

Задача 1 (автор Серяков С.А.)

1. Рассчитаем мольное соотношение алюминий : бериллий в составе берилла:

$$\nu(\text{Be}) : \nu(\text{Al}) = \frac{m(\text{Be})}{A_r(\text{Be})} : \frac{m(\text{Al})}{A_r(\text{Al})} \approx \frac{1}{9} : \frac{2}{27} = 3 : 2$$

Заряд, приходящийся на одну единицу «SiO₃», равен -2, и для состава Be₃Al₂(SiO₃)_n электронейтральность достигается при n = 6. Значит, состав – Be₃Al₂Si₆O₁₈. (1 балл)

2. Обработка серной кислотой приводит к образованию сульфатов алюминия и бериллия, **A** – это сульфат бериллия (BeSO₄), т.к. при его нагревании образуется оксид бериллия, **B** – Al₂(SO₄)₃. «Грязный» Be(OH)₂ содержит Al(OH)₃ (**D**), нерастворимый в карбонате аммония, но переходящий в раствор при обработке H₂SO₄ в форме сульфата. **F** – вероятно кристаллогидрат сульфата бериллия, рассчитаем его состав. BeSO₄·nH₂O, ω(H) = 2n/(9 + 96 + 18·n), откуда n = 105·ω(H)/(2 – 18·ω(H)) ≈ 4. Таким образом, **F** – это BeSO₄·4H₂O. Рассчитаем состав **C**:

$$\nu(\text{H}) : \nu(\text{Be}) : \nu(\text{O}) = \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} : \frac{\omega(\text{Be})}{A_r(\text{Be})} : \frac{\omega(\text{O})}{A_r(\text{O})} \approx 8 : 1 : 6$$

Бериллий не образует растворимых в воде комплексов, содержащих одновременно гидроксигруппу и карбонат или карбонат и молекулу воды, поэтому состав аниона выражается формулой [Be(CO₃)₂]²⁻, а в качестве противоиона выступают 2 иона аммония, **C** – (NH₄)₂[Be(CO₃)₂]. **E** содержит заметно больше O и меньше H:

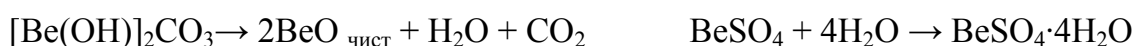
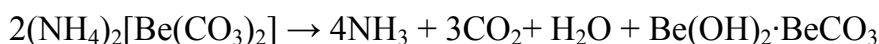
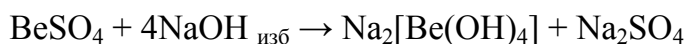
$$\nu(\text{H}) : \nu(\text{Be}) : \nu(\text{O}) = \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} : \frac{\omega(\text{Be})}{A_r(\text{Be})} : \frac{\omega(\text{O})}{A_r(\text{O})} \approx 2 : 2 : 5 ; \text{ скорее всего это соединение не}$$

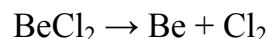
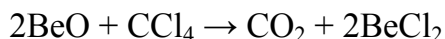
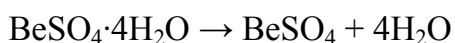
содержит азот (слишком мало водорода для иона аммония входит в его состав). Тогда недостающий элемент – углерод.

$$\nu(\text{H}) : \nu(\text{Be}) : \nu(\text{C}) : \nu(\text{O}) = \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} : \frac{\omega(\text{Be})}{A_r(\text{Be})} : \frac{100\% - \omega(\text{H}) - \omega(\text{Be}) - \omega(\text{O})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{O})}{A_r(\text{O})} \approx 2 : 2 : 1 : 5$$

E – [Be(OH)]₂CO₃. **G** – BeCl₂, CCl₄ часто используется для получения хлоридов из оксидов при нагревании. (**F**, **C**, **E** – по 0.5 балла, остальные – по 0.25 балла, всего 2.5 балла)

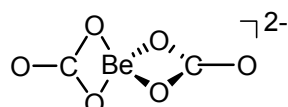
Уравнения проведенных реакций: (по 0.4 балла за каждое, всего 4.8 балла)





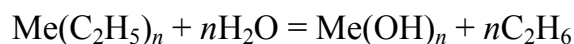
3. В осадок переходит 75% алюминия в результате кристаллизации алюмоаммониевых квасцов $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. ЭДТА позволяет отделить примеси железа, хрома и других элементов, образующих с ЭДТА устойчивые комплексы (по 0.5 балла за каждый верный ответ, всего 1 балл).

4. Анион $[\text{Be}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ можно представить как тетраэдр BeO_4 , два скрещивающихся ребра которого являются сторонами треугольников CO_3 : (0.7 балла)



Задача 2 (авторы Белых З.Д., Семенов С.Е.)

1. Так как взаимодействие **A** с избытком воды приводит к образованию этана, то логично предположить, что **A** является металлоорганическим соединением с возможной общей формулой $\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_5)_n$. Уравнение взаимодействия этого соединения с избытком воды:



Тогда, в соответствии с расчетной схемой $(1\text{Me}(\text{C}_2\text{H}_5)_n - n\text{C}_2\text{H}_6)$, молярная масса металла составит $9.00n$ г/моль, что соответствует алюминию ($n = 3$). Таким образом, **A** – триэтилалюминий $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$.

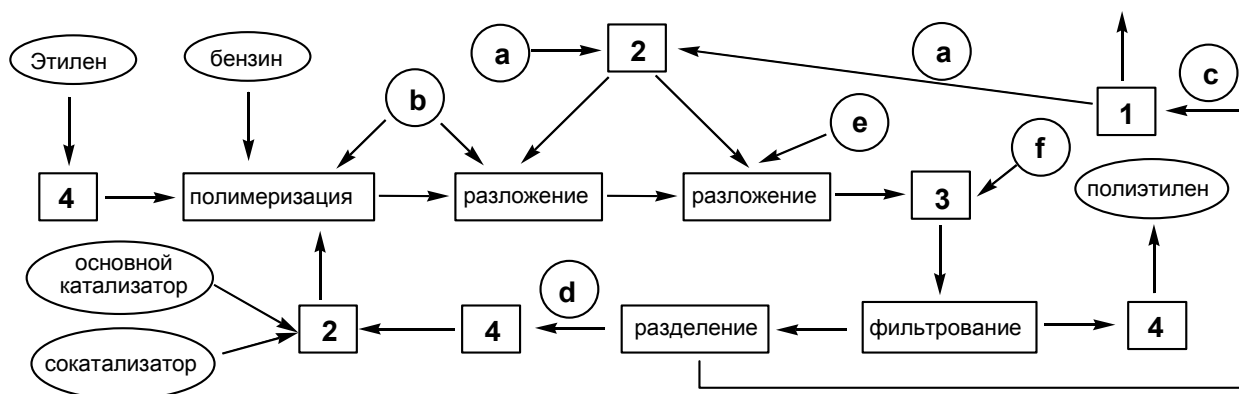
На основании качественных реакций и расчета молекулярной массы можно сделать вывод, что **B** – тетрахлорид титана TiCl_4 . (3 балла)

2. I $\text{R}\cdot + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$ II $\text{R}^+ + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ (1 балл)

3. (1 балл)

3.1 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} = \text{Al}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{C}_2\text{H}_6$ 3.2 $2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + 21\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{CO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$

4. (5 баллов)



1. ректификация	a. метанол	d. бензин
2. смешение	b. азот	e. воздух
3. промывка	с. водно-метанольная смесь	f. вода
4. сушка		

Задача 3 (автор Беклемишев М.К.)

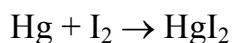
1. Поскольку речь идет о титриметрическом определении **A**, количество израсходованного иода должно быть эквивалентно исходному количеству **A**. Из стехиометрии реакции $I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$ заключаем, что 8.7 мл 0.05 М тиосульфата соответствуют $8.7 \cdot 10^{-3} \cdot 0.05 = 4.35 \cdot 10^{-4}$ моль иода ($\frac{1}{2}I_2$). Это – оттитрованный избыток иода, а добавлено было иода: $5.00 \cdot 0.0998 \cdot 10^{-3} = 4.99 \cdot 10^{-4}$ моль I_2 , или $9.98 \cdot 10^{-4}$ моль I , т.е. израсходовано иода на окисление **A**: $(9.98 - 4.35) \cdot 10^{-4} = 5.63 \cdot 10^{-4}$ моль I . Тогда атомная масса металла **A**: $M_A = n \cdot 56.5 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 5.63 \cdot 10^{-4} \text{ моль} = 100.36 \cdot n \text{ г/моль}$, где n – число переносимых в реакции электронов. Для $n = 1; 2$ и ≥ 3 , соответственно, получаем $M_A = 100.36; 200.7$ и ≥ 301.1 г/моль. Для $n = 1$ имеем технеций или рутений (ат. массы 99 и 101), для $n = 2$ – ртуть, а элементов с $M_A \geq 300$ нет. Для Tc и Ru неизвестны соединения, удовлетворяющие условиям задачи. Металл **A** – ртуть(II) (2 балла): иодид сначала образует нерастворимый иодид ртути(II), переходящий при избытке иодида в тетраиодомеркурат (по 0.5 балла за каждое уравнение, всего 1 балл):



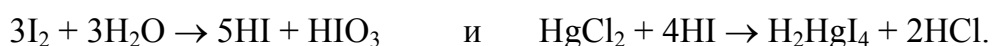
Затем ртуть восстанавливают формалином в щелочной среде (1 балл):



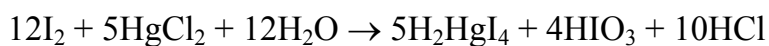
и окисляют металлическую ртуть иодом (1 балл):



2. Элементный иод растворяется в растворе сулемы за счет образования малодиссоциированных комплексных иодидов ртути, что способствует сдвигу равновесия диспропорционирования иода:



Домножая коэффициенты первого уравнения на 4, а второго – на 5 и складывая эти уравнения, получим искомое (2 балла):

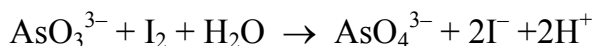


Можно также представить эту реакцию в виде:



(Отметим, что процесс идет при избытке ртути(II); если условия таковы, как в задании 1, т.е. избыток элементарного иода, реакция не идет.)

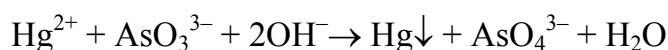
Титрование арсенита запишется, как обратное уравнению из условия задачи (1 балл):



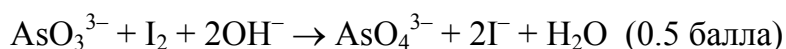
Арсенит фактически окисляется иодноватой кислотой, образующейся при диспропорционировании иода; если продуктом этой реакции будет элементарный иод, он будет диспропорционировать далее, пока весь не перейдет в иодид.

3. В качестве индикатора можно использовать дифениламин, который при появлении в системе избытка иодата в кислой среде образует сине-фиолетовую окисленную форму. Другие вещества непригодны: элементарный иод в этой системе не выделяется, поэтому крахмал бесполезен, а по арсенату или по ртути конечную точку титрования установить в принципе невозможно. (0.5 балла).

4. Восстановление ртути (0.5 балла):



При титровании в щелочной среде происходит окисление AsO_3^{3-} иодом:



Оттитровано арсенита $7.80 \text{ мл} \cdot 0.0998 \text{ М} = 0.778 \text{ ммоль}$, количество ртути:

$10.00 \text{ мл} \cdot 0.2020 \text{ М} - 0.778 \text{ ммоль} = 1.242 \text{ ммоль}$ (0.5 балла).

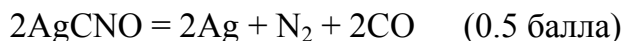
Задача 4 (автор Жиров А.И.)

1. Белый осадок, выпадающий при действии соляной кислоты, не растворимый в разбавленной азотной кислоте и растворимый в водном растворе аммиака, может быть хлоридом серебра. Содержание серебра в соединении X равно $2.171 \cdot 107.87 : 143.32 : 2.266 = 0.7211$ (72.11%). Молярная масса соединения составляет $107.87 : 0.7211 = 149.6$ (г/моль). Остаток на другие элементы, входящие в состав соединения: $149.6 - 107.9 = 41.7$ (г/моль).

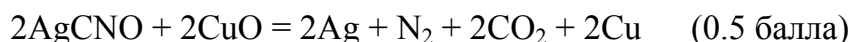
Усредненная молярная масса газовых продуктов $1.333 \cdot 29 = 38.67$ (г/моль). Тогда, $\frac{1}{3}M_1 + \frac{2}{3}M_2 = 38.67$. Одним из образовавшихся газов мог быть CO_2 (поглощается щелочным раствором). Молярная масса второго газа $(38.67 - \frac{2}{3} \cdot 44) \cdot 3 = 28$ (г/моль). Такими газами могли бы быть N_2 , CO , C_2H_4 . Из этого набора подходит только N_2 , остальные газы при прокаливании с большим избытком

оксида меди образуют CO_2 . Углерод и азот входят в состав соединения в атомном отношении 1:1. По разности $41.7 - 12 - 14 = 15.7$ можно заключить, что в составе соединения **X** находится еще и кислород ($\text{C} : \text{N} : \text{O} = 1:1:1$). Тогда **X** – это AgCNO – фульминат серебра (предмет многолетнего изучения Юстуса Либиха). Теоретическое содержание серебра в фульминате – 71.97%. (2 балла)

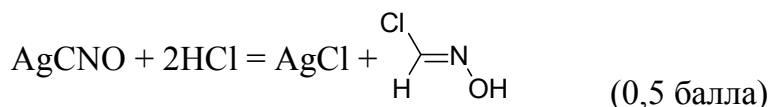
2. Преимущественное направление термического распада:



3. Разложение с избытком оксида меди:



4. При действии хлорида калия выпадает в осадок $107.9 \cdot 1.202 : 143.3 : 2.552 = 0.3545$ (35.45%), что составляет половину содержащегося в AgCNO серебра.



5. Наименьшая длина связи соответствует $\text{C}=\text{N}$ (116 пм), следующее по длине значение – $\text{N}-\text{O}$ (125 пм). Самая длинная связь – $\text{C}-\text{Ag}$ (218 пм). (3 балла)

6. Строение AgCNO и $[\text{Ag}(\text{CNO})_2]^-$ (координирующий атом – C):



Комплексный анион линеен (валентные углы 180°). В AgCNO угол AgCAg составляет 120° , а угол CAgC – 180° . (2 балла)

7. Аналогичный состав имеет цианат серебра, полученный Ф. Вёлером. Велер получил цианат калия окислением цианида:



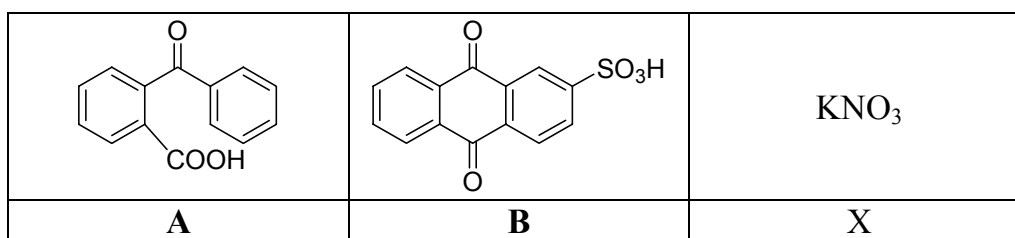
Цианат серебра был получен обменной реакцией:



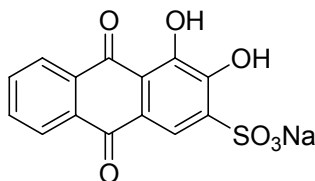
Обзор, посвященный первым работам Ю.Либиха, современному состоянию химии фульминатов и цианатов, опубликован W. Beck (Eur. J.Inorg, Chem., **2003**, 4275-4288) к двухсотлетию со дня рождения Ю. Либиха (12.05.1803).

Задача 5 (авторы Новиков Ф.Н., Бибин А.В.)

1. На первой стадии происходит ацилирование бензола фталевым ангидридом с образованием 2-бензоилбензойной кислоты, которая далее циклизуется в концентрированной серной кислоте с образованием 9,10-антрахинона. Сульфирование антрахинона олеумом при нагревании приводит к образованию 2-антрахинонсульфокислоты. Сульфирование в 2-положение предпочтительно по стерическим причинам. На заключительной стадии сплавление с KOH в присутствии окислителя (например, KNO₃) приводит к образованию ализарина (3 балла)



2. Сульфирование происходит в кольцо, активированное двумя гидроксильными группами, причем образуется 3-сульфопроизводное. Атака в 4-положение стерически затруднена карбонильной группой, находящейся в пери-положении. (1 балл)



3. Поскольку при длине волны 550 нм поглощает лишь комплекс олова с пирокатехиновым фиолетовым, можно рассчитать концентрацию олова в растворе и его содержание в сплаве:

$$A_2 = \varepsilon_{Sn_{ПКФ}} \cdot l \cdot c \quad c_{Sn} = \frac{A_2}{\varepsilon_{Sn_{ПКФ}} \cdot l} = \frac{0.418}{3.3 \cdot 10^4 \cdot 1.00} = 1.27 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$m_{Sn} = \frac{c_{Sn} \cdot M_{Sn} \cdot V_1 \cdot V_2}{V_{aliq}} = \frac{1.27 \cdot 10^{-5} \cdot 118.71 \cdot 1000 \cdot 1000}{10.00 \cdot 1000} = 0.150 \text{ г}$$

$$\omega_{Sn} = \frac{m_{Sn}}{m_{cнл}} \cdot 100\% = \frac{0.150}{0.624} \cdot 100\% = 24.1\%$$

Зная концентрацию олова, можно определить концентрацию алюминия в конечном растворе и содержание его в сплаве следующим образом:

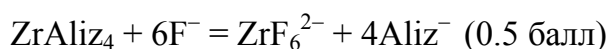
$$A_1 = \varepsilon_{Al_{AK}} \cdot l \cdot c_{Al} + \varepsilon_{Sn_{AK}} \cdot l \cdot c_{Sn}$$

$$c_{Al} = \frac{A_1 - \varepsilon_{Sn_{AK}} \cdot l \cdot c_{Sn}}{\varepsilon_{Al_{AK}} \cdot l} = \frac{0.693 - 4.5 \cdot 10^3 \cdot 1.00 \cdot 1.27 \cdot 10^{-5}}{3.7 \cdot 10^3 \cdot 1} = 1.72 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$$

$$m_{Al} = \frac{c_{Al} \cdot M_{Al} \cdot V_1 \cdot V_2}{V_{aliq}} = \frac{1.72 \cdot 10^{-4} \cdot 26.98 \cdot 1000 \cdot 1000}{10.00 \cdot 1000} = 0.464 \text{ г}$$

$$\omega_{Al} = \frac{m_{Al}}{m_{спл}} \cdot 100\% = \frac{0.464}{0.624} \cdot 100\% = 74.3\% \quad (2 \text{ балла})$$

4. Так как комплекс циркония с фторидом более устойчив, чем комплекс циркония с ализариновым красным, можно предложить следующее уравнение реакции:



5. Оптическая плотность раствора с неизвестной концентрацией находится в интервале от 0.054 до 0.065, откуда следует, что концентрация фторида лежит в пределах от 0.04 моль/л до 0.06 моль/л.

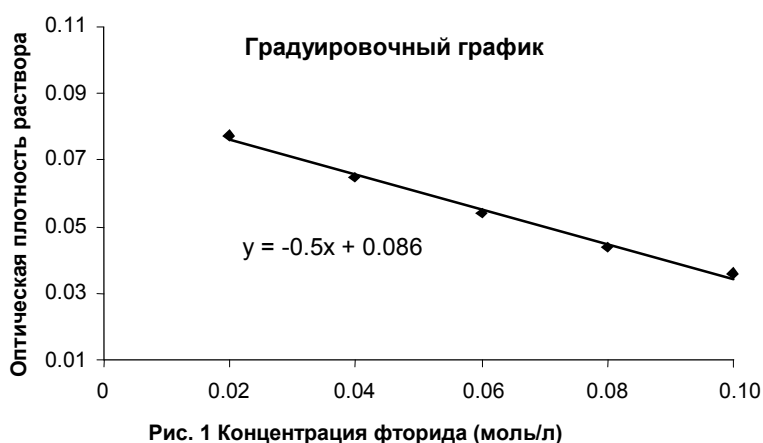


Рис. 1 Концентрация фторида (моль/л)

Поскольку зависимость оптической плотности от концентрации линейна (рис. 1), значение концентрации фторида при оптической плотности $A = 0.061$ можно найти интерполяцией: $c_{\text{F}} = 0.047$ моль/л. Количество фторида в исходной навеске: $\nu_{\text{F}} = 0.0047$ моль; $m_{\text{F}} = 0.090$ г. Отсюда масса и количество урана: $m_{\text{U}} = 0.325 - 0.09 = 0.235$ г; тогда $m_{\text{U}(235)} = 0.17 \cdot 0.235 = 0.04$ г, $\nu(^{235}\text{U}) = 0.04 / 235 = 1.7 \cdot 10^{-4}$ моль, $m(^{238}\text{U}) = 0.83 \cdot 0.235 = 0.195$ г, $\nu(^{238}\text{U}) = 0.195 / 238 = 8.2 \cdot 10^{-4}$ моль, $\nu(\text{U}) = 9.9 \cdot 10^{-4}$ моль.

Количества UF_6 и UF_4 можно определить, составив стехиометрическое уравнение. Обозначим $\nu(\text{UF}_6) = x$ моль, отсюда $\nu(\text{UF}_4) = (9.9 \cdot 10^{-4} - x)$ моль. Выразим через x количество фтора в навеске: $\nu_{\text{F}} = 6x + 4 \cdot (9.9 \cdot 10^{-4} - x)$ моль.

Составляем уравнение:

$$6x + 4 \cdot (9.9 \cdot 10^{-4} - x) = 0.0047.$$

Решая его, получаем:

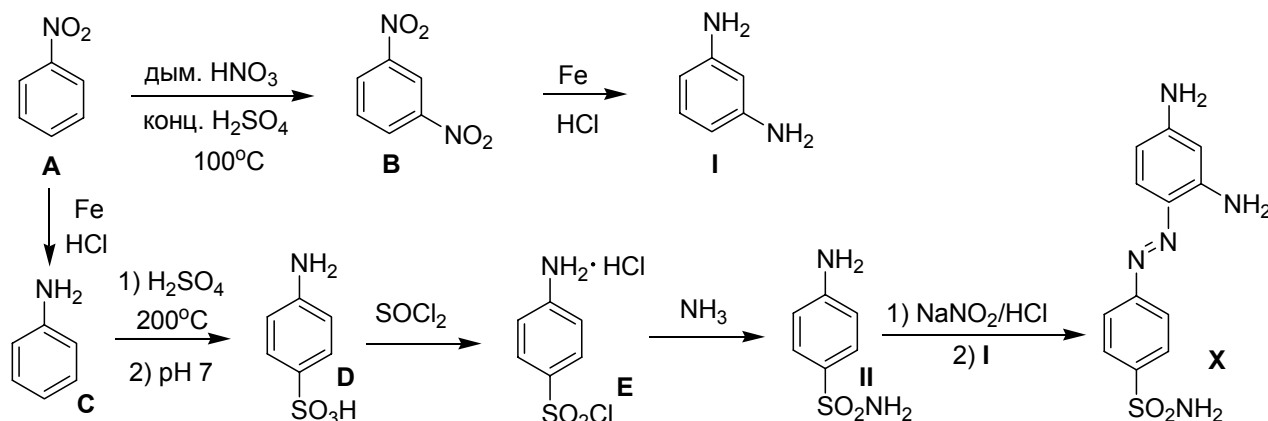
$$x = \nu(\text{UF}_6) = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ моль}, \quad \nu(\text{UF}_4) = 6.0 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Рассчитываем содержание фторидов в навеске:

$$m(\text{UF}_6) = 0.137 \text{ г}; \quad \omega(\text{UF}_6) = 42.2\%; \quad m(\text{UF}_4) = 0.188 \text{ г}; \quad \omega(\text{UF}_4) = 57.8\%. \quad (3.5 \text{ балла})$$

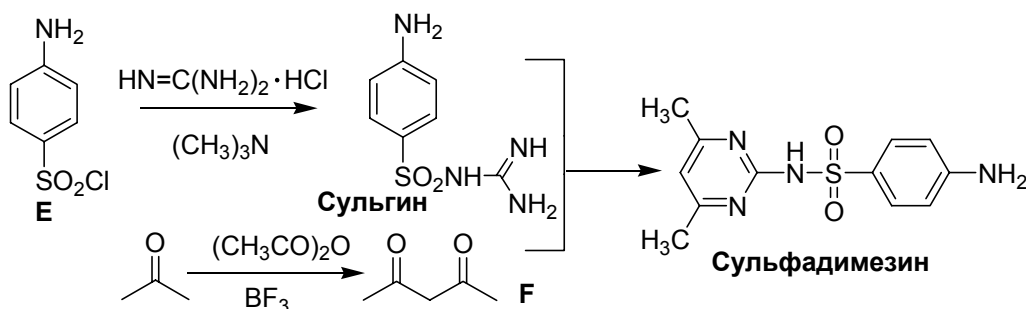
Задача 6 (авторы Новиков Ф.Н., Туков А.А.)

1. Вещество **A** нитруется в очень жестких условиях, что характерно для ароматических соединений, содержащих электроноакцепторные заместители. Наличие трех типов атомов водорода говорит о том, что это либо монозамещенный, либо тризамещенный бензол. 1,2,4-тризамещенный бензол не может иметь четыре типа атомов углерода. Для 1,2,3- и 1,3,5- тризамещенных бензолов наличие четыре типа атомов углерода возможно, если заместители в положениях 1 и 3 одинаковы. Однако, в таком случае молекула содержит менее трех типов атомов водорода. Следовательно, **A** – это производное бензола с одним акцепторным заместителем. Реакция восстановления железом в соляной кислоте характерна для нитросоединений или их частично восстановленных форм (нитрозобензол, азоксибензол и т.д.). Расчет содержания в молекуле **A** кислорода согласуется только с формулой нитробензола.



(структуры **A** и **X** – по 1 баллу, структуры **B–E**, **I**, **II** – по 0.5 балла; всего 5)

2. (структуры **F**, сульгина и сульфадимезина – по 1 баллу; всего 3)

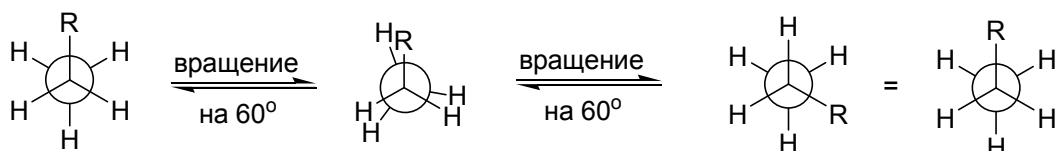


В приведенном спектре ПМР имеется 7 сигналов; сигнал при 0 м.д. относится к тетраметилсилану (ТМС), который обычно используется при измерении спектров ПМР в качестве внутреннего стандарта. Молекула сульфадимезина содержит 6 типов атомов водорода (сигналы при 2.2, 6.0, 6.6, 6.7, 7.7 и 11.1 м.д.) в соотношении 6:2:2:1:2:1. Синглет при 2.2 м.д. соответствует двум метильным группам (6 атомов водорода), соединенным с ароматическим циклом. Уширенный синглет при 11 м.д.

показывает наличие атома водорода с выраженными кислотными свойствами. Очевидно, это водород сульфамидной группы $-\text{SO}_2\text{NH}-$. Оставшиеся 4 сигнала соответствуют трем типам ароматических атомов водорода (два в *орто*-положении к сульфогруппе, два в *орто*-положении к аминогруппе фрагмента сульфаниловой кислоты, а также атом водорода пиримидинового цикла) и атомам водорода аминогруппы ArNH_2 . Так как сигнал при 6.7 м.д. имеет интенсивность в два раза меньшую, чем остальные сигналы, можно сделать вывод, что он относится к атому водорода пиримидинового кольца. Сигнал при 6.0 м.д. представляет собой синглет аминогруппы; сигналы при 6.6 и 7.7 м.д. – два дублета. Система «дублет дублетов» характерна для *para*-замещенного бензольного кольца. В более слабом поле (7.7 м.д.) находится сигнал атомов водорода, расположенных в *орто*-положении к акцепторной сульфогруппе; в более сильном поле (6.6 м.д.) – сигнал атомов водорода в *орто*-положении к аминогруппе (за ТМС 0.2 балла, за остальные пики – по 0.3 балла, всего 2 балла).

Задача 7 (авторы Ненайденко В.Г., Трушков И.В.)

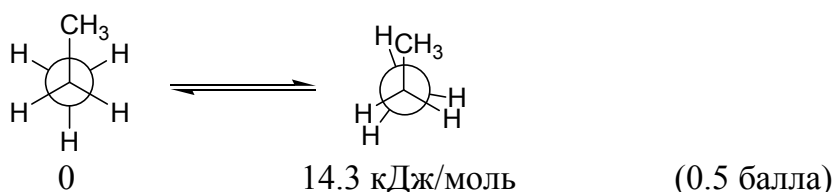
1. В случае этана и пропана шесть конформаций, получаемых при повороте на 60° , представляют собой лишь две неидентичные конформации, а остальные превращаются в эти две при вращении молекулы в целом:



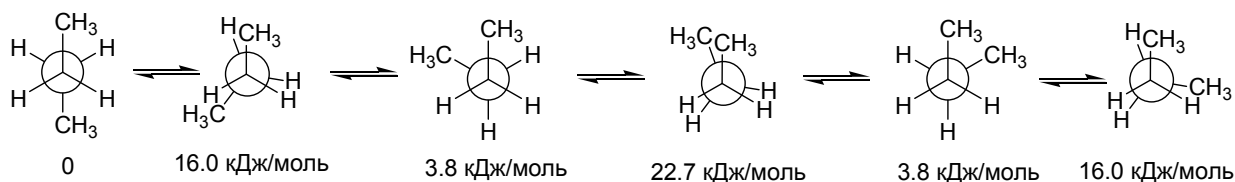
Следовательно, для этана и пропана при вращении вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ энергия молекулы будет трижды проходить через одинаковые минимумы и трижды – через одинаковые максимумы (зависимости **I** и **III**). Так как $E_{\text{H}-\text{CH}_3}$ выше, чем $E_{\text{H}-\text{H}}$, зависимость **I** описывает изменение энергии пропана при вращении вокруг связи $\text{C}-\text{C}$, а зависимость **III** – соответствующее изменение для этана. Зависимость **II** описывает изменение энергии при вращении вокруг связи $\text{C}(2)-\text{C}(3)$ бутана: один глобальный минимум (*анти*-расположение метильных групп на проекции Ньюмена) и два минимума с более высокой энергией (скошенные конформации; угол $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ равен примерно 60°), при этом относительные энергии переходных состояний и стабильных конформеров незначительно отличаются от аналогичных величин для этана и пропана. Превращение одного высокоэнергетического конформера в другой должно происходить через конформацию, в которой одна метильная группа заслоняет

другую. Понятно, что эта конформация является наименее стабильной. Следовательно, высота энергетического барьера при этом превращении должна быть больше, чем высота барьера для перехода из локального минимума в глобальный. Именно эта ситуация и видна на зависимости II. Зависимость IV качественно аналогична зависимости II, но разница в энергиях конформеров значительно больше, чем для простых алканов (этан, пропан, бутан). Кроме того, высота барьера для превращения одного высокоэнергетического конформера в другой меньше, чем для превращения в наиболее стабильный конформер, что не соответствует поведению, ожидаемому для *n*-бутана. Таким образом, зависимость IV описывает поведение циклогексана (по 0.5 балла за каждую зависимость, всего 2 балла).

2. Для пропана существуют две такие конформации:



Бутан имеет 6 неэквивалентных конформаций, поскольку один скошенный конформер не совпадает с другим, а является его зеркальным изомером (энантиомером). То же самое можно сказать про два переходных состояния (1.5 балла).



3. Из диаграммы III рассчитываем взаимодействие Н–Н в заслонённой конформации:

$$\frac{E}{3} = \frac{12.6}{3} = 4.2 \text{ (кДж/моль)}$$

После этого из диаграммы II находим остальные значения E (по 0,5 балла, всего 2 балла):

Взаимодействие	Конформация	E, кДж/моль
CH ₃ –CH ₃	скошенная	3.8
H–H	заслонённая	4.2
H–CH ₃	заслонённая	(16.0 – 4.2)/2 = 5.9
CH ₃ –CH ₃	заслонённая	22.7 – 2 · 4.2 = 14.3

4. Энтропия *gаиш*-конформера больше энтропии *анти*-конформера на 5.76 Дж/моль·К. Следовательно, $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = 3800 - T \cdot 5.76$ (Дж/моль). При 298 К $\Delta G^0_{298} = -(3800 - 298 \cdot 5.76) = -2083$ Дж/моль. Отсюда определяем константу равновесия $K_p = e^{-\Delta G/RT} = e^{0.84} = 2.32$. Тогда доля **анти-конформера** равна

$2.32/(2.32 + 1) = 0.699$ (69.9%), а доля *гош*-конформера равна $1/(2.32 + 1) = 0.301$ (30.1%) (2 балла).

5. При 1073 К в равновесии между *твист*-формой и формой кресла ΔH^0 будет таким же, как и при 298 К: $\Delta H^0 = 0 - 23.1 = -23.1$ кДж/моль, а $K_1 = \frac{0.75}{0.25} = 3$. Тогда из

уравнения Вант-Гоффа $\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$ находим K_2 : $\ln \frac{K_2}{3} = \frac{-23100}{8.314} \left(\frac{1}{1073} - \frac{1}{398} \right)$

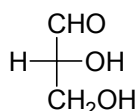
$K_2 = 2522$.

Содержимое *твист*-формы равно: $\chi_1 = \frac{1}{1 + K_2} = \frac{1}{1 + 2522} = 3.96 \cdot 10^{-4}$ (0.04%), а

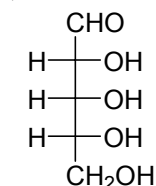
формы кресла $\chi_2 = 100 - 0.04 = 99.96\%$ (2 балла).

Задача 8 (автор Решетова М.Д.)

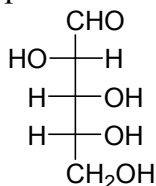
1. *D*-Глицериновый альдегид: (0.5 балла)



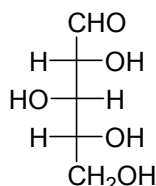
D-Альдопентозы (4 структуры по 0.5 балла):



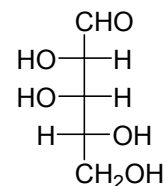
D-рибоза



D-арабиноза



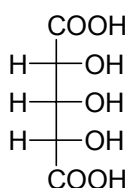
D-ксилоза



D-ликсоза

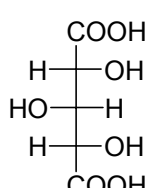
2. Всего 3 кислоты. (1 балл).

Дикарбоновые (сахарные) кислоты, являющиеся производными *D*-альдопентоз

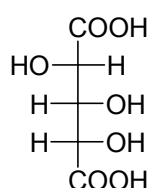


ахиральная

(оптически неактивны)

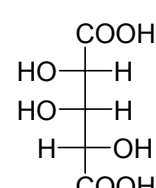


ахиральная



оптически активная

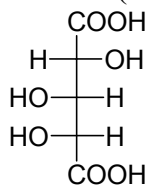
эквивалентно



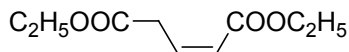
D-Арабиноза и *D*-ликсоза образуют одну и ту же оптически активную кислоту.

(структуры кислот: 3 по 0.5 балла)

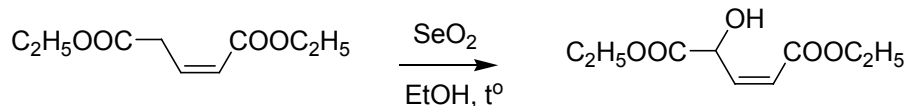
Энантиомер оптически активной *D*-кислоты: (1 балл)



3. Структурная формула *цис*-глутаконовой кислоты: (0.5 балла)



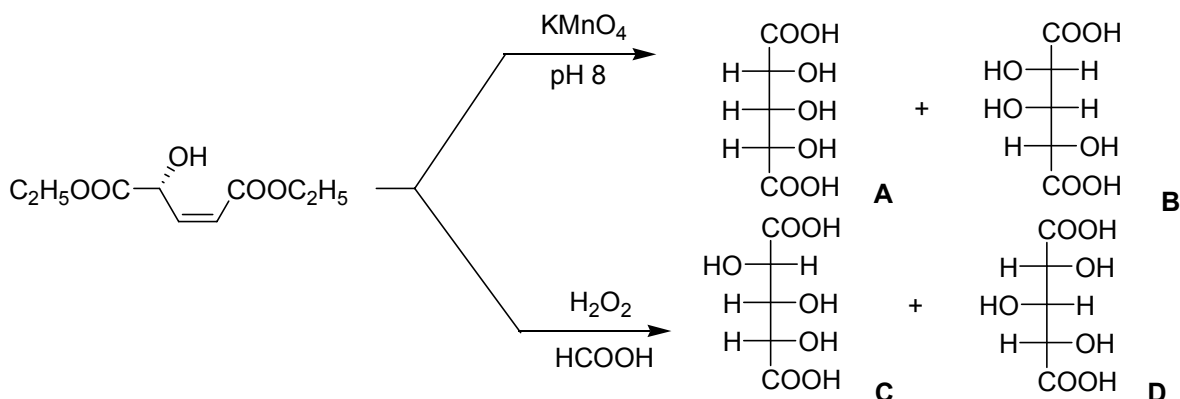
При нагревании эфира *цис*-глутаконовой кислоты в спирте в присутствии SeO_2 протекает гидроксילирование по CH_2 -группе (аллильное гидроксילирование):

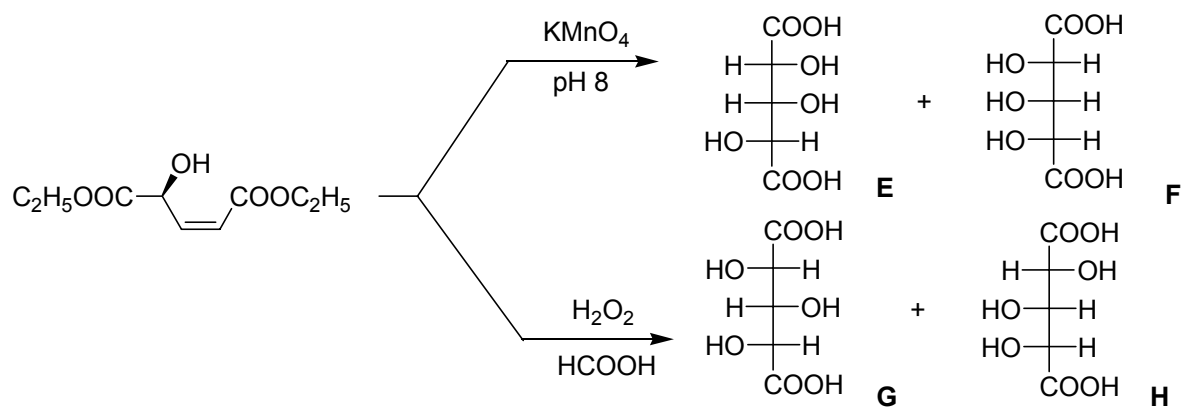


При этом в молекуле появляется асимметрический атом углерода; продуктом реакции является рацемическая смесь S- и R-изомеров.

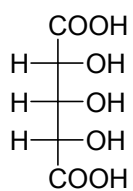
Как взаимодействие со слабощелочным раствором перманганата калия, так и реакция с перекисью водорода в растворе муравьиной кислоты представляют собой процессы дигидроксирования алкенов с образованием диолов. Однако эти реакции протекают по разным механизмам. Поэтому в первом случае образуются продукты *син*- (*цис*-)присоединения, а во втором – продукты *транс*-присоединения. В ходе дигидроксирования в обоих случаях может протекать частичный гидролиз сложных эфиров. Это не проблема, поскольку продукты далее были подвергнуты гидролизу, в результате чего образовались изомерные 2,3,4-тригидроксиглутаровые (сахарные) кислоты. Из *цис*-(R)-4-гидроксиглутаконовой кислоты образуются кислоты D-ряда, а из (S)-изомера – кислоты L-ряда.

При этом **A = F**, **B = C**, **D = G**, **E = H**. Следовательно, результатом реакции является образование четырёх стереоизомерных кислот (за ответ «4 кислоты» – 0.5 балла, структуры этих кислот: 4 по 0.5 балла).

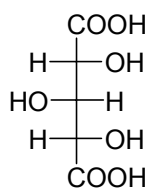




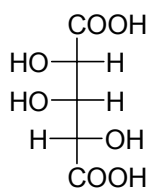
Два из этих изомеров (**A** и **D**) ахиральны (*мезо-формы*), а еще два (**B** и **E**) представляют собой энантимеры. (1 балл)



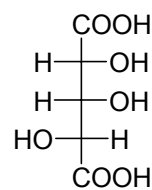
A (F)



D (G)



B (C)



E (H)