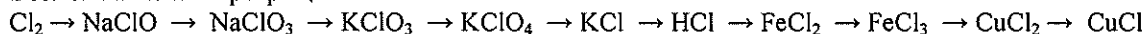


### 11 класс

11-1. Напишите схему превращений неорганических соединений, содержащих хлор, состоящую не менее, чем из десяти стадий. Используйте любые реагенты и оборудование. На первом этапе одним из исходных веществ должен являться  $\text{Cl}_2$ ; в схеме не должно быть повторяющихся соединений. Составьте уравнения реакций и укажите условия их протекания.

**Решение:**

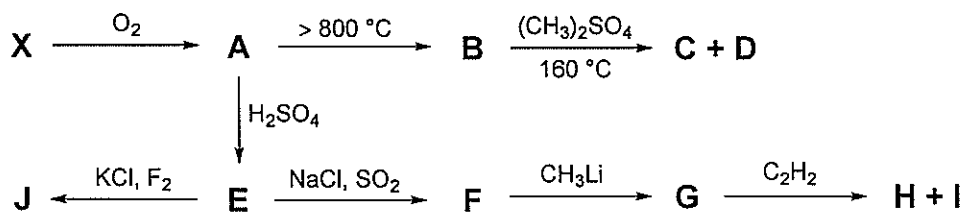
Возможная схема превращений



За каждое уравнение по 1 баллу

**ИТОГО 10 баллов**

11-2. В некоторых организмах переносчиком кислорода является «лазурный пигмент», содержащий металл X. Нарушение метаболизма соединений этого элемента в организме человека приводит к болезням центральной нервной системы и внутренних органов. Некоторые реакции металла X и образуемых им соединений приведены на схеме:



Известно, что A – черный порошок, B – кирпично-красный порошок ( $\omega(\text{X}) = 88,83\%$ ), C – серое твердое вещество, а D – бесцветный газ ( $\omega(\text{углерода}) = 52,2\%$ ). F – белый порошок, G – желтое твердое вещество, взрывающееся в сухом состоянии ( $\omega(\text{углерода}) = 15,3\%$ ). H – взрывчатое бурое вещество, а I – бесцветный газ.

а) Определите металл X и соединения A–J. Напишите уравнения описанных в задаче реакций.

б) В какой степени окисления металл X находится в «лазурном пигменте»? Ответ поясните.

в) Соединение F катализирует присоединение циановодорода к ацетилену, а также димеризацию терминальных алкинов (в смеси с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{KCl}$ ). Напишите уравнения этих реакций.

**Решение:**

1. У моллюсков и членистоногих за перенос кислорода ответственен медьсодержащий белок гемоцианин – «лазурный пигмент». Болезнь Уилсона-Коновалова – нарушение метаболизма меди, вследствие которого развиваются нарушения ЦНС и некоторых внутренних органов.

При сжигании металла в атмосфере кислорода может образоваться только бинарное соединение этого элемента с кислородом, итак A – окись X. При термическом разложении A образовалось B, также являющееся бинарным соединением X и кислорода.

Массовая доля кислорода в B:  $\omega(\text{O}) = 100 - 88,83 = 11,17\%$ . Если в составе B n атомов кислорода, то можно рассчитать относительную молярную массу B:

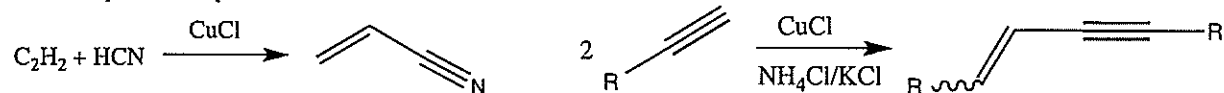
$$M_r(\text{B}) = 16n / 0,1117 = 143,24n.$$

Если в B один атом кислорода, то  $M_r(\text{B}) = 143,24$ , значит относительная молярная масса m атомов X в B:  $143,24 - 16 = 127,24$ . Если  $m = 1$ , то X – теллур (что не соответствует расчетным данным), его монооксид  $\text{TeO}$  известен только в газовой фазе, что не удовлетворяет условию задачи. Если  $m = 2$ , то X – медь, что соответствует условию. При сжигании меди в

кислороде образуется черный оксид  $\text{CuO}$  (A), который при разложении превращается в  $\text{Cu}_2\text{O}$  (B). При взаимодействии  $\text{Cu}_2\text{O}$  с диметилсульфатом получается  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  (C) и  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  (D). При растворении  $\text{CuO}$  в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  образуется  $\text{CuSO}_4$  (E). Обработывая раствор сульфата меди и хлорида натрия диоксидом серы, можно получить  $\text{CuCl}$  (F), из которого при взаимодействии с метиллитием получается  $\text{CuCH}_3$  (G). С ацетиленом метилмедь образует  $\text{Cu}_2\text{C}_2$  (H) и  $\text{CH}_4$  (I). Сухой сульфат меди в смеси с  $\text{KCl}$  реагирует со фтором с образованием  $\text{K}_3[\text{CuF}_6]$  (J).

2. В гемоцианине медь находится в виде  $\text{Cu(I)}$ . Чтобы осуществить доставку кислорода его необходимо связать с металлоцентром белка, что достигается путём окислительно-восстановительной реакции. Если бы в «лазурном пигменте» степень окисления меди была равна +2, то при окислении её кислородом воздуха она должна была бы переходить в  $\text{Cu(III)}$ , что невозможно в условиях живого организма.

3. Уравнения реакций:



**Рекомендации к оцениванию:**

- 1) Уравнения реакции по 1 баллу (по 0,5 балла, если не уравнено)  $1 \times 8 = 8$  баллов
- 2) Степень окисления X в «лазурном пигменте» - 0,5 балла
- 3) Объяснение степени окисления - 0,5 балла
- 4) Уравнение присоединения  $\text{HCN}$  к  $\text{C}_2\text{H}_2$  - 0,5 балла
- 5) Уравнение димеризации терминального алкина - 0,5 балла

**ИТОГО: 10 баллов**

11-3. Лиганд L состоит из трех элементов, массовые доли которых (в порядке уменьшения их атомных масс) составляют 15,58%, 78,39% и 6,03%, соответственно. В спектре ЯМР лиганда на ядрах  $^{31}\text{P}$  наблюдается один сигнал; по данным ИК-спектроскопии двойные и тройные связи в этом соединении отсутствуют. При взаимодействии избытка лиганда L с раствором перхлората трёхвалентного металла, названного в честь *царицы цветов*, образуется октаэдрический комплексный катион, содержащий 7,94% металла по массе.

- а) Определите состав лиганда и предложите его строение.
- б) Предложите структуру двух наиболее устойчивых изомеров комплексного катиона. Обоснуйте свой ответ.
- в) Приведите названия лиганда и комплексного иона по номенклатуре ИЮПАК.

**Решение:**

Из условия задачи следует, что в состав комплекса входит фосфор. Пусть его массовая доля составляет 15,58%. Тогда на второй элемент приходится:

$31 \cdot 78,39 / 15,58 = 156$  г/моль. Рассматривая более легкие элементы, который могут входить в состав лиганда, получаем, что данная масса, скорее всего, может соответствовать 13 атомам углерода.

На третий элемент приходится  $31 \cdot 6,03 / 15,58 = 12$  г/моль. Скорее всего, это 12 атомов водорода.

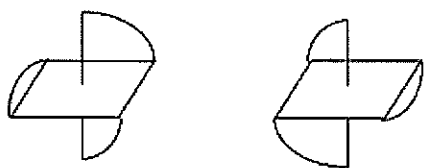
Таким образом, простейшая формула лиганда –  $\text{PC}_{13}\text{H}_{12}$ . Поскольку по условию двойных и тройных связей в составе соединения нет, наиболее вероятным представляется наличие ароматических фрагментов:  $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2$ . Наиболее вероятной истинной формулой представляется  $[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_2$  – этан-1,2-диилбис(дифенилфосфин) (название по ИЮПАК) или 1,2-бис(дифенилфосфино)этан (традиционно употребляемое название). Наличие только одного сигнала в спектре ЯМР указывает на эквивалентность атомов фосфора.

Металл, названный в честь *царицы цветов* – *родий* (родос по-гречески – роза).

Поскольку массовая доля родия составляет 7,94%, в составе комплекса должны быть три молекулы фосфина.

Образующийся комплекс –  $\text{Rh}([\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}_2]_3)^{3+}$  (три[1,2-бис(дифенилфосфино)этан]родий(III)).

В наиболее устойчивом изомере лиганд должен быть бидентатным (тогда образуются три 5-членных хелатных цикла). Октаэдрический комплекс  $\text{RhL}_3$ , содержащий бидентатный лиганд, будет обладать оптической активностью; наиболее устойчивыми изомерами будут  $\lambda$  и  $\Delta$ -изомеры.

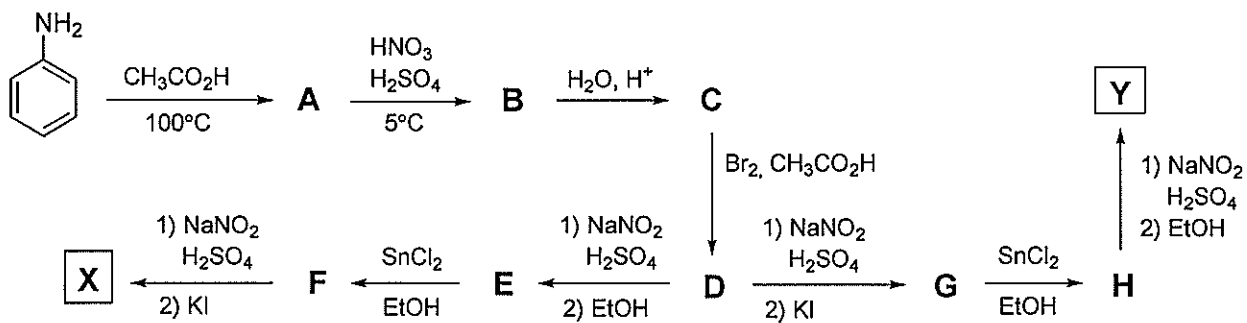


Слева –  $\Delta$ -изомер, справа –  $\lambda$ -изомер.

**Разбалловка:**

1. Определение простейшей формулы лиганда – 1 балл
2. истинное строение лиганда – 2 балла
3. название лиганда – 1 балл
4. Состав комплекса – 1 балла
5. Название комплекса – 2 балла
6. Указание на бидентатный характер лиганда – 1 балл
7. Оптические изомеры – 2 балла

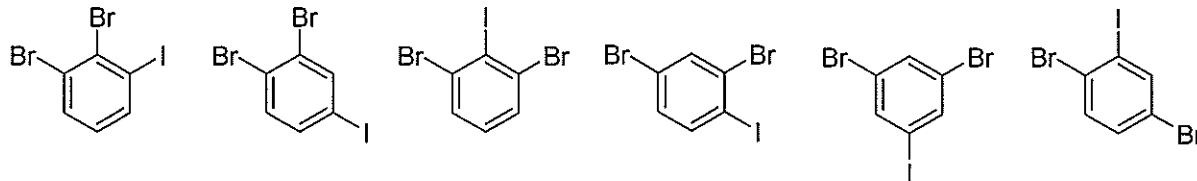
11-4. Два изомера дибромидбензола X и Y могут быть синтезированы по следующей схеме:



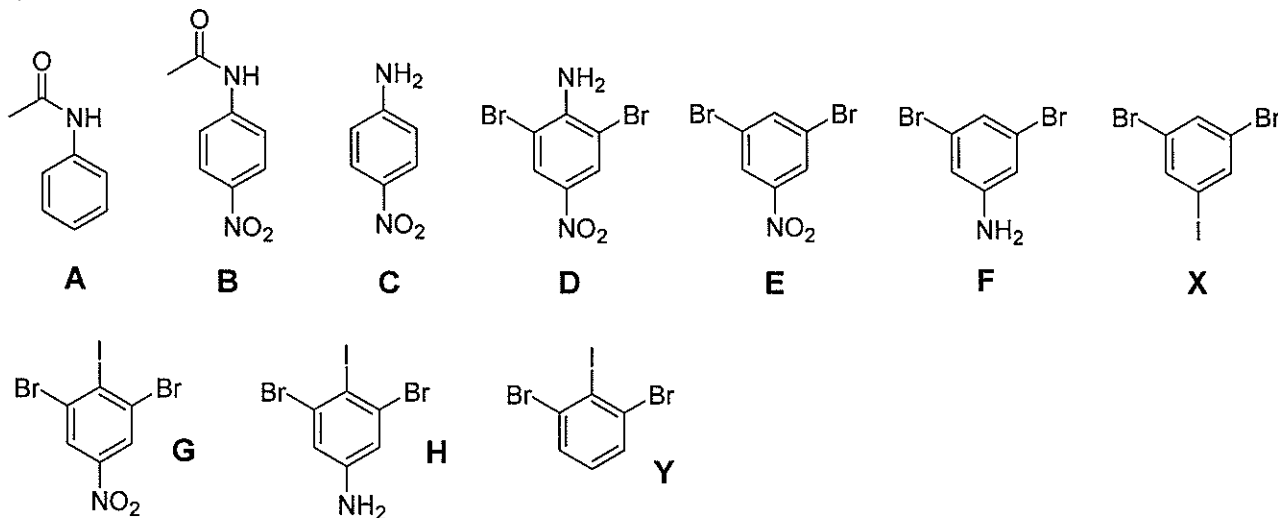
- а) Сколько существует изомерных дибромидбензолов? Нарисуйте их структурные формулы.  
 б) Расшифруйте, какие вещества обозначены буквами X, Y, A–H.  
 в) С помощью каких физико-химических методов можно отличить изомеры X и Y?

**Решение:**

а) Существует 6 изомеров дибромидбензола:



б)



в) - с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (в спектре изомера X будут наблюдаться два синглетных сигнала с соотношением интенсивностей 2:1, в спектре изомера Y – дублетный сигнал и триплетный сигнал с соотношением интенсивностей 2:1)

- с помощью измерения дипольного момента молекул (дипольный момент изомера Y больше, чем изомера X)

Возможно применение и других методов.

**Разбалловка:**

Структуры изомеров – по 0.25 балла (0.25\*6 = 1.5 балла)

Структуры A, B, C, D – по 1 баллу (1\*4 = 4 балла)

Структуры E, F, G, H, X, Y – по 0.5 балла (0.5\*6 = 3 балла)

Физико-химические методы – по 0.5 балла (0.5\*3 = 1.5 балла)

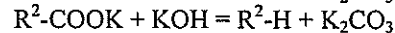
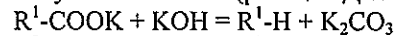
**ИТОГО: 10 баллов**

**11-5.** Эквимолярную смесь калиевых солей двух монокарбоновых кислот прокалили с едким кали при 200 °С. При этом выделилось 450 мл газа (н. у.) с относительной плотностью по воздуху 0.31, а в твёрдом остатке было обнаружено только одно вещество. При прокаливании смеси тех же солей при 300 °С образуются соль дикарбоновой кислоты, кетон, поташ и самый легкий из известных газов.

Какие соли были использованы при проведении экспериментов? Рассчитайте массы солей, использованных в первом опыте. Напишите уравнения упомянутых в задаче реакций.

**Решение:**

Прокаливание калиевой соли карбоновой кислоты с гидроксидом калия («едкое кали») – это лабораторный способ получения алканов (реакция Дюма). При этом в остатке обнаруживается  $K_2CO_3$ . Уравнения реакций:

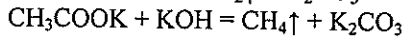
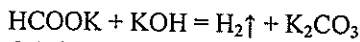


Выделившийся газ – это смесь двух алканов в равных количествах, так как смесь солей эквимолярная.

$$M_{cp}(\text{газа}) = 0.31 * 29 = 9 \text{ г/моль.}$$

$$0.5 * (M_1 + M_2) = 9; M_1 + M_2 = 18 \text{ г/моль, где } M_1 \text{ и } M_2 \text{ – молекулярные массы алканов.}$$

Очевидно, что один из алканов – метан  $CH_4$  ( $M = 16 \text{ г/моль}$ ), при этом остаток равен 2 г/моль. То есть второй газ – это не алкан, а водород  $H_2$ . Он может быть получен из соли муравьиной кислоты – формиата калия  $HCOOK$ . Вторая соль, соответственно, ацетат калия  $CH_3COOK$ . Уравнения реакций:

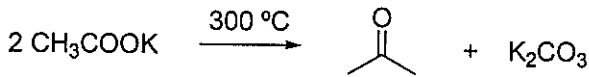
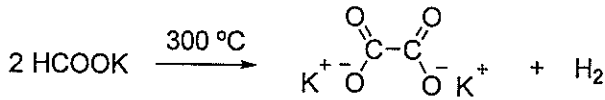


Рассчитаем массы солей:

$$n(\text{HCOOK}) = n(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0.45 / (2 \cdot 22.4) = 0.01 \text{ моль}$$

$$m(\text{HCOOK}) = 0.01 \cdot 84 = 0.84 \text{ г}; m(\text{CH}_3\text{COOK}) = 0.01 \cdot 98 = 0.98 \text{ г}$$

При более высокой температуре формиат калия превращается в оксалат калия (соль щавелевой кислоты), а ацетат калия – в ацетон:



**Разбалловка:**

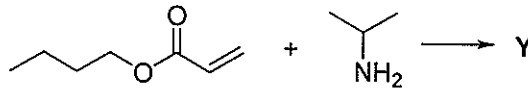
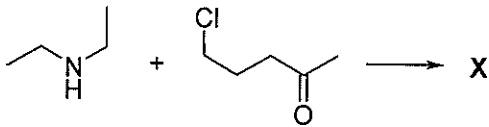
Определение солей – по 2.0 баллу = 4 балла

Определение массы каждой соли – по 1 баллу = 2 балла

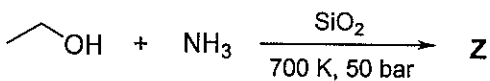
Уравнения реакций – по 1 баллу = 4 балла

**ИТОГО: 10 баллов**

11-6. В последнее время активно изучаются вещества, которые при варьировании внешних условий могут существенно менять растворимость в воде: при одних условиях они образуют гомогенные растворы, при других – наблюдается расслаивание. К числу таких веществ относятся, в частности, соединения X, Y, Z. Схемы их синтеза приведены ниже, также для них указано содержание азота в массовых процентах:



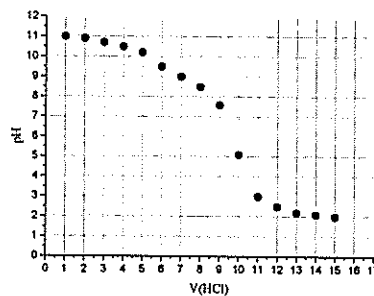
$$\omega_{\text{N}}(\text{X}) = 8.91\%; \omega_{\text{N}}(\text{Y}) = 7.48\%; \omega_{\text{N}}(\text{Z}) = 13.84\%$$



А) Определите соединения X, Y, Z и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.

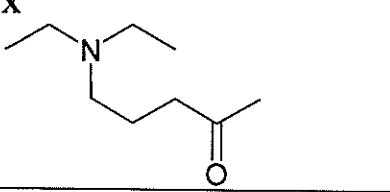
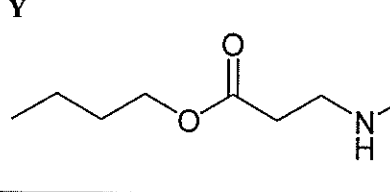
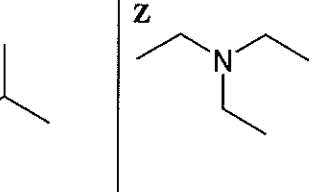
Б) Эти соединения способны переходить в водную фазу при пропускании через раствор углекислого газа, при этом вещество Y даёт продукт, относящийся к другому классу химических соединений, нежели в случае веществ X и Z. Привести систему в исходное состояние можно путем пропускания инертного газа через раствор; в случае вещества Y также необходимо нагревание. Напишите уравнения протекающих при этом реакций.

В) Одной из важнейших характеристик веществ, обладающих подобными свойствами, является константа диссоциации сопряженной кислоты,  $K_a(\text{NH}_3^+)$ . Рассчитайте её значение по приведенным экспериментальным данным (см. рисунок), полученным при титровании водного раствора вещества X (небольшой концентрации) соляной кислотой.



Г) Какие ещё физические характеристики веществ могут быть использованы для описания соединений такого типа? Приведите не менее трёх примеров, ответ обоснуйте.

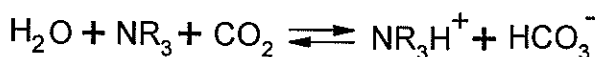
**Решение:**

|  |   |  |
|--|---|--|
|  |  |  |
| 5-(диэтиламино)пентан-2-он   | бутил 3-(изопропиламино)пропаноат   | Триэтиламин  |

Формулы можно подтвердить расчетом по массовым долям азота.

Третичные амины (X и Z) взаимодействуют как основания с присоединением протона.

Уравнение реакции для третичных аминов:



Вещество Y – вторичный амин, который способен образовывать карбаматы, равновесие смещено в сторону растворимой формы сильнее, и поэтому удаление углекислого газа происходит труднее.

Уравнение реакции для вторичных аминов:



Для определения  $K_a(\text{HX}^+)$  не нужно знать количество вещества и титранта, достаточно указать, что  $\text{p}K_a(\text{HX}^+)$  соответствует  $\text{pH}$  в точке, где количество сопряженной кислоты равно количеству основания (то есть половина эквивалента титранта).  $\text{p}K_a(\text{HX}^+) = 10.2$  (допустимая точность  $\pm 0.5$ ).

Другие физические параметры - это, например:

Константа распределения октанол – вода ( $K_{ow}$ ), которая характеризует гидрофильность вещества, слишком гидрофильное вещество будет смешиваться с водой и без углекислого газа, а слишком гидрофобное не будет и при пропуски  $\text{CO}_2$ .

Диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon$ ), аналогично  $K_{ow}$ .

Растворимость в воде. Если вещество растворимо в воде в достаточно большом количестве (но при этом не смешивается с ней), то его нельзя использовать, поскольку разделение фаз будет не полным, а значит и очистка будет не полной.

Другие физические характеристики засчитываются, если их использование обосновано.

Основано на статье: Jesse R. Vanderveen, Jeremy Durelle and Philip G. Jessop, «Design and evaluation of switchable-hydrophilicity solvents», Green Chem., 2014, 16, 1187-1197.

**Разбалловка:**

3.0 – структурная формула веществ X-Z (по 1.0 за вещество)

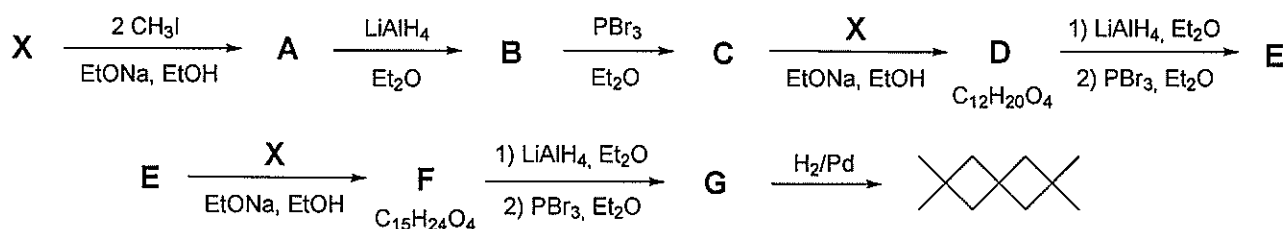
1.5 – названия веществ X-Z (по 0.5 за название)

1.0 – за реакции с углекислым газом (0.5 за реакцию третичных и 0.5 за реакцию вторичных аминов, в общем виде или для веществ X-Z)

3.0 – за определение константы кислотности сопряженной кислоты

1.5 – максимальный балл за физические характеристики (по 0.5 за характеристику с объяснением)

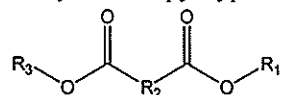
11-7. Соединение X имеет брутто-формулу  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$  и представляет собой сложный эфир двухосновной карбоновой кислоты, имеющий в спектре протонного магнитного резонанса только 3 сигнала с соотношением интенсивностей 3 : 2 : 1. Соединение X широко используется в органическом синтезе. Ниже приведена схема синтеза спироциклического углеводорода, в которой трижды применяется соединение X:



Расшифруйте структурные формулы веществ X и A–G и дайте название соединению X.

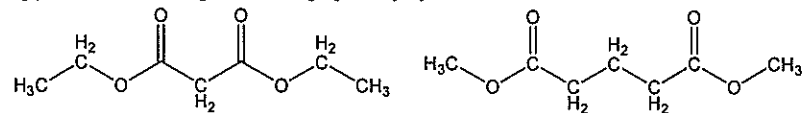
**Решение:**

Выясним, что представляет собой X. Согласно условию, это эфир двухосновной кислоты. Его строение можно представить следующей структурной формулой:



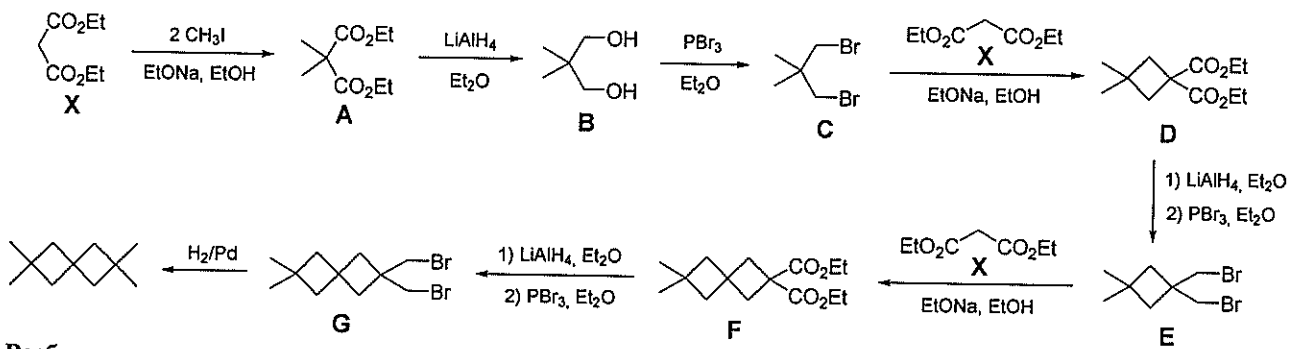
На три углеводородных радикала остается  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ . Заметим, что соединение должно обладать высокой симметрией, так как имеет только три сигнала в протонном спектре ядерного магнитного резонанса (как известно, симметричные протоны дают в спектре только один сигнал), поэтому  $\text{R}_1$  и  $\text{R}_3$  должны быть идентичны. Кроме того, количество атомов углерода и водорода соответствует предельной структуре и исключает возможность кратной связи или цикла в молекуле. Из данного соотношения интенсивностей сигналов можно предположить, что в X есть 2 метильных группы и 3 метиленовых группы, из которых 2 – эквивалентны.

Рассуждая подобным образом, можно нарисовать 2 правдоподобные структуры (эфиры шавелевой кислоты и любые другие несимметричные эфиры, будут иметь более 3-х типов атомов водорода):



Только первое из этих веществ (малоновый эфир, диэтиловый эфир малоновой кислоты или диэтилмалонат) широко используется в органическом синтезе.

При действии сильных оснований на малоновый эфир происходит отщепление протона из альфа-положения по отношению к сложноэфирной группе, полученный анион (енолят) может алкилироваться алкилгалогенидами. Алюмогидрид лития восстанавливает сложноэфирную группу до спирта, а взаимодействие спирта с трибромидом фосфора дает алкилгалогенид, который снова алкилирует малоновый эфир. Повторяя такие операции, можно прийти к достаточно экзотической структуре соединений F и G (см. ниже), последнее из которых при гидрировании превращается в предельный углеводород довольно необычного строения.



**Разбалловка:**

- за правильное строение X – 2 балла
- за правильное название X (любое) – 1 балл

за правильное строение веществ A–G – по 1 баллу (всего – 7 баллов)