

## ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

## Задача 11-1 (автор Нехорошев Е.Е.)

1. Масса безводного ацетата кальция равна:  $m = \frac{2,91 \cdot (40 + 59 \cdot 2)}{(40 + 59 \cdot 2 + 2 \cdot 18)} = 2,37 \text{ г}$ ,

$n(\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2) = 0,015 \text{ моль}$ . Так как очевидно, что происходит реакция обмена, то можно посчитать массу еще одного продукта (ацетата), выделяющегося совместно с А:

$m = 3,51 + 2,37 - 5,16 \cdot 0,7907 = 1,8 \text{ г}$ .  $M = \frac{1,8}{2 \cdot 0,015} = 60 \text{ г/моль}$ , т.е. другой продукт – это

«ацетат водорода», уксусная кислота. Значит, X – кислота. Тогда  $M_{\text{э}}(X) = \frac{3,51}{0,03} = 117 \text{ г-экв}$ .

Составим таблицу подбора для кислотного остатка  $\text{HЭO}_n^{\text{m-}}$ :

n(O)	1	2	3	4	5	6
M(Э)	100	84	68	52	36	20

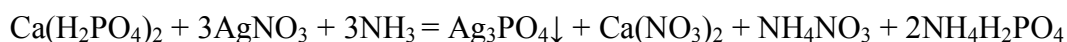
Находим, что для всевозможных комбинаций нет элементов, способных проявлять соответствующие степени окисления. Другой логичный вариант – X является кислой солью, причем её катион переходит в осадок. Поскольку реакция, скорее всего, является реакцией обмена, то выпавший осадок А содержит катион кальция, введенный в раствор в виде ацетат, а, значит и X- кислая соль кальция. Из эквимольности исходных реагентов следует, что X в реакции 0.15 моль, т.е.  $(40 + m_{\text{аниона}}) \cdot 0,015 = 3,51 \text{ г}$ , тогда  $m_{\text{аниона}} = 194 \text{ г}$ , что соответствует  $2 \cdot 97 \text{ г}$ , значит анион  $\text{HSO}_4^-$  или  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Поскольку  $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2$  существует только в сернокислом растворе, то в данном случае (водный раствор) версия гидросульфата не подходит. X-  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

В предположении безводной соли масса осадка равнялась бы 4,08 г, т.е.  $M(A) = 4,08 \cdot 0,03 = 136$ , что соответствует гидрофосфату кальция.

2. Уравнение реакции:

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}(\text{OAc})_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{AcOH}$ . Данная в условии масса осадка 5,16 г соответствует дигидрату  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (А).

3. При добавлении раствора нитрата серебра выпадает желтый осадок фосфата серебра.

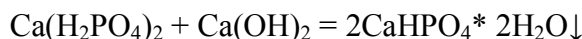


Поскольку в процессе реакции образуются кислоты, то аммиак необходим для нейтрализации кислот и создания слабощелочной среды.

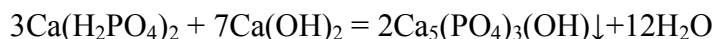
4. При добавлении раствора карбоната натрия наблюдается выделение пузырьков газа (CO<sub>2</sub>) в соответствии с реакцией



5. В обоих случаях наблюдается выпадение осадка.



При избытке гидроксида кальция образуется основной фосфат



#### Система оценивания

1. Уксусная кислота (продукт реакции) .....	2 б.
2. Кислотный остаток гидросульфат и дигидрофосфат .....	4 б.
3. Выбор дигидрофосфата .....	1 б.
4. Уравнение реакции .....	2 б.
5. Расчет формулы гидрата .....	2 б.
6. Реакция с нитратом серебра – 1 б., наблюдения – 1 б. ....	2 б.
7. Введение аммиака .....	1 б.
8. Реакция с карбонатом натрия .....	2 б.
9. Реакция с гидроксидом кальция – недостаток – 2 б., избыток – 2 б. ....	4 б.
.....	Всего 20 б.

#### Задача 11-2 (авторы Емельянов В.А., Пушкаревский Н.А.)

См. решение задачи 10-3.

#### Задача 11-3 (автор Еремин В.В.)

1. При денатурации разрываются водородные связи, поэтому теплота поглощается:  $Q < 0$ ,  $\Delta H > 0$ . Денатурация приводит к уменьшению упорядоченности системы, следовательно энтропия увеличивается:  $\Delta S > 0$ .

2. Константа равновесия денатурации:  $K = \frac{[\text{Ц}][\text{Ц}']}{[\text{ДНК}]}$ . Если распалась половина мо-

лекул ДНК при первоначальной концентрации  $C_0$ , то  $[\text{ДНК}] = [\text{Ц}] = [\text{Ц}'] = C_0 / 2$ .

$$K = \frac{\frac{C_0}{2} \cdot \frac{C_0}{2}}{\frac{C_0}{2}} = \frac{C_0}{2}$$

3. Из уравнения Аррениуса следует:

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{8,314 \cdot 310 \cdot 311,5}{1,5} \ln 2 = 370000 \text{ Дж/моль} = 370 \text{ кДж/моль}$$

Это в несколько раз больше энергий активации обычных химических реакций.

4. В первой реакции сталкиваются две молекулы, она – бимолекулярная, второй порядок. Вторая стадия – мономолекулярная, первый порядок.

5. Эксперимент показал, что скорость реакции описывается уравнением второго порядка, поэтому лимитирующая стадия – первая.

6. Если цепь состоит из одинаковых оснований, то вероятность её зацепления с комплементарной цепью (которая тоже состоит из одинаковых оснований) и «застёгивания молнии» намного выше, чем в случае, когда повторяющихся последовательностей нет. Поэтому константа скорости ренатурации будет намного больше для простых цепей, в которых существуют длинные повторяющиеся последовательности азотистых оснований.

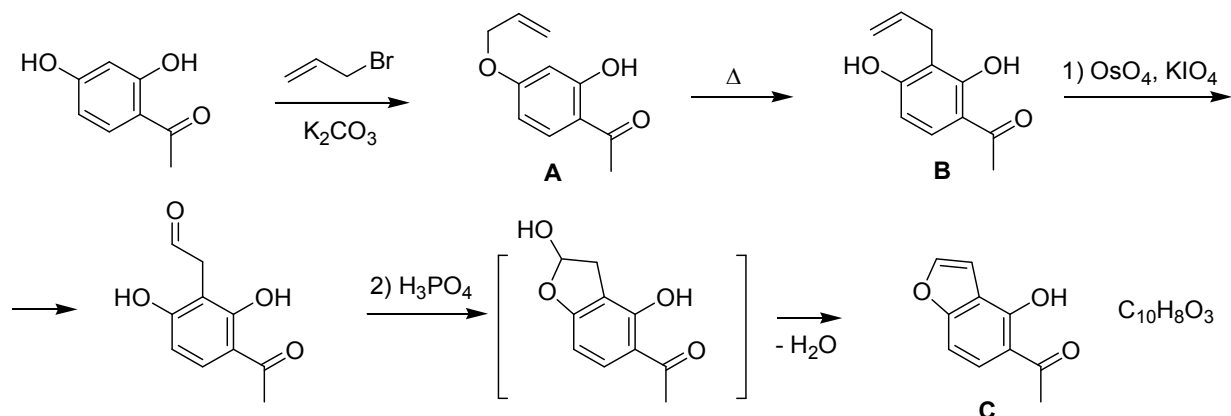
#### Система оценивания

1. по 2 б. за энтропию и энтальпию. Если дан правильный ответ без обоснования – 1 б. вместо 2 ..... 4 б.
  2. 1 б. за выражение для константы равновесия, 2 б. – за её значение. .... 3 б.
  3. штраф 0,5 б за слишком большое число (> 5) значащих цифр в энергии активации ..... 3 б.
  4. по 1 б. за каждый порядок. .... 2 б.
  5. за правильный ответ с объяснением. 1 б. – без объяснения ..... 3 б.
  6. за правильный ответ с объяснением. 1 б. – без объяснения ..... 3 б.
- ..... Всего 20 баллов.

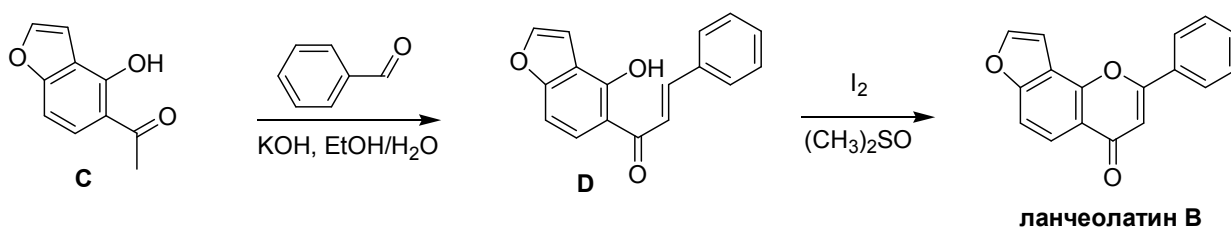
#### Задача 11-4 (автор Трушков И.В.)

1. Молекулярная формула исходного соединения:  $C_8H_8O_3$ , формула соединения **C** –  $C_{10}H_8O_3$ . Таким образом, на первых трех стадиях мы ввели в молекулу два атома углерода. Первая стадия – реакция алкилирования фенола аллилбромидом, содержащим три атома углерода. Хотя исходная молекула содержит два фенольных кислорода, алкилирование по обоим атомам маловероятно: непонятно, как затем избавиться сразу от 4 атомов углерода. Значит, прошло моноалкилирование. Теперь нужно определить, какая из фенольных групп вступает в реакцию. Фенольная группа, находящаяся в *орто*-положении к ацетильному заместителю, участвует в образовании внутримолекулярной водородной связи, в то время как группа в *пара*-положении на такое взаимодействие неспособна. Это приводит к более низкой реакционной способности фенольной группы в *орто*-положении и большей стабильности продукта алкилирования по ОН-группе в *пара*-положении по сравнению с региоизомерным аддуктом. Вторая стадия (**A** → **B**) – перегруппировка Кляйзена. Она также может привести к образованию двух изомерных продуктов, но «правильное» направление реакции однозначно определяется структурой конечного продукта (ланчеолатина **B**). Молекулярная формула **B** –  $C_{11}H_{12}O_3$ . Значит, на этапе превращения **B** в **C** мы должны удалить один атом углерода и 4 атома водорода. Для этого используется сразу два окислителя.  $OsO_4$  осуществляет дигидроксилирование двойной связи  $C=C$  (присоединение к каждому атому углерода двойной связи группы ОН), а периодат калия тут же расщепляет образовавшийся диол. Это позволяет удалить атом углерода. Продукт такого двойного окисления имеет формулу  $C_{10}H_{10}O_4$ . Значит, на второй стадии превраще-

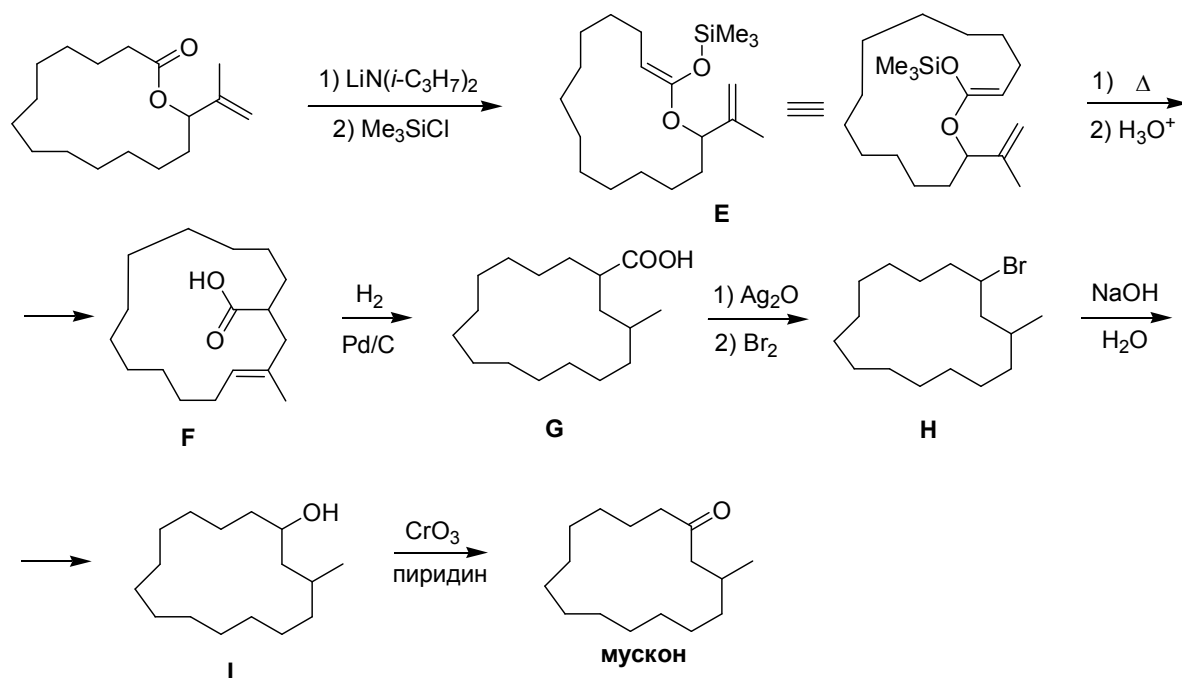
ния **B** в **C** происходит отщепление молекулы воды. При кислотном катализе более активная гидроксигруппа в *para*-положении к ацетильному заместителю присоединяется к образованной карбонильной функции, после чего происходит кислотно-катализируемая дегидратация аддукта с образованием ароматической системы фурана.



При взаимодействии **C** с бензальдегидом в присутствии основания происходит альдольно-кетоновая конденсация между **C** и бензальдегидом с образованием **D**, имеющим формулу  $C_{17}H_{12}O_3$ . Молекулярная формула ланцеолатина **B**:  $C_{17}H_{10}O_3$ . Таким образом, реакция **D** с иодом – реакция окислительной циклизации:



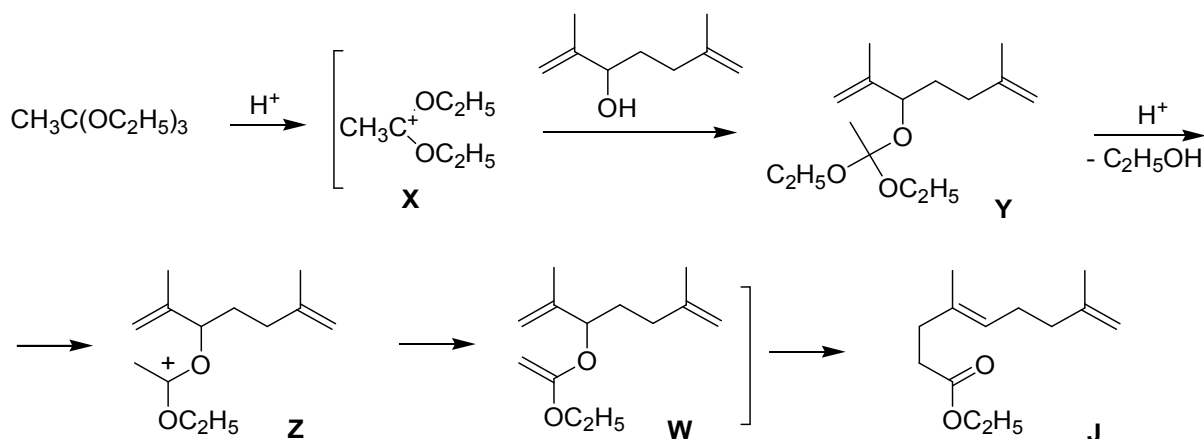
2. Первая стадия, по сути, описана в условии: сложный эфир превращают в систему, содержащую фрагмент аллилвинилового эфира (**E**). При нагревании протекает перегруппировка Кляйзена (эту разновидность общего процесса называют *перегруппировкой Айрленда-Кляйзена*), образуя триметилсилиловый эфир 3-метилциклопентадец-3-енкарбоновой кислоты, гидролиз которого дает кислоту **F**. Гидрирование двойной связи приводит к насыщенному циклу. Его вводили в реакцию Бородина-Хундиккера, превращая карбоксильную функцию в 3-метилциклопентадецилбромид ( $C_{16}H_{31}Br$ ) с отщеплением  $CO_2$ . Взаимодействие бромида со щелочью дает спирт, который на последней стадии окисляли до целевого кетона.



Решение можно осуществить и «с конца»: последняя стадия – окисление спирта, т.е. **I** – спирт, соответствующий кетону в мусконе. Спирт **I** получают из бромида **H**, имеющего формулу  $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Br}$ . Это – реакция нуклеофильного замещения Br на OH, т.е. **H** имеет структуру, аналогичную структуре **I**, но вместо OH содержит атом брома. Исходное соединение содержало 17 атомов углерода, а **H** – только 16. Значит, на одной из стадий должно происходить декарбоксилирование (по условию, мы получаем силиловый эфир кислоты, а с имеющимися реагентами иного способа удалить атом углерода нет). Формулу **E** мы уже определили. Превращение **E** в **F** включает две стадии – перегруппировка Кляйзена и гидролиз силилового эфира кислоты. Декарбоксилирование на этой стадии невозможно: оно протекает только при нагревании карбоновой кислоты с сильной кислотой, а здесь на стадии гидролиза нагревание не указано. Гидрирование, очевидно, не может привести к удалению атома углерода. Значит, декарбоксилирование протекает при обработке **G** оксидом серебра и бромом. Это – известная реакция Бородина-Хундиккера. Отсюда мы делаем вывод о структуре **G**, а сравнивая ее со структурой **E**, определяем структуру **F**.

3. Для ответа на этот вопрос необходимо понять, как исходные соединения могут образовать фрагмент аллилвинилового эфира. Система  $\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{O}$  уже присутствует в исходном 2,6-диметилгепта-1,6-диен-3-оле. Надо образовать фрагмент  $\text{C}=\text{C}-\text{O}$ . Кислота протонирует атом кислорода алкоксигруппы в ортоэфире. Катион отщепляет молекулу этилового спирта с образованием относительно стабильного бис(алкокси)алкильного катиона **X**. Он реагирует с 2,6-диметилгепта-1,6-диен-3-олом. В результате происходит об-

мен спиртовых групп в ортоэфире: спирт аллильного типа занимает место этанола. Образовавшийся смешанный ортоэфир **Y** протонируется либо по атому кислорода системы  $O-C-C=C$ , либо по атому кислорода группы  $OC_2H_5$ . В первом случае происходит обратное отщепление 2,6-диметилгепта-1,6-диен-3-ола с образованием катиона **X**. Во втором случае отщепляется вторая молекула этилового спирта, давая новый относительно стабильный катион **Z**. Этот катион может стабилизироваться в результате отщепления протона, что ведет к желаемой системе аллилвинилового эфира в интермедиате **W**. Теперь может протекать перегруппировка Кляйзена (в этом случае ее называют *перегруппировкой Джонсона-Кляйзена*) с образованием сложного эфира **J**.



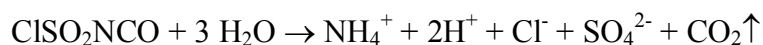
#### Система оценивания

- |   |             |
|---|-------------|
| 1. Структуры соединений <b>A-D</b> – по 2 б. .... | 8 б.        |
| 2. Структуры соединений <b>E-I</b> – по 2 б. .... | 10 б.       |
| 3. Структура <b>J</b> .....                       | 2 б.        |
| .....   | Всего 20 б. |

#### Задача 11-5 (авторы Ильин М.А., Чубаров А.С.)

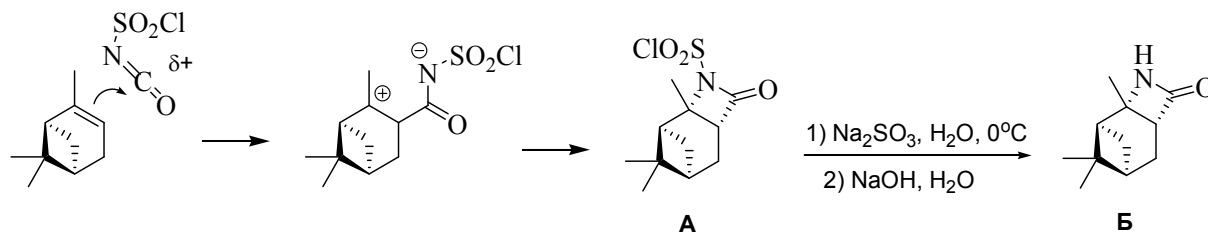
1. Пинен относится к классу терпенов. Промышленным источником пинена (как  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -) является сосновая смола («живица»), из которой обработкой перегретым водяным паром получают скипидар, основным компонентом которого является пинен.

2. Хлорсульфонилоцианат – вещество, крайне чувствительное к воде, поэтому все реакции с его участием проводят в абсолютно сухих растворителях. Реакция его с пиненом (как и со многими другими веществами) является сильно экзотермической, поэтому во избежание осмоления реакционной смеси смешение реагентов необходимо проводить при охлаждении. Уравнение реакции гидролиза хлорсульфонилоцианата:

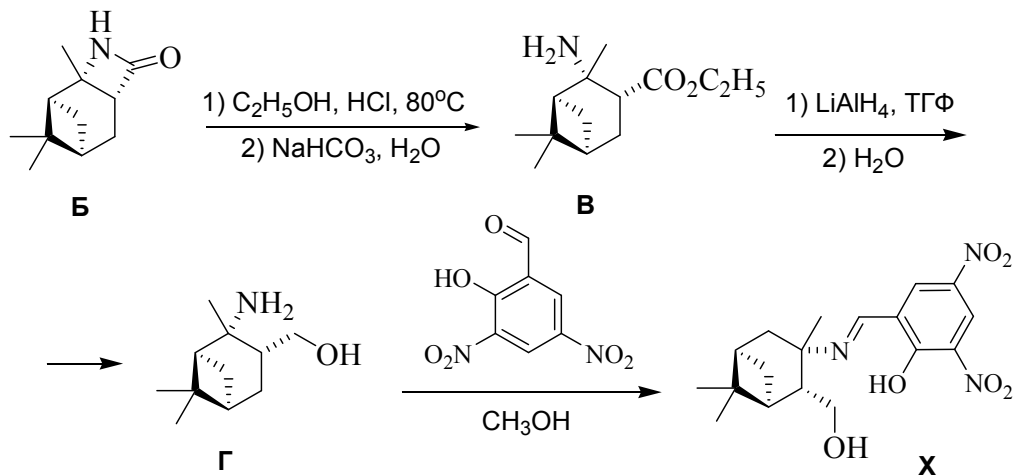


3-4. Молекулярная формула пинена  $C_{10}H_{16}$ . Формулы исходного пинена и соединения **B** отличаются на фрагмент  $CHNO$ . Водород из этого фрагмента мог появиться в результате гидролиза **A** при действии водных растворов  $Na_2SO_3$  и  $NaOH$ , а группировка

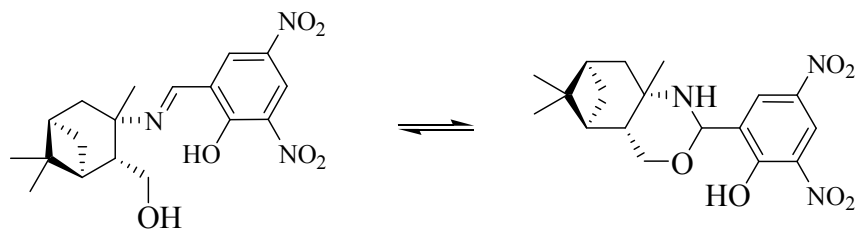
NCО содержалась в хлорсульфонилоцианате. В молекуле пинена содержится двойная связь. Значит, для него характерны реакции электрофильного присоединения. Молекула хлорсульфонилоцианата содержит два электрофильных центра: атом серы и атом углерода. Поскольку соединение **Б**, образующееся при гидролизе **А**, не содержит атомов серы и хлора, можно сделать вывод, что в данном случае электрофилом выступает атом углерода.



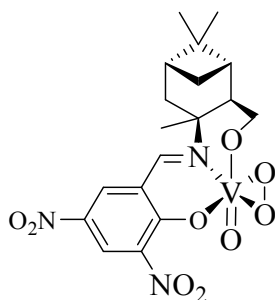
На следующей стадии соединение **Б** взаимодействует с раствором  $\text{HCl}$  в этиловом спирте при нагревании. Логично предположить, что при этом происходит кислотный гидролиз циклического амида  $\text{NH}-\text{CO}$ , а поскольку гидролиз проводили в присутствии этанола, образуется (после обработки раствором  $\text{NaHCO}_3$ ) сложный эфир **В**. Далее образовавшийся эфир **В** восстанавливают алюмогидридом лития до аминспирта **Г** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NO}$ ). Полученный аминспирт **Г** взаимодействует с 3,5-динитросалициловым альдегидом – с образованием имина (основания Шиффа).



Двойная связь  $\text{C}=\text{N}$  в молекуле **Х** сильно поляризована (и в этом схожа со связью  $\text{C}=\text{O}$  в карбонильных соединениях), что дает возможность протекать реакциям нуклеофильного присоединения. Дополнительный шестичленный цикл в структуре одного из таутомеров соединения **Х** может возникнуть при внутримолекулярной атаке связи  $\text{C}=\text{N}$  атомом кислорода спиртовой группы, выступающим в роли нуклеофила.



5. В молекуле **X** имеется три донорных атома: атом азота иминогруппы и атомы кислорода спиртовой и фенольной групп. Координационное число ванадия в обсуждаемом пероксокомплексе равно 6. Три позиции в октаэдрическом комплексе заняты атомами кислорода, не входящими в состав **X**. Три оставшиеся позиции занимают донорные атомы **X**, образуя при этом хелатные шестичленные циклы. То есть **X'** является трехдентатным лигандом.



#### Система оценивания

1. Класс соединений – 1 б. Указание природного источника – 1 б. .... 2 б.
2. Объяснение использования сухого эфира – 1 б. Объяснение необходимости охлаждения – 1 б. Уравнение реакции гидролиза – 2 б. .... 4 б.
3. Структурные формулы интермедиата **A**, соединений **B**, **B**, **Г** – 2 б. × 4 ..... 8 б.
4. Структурные формулы таутомеров **X** – 2 б. × 2 ..... 4 б.
5. Дентатность лиганда **X'** – 1 б. Структурная формула комплекса – 1 б. .... 2 б.  
..... Всего 20 б.