

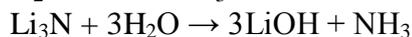
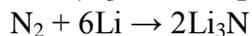
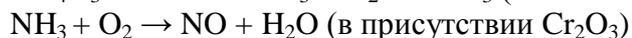
11 класс

№ 1

1. Найдем соотношение индексов азота и водорода согласно формуле: $w = A \cdot n / M$. $n(N):n(O) = w(H)/A(H) : w(N)/w(N)$; $0,06713/1 : 0,93287/14$; Получили соотношение 1:1.

Исходя из описания, в соли А присутствует ион аммония NH_4^+ , значит чтобы было равное число N и H остается однозарядный анион N_3^- . Тогда соль А – азид аммония NH_4N_3 , а газ Б – аммиак (NH_3) соответственно. Далее согласно дальнейшим реакциям: В – NO, Г – NO_2 , Д – N_2 ; Е – Li_3N

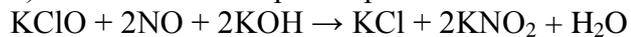
2. Уравнения реакций:



3. Разделить NH_3 , NO, N_2 можно следующим образом:

1) поглощение аммиака сильной кислотой: $NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$

2) поглощение NO раствором сильного окислителя:



(возможны и другие окислители). Остается только N_2 , который ни с чем не прореагировал.

4. Азид аммония может применяться в качестве консерванта для почв и биообъектов, также является компонентом в подушках безопасности за счет бурного разложения данной соли.

Рекомендации к оцениванию:

1.	Установление соединений А – Е по 0.5 балла	3 балла
2.	Уравнения реакций по 0.5 балла	3 балла
3.	Разделение смеси газов – 2 балла	2 балла
4.	Применение соли А – 2 балла	2 балла
ИТОГО:		10 баллов

№ 2

По применению соединения X для удаления волос, можно было догадаться, что X – это таллий, так как именно алопеция является наиболее характерным и известным симптомом интоксикации его соединениями. К этому же выводу можно было прийти из расчётов.

Жёлто-зелёный газ – это, по-видимому, хлор, тем более что из цепочки ясно, что соединения **Е**, **Ф** и **Г** могут содержать хлор. Итак, потеря массы при нагревании (*реакции 6 и 7*) составляет 12.9%, то есть 100г вещества при разложении дают 22.85 г хлора. Итак, $n(\text{Cl}_2) = \frac{22.85 \text{ г}}{71 \text{ г/моль}} = 0.3218 \text{ моль}$. Слово эквимольный говорит о том, что при нагревании молекула **Е** теряет одну молекулу (два атома) хлора. Значит молярную массу соединения **Е** можно рассчитать:

$$M_{(\text{Е})} = \frac{100 \text{ г}}{0.3218 \text{ моль}} = 310.75 \text{ г/моль}$$

Молярная масса остатка, тот есть вещества **Г** может быть вычислена как разность $310.75 - 71 = 239.75 \text{ г/моль}$

Факт о бесцветности и большая молярная масса говорят о том, что **Г** - не простое вещество. Это наталкивает на мысль, что вещества **Е**, **Ф** и **Г** – хлориды одного элемента в разных степенях окисления. Рассмотрим возможные варианты:

Г содержит один атом хлора $\Rightarrow M_{\text{Ме}} = 204.25 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{Me} - \text{Tl}$

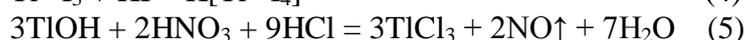
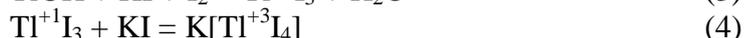
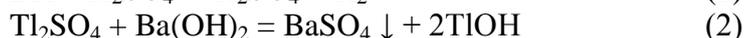
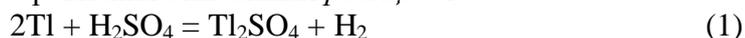
Г содержит два атома хлора $\Rightarrow M_{\text{Ме}} = 168.75 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{Me} - \text{Tm}$

Г содержит три атома хлора $\Rightarrow M_{\text{Ме}} = 133.25 \text{ г/моль} \Rightarrow \text{Me} - \text{Cs}$

дальнейший перебор не целесообразен. Подходят только TlCl и TmCl_2 . Последний можно исключить, учтя тот факт, что вещество **Г** не должно реагировать с водой. Итак, **Г** - хлорид одновалентного таллия. Расшифровав всю цепочку, получим:

А	В	С	Д	Е	Ф	Г	Н
Tl_2SO_4	TlOH	Tl^{+1}I_3	$\text{K}[\text{Tl}^{+3}\text{I}_4]$	TlCl_3	Tl_2Cl_4	TlCl	Tl_2S

Уравнения описанных *реакций 1-8*:



Степень окисления таллия в соединении **С** (Tl^{+1}I_3) равна +1, в соединении **Д** ($\text{K}[\text{Tl}^{+3}\text{I}_4]$) = +3.

Рекомендации к оцениванию:

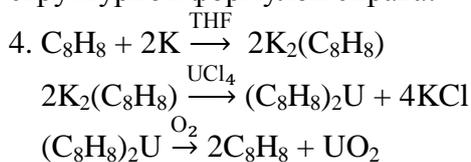
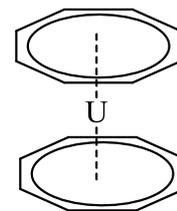
1.	Определение таллия (X) любым логичным способом – 2 балла	2 балла
2.	Расчёт хлорида – 1 балл	1 балл
3.	Уравнения реакций по 0.5 балла	4 балла
4.	Определение соединений А – Н по 0.25 балла	2 балла
5.	Определение степеней окисления X в С и Д по 0.5 балла	1 балл
ИТОГО:		10 баллов

№ 3

1. Очевидно, что коричнево-черный продукт (**Y**) представляет собой оксид *металла*. Эквивалентная масса этого *металла* равна $\mathcal{E}(\text{M}) = \frac{\omega(\text{M})}{\omega(\text{O})} \mathcal{E}(\text{O}) = \frac{88,15}{11,85} \cdot 8,0 = 59,5$. Это значение соответствует атомной массе урана – 238 (при степени окисления +4).

2. Реакция СОТ с калием должна привести к его восстановлению с образованием ароматического аниона $\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$. (Этот процесс аналогичен образованию ароматического циклопентадиенильного аниона).

3. Для определения вещества **X** можно использовать данные масс-спектрометрии. Очевидно, что массы пиков включают массу атома урана. Тогда можно вычислить разность $342 - 238 = 104$ и $446 - 238 = 208$ (2×104). Масса 104 соответствует остатку C_8H_8 . В этом случае формула **X** будет $(C_8H_8)_2U$. Наличие у молекулы **X** оси вращения 8 порядка говорит о том, что она имеет форму либо восьмиугольной призмы, либо восьмиугольной пирамиды. В последнем случае строение **X** может быть представлено структурной формулой справа:



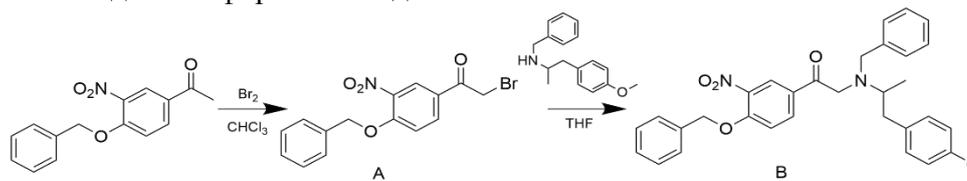
Используемая литература: A. Streitwieser, Jr., U. Müller-Westerhoff. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 7364.

Рекомендации к оцениванию:

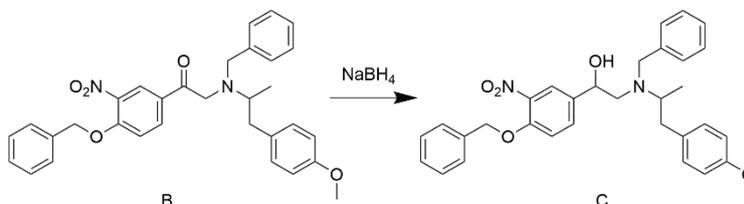
1.	Определение урана – 1.5 балла	1.5 балла
2.	Реакция СОТ с калием с образованием ароматического дианиона – 2 балла	2 балла
3.	Установление брутто-формулы X – 2 балла	2 балла
4.	Строение молекулы вещества X – 3 балла	3 балла
5.	Уравнения реакций по 0.5 балла	1.5 балла
ИТОГО:		10 баллов

№ 4

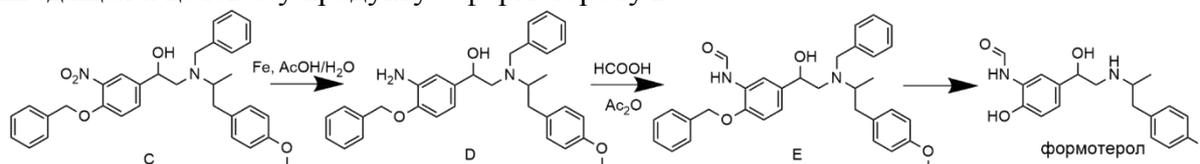
Рассмотрим первую схему. Первая стадия представляет собой бромирование исходного кетона в альфа-положение. Очевидно, следующая стадия - нуклеофильное замещение атома брома в **A** на замещенную аминогруппу. По брутто-формуле можно установить, что соединение **B** находится в форме свободного основания.



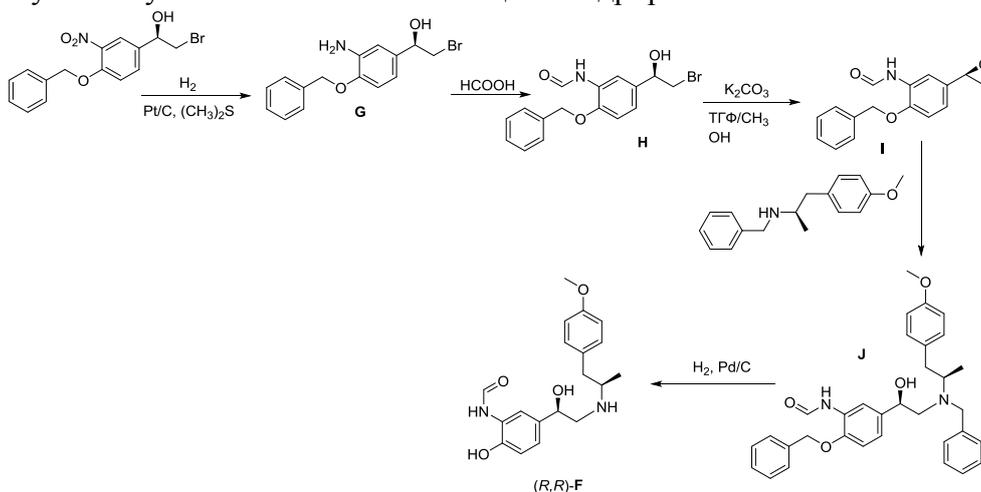
Восстановление боргидридом натрия приводит к восстановлению кето-группы до спиртовой группы.



Действие на **C** железом в присутствии уксусной кислоты - способ восстановления нитрогруппы в ароматической области до аминогруппы. Обработка **D** муравьиной кислотой в присутствии уксусного ангидрида - реакция формилирования аминогруппы, полученной на предыдущей стадии. Последняя стадия - это снятие бензильных защитных групп, приводящая к целевому продукту – формотеролу **F**.



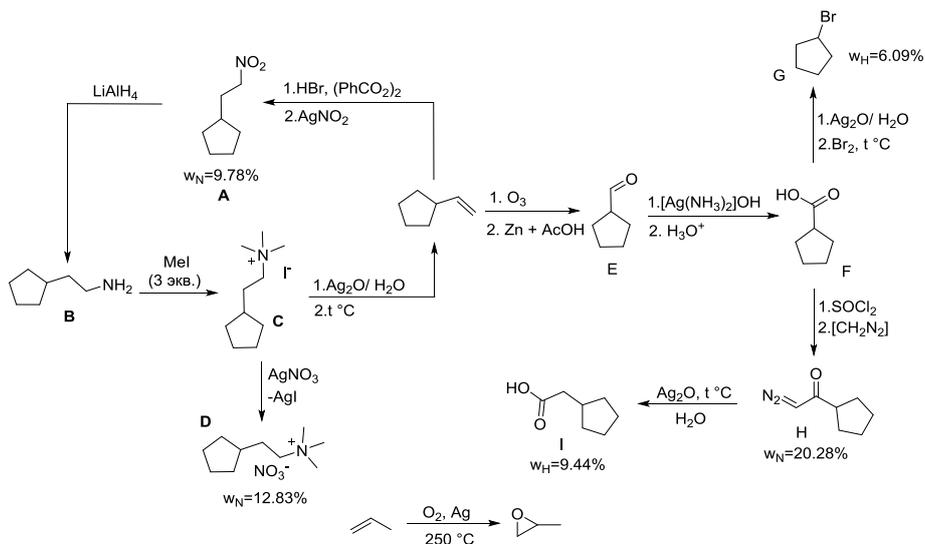
Рассмотрим стерео- и энантиоселективный синтез формотерола. Первый переход включает в себя две стадии: восстановление нитрогруппы до аминогруппы и формилирование последней. Обработка основанием (K_2CO_3) приводит к образованию эпоксида из спирта с атомом брома в α -положении. Полученный эпоксид раскрывается при нуклеофильной атаке замещенным амином, с учетом стереохимии процесса. Заключительная стадия аналогична предыдущему синтезу - снятие бензильной защиты гидрированием.



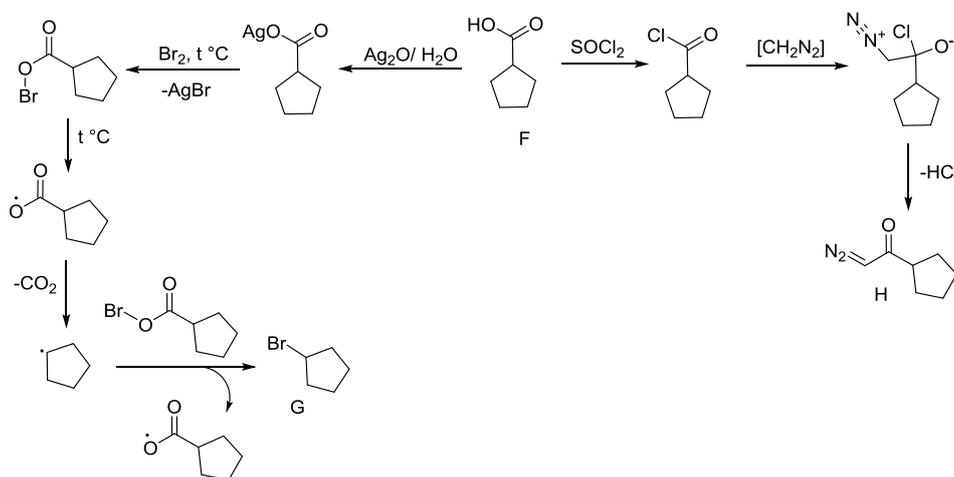
Рекомендации к оцениванию:

1.	Верные структурные формулы А – F по 1 балла	6 баллов
2.	Верные структурные формулы G и H по 0.5 балла	1 балл
3.	Верные структурные формулы I и (R,R)-F по 1.5 балла (без указания конфигурации асимметрических атомов углерода – по 0.5 балла)	3 балла
ИТОГО:		10 баллов

№ 5



Реакция C–D – реакция ионного обмена. Они необратимо протекают в тех случаях, когда образуется малорастворимое или малодиссоциирующее вещество или выделяется газ. В данном случае, происходит образование осадка иодида серебра, в то же время реализуется обмен противоиона у органического катиона.



Рекомендации к оцениванию:

1.	Установление структурных формул A – F по 0.5 балла	3 балла
2.	Установление структурных формул G, H, I по 1 баллу	3 балла
3.	Механизмы превращений F – G и F – H по 1.5 балла	3 балла
4.	О природе реакции C – D – 0.5 балла	0.5 балла
5.	Продукт окисления пропилена – 0.5 балла	0.5 балла
ИТОГО:		10 баллов

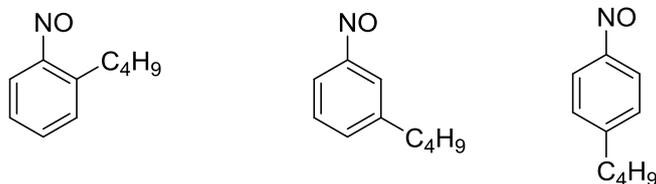
№ 6

1. Зная массовую долю азота, можно легко вычислить молярную массу (X^1) и (X^2) (предполагая, что в продуктах реакции сохраняется один атом азота):

$$M(X) = \frac{M(N)}{\omega(N)} = \frac{14,01}{0,0858} = 163,3.$$

Можно предположить, что продукты реакции содержат 10 атомов углерода (6 из нитробензола и 4 из реактива Гриньяра). Тогда $10C + 1N$ дают молярную массу $120+14 = 134$ г/моль. До 163 не хватает 29. Это комбинация $16+13$ ($1O + 13H$). Вероятнее всего формулу продуктов можно представить как $(C_4H_9)(C_6H_4)(N)(O)$. Обратимое изменение окраски вещества при плавлении характерно для нитрозосоединений. Отсюда можно сделать вывод, что (X^1) и (X^2) имеют общую формулу $(C_4H_9)(C_6H_4)(NO)$.

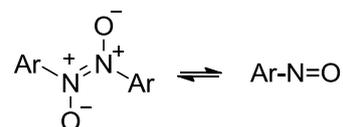
Можно написать формулы трех возможных изомеров:



o-Бутилнитрозобензол *m*-Бутилнитрозобензол *n*-Бутилнитрозобензол

Очевидно, X^2 – это *пара*-изомер, так как в его спектре ЯМР 1H только 2 сигнала в области ароматических протонов. *Орто*- и *мета*-изомеры дают по 4 таких сигнала, однако выбор между ними можно сделать, учитывая что при ароматическом замещении обычно факторы, направляющие процесс в *о*- и *п*-положения (независимо от конкретного механизма), действуют одинаково. Тогда X^1 – это *орто*-изомер.

2. В кристаллическом виде нитрозосоединения обычно существуют в виде димеров, которые диссоциируют при плавлении:



Димерные нитрозосоединения – бесцветные, а мономерные обладают сине-зеленым цветом.

3. Соотношение количества полученных в ходе синтеза X^1 и X^2 примерно равно 2:1, т.е. соответствует соотношению количества *орто*- и *пара*-положений в нитробензоле. Отсюда можно сделать вывод, что нитрогруппа практически не оказывает стерического влияния на протекание реакции.

4. Третий изомер (X^3) должен был бы представлять собой *мета*-изомер. Однако его отсутствие среди продуктов реакции говорит о том, что сильный *-M*-эффект нитрогруппы активирует только *орто*- и *пара*-положения в нитробензоле. Такое влияние характерно для тех случаев, когда реакция протекает по механизму нуклеофильного присоединения. Используемая литература: G. Bartoli, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 109-115.

Рекомендации к оцениванию:

1.	Вычисление молярной массы X – 1 балл	1 балл
2.	Обоснование присутствия в продуктах NO-группы – 2 балла	2 балла
3.	Определение брутто-формулы изомеров X – 1 балл	1 балл
4.	Выбор структур X^1 и X^2 по 1 баллу	2 балла
5.	Цвет мономерных нитрозоаренов – 1 балл	1 балла
6.	За обоснование статистического соотношения X^1 и X^2 – 1 балл	1 балл
7.	За ориентацию в <i>орто</i> - и <i>пара</i> -положение в нуклеофильных процессах – 2 балла	2 балла
ИТОГО:		10 баллов

№ 7

1) Уравнение спиртового брожения представлено в суммарном виде ниже:



2) Количество выделяющегося CO_2 связано с жизнедеятельностью дрожжей. На первом этапе наблюдается рост выделения углекислого газа потому, что их количество растет экспоненциально. Затем к определенному времени глюкозы становится настолько мало, что ее не хватает для всех микроорганизмов, что приводит к уменьшению их популяции и к спаду выделения CO_2 .

3) Рассчитаем скорость брожения при 10 и 30 мин по данному в условии уравнению:

$$r_1 = r(10) = 17.8(e^{-10/21.6} - e^{-10/4.4}) = 9,37 \text{ мг } \text{CO}_2/\text{мин}$$

$$r_2 = r(30) = 17.8(e^{-30/21.6} - e^{-30/4.4}) = 4,42 \text{ мг } \text{CO}_2/\text{мин}$$

Количество выделившегося CO_2 будет соответствовать площади под такой прямой, т.е. необходимо рассчитать площадь прямоугольной трапеции:

$$m(\text{CO}_2) = S_{\text{трап}} = \frac{r_1 + r_2}{2} \Delta t = 137,9 \text{ мг}$$

Тогда по уравнению реакции количество вещества спирта будет таким же, как и количество вещества углекислого газа, тогда

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{46}{44} 137,9 = \mathbf{144,2 \text{ мг}}$$

4) Максимальную скорость можно рассчитать, приравняв первую производную скорости брожения к нулю:

$$r'(t) = 0$$

$$\left(e^{-\frac{t}{21.6}} - e^{-\frac{t}{4.4}} \right)' = 0 \Leftrightarrow -\frac{e^{-\frac{t}{21.6}}}{21.6} + \frac{e^{-\frac{t}{4.4}}}{4.4} = 0 \Leftrightarrow \ln \frac{4.4}{21.6} - \frac{t}{21.6} = -\frac{t}{4.4}$$

$$t = \frac{4.4 \cdot 21.6}{21.6 - 4.4} \ln \frac{21.6}{4.4} = 8,79 \text{ мин}$$

Таким образом, максимальная скорость будет достигнута при 8,79 мин — **9,43 мг CO₂/мин.**

5) По условию изначальное содержание глюкозы равно 500 мг. Рассчитаем количество суммарно выделившегося CO₂ по уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 34,3}{0,082 \cdot 303,15} = 1,38 \text{ ммоль}$$

По уравнению реакции глюкозы израсходовалось в 2 раза меньше — 0,69 ммоль. Тогда оставшееся количество глюкозы равно: $m_{\text{ост}} = 500 - 0,69 \cdot 180 = \mathbf{376 \text{ мг}}$.

Используемая литература: R. H. Hopkins, R. H. Roberts *Biochem J.* **1935**, 29, 919–930.

Рекомендации к оцениванию:

1.	Уравнение реакции брожения – 1 балл (<i>без коэффициентов — 0 баллов</i>)	1 балл
2.	Указание на рост и спад популяции микроорганизмов – 2 балла	2 балла
3.	Расчет количества выделившегося спирта – 2 балла	2 балла
4.	Расчет максимальной скорости брожения – 3 балла	3 балла
5.	Расчет массы оставшейся глюкозы – 2 балла	2 балла
ИТОГО:		10 баллов