**Задание 1.** (автор А.С. Чубаров).

1. Таблица Мазурса наглядно демонстрирует типы (классы, блоки) элементов: s-, p-, d- и f-элементы. В этой таблице хорошо видны электронные аналоги элемента, и можно легко определять электронное строение атома.
2. Соответствия элементов описанию и химическим реакциям:

№	Элемент	Реакция
1	Fe	а $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 16\text{HCl} = 4\text{KCl} + 2\text{FeCl}_3 + 3\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
2	Tl	е $2\text{TlCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S} = \text{Tl}_2\text{S} + 6\text{NaCl} + 2\text{S}$
3	F	б $2\text{NaOH}_{4\%} + 2\text{F}_2 = 2\text{NaF} + \text{OF}_2 + \text{H}_2\text{O}$
4	Sn	в $\text{Sn} + 4\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SnO}_3 (\beta\text{-SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}) + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
5	B	ж $4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}$
6	Ag	д $2\text{AgNO}_3 = 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
7	Al	г $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} = 4\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{CH}_4$

3. Уравнения реакций [1]-[6]: [1] $4\text{Tl} + \text{O}_2 = 2\text{Tl}_2\text{O}$; [2] $\text{Tl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{TlOH}$; [3] $\text{Ag} + 2\text{HNO}_3 = \text{AgNO}_3 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$; [4] $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$; [5] $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$; [6] $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$.

Ответы на вопросы, присутствовавшие в тексте задачи при описаниях элементов:

Минерал пирит используется для получения серной кислоты.

Относительная атомная масса фтора (т.е., по сути, масса изотопа ^{19}F) оказалась меньше ближайшего целого значения 19 а.е.м. из-за того, что при образовании ядра ^{19}F дефект массы в расчете на один нуклон оказался больше, чем соответствующий эффект, сопровождающий образование ядра ^{12}C .

При температуре ниже $13,2^\circ\text{C}$ стабильным является не обычное белое олово (β -олово), а его другая аллотропная модификация серое олово (α -олово), отличающаяся более рыхлой кристаллической структурой. При понижении температуры ниже этого значения в структуре оловянных изделий начинается перестройка, причем скорость этого процесса тем выше, чем меньше температура. Максимального значения скорость превращения белого олова в серое достигает при температуре -39°C . Вследствие этого на сильном морозе оловянные изделия на глазах рассыпаются, превращаясь в серый порошок. Это явление получило название «оловянная чума». Защититься от него можно сплавлением олова с другими металлами (легированием), например, медью, висмутом, свинцом или сурьмой.

Алюминий не реагирует при обычных условиях с водой из-за прочной оксидной пленки на его поверхности (пассивации поверхности). Если удалить оксидную пленку в отсутствие кислорода (например, под слоем ртути), алюминий легко реагирует с водой.

Система оценивания:

1. Тип элемента, электронные аналоги и электронное строение по 0,5 б.	$0,5 \cdot 3 = 1,5 \text{ б.}$
2. Верная пара номер-элемент и элемент-реакция по 0,5 б.	$(0,5 + 0,5) \cdot 7 = 7 \text{ б.}$
3. Верные коэффициенты в уравнениях реакций а-ж по 0,5 б, уравнения реакций [1-6] по 1 б., получение серной кислоты, дефект массы, аллотропия олова, защита от «оловянной чумы», прочная оксидная пленка алюминия по 1 б.	$0,5 \cdot 7 + 1 \cdot 6 + 1 \cdot 5 = 14,5 \text{ б.}$
Всего:	23 балла.

Задание 2. (авторы Е.Д. Столярова, И.А. Гаркуль, В.А. Емельянов).

1. Как известно, золото – довольно мягкий металл. При "пробе на зуб" на первой монете должна была остаться вмятина (или та же царапина), внешний вид металла под которой ничем не отличался от металла на поверхности монеты.

Для вычисления массы золотого остатка, полученного алхимиком, вычислим массу монеты, а потом умножим ее на массовую долю золота (или вычтем растворенный остаток).

$$M_{\text{монеты}} = 1,25 / (1 - 0,9167) = 15,0 \text{ г. } m_{\text{Au}} = 15 \cdot 0,9167 = 15 - 1,25 = 13,75 \text{ г.}$$

Если из условия не очевидно, что алхимик взял для растворения большой избыток азотной кислоты, можно легко провести оценку: $1,25/M_{\text{металла}} \ll v_{\text{HNO}_3} = 50 \cdot 1,367 \cdot 0,6 = 41$ моль.

По описанию (синий раствор нитрата, светло-голубой гидроксид, черный оксид, интенсивно окрашенный в сине-фиолетовый цвет аммиачный раствор) можно утверждать, что металл **X** – медь. Бурый газ, образующийся в реакции металла с концентрированной (60 %) азотной кислотой – диоксид азота.



2. Увеличение массы трубки со щелочью произошло именно за счет массы NO_2 (образующаяся в ходе этой реакции вода также останется в трубке вследствие высокой гигроскопичности твердой щелочи, которой большой избыток). Количество растворившейся меди $v_{\text{Cu}} = 1,25/63,5 = 0,0197$ моля, количество выделившегося NO_2 $2 \cdot 0,0197 = 0,0394$ моля. Увеличение массы трубки со щелочью (масса NO_2) $46 \cdot 0,0394 = 1,81$ г.

Если ошибочно посчитать, что вода не задержится сухой щелочью, получится $(46-18) \cdot 0,0394 = 1,1$ г.

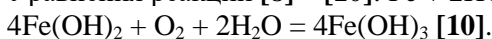
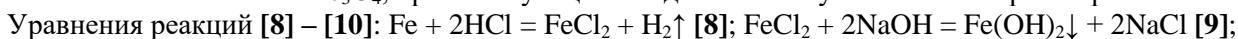
3. Масса синего раствора включает в себя сумму масс азотной кислоты и меди за вычетом выделившегося диоксида азота. Масса азотной кислоты $m_{\text{к-ты}} = 50 \cdot 1,367 = 68,35$ г, $M_{\text{раствора}} = 68,35 + 1,25 - 1,81 = 67,79$ г. Масса соли (нитрата меди) в этом растворе $0,0197 \cdot (63,5 + 2 \cdot 62) = 3,69$ г, ее массовая доля $\omega = 3,69/67,79 = 0,0544$ или 5,44 %.

4. Количество нитрата меди в половине синего раствора $0,0197/2 = 0,00985$ моль. Средняя молярная масса полученного кристаллогидрата $2,82/0,00985 = 286,3$ г/моль. За вычетом массы безводного нитрата меди ($63,5 + 2 \cdot 62 = 187,5$ г/моль) получается 98,8 г/моль, что соответствует $98,8/18 \approx 5,5$ молей воды на один моль безводной соли.

Алхимик обдувал полученные кристаллы горячим воздухом, чтобы в первую очередь избавиться от остатка концентрированной азотной кислоты, которая в избытке содержалась в маточном растворе. Одновременно он избавился и от «лишней» воды, причем в описанной ситуации практически невозможно не «перестараться». Кристаллизующийся при температуре ниже $24,4$ °С нитрат меди содержит 6 молей кристаллизационной воды, а у алхимика получилось 5,5, что означает, что полученный кристаллогидрат оказался слегка «пересушен» в процессе «отдува» азотной кислоты.

5-7. Дешевый металл **Y**, притягивающийся к магниту и растворяющийся в соляной кислоте с образованием зеленого раствора, который со щелочью дает буряющий на воздухе гидроксид, – это железо.

Железо не растворяется в концентрированной азотной кислоте, поскольку оно в ней пассивируется с образованием плотной пленки Fe_3O_4 , препятствующей его дальнейшему окислению и растворению.



Вычислим массу железа в монете по количеству выделившегося водорода. Оно равно $2,69/22,4 = 0,12$ моль. Тогда масса растворенного железа составит $0,12 \cdot 56 = 6,7$ г.

По условию, монеты одинаковые по размеру, а плотность золота ($19,32$ г/см³) больше плотности железа ($7,874$ г/см³) в два с лишним раза. Собственно, из без этих справочных данных наши оценки массы монет тоже отличаются более, чем в два раза (15 г и 6,7 г – при составлении задачи авторы отталкивались от размера современной 5-рублевой монеты). Такую разницу в массах легко можно почувствовать и без весов, просто оценивая их тяжесть «на руке».

8. Бинарное соединение **A** при прокаливании без доступа воздуха дает простое вещество **B**, очень похожее на серу, и другое бинарное соединение **Б**. Прокаливание и **A**, и **Б** на воздухе приводит к образованию газа, очень похожего на сернистый: резкий кислый запах и обесцвечивание раствора перманганата калия. Следовательно, и **A**, и **Б** содержат серу и являются сульфидами металла **Z**, при прокаливании которых на воздухе образуется оксид этого металла **Г** (прокаливание этого оксида в водороде дает металл **Z**). Следовательно, **B** – сера, **Д** – SO_2 .

Установим металл **Z** по его содержанию в оксиде. Пусть его формула будет Z_2O_k .

$\omega_{\text{Z}} = 0,0788/0,1 = 0,788 = 2M_{\text{Z}}/(2M_{\text{Z}}+16k)$, откуда $M_{\text{Z}} = 29,7k$. Единственное разумное решение, отвечающее условию задачи, получается при $k = 4$, $M_{\text{Z}} = 118,8$. Отсюда **Z** = Sn, **Г** = SnO_2 .

Вычислим состав вещества **A**. Пусть его формула будет SnS_x . При его превращении в SnO_2 теряется 17,54 % массы, следовательно, молярная масса SnO_2 составляет $100 - 17,52 = 82,48$ % от **A**. Тогда $(118,7+32)/(118,7+32x) = 0,8248$, откуда $x = 2$, **A** = SnS_2 . Потеря массы 17,54 % – это 32 г на каждый моль SnS_2 .

следовательно, при прокаливании одного моля SnS₂ без доступа воздуха теряется ровно один моль атомов серы. Таким образом, **Б** – SnS.

9. Уравнения реакций [6], [7], [11] – [16]: $\text{SnS}_2 + 16\text{HNO}_{3(\text{к})} = 16\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + (6-x)\text{H}_2\text{O}$ [6];
 $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl}_{(\text{к})} = \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + (2+x)\text{H}_2\text{O}$ [7]; $\text{SnS}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{SnS} + \text{S}\uparrow$ [11]; $\text{SnS} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{SnO}_2 + \text{SO}_2\uparrow$ [12];
 $\text{SnO}_2 + 2\text{NaOH} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ [13]; $5\text{SO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ [14];
 $\text{SnS}_2 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{SnO}_2 + 2\text{SO}_2\uparrow$ [15]; $\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{Sn} + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ [16].

10. Тончайшие листы настоящего золота, также как и дисульфид олова, используемые для золочения поверхностей, обычно называют сусальным (иногда муссивным) золотом. Из жидкостей, в которых будут растворяться оба вещества, можно предложить царскую водку (смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1), концентрированную соляную кислоту, насыщенную хлором или концентрированную селеновую кислоту.

$\text{Au} + 4\text{HCl} + \text{HNO}_3 = \text{H}[\text{AuCl}_4] + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$; $3\text{SnS}_2 + 18\text{HCl} + 16\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 16\text{NO}\uparrow + 6\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$;
 $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{H}[\text{AuCl}_4]$; $\text{SnS}_2 + 8\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2[\text{SnCl}_6] + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{HCl}$;
 $2\text{Au} + 6\text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{Au}_2(\text{SeO}_4)_3 + 3\text{SeO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{SnS}_2 + 8\text{H}_2\text{SeO}_4 \xrightarrow{t,^\circ\text{C}} \text{Sn}(\text{SO}_4)_2 + 8\text{SeO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Система оценивания:

1. Вмятина 1 б. масса остатка 2 б., медь 1 б., уравнения по 1 б.	1+2+1+1*5 = 9 б.
2. Увеличение массы трубки со щелочью 3 б. (без учета воды 1 б.)	3 б.
3. Верно рассчитанная массовая доля соли 3 б. (не учет массы выделившегося газа 1 б., не учет массы растворившейся меди 0 б., несмотря на то, что все ответы будут близки с точностью до десятых).	3 б.
4. Расчет количества кристаллизационной воды 3 б., удаление азотной кислоты 2 б., воды 1 б.	3+2+1 = 6 б.
5. Железо 1 б., его масса 2 б., пассивация 1 б.	1+2+1 = 4 б.
6. По тяжести 1 б.	1 б.
7. Уравнения реакций 8-10 по 1 б.	1*3 = 3 б.
8. Олово 1 б., вещества А, Б, В, Г, Д по 1 б.	1+1*5 = 6 б.
9. Уравнения реакций 6, 7, 11-16 по 1 б.	1*8 = 8 б.
10. Сусальное (муссивное) золото 1 б., название и состав жидкости по 1 б., уравнения реакций по 1 б.	1+1*2+1*2 = 5 б.
Всего:	48 баллов.

Задание 3. (авторы О.Г. Сальников, В.А. Емельянов).

1. По описанию соединения **А** (цвет, происхождение названия, лёгкость возгонки, настойка в аптечке, добавка к соли) несложно понять, что элемент **Х** – это I (иод), а **А** = I₂. Уравнения реакций, характеризующих химические свойства **А**: $2\text{P} + 3\text{I}_2 = 2\text{PI}_3$; $\text{I}_2 + 5\text{F}_2 = 2\text{IF}_5$; $\text{I}_2 + 3\text{Cl}_2 = 2\text{ICl}_3$ (I₂Cl₆); $\text{I}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{IBr}$; $\text{I}_2 + 2\text{Na} = 2\text{NaI}$;
 $3\text{I}_2 + 2\text{Al} = 2\text{AlI}_3$; $\text{I}_2 + \text{Zn} = \text{ZnI}_2$; $3\text{I}_2 + 2\text{Cr} = 2\text{CrI}_3$; $\text{I}_2 + \text{Fe} = \text{FeI}_2$ (или Fe₃I₈); $\text{I}_2 + 2\text{Cu} = 2\text{CuI}$.

2. Уравнение реакции добычи иода из морской воды: $2\text{NaI} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{I}_2$. При избытке хлора иод будет окисляться далее: $\text{I}_2 + 5\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$.

В 1 кг поваренной соли содержится $6 \cdot 10^{-3} \cdot 10^{-2} \cdot 1000 = 6 \cdot 10^{-2}$ г или $6 \cdot 10^{-2} / 166 = 3,61 \cdot 10^{-4}$ моль иодида калия. Соответственно, для получения одного пакета такой соли требуется $3,61 \cdot 10^{-4}$ моль атомов иода. В одном кубометре морской воды до $0,06 / 126,9 = 4,73 \cdot 10^{-4}$ моль атомов иода. Такой воды потребуется $3,61 \cdot 10^{-4} / 4,72 \cdot 10^{-4} \approx 0,763$ м³ или около 763 л.

3. Соединение **В** содержит 72,14 % I, тогда $M(\text{В}) = 126,9 / 0,7214 = 175,9$ г/моль (в расчёте на 1 атом иода). На другие элементы приходится $175,9 - 126,9 = 49$ г/моль. Так как **В** получается при окислении I₂ концентрированной азотной кислотой, то это должна быть одна из кислородсодержащих кислот иода (газообразных оксидов у иода не существует). Тогда 49 г/моль приходится на 3 атома кислорода и один атом водорода. То есть **В** = HIO₃ (иодноватая кислота).

При нагревании соединение **В** теряет 3,41 % массы. Тогда потеря составляет $0,0341 \cdot 175,9 = 6$ г на один моль HIO₃. Из атомов H, I и O нельзя составить реальные молекулы с массой 6 и 12 г/моль, зато существует молекула с массой 18 г/моль – это H₂O. То есть на 3 молекулы HIO₃ выделяется 1 молекула воды. Тогда соединение **С** имеет формулу H₃I₃O₉ - H₂O = HI₃O₈. Таким образом, **У** = H₂O, **С** = HI₃O₈ (метатриодноватая кислота).

При нагревании **C** на один моль HI_3O_8 выделяется $0,0177 \cdot 509,7 = 9$ г. То есть на две молекулы **C** выделяется одна молекула воды. Тогда **D** имеет формулу $\text{H}_2\text{I}_6\text{O}_{16} - \text{H}_2\text{O} = \text{I}_6\text{O}_{15} = \text{I}_2\text{O}_5$ (оксид иода(V), иодноватый ангидрид).

Если при нагревании I_2O_5 образуется I_2 и соединение **Z**, то это может быть только кислород, то есть **Z** = O_2 . Это также можно проверить расчётом: $0,2397 \cdot 333,8 = 80$ г/моль, что как раз соответствует распаду на простые вещества.

Соединение **E** получается при взаимодействии кислоты с основанием, следовательно, является бариевой солью иодноватой кислоты (иодатом бария) и имеет формулу $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$.

Соединение **F** содержит 22,41 % I и 60,64 % Ва. Так как по условию все вещества содержат не более трёх элементов, то третий элемент в **F** – это кислород, на него приходится 16,95 % массы. Тогда $n(\text{Ba}):n(\text{I}):n(\text{O}) = (60,64/137,34):(22,41/126,9):(16,95/16) = 0,4415:0,1766:1,059 = 2,5:1:6 = 5:2:12$. То есть **F** = $\text{Ba}_5\text{I}_2\text{O}_{12} = \text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ (ортопериодат бария).

В реакции $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2$ с азотной кислотой единственный вариант – это обменная реакция с образованием соответствующей кислоты H_5IO_6 , так как иод находится в высшей степени окисления (+7) и не может окисляться далее. То есть **G** = H_5IO_6 (ортоиодная кислота).

Соединение **H** определяется по стандартной схеме: на один моль H_5IO_6 выделяется $0,1054 \cdot 227,9 = 24$ г H_2O , то есть на 3 моля H_5IO_6 – 4 моля H_2O . Тогда **H** имеет формулу $\text{H}_{15}\text{I}_3\text{O}_{18} - 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14}$ (ортотриидная кислота).

Аналогично определяется и соединение **I**. На один моль H_5IO_6 выделяется $0,1581 \cdot 227,9 = 36$ г H_2O , то есть 2 моля. Тогда **I** = HIO_4 (метаиодная кислота).

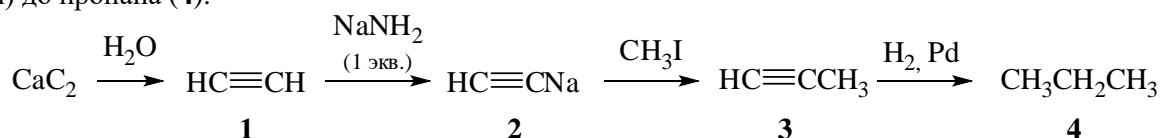
3. Уравнения реакций, представленных на схеме: $\text{I}_2 + 10\text{HNO}_3 = 2\text{HIO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$;
 $3\text{HIO}_3 = \text{HI}_3\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{HI}_3\text{O}_8 = 3\text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{I}_2\text{O}_5 = 2\text{I}_2 + 5\text{O}_2$; $2\text{HIO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Ba}(\text{IO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
 $5\text{Ba}(\text{IO}_3)_2 = \text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2 + 4\text{I}_2 + 9\text{O}_2$; $\text{Ba}_5(\text{IO}_6)_2 + 10\text{HNO}_3 = 2\text{H}_5\text{IO}_6 + 5\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; $3\text{H}_5\text{IO}_6 = \text{H}_7\text{I}_3\text{O}_{14} + 4\text{H}_2\text{O}$;
 $\text{H}_5\text{IO}_6 = \text{HIO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$; $2\text{HIO}_4 = \text{I}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Система оценивания:

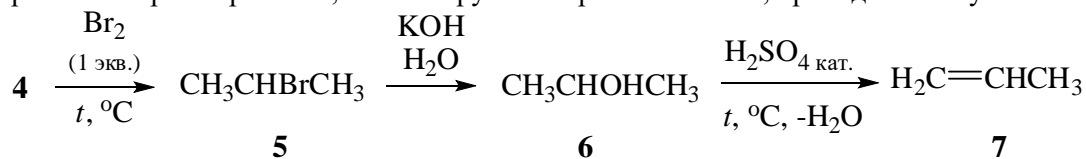
1. Элемент X (I), вещество A (I ₂) по 1 б. за формулы (ответ иод по 0,5 б., йод – всего 0,5 б.), уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 2 + 1 \cdot 10 = 12$ б.
2. Уравнения реакций по 1 б., расчет объема морской воды 3 б. (ответ около 1 м ³ , без учета массы калия 1 б.)	$1 \cdot 2 + 3 = 5$ б.
3. Формулы соединений B-I, Y, Z по 1 б., названия B-I по 0,5 б.	$1 \cdot 10 + 0,5 \cdot 8 = 14$ б.
4. Уравнения реакций по 1 б.	$1 \cdot 10 = 10$ б.
Всего:	41 балл.

Задание 4. (автор В.Н. Конев).

1. Карбид кальция (CaC_2) при гидролизе водой образует ацетилен (**1**) и гидроксид кальция. Ацетилен является терминальным алкином и проявляет кислотные свойства – при взаимодействии с сильным основанием (амид натрия) образует соль ацетиленид натрия (**2**). Образовавшаяся натриевая соль ацетилена (**2**) проявляет не только основные свойства, но и нуклеофильные. В результате нуклеофильного замещения иодид-иона в иодистом метиле ацетиленид-анионом образуется пропин (**3**), который восстанавливается водородом (катализатор палладий) до пропана (**4**).

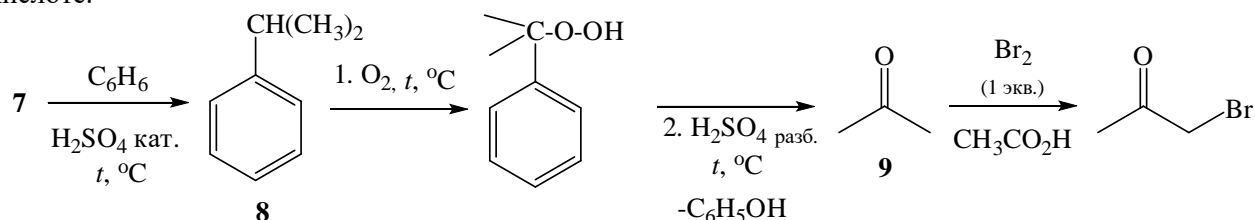


При бромировании пропана в условиях радикального замещения (при нагревании) образуется 2-бромпропан (**5**). Следующая стадия представляет собой классический вариант реакции нуклеофильного замещения галогенид-иона гидроксидом калия, при этом из бромида (**5**) образуется изопропанол (**6**). Отщепление воды от изопропанола при нагревании, катализируемое серной кислотой, приводит к получению пропена (**7**).

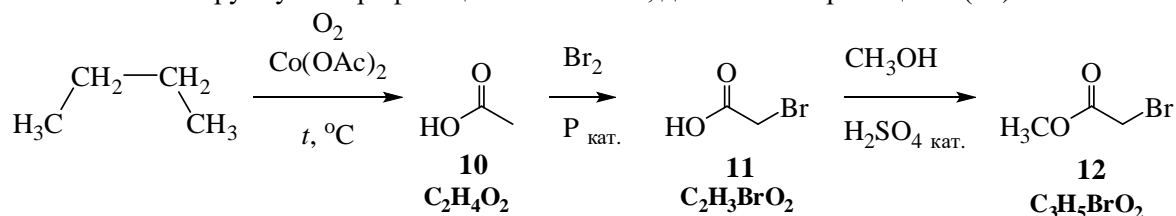


Взаимодействие пропена (**7**) с бензолом, катализируемое серной кислотой, представляет собой реакцию электрофильного ароматического замещения. Электрофил образуется при присоединении H^+ к двойной связи алкена. В результате данного процесса из бензола получается изопропилбензол или кумол (**8**). Следующий двухстадийный процесс лежит в основе синтеза двух важнейших для химической промышленности веществ: ацетона и фенола. На первой стадии в результате окисления кумола кислородом при нагревании образуется

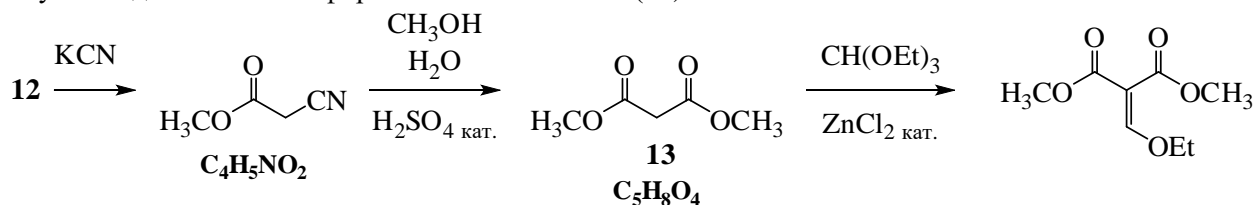
кумилгидропероксид, который, в результате обработки раствором серной кислоты, превращается в фенол и ацетон (9). Бромацетон образуется на заключительной стадии в результате бромирования ацетона (9) в уксусной кислоте.



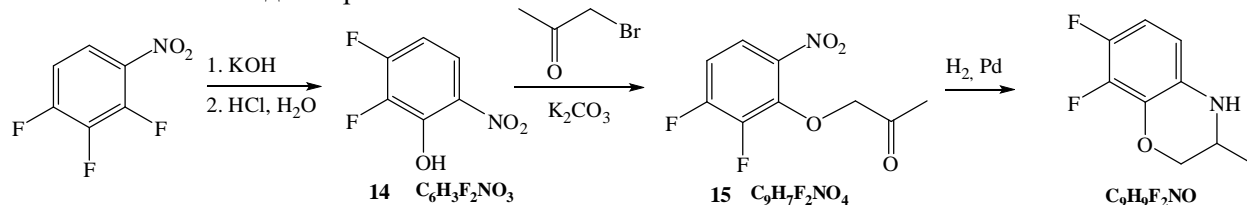
Окисление бутана кислородом при нагревании является промышленным способом синтеза уксусной кислоты (10). Реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского представляет собой удобный метод для получения α -галогензамещенных карбоновых кислот. Красный фосфор является катализатором данного процесса – из него получается трибромид фосфора, который из кислоты образует бромангидрид. Далее он галогенируется бромом исключительно по соседнему с карбоксильной группой атому углерода, давая соответствующее галогенпроизводное. Таким образом, из уксусной кислоты (10) получается бромуксусная кислота (11), которая вступает в кислотно-катализируемую этерификацию метанолом, давая метилбромацетат (12).



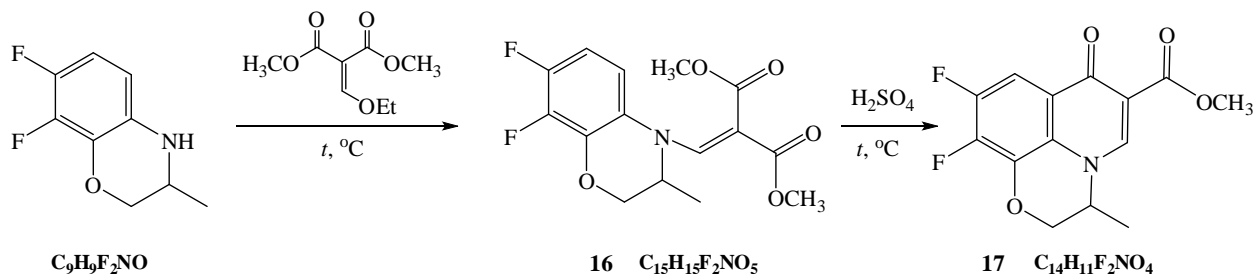
При нуклеофильном замещении бромид-иона на цианид-анион из эфира (12) образуется метиловый эфир циануксусной кислоты. Нитрилы являются производными карбоновых кислот и образуют их при гидролизе. На следующей стадии по брутто-формулам видно, что ушел атом азота, а добавилась метильная группа и 2 атома кислорода, т.е. произошел гидролиз до кислоты и дальнейшая этерификация до сложного эфира, таким образом, получился диметиловый эфир малоновой кислоты (13).



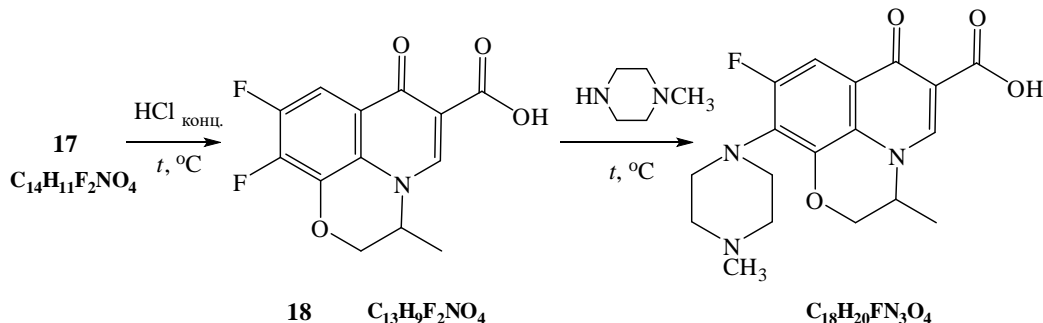
Из сравнения брутто-формул исходного соединения и вещества (14) видно, что один атом фтора заместился на гидроксильную группу. Данная реакция представляет собой пример ароматического нуклеофильного замещения. Нуклеофилы могут атаковать бензольное кольцо только в том случае, когда есть хорошая уходящая группа (-F) и в ароматическом кольце присутствуют акцепторные заместители, которые стягивают на себя электронную плотность. Из структурной формулы конечного бензоксазина следует, что замещению подвергается атом фтора, находящийся в *o*-положении к нитрогруппе, при этом образуется нитрофенол (14). При обработке реакционной смеси добавляют соляную кислоту, чтобы фенолят (из-за присутствия щелочи) перевести в фенол. Карбонат калия при взаимодействии с нитрофенолом (14) генерирует фенолят-анион, который как нуклеофил замещает бромид-анион из бромацетона с получением кетона (15). На следующей стадии происходят 3 процесса: восстановление нитрогруппы до аминогруппы, циклизация с образованием имида и восстановление иминовой связи до вторичного амина.



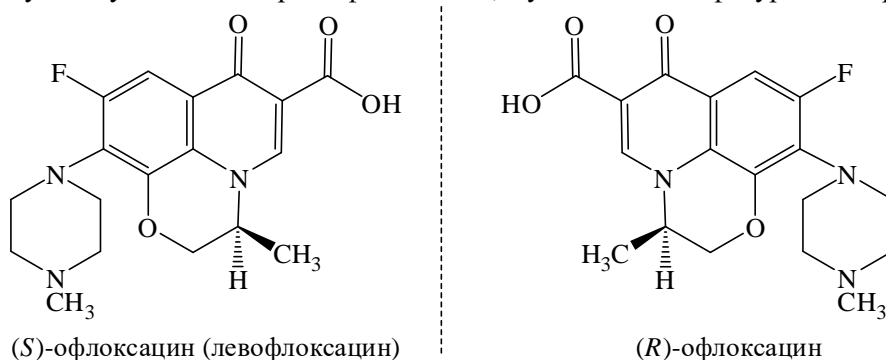
При сравнении структурных формул офлоксацина и бензоксазина видно, что на следующей стадии при взаимодействии бензоксазина с этоксиметиленмалоновым эфиром происходит конденсация с выделением этанола и образованием вещества (16). На следующей стадии происходит внутримолекулярное кислотно-катализируемое ацилирование ароматического кольца с образованием вещества (17).



Из сравнения брутто-формул (17) и (18) видно, что разницу составляет CH_2 -группа, следовательно, произошел гидролиз сложноэфирной группы до свободной карбоновой кислоты. На заключительной стадии происходит нуклеофильное замещение аниона фтора вторичным амином с образованием конечного соединения - офлоксацина.



2. Структурные формулы двух энантиомеров офлоксацина, с указанием конфигурации хирального центра.



3. Значение угла оптического вращения (для измерения используют прибор поляриметр) зависит от многих факторов (длина оптического пути, концентрация и т.д.), поэтому для стандартизации записи данного показателя указывают условия: « $[\alpha]$ » значение удельного угла оптического вращения, « D » - в измерениях используется излучение с длиной волны 589 нм, которое соответствует D -линии в спектре натрия; «25» - температура, °C, при которой проводили измерение; « c » - обозначение концентрации вещества в растворе; «0,2» - значение концентрации 0,2 г вещества в 100 мл растворителя, « $CHCl_3$ » - растворитель, используемый для приготовления раствора.

4. Если смешать 2 энантиомера одного соединения в эквимольных количествах, то удельные углы вращения компенсируют друг друга и отклонения плоскополяризованного света не будет.

$$[\alpha]_D^{25}(\text{офлоксацин}) = 0^\circ (c=0,2, CHCl_3).$$

Энантиомеры имеют абсолютно одинаковые физические и химические свойства, за исключением взаимодействия с хиральной средой или вращения плоскополяризованного света. Численное значение удельного угла оптического вращения для двух энантиомеров одинаковое и различается только знаком (т.е. вращение на тот же угол, но в другую сторону), следовательно, $[\alpha]_D^{25}((+)\text{офлоксацин}) = +85^\circ (c=0,2, CHCl_3)$.

Система оценивания:

1. Структурные формулы соединений 1-18 по 1 б.	$1 \cdot 18 = 18 \text{ б.}$
2. Структурные формулы энантиомеров и их конфигурация по 1 б.	$1 \cdot 4 = 4 \text{ б.}$
3. Расшифровка обозначений по 1 б.	$1 \cdot 6 = 6 \text{ б.}$
4. Углы вращения рацемата и (+)офлоксацина по 1 б.	$1 \cdot 2 = 2 \text{ б.}$
Всего:	30 баллов.