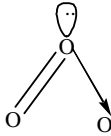


2. Нечетное число электронов в  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ .



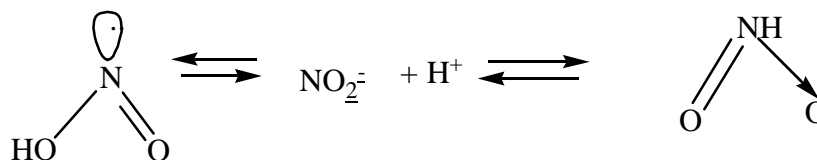
4. Строение

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

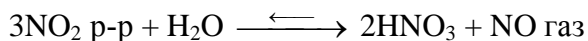
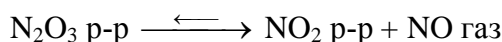
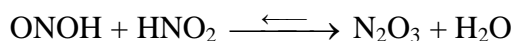
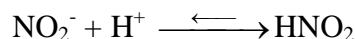
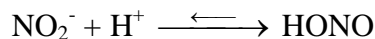
Соед.	Изоэлектронный аналог	Строение	Угол ONO, ONN	Тип гибрид.	Кратность связи N-O
N <sub>2</sub> O (1)	CO <sub>2</sub>	O=N <sup>+</sup> =N <sup>-</sup>	180	sp	2
NO (2)	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N≡O			2,5
NO <sup>+</sup> (3)	N <sub>2</sub>	N≡O			3
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (4)	O <sub>3</sub>		< 120°	sp <sup>2</sup>	1,5
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (8)	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> или C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Все атомы в плоскости	>120°, <120°	sp <sup>2</sup>	1,5
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (9)	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Равносторонний треугольник	120°	sp <sup>2</sup>	1,33
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (10) (NO <sub>2</sub> <sup>+</sup> NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	CO <sub>2</sub> и CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		180° и 120°	sp и sp <sup>2</sup>	2 и 1,33

5. HNO<sub>3</sub> – одноосновная кислота с двумя концевыми атомами кислорода – сильная кислота с оценочным значением K<sub>a</sub> ≈ 10<sup>3</sup> (pK<sub>a</sub> ≈ -3).

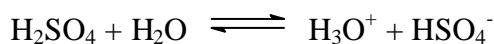
HNO<sub>2</sub> – одноосновная кислота с одним концевым атомом кислорода – должна быть кислотой средней силы с K<sub>a</sub> ≈ 10<sup>-2</sup> (pK<sub>a</sub> ≈ 2). Значительное уменьшение константы можно объяснить сосуществованием второй формы протонированного нитрит-иона:



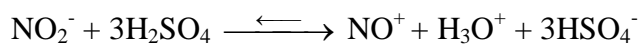
6. Реакции, происходящие при протонировании нитрит-иона:



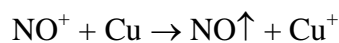
7. Концентрированная (98%) кислота на 98 г (1 моль) серной кислоты приходится 2 г (1/9 моль) воды. В растворе присутствуют ионы H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> и HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, растворитель – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



При протонировании нитрит-иона образуется катион NO<sup>+</sup>:



Взаимодействие меди с концентрированной серной кислотой происходит при нагревании выше 200 °С. Без нагревания взаимодействие возможно с  $\text{NO}^+$ :



**Система оценивания.**

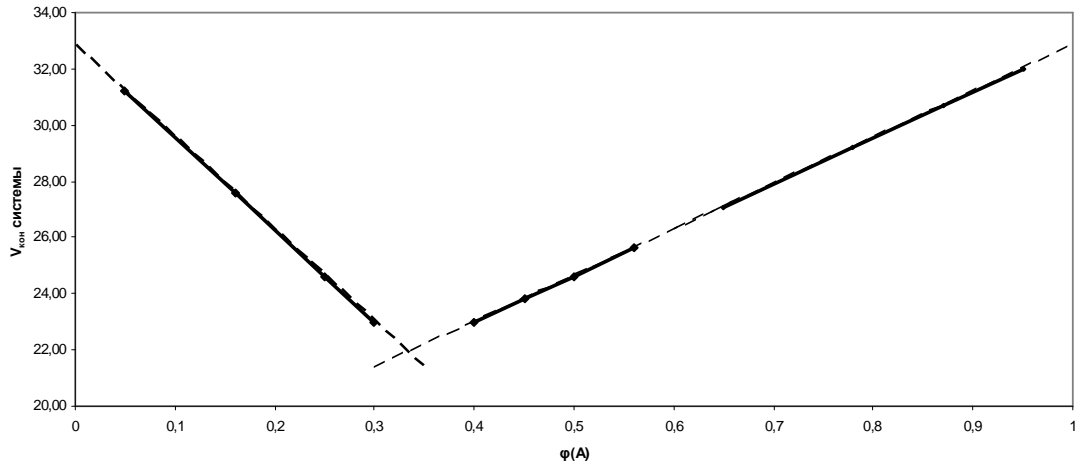
1.	5*0,25.....	1,25 б
2.	по 0,25 балла.....	0,5 б.
3.	.....	0,25 б.
4.	по 1 баллу за каждое соединение: формула-строение 0,25 балла и оставшиеся три графы таблицы –по 0,25 балла.....	7 б.
5.	1+1.....	2 б.
6.	4 по 0,5.....	2 б.
7.	.....	2 б.
	<i>Итого</i> .....	<i>15 баллов.</i>



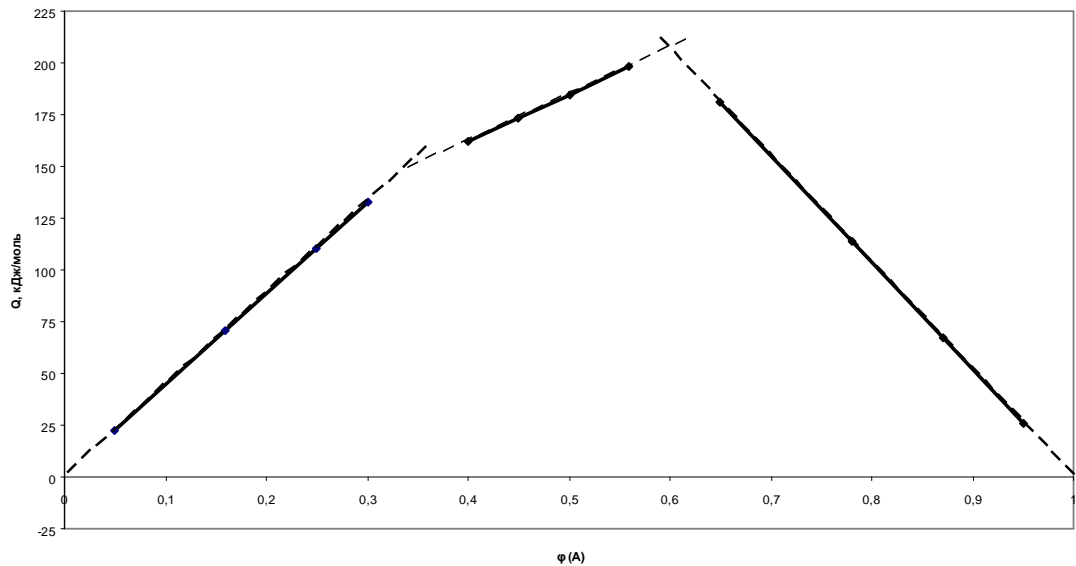
## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача 1 (автор – Нехорошев Е.Е.)

Построим графики зависимости объема системы и выделившейся теплоты от содержания А.

Зависимость  $V_{\text{кон}}$  системы от  $\varphi(A)$ 

Зависимость Q от об.доли А



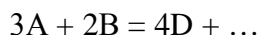
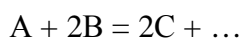
Видно, что график 2 состоит из трех отчетливо различимых частей, и представляет собой суперпозицию двух реакций. Первая реакция (на отрезке 0—0,3) (если смотреть на график 1) происходит с уменьшением объема системы, которое может быть связано с образованием твердого или жидкого продукта реакции (причем конденсированный продукт – не вода, т.к. при 400 К она находится в газообразном состоянии), а последующее возрастание (на отрезке 0,3—1) обусловлено другой реакцией, идущей при большем содержании

А. В средней области графика 2 одновременно идут обе реакции, что приводит к изменению наклона на графике 2.

Рассмотрим нашу систему в «критических» точках:

$\varphi(A)$	0	0,33	0,6	1
V системы, л	33	22	20	33
n газообр. прод.	1	0,67	0,61	1

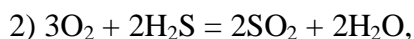
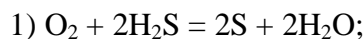
Можно предположить, что в точках излома имеет место стехиометрическое соотношение реагентов. 1) -  $n(A)/n(B)=1/2$ ; 2) –  $n(A)/n(B)=3/2$ . Далее мы можем посчитать количество газообразных продуктов в обоих случаях:  $n(1) = 2$ ;  $n(2) = 4$ . Напишем общий вид реакций:



Логично предположить, что в системе происходят окислительно-восстановительные реакции. 1 случай – А восстановитель, В окислитель. Пусть молекула В принимает n электронов, тогда А сначала отдает 2n электронов, 2/3n электронов. Подходящих газов в этом случае нет. 2 случай: А – окислитель, В – восстановитель. В сначала отдает n/2 электронов, затем 3/2n электронов. Кроме того, реагенты и продукты реагируют со щелочью, т.е. обладают кислотными свойствами.

n	1	2	3	<b>4</b>
$\Delta CO1 B$	1/2	1	3/2	<b>2</b>
$\Delta CO2 B$	3/2	3	9/2	<b>6</b>

Исходя из таблицы и учитывая способность веществ реагировать со щелочью, наиболее подходящими веществами являются  $H_2S$  и  $O_2$  ( $H_2Se$  и  $O_2$  не подходят, так как селеноводород не может выделяться анаэробными бактериями из гипса)



что подтверждается данными о количестве газообразных продуктов.

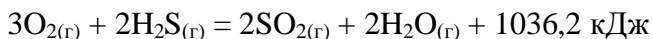
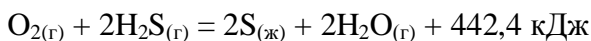
Тепловой эффект реакций легко определяется по одной из точек на реакцию (т.к. отклонение точек от линии невелико, мы можем ограничиваться одной точкой на реакцию). Например, мы ведем расчет по 2 и 11 точкам. Заодно отметим, что суммарное количество исходных газов равно 1 моль:

$$n = \frac{33 \cdot 101.3}{8.314 \cdot 400} \approx 1 \text{ моль. Тогда}$$

$$\Delta H_{400}^{\circ}(1) = -\frac{70.78}{0.32} = -221.2 \text{ кДж, } \Delta H_{400}^{\circ}(2) = -\frac{67.35}{0.13} = -518.1 \text{ кДж.}$$

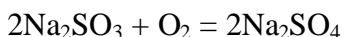
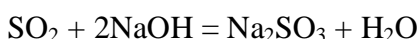
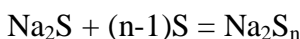
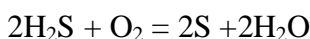
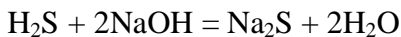
Термохимические уравнения реакций:

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



$\Delta H_{400}^{\circ} > \Delta H_{298}^{\circ}$ , т.к. при 298К вода переходит в жидкость, сера – твердая.

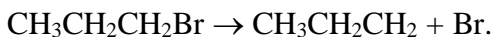
Основные продукты, образующиеся при пропускании смесей №9 до и после реакции через водный раствор NaOH:  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_n$ , S,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :

**Система оценивания.**

1. Построенные графики с **различимыми точками излома** ..... 2 балла.
2. Вещества А и В по 1,5 балла ..... 3 б.  
за стехиометрические отношения (исходя из данных графиков) ..... 4 б.  
Термохимические уравнения реакций по 0,75 балла ..... 1,5 б.
3. Энтальпия реакций 1-2 по 1 баллу ..... 2 б.  
верно указанное отношение энтальпий ..... 1 б.
4. Указанные продукты ..... 1,5 б.  
Итого ..... 15 баллов.

**Задача 2 (автор – Леенсон И.А.)**

1. В реакции инициирования в исходной молекуле разрывается самая слабая связь:

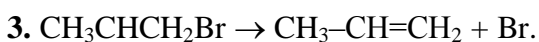
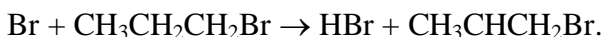


2. Образовавшийся *n*-пропильный радикал реагирует с исходным веществом. При этом преимущественно образуется наиболее стабильный радикал:



Аналогично в случае ионной реакции  $\text{CH}_3\text{--CH=CH}_2 + \text{HBr}$  из двух возможных катионов преимущественно образуется наиболее стабильный  $\text{CH}_3\text{--CH}^+\text{--CH}_3$ .

Образовавшийся атом брома реагирует с исходным веществом с образованием того же бромалкильного радикала:



4. Цепь будут продолжать атомы брома, а *n*-пропильный радикал превращается в пропан и дальше в реакции не участвует. В случае длинных цепей пропан составляет лишь малую примесь в продуктах реакции.

5. В случае изопропилбромиды от его молекулы в реакции с радикалами отрывается атом водорода у вторичного атома углерода, а образовавшийся радикал  $\text{CH}_3\text{--CBr--CH}_3$  не

способен к распаду с отщеплением атома брома, который необходим для продолжения цепи.

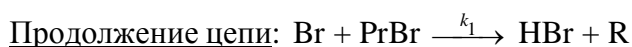
6.



7. Записав уравнение скорости реакции в виде  $r = kC^n$ , Коля мог установить порядок реакции  $n$ , определив скорость  $r$  при нескольких значениях концентраций  $C$ , построив в этих точках касательные к кинетической кривой. Другим возможным методом определения порядка является логарифмирование уравнения  $r = kC^n$ , что даёт  $\ln r = \ln k + n \ln C$ . Построив график зависимости  $\ln r$  от  $\ln C$ , из наклона прямой можно определить  $n$ .

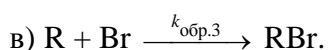
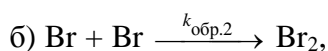
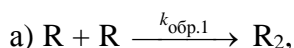
8. Если при анализе трёх различных механизмов обрыва порядки реакции получились бы одинаковые, задача не имела бы решения. Если только два механизма обрыва дают одинаковый порядок, а для третьего механизма порядок другой, то задача решается только в том случае, если порядок реакции получится этим «другим». Наконец, если все три механизма обрыва дают разные порядки, задача решается однозначно.

Запишем ещё раз механизм реакции в сокращённом виде.



Реакцию  $\text{Pr} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{Br}$  в качестве стадии продолжения цепи можно не учитывать, так как радикал  $\text{Pr}$  в продолжении цепи не участвует и не регенерируется (в отличие от радикалов  $\text{Br}$  и  $\text{R}$ , которые могут исчезать и появляться до их гибели на стадии обрыва цепей тысячи раз в случае длинных цепей).

Возможные реакции обрыва:



## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рассмотрим, какой порядок реакции получается для каждого из механизмов обрыва.

Механизм а).

Из условия равенства скоростей инициирования и обрыва получаем:

$$k_{\text{ин.}}[\text{PrBr}] = k_{\text{обр.1}}[\text{R}]^2,$$

откуда получаем выражение для концентрации бромпропильных радикалов:

$$[\text{R}] = \sqrt{\frac{k_{\text{ин.}}[\text{PrBr}]}{k_{\text{обр.1}}}}.$$

Из стехиометрического уравнения  $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br} = \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HBr}$  видно, что скорость реакции можно определять по любому из реагентов. В данном случае, поскольку у нас уже есть выражение для  $[\text{R}]$ , определим её по скорости образования пропилена:

$$r = k_2[\text{R}] = k_2 \sqrt{\frac{k_{\text{ин.}}[\text{PrBr}]}{k_{\text{обр.1}}}}.$$

Порядок реакции по пропилбромиду равен 0,5.

Механизм б).

Из условия равенства скоростей инициирования и обрыва получаем:

$$k_{\text{ин.}}[\text{PrBr}] = k_{\text{обр.2}}[\text{Br}]^2,$$

откуда получаем выражение для концентрации атомов брома:

$$[\text{Br}] = \sqrt{\frac{k_{\text{ин.}}[\text{PrBr}]}{k_{\text{обр.2}}}}.$$

В этом случае скорость реакции удобнее определять по скорости образования бромоводорода:

$$r = k_2[\text{PrBr}][\text{Br}] = k_2[\text{PrBr}] \sqrt{\frac{k_{\text{ин.}}[\text{PrBr}]}{k_{\text{обр.2}}}}.$$

Порядок реакции по пропилбромиду равен 1,5.

Механизм в).

Из условия равенства скоростей инициирования и обрыва получаем:

$$k_{\text{ин.}}[\text{PrBr}] = k_{\text{обр.3}}[\text{R}][\text{Br}].$$

Запишем условие равенства скоростей двух реакций продолжения цепи:

$$k_1[\text{Br}][\text{PrBr}] = k_2[\text{R}]$$

Деля первое уравнение на второе, получаем:

$$[\text{Br}] = \left( \frac{k_{\text{ин.}} \cdot k_2}{k_1 \cdot k_{\text{обр.3}}} \right)^{0,5}.$$

Таким образом, скорость реакции

$$r = k_2[\text{PrBr}][\text{Br}] = k_2 \left( \frac{k_{\text{ин.}} \cdot k_2}{k_1 \cdot k_{\text{обр.3}}} \right)^{0.5} [\text{PrBr}]$$

Порядок реакции по пропилбромиду равен 1.

Итак, три механизма обрыва цепи дают **три** разных порядка реакции. Значит, определив экспериментально порядок реакции, можно однозначно установить механизм обрыва цепи.

**Система оценивания**

<b>п. 1</b> .....	1 балл
<b>п. 2</b> .....	1 балла
<b>п. 3</b> .....	1 балл
<b>п. 4</b> .....	1 балла
<b>п. 5</b> .....	2 балла
<b>п. 6</b> .....	1 балла
<b>п. 7</b> .....	2 балла
<b>п. 8</b> .....	6 баллов (по 2 балла за каждый порядок)

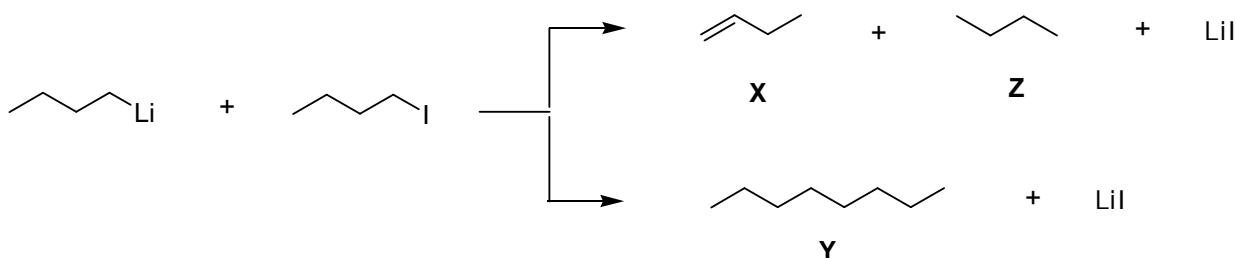
**ИТОГО 15 баллов**

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

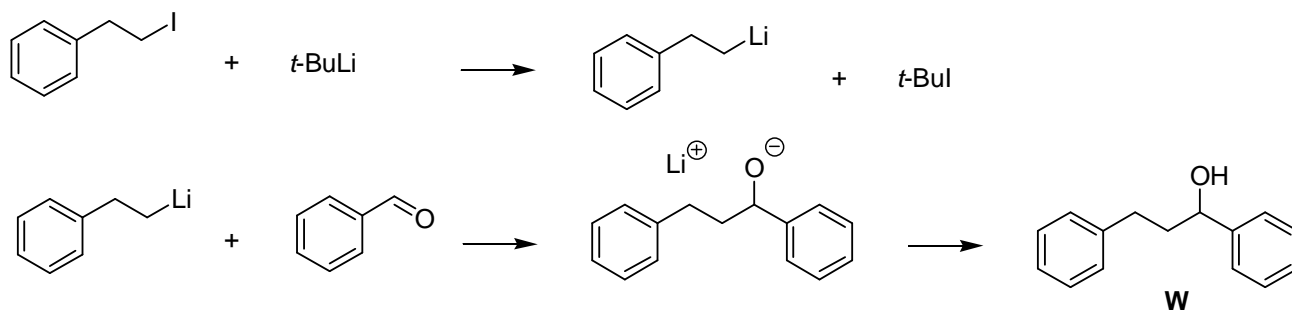
## Задача 1 (авторы – Куркин А.В., Трушков И.В.)

1. В отличие от гексана и других алканов эфирные растворители способны координировать катион лития за счет образования донорно-акцепторных взаимодействий между литием и парой электронов на атоме кислорода. Следовательно, ассоциация алкиллитиевых соединений в эфирных растворителях должна быть ниже, чем в углеводородных растворителях.

2. По условию получения **X**, **Y** и **Z** могут содержать только атомы углерода, водорода, иода и лития. Далее, в реакции *n*-бутилиодида с литием могут образоваться только соединения, содержащие 4*n* атомов углерода. Учитывая содержание углерода в молекуле, для **X** получаем: 85,7% углерода – 4*n* атомов. При *n* = 1,  $M_X = 48/0.857 = 56$ . Это соответствует формуле  $C_4H_8$  или бутену. Он может образоваться в результате элиминирования HI из бутилиодида при действии образовавшегося бутиллития как основания. Следовательно, **A** – бутен-1. При *n* = 2,  $M_X = 96/0.857 = 112$ . Однако разумного объяснения образования в данных условиях такой молекулы ( $C_8H_{16}$  или  $C_8H_9Li$ ) предложить нельзя. Для **Z** 82,8% соответствуют 4*n* атомам углерода. При *n* = 1,  $M_Z = 48/0.828 = 58$ . Это  $C_4H_{10}$ , бутан. Он образуется в результате из бутиллития при его взаимодействии с бутилиодидом (см. выше). При *n* = 2,  $M_Z = 96/0.828 = 116$ . Однако молекулы состава  $C_8H_{20}$  не существует, а молекула  $C_8H_{13}Li$  образоваться в этих условиях не может. Итак, **Z** – *n*-бутан. Для **Y** при *n* = 1,  $M_Y = 48/0.842 = 57$ . Молекулярная масса молекулы, содержащей только C и H или C, H и Li, не может быть нечетным числом. Тогда рассмотрим *n* = 2.  $M_Y = 96/0.842 = 114$ . Это  $C_8H_{18}$ , октан. Октан образуется с небольшим выходом в результате нуклеофильного замещения иодида в бутилиодиде при действии бутиллития. **Y** = *n*-октан.

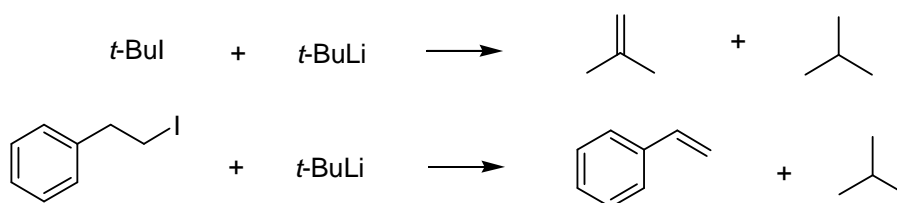


3. а) Согласно условию, иодиды вступают в реакцию обмена практически мгновенно. В результате из 2-фенилэтилиодида образуется 2-фенилэтиллитий, который при взаимодействии с бензальдегидом дает алкоколят-ион; нейтрализация последнего водой ведет к спирту **W**.



Название спирта **W** по номенклатуре ИЮПАК: 1,3-дифенилпропан-1-ол.

б) 2,32 г 2-фенилэтилодида составляют 0,01 моль. 19 мл 1 М раствора *трет*-бутиллития составляют 0,019 моль. Если протекают только реакции, указанные выше на схеме, должно остаться еще 0,009 моль *трет*-бутиллития, который также будет реагировать с бензальдегидом с образованием второго спирта, что противоречит условию. С другой стороны, при взаимодействии с алкилгалогенидами алкиллитиевые реагенты могут выступать в качестве основания, приводя к продукту элиминирования, или (хотя и крайне редко – в качестве нуклеофила, давая продукты нуклеофильного замещения). Объемный *трет*-бутилодид плохо вступает в реакции нуклеофильного замещения, особенно при взаимодействии с объемными сильными основаниями. Реакция обмена галоген-металл при взаимодействии *трет*-бутиллития с *трет*-бутилодидом является вырожденной (новые продукты не образуются). Таким образом, элиминирование является единственным процессом при взаимодействии *трет*-бутиллития с образующимся в ходе реакции *трет*-бутилодидом. Элиминирование будет также минорным процессом при взаимодействии *трет*-бутиллития с исходным 2-фенилэтилодидом.

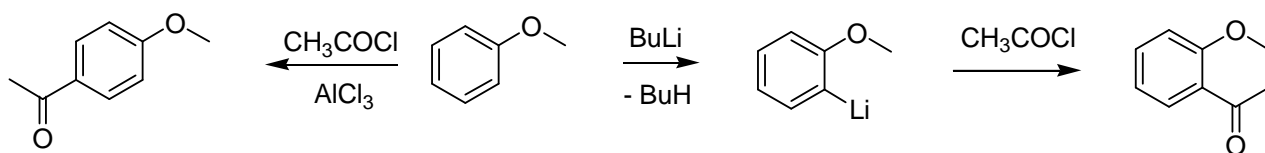


в) Значит, часть 2-фенилэтилодида ( $x$  моль) при взаимодействии с *трет*-бутиллитием превращается в алкиллитиевое производное (которое при последующем взаимодействии с бензальдегидом превращается в спирт), а другая часть ( $0,01 - x$ ) моль – в стирол. В первой реакции расходуется  $x$  моль *трет*-бутиллития и образуется  $x$  моль *трет*-бутиллития, с которыми реагирует еще  $x$  моль *трет*-бутиллития с образованием изобутена и изобутана. На образование стирола расходуется  $(0,01 - x)$  моль *трет*-бутиллития. Общий расход *трет*-бутиллития равен  $[2x + (0,01 - x)] = (0,01 + x)$  моль *трет*-бутиллития. Тогда  $x = 0,009$  моль. Следовательно, образовалось 0,009 моль 1,3-дифенилпропанола-1.  $M_W = 212$ . Выход **W** равен  $212 \times 0,009 = 1,908$  г.



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

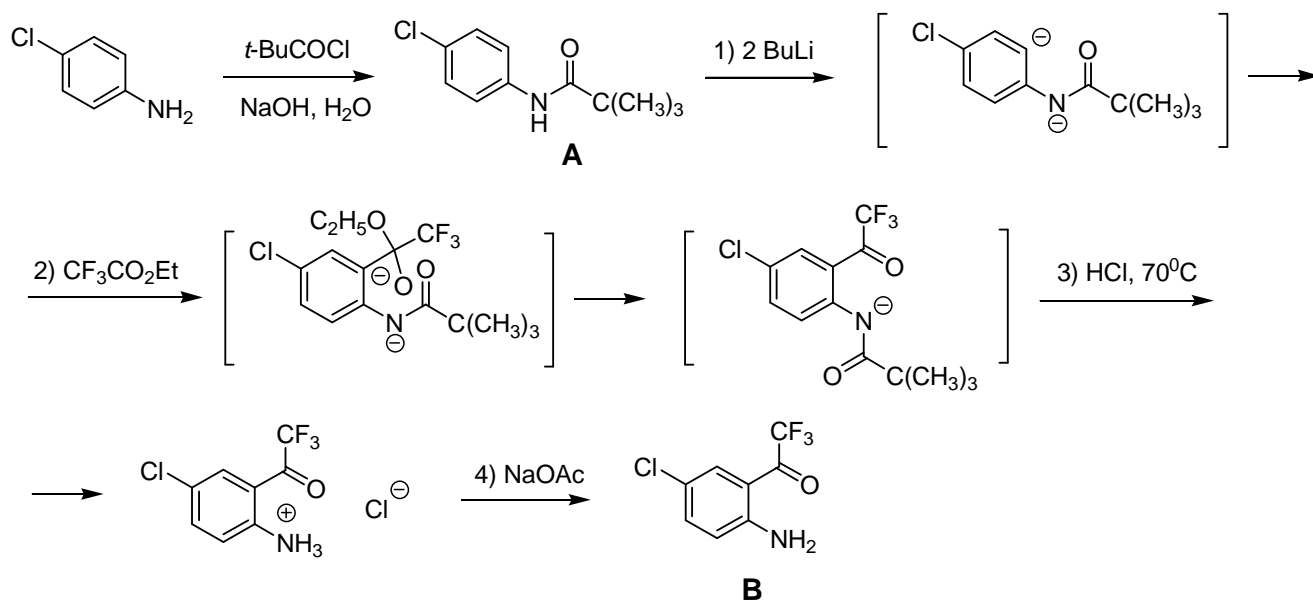
4. Получение *n*-метоксиацетофенона – классическая реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу. Изомерный *o*-метоксиацетофенон в этих условиях образуется в очень малых количествах. *o*-Метоксиацетофенон получают, используя депротонирование ароматических соединений, содержащих атом кислорода. За счет координации катиона лития по атому кислорода анизола депротонирование протекает исключительно по *орто*-положению. Взаимодействие образовавшегося аниона с ацилирующим агентом (ацетилхлоридом, уксусным ангидридом, этилацетатом и т.п.) дает желаемый *o*-метоксиацетофенон.



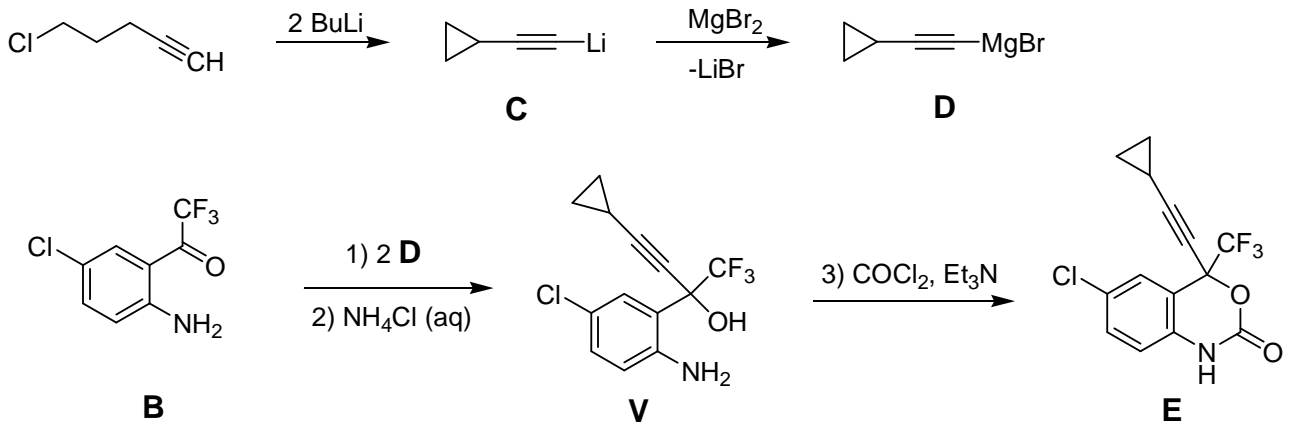
5. При сравнении молекулярных формул исходного *n*-хлоранилина и продукта **В**, мы видим, что **В** имеет больше на два атома углерода, три атома фтора, один атом кислорода и меньше на один атом водорода. Это соответствует продукту замещения водорода на группу  $\text{CF}_3\text{CO}$ . Такую группу содержит этиловый эфир трифторуксусной кислоты, реагирующий с продуктом депротонирования **А**. Стадия образования **А** вполне ясна – это ацилирование анилина с образованием соответствующего амида. При обработке амида **А** первым эквивалентом бутиллития происходит депротонирование атома азота (амидный протон является наиболее кислотным). Второй эквивалент бутиллития может вступать либо в реакцию обмена (имеется производное хлорбензола), либо в реакцию депротонирования в *орто*-положение к группе, способной эффективно координироваться с катионом лития. Поскольку **В** содержит атом хлора, можно сделать вывод, что протекает реакция депротонирования, а не реакция обмена хлора на литий. Хелатирование катиона лития атомами азота и кислорода амидной группы более эффективно, чем слабое взаимодействие катиона лития с атомом хлора. Таким образом, можно ожидать, что депротонирование идет по атому углерода, находящемуся в *орто*-положении к амидной группе. (Действительно, последующие реакции согласуются с этим предположением, но не согласуются с предположением о депротонировании в *орто*-положении к атому хлора). Образовавшийся дианион атакует этиловый эфир трифторуксусной кислоты с образованием связи  $\text{C-C}$ . Последующий гидролиз амида при нагревании с соляной кислотой и нейтрализация реакционной смеси дают 2-амино-5-хлоро- $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифторацетофенон **В**.

Соединение **Е** содержит на 6 атомов углерода больше, чем соединение **В**. Можно сделать вывод, что 5 из них входит в состав молекулы **Е** в результате взаимодействия **В** с

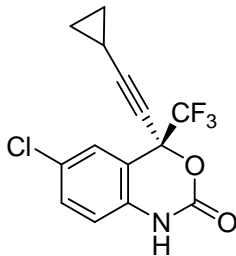
**D**, который содержит 5 атомов углерода, а шестой – при реакции с  $\text{COCl}_2$ . При этом фосген реагирует сразу с двумя нуклеофильными центрами, т.к. **E** содержит только один атом хлора, который уже присутствовал в **B**. Образование соединения состава  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Li}$  при взаимодействии 5-хлорпентина-1 с двумя эквивалентами бутиллития говорит о том, что произошло замещение протона на литий и отщепление  $\text{HCl}$ . Очевидно, на литий замещается терминальный атом водорода (как отмечалось в условии, такое депротонирование характерно для терминальных ацетиленов, поскольку они проявляют довольно высокую кислотность). Отщепление  $\text{HCl}$  может протекать по механизму  $\text{E}2$  с образованием двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Однако в продукте **E** связь  $\text{C}=\text{C}$  отсутствует, что следует из данных спектра ЯМР. Другой вариант – депротонирование пропаргильного атома углерода и внутримолекулярное нуклеофильное замещение хлорида с образованием циклопропанового производного. Таким образом, **C** – циклопропилацетиленид лития. При взаимодействии с  $\text{MgBr}_2$  происходит переметаллирование с образованием соответствующего магнийбромида. Это соединение реагирует с кетоном **B**, давая продукт депротонирования аминогруппы и последующего присоединения второго эквивалента магнийбромида по карбонильной группе трифторацетофенона. Нейтрализация образовавшегося аддукта дает аминоспирт **V**, который способен прореагировать с фосгеном как по amino-, так и по гидроксигруппе, образуя шестичленный цикл.



## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



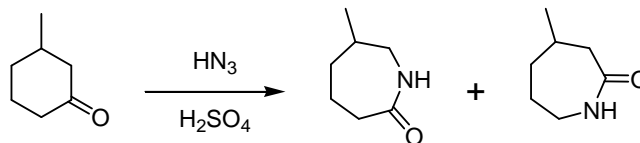
8. Старшим заместителем при хиральном атоме является атом кислорода, затем группа  $\text{CF}_3$ , третий по старшинству здесь – ароматический атом углерода (связанный с ним атом соединен с атомом азота). Следовательно, (*S*)-изомером является следующая структура.

**Система оценивания:**

1. За ответ «ассоциация уменьшается» с объяснением причины.....1 балл.  
За правильный ответ без объяснения причины ..... 0,5 балла.
2. Структуры X, Y, Z – по 1 баллу.....3 балла.
3. Структура спирта W..... 0,5 балла  
Его название по номенклатуре ИЮПАК..... 0,5 балла
4. Четыре протекающие реакции – по 0,5 балла ..... 2 балла.
5. Расчет выхода.....1 балл.
6. Получение *p*-метоксиацетофенона и *o*-метоксиацетофенона – по 0,5 балла.....1 балл.
7. Структурные формулы A-E – по 1 баллу..... 5 баллов.
8. Структурная формула (*S*)-изомера эфавиренца.....1 балл.  
Итого..... 15 баллов

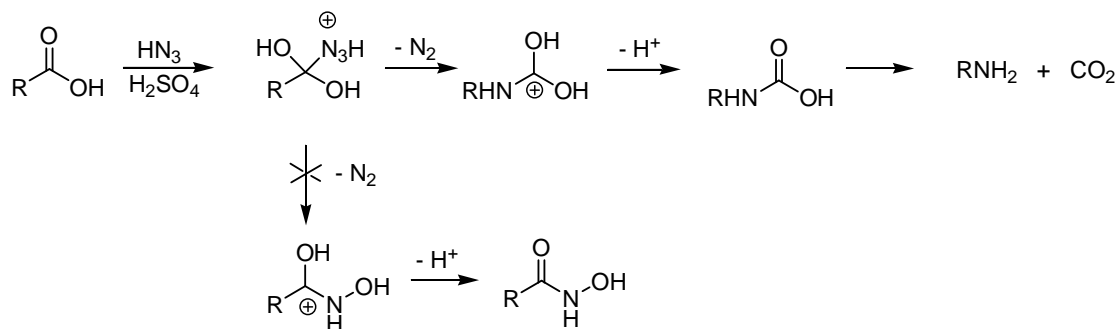
**Задача 2.**

1. В реакциях несимметричных кетонов мигрировать могут обе группы. Поэтому из 3-метилциклогексанона образуются следующие продукты.



2. В реакцию ввели 0,05 моль *n*-гексановой кислоты. Согласно схеме реакции, при этом должно выделиться эквимолярное количество азота (1,12 л). Эксперимент же показал, что объем газа в два раза больше. При этом 1,12 л газа – это действительно азот, а еще

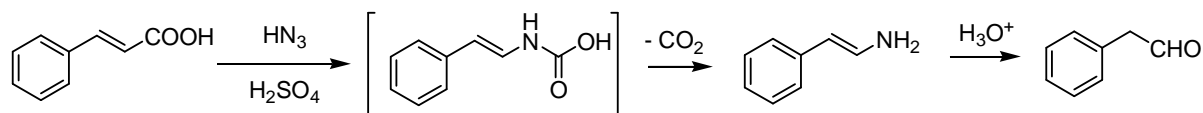
1,12 л газа – кислотный оксид (поглощается щелочью). Наиболее логично предположить, что это  $\text{CO}_2$ . Как и для несимметричных кетонов, в случае кислот в принципе возможна миграция двух разных групп, которые были соединены с карбонильным атомом углерода. Если бы к атому азота мигрировала гидроксигруппа, продуктом реакции была бы нелетучая гидроксамовая кислота. Если же мигрирует алкильная группа R, продуктом перегруппировки является *N*-замещенная карбаминовая кислота (моноамид угольной кислоты), которая в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  быстро декарбоксилируется с образованием соответствующего амина. При этом выделяется еще 0,05 моль (1,12 л)  $\text{CO}_2$ :



То есть из гексановой кислоты образуется *n*-пентиламин.

Из 0,05 моль кислоты образуется 0,05 моль *n*-пентиламина.  $M_{\text{амин}} = 87$ . Образуется 4,35 г *n*-пентиламина.

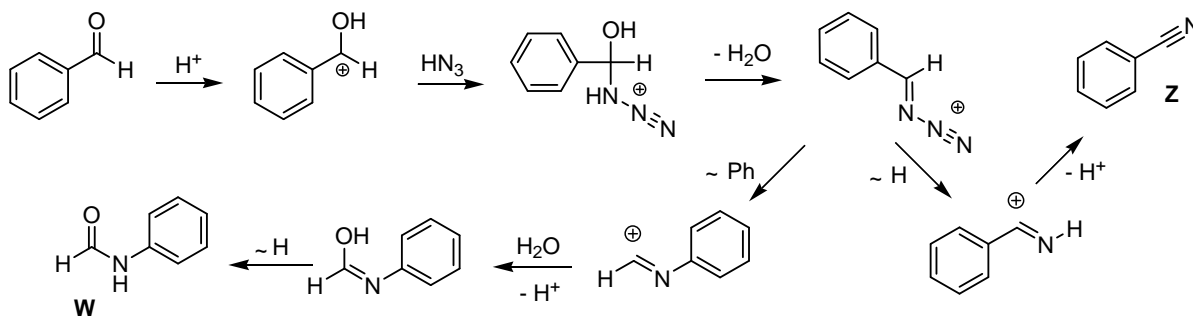
3. Продукт Y содержит равное число атомов углерода и водорода ( $80:12 = 6,67$ ). Коричная кислота содержала 9 атомов углерода. Однако формуле  $\text{C}_9\text{H}_9\text{X}$  по содержанию X не удовлетворяет ни  $X = \text{N}$ , ни  $X = \text{O}$ . В то же время если реакция коричной кислоты, как и гексановой кислоты, сопровождается декарбоксилированием, продукт должен содержать 8 атомов углерода (а значит, 8 атомов водорода). Тогда оставшиеся 13,33% массы соответствуют 16 атомным единицам, т.е. атому кислорода. Формула продукта  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$ . Его образование можно объяснить так: при миграции группы  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}$  коричная кислота превращается в 1-амино-2-фенилэтилен ( $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$ ), который в условиях реакции изомеризуется в имин  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{NH}$ , подвергающийся гидролизу с образованием фенилуксусного альдегида:



4. При использовании в реакции Шмидта альдегида мигрировать может либо группа R, либо атом водорода. В первом случае получается «обычный» продукт, т.е. амид. Напротив, миграция водорода сопровождается дегидратацией, и продуктом реакции является нитрил (соединение, не содержащее кислорода), который стабилен в условиях проведения

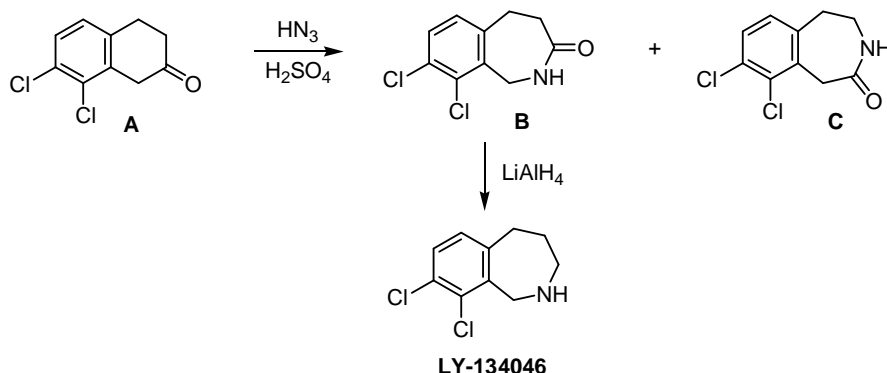
## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

реакции. Дегидратация, являющаяся единственным возможным способом удаления из молекулы атома кислорода, невозможна при миграции группы R, поскольку в этом случае должен был бы образоваться изонитрил, RNC. Изонитрилы содержат атом углерода карбенового типа, поэтому проявляют высокую реакционную способность по отношению к различным нуклеофилам, в том числе легко реагируют с водой.



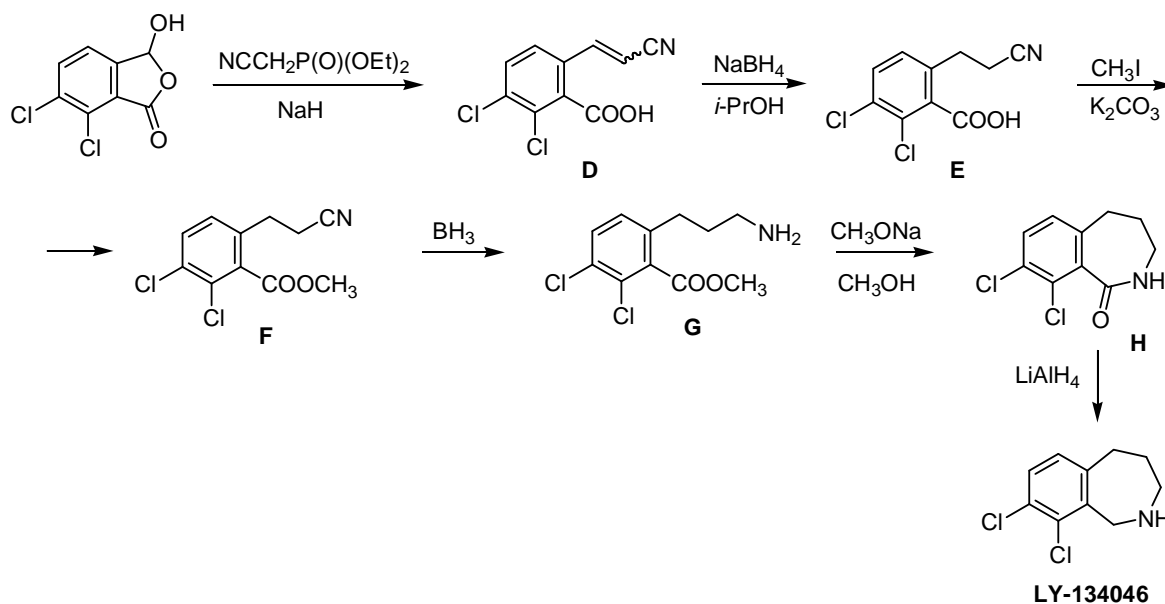
Следовательно, **W** – *N*-фенилформамид ( $PhNHCHO$ ), а **Z** – бензонитрил ( $PhCN$ ).

5. Первый путь синтеза LY-134046 представляет собой реакцию Шмидта на примере несимметричного кетона. Два продукта **B** и **C** являются результатом внедрения фрагмента NH по двум связям C-C(O). Структура продукта LY-134046 однозначно определяет структуру амида **B**. Следовательно, второй возможный продукт внедрения является изомерным амидом.

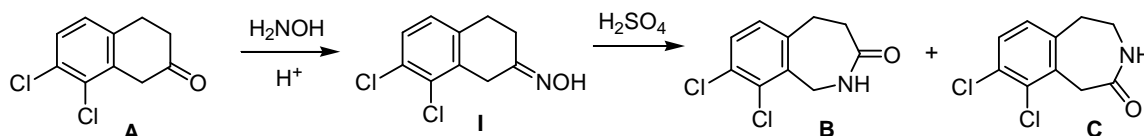


Второй путь начинается с превращения соединения с формулой  $C_8H_4Cl_2O_3$  в вещество **D** с формулой  $C_{10}H_5Cl_2NO_2$ . В ходе этого превращения вместо одного атома кислорода вводится фрагмент  $C_2HN$ . Этот фрагмент присутствует в реагенте как группа NC-CH. Замещение атома кислорода на дизамещенный атом углерода представляет собой вариант реакции Виттига. Известно, что в эту реакцию вступают кетоны и альдегиды. На первый взгляд исходное соединение не является ни альдегидом, ни кетоном. Однако для него характерна кольчато-цепная таутомерия, аналогичная той, что наблюдается в случае глюкозы и других сахаров. Т.е., исходное соединение можно представить также как 2,3-дихлоро-6-формилбензойную кислоту. Альдегидная группа реагирует с диэтиловым эфиром цианометилфосфоновой кислоты, давая ненасыщенный нитрил **D**. Превращение **D** в **E**

представляет собой присоединение двух атомов водорода. Единственным реальным вариантом является восстановление двойной связи  $\text{HC}=\text{CN}$  в одинарную  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ . Несколько необычным кажется в этом смысле использованный способ восстановления. Дело в том, что в нитриле **D** поляризована не только группа  $\text{C}\equiv\text{N}$ , но и сопряженная с ней двойная связь  $\text{C}=\text{C}$ . Нитрильная группа не восстанавливается борогидридом натрия (в ином случае присоединилось бы не два, а четыре атома водорода), но ненасыщенный нитрил реагирует с  $\text{NaBH}_4$ , присоединяя нуклеофильный гидрид-ион по двойной связи  $\text{C}=\text{C}$  с образованием енолят-иона, протонирование которого спиртом дает насыщенный нитрил **E** ( $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Cl}_2\text{NO}_2$ ). Это разновидность *присоединения по Михаэлю*, хотя формально образовавшийся продукт является результатом восстановления связи  $\text{C}=\text{C}$ . Карбоксильную группу **E** метилировали с образованием сложного эфира **F**. Боран селективно восстанавливает соединение **F** по нитрильной группе, не затрагивая сложноэфирную. Это заключение подтверждается тем, что продукт LY-134046 образуется при восстановлении соединения **H**, являющегося, очевидно, амидом, изомерным амиду **B** по положению карбонильной группы. Этот амид образуется в результате внутримолекулярной атаки аминогруппы по сложноэфирному фрагменту в соединении **G**.



6. Альтернативный метод заключается в получении оксима кетона (**I**) и перегруппировке Бекмана:



**Система оценивания.**

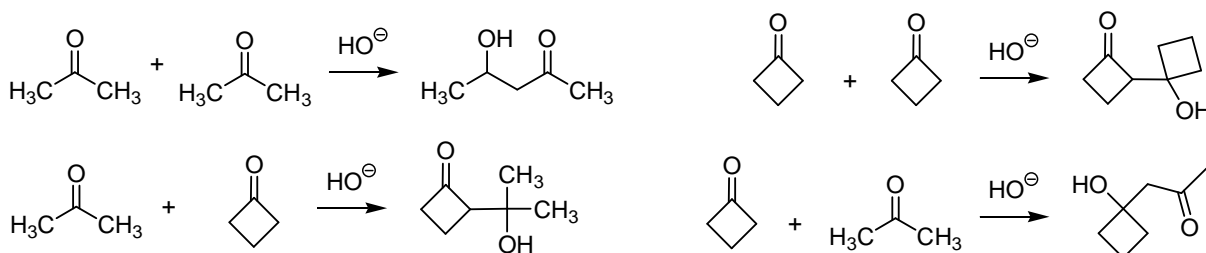
1. Два продукта реакции по 1 балл..... 2 б.

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

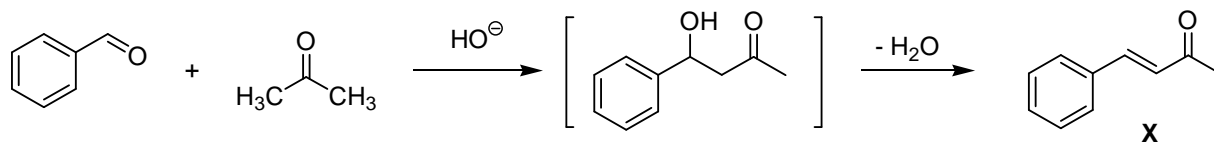
2. Продукт реакции..... 1 б.  
его выход (в г)..... 0,5.
3. Структурная формула соединения Y..... 1 б.
4. Структурные формулы соединений W и Z – по 1 баллу..... 2 б.
5. Структурные формулы соединений B-H – 7 по 1 баллу..... 7 б.
6. Структура I – 0,5 балла, две реакции по 0,5 балла. .... 1,5 б.  
Итого..... 15 баллов.

## Задача 3 (автор – Решетова М.Д.)

1. Конденсация между ацетоном и циклобутанон протекает по обычному механизму, причем как ацетон, так и циклобутанон могут реагировать по карбонильной группе (выступать в качестве *карбонильной компоненты*) и могут реагировать как СН-кислота (выступать в качестве *метиленовой компоненты*). Следовательно, возможно образование четырех продуктов (продукты, которые могли бы образоваться в результате последующих конденсаций будут иметь как минимум 9 атомов углерода, что не соответствует условию задачи).



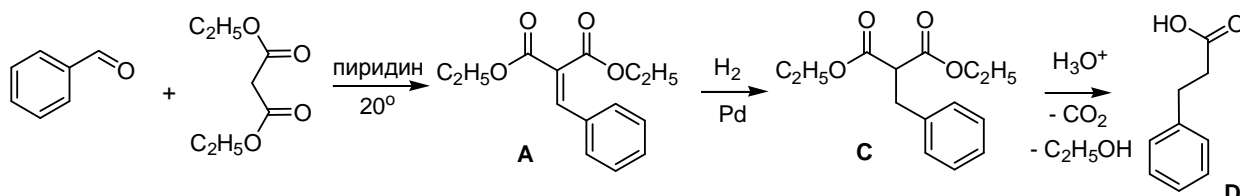
2. В конденсации бензальдегида с ацетоном в принципе могут образоваться продукт состава 1:1; продукт, образованный из двух молекул бензальдегида и одной молекулы ацетона (2:1) или продукт, образованный одной молекулой бензальдегида и двумя молекулами ацетона (1:2). Первый аддукт (1:1) содержит 10 атомов углерода, второй – 13, третий – 17. Для любого продукта масса этого числа углеродов должна соответствовать 82,2% массы молекулы. Отсюда мы можем определить молярную массу возможных продуктов. Для аддукта 1:2 она равна  $12 \times 13 / 0,822 = 189,8$ . Этой массе не соответствует никакая-либо молекулярная формула соединения, образованного из двух исходных реагентов (содержат С, Н, О). Для аддукта 2:1  $M = 248,2$ , что тоже не имеет ответа. Для аддукта 1:1 молекулярная масса равна  $12 \times 10 / 0,822 = 146,0$ . Это соответствует молекулярной формуле  $C_{10}H_{10}O$ , которая отличается от формулы продукта обычной альдольной конденсации ( $C_7H_6O + C_3H_6O = C_{10}H_{12}O_2$ ) на  $H_2O$ . Логично предположить, что отщепление воды в случае конденсации бензальдегида облегчается образованием сопряжения между бензольным кольцом и двойной связью  $C=C$  (и далее – двойной связью  $C=O$ ). Таким образом, структура соединения X:



3. Исходя из данных элементного анализа, можно вывести формулу **A**:

$\%C + \%H = 74,2\%$ , остальное приходится на кислород (других элементов в исходных соединениях нет) –  $25,8\%$ . Соотношение элементов

$C:H:O = (67,7/12):(6,5/1):(25,8/16) = 5,64:6,5:1,6 = 3,5:4:1$ , умножение на 2 приводит к простейшей формуле  $C_7H_8O_2$ . Поскольку оба исходных соединения содержали по 7 атомов углерода, истинная молекулярная формула должна быть кратна двум (трем, четырем и т.д.). Самый простой и наиболее вероятный ответ –  $C_{14}H_{16}O_4$ . Он также полностью согласуется со всеми последующими реакциями. Поскольку молекулярная формула диэтилмалоната  $C_7H_{12}O_4$ , полученная формула для **A** отличается от формулы продукта обычной альдольной конденсации на  $H_2O$ . Поскольку **A** легко гидрируется, это хорошо согласуется с наличием в молекуле двойной связи вследствие отщепления воды. Продукт гидрирования **C** при нагревании с кислотой гидролизуется до двухосновной кислоты и декарбоксилируется (выделение газа) с образованием моноосновной кислоты. Вывод, что декарбоксилирование моноокислоты до углеводорода в этих условиях не происходит, можно сделать на основании того, что соединение **E**, образующееся в аналогичной реакции, содержит кислород.

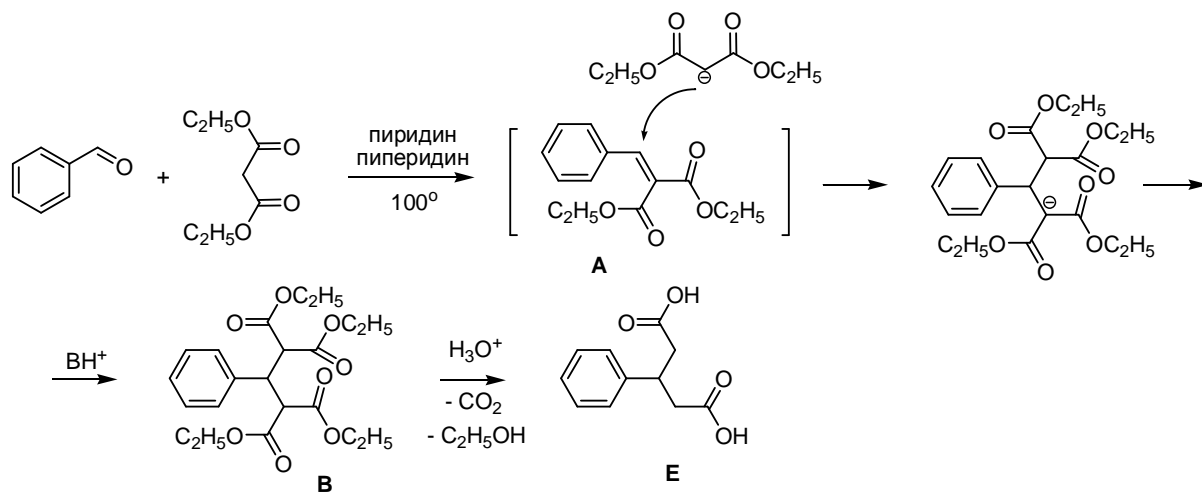


Поскольку **E** содержит 4 атома кислорода и образуется по аналогичной схеме, можно предположить, что **E** представляет собой двухосновную кислоту, в которой две карбоксильные группы связаны с разными атомами углерода. Для определения структур **B** и **E** рассчитаем молекулярную формулу **B**. Это соединение образуется из двух молекул, каждая из которых содержит 7 атомов углерода. Следовательно, **B** содержит  $7n$  атомов углерода, где  $n$  – целое число (2, 3, 4 и т.д.). Далее, **B** содержит  $61,8\%$  углерода. Рассчитаем возможные молекулярные массы **B**. Если  $n = 2$ ,  $M_B = (14 \times 12 / 0,618) = 272$ . Такую молекулярную массу могут иметь соединения с формулой  $C_{14}H_{24}O_5$  или  $C_{14}H_8O_6$ . Однако такие соединения не могут образоваться из бенальдегида ( $C_7H_6O$ ) и диэтилмалоната ( $C_7H_{12}O_4$ ). Если  $n = 3$ ,  $M_B = (21 \times 12 / 0,618) = 408$ . Такую молекулярную массу могут иметь соединения  $C_{21}H_{44}O_7$ ,  $C_{21}H_{28}O_8$  и  $C_{21}H_{12}O_9$ . Первое и третье соединения образоваться, очевидно, не мо-



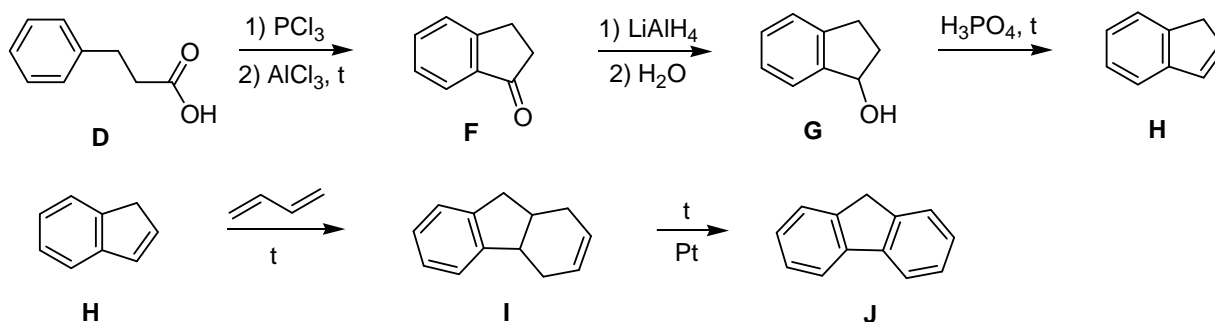
## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

гут из данных исходных субстратов. А соединение с формулой  $C_{21}H_{28}O_8$  ( $C_7H_6O + C_7H_{12}O_4 + C_7H_{12}O_4 - H_2O$ ) можно получить из бензальдегида и диэтилмалоната. Можно проверить еще  $n = 4$ . При этом значении  $M_B = 544,0$ . Возможные молекулярные формулы  $C_{28}H_{48}O_{10}$ ,  $C_{28}H_{32}O_{11}$ ,  $C_{28}H_{16}O_{12}$ . Такие соединения из бензальдегида и диэтилмалоната образоваться не могут. Итак, **В** имеет молекулярную формулу  $C_{21}H_{28}O_8$ . При нагревании с кислотой **В** превращается в соединение **Е**, имеющее формулу  $C_{11}H_{12}O_4$ . По разнице мы определяем, что происходит отщепление двух молекул  $CO_2$  (выделение газа) и гидролиз четырех сложноэфирных групп ( $4 \times C_2H_4 + 2 \times CO_2$ ). Реакции образования **А** и **В** протекают через депротонирование метиленовой компоненты. Можно предположить, что образование **В** протекает в результате атаки аниона диэтилмалоната на двойную связь  $C=C$  в соединении **А** (см. схему). Это вызвано тем, что из-за сопряжения между связями  $C=C$  и  $C=O$   $\pi$ -электроны связи  $C=C$  поляризованы таким образом, чтобы частично компенсировать частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода. В результате на  $\alpha$ -атоме углерода оказывается частичный отрицательный заряд, а на  $\beta$ -атоме – частичный положительный заряд. Присоединение нуклеофилов к  $\beta$ -атому в  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидах, кетонах, сложных эфирах, амидах, нитрилах и т.п. называется *присоединением по Михаэлю*.

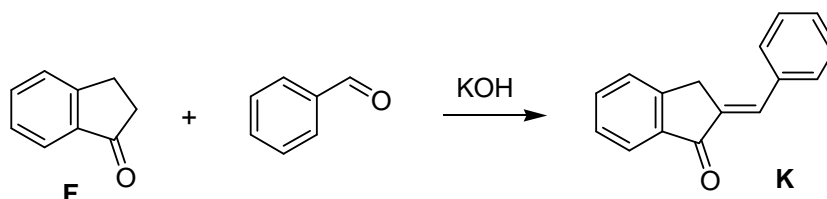


Соединение **D** имеет молекулярную формулу  $C_9H_{10}O_2$ , образование из него **F** сопровождается отщеплением молекулы воды. Поскольку **D** содержит бензольное кольцо и карбоксильную группу, логично предположить, что превращение **D** в **F** представляет собой двухстадийную циклизацию: вначале кислота превращается в хлоранигидрид, который в присутствии хлорида алюминия (кислоты Льюиса) внутримолекулярно атакует фенольное кольцо **D** с образованием инданона **F** (внутримолекулярное *ацилирование по Фриделю-Крафтсу*). Кетон **F** восстанавливается алюмогидридом лития до соответствующего спирта **G**, который при нагревании с кислотой дегидратируется с образованием ин-

дена **H** ( $C_9H_8$ ). Инден при нагревании с бутадиеном вступает в реакцию диенового синтеза с образованием углеводорода **I**. Нагревание этого ненасыщенного соединения в присутствии Pt приводит к его ароматизации с образованием флуорена **J**.

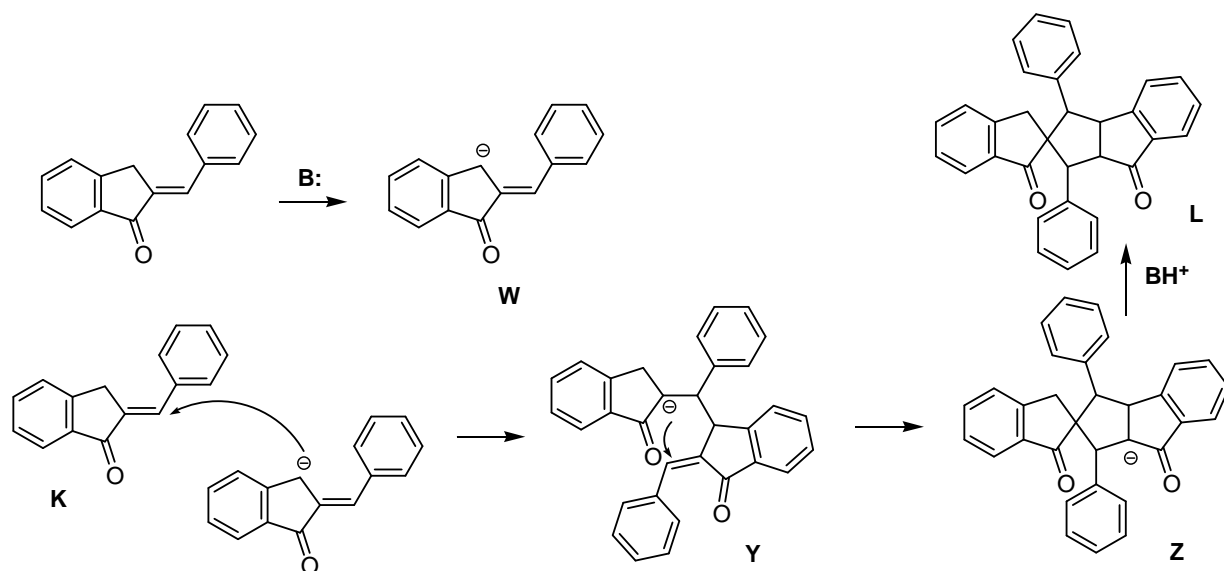


Реакция инданона **F** с бензальдегидом протекает аналогично другим реакциям конденсации бензальдегида с образованием ненасыщенного кетона **K**, что согласуется с данными по содержанию в **K** углерода: соединение **F** согласно условию содержит 9 атомов углерода, бензальдегид – 7. Образующееся соединение содержит 16 атомов углерода, которые составляют 87,3% массы молекулы. Тогда  $(16 \times 12 / 0,873) = 220$ . Этой массе соответствуют только две возможных формулы  $C_{16}H_{28}$  (очевидно, не подходит) и  $C_{16}H_{12}O$ . Тогда:



Димеризация **K** ( $C_{16}H_{12}O$ ), протекающая по механизму сопряженного присоединения, дает соединение **L**,  $C_{32}H_{24}O_2$ , структуру которого можно установить с помощью данных  $^1H$  ЯМР спектров. Его 18 протонов в ароматической области должны принадлежать фенильным группам: в исходном соединении **K** имеются 9 протонов в ароматической области, в **L** их становится в два раза больше, т.е. димеризация не затрагивает эти фрагменты. Реакция проводится в присутствии основания, роль которого заключается в отщеплении протона от какого-либо атома углерода. Единственное положение, которое можно депротонировать в **K** – группа  $CH_2$ . Далее анион **W** присоединяется по связи  $C=C$  второй молекулы **K** по реакции Михаэля (аналогично тому, как анион диэтилмалоната присоединялся к соединению **A** при образовании **B**). Образующийся анион **Y** внутримолекулярно атакует  $\beta$ -атом системы связей  $C=C-C=O$  (внутримолекулярное присоединение по Михаэлю), с образованием аниона **Z**. Последующее протонирование **Z** дает конечный продукт **L**.

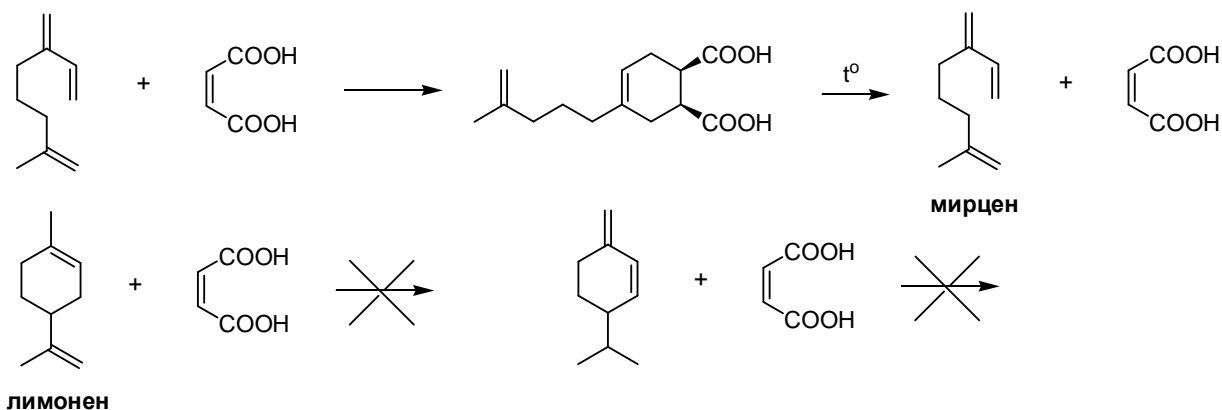
## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

**Система оценивания.**

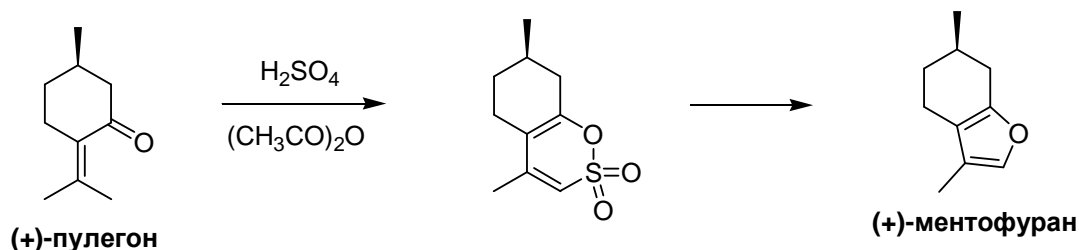
1. Четыре продукта по 0,5 балла ..... 2 б.
2. Структура X ..... 1 б.
3. Структуры A-L – по одному баллу ..... 12 б.
- Итого ..... 15 баллов.



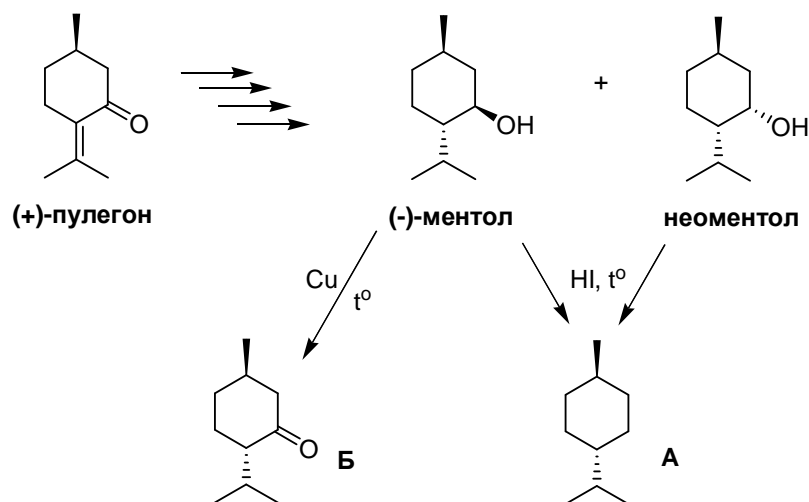
## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



3. Соотношение C:H в интермедиате равно  $56,1/12:6,5 = 5:7$ . Можно предположить, что интермедиат также содержит 10 атомов углерода (а значит, 14 атомов водорода). Тогда молярная масса интермедиата равна 214 г/моль. То есть на кислород и другие атомы приходится  $(214 - 120 - 14) = 80$ , что соответствует 5 атомам кислорода или 3 атомам кислорода и одному атому серы. Поскольку трудно предположить, как в интермедиате может появиться 4 новых атома кислорода, которые бы далее отщепились с образованием ментофурана, второй вариант кажется более правдоподобным. Это означает, что по сравнению с пулегонем интермедиат содержит меньше на два атома водорода, но больше на два атома кислорода и один атом серы. При этом интермедиат: а) образуется при действии на пулегон серной кислоты; б) при разложении отщепляет  $\text{SO}_2$ . Единственная структура, которая удовлетворяет этим условиям:



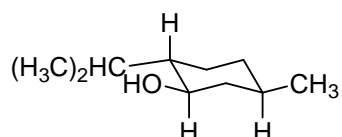
4. При пропускании над оксидом меди (-)-ментол окисляется в соответствующий кетон (ментон). Восстановление ментона дает (-)-ментол, неоментол и еще два диастереомера. При этом неоментол и (-)-ментол восстанавливаются в один и тот же углеводород. Это позволяет сделать вывод, что неоментол является изомером (-)-ментола по C(1) (т.е. (1S,2S,5R)-2-изопропил-5-метилциклогексанол).



Образование еще двух диастереомеров **В** и **Г** при восстановлении кетона **Б** является следствием эпимеризации хирального центра в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе в результате действия следов основания, присутствующих в никеле Ренея (который получают выщелачиванием сплава никеля с алюминием). Таким образом, восстановление **Б** дает следующую смесь продуктов:



В молекуле ментола все заместители находятся в экваториальном положении:



То есть ментол является наиболее стабильным из 8 возможных диастереомеров. Именно поэтому он преимущественно образуется как при химическом, так и при биохимическом восстановлении.

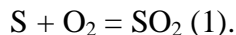
#### Система оценивания.

1. Схемы для пяти соединений по 1 баллу за каждую. .... 5 б.
2. Использование реакции Дильса-Альдера..... 1 б.  
Два уравнения для прямой и обратной реакции – по 0,5 балла. .... 1 б.
3. Правильная молекулярная формула ..... 1 б.  
Правильная структурная формула..... 1 б.
4. Структурные формулы(+)-неоментола, соединений **А-Г** – 5 по 1 баллу ..... 5 б.  
Объяснение причины предпочтительного образования ментола..... 1 б.  
Итого..... 15 баллов

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

## Задача 1 (автор – Емельянов В.А.)

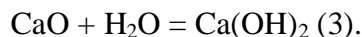
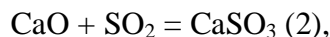
1. Основным продуктом реакции горения серы на воздухе является сернистый газ:



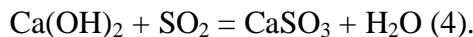
Количество этого газа в  $100 \text{ м}^3$  воздуха хранилища равно количеству сожженной серы и составит  $200/32 = 6,25$  моль, объем  $6,25 \cdot 22,4 = 140$  л, масса  $6,25 \cdot 64 = 400$  г. Объемная концентрация  $(140/100000) \cdot 100 \% = 0,14$  об. %.

Средняя молярная масса воздуха  $29$  г/моль, его количество  $(100000-140)/22,4 = 4458$  моль, масса  $129283$  г. Массовая концентрация  $SO_2$   $(400/129683) \cdot 100 \% = 0,3084$  %. Поскольку мольные и объемные доли газов в смеси совпадают, можно провести этот расчет в одно действие:  $[64 \cdot 0,0014 / (64 \cdot 0,0014 + 29 \cdot 0,9986)] \cdot 100 \% = 0,3084$  %. Так как концентрация  $SO_2$  очень мала и практически не оказывает влияния на среднюю молярную массу воздуха, можно посчитать масс. % и по приближенной формуле  $0,14 \cdot 64 / 29 = 0,3090$  %.

Ящик с негашеной известью ставят для удаления остатков сернистого газа и для более быстрого высыхания помещения:



Понятно, что в случае гашеной извести сернистый газ также поглощается:

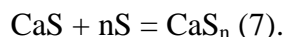
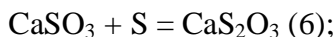


А вот удаление влаги будет менее эффективным:  $Ca(OH)_2 + H_2O$  - химической реакции нет, хотя некоторой гигроскопичностью гашеная известь обладает тоже.

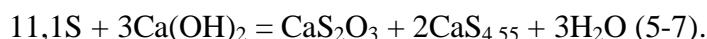
2. Нагревание серы в щелочном растворе гашеной извести приводит к ее растворению:



При избытке серы образующиеся сульфит и сульфид кальция реагируют дальше:



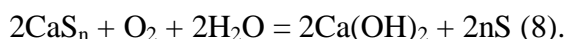
Рассчитаем среднее  $n$  для образующихся полисульфидов и молярные концентрации присутствующих в ИСО веществ. Количество гидроксида кальция, взятое для приготовления раствора, составляет  $1500/74 = 20,3$  моля, серы –  $2400/32 = 75$  молей. Их отношение  $1:3,7$  или  $3:11,1$ . Суммарное уравнение образования компонентов ИСО:



По условию, объем раствора составляет 6 л, концентрация тиосульфата кальция в нем составляет  $20,3/(3 \cdot 6) = 1,13$  моль/л, полисульфидов  $20,3 \cdot 2/(3 \cdot 6) = 2,26$  моль/л. Основными полисульфидными формами в растворе, придающими отвару красный цвет, будут пентасульфид кальция  $\text{CaS}_5$  и тетрасульфид кальция  $\text{CaS}_4$  в соотношении 0,55/0,45. Безусловно, в растворе будут присутствовать и формы с другими  $n$ , но все же оценку концентраций форм основных мы провести можем (вычислить их верхнюю границу). Для  $\text{CaS}_5$ :  $C = 0,55 \cdot 2,26 = 1,2$  моль/л, для  $\text{CaS}_4$ :  $C = 0,45 \cdot 2,26 = 1,0$  моль/л.

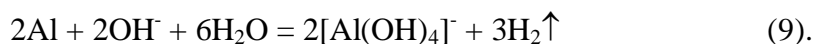
3. Как известно, в процессе гашения извести выделяется большое количество тепла. Поэтому, если вместо гашеной извести Вы возьмете известь негашеную, то сможете обойтись без костра. Серы Вам потребуется столько же (2,4 кг), а негашеной извести  $1500 \cdot 56/74 = 1135$  г.

4. Машинное масло предохраняет ИСО от доступа кислорода, который уже при комнатной температуре медленно, но верно окисляет полисульфидные анионы:

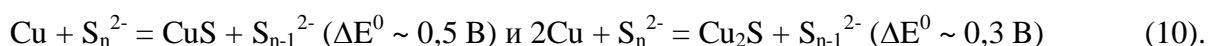


Разбавленный отвар даже маслом заливать уже бесполезно, поскольку растворенного в воде кислорода вполне достаточно для окисления большей части полисульфидов.

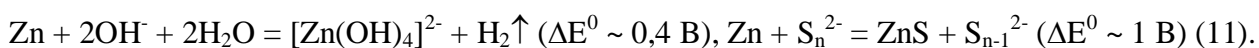
Вследствие гидролиза полисульфидных анионов ( $\text{S}_n^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HS}_n^- + \text{OH}^-$ ) среда в ИСО сильнощелочная (отсюда все меры предосторожности). Алюминий в такой среде просто будет растворяться:



Медь в щелочи не растворяется, но будет окисляться полисульфидами с образованием устойчивых малорастворимых сульфидов черного цвета:



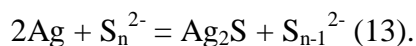
Для цинка возможны оба пути окисления – растворение и образование белого осадка сульфида, – но второй путь предпочтительнее:



5. Для превращения оловянного изделия в «золотое» достаточно просто подержать его в нашем ИСО (или тщательно прокрасить им это изделие), и оно покроется налетом «сусального золота» - дисульфида олова:



Если прокипятить в ИСО новенькую серебряную статуэтку, то она станет похожа на старинное изделие с чернью сульфида серебра, что значительно повысит ее цену:

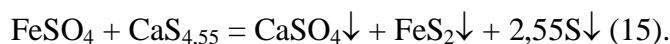
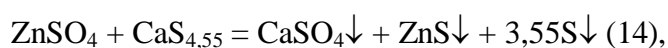




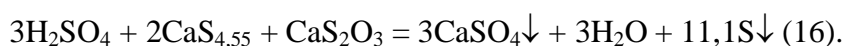
## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

б. Раствор коллоидной серы, который мы собрались использовать, должен иметь приблизительно ту же концентрацию элементарной серы, что и раствор, получающийся разбавлением сульфарида, т.е. около  $50 \cdot 0,35 / 10 = 1,75$  г/л. Взятые для реакции количества купоросов  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $40/287 = 0,139$  моля) и  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $40/278 = 0,144$  моля) различаются незначительно. Следовательно, при взаимодействии цинкового купороса с ИСО получается больше серы, чем в случае купороса железного. Из соотношения суммарных объемов приготовленных растворов можно оценить отношение количества образующейся в этих реакциях серы:  $9/6,5 = 1,385$ . То есть в реакции ИСО с цинковым купоросом получается примерно в 1,4 раза больше серы.

Если Вы не можете сходу написать уравнения реакций, можно попытаться выйти на них с помощью цифр. Всего в 60 мл раствора ИСО содержалось (см. п.1)  $1,13 \cdot 0,06 = 0,068$  моля тиосульфата и  $2,26 \cdot 0,06 = 0,136$  моля полисульфидов. Количество полисульфидов подозрительно близко к количеству взятых нами с небольшим избытком купоросов. По-видимому, при сливании растворов ионы цинка и железа будут реагировать именно с полисульфидами, давая коллоидную серу. Мы можем даже оценить ее количество в каждом из получающихся растворов еще до того, как запишем уравнения реакций. Отталкиваясь от цифры 1,75 г/л, в случае цинковой соли получаем:  $1,75 \cdot 9/32 = 0,492$  моля, в случае железной  $1,75 \cdot 6,5/32 = 0,355$  моля. На моль полисульфидных ионов (в среднем  $\text{S}_{4,55}^{2-}$ ) в растворе с цинком получается примерно  $0,492/0,136 = 3,6$  моля серы, в растворе с железом  $0,355/0,136 = 2,6$  моля. То есть в первом случае один атом серы остается связанным цинком, во втором – два атома, т.е. образуется устойчивый дисульфид железа(II). Теперь мы можем смело написать уравнения реакций:



С серной кислотой все значительно проще – если ее разбавленный раствор аккуратно приливать к разбавленному раствору ИСО, можно вернуть всю использованную ранее серу, повернув обратно реакцию ее диспропорционирования:



На 0,068 моля тиосульфата и 0,136 моля полисульфидов потребуется 0,204 моля серной кислоты, которые содержатся в  $0,204 \cdot 98 / (0,338 \cdot 1,25) = 47,3$  мл раствора (четверть стакана или 2,5 столовых ложки). Собственно, 60 мл – это 1/100 часть от общего количества приготовленного раствора, в котором было 20,3 моля  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , поэтому нам требуется 0,203 моля  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а разница на единицу в третьем знаке «набежала» в процессе расчета из-за округлений.

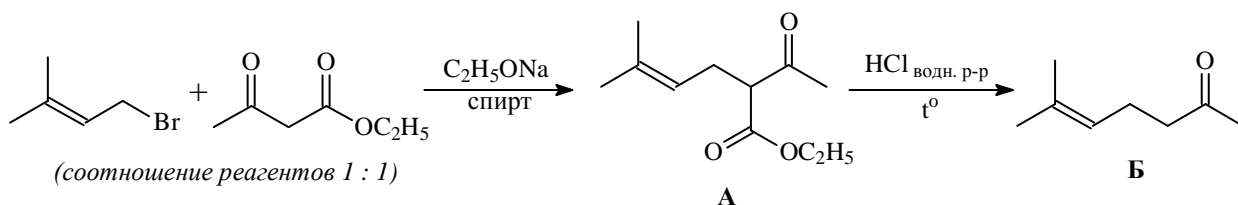
Концентрация «коллоидной» серы в получаемом нами растворе должна составлять величину порядка 1,75 г/л. Серы мы получим  $2400 \cdot 1/100 = 24$  г, значит, общий объем раствора должен быть порядка  $24/1,75 \approx 14$  л. ИСО у нас растворен в 4 л воды, следовательно, серную кислоту надо размешать в 10 л или как раз в 1 ведре воды.

**Система оценивания.**

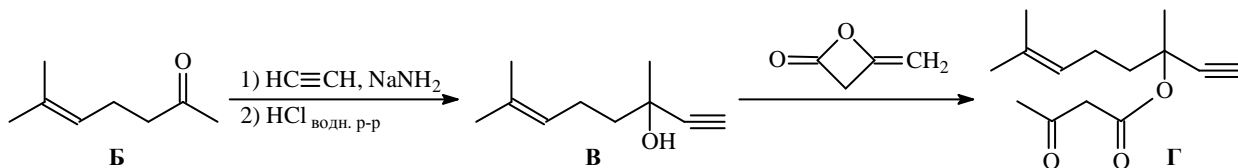
1. Уравнения реакций (вместо 5-7 можно суммарное, 10-12 – любые из пар) 16·0,5..... 8 б.
  2. Расчет содержания  $SO_2$  – 2·0,5..... 1 б.
  3. Расчет концентраций тиосульфата и полисульфидов 3·0,5..... 1,5 б.
  4. Выбор CaO и расчет массы – 2·0,5..... 1 б.
  5. Ограничение доступа кислорода..... 0,5 б.
  6. Методика превращения олова в «золото», подорожание серебряных изделий за счет эффекта состаривания – 2·0,5..... 1 б.
  7. Ссылки на концентрацию серы, конпропорционирование в кислой среде, расчет объемов аккумуляторной кислоты и воды 4·0,5..... 2 б.
- Итого..... 15 баллов.

**Задача 2 (автор – Ильин М.А.)**

1. Первая стадия описанного синтеза  $\beta$ -ионона – взаимодействие ацетоуксусного эфира с алкилгалогенидом. Ацетоуксусный эфир является СН-кислотой, при взаимодействии с 1-бром-3-метилбутеном-2 в присутствии сильного основания (этилата натрия) образуется эфир  $\beta$ -кетокислоты. Полученный эфир (А) гидролизуется раствором соляной кислоты при нагревании, а затем образующаяся  $\beta$ -кетокислота подвергается декарбоксилированию и получается кетон Б:

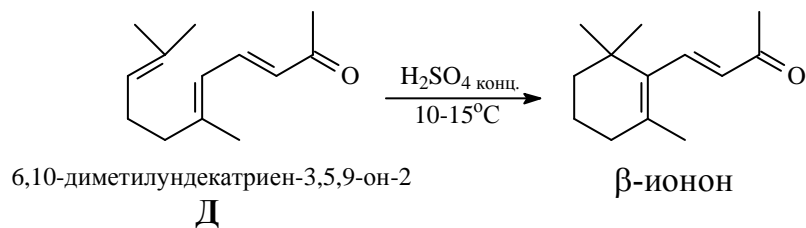


При взаимодействии кетона Б с ацетиленидом натрия ( $HC\equiv CH + NaNH_2$ ) с последующим гидролизом алкоголята натрия соляной кислотой образуется третичный ацетиленовый спирт В, который затем ацилируется дикетеном и превращается в сложный эфир ацетоуксусной кислоты (Г):

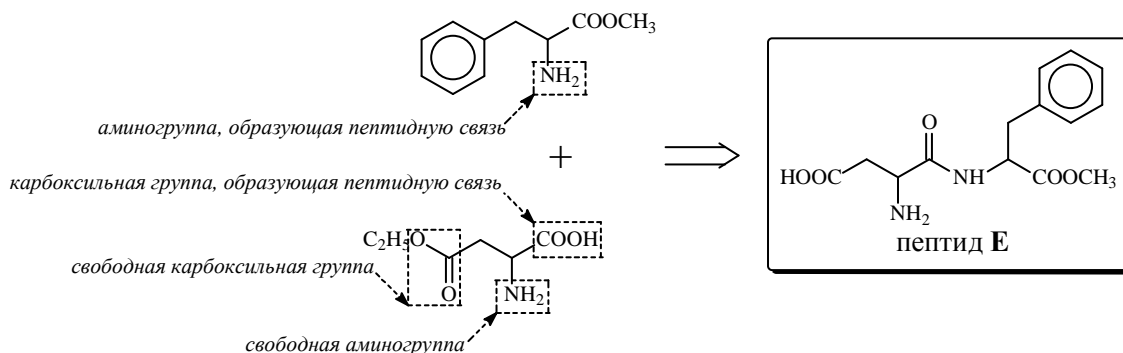


Структурную формулу соединения Д (6,10-диметилундекатриен-3,5,9-он-2) поможет изобразить знание химической номенклатуры. Под действием серной кислоты кетон Д претерпевает катионную циклизацию с образованием производного циклогексена:

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

2. Структурные формулы продуктов полного гидролиза пептида **Е**:

Поскольку при полном гидролизе образовался метанол, можно предположить, что **Е** – сложный эфир (метиловый). Продукты гидролиза **Е** получены в эквимольных количествах, сумма их молекулярных масс равна 330 а.е.м., за вычетом молекулярных масс двух молекул воды (одна – при образовании одной пептидной связи, вторая – при образовании одной сложноэфирной (с метанолом) группировки), получаем значение  $330 - 36 = 294$  а.е.м.. Учитывая, что молекулярная масса **Е** не должна превышать  $280 \pm 20$  а.е.м., **Е** является дипептидом. Какая из карбоксильных групп участвовала в образовании пептидной связи, а какая входила в состав сложноэфирной группировки, помогут выяснить данные обработки этанольного раствора **Е** хлористым тионом. При взаимодействии дипептида **Е** с  $\text{SOCl}_2$  свободная карбоксильная группа  $-\text{COOH}$  превращается в хлорангидридную  $-\text{COCl}$ , которая тут же взаимодействует с растворителем (этанолом) с образованием сложного эфира. Последующее ферментативное расщепление амидной связи дает эфир **Ж** и продукт, не обнаруживающий кислых свойств – метиловый эфир, фрагмент которого содержался в исходном дипептиде. Таким образом, получаем структурную формулу пептида **Е**:



Это сладкое вещество известно под названием "**аспартам**".

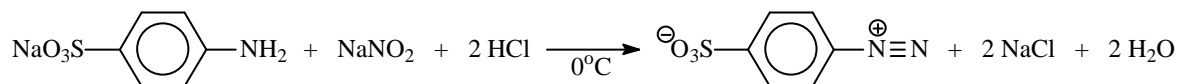
3. Молекула аспартама ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$ ) "по сладости" заменяет примерно 120 молекул сахарозы ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ), следовательно мольное соотношение "сладости" этих веществ тоже

относится как 1 : 120. Учитывая значение молекулярных масс, получим массовое соотношение сладостей:

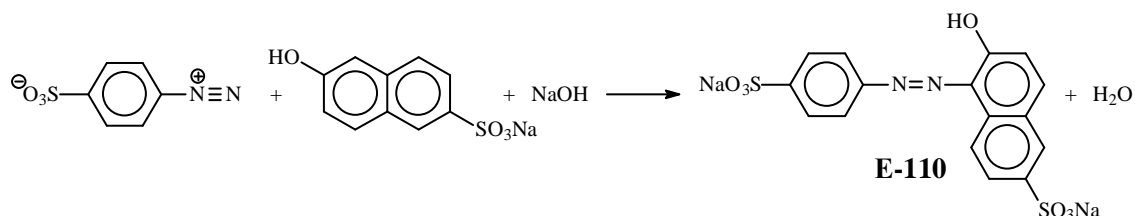
$$C_{14}H_{18}N_2O_5 : C_{12}H_{22}O_{11} = (1 \cdot 280 \pm 20) : (120 \cdot 342) = (280 \pm 20) : 41040 \approx 1 : (140 \div 160).$$

Таким образом, 1 г аспартама "по сладости" заменяет примерно 140-160 г сахарозы.

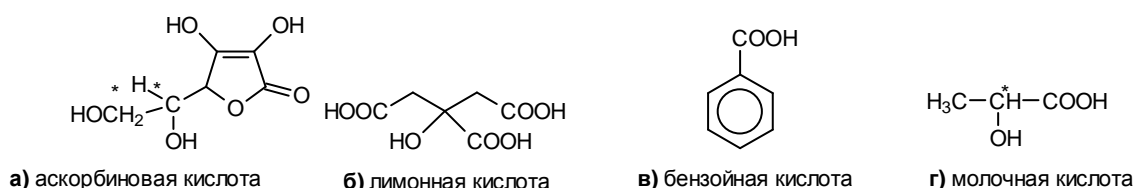
4. При взаимодействии амина (в данном случае – сульфаниловой кислоты) с азотистой кислотой ( $NaNO_2 + HCl$ ) происходит реакция диазотирования и образуется соль диазония:



Полученная соль диазония является диазосоставляющей, а замещенный  $\beta$ -нафтол – азосоставляющей в последующей реакции азосочетания:

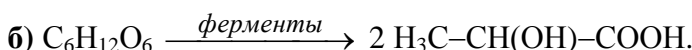
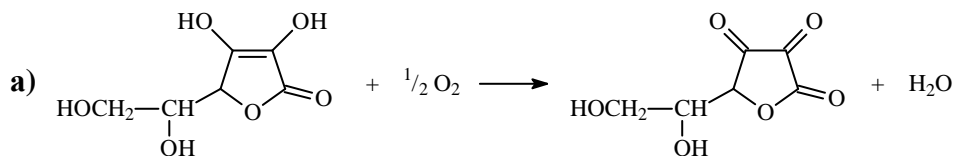


5. Структурные формулы кислот выглядят следующим образом:



Заметим, что в молекуле аскорбиновой и молочной кислот присутствует асимметрический атом углерода с четырьмя различными заместителями (хиральный центр, в формулах отмечен \*). Следовательно, эти кислоты способны существовать в виде оптических изомеров (энантиомеров). В молекуле лимонной и бензойной кислот нет хиральных центров – они не имеют энантиомеров.

6. Уравнения реакций:



7. Вычислим значения  $pK_a = -\lg(K_a)$  для каждой из констант кислотности соответствующих кислот:

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Кислота	pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>
Аскорбиновая	4,1	11,8	—
Лимонная	3,1	4,8	6,4

а) Заметим, что значение pH ~ 4 близко к значению pK<sub>a1</sub> = 4,1. Следовательно, в растворе с указанным значением pH аскорбиновая кислота находится в молекулярной форме (H<sub>2</sub>X) и в форме кислых анионов (HX<sup>-</sup>), причем в примерно равных концентрациях. Точное соотношение этих форм можно вычислить, используя выражение:

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [HX^-]}{[H_2X]} = 7,9 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \frac{[HX^-]}{[H_2X]} = \frac{7,9 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,79.$$

б) Для лимонной кислоты (H<sub>3</sub>Y) ситуация немного сложнее. Значение pH ~ 4 находится примерно посередине между значениями pK<sub>a1</sub> и pK<sub>a2</sub>. В растворе будут преобладать дигидроцитрат-ионы (H<sub>2</sub>Y<sup>-</sup>), в меньшей концентрации гидроцитрат-ионы (HY<sup>2-</sup>), еще в меньшей – молекулярная форма H<sub>3</sub>Y. Соотношение всех этих форм:

$$K_{a1} = \frac{[H^+] \cdot [H_2Y^-]}{[H_3Y]} = 7,5 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \frac{[H_2Y^-]}{[H_3Y]} = \frac{7,5 \cdot 10^{-4}}{10^{-4}} = 7,5.$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+] \cdot [HY^{2-}]}{[H_2Y^-]} = 1,7 \cdot 10^{-5} \Rightarrow \frac{[HY^{2-}]}{[H_2Y^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-5}}{10^{-4}} = 0,17.$$

$$[H_2Y^-] = 7,5 \cdot [H_3Y] \Rightarrow \frac{[HY^{2-}]}{[H_3Y]} = 0,17 \cdot 7,5 = 1,3.$$

**Система оценивания.**

1. Структурные формулы **A-D** и β-иона: 6\*0,5 балла..... 3 б.
  2. Структурная формула **E** (с пояснениями)..... 3 б.
  3. Оценка сладости соединения **E**..... 1 б.
  4. Уравнения реакций получения E-110: 2 по 1 баллу..... 2 б.
  5. Структурные формулы кислот: 4 по 0,25 балла..... 1 б.  
существование энантиомеров: 2 по 0,5 балла..... 1 б.
  6. Уравнения реакций: 2 по 0,5 балла..... 1 б.
  7. Определение форм и их соотношений: 2 по 1,5 балла..... 3 б.
- Итого..... 15 баллов.

**Задача 3 (авторы – Гарифуллин Б.Н., Гладилин А.К.)**

1. Разница соотношений *m/z* для основных пиков масс-спектра **a2-фактора** составляет 204,4. В тоже время молекулярная масса фарнезила C<sub>15</sub>H<sub>25</sub>, входящего в состав фарнезил пирофосфата – модифицирующего олигопептид метаболита, равна 205,4 г/моль. Это говорит в пользу того, что фарнезил (Far) замещает собой атом водорода в аминокислот-

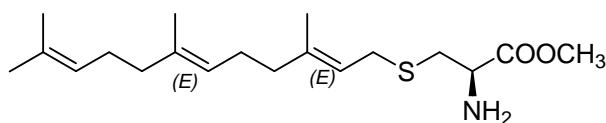
ном остатке цистеина (заметим, что остальные аминокислотные остатки в ходе анализа интактны).

В структуре  $\text{Fag}$ , входящего в состав  $\mathbf{Z}$ , содержатся четыре эквивалентные метильные группы. В молекуле цистеина только карбоксильная группа в спектре ПМР дает синглет, но его интегральная интенсивность будет в три раза меньше, чем синглеты метильных групп  $\text{Fag}$ .

Гидролиз **a2-фактора** приводит к удалению какой-то еще группы атомов, отсутствующей в цистеине, но имеющейся в остатке  $\mathbf{Z}$ , так как другие аминокислотные остатки в составе олигопептида остаются интактными в ходе анализа. Согласно масс-спектру пептида, полученного в условиях мягкого гидролиза **a2-фактора**, разница молекулярных масс пептида до и после обработки щелочью составляет 14 г/моль ( $1630 - 1616 = 14$  г/моль). Что с учетом возможной замены протона карбоксильной группы в молекуле цистеина на неизвестный заместитель (во внимание следует принять условия гидролиза, а также уменьшение гидрофобности пептида вследствие образования кислоты из эфира), говорит в пользу того, что молекулярная масса этой группы составляет 15 г/моль.

Поэтому  $\mathbf{Z}$  – сложный эфир, в составе которого остаток спирта содержит 3 протона. С учетом молекулярной массы,  $\mathbf{Z}$  – метиловый эфир. Аминогруппа цистеина участвует в образовании пептидной связи, которая, согласно условию, интактна в ходе анализа; карбоксильная группа существует в виде сложного эфира. Единственный вариант – фарнезилная группа связан с атомом серы цистеина.

Заметим, что в данном случае невозможны реакции изомеризации и/или окисления (восстановления), так как все реакции модификации по условию катализируются только трансферазами. Отсюда  $\mathbf{Z}$  – метиловый эфир *транс*, *транс*-*S*-фарнезилцистеина, что подтверждается данными по содержанию *C* и *S* в составе соединения  $\mathbf{Z}$ .



2. Так как карбоксильная группа в структуре аминокислоты  $\mathbf{Z}$  этерифицирована, она не может участвовать в образовании пептидной связи. Такое может быть, только если  $\mathbf{Z}$  является *C*-концевой аминокислотой, а значит, занимает 12 позицию от *N*-конца **a2-фактора**.

3а. Молекулярные массы лейцина (Leu) и изолейцина (Ile), приведенные в таблице, полностью совпадают (аминокислоты являются структурными изомерами), что не позволяет различить остатки этих аминокислот между собой методом масс-спектрометрии.

## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

**36.** Согласно данным таблицы, молекулярные массы лизина (Lys) и глутамина (Gln) различаются на 0,045 г/моль, поэтому дифференцировать их можно только при высокой разрешающей способности масс-спектрометрического метода.

**4.** Наиболее легко определяется природа 11-й с N-конца **α2-фактора** аминокислоты, так как мы знаем, что C-концевым остатком является метиловый эфир S-фарнезилцистеина. Имеем  $M(11\text{-й амк}) = 428,6 - 339,5 = 89,1$ , что соответствует аланину.

Для нахождения аминокислотного состава **α2-фактора** наиболее рационально пользоваться не простым перебором, а следующим подходом. Определение средней молекулярной массы аминокислот в паре задает границы поиска аминокислот. Выберем наибольшее среднее значение – 184,6 г/моль (для пары 7-8). Понятно, что одна из аминокислот должна иметь большее значение молекулярной массы, чем это значение, вторая же – меньшее. В данном случае только одна аминокислота имеет большую, чем 184,6 г/моль, молекулярную массу – триптофан ( $M = 204,2$  г/моль). Отсюда определяем, что вторая аминокислота имеет молекулярную массу, равную  $369,3 - 204,2 = 165,1$ , т.е. это фенилаланин.

По аналогии имеем:

Пара аминокислот (нумерация с N-конца)	Суммарная молекулярная масса, г/моль	Варианты аминокислот с большей/меньшей (в зависимости от ситуации) молекулярной массой
1-2	312,4	Arg, Tyr, Trp, Phe
3-4	277,3	сводится к перебору вариантов, оптимальнее – анализ данных
5-6	192,2	Gly, Ala
7-8	369,3	Phe
9-10	248,3	Ala, Val, Gly, Pro, Ser, Thr, Cys

Последовательность рассуждений может быть следующей. Мы знаем, что собой представляют 7-я, 8-я, 11-я и 12-я с N-конца пептида аминокислоты. Из условия известно, что пептид образован 10 каноническими и 1 неканонической (метиловый эфир S-фарнезилцистеина) аминокислотами. При этом остатки дублирующейся аминокислоты связаны пептидной связью. Поэтому из возможных вариантов для пары 5-6 исключается аланин, который уже занимает 11-ю позицию. Тогда для этой пары остается единственный вариант – глицин, и мы можем легко рассчитать молекулярную массу второй аминокислоты пары  $192,2 - 75,1 = 117,1$ , что соответствует валину.

Для пары 1-2 можно согласно той же логике исключить варианты Trp и Phe. Для двух оставшихся аминокислот рассчитываем молекулярные массы партнеров и находим, что парой 1-2 могут быть только Tyr и Ile(или Leu).

Поиск аминокислот пары 3-4 значительно облегчает информация об обработке исходного олигопептида трипсином. Из нее можно сделать вывод, что или 4-ю, или 8-ю с N-конца пептида позицию занимает или лизин, или аргинин. Восьмая позиция исключается – на ней уже располагаются или Phe, или Trp. Отсюда четвертой аминокислотой может быть одна из двух основных аминокислот. Расчетом находим, что это лизин, а его партнером по дипептиду 3-4 выступает или лейцин, или изолейцин.

Остается пара 9-10: здесь исключаем варианты валина и глицина. Из оставшихся пяти вариантов перебором находим, что условию удовлетворяет только пара пролин и аспарагиновая кислота.

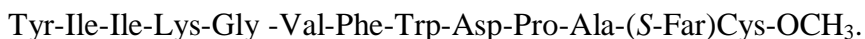
Исходя из того, что **a2-фактор** содержит изолейцин и только его остатки могут дублироваться и быть связанными пептидной связью, получаем окончательный аминокислотный состав исходного олигопептида:



5. Мы определили точные позиции только шести аминокислот: первых четырех и последних двух: Tyr -Ile-Ile-Lys-... -...-...-...-...-...-Ala-(S-Far)Cys-OCH<sub>3</sub>.

Осуществить выбор в парах 5-6, 7-8 и 9-10, какая из аминокислот располагается ближе к N- или C-концу, на основании представленной в задаче информации невозможно. Поэтому условию удовлетворяют  $2 \cdot 2 \cdot 2 = 8$  олигопептидов.

В качестве справочной информации приводим структуру **a2-фактора**:



6. Предшественник **a2-фактора**, содержащий остаток цистеина, является достаточно гидрофильным пептидом, содержащим остатки лизина, аспарагиновой кислоты и собственно концевые амино- и карбоксильную группы. Для того чтобы взаимодействовать с клеточными мембранами, образованными, напомним, в основном фосфолипидами, пептид должен стать более гидрофобным (согласно принципу: подобное растворяется в подобном), что достигается биосинтезом остатка **Z** (присоединением углеводородного Far и образованием сложного эфира).

#### Система оценивания.

1.	определение метилового эфира .....	1,5 б.
	определение S-Far.....	1,5 б.
	окончательная структура <b>Z</b> со стереохимией.....	1 б.
2.	.....	1 б.
3.	по 0,5 балла за каждый пункт .....	1 б.
4.	по 0,5 балла за каждую аминокислоту.....	6 б.
5.	.....	2 б.
6.	.....	1 б.
	Итого.....	15 баллов.