

**Задание 1.** (авторы А.С. Чубаров, В.А. Емельянов).

1. Химический элемент - совокупность атомов с одинаковым зарядом атомных ядер.

*Современная формулировка ПЗ:* "свойства химических элементов (т.е. свойства и форма образуемых ими простых веществ и соединений) находятся в периодической зависимости от величины заряда ядер их атомов".

*Формулировка ПЗ Д.И. Менделеева:* "свойства элементов, а потому и образуемых ими простых и сложных тел (веществ), стоят в периодической зависимости от их атомного веса".

"Экаалюминий" и "экасилиций" - элементы, следующие за алюминием и кремнием в соответствующих подгруппах, т. е. это галлий и германий.

2. Переходными называются элементы побочных подгрупп ПС, т. е. те элементы в атомах которых появляются электроны на d- и f-орбиталях.

**а)** У элементов четвертого периода заполняется 3d-подуровень, на котором находится 5 орбиталей, на каждой из которых может находиться по 2 электрона. Таким образом, в четвертом периоде 10 переходных элементов. **б)** У элементов шестого периода заполняются 5d и 4f-подуровни. На 5d-подуровне 5 орбиталей, на 4f-подуровне 7 орбиталей. Итого 12 орбиталей, на каждой из которых может находиться по 2 электрона. Таким образом, в шестом периоде 24 переходных элемента.

3. **а)** VIIIA группа,  $ns^2np^6$ . **б)** VA группа,  $ns^2np^3$ .

4. **а)** 44-46, 76-78. Платиновые металлы имеют очень похожие с платиной физические и химические свойства и встречаются вместе с ней в месторождениях. **б)** 44-47, 76-79. Благородные металлы называются так благодаря высокой химической стойкости и блеску в изделиях. **в)** 21, 39, 57-71. Редкоземельные элементы получили свое название из-за того, что их оксиды ("земли") редко встречались в земной коре. **г)** 93-118. Трансурановыми эти элементы называются потому, что расположены в ПС за ураном.

5. **а)** Mn; **б)** Tc; **в)** Re; **г)** Re.  $Mn^{2+}$ :  $3d^5$ , Mn в  $MnO_4^-$ :  $3d^5 4s^1 4p^1$ .

6. **а)** Радиусы изоэлектронных ионов от  $O^{2-}$  к  $Al^{3+}$  уменьшаются из-за возрастания эффективного заряда ядра и, как следствие, увеличения силы притяжения электронов к ядру. Количество электронных слоев и электронов на них в этих ионах одинаково. **б)** Радиусы атомов элементов второго периода слева направо также уменьшаются из-за возрастания эффективного заряда ядра и, как следствие, увеличения силы притяжения электронов к ядру. Несмотря на то, что в этом ряду увеличивается количество электронов в атоме, количество электронных слоев в этих атомах одинаково, а вклад от взаимного отталкивания электронов внешнего уровня в увеличение размера частицы довольно мал.

7. Изотопы - разновидности атомов химического элемента, имеющие одинаковый заряд ядра, но разные массовые числа. Хотя бы один стабильный изотоп имеют почти все элементы ПС, расположенные до висмута, за исключением технеция и прометия (у технеция и прометия в ПС вместо средней относительной атомной массы приведены в квадратных скобках массовые числа наиболее устойчивых изотопов). У элементов, расположенных после свинца, стабильных изотопов нет (у висмута тоже). Получается 80 элементов. Однако, период полураспада  $^{209}Bi$  оценивается в  $1,9 \cdot 10^{19}$  лет, что более чем в миллиард раз превышает возраст Вселенной. Если считать, что этот изотоп стабилен, получается 81 элемент.

Если не знать точного ответа на этот вопрос, можно попытаться получить это число, пересчитав элементы ПС, атомная масса которых представляет собой не целое число. Таких элементов в ПС 84. Помимо уже учтенных элементов, в этот список попадут торий, протактиний и уран, не имеющие стабильных изотопов, но имеющие изотопы довольно-таки долгоживущие. Можно считать такой ответ оценкой "сверху", но он не будет точным.

8. Уравнения ядерных реакций:  $^{253}_{99}\text{Es} + ^4_2\text{He} = ^{256}_{101}\text{Md} + ^1_0\text{n}$  [1];  $^{238}_{92}\text{U} + ^{22}_{10}\text{Ne} = ^{256}_{101}\text{Md} + ^3_0\text{n} + ^1_1\text{p}^+$  [2];  $^{256}_{101}\text{Md} = ^4_2\text{He} + ^{252}_{99}\text{Es}$  [3];  $^{256}_{101}\text{Md} + ^0_{-1}\text{e}^- = ^{256}_{100}\text{Fm}$  [4].

В ПС менделевий расположен справа от актиноидного фермия, слева от актиноидного нобелия и ниже лантаноидного тулия. Лантаноиды и актиноиды в металлическом состоянии могут существовать в виде двухвалентных (например, европия и иттербия) или трехвалентных (в большинстве других лантаноидов) металлов. Поэтому основной у менделевия должна быть степень окисления +3, которая может быть восстановлена до +2 (возможно, и до +1) и окислена до +4. Гидроксид менделевия  $\text{Md}(\text{OH})_3$  должен проявлять только основные свойства, как и гидроксиды иттрия и лантаноидов.

9.  $k = \ln 2 / t_{1/2} = 0,00924 \text{ мин}^{-1}$ .  $N$  (через 30 мин) =  $1000 \times e^{-0,00924 \times 30} = 758$  атомов,  $N$  (через 225 мин) = 125 атомов (рассчитывается аналогично или с использованием определения периода полураспада).

Согласно условию, период полураспада изотопа менделевия составляет 75 мин. Доля распада по одному из путей определяется скоростью реакции  $W = k_{\text{эфф}} \cdot C = W_1 + W_2 = k_1 C + k_2 C$ . Таким образом,  $W_1/W = 0,9$ ,  $W_2/W = 1 - 0,9 = 0,1$ , где  $W_1$  – скорость реакции электронного захвата.

Получим, что  $k_1 = 0,9k_{\text{эфф}}$ ;  $k_2 = 0,1k_{\text{эфф}}$ . Поскольку период полураспада обратно пропорционален константе ( $T = \ln 2 / k$ ), следовательно,  $T_1 = T_{\text{эфф}} / 0,9$ ,  $T_2 = T_{\text{эфф}} / 0,1$ .

Тогда  $T_1$  (электронный захват) = 83,3 мин.,  $T_2$  ( $\alpha$ -распад) = 750 мин.

#### Система оценивания:

1. Определение 1 б., формулировки по 1 б, названия по 0,5 б	$1 \cdot 3 + 0,5 \cdot 2 = 4 \text{ б.}$
2. Числа по 0,5 б., объяснения по 0,5 б.	$(0,5 + 0,5) \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
3. Подгруппы по 0,5 б., конфигурации по 0,5 б.	$(0,5 + 0,5) \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
4. Номера по 1 б., пояснение названий по 1 б.	$(1 + 1) \cdot 4 = 8 \text{ б.}$
5. Верный выбор по 0,5 б., конфигурации марганца по 0,5 б.	$0,5 \cdot 4 + 0,5 \cdot 2 = 3 \text{ б.}$
6. Уменьшаются по 0,5 б., почему по 1 б.	$(0,5 + 1) \cdot 2 = 3 \text{ б.}$
7. Определение 1 б., ответ 80 2 б. (81 1,5 б., 82-84 1 б.)	$1 + 2 = 3 \text{ б.}$
8. Уравнения реакций по 1 б., +3 1 б., +2 и +4 по 0,5 б., основные 1 б. (амфотерные 0 б.)	$1 \cdot 4 + 1 + 0,5 \cdot 2 + 1 = 7 \text{ б.}$
9. Константа 2 б., количество по 2 б., периоды по 2 б.	$2 + 2 \cdot 2 + 2 \cdot 2 = 10 \text{ б.}$
<b>Всего:</b>	<b>42 балла</b>

#### Задание 2. (авторы А.И. Ушеров, Х.Я. Гиревая, В.А. Емельянов).

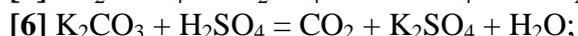
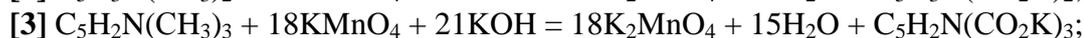
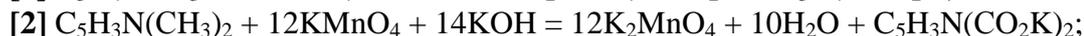
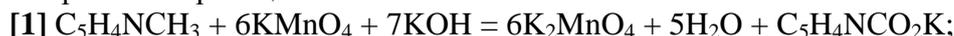
1. В условии задачи содержатся подсказки, с помощью которых можно найти элементный состав компонентов первичного коксового газа. Термины «ароматический», «гетероциклический» однозначно указывают на наличие атомов углерода и водорода в **Б-Ж**, а третий элемент явно азот, так как все эти вещества – основания. Бинарное газообразное неорганическое основание, обладающее повышенной растворимостью в воде – аммиак  $\text{NH}_3$ . Продукт восстановления перманганата калия в щелочной среде – вещество **З** – манганат(VI) калия  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Обладающий кислотными свойствами газ **Н**, являющийся продуктом окисления органических соединений и обладающий молярной массой  $2,588 \cdot 17 = 43,99 \sim 44$  г/моль – диоксид (двуокись) углерода, углекислый газ  $\text{CO}_2$ . Значит, соль **М** – карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

2. Расчёт брутто-формулы **Б** по молекулярной массе 79 г/моль даёт единственное разумное решение  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , что отвечает пиридину, либо одному из трёх метилпирролов, однако, **Б** не имеет изомеров, различающихся положением заместителей, поэтому **Б** – **пиридин**. Вещества **Г1-Г3** являются гетероциклическими межклассовыми изомерами **В**, поэтому их молярная масса равна молярной массе **В** и составляет 93 г/моль, что на 14 г/моль больше, чем у пиридина. Отличие в брутто-составах **Г1-Г3** и пиридина либо в атоме азота, либо в одном метиленовом фрагменте  $\text{CH}_2$ . Указание на окисление явно наводит на мысль о гомологах пиридина, число структурных изомеров подтверждает гипотезу. Т.к. при нагревании любой из трёх изомерных солей **И1-И3** с гидроксидом калия получается пиридин **Б**, вариант гетероцикла с двумя гетероатомами азота ошибочен. Таким образом **Г1-Г3** – **метилпиридины (пиколины)**  $\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$  или  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$ . Их изомер **В**, похожий на бензол (содержащий карбоциклическое бензольное ядро) – **анилин, аминобензол, фениламин**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Различие молекулярных масс **Д1-Д6** и **Г1-Г3** опять-таки составляет 14 г/моль, что наводит на мысль о последующих гомологах, однако, из всего множества веществ с формулой  $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$  условию

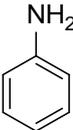
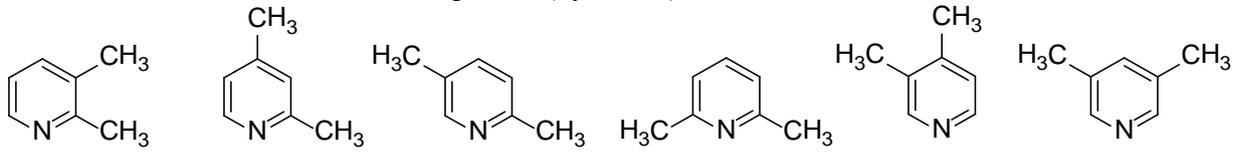
удовлетворяют только **диметилпиридины (лутидины)  $C_5H_3N(CH_3)_2$** . Этилпиридины не подходят как по числу изомеров (которых как раз 6 для лутидинов), так и по условию об отличии **положения** заместителей, а не их разновидности. Аналогично определяются  **$E_1-E_5$  – триметилпиридины (коллидины)  $C_5H_2N(CH_3)_3$  или  $C_8H_{11}N$** . Состав  **$Ж_1$**  и  **$Ж_2$**  легче всего найти, исходя из условий: два шестичленных цикла и гетероароматичность сужают перебор в область гетероциклических производных нафталина или биариллов, второй вариант исключается по брутто-составу  **$C_9H_7N$** , таким образом,  **$Ж_1$**  и  **$Ж_2$**  – **хинолин (бензо[*b*]пиридин)** и **изохинолин (бензо[*c*]пиридин)  $C_9H_7N$** . Следует отметить, что при окислении хинолина и изохинолина щелочным раствором перманганата калия требуется нагревание. Поэтому, в зависимости от условий опыта, органическими продуктами могут быть как ожидаемые соли пиридиндикарбоновых кислот  **$K$**  (хинолиновой и цинхомероновой, соответственно), так и продукты монодекарбоксилирования солей  **$K$**  – соли пиридинмонокарбоновых кислот  **$И$** , как и указано в условии. Преобладающим продуктом декарбоксилирования будет соль никотиновой (пиридин-3-карбоновой) кислоты, минорным компонентом будет являться соль изоникотиновой (пиридин-4-карбоновой) кислоты. Это подтверждается данными о декарбоксилировании свободной цинхомероновой (пиридин-3,4-дикарбоновой) кислоты – в реакции образуется та самая смесь никотиновой (пиридин-3-карбоновой) и изоникотиновой (пиридин-4-карбоновой) кислот с преобладанием первой. При декарбоксилировании же хинолиновой (пиридин-2,3-дикарбоновой) кислоты образуется исключительно никотиновая кислота.

Под веществом  **$O$** , образующим солянокислую соль анилина при взаимодействии с железом в  $HCl$ , подразумевался нитробензол  $C_6H_5NO_2$ , что устанавливается по характеру вышеописанного превращения (реакция Зинина). Однако, при вёрстке комплекта заданий была допущена опечатка – вместо верного соотношения молярных масс  $M_O = 7,235M_A$  в задании приведено значение 6,529. Тем не менее, если использовать эту величину, можно получить  $M_O = 6,529 \cdot 17 = 111$  г/моль, что после вычитания молярной массы невосстанавливающегося фрагмента  $C_6H_5N$  даст  $111 - 91 = 20$  г/моль, что соответствует азоту и фтору. Формула  $C_6H_5NHf$  засчитывалась участникам как верная. Примечательно, что при восстановлении *N*-фторанилина железом в соляной кислоте так же, как и в реакции Зинина, образуется хлорид анилина.

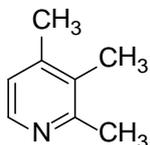
### 3. Уравнения реакций:



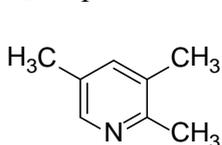
### 4.

<p><b>Б</b> – Пиридин, <math>C_5H_5N</math></p> 	<p><b>В</b> – Анилин, аминобензол, фениламин, <math>C_6H_5NH_2</math> или <math>C_6H_7N</math></p> 	<p><b>Г<sub>1</sub>-Г<sub>3</sub></b> – (<math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, <math>\gamma</math>)-метилпиридин, (<math>\alpha</math>, <math>\beta</math>, <math>\gamma</math>)-пиколин, <math>C_5H_4NCH_3</math> или <math>C_6H_7N</math></p> 
<p><b>Д<sub>1</sub>-Д<sub>6</sub></b> – диметилпиридин (лутидин), <math>C_5H_3N(CH_3)_2</math> или <math>C_7H_9N</math></p> 		

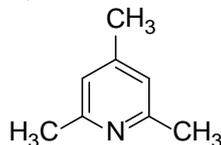
**Е<sub>1</sub>-Е<sub>5</sub>** – триметилпиридин, коллидин, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> или C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>N



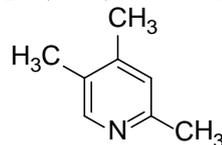
2,3,4-коллидин



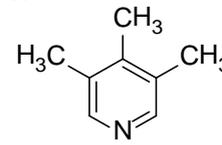
2,3,5-коллидин



2,4,6-коллидин

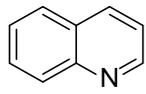


2,4,5-коллидин



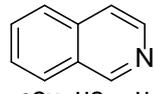
3,4,5-коллидин

**Ж<sub>1</sub>, Ж<sub>2</sub>** – хинолин или бензо[b]пиридин, изохинолин или бензо[c]пиридин, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N



хинолин

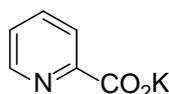
бензо[b]пиридин



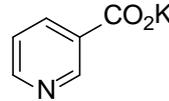
изохинолин

бензо[c]пиридин

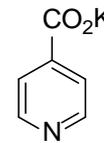
**И<sub>1</sub>-И<sub>3</sub>** – калиевая соль пиридинмонокарбоновой кислоты, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCO<sub>2</sub>K или C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>K



Калиевая соль пиколиновой кислоты

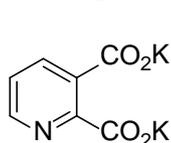


Калиевая соль никотиновой кислоты

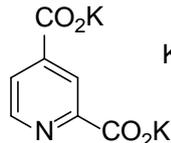


Калиевая соль изоникотиновой кислоты

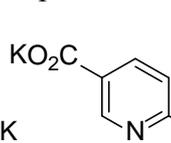
**К<sub>1</sub>-К<sub>6</sub>** – дикалиевая соль пиридиндикарбоновой кислоты, C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N(CO<sub>2</sub>K)<sub>2</sub> или C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>K<sub>2</sub>



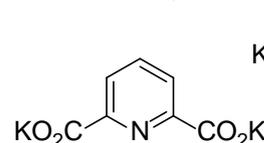
Дикалиевая соль хинолиновой кислоты



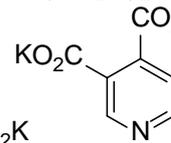
Дикалиевая соль лутидиновой кислоты



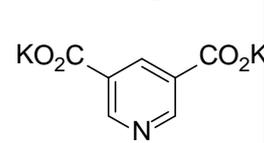
Дикалиевая соль изоцианхомероновой кислоты



Дикалиевая соль дипиколиновой кислоты

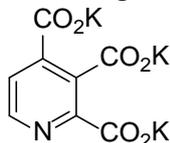


Дикалиевая соль цинхомероновой кислоты

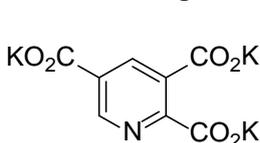


Дикалиевая соль диникотиновой кислоты

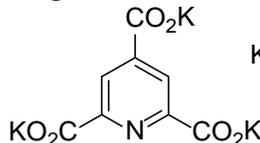
**Л<sub>1</sub>-Л<sub>5</sub>** – трикалиевая соль пиридинтрикарбоновой кислоты, C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N(CO<sub>2</sub>K)<sub>3</sub> или C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>K<sub>3</sub>



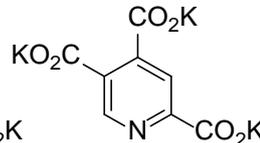
Трикалиевая соль α-карбоцинхомероновой кислоты



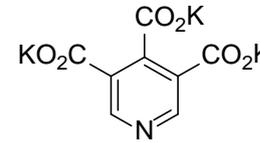
Трикалиевая соль карбодиникотиновой кислоты



Трикалиевая соль тримезитовой кислоты



Трикалиевая соль бербероновой кислоты



Трикалиевая соль β-карбоцинхомероновой кислоты

**Система оценивания:**

1. Формулы по 0,5 б., названия по 0,5 б.	(0,5+0,5)*4 = 4 б.
2. Брутто-формулы по 0,5 б.	0,5*10 = 5 б.
3. Уравнения реакций по 1 б.	1*8 = 8 б.
4. Структурные формулы по 2 б.	2*10 = 20 б.
<b>Всего:</b>	<b>37 баллов</b>

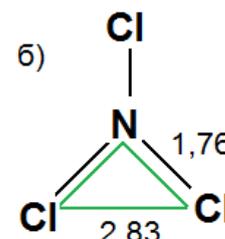
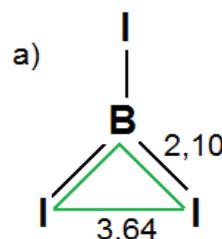
**Задание 3. (авторы И.А. Гаркуль, В.А. Емельянов).**

1. NCl<sub>3</sub> - нитрид хлора(І).

2-4. По теореме косинусов: а) (3,64)<sup>2</sup> = (2,10)<sup>2</sup> + (2,10)<sup>2</sup> - 2\*2,10\*2,10\*cos(Б-А-Б); cos(Б-А-Б) = -0,50 => arccos(Б-А-Б) = угол(Б-А-Б) = 120°. Три угла в сумме дают 360°=> молекула плоская, а фигура - треугольник (правильный).

б) (2,83)<sup>2</sup> = (1,76)<sup>2</sup> + (1,76)<sup>2</sup> - 2\*1,76\*1,76\*cos(Д-Г-Д); cos(Д-Г-Д) = -0,29 => arccos(Д-Г-Д) = угол(Д-Г-Д) = 107°. Три угла в сумме дают 321°, что значительно меньше, чем 360°=> молекула не плоская, а фигура - треугольная пирамида (или искаженный тетраэдр).

В молекуле BI<sub>3</sub> вокруг атома бора располагаются три орбитали, занятые тремя связывающими парами электронов. Стерическое число атома бора в этой молекуле равно 3 (гибридизация атома бора sp<sup>2</sup>), максимальный угол, обеспечивающий минимальное отталкивание между этими орбиталями



120°. У атома азота на внешнем уровне на 2 электрона больше, чем у бора. После образования трех ковалентных связей по обменному механизму у него остается неподеленная пара электронов, занимающая отдельную орбиталь. В молекуле NCl<sub>3</sub> вокруг атома азота располагаются четыре орбитали, занятые тремя связывающими и одной неподеленной парами электронов. Стерическое число атома азота в этой молекуле равно 4 (гибридизация атома азота sp<sup>3</sup>), максимальный угол, обеспечивающий максимальное отталкивание между этими орбиталями, близок к тетраэдрическому (109°28').

Итак, AB<sub>3</sub> - это BI<sub>3</sub>, а ГД<sub>3</sub> - это NCl<sub>3</sub>. Главное отличие в составе молекул, приводящее к разным углам – наличие неподеленной электронной пары у атома азота.

### 5. Структурные формулы:

COS имеет следующие названия: оксид-сульфид углерода, карбонилсульфид, сернистый карбонил, сероокись углерода.

Уравнение реакции тиокарбамата аммония с соляной кислотой: H<sub>6</sub>CN<sub>2</sub>OS + 2HCl = 2NH<sub>4</sub>Cl + COS.

Получить COS можно нагреванием серы в атмосфере окиси углерода или взаимодействием сероуглерода с серным ангидридом при 400 °C: CO + S = COS (t°); CS<sub>2</sub> + 3SO<sub>3</sub> = COS + 4SO<sub>2</sub> (400°C).

Уравнения реакций горения и взаимодействия с водой и холодным раствором KOH:

2COS + 3O<sub>2</sub> = 2CO<sub>2</sub> + 2SO<sub>2</sub>; COS + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>S; COS + 2KOH = K<sub>2</sub>CSO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

6. Вещество А: В результате первых двух стадий уходят молекулы воды и иодида калия, а метильная группа появляется во второй стадии из метилиодида, следовательно, один атом углерода и два атома серы берутся из вещества А. Выходим на формулу CS<sub>2</sub>, что сходится с расчетами и фактом, что вещество бинарное. А – CS<sub>2</sub> – сероуглерод, сульфид углерода.

Вещество В: С самого начала имеется углеродный скелет из трех атомов углерода. Причин изменяться у него нет, значит, в соединении так и останется три атома углерода. Находим молярную массу вещества В по формуле M(B)=1\*3\*M(C)/(0,8560) = 42,09. Вычитаем молярную массу трех атомов углерода и получаем значение 6,06. Так как вещество бинарное и реагирует с KMnO<sub>4</sub>, получается формула C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. В – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – пропен.

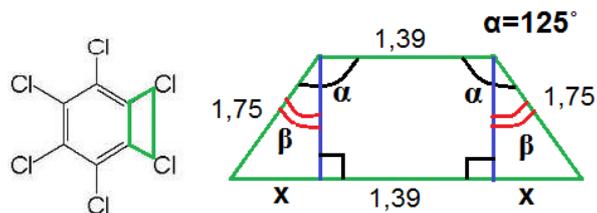
Вещество С: Из промежуточного вещества с формулой C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>OS<sub>2</sub> «вычитаем» COS и C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и получаем формулу CH<sub>4</sub>S, что сходится с расчетами. То есть С - CH<sub>3</sub>SH - метантиол, метилмеркаптан, метилсульфид. Как и другие меркаптаны, он добавляется в бытовой газ для обнаружения утечки, о чем сказано в условии.

Уравнения реакций: C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> + 2KMnO<sub>4</sub> + 3H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = CH<sub>3</sub>COOH + CO<sub>2</sub> + 2MnSO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 4H<sub>2</sub>O;

CS<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S = Na<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>.

7. Рассмотрим трапецию C<sub>1</sub>CCCl в структуре гексахлорбензола: β = α - 90° = 35°, sinβ = 0,574. По теореме синусов: sin90/1,75 = sinβ/x, откуда x = 1,00Å.

Отсюда r(Cl-Cl) = 1,39 + 2x = 3,39Å. 3,39 ≠ 3,50, значит, молекула не плоская.



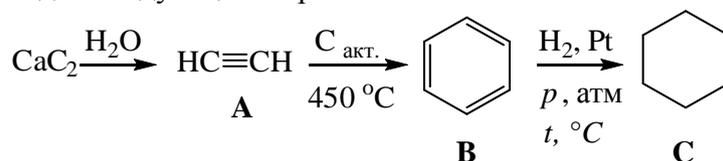
8. Уравнение реакции: 3SiCl<sub>4</sub> + 4NH<sub>3</sub> = 12HCl + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – нитрид кремния. Реакция проводится при t > 400 °C, поэтому вторым продуктом является HCl, однако уравнение с NH<sub>4</sub>Cl тоже засчитывается.

### Система оценивания:

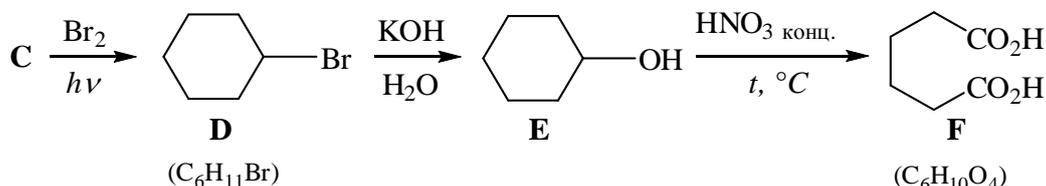
1. Название 1 б (хлорид азота 0 б.), структурная формула 1 б. .... 1 + 1 = 2 б;
  2. Валентные углы по 2 б. .... 2 + 2 = 4 б;
  3. Плоская и не плоская по 1 б, обоснования по 1 б, верное соответствие (дешифровка) всего 1 б., неподеленная пара 1 б. .... 1\*2+1\*2+1+1 = 6 б;
  4. Названия фигур по 1 б. .... 1\*2 = 2 б;
  5. Название 1 б, структурные формулы по 2 б, уравнения реакций и способ по 1 б. ....  
.... 1+2\*2+1\*4+1 = 10 б;
  6. Молекулярные формулы по 1 б, названия по 1 б, уравнения реакций по 1 б. .... (1+1)\*3+1\*2 = 8 б;
  7. Структ. ф-ла 1 б, расстояние 3 б, не плоская 1 б. .... 1 + 3 + 1 = 5 б;
  8. Формула 1 б, название 1 б, уравнения реакции 1 б. .... 1 + 1 + 1 = 3 б;
- Всего.....40 баллов.**

**Задание 4. (авторы И.В. Лякишева, В.Н. Конев).**

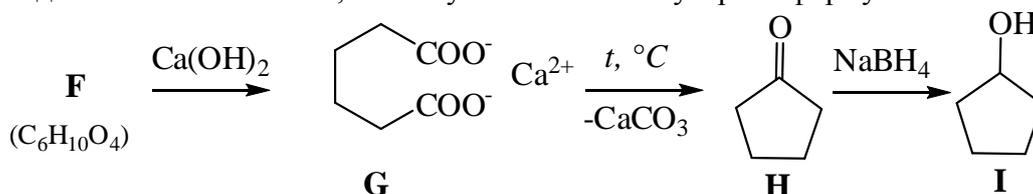
1. Синтез кислоты **Y** выглядит следующим образом:



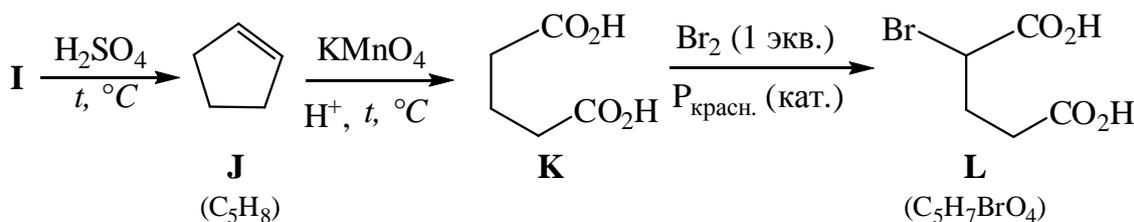
На первой стадии при гидролизе карбида кальция получается ацетилен **A**, из которого тримеризацией над активированным углем при нагревании получается бензол **B**. Циклогексан **C** образуется при восстановлении бензола водородом при повышенных давлении и температуре с использованием катализатора.



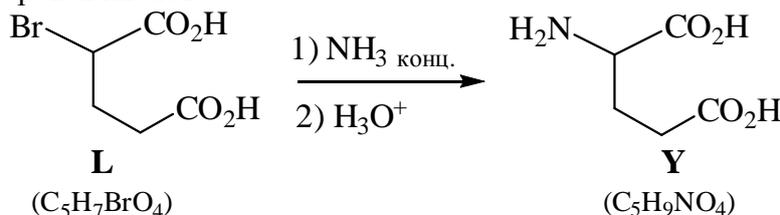
Бромирование циклогексана **C** на свету представляет собой типичный радикальный процесс замещения водорода галогеном. Образовавшийся на предыдущей стадии бромциклогексан **D** превращается в циклогексанол **E** при действии водного раствора гидроксида калия (реакция нуклеофильного замещения). На следующей стадии происходит окисление циклогексанола **E** с образованием адипиновой кислоты **F**, на что указывает молекулярная формула.



Нейтрализация адипиновой кислоты гидроксидом кальция приводит к образованию адипината кальция, который при нагревании декарбосилируется с образованием циклопентанола **H**. Восстановление циклопентанона **H** боргидридом натрия приводит к получению циклопентанола **I**.

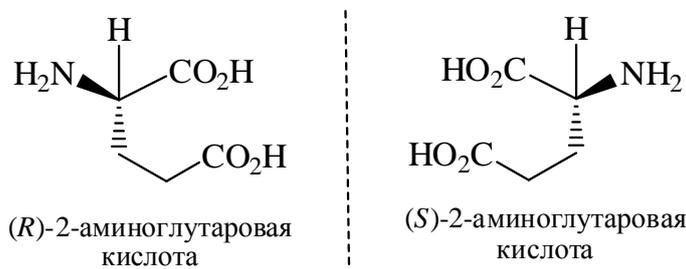


При нагревании с серной кислотой спирты дегидратируются с образованием алкенов – из циклопентанола **I** получается циклопентен **J**. Пентандиовая или глутаровая кислота **K** образуется при окислении циклопентена **J** подкисленным раствором перманганата калия. На следующей стадии по реакции Гелля-Фольгардта-Зелинского из глутаровой кислоты при каталитическом бромировании образуется 2-бромглутаровая кислота.

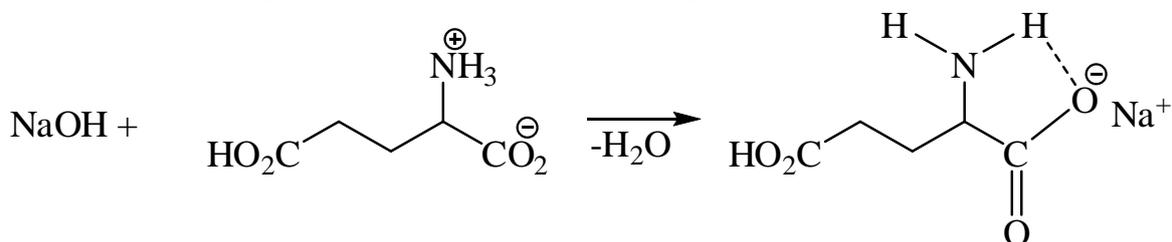


На заключительной стадии после аминирования и подкисления получают 2-аминопентандиовую или глутаминовую кислоту **Y**.

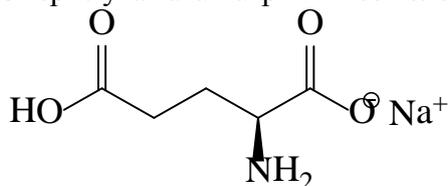
2. Структурные формулы оптических изомеров кислоты **Y**:



3. Кислота **Y** является двухосновной, поэтому может депротонироваться по двум разным положениям. Так как **Y** существует в растворе в виде цвиттер-иона с образованием внутримолекулярной водородной связи, то отщепляться будет протон с  $\text{NH}_3^+$ -группы. Таким образом, рацемический глутамат натрия имеет следующую структуру.

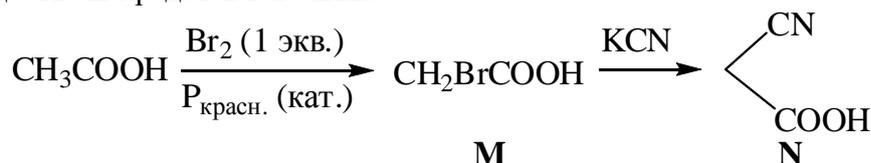


Тогда с учетом стереохимии (*S*)-изомер глутамата натрия имеет следующую структурную формулу.

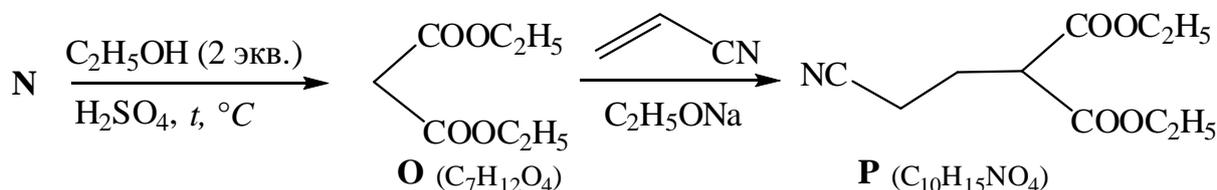


4. Исходя из структуры и применения вещества **X** в качестве усилителя вкуса можно догадаться, что **X** – глутамат натрия. Аббревиатура расшифровывается следующим образом: MSG – **M**ono **S**odium **G**lutamate.

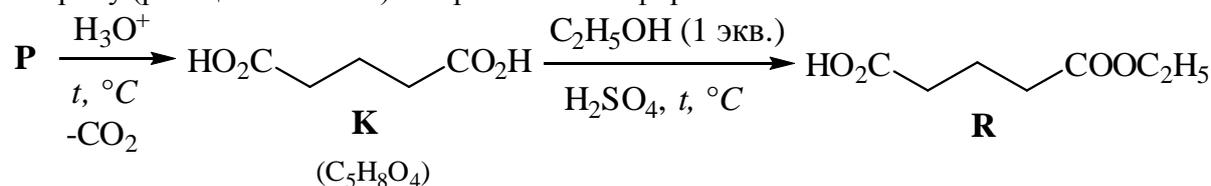
5. Схема синтеза вещества **Z** представлена ниже.



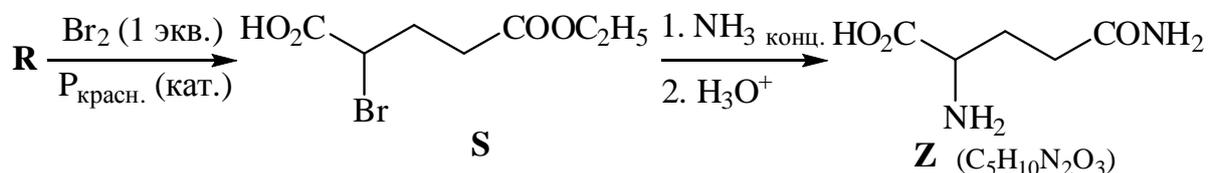
На первой стадии по реакции Гелля-Фольгардта-Зелинского из уксусной кислоты при каталитическом бромировании образуется бромуксусная кислота **M**. Следующая стадия представляется собой типичный пример реакции нуклеофильного замещения с образованием нитрила малоновой кислоты **N**.



Одновременный гидролиз и этерификация нитрила малоновой кислоты **N** приводят к диэтилмалонату **O**, который в присутствии основания (этилат натрия) присоединяется к акрилонитрилу (реакция Михаэля) с образованием эфира **P**.



При полном гидролизе и декарбоксии эфира **P** образуется глутаровая кислота **K**. Последующая этерификация 1 экв. этилового спирта позволяет получить моноэфир глутаровой кислоты **R**.



В реакцию Гелля-Фольгардта-Зелинского будет вступать только карбоксильная группа моноэфира **R**, при этом образуется кислота **S**. Заключительной стадией является полный аммонолиз эфира **S** с образованием глутамина **Z**.

**Система оценивания:**

1. Структурные формулы веществ **A-L** и **Y** по 1,5 б. .... 1,5×13 = **19,5 б.**
2. Оптические изомеры кислоты **Y** по 1 б. .... 2×1 = **2 б.**
3. Структурная формула **X** 2 б. .... 2 = **2 б.**
4. Обозначение **MSG** 1 б. .... 1 б.
5. Структурные формулы веществ **M-S** и **Z** по 1,5 б. .... 1,5×7 = **10,5 б.**

**Всего 35 баллов.**