

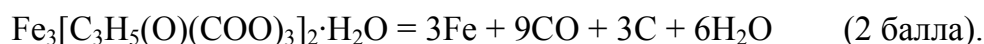
## РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Л.И. Малинина)

1. Растворение железных кнопок:  $\text{Fe} + 2\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$  (1 балл).

Растворение ржавчины:  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$  (1 балл).

Разложение цитрата железа(II): судя по возникающим искрам, образуется пиррофорное железо. Известно, что образуются свободный углерод и CO; пусть весь водород удаляется в виде воды. Тогда простейший вариант уравнения реакции:



Горение пиррофорного железа:  $\text{Fe} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_3\text{O}_4$  или любая реакция образования оксидов железа (1 балл).

После разложения цитрата железа(II) в пробирке остается железо и сажа (углерод), которые по массе соотносятся как 56 : 12. Следовательно, из 1 г содержимого пробирки на железо приходится  $56 / (56 + 12) = 0.82$  г. Расчет массы растворенной ржавчины:  $1.5 - 0.82 - 0.1 = 0.58$  г (1 балл, всего 6 баллов).

2. а) Если было растворено 0.4 г ржавчины, то общая концентрация железа(III) в растворе объемом 100 мл составила  $0.4 / 107 / 0.1 = 0.037$  М. Из выражения для произведения растворимости  $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$  в отсутствие конкурирующих реакций комплексообразования (сульфат-ион не образует с железом устойчивых комплексов) можно найти минимальную кислотность раствора после растворения:  $[\text{H}^+] = K_w([\text{Fe}^{3+}] / K_s)^{1/3} = 0.0097$  М, что соответствует 0.49 ммоль серной кислоты в 100 мл раствора. Кроме того,  $0.037 \cdot 3 \cdot 0.1 \cdot 1000 / 2 = 5.6$  ммоль серной кислоты было затрачено на реакцию с гидроксидом железа, следовательно, общее количество серной кислоты, необходимое для полного растворения, равно 6.1 ммоль (2 балла).

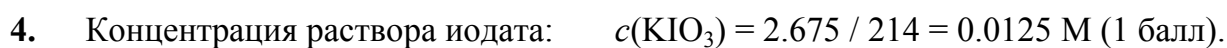
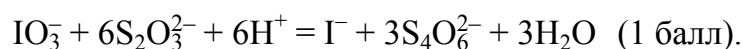
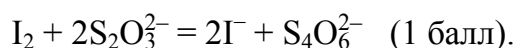
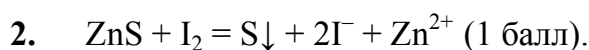
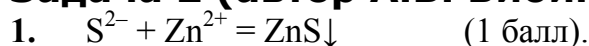
б) Концентрация лимонной кислоты 67 г/л ( $M_w = 192$  г/моль) соответствует 0.349 М, а если предположить, что весь гидроксид железа растворяется по реакции  $\text{H}_3\text{Cit} + \text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{FeCit} + 3\text{H}_2\text{O}$ , то после его растворения концентрация лимонной кислоты в соке составит  $0.349 - 0.037 = 0.312$  М. Значение рН такого лимонного сока при учете диссоциации только по первой ступени составляет около 1.8, что можно оценить по формуле  $[\text{H}^+] = (K_{ac})^{1/2}$  (1 балл за значение рН).

В присутствии лимонной кислоты образуется комплекс железа, поэтому понижается концентрация свободного железа(III). Выражение  $\beta = \frac{[\text{FeCit}]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Cit}^{3-}]}$  можно

переписать с учетом мольной доли цитрат-иона в растворе:  $\beta = \frac{[\text{FeCit}]}{[\text{Fe}^{3+}]c(\text{H}_3\text{Cit})\alpha(\text{Cit}^{3-})}$ . При pH 1.8, согласно таблице в условии, мольная доля цитрат-иона  $\alpha(\text{Cit}^{3-})$  составит  $1.4 \cdot 10^{-9}$ , следовательно, при общей концентрации цитрата 0.349 М концентрация свободного железа составит  $[\text{Fe}^{3+}] = \frac{c(\text{Fe})}{1 + \beta c(\text{H}_3\text{Cit})\alpha(\text{Cit}^{3-})} = 4.7 \cdot 10^{-4}$  М (2 балла), а произведение концентраций  $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$  составит  $1.1 \cdot 10^{-40}$ , что ниже произведения растворимости  $4 \cdot 10^{-38}$ , то есть "ржавчина" полностью перейдет в раствор (1 балл, всего 6 баллов).

3. Как указано выше, pH лимонного сока при учете диссоциации только по первой ступени составляет около 1.8, а pH 0.005 М раствора серной кислоты равен 2. В соответствии с уравнениями реакций, скорость растворения в кислотах гидроксида железа пропорциональна кубу концентрации протонов ( $v_1 = k_1[\text{H}^+]^3$ ), а металлического железа – квадрату ( $v_2 = k_2[\text{H}^+]^2$ ) (2 балла). Следовательно, при рассчитанных pH серной кислоты и лимонного сока получаем отношение скоростей для ржавчины  $v(\text{H}_3\text{Cit}) / v(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10^{-1.8 \cdot 3} / 10^{-2 \cdot 3} = 4$ , т.е. ржавчина растворяется в лимонном соке в 4 раза быстрее, чем серной кислоте, а железо – в  $10^{-1.8 \cdot 2} / 10^{-2 \cdot 2} = 2.5$  раза (по 0.5 балла за каждое значение, всего 3 балла).

## Задача 2 (автор А.В. Бибин)



Концентрация раствора тиосульфата натрия (по результатам стандартизации):

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0125 \text{ М} \cdot 3.42 \text{ мл} \cdot 6 / 10.0 \text{ мл} = 0.02565 \text{ М} \quad (1 \text{ балл}).$$

Отсюда концентрация раствора иода  $c(\text{I}_2) = 0.02565 \cdot 19.75 / (2 \cdot 10) = 0.02533$  М (1 балл).

Расчет количества иода ( $\text{I}_2$ ), оставшегося в избытке после реакции с ZnS и оттитрованного тиосульфатом:  $n(\text{ост. I}_2) = 0.02565 \cdot 15.77 / 2 = 0.2023$  ммоль.

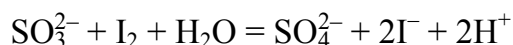
Количество сульфида цинка эквивалентно количеству иода, израсходованного на реакцию с ним:  $n(\text{S}^{2-}) = n(\text{ZnS}) = n(\text{изр. I}_2) = 0.02533 \text{ М} \cdot 10 \text{ мл} - 0.2023 \text{ ммоль} = 0.0510 \text{ ммоль}$  (2 балла).

Содержание сульфид-иона в исходном образце составит, таким образом  $0.051 \text{ ммоль} \cdot 32 \text{ г/моль} \cdot 1000 \text{ мл/л} / 20 \text{ мл} = 81.6 \text{ мг/л}$  (1 балл, всего 6 баллов).

5. При титровании в кислой среде образуется иод по приведенной выше реакции:



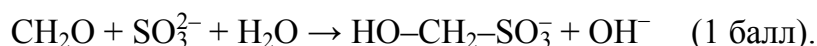
который сразу реагирует с сульфит-ионом:



В сумме имеем (1 балл):  $3\text{SO}_3^{2-} + \text{IO}_3^- = 3\text{SO}_4^{2-} + \text{I}^-$

Количество иодата составило  $2.05 \text{ мл} \cdot 0.1250 \text{ М} = 0.2563 \text{ ммоль}$ ; следовательно, количество сульфит-иона было  $0.2563 \text{ ммоль} \cdot 3 = 0.7689 \text{ ммоль}$ , а его концентрация равна  $0.7689 \text{ ммоль} \cdot 80 \text{ г/моль} / 20 \text{ мл} = 3.08 \text{ г/л}$  (1.5 балла, всего 2.5 балла).

6. При добавлении к фильтрату формальдегида последний связывает сульфит-ионы:



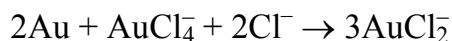
Это позволяет определять тиосульфат в присутствии сульфита титрованием иодом.

Количество тиосульфата в 20 мл образца, таким образом, составит:  $0.0104 \text{ М} \cdot 2.54 \text{ мл} \cdot 2 = 0.0528 \text{ ммоль-экв}$ . В предыдущем титровании на сульфит было затрачено  $0.2563 \text{ ммоль} \cdot 6 = 1.5378 \text{ ммоль-экв}$  иодата. Следовательно, истинное содержание сульфита равно:  $1.5378 - 0.0528 = 1.4850 \text{ ммоль-экв}$ , или  $0.7425 \text{ ммоль} / 20 \text{ мл} = 0.0371 \text{ М}$ , или  $2.97 \text{ г/л}$  (1.5 балла, всего 2.5 балла).

### Задача 3 (автор М.К. Беклемишев)

1.  $2\text{AuCl}_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Au} \downarrow + 8\text{Cl}^- + 3\text{O}_2 + 6\text{H}^+$  (2 балла)

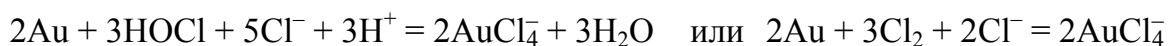
2. Падение светорассеяния может означать уменьшение среднего размера НЧЗ, например, их растворение за счет сопропорционирования (2 балла):



3. Восстановится часть золота, соответствующая 10% концентрации ЭГ, т.е.  $1 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ . Таким образом, концентрация НЧЗ (по золоту) станет равной  $3.5 \cdot 10^{-8} \text{ М}$ , увеличившись в  $3.5 \cdot 10^{-8} / 2.5 \cdot 10^{-8} = 1.4$  раза. Интенсивность Рэлеевского рассеяния пропорциональна квадрату объема, поэтому она вырастет в  $1.4^2 = 1.96$  раза (2 балла).

4. Увеличению интенсивности Рэлеевского рассеяния в 1.05 раза соответствует увеличение объема НЧЗ в  $\sqrt{1.05} = 1.025$  раза, т.е. дополнительно восстановится  $0.025 \cdot 0.74 \cdot 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ М} = 4.6 \cdot 10^{-10} \text{ М Au(III)}$ , или (деля на 0.1)  $4.6 \cdot 10^{-9} \text{ М ЭГ}$  (2 балла).

5. Хлор или хлорноватистая кислота будут окислять наночастицы золота, например (2 балла за любое из уравнений):



6. Интенсивность рассеяния резко упадет вдвое вследствие смешения с равным объемом образца (0.5 балла), а далее будет постепенно падать вследствие окисления НЧЗ хлором и уменьшения их размера (1.5 балла, всего 2 балла).

7. Пусть число наночастиц на единицу объема в растворе **1** составляло  $n$  частиц/мл, а объем наночастицы в исходном растворе **1** был равен  $V_1$ . Изменения этих величин после образования агрегатов, содержащих  $\alpha$  наночастиц каждый, и интенсивность рассеянного света по Рэлею можно записать следующим образом:

Раствор	Частиц в единице объема	Объем частицы	Интенсивность рассеянного света
Исходный р-р <b>1</b>	$n$	$V_1$ (наночастица)	$I_1 \sim nV^2$
После агрегации	$n/\alpha$ (агрегаты)	$\alpha V_1/\rho$ (агрегат)	$I_2 \sim n/\alpha \cdot (\alpha V/\rho)^2 = n\alpha V^2/\rho^2$

Тогда  $I_2 : I_1 = \alpha/\rho^2$  (заметим, что при *агрегации* наночастиц увеличение рассеяния пропорционально *числу* НЧЗ в агрегате, в отличие от ситуации с *увеличением объема* индивидуальных наночастиц). По условию, интенсивность рассеяния  $I$  выросла в  $10^2$  раз, значит,  $\alpha = 10^2 \rho^2 = 36$  (2 балла).

Объем агрегата диаметром  $D$ :  $V_{\text{агр}} = \frac{4}{3}\pi(D/2)^3$ ; с другой стороны,  $V_{\text{агр}} = \alpha V_1/\rho = \alpha/\rho \cdot \frac{4}{3}\pi(d/2)^3$ , где  $d$  – диаметр наночастицы, отсюда  $D^3 = d^3 \alpha/\rho$  и  $D = d\sqrt[3]{\alpha/\rho} = 10\sqrt[3]{36/0.6} = 39$  нм (1 балл, всего 3 балла).

## РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (авторы Г.М. Розанцев, В.Е. Шварцман)

1.  $\text{Me} \rightarrow \text{MeCl}_n$  с учетом 65% выхода  $\text{A}$ ,  $\frac{9.75 \cdot 0.65}{A_{\text{Me}}} = \frac{10.95}{A_{\text{Me}} + 35.5n}$ , получаем уравнение  $A_{\text{Me}} = 48.78n$ . При  $n = 4$ ,  $A_{\text{Me}} = 195.1$  г/моль, значит **Me** – Pt (2 балла), хлорид  $\text{MeCl}_n$  –  $\text{PtCl}_4$  (1 балл).

Если  $\text{A} - \text{H}_2\text{PtCl}_6$  (к.ч. Pt равно шести), то ее масса должна составлять  $m = \frac{9.75 \cdot 0.65 \cdot 410}{195} = 13.33$  г, а не 16.83 г (условие). Такое отличие указывает на то, что состав  $\text{A} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot aZ$ , где Z либо  $\text{H}_2\text{O}$ , либо NO, либо  $\text{HNO}_3$ . В пересчете на моль Pt молярная масса  $\text{A}$  больше, чем у  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на  $\Delta M = \frac{(16.83 - 13.33) \cdot 195}{9.75 \cdot 0.65} = 108$  г/моль, что соответствует  $a = \frac{108}{18} = 6$  моль  $\text{H}_2\text{O}$  (в случае NO и  $\text{HNO}_3$ ,  $a$  – дробное). Кислота  $\text{A} - \text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 балл).

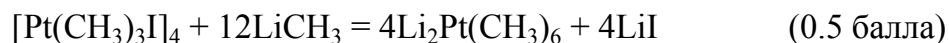
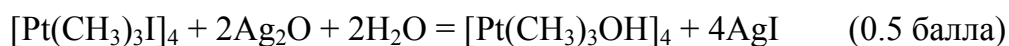
**R** – радикал  $\text{C}_b\text{H}_{2b+1}$   $\text{PtCl}_4 \rightarrow \text{Pt}(\text{C}_b\text{H}_{2b+1})_3\text{X}$  с учетом 85% выхода  $\text{Pt}(\text{C}_b\text{H}_{2b+1})_3\text{X}$ ,  $\frac{10.95 \cdot 0.85}{337} = \frac{10.14}{198 + 42b + M_X}$ . Тогда  $169 = 42b + M_X$  и  $b = \frac{169 - M_X}{42}$ . Только для **X** – I ( $M_X = 127$  г/моль) величина  $b$  не дробная ( $b = 1$ ). Значит, **R** –  $\text{CH}_3$  (1 балл) и галоген **X** – I (1 балл), а  $\text{MeR}_3\text{X} - \text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}$  (простейшая формула) (всего 6 баллов).

2.  $\Delta t = \frac{m_{\text{в-ва}} \cdot K_{\text{к}}}{M_{\text{в-ва}} \cdot m_{\text{р-ля}}}$ . Если  $m_{\text{р-ля}} = 1$  кг, а  $m_b$  – одинаковы для **B**, **D** и  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_m$ , то  $\Delta t$  относятся как  $2.165 : 1.428 : 1 = 1/M(\text{D}) : 1/M(\text{B}) : 1/M([\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_m)$ , а молярные массы, как  $M(\text{D}) : M(\text{B}) : M([\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_m) = 1 : 1.516 : 2.165$ . Так как **B** и  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]$  изоструктурны и при образовании **B** осаждается  $\text{AgI}$ , то I замещается на анион  $\text{Y}^-$ , **B** –  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{Y}$  с  $M_{\text{B}} = \frac{1.516 \cdot 367}{2.165} = 257$  г/моль. Тогда  $M_{\text{Y}} = 257 - (367 - 127) = 17$  г/моль и  $\text{Y}^- - \text{OH}^-$ , а **B** –  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$  (речь идет о простейшей формуле). С учетом 12 связей Pt–C **B** – тетрамер  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{OH}]_4$  (1 балл); а  $m = 4$ ,  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_4$  (1 балл). Простейшая формула **D** –  $\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)$  с  $M = 339$  г/моль, а молекулярная формула  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]_l$   $M = \frac{367 \cdot 4}{2.165} = 678$  г/моль. Тогда  $l = \frac{678}{339} = 2$  и **D** –  $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_3(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)]_2$ . Т.к. координационное число Pt равно 6 и выделяется LiI, то **E** –  $\text{Li}_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_6$  (1 балл, всего 3 балла).

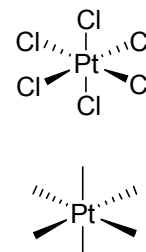
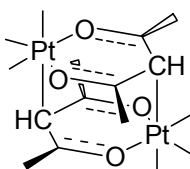
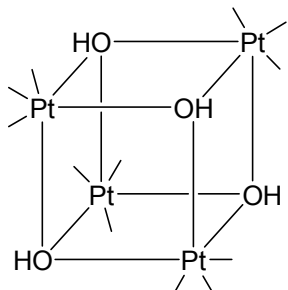
3. (всего 3 балла)  $3\text{Pt} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 4\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$  (0.5 балла)

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + 6\text{H}_2\text{O} + \text{PtCl}_4$  (0.5 балла)

$12\text{CH}_3\text{MgI} + 4\text{PtCl}_4 = [\text{Pt}(\text{CH}_3)_3\text{I}]_4 + 8\text{MgCl}_2 + 4\text{MgI}_2$  (0.5 балла)

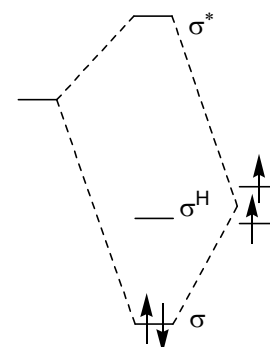


4. (по 0.25 баллов за каждую структуру, всего 1 балл)



5.  $\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}_{(т)} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Ag}^+_{(р)} + \text{OH}^-_{(р)}$        $\text{IP} = [\text{Ag}^+][\text{OH}^-] = S^2 = 2 \cdot 10^{-8}$ ;  $S = [\text{Ag}^+] =$   
 $= 1.41 \cdot 10^{-4}$  моль/л (0.5 балла). Осадок AgI выпадет при условии

$[\text{I}^-] \geq \frac{\text{IP}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{2.3 \cdot 10^{-16}}{1.41 \cdot 10^{-4}} = 1.63 \cdot 10^{-12}$  моль/л, что достигается (0.5 балла,  
 всего 1 балл).



6. Так как атом углерода в  $\text{CH}^-$  аниона  $\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$  валентно насыщен,  
 то образуется трехцентровая связь  $\text{H}-\text{C}-\text{Pt}$  (1 балл).

## Задача 2 (автор Д.Г. Гулевич-Сырлыбаева)

1. Запишем реакцию растворения  $\text{ACO}_3$  в азотной кислоте  $\text{ACO}_3 + 2\text{HNO}_3(\text{к.}) =$   
 $\text{A}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$   $\nu_{\text{CO}_2} = \frac{pV}{RT} = \frac{101325 \cdot 48.9 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 298} = 2 \cdot 10^{-3}$  моль углекислого газа. По  
 стехиометрии реакции  $\nu_{\text{CO}_2} = \nu_{\text{ACO}_3}$ ;  $M(\text{ACO}_3) = 0.295 / 2 \cdot 10^{-3} = 147.5$  г/моль.  $A_r(\text{A}) =$   
 $= 147.5 - 60 = 87.5$  г/моль, что соответствует стронцию.

В 1 структурной единице  $\text{B}_2\text{O}_3$  содержится  $1.562 \cdot 10^{23} / (1.73 \cdot 10^{-3} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}) = 150$   
 электронов. Порядковый номер металла  $\text{B} = (150 - 3 \cdot 8) / 2 = 63$ . Это соответствует  
 европию. Теперь определим металл  $\text{C}$ :

$m$	$n$	$A_r(\text{C})$	$\text{C}$
1	1	108.32	Ag
2	1	54.15	—
2	3	162.48	Dy
3	4	144.42	—

Серебро не подходит по количеству нейтронов, значит  $\text{C}_m\text{O}_n$  это  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ .

$\text{A} - \text{Sr}$ ,  $\text{B} - \text{Eu}$ ,  $\text{C} - \text{Dy}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ . Для определения  $x$ ,  $y$  и  $z$  составим систему  
 уравнений:

$$\begin{cases} 87.6x + 152y + 162.5z + 118 = 20.795 / 0.1 = 207.95 \\ x + y = 0.895 \\ 2x + 2y + 3z + 6 - 8 = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x = 0.8923 \\ y = 0.0027 \\ z = 0.07 \end{cases}$$

Значит, брутто-формула люминофора  $\text{Sr}_{0.8923}\text{Eu}_{0.0027}\text{Dy}_{0.07}\text{Al}_2\text{O}_4$  (0.75 балла за **A**, 1.5 балла за **B**, по 0.5 балла за **C** и его оксид, 2 балла за брутто-формулу, всего 5.25 балла).

2.  $\text{M} + (6 + 2x)\text{NH}_{3(\text{ж})} = [\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}_{(\text{p-p})} + ne^- \cdot x\text{NH}_{3(\text{p-p})}$ ;  $\text{M} = \text{Sr}, \text{Eu}, \text{Dy}$ .

Синий цвет раствора обусловлен сольватированными электронами  $e^- \cdot x\text{NH}_{3(\text{p-p})}$  (уравнение реакции 0.5 балла, сольватированный электрон 0.5 балла, всего 1 балл).

3. Число атомов кислорода, приходящееся на одну элементарную ячейку  $8 \cdot \frac{1}{8} + 2 \cdot 1 = 3$  (0.5 балла). Соотношение  $\text{N}(\text{O}) : \text{N}(\text{Dy}) = 3 : 2$ , т.к. формула  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ . На одну элементарную ячейку приходится 2 атома диспрозия (0.5 балла, всего 1 балл).

4. Электронная конфигурация европия  $[\text{Xe}]4f^75d^06s^2$ . 50%-ная заселенность  $4f$ -подуровня повышает устойчивость степени окисления европия +2, по сравнению с другими  $4f$ -элементами. Европию соответствует диаграмма, зашифрованная буквой **X**.  $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = -1.99 \cdot 3 + 2.81 \cdot 2 = -0.35 \text{ В}$ .  $E^0(\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) > E^0(\text{Eu}^{2+}/\text{Eu})$ , что указывает на повышенную стабильность степени окисления +2.  $E^0(\text{Y}^{3+}/\text{Y}^{2+}) = -2.30 \cdot 3 + 2.20 \cdot 2 = -2.5 \text{ В}$  (по 0.75 балла за расчет  $E^0$ , 0.5 балла за соответствие диаграммы, всего 2 балла).

5. Свечение люминофора обусловлено изменением конфигурации ионов  $\text{Eu}^{2+}$  из  $4f^65d^1$  в  $4f^7$  (1.5 балла). Максимум спектра излучения лежит при 516 нм, это соответствует зелёному цвету (0.5 балла, всего 2 балла).

6. Металл **A** можно определить также по данным таблицы о его содержании в шестивалентном люминофоре:  $A_A / (A_A + 26.98 \cdot 2 + 16 \cdot 4) = 0.4259$ ,  $A_A = 87.5 \text{ г/моль}$ , что соответствует стронцию. **H** –  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . Реакция разложения борной кислоты, указывает на то, что соединение **E** это оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Соответственно, соединение **F**, образующееся при взаимодействии **E** и карбоната стронция должно содержать бор.

Пусть масса **F** равна 100 г, тогда брутто формула этого соединения  $\frac{50.58}{87.5} : \frac{12.47}{10.8} : \frac{36.95}{16} = 0.578 : 1.155 : 2.309 = 1 : 1.998 : 3.99 \approx 1 : 2 : 4$ . Значит **F** –  $\text{SrB}_2\text{O}_4$ . Аналогично определяем соединения **T** и **R**:  $\frac{63.66}{87.5} : \frac{13.08}{26.98} : \frac{23.26}{16} = 0.728 : 0.485 : 1.454 = 1.5 : 1 : 3 = 3 : 2 : 6$ ,

**T** –  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ;  $\frac{28.48}{87.5} : \frac{35.11}{26.98} : \frac{36.41}{16} = 0.325 : 1.301 : 2.276 = 1 : 4 : 7$ , **R** –  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  (0.75 балла за **H**, **F**, **R**, **T** и **E**, всего 3.75 балла).

### Задача 3 (автор В.Н. Хвалюк)

1. При действии на минерал пиролюзит (основное вещество  $\text{MnO}_2$ ) концентрированной соляной кислотой при нагревании протекает реакция (0.5 балла):



2. Содержание хлора 1000 ppm (в случае газов это мольное или объемное соотношение) соответствует его мольной доле  $\frac{1000}{1000000} = 10^{-3}$ . Парциальное давление хлора равно  $10^{-3} \cdot 750 / 760 = 9.87 \cdot 10^{-4}$  атм (0.5 балла).

При  $20.0^\circ\text{C}$   $k_{20}(\text{Cl}_2) = 6.554 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{3163.7}{273.15 + 20.0}\right) = 13.476$  атм·дм<sup>3</sup>/моль (0.5 балла).

При парциальном давлении хлора  $9.87 \cdot 10^{-4}$  атм его молярная концентрация в растворе равна  $\frac{9.87 \cdot 10^{-4}}{13.476} = 7.32 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>. Массовая концентрация  $\text{Cl}_2$  в таком растворе равна  $7.32 \cdot 10^{-5} \cdot 70.9 = 5.19 \cdot 10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup> = 5.19 мг/дм<sup>3</sup> (1 балл, всего 2 балла).

3. В растворе устанавливается равновесие:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HOCl}$

В присутствии сколько-нибудь заметных количеств  $\text{HCl}$  диссоциацией очень слабой  $\text{HOCl}$  ( $K_a$  порядка  $10^{-7} - 10^{-8}$ ) можно пренебречь.

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Cl}^-][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]}$$

При  $20.0^\circ\text{C}$   $\lg K = -\frac{982798}{(273.15 + 20.0)^2} + \frac{5485.7}{273.15 + 20.0} - 10.7484 = -3.472$  и константа этого равновесия равна  $K = 10^{-3.472} = 3.373 \cdot 10^{-4}$  (1 балл).

Из уравнения равновесия следует, что  $[\text{H}^+] = [\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}]$ . Подставив найденные выше величины в выражение для константы, имеем:  $K = \frac{[\text{HOCl}][\text{HOCl}][\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]} = 3.373 \cdot 10^{-4}$

Решая это уравнение, получаем  $[\text{HOCl}] = 2.91 \cdot 10^{-3}$  М (1 балл). Поскольку  $[\text{H}^+] = [\text{HOCl}]$ , величина рН в растворе равна  $-\lg 2.91 \cdot 10^{-3} = 2.54$  (1 балл, всего 3 балла).

4. В растворе хлор присутствует в виде  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{HOCl}$ . Поскольку  $[\text{Cl}^-] = [\text{HOCl}]$ , то общая растворимость хлора равна  $[\text{Cl}_2] + [\text{HOCl}]$  (0.5 балла).

При  $10.0^\circ\text{C}$   $k_{10}(\text{Cl}_2) = 6.554 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{3163.7}{273.15 + 10}\right) = 9.205$  атм·дм<sup>3</sup>/моль. При парциальном давлении хлора 1.50 атм молярная концентрация  $\text{Cl}_2$  в насыщенном растворе равна  $1.50 / 9.205 = 0.163$  моль/дм<sup>3</sup> (1 балл).

При  $10.0^\circ\text{C}$   $\lg K = -\frac{982798}{(273.15 + 10.0)^2} + \frac{5485.7}{273.15 + 10.0} - 10.7484 = -3.633$  и константа этого равновесия равна  $K = 10^{-3.633} = 2.328 \cdot 10^{-4}$ . Концентрация  $\text{HOCl}$  в растворе равна  $(0.163 \cdot 2.328 \cdot 10^{-4})^{1/3} = 0.0336$  М (1 балл).



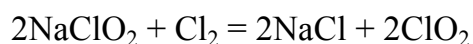
Растворимость хлора при 10.0°C равна  $0.163 + 0.0336 = 0.1966$  М, что составляет  $0.1966 \cdot 70.9 = 13.94$  г/дм<sup>3</sup> (0.5 балла, всего 3 балла).

5. Учитывая, что растворимость газов при понижении температуры обычно увеличивается, можно ожидать, что растворимость хлора при 5°C также будет выше, чем при 10°C. Однако, при низких температурах хлор образует с водой клатраты переменного состава (в том числе классический  $8\text{Cl}_2 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ ), которые выделяются в виде твердой фазы. Это не позволяет при низких температурах приготовить концентрированные растворы хлора, даже при высоком его парциальном давлении (1 балл).

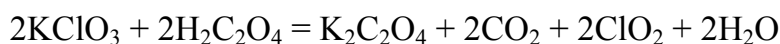
6. В растворе присутствуют хлорид-ионы, которые могут образовывать комплекс с хлором, за счет чего и повышается растворимость хлора (1 балл):




7. Молярная масса газа  $X$   $M(X) > 3 \cdot 22.4 = 67.2$  г/моль. Эта молярная масса исключает озон. Вместо хлора для обеззараживания воды применяется оксид  $\text{ClO}_2$ . В 95% промышленных способов получения  $\text{ClO}_2$  исходным реагентом является хлорат натрия  $\text{NaClO}_3$ . Описанный в задаче способ получения  $\text{ClO}_2$  сводится к обработке твердого хлорита натрия хлором (разбавленным воздухом или азотом) (1 балл):



Одна из реакций, по которой в лабораторных условиях можно получить  $\text{ClO}_2$  – действие щавелевой кислоты на хлорат калия (1 балл):

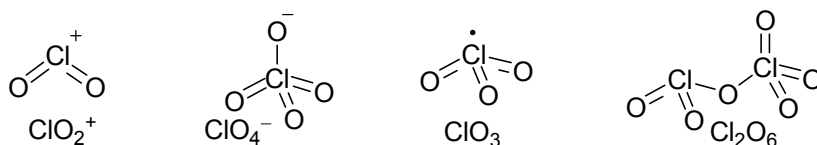


Структурная формула оксида хлора(IV): . Молекула имеет угловое строение, угол связи несколько меньше 120° из-за неподеленных электронных пар центрального атома (0.5 балла, всего 2.5 балла).

8.  $2\text{ClO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO}_2 + \text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (0.5 балла)

9.  $2\text{ClO}_2 + 2\text{O}_3 = \text{Cl}_2\text{O}_6 + 2\text{O}_2$  (0.5 балла)

Частицы, присутствующие в жидком  $\text{Cl}_2\text{O}_6$  (по 0.25 балла за частицу, всего 1.5 балла):



## РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Д.Г. Гулевич-Сырлыбаева)

1. КИЭ есть отношение констант скоростей реакций с веществами, содержащими разные изотопы водорода, поэтому имеем (0.5 балла):

$$k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = \exp \frac{E_{\text{A}}(\text{D}) - E_{\text{A}}(\text{H})}{RT} = \exp \frac{35.8 - 31.0}{8.314 \cdot 0.298} = 6.94 \approx 7$$

2. а) Находим отношение скоростей в разных опытах:  $\frac{v_3}{v_2} = \frac{1.2 \cdot 10^{-4}}{5.7 \cdot 10^{-5}} = 2.1 = \frac{k \cdot 0.3^n \cdot 0.05^m \cdot 0.1^l}{k \cdot 0.3^n \cdot 0.05^m \cdot 0.05^l} = 2^l$ , откуда  $l = \frac{\ln 2.1}{\ln 2} = \frac{0.742}{0.693} = 1.07 \approx 1$ , следовательно, по  $\text{H}^+$  реакция

имеет первый порядок. Аналогично  $\frac{v_2}{v_1} = \frac{5.7 \cdot 10^{-5}}{5.7 \cdot 10^{-5}} = 1 = \frac{k \cdot 0.3^n \cdot 0.1^m \cdot 0.05}{k \cdot 0.3^n \cdot 0.05^m \cdot 0.05} = 2^m$ ,  $m = 0$  – нулевой порядок по бром, т.е. скорость реакции не зависит от концентрации  $[\text{Br}_2]$ .

Далее  $\frac{v_4}{v_3} = \frac{3.1 \cdot 10^{-4}}{1.2 \cdot 10^{-4}} = 2.583 = \frac{k \cdot 0.4^n \cdot 0.2}{k \cdot 0.3^n \cdot 0.1} = 1.33^n \cdot 2$ ,  $n = \frac{\ln 1.29}{\ln 1.33} = \frac{0.255}{0.285} = 0.89 \approx 1$ , т.е. порядок реакции по  $\text{CD}_3\text{COCD}_3$  равен 1 (по 1.25 балла за порядок по каждому из реагентов).

б) Общий порядок реакции равен сумме показателей степеней в кинетическом уравнении, т.е.  $1 + 0 + 1 = 2$  (0.5 балла, всего 4.25 балла).

3. Замена в молекуле элемента, участвующего в реакции, его изотопом изменяет скорость реакции, если связь данного изотопа с другим элементом разрывается на лимитирующей стадии. В случае реакции нитрования отношение  $k_{\text{H}} / k_{\text{D}}$  равно единице, значит, лимитирующей является реакция (1). Для реакции ацилирования КИЭ отличен от единицы, значит разрыв связи  $\text{C}-\text{H}$  или  $\text{C}-\text{D}$  происходит на лимитирующей стадии. Это реакция (3) (по 0.25 балла за реакцию, всего 0.5 балла).

4. а)  $d^9$  (0.25 баллов); б)  $t_{\text{g}}^6 e_{\text{g}}^3$  (1 балл); в)  $E_{\text{стаб}} = (0.4x - 0.6y)\Delta_0 = \frac{3}{5}\Delta_0$ , где  $x, y$  – число электронов на нижнем и верхнем электронных  $d$ -уровнях соответственно. Таким образом,  $E_{\text{стаб}} = \frac{3}{5}\Delta_0 = 8641.8 \text{ см}^{-1}$  (1.5 балла); д) Энергия расщепления  $d$ -уровня  $\Delta =$

$hc / \lambda$ . Длина волны света, поглощаемого  $[\text{Cu}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$   $\lambda = \frac{hc}{\Delta} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{2.86 \cdot 10^{-19}} = 695 \text{ нм}$ , что соответствует зелёной окраске раствора (0.75 балла за расчет, 0.25 балла за цвет);

е) Если в частице нет неспаренных электронов, то их магнитные моменты взаимно компенсируются и суммарный магнитный момент частицы равен нулю, такая частица диамагнитна. Если присутствуют неспаренные электроны, то проявляются парамагнитные свойства. Электронная конфигурация внешнего подуровня иона  $\text{Cu}^{2+}$

–  $3d^9$ , следовательно,  $[\text{Cu}(\text{D}_2\text{O})_6]^{2+}$  парамагнитен (0.25 балла, всего 4 балла).

5. Обозначив за  $x, y, z$  мольные доли  $\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O}, \text{HDO}$ , получим систему уравнений

$$x + y + z = 1 \quad \frac{2y + z}{2x + z} = \frac{D}{H} = \beta = \frac{15}{99985} \quad \frac{z^2}{xy} = K_x = 4$$

Исключив  $x$  и  $y$ , найдём

$$x = -\frac{z}{2} + \frac{1}{1 + \beta}, \quad y = -\frac{z}{2} + \frac{\beta}{1 + \beta}, \quad \left(1 - \frac{K_x}{4}\right)z^2 + \frac{K_x}{4}z - \frac{\beta K_x}{(1 + \beta)^2} = 0$$

Благодаря тому, что  $K_x = 4$ , квадратное уравнение для  $z$  превращается в линейное.

Окончательное решение (2.5 баллов за систему уравнений, по 0.5 баллов за значение):

$$x = \frac{1}{(1 + \beta)^2} = 0.9997, \quad y = \frac{\beta^2}{(1 + \beta)^2} = 2.25 \cdot 10^{-8}, \quad z = \frac{2\beta}{(1 + \beta)^2} = 2.99955 \cdot 10^{-4}.$$

Видно, что тяжёлая вода  $\text{D}_2\text{O}$  присутствует в ничтожных количествах (всего 4 балла).

6. Пусть  $V_{Di}$  и  $V_{Df}$  – начальный и конечный объёмы  $\text{HDO}$ . По условию задачи

$$\frac{V_{Di}}{V_i} = r = 3 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{V_{Df}}{V_f} = kr = 1.15 \cdot 3 \cdot 10^{-4}.$$

Текущие относительные объёмы испаряющихся изотопомеров  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$  связаны соотношением

$$\frac{dV_H}{V_H} = \alpha \frac{dV_D}{V_D} \quad \Rightarrow \quad \frac{d(V - V_D)}{V - V_D} = \alpha \frac{dV_D}{V_D} \quad \Rightarrow \quad \ln(V - V_D) = \alpha \ln V_D + \text{const}$$

Из последнего уравнения для начальных и конечных значений получим

$$\frac{V_i - V_{Di}}{V_f - V_{Df}} = \left( \frac{V_{Di}}{V_{Df}} \right)^\alpha$$

Исключив объёмы, относящиеся к  $\text{HDO}$ , найдём:

$$\frac{V_i}{V_f} = \left( \frac{1 - r}{1 - kr} \right)^{\frac{1}{\alpha - 1}} k^{\frac{\alpha}{\alpha - 1}} = \left( \frac{1 - 3 \cdot 10^{-4}}{1 - 1.15 \cdot 3 \cdot 10^{-4}} \right)^{0.013} \cdot 1.15^{\frac{1.013}{0.013}} = 53860$$

Из этого результата видно, что в домашних условиях длительное кипячение воды не может принести никакого вреда (0.5 балла за дифференциальное уравнение, 0.25 балла за уравнение после интегрирования, 1 балл за расчет отношения объёмов, всего 1.75 балла).

## Задача 2 (авторы Е.Н. Швед, Г.М. Розанцев)

1. (всего 2 балла)  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+ \rightleftharpoons \text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+} + \text{Cl}^-$  ( $k_1; k_{-1}$ ) (1 балл)

$\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}^{2+}$  ( $k_2$ ) (1 балл)

2.  $w = kC_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$ ; для  $\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}$  стационарное приближение  $dC_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}}/d\tau = 0$  и

$k_1 C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+} = k_{-1} C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}} C_{\text{Cl}^-} + k_2 C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}}$ . Тогда  $C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}^{2+}} = \frac{k_1}{k_{-1}C_{\text{Cl}^-} + k_2} C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$  и

$w = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}C_{\text{Cl}^-} + k_2} C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$  (2 балла). Если  $k_2 \gg k_{-1} C_{\text{Cl}^-}$ , то  $w = k_1 C_{\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^+}$  совпадает с экспериментальным (1 балл, всего 3 балла)

$$3. \quad K = \frac{[\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}]}{[\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+][\text{H}^+]}, \quad C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} = [\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+] + [\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}] = [\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+](1 + K[\text{H}^+]);$$

$$[\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+] = \frac{C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+}}{1 + K[\text{H}^+]} \quad \alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+} = \frac{1}{1 + K[\text{H}^+]} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$[\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}] = \frac{K[\text{H}^+]C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+}}{1 + K[\text{H}^+]} \quad \alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} = \frac{K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+} = \frac{1}{1 + 10.20 \cdot 10^{-2}} = 0.9074 \text{ (90.74\%)} \quad (0.5 \text{ балла});$$

$$\alpha_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} = 1 - 0.9074 = 0.0926 \text{ (9.26\%)} \quad (0.5 \text{ балла, всего 2 балла}).$$

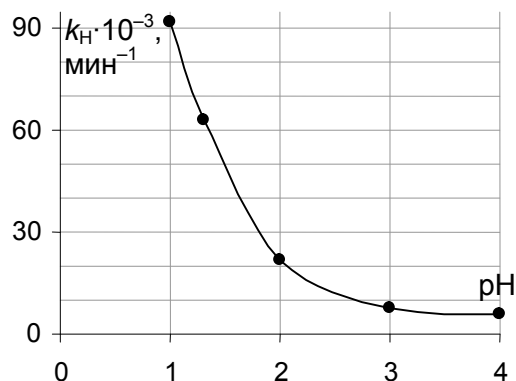
$$4. \quad w = k_3[\text{Co(en)}_2\text{F}_2^+] + k_4[\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}] =$$

$$\frac{k_3}{1 + K[\text{H}^+]} C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} + \frac{k_4 K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} =$$

$$\frac{k_3 + k_4 K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} \quad (1 \text{ балл}) \quad k_H = \frac{k_3 + k_4 K[\text{H}^+]}{1 + K[\text{H}^+]} \text{ и}$$

$$w = k_H C_{\text{Co(en)}_2\text{F}_2\text{H}^{2+}} \quad (0.5 \text{ балла})$$

(1 балл за график, всего 2.5 балла)



$$5. \quad k_H + k_H K[\text{H}^+] = k_3 + k_4 K[\text{H}^+]$$

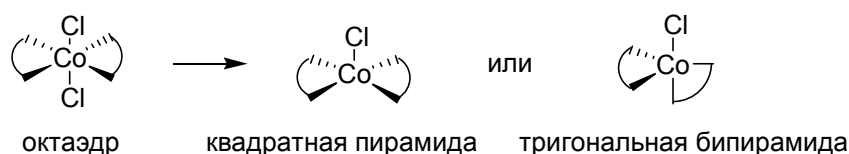
$$6.173 \cdot 10^{-3} + 6.173 \cdot 10^{-3} \cdot 10.20 \cdot 10^{-4} = k_3 + 10.20 \cdot 10^{-4} k_4$$

$$7.716 \cdot 10^{-3} + 7.716 \cdot 10^{-3} \cdot 10.20 \cdot 10^{-3} = k_3 + 10.20 \cdot 10^{-3} k_4$$

$$k_4 = 0.176 \text{ (1 балл);} \quad k_3 = 6.00 \cdot 10^{-3} \text{ (1 балл, всего 2 балла).}$$

6. Резкий рост  $k_H$  при  $\text{pH} < 2$  вызван кислотным катализом.

7. (по 0.5 баллов за каждую структуру интермедиата, всего 1 балл)



8. Из уравнения Аррениуса  $k_1 = Ae^{-E_A/RT_1}$  и  $k_2 = Ae^{-E_A/RT_2}$  имеем  $\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{-E_A}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$  или

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_A(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \text{ – уравнение Вант-Гоффа. Из него } E_A = \frac{RT_1 T_2 \ln \frac{k_2}{k_1}}{T_2 - T_1}.$$

$$\text{Для транс-изомера: } E_A = \frac{8.314 \cdot 308 \cdot 298 \cdot \ln \frac{1.5 \cdot 10^{-4}}{3.5 \cdot 10^{-3}}}{308 - 298} = 111052 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\text{Для цис-изомера: } E_A = \frac{8.314 \cdot 308 \cdot 298 \cdot \ln \frac{8.1 \cdot 10^{-4}}{2.4 \cdot 10^{-4}}}{308 - 298} = 92822 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\Delta H^\ddagger = 92822 - 8.314 \cdot 298 = 90344 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\ln k = \ln(2.08 \cdot 10^{10} \cdot T) - \Delta G^\ddagger / RT$$

$$\Delta G^\# = RT \ln \frac{2.08 \cdot 10^{10} \cdot T}{k} = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{2.08 \cdot 10^{10} \cdot 298}{2.4 \cdot 10^{-4}} = 93628 \text{ Дж/моль} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$\Delta G^\# = \Delta H^\# - T\Delta S^\#; \Delta S^\# = \frac{\Delta H^\# - \Delta G^\#}{T} = \frac{90344 - 93628}{298} = -11.02 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (0.5 \text{ балла})$$

(всего 2.5 балла)

### Задача 3 (автор Д.Г. Гулевич-Сырлыбаева)

1. а) По закону Рауля парциальные давления компонентов в паре есть  $P_1 = (1-x)P_1^0$ ,  $P_2 = xP_2^0$ , откуда получается линейная зависимость (0.75 балла):

$$P(x) = P_1 + P_2 = [(1-r)x + r]P_2^0 \quad (1)$$

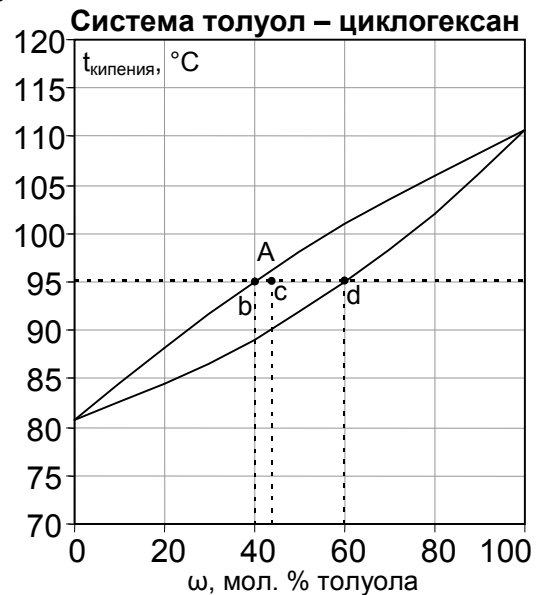
б) По закону Дальтона  $P_2 = yP$ . Подставив это в  $P(x)$ , получим (1 балл):

$$y(x) = \frac{x}{r + (1-r)x} \quad (2)$$

в) Решив уравнение (1) относительно  $x$ , и подставив в (2), найдём (1 балл):

$$P(y) = \frac{P_1^0}{1 - (1-r)y}$$

2. При температуре  $95^\circ\text{C}$  в точке будет находиться жидкая фаза с мольной долей 0.6 и газообразная фаза с мольной долей 0.4. Для определения состава жидкости и находящегося с ней в равновесии пара в заданной точке, нужно провести через неё ноду (в данном случае изотерму). Пересечение ноды с линией жидкости показывает состав жидкости в этой точке: 60% толуола и 40% циклогексана. Пересечение ноды с линией пара показывает состав



газовой фазы: 40% толуола и 60% циклогексана. По правилу рычага  $n_{\text{ж}} \cdot cd = n_{\text{п}} \cdot bc$ ,  $n_{\text{ж}} / n_{\text{п}} = bc / cd$ .  $bd = 0.6 - 0.4 = 0.2$ ,  $bc = 0.44 - 0.4 = 0.04$ ,  $cd = 0.6 - 0.44 = 0.16$ .  $(n_{\text{ж}} / 1 - n_{\text{ж}}) = 0.04 / 0.16 = 0.25$ . Получаем относительное содержание жидкой фазы – 33%, пара 67% соответственно (состав жидкости и пара по 0.25 балла, относительные количества компонентов 0.5 балла, всего 1 балл).

3. Следует учесть, что при  $P = \text{const}$  правило фаз принимает вид  $f = 1 + K - \Phi$ .

Точка	Агрегатный состав	$\Phi$	$f$
<b>A</b>	расплав Ag – Pb	1	2
<b>B</b>	расплав Ag – Pb + твёрдый Ag	2	1
<b>C</b>	расплав Ag – Pb + твёрдый Ag + твёрдый Pb	3	0
<b>D</b>	твёрдый Ag + твёрдый Pb	2	1

(каждый состав 0.5 балла, степени свободы по 0.25 балла, всего 3 балла)

4. Определив интегральную форму уравнения Шрёдера, получим уравнение в виде:

$$\ln x_A = \frac{\Delta H_A}{R} \left( \frac{1}{T_A} - \frac{1}{T} \right)$$

При интегрировании учтено, что на краях диаграммы ( $x = 0$ ,  $x = 1$ ) температуры плавления твёрдой фазы совпадают с температурами плавления чистых веществ. Из полученного уравнения находим температуру эвтектики:  $T_E = \Delta H_{пл.A} / (\Delta H_{пл.A} / T_A - R \ln x_{Ag}) = 11950 / (11950 / 1235 - 8.314 \cdot \ln(0.264)) = 576 \text{ К}$  (0.3 балла).

Мольная доля свинца  $x_{Pb} = 1 - 0.264 = 0.736$  (0.2 балла, всего 0.5 балла)

5. а) В тройной точке давления паров над жидким и твёрдым галлием равны:  $P_{ж} = P_{тв}$ . Приравняв приведённые в условии выражения, получим уравнение для температуры тройной точки:  $-32254 / T + 14.97 = -31582 / T + 12.75$ , откуда  $T_{тр} = 672 / 2.22 = 302.7 \text{ К} \approx 303 \text{ К}$  (1.75 балла).

б) Если взять производную по температуре от уравнения вида

$$\ln P = -A / T + B, \quad (3)$$

$d \ln P / dT = A / T^2$ , то из сравнения с уравнением Клаузиуса – Клапейрона видно, что параметр  $A$  в эмпирической зависимости есть энтальпия фазового перехода, делённая на газовую постоянную. Отсюда  $\Delta H_{субл} = 32254 \cdot 8.314 = 268.2 \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta H_{исп} = 31582 \cdot 8.314 = 262.6 \text{ кДж/моль}$ . Далее по закону Гесса  $\Delta H_{пл} = \Delta H_{субл} - \Delta H_{исп} = 268.2 - 262.6 = 5.6 \text{ кДж/моль}$  (за  $\Delta H_{субл}$  и  $\Delta H_{исп}$  по 1 баллу,  $\Delta H_{пл}$  1.5 балла).

с) Давление насыщенного пара над жидким галлием можно рассматривать как константу равновесия «реакции»  $\text{Ga(ж)} = \text{Ga(г)}$ . Используя основную формулу химической термодинамики  $\ln K_P = -\Delta_r G^0 / RT$ , можно записать:

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{исп}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{исп,T}^0}{R} \quad (4)$$

Значок стандартного состояния при энтальпии не имеет значения, поскольку энтальпия испарения практически не зависит от температуры, а значит и давления. Для энтропии этот значок и значок температуры важны. Сравнивая выражения (3) и (4), делаем вывод, что свободный член в (3) есть  $\Delta S_{исп}^0 / R$ , причём  $T = T_{кип}$ , так как именно при этой температуре давление  $P = 1 \text{ атм}$ , т.е. стандартному значению. Имеем  $\Delta S_{исп}^0 = 12.75 \cdot 8.314 = 106.0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Энтропию плавления надо находить при температуре плавления, поэтому  $\Delta H_{пл} = \Delta H_{пл} / T_{пл} = 5600 / 303 = 18.48 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$  (за  $\Delta S_{исп}^0$  и  $\Delta S_{пл}$  по 1.25 балла, всего за пункт 7.75 балла)

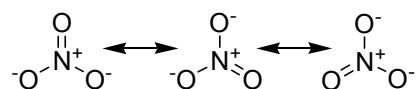
## РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

### Задача 1 (авторы Ю.С. Головко, Б.Н. Гарифуллин)

1. Общее число атомов, приходящееся на два реагента, равно 6 (4 кислорода и 2 водорода). С учетом коэффициентов перед **A1** и **A2** возможны два варианта:  $\text{OH} + \text{O}$  (1) или  $\text{O}_2 + \text{H}$  (2). Вариант (1) соответствует реакции между короткоживущими гидроксил-радикалом и атомарным кислородом, однако протекание такого процесса в живой материи маловероятно. Вариант (2) соответствует реакции заряженных частиц (супероксидного аниона  $\text{O}_2^-$  и протона  $\text{H}^+$ ). В организме эта реакция катализируется ферментом супероксиддисмутазой, содержащей в активном центре медь и цинк.

Молекула **A3** содержит, как минимум, два атома. Тогда **A1** – супероксидный анион. Соответственно, частица **A4** состоит из 4-х атомов, являясь моноанионом (баланс по атомам и зарядам). Пусть **A4** содержит  $n$  атомов кислорода ( $n = 0$  или 1), тогда молярная масса  $M$  соединения **A3**:  $M(\text{A3}) = 20.67n + 9.34$ . Разумный ответ обнаруживается только при  $n = 1$  и  $M(\text{A3}) = 30.01$  г/моль, что соответствует оксиду азота (II)  $\text{NO}$ . Тогда молекулярная формула **A4** –  $\text{NO}_3^-$  (по 0.5 балла за **A1** – **A4**, всего 2 балла).

2. Механизм реакции супероксидного аниона и  $\text{NO}$  подразумевает образование пероксинитрита  $^-\text{O}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$  (**A4**), который изомерен нитрат-иону (**A5**).



Соли азотной кислоты малотоксичны для человека, однако у младенцев способны вызывать патологическое состояние – метгемоглобинемию. В тоже время пероксинитрит, будучи сильным окислителем, несет гораздо бóльшую опасность для млекопитающих.

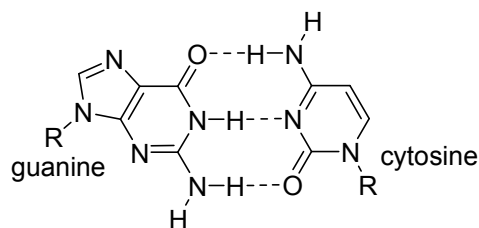
В целом, накопление активных форм кислорода, обладающих выраженным окислительным действием (**A1** и **A4**), может обуславливать гибель двигательных нейронов спинного и/или головного мозга, лежащей в основе ALS (по 0.5 балла за структуры **A4**, **A5** и выбор, всего 1.5 балла).

3. Аминокислота **V1** присутствует в обоих случаях, что означает, что некоторые кодоны **V1** – **V3** имеют идентичные первую и третью буквы, различаясь только по второй. При этом в рассмотрении остаются только аминокислоты, имеющие по два или четыре кодона. Условию об одинаковом количестве кодонов удовлетворяют тройки Phe–Tyr–Cys и Val–Ala–Gly. Однако кодоны тройки Phe–Tyr–Cys содержат больше пиримидиновых, чем пуриновых оснований, поэтому правильный ответ – Val–Ala–Gly. В рамках заданного условия соотнести **V1** – **V3** с конкретными

аминокислотами Val, Ala и Gly невозможно (4 балла за правильную комбинацию аминокислот, 0.5 балла за невозможность точного отнесения, 4.5 балла).

4. Биохимическая модификация (трансверсия) в составе нуклеиновой кислоты пуринового основания до пиримидинового, как и одностадийная трансформация  $C \rightarrow T$  и  $T \rightarrow C$  (транзакция) невозможны ни с одним реагентом (1 балл).

5. (1 балл)



6. Молекулярные массы полностью протонированных dTMP, dCMP, dAMP и dGMP составляют 323.2, 307.2, 331.2 и 347.2 а.е.м., соответственно. Рассчитаем среднюю молярную массу dNMP в составе искомого гексануклеотида:  $M_{av} = \frac{1913 + 5 \cdot 18}{6} =$

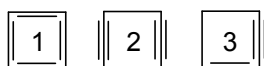
$$= 333.8 \text{ а.е.м. Видно, что гексануклеотид должен содержать dGMP. Можно составить}$$

два уравнения для поиска второго (пиримидинового) нуклеотида. Порядок решения приведен для правильного варианта (второй нуклеотид – dCMP):  $347.2n + 307.6(6 - n) = 1913 + 5 \cdot 18$ , где  $n$  – число остатков dGMP. Тогда состав гексануклеотида ( $n = 4$ )  $G_4C_2$  (по 1 баллу за выбор G и C, 0.5 балла за правильное соотношение, всего 2.5 балла).

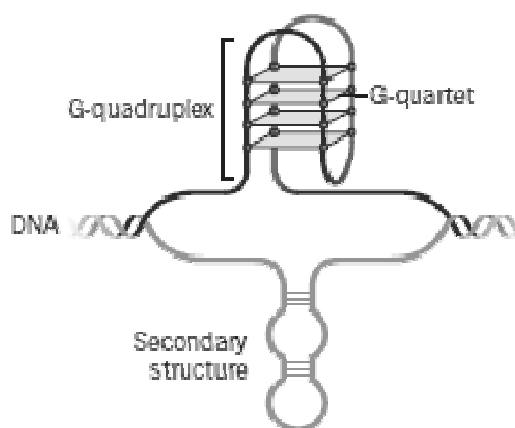
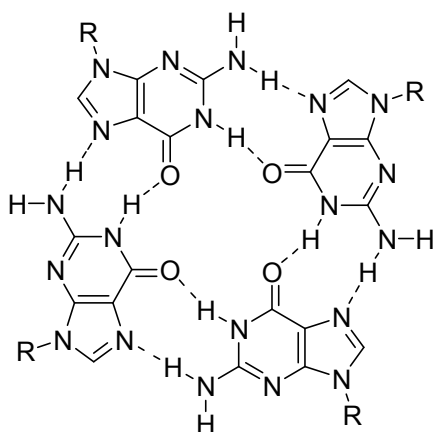
7. Так как в сечении квадруплекса содержится 8 водородных связей, каждое азотистое основание участвует в формировании 4 связей (варианты 1 или 2 на рисунке ниже). Асимметричный вариант 3 невозможен в виду того, что одно из оснований должно было бы образовывать шесть водородных связей.

7. Так как в сечении квадруплекса содержится 8 водородных связей, каждое азотистое основание участвует в формировании 4 связей (варианты 1 или 2 на рисунке ниже). Асимметричный вариант 3 невозможен в виду того, что одно из оснований должно было бы образовывать шесть водородных связей.

7. Так как в сечении квадруплекса содержится 8 водородных связей, каждое азотистое основание участвует в формировании 4 связей (варианты 1 или 2 на рисунке ниже). Асимметричный вариант 3 невозможен в виду того, что одно из оснований должно было бы образовывать шесть водородных связей.



Варианту 1 удовлетворяет структура  $G_4$ , (водородные связи образованы взаимодействием Уотсон-Криковской стороны одного гуанинового основания с Хугстиновской стороной другого).





Участок гена *C9orf72*, способный образовывать квадруплексы, является местом первичного размещения РНК-полимеразы, т.е. обуславливает начало трансляции. Любые изменения его вторичной структуры приводят к нарушению процесса образования матричной РНК и соответствующих белков (2.5 балла).

## Задача 2 (авторы Б.Н. Гарифуллин, Ю.С. Головки)

1. **Е** содержит аномально много (по массе) элемента **Y** – 94.96%. Можно предположить, что второй элемент в **Е** – водород. Пусть  $n$  – валентность элемента **Y**.

Тогда:  $M(\mathbf{Y}) = \frac{94.96 \cdot 1.008 \cdot n}{5.04} = 19.00n$ . Единственное разумное решение

обнаруживается при  $n = 1$ . Тогда **Y** – F, а **Е** – HF, газообразный при 25°C и 1 атм.

Найдем второй элемент (**Z** со степенью окисления  $m$ ) в соединении **D**:  $M(\mathbf{Z}) = \frac{60.80 \cdot 19.00 \cdot m}{39.20} = 29.47m$ . Полученному выражению с химической точки зрения

соответствует только кобальт Co (при  $m = 2$ ). Тогда **D** – CoF<sub>2</sub>, ионное соединение, имеющее кристаллическую структуру (1 балл за расчеты, по 0.5 балла за элемент и каждое из двух веществ, всего 3 балла).

2. **Е** – газ, **D** – твердое вещество, тогда **X** – жидкость (всего 1 балл; 0.5 балла в случае одного соответствия)

3. Формирование в результате реакции трех фторсодержащих бинарных продуктов, одним из которых является фторид кобальта(II), свидетельствует об использовании в качестве одного из исходных бинарных веществ известного фторирующего агента – фторида кобальта(III) CoF<sub>3</sub>. Тогда фторируемое вещество является углеводородом, а

**X** – перфторуглеводородом.  $n(\text{C}) : n(\text{F}) = \frac{100 - \omega(\text{F})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{F})}{A_r(\text{F})} = 1 : 1.8 = 5 : 9$ .

Простейшая формула **X** с учетом требования четности числа атомов фтора – C<sub>10</sub>F<sub>18</sub>.

Определим молекулярную формулу **X**. Для углерода известно три нуклида: <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C и

<sup>14</sup>C. Даже если не знать число встречающихся в природе изотопов фтора, из условия задачи можно сделать вывод, что он всего один – <sup>19</sup>F, так как разница в 20 а.е.м.

теоретически возможна только для C<sub>1</sub>F<sub>18</sub>. Соответственно, разница масс изотопологов

**X** объясняется исключительно распределением нуклидов углерода. Для 10 атомов C с

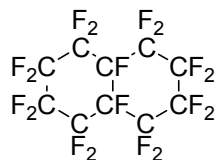
учетом значения  $A_r(^{14}\text{C}) - A_r(^{12}\text{C})$  это различие как раз составляет  $10 \cdot 2 = 20$  а.е.м.

Поэтому простейшая формула **X** совпадает с молекулярной C<sub>10</sub>F<sub>18</sub> (1 балл за расчеты,

1 балл за ответ, всего 2 балла).

4. Так как изотоп  $^{14}\text{C}$  является радиоактивным, то введение лекарственных препаратов на его основе несет существенную опасность формирования лучевой болезни. Только два изотополога **X** с молекулярными массами 462 (все углероды –  $^{12}\text{C}$ ) и 463 а.е.м. (9 углеродов –  $^{12}\text{C}$ , один –  $^{13}\text{C}$ ) абсолютно безопасны. Изотопологи с большей молекулярной массой теоретически могут содержать изотоп  $^{14}\text{C}$  (1 балл).

5. Перебор возможных вариантов приводит к структуре перфтордекалина (2 балла)



6. Перфтордекалину свойственна газотранспортная функция (1 балл).

7. Осмотическое давление – коллигативное свойство (зависит только от числа частиц). Поскольку физиологический раствор и искомый раствор глюкозы изотоничны плазме крови, то они изотоничны и друг другу. В разбавленном водном растворе хлорида натрия полностью диссоциирован. На 100 – 0.9 = 99.1 г воды в

изотоническом растворе соли приходится  $\frac{0.9 \cdot 2}{58.5} = 0.031$  моль частиц, тогда  $\omega(\text{глюкоза}) =$

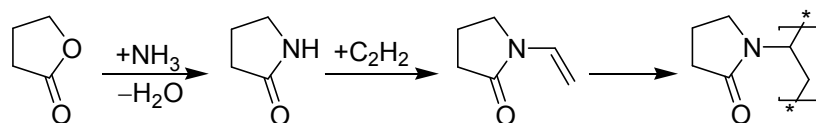
$= \frac{0.031 \cdot 180}{0.031 \cdot 180 + 99.1} = 0.053 \approx 5\%$ . Фармацевтическая промышленность выпускает ампулы

и флаконы, содержащие 5% водный раствор глюкозы для внутривенного применения при различных патологических состояниях (1.5 балла).

8. Маннит, будучи многоатомным спиртом, не диссоциирует в водном растворе и при этом имеет молярную массу, близкую к таковой для глюкозы. Поэтому даже без расчета ясно, что 15% раствор маннита является гипертоническим (гиперосмолярным) по отношению к плазме крови. Подобные растворы должны использоваться в ситуациях избыточного скопления гипотоничной жидкости в тканях организма для эвакуации воды в сосудистое русло, осмолярность которого повышена внутривенным введением соответствующего раствора маннита. Такие ситуации описаны в первом и втором ответах. При этом необходимо учесть, что белок, содержащийся во внутриглазной жидкости в количестве 1%, за счет большой молярной массы не может создать сколько-нибудь большое осмотическое давление, формируя незначительно выраженное онкотическое давление (по 0.5 балла за каждый вариант, всего 1 балл).

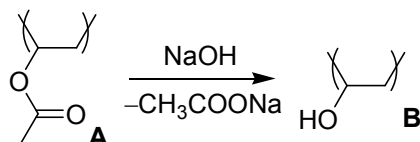
9. Число четырехатомных газов при н.у. не столь велико. Поскольку полимер **P** получен радикальной полимеризацией, то винильная система мономера **P2** могла сформироваться в результате присоединения ацетилена (**P4**). Конденсация с

выделением воды указывает, что **P3** – аммиак. Тогда схема синтеза поливинилпирролидона (по 0.5 балла за каждое вещество, всего 2.5 балла):



### Задача 3 (авторы Е.А. Карпушкин)

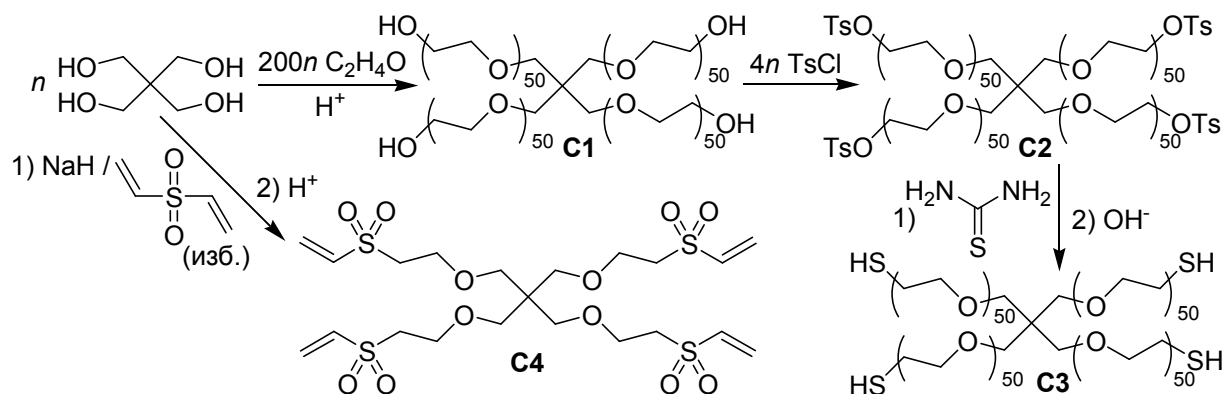
1. Определим брутто-формулу **B**  $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = \frac{54.53}{12.01} : \frac{9.15}{1.008} : \frac{36.32}{16.00} = 4.54 : 9.08 : 2.27 = 2 : 4 : 1$ . Исходя из формулы повторяющегося звена  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ , кратных связей в полимере нет. Так как **B** образуется при щелочном гидролизе, логично предположить, что это спирт; простейший вариант – поливиниловый спирт. Так как **B** образуется из **A** наряду с ацетатом натрия, **A** – поливинилацетат (по 0.5 баллу за каждую структуру, 1 балл за расчет, всего 2 балла).

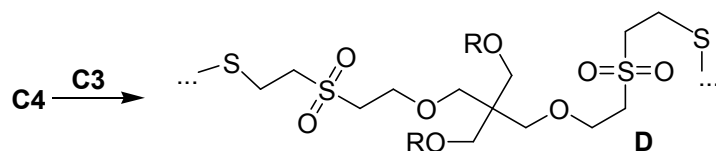


2. Описаны различные методы получения поливинилового спирта гидролизом поливинилацетата. Кислотный гидролиз (а) сопровождается образованием уксусной кислоты, в присутствии этанола (b) ацетатный фрагмент **A** выделяется в виде этилацетата, а в присутствии диэтиламина (c) образуется N,N-диэтилацетамид (по 1 баллу за каждый продукт, всего 3 балла).

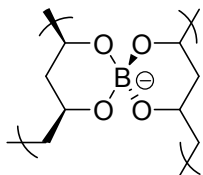
3. Единственный гетероатом в составе **C** (кислород) должен находиться в основной цепи полимера. Самый распространенный вариант – полиэтиленгликоль  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  (1 балл).

4. В структуре **D** показаны лишь две цепи из четырех, сходящихся в узле ветвления. Две оставшиеся цепи обозначены символом R (по 1 баллу за **C1**, **C2** и **C4**, по 0.5 балла за **C3** и **D**, всего 4 балла).

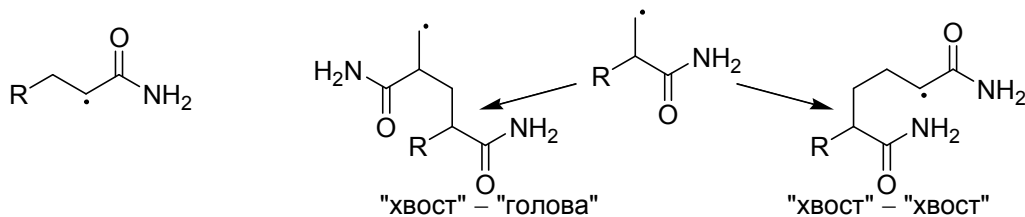




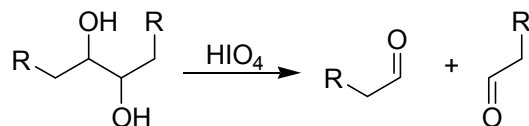
5. Цепи **B**, сшитые под действием бората натрия (1 балл):



6. (по 0.25 за каждую структуру, всего 1 балл)



7. Полимеризация винилацетата происходит в основном путем соединения звеньев «голова» – «хвост»: вторичный макрорадикал «хвост» устойчивее первичного макрорадикала «голова», а присоединение к макрорадикалу выгоднее «головой» из-за стерических препятствий. Тем не менее, полимеризация протекает не полностью регулярно, и в полимере имеются и другие соединения звеньев. При гидролизе поливинилацетата до поливинилового спирта способ соединения звеньев мономера в цепи сохраняется. Гидролиз звеньев, соединенных по типу «голова» – «хвост» и «хвост» – «хвост» дает пары –СНОН– групп, разделенных одной или двумя метиленовыми группами. Такие звенья инертны по отношению к иодной кислоте. Гидролиз звеньев, соединенных по типу «голова»-«голова» дает пару гидроксильных групп у соседних углеродных атомов основной цепи ( $\alpha,\beta$ -диола). Такие фрагменты разрушаются иодной кислотой:

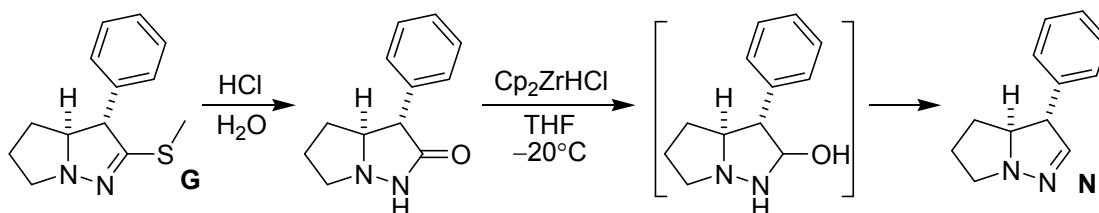


Оценим количество таких фрагментов в исходном полимере. Степень полимеризации продуктов деструкции составляет около  $9000 / 44 \approx 205$  (при такой длине цепи допустимо пренебречь массой конечных групп, отличной от массы атома водорода или гидроксильной группы). Итак, в среднем в исходном полимере связи типа «голова» – «голова» разделены приблизительно 205 соединениями других типов, то есть искомая доля составляет 0.49% (по 1 баллу за пункты а – с, всего 3 балла).

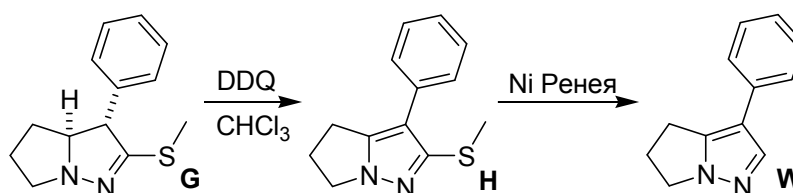
## РАЗДЕЛ V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Д.М. Волочнюк)

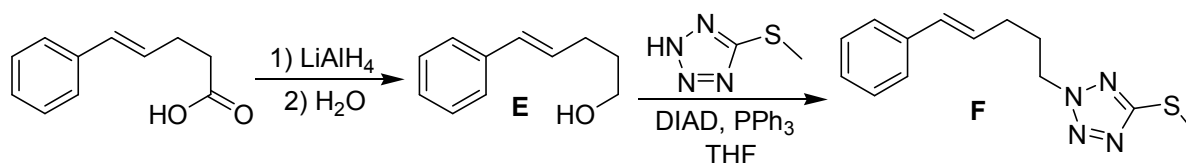
1. В задаче есть несколько подсказок. Главная – структура промежуточного соединения. Она помогает решить задачу даже тем, кто не знает основ спектроскопии ЯМР. Брутто-формула приведённого интермедиата –  $C_{12}H_{14}N_2O$ , он содержит два хиральных центра, оба имеют (*S*)-конфигурацию. То есть при образовании **N** теряет атом кислорода, причём стереоцентры сохраняются. Логичный вывод: происходит восстановление  $C=O$  группы до  $CH-OH$  с последующим отщеплением воды с образованием имина. Сам открытый интермедиат образуется при гидролизе соединения **G** с брутто-формулой  $C_{13}H_{16}N_2S$ , то есть в ходе реакции атом кислорода замещает фрагмент  $CH_2S$ . Учитывая, что в образовании **G** принимал участие 5-(метилтио)-тетразол, можно предположить, что фрагмент  $CH_3S-$  в ходе гидролиза замещается на  $-OH$ , причём формальный продукт (иминоспирт) таутомеризуется в амид.



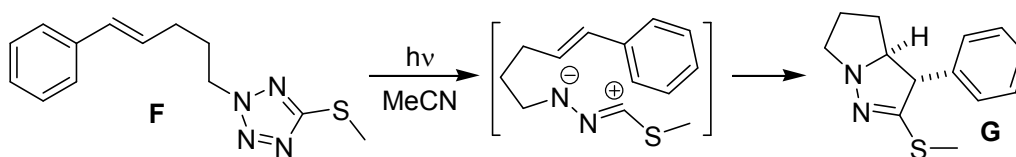
Учитывая брутто-формулы **H** и **W**, то, что витасомнин является ахиральным соединением, а также то, что **N** – дигидропроизводное **W**, можно сделать вывод о структурах этих соединений.



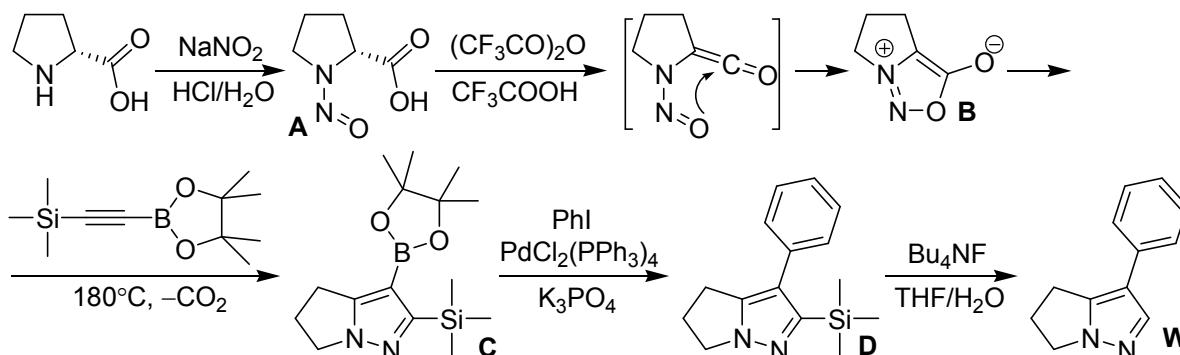
В условии сказано, что ключевой стадией в синтезах **W** и **N** является реакция [3+2]-циклоприсоединения. Для **N** это может быть только превращение **F** в **G**. Так, образование **E** – восстановление кислоты до спирта ( $C_{11}H_{14}O$ ). На следующей стадии атом кислорода замещается на  $C_2H_2N_4S$  (или точнее группа  $-OH$  на  $C_2H_3N_4S$ ). Это – реакция конденсации, при которой спиртовая группа замещается на фрагмент 5-(метилтио)тетразола. Образуется (5-фенилпент-4-ен-1-ил)-замещённый тетразол.



Соединение **G** является бициклическим. Сравнивая его структуру и структуру **F**, можно увидеть, что при облучении фрагмент тетразола потерял молекулу азота, а образовавшийся при этом 1,3-цвиттер-ион дал продукт [3+2]-циклоприсоединения.

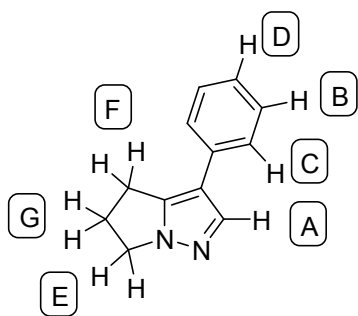


В верхней части схемы первая стадия – нитрозирование атома азота в глицине с образованием соединения **A** ( $C_5H_8N_2O_3$ ). То есть **B** образуется при дегидратации **A**. Единственный способ дегидратации в данном случае – образование кетена, который, однако, не является бициклическим мезоионным соединением. Значит, фрагмент кетена взаимодействует с нитрозогруппой с образованием нового цикла. Поскольку на следующей стадии происходит элиминирование  $CO_2$ , этот фрагмент присутствует в **B** в неявном виде. В результате реакции с алкином образуется продукт [3+2]-циклоприсоединения, содержащий бициклическую основу витасомнина. Превращение **C** в **D** – реакция кросс-сочетания. Продукт превращается в **W** в результате действия  $Bu_4NF$ . Этот реагент позволяет легко удалять силильную группу, но не фрагмент боронового эфира. Эти рассуждения позволяют написать структуры **A – D**.



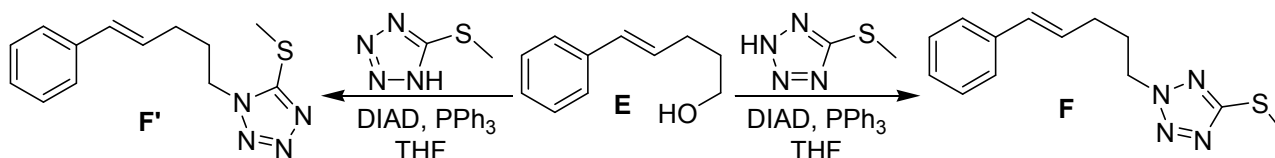
(структура **B** – 2 балла, остальные структуры по 1 баллу, всего 11 баллов)

2. В наиболее сильном поле (2.7 м.д.) находится сигнал  $CH_2$ -группы, максимально удалённой от пиразольного цикла. Протоны  $CH_2$ -группы, связанной с атомом азота (4.2 м.д.), находятся в более слабом поле, чем протоны  $CH_2$ -группы, связанной с атомом углерода (3.10 м.д.). Поскольку только протон **A** в ароматической области спектра появляется в виде синглета, это – протон пиразольного цикла. Интенсивность сигнала **D** ясно показывает, что это – протон, находящийся в *para*-положении бензольного цикла. Выбор, какой сигнал относится к двум *орто*-, а какой к двум *мета*-протонам, наименее однозначный. Так как пиразольный фрагмент – слабый донор, то протоны в *орто*-положении находятся в более сильном поле, чем протоны в



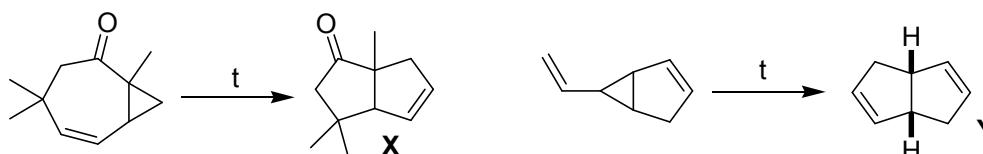
мета-положении (1 балл, если группа ароматических протонов обозначена буквами **A – D**, а группа алифатических протонов буквами **E – G**, но внутри каждой группы есть неверные отнесения; если неверные отнесения есть только внутри одной группы, то 2 балла; полное отнесение – 3 балла).

3. Два изомера, поскольку возможно два изомера тетразола: *1H*- и *3H*- (1 балл).



## Задача 2 (автор Д.В. Кандаскалов)

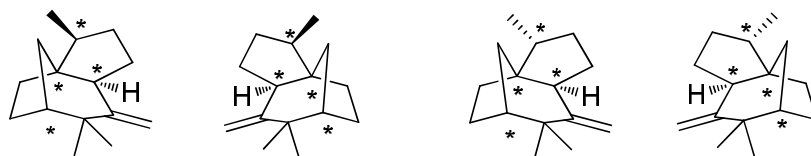
1. Так как механизм реакции приведён в условии, ответ на этот вопрос понятен.



(2 структуры по 0.75 балла, всего 1.5 балла)

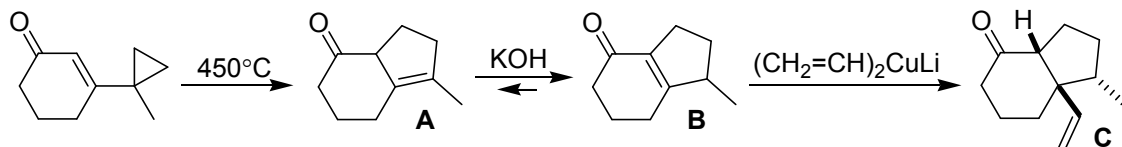
2. Зизаен является трициклическим соединением, а также содержит одну двойную связь C=C. Таким образом, степень ненасыщенности равна 4 (0.5 балла).

3. Зизаен содержит 4 асимметрических атомов углерода, но из-за жесткой структуры каркасного углеводорода конфигурации 3 асимметрических атомов углерода (третичного и двух четвертичных) взаимосвязаны, поэтому вместо 16 стереоизомеров возможны только 4 (1 балл).

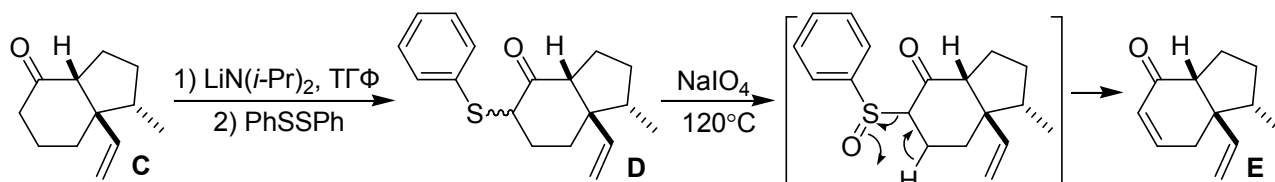


4. ВЦП – первая стадия этого синтеза. Образующийся гексагидроинданон **A** ( $C_{10}H_{14}O$ ) изомеризируется при действии основания в более стабильный кетон **B**, имеющий сопряжённую систему кратных связей. Соединение **C** содержит на 2 атома углерода и 4 атома водорода больше, чем **B**, что свидетельствует о присоединении винильной группы. Фрагмент инданона присутствует и в продукте **L**, который превращается в зизаен по реакции Виттига при действии иллада фосфора. Поэтому можно сделать вывод, что протекает не 1,2-присоединение по карбонильной группе,

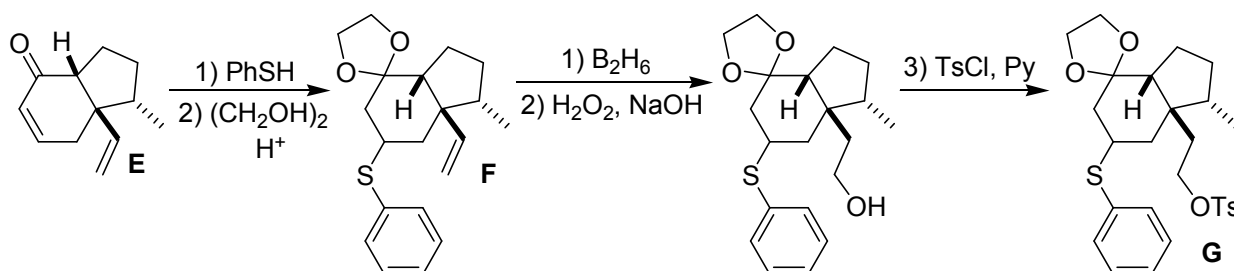
характерное для реактивов Гриньяра, а 1,4-присоединение нуклеофила по  $\beta$ -атому углерода. При этом по стерическим причинам атака идёт со стороны, противоположной той, с которой находится метильная группа. Из структуры зизаена можно сделать вывод, что два цикла имеют *цис*-сочленение.



Судя по брутто-формуле, при превращении **C**  $\rightarrow$  **D** происходит замещение атома водорода на фрагмент  $C_6H_5S$ . Объёмное основание (LDA) депротонирует более доступный атом углерода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе ( $CH_2$ ). Туда и направляется группа  $C_6H_5S$ . Окисление PhS-группы и последующее элиминирование приводит к образованию нового  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона **E**:

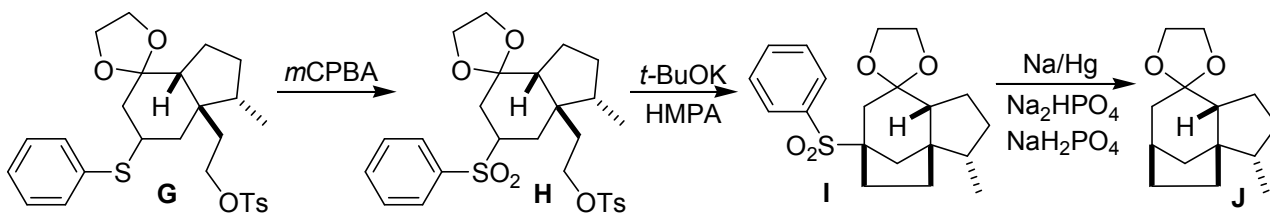


Исходя из брутто-формулы **F**, можно сделать вывод, что на стадии превращения **E**  $\rightarrow$  **F** происходит сначала 1,4-присоединение тиола по Михаэлю, а затем превращение кетона в кеталь. Гидроборирование и окисление борана действием  $H_2O_2$  приводит к продукту гидратации алкена против правила Марковникова, который далее превращают в тозилат **G**.

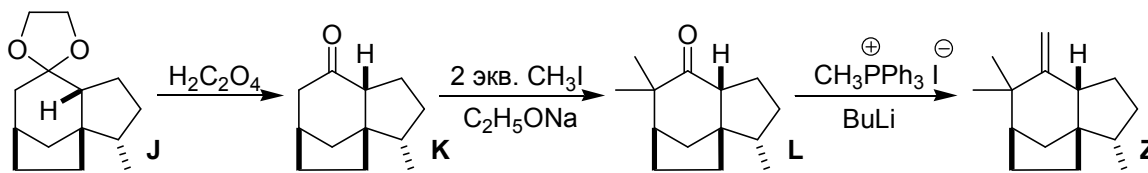


Сравнение брутто-формул **I** и **J** показывает, что на этой стадии произошло замещение фрагмента  $C_6H_5O_2S$  на атом водорода. Можно сделать вывод, что при окислении **G** *мета*-хлорпербензойной кислотой образовался соответствующий сульфен (который подвергся восстановительному удалению при действии амальгамы натрия). Отсюда следует, что образование **I** сопровождается отщеплением TsOH. Учитывая структуру зизаена, можно сделать вывод, что это происходит в результате депротонирования фрагмента  $CH-SO_2Ph$  с последующей реакцией нуклеофильного замещения.



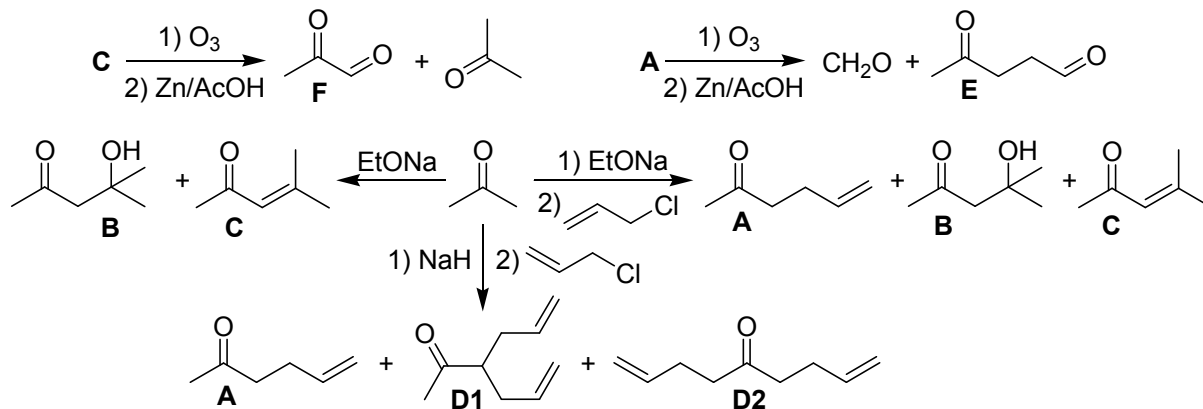


Концовка синтеза достаточно понятна, так как молекула **J** очень похожа на конечную молекулу зизаена (12 структур по 1 баллу, всего 12 баллов).

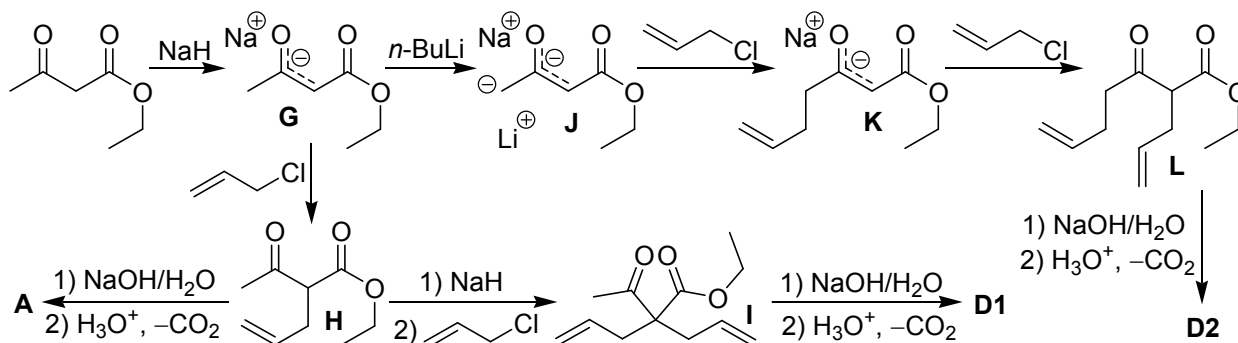


### Задача 3 (автор Е.Н. Швед)

1. При действии на кетоны основания образуются енолят-ионы, реакция которых с RCl приводит к алкилированию по  $\alpha$ -углеродному атому (при избытке RCl идет полиалкилирование). В присутствии только оснований идут процессы альдольной и альдольно-кетоновой конденсации. Поэтому **B** и **C** – продукты конденсации. С учетом данных в условии задачи, можно написать (7 структур по 0.5 балла, всего 3.5 балла):

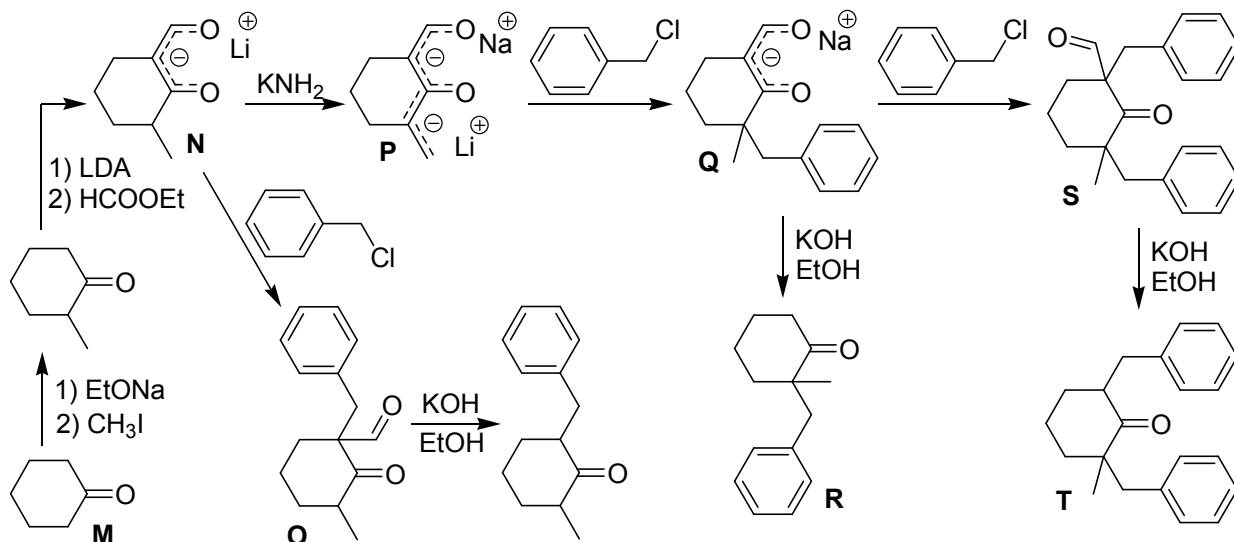


2. Сначала образуется анион, стабилизированный второй акцепторной группой.



Дианион реагирует быстрее по атому C4, основность которого выше, чем у атома C2 (6 структур по 0.5 балла, всего 3 балла).

3. Поскольку при последовательной обработке **M** этилатом натрия и  $\text{CH}_3\text{I}$  образуется 2-метилциклогексанон, **M** – циклогексанон. Реакция аниона метилциклогексанона с этилформиатом – введение «подставной» активирующей группы. Далее схема похожа на предыдущую, но на последней стадии удаляется «подставная» СНО-группа:



(8 структур по 0.5 балла, всего 4 балла)

4. С учетом указанных в схеме (4) реагентов и информации, что **Y1** и **Y2** – бициклические соединения, а также учитывая, что в 1-иод-2-хлорэтано замещение иодид-иона происходит намного быстрее, мы можем написать получение **Y1** и **U – X**. Поскольку **Y2** – изомер **Y1**, ясно что на последней стадии происходит удаление бензилиденового фрагмента в результате ретро-альдольной реакции. Однако эта реакция протекает только в жестких условиях, в которых фрагмент циклопропилкетона неустойчив (**Y2** не содержит карбонильной группы). Значит, в **Y2** имеется двойная связь  $\text{C}=\text{C}$  и одинарная  $\text{C}-\text{O}$ . В ходе ретро-альдольной реакции происходит превращение циклопропилкетона в дигидрофуран (см. задачу 2). Итак (структуры **U – X** по 0.5 балла, **Y1** – 1 балл, **Y2** – 1.5 балла, всего 4.5 балла):

