

## РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Д.В. Кандаскалов)

1. Исходя из формулы молярной проводимости  $\lambda = |z| \cdot \mu \cdot F$  рассчитаем ее значения:

$$\lambda(\text{H}^+) = z \cdot \mu \cdot F = 1 \cdot 3.63 \cdot 10^{-7} \cdot 96500 = 35.03 \text{ мСм} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

$$\lambda(\text{OH}^-) = z \cdot \mu \cdot F = 1 \cdot 2.07 \cdot 10^{-7} \cdot 96500 = 19.98 \text{ мСм} \cdot \text{м}^2 / \text{моль}$$

(по 0.5 балла, всего 1 балл).

Учитывая, что вследствие автопротолиза воды  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ М}$ , имеем:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum \lambda_i \cdot c_i = \lambda_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) \cdot 10^{-7} \cdot 10^3 = \\ &= (35.03 \cdot 10^{-3} + 19.98 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^{-7} \cdot 10^3 = 5.50 \cdot 10^{-6} \text{ См/м} \end{aligned}$$

Здесь концентрации представлены в моль/м<sup>3</sup>, а молярная электропроводимость – в См·м<sup>2</sup>/моль (1 балл).

2. При титровании к ионам  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$  мы добавляем ионы  $\text{Me}^+$  и  $\text{OH}^-$ , причем ионы  $\text{OH}^-$  с ионами  $\text{H}^+$  образуют  $\text{H}_2\text{O}$ , диссоциацией которой мы пренебрегаем. Таким образом, имеем до точки эквивалентности:  $\text{Me}^+$ ,  $\text{A}^-$ ,  $\text{H}^+$ ; в точке эквивалентности:  $\text{Me}^+$ ,  $\text{A}^-$ ; после точки эквивалентности:  $\text{Me}^+$ ,  $\text{A}^-$ ,  $\text{OH}^-$  (по 0.5 балла, всего 1.5 балла).

3. Природа ионов, определяющих электропроводность, меняется после точки эквивалентности. Поэтому пересечение двух прямых соответствует точке эквивалентности ( $V_{\text{eq}} = 2.75 \text{ мл}$ ). Из графика определяем, что значение электропроводности в точке эквивалентности равно 0.30 См/м. Эта электропроводность связана с присутствием двух ионов:  $\text{Me}^+$  и  $\text{A}^-$ . Таким образом:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum \lambda_i \cdot c_i = \lambda_{\text{M}^+} \cdot c_{\text{M}^+} + \lambda_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{A}^-} = (\lambda_{\text{M}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \cdot \frac{c_{\text{MOH}} \cdot V_{\text{ЭКВ}}}{V_{\text{HA}} + V_{\text{ЭКВ}}} \Rightarrow \\ \lambda_{\text{M}^+} + \lambda_{\text{A}^-} &= \frac{\sigma}{c_{\text{MOH}} \cdot V_{\text{ЭКВ}}} \cdot (V_{\text{HA}} + V_{\text{ЭКВ}}) = \frac{0.300}{0.500 \cdot 10^3 \cdot 2.75 \cdot 10^{-6}} \cdot 52.75 \cdot 10^{-6} = \\ &= 11.51 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \end{aligned}$$

Сравнивая сумму молярных электропроводностей с возможными комбинациями пар ионов, находим, что подходят две пары ионов: либо ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ), для которой  $\Sigma\lambda = 11.53$ , либо ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), для которой  $\Sigma\lambda = 11.49$ .

В начальной точке присутствует только ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$ . Мы можем рассчитать сумму молярных электропроводностей  $\text{H}^+$  и  $\text{A}^-$ :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum \lambda_i \cdot c_i = \lambda_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-} \cdot c_{\text{A}^-} = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-}) \cdot c_{\text{HA}} \Rightarrow \\ \lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{A}^-} &= \frac{\sigma}{c_{\text{HA}}} = \frac{\sigma}{c_{\text{MOH}} \cdot V} \cdot V_{\text{HA}} = \frac{1.175}{0.500 \cdot 10^3 \cdot 2.75 \cdot 10^{-6}} \cdot (50 \cdot 10^{-6}) = 42.73 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \\ \Rightarrow \lambda_{\text{A}^-} &= 42.73 - 35.03 = 7.70 \text{ См} \cdot \text{м}^2 / \text{моль} \end{aligned}$$

Получили значение, очень близкое к таковому для хлорид иона ( $\lambda = 7.63$ ) и бромид иона ( $\lambda = 7.80$ ). Как мы уже показали, бромид ион не подходит. В таком случае, кислота –  $\text{HCl}$ , а щелочь  $\text{LiOH}$  (по 2 балла за вещество, всего 4 балла).

4. После точки эквивалентности электропроводность раствора зависит от следующих ионов:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{OH}^-$ :

$$\begin{aligned} \sigma &= \sum \lambda_i \cdot c_i = \lambda_{\text{Li}^+} \cdot c_{\text{Li}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot c_{\text{Cl}^-} + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot c_{\text{OH}^-} = \\ &= \lambda_{\text{Li}^+} \cdot \frac{c_{\text{LiOH}} \cdot V}{V_{\text{HA}} + V} + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot \frac{c_{\text{HA}} \cdot V_{\text{HA}}}{V_{\text{HA}} + V} + \lambda_{\text{OH}^-} \cdot \frac{c_{\text{LiOH}} \cdot (V - V_{\text{ЭКВ}})}{V_{\text{HA}} + V} = \\ &= 3.86 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0.500 \cdot 10^3 \cdot 6 \cdot 10^{-6}}{(50 + 6) \cdot 10^{-6}} + 7.63 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0.0275 \cdot 10^3 \cdot 50 \cdot 10^{-6}}{(50 + 6) \cdot 10^{-6}} + \\ &\quad + 19.98 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{0.500 \cdot 10^3 \cdot (6 - 2.75) \cdot 10^{-6}}{(50 + 6) \cdot 10^{-6}} = 0.974 \text{ См/м} \end{aligned}$$

Концентрации даны в моль/м<sup>3</sup>, объемы в м<sup>3</sup> и молярная электропроводность в См·м<sup>2</sup>/моль (2.5 балла).

5. Вместо построения графика зависимости электропроводности от объема титранта рассчитаем изменение электропроводности с изменением объема титранта  $\Delta\sigma/\Delta V$ :

$\sigma$	0.600	0.489	0.377	0.267	0.233	0.278	0.324	0.489	0.655	0.985
$\Delta\sigma/\Delta V$	0.111	0.112	0.110	0.034	-0.045	-0.046	-0.165	-0.166	-0.165	-0.164
V, мл	0	1	2	3	4	5	6	7	8	<b>10</b>

Видим, что кривая титрования состоит из трех линейных участков. Первый участок заканчивается между 3 и 4 мл. (Если бы точка эквивалентности соответствовала ровно 3 или 4 мл, то не было бы промежуточного значения  $\Delta\sigma/\Delta V = -0.034$ .) Вторым участком заканчивается и третий начинается с 6.0 мл.

На первом участке титруется сильная кислота, в это время диссоциацией слабой кислоты можно пренебречь. Вторым участком относится к титрованию слабой кислоты, которая отитровывается при  $V = 6.0$  мл. Далее фиксируется добавление избытка щелочи. Так как есть всего две точки перегиба, одна будет отвечать точке эквивалентности для сильной кислоты, а вторая – для слабой. Таким образом, у слабой кислоты титруется один протон (1 балл).

Заметим, что одно из преимуществ кондуктометрического титрования над другими титриметрическими методами состоит в том, что концентрации сильной и слабой кислот в смеси могут быть определены с помощью единственного титрования. Кроме того, этот метод позволяет титровать очень слабые кислоты.

6. Рассчитаем концентрации кислот. Первая точка эквивалентности находится между 3 и 4 мл. Чтобы найти точное значение этой точки, найдем уравнения двух прямых, пересечение которых нам даст искомый объем. Первая прямая  $y = kx + b$ , где  $k = \Delta\sigma/\Delta V$ , то есть в среднем  $-0.111$ , а  $y = b$  при  $x = 0$ , то есть по первой точке  $b = 0.600$ . Таким образом,  $y = -0.111x + 0.600$ . Уравнение второй кривой можно найти по значениям при  $V = 4$  мл и  $5$  мл:  $k = 0.0455$  и  $0.233 = 0.0455 \cdot 4 + b \Rightarrow b = 0.051$ . Таким образом, уравнение второй прямой:  $y = 0.0455x + 0.051$ . Приравняв по  $y$  уравнения двух прямых, найдем  $x$ , отвечающий первой точке эквивалентности:

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

$-0.111x + 0.600 = 0.0455x + 0.051$ , откуда  $x = 3.50$  мл (1 балл).

Итак, на титрование сильной кислоты израсходовали  $V_1 = 3.5$  мл щелочи, тогда на титрования слабой кислоты потребовалось  $V_2 = 6.0 - 3.5 = 2.5$  мл щелочи (1 балл). Можем рассчитать концентрации кислот:

$$c_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{раствор}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_1 \Rightarrow$$

$$c_{\text{HCl}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot V_1}{V_{\text{раствор}}} = \frac{0.600 \cdot 3.5}{100} = 0.014 \text{ М}$$

$$c_{\text{H}_3\text{B}} \cdot V_{\text{раствор}} = c_{\text{KOH}} \cdot V_2 \Rightarrow$$

$$c_{\text{H}_3\text{B}} = \frac{c_{\text{KOH}} \cdot V_2}{V_{\text{раствор}}} = \frac{0.600 \cdot 2.5}{100} = 0.010 \text{ М}$$

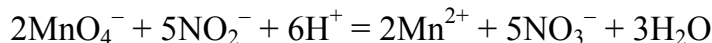
Поскольку исходный раствор был разбавлен в 5 раз, начальные концентрации HCl и органической кислоты в 5 раз выше: 0.070 и 0.050 М, соответственно (по 1 баллу за концентрацию, всего 4 балла за п. б).

## Задача 2 (авторы А.С. Дубенский, М.К. Беклемишев)

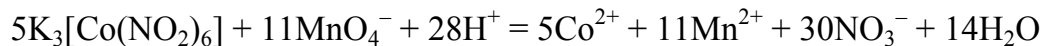
1. а) Образование осадка гексанитристокобальтата калия (1 балл):



б) Взаимодействие перманганата с нитритом в кислой среде (1 балл):



в) Взаимодействие перманганата с гексанитристокобальтатом (2 балла):



2. Расчет количества кобальта по результату титрования:

$n_{\text{Co}} = 5/11 \times c(\text{MnO}_4^-) \times V(\text{MnO}_4^-) = 5/11 \times 0.0500 \times 13.75 / 1000 = 3.125 \cdot 10^{-4}$  моль в аликвоте 10.00 мл. В колбе (100 мл) количество будет в 10 раз больше. Тогда концентрация кобальта в исходном растворе:

$$c(\text{Co(II)}) = 3.125 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \times 10 / 0.1 \text{ л} = 0.03125 \text{ М (2 балла)}.$$

3. Все ответы правильные (а, б, в, г, д) (по 0.4 балла за правильный ответ, всего 2 балла).

4. Расчет растворимости соли:

а) концентрация введенной соли калия:

$$c(\text{K}^+) = 5.0 \text{ мл} \times 0.20 \text{ М} / (100 + 2 + 5) \text{ мл} = 9.35 \cdot 10^{-3} \text{ М (0.5 балла)};$$

б) концентрация комплексных ионов из произведения растворимости:

$$[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = K_S / [\text{K}^+]^3 = 4.3 \cdot 10^{-10} / (9.35 \cdot 10^{-3})^3 = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ М (1 балл)};$$

в) растворимость в г/л (0.5 балла, всего 2 балла):

$$S = [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \times M(\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]) = 5.3 \cdot 10^{-4} \text{ М} \times 374 \text{ г/моль} = 0.20 \text{ г/л}.$$

5. Кобальт образует осадок комплексной соли, частично растворимый в маточном растворе, т.е. в конечный раствор для титрования перейдет не весь кобальт(III). Этим и будет определяться погрешность титрования. По результатам титрования найдено  $3.125 \cdot 10^{-2}$  М кобальта. Используя ранее рассчитанное значение растворимости  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ , равное  $5.3 \cdot 10^{-4}$  М, найдем отношение количеств кобальта в маточном и в исходном растворе:

$$\Delta = (S \times V_{\text{конечн}}) / (c_{\text{Co}} \times V_{\text{начальн}}) = (5.3 \cdot 10^{-4} \text{ М} \times 107 \text{ мл}) / (3.125 \cdot 10^{-2} \text{ М} \times 100 \text{ мл}) \times 100\% = 1.8\% \text{ (1 балл)}.$$

Таким образом, погрешность составит 1.7% от найденной концентрации.

6. Растворимость осадка в промывочной жидкости (0.01М соль калия) равна:

$$S = [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} = K_S / [\text{K}^+]^3 = 4.3 \cdot 10^{-10} / (0.01)^3 = 4.3 \cdot 10^{-4} \text{ М},$$

а количество осадка, уносимого объемом промывочного раствора  $V_y$  (л), будет равно  $V_y \cdot S$  (моль); этой же величине будет пропорциональна и погрешность титрования. Эта погрешность отрицательная (занижение результата) (1 балл).

Захват маточного раствора составит  $\frac{1}{2}m$  мл (принимая плотность равной единице и считая массу в граммах), или  $0.0005m$  л. В маточном растворе содержалось (см. п. 1) 0.2М нитрита, однако израсходовалось на образование осадка кобальтинитрита калия  $6 \times 0.03125 = 0.1875\text{М}$ , т.е. осталось 0.0125М.

Таким образом, осадком массы  $m$  будет захвачено  $0.0005m \times 0.0125 = 6.25 \cdot 10^{-6} \cdot m$  моль нитрита. Если каждый миллилитр промывочного раствора удаляет 1% объема захваченного маточного раствора, то количество остающегося нитрита составит  $6.25 \cdot 10^{-6} \cdot m \cdot (1 - 0.01 \cdot V_y \cdot 1000)$  моль. Эта погрешность положительная (завышение результата) (1 балл), причем уменьшающаяся с увеличением объема  $V_y$ , поэтому в какой-то момент она станет равной нулю (когда весь нитрит вымоется из осадка). Массу осадка найдем из концентрации кобальта:  $m = c_{\text{Co}} \times V \times M(\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]) \times 1.017 = 0.03125 \text{ М} \times 0.1 \text{ л} \times 374 \text{ г/моль} \times 1.017 = 1.19 \text{ г}$ .

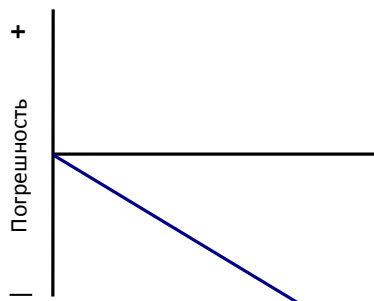
Минимальная возможная погрешность – нулевая; таковой она может стать в случае, когда положительная и отрицательная составляющие скомпенсируются,

$$\text{т.е.} \quad V_y \cdot 4.3 \cdot 10^{-4} = 6.25 \cdot 10^{-6} \cdot 1.19 \cdot (1 - 0.01 \cdot V_y \cdot 1000).$$

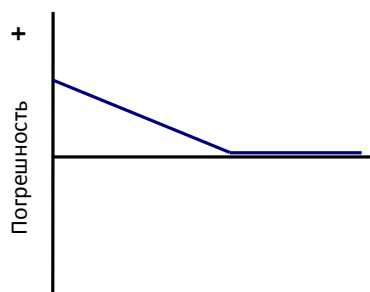
Из этого уравнения получаем  $V_y = 0.0147$  л (15 мл) (0.5 балла, всего 2.5 балла).

Вид зависимостей погрешности титрования от объема использованного промывочного раствора (по 0.5 балла, всего 1.5 балла):

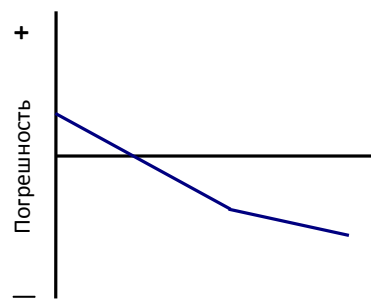
Погрешность, вызванная растворимостью осадка



Погрешность, вызванная захватом нитрит-иона из маточного раствора



Суммарная погрешность



### Задача 3 (автор В.Н. Никитина)

1. Найдем концентрацию свинца, учитывая, что высота волны пропорциональна концентрации:

$$c_x = \frac{c_2 \times V_2 \times h_1}{h_2 \times (V_2 + V_1) - h_1 \times V_1} = \frac{3 \text{ мг/л} \times 4.5 \text{ мл} \times 5 \text{ мм}}{8.1 \text{ мм} \times 14.5 - 5 \text{ мм} \times 10 \text{ мл}} = 0.001 \text{ г/л (1 балл)}.$$

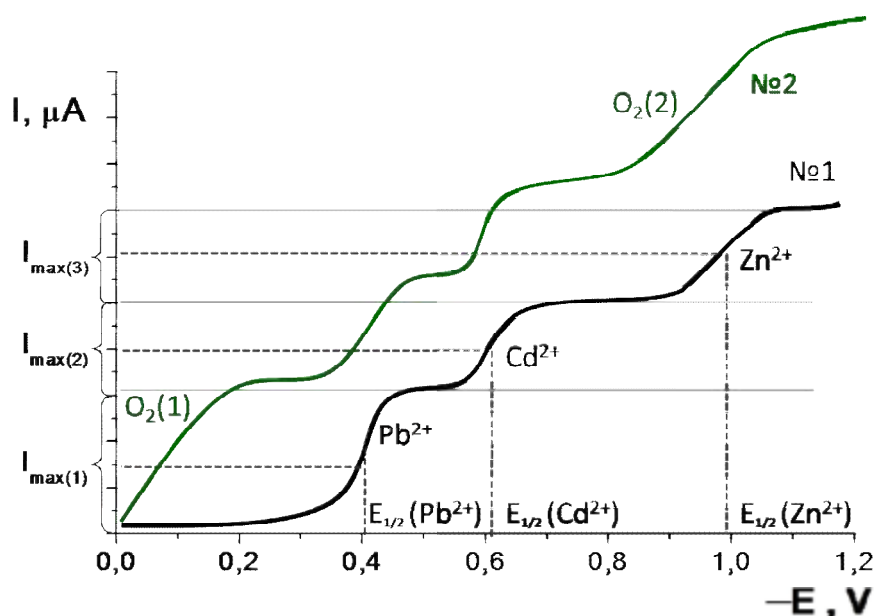
Отсюда масса навески  $m_x = 0.001 \times 100 = 0.10 \text{ мг}$  (1 балл).

2. Концентрация  $\text{Pb}^{2+}$  в насыщенном растворе:

$$c = 5.0 \times 43.2 / 13.6 = 15.9 \text{ мМ (1 балл)}.$$

$$K_S (\text{PbCl}_2) = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{Cl}^-]^2 = 15.9 / 1000 \times (2 \times 15.9 / 1000)^2 = 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ (1 балл)}.$$

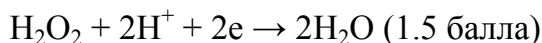
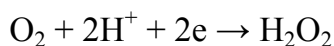
3. а) Искомые кривые приведены на рисунке:



(по 1 баллу за кривую)

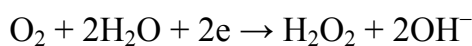
50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

б) Как видно из приведенной в условии таблицы, восстановлению молекулярного кислорода соответствуют две полярографические волны (при  $-0.1$  и  $-0.9$  В). Это позволяет предположить, что восстановление  $O_2$  протекает ступенчато: вероятно, на первой стадии образуется пероксид ( $H_2O_2$ ), который на второй стадии восстанавливается до воды. В кислой среде полуреакции будут выглядеть следующим образом (а):



В случае записи суммарного уравнения  $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$  начисляется 1 балл.

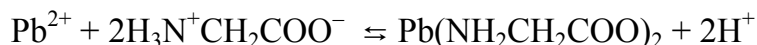
В щелочной среде (б):



Если записано суммарное уравнение  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ , начисляется 1 балл.



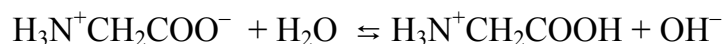
или



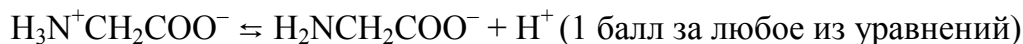
(допустимы реакции с анионом и с цвиттер-ионом).

$$\beta_2 = \frac{[Pb(NH_2CH_2COO)_2]}{[Pb^{2+}][NH_2CH_2COO^-]^2} \text{ (0.5 балла);}$$

Конкурирующие реакции: в среде, близкой к нейтральной, глицин присутствует в виде цвиттер-иона  $H_3N^+CH_2COO^-$ ; протонирование такого иона делает его менее реакционноспособным по отношению к катионам металлов:



Кроме того, цвиттер-ион будет диссоциировать как кислота:



Катион свинца может гидролизываться:



б) Выразив  $[Pb^{2+}]$  из выражения для константы устойчивости, имеем:

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

$$E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) + 0.059/2 \cdot \lg[\text{Pb}^{2+}] = E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) + 0.059/2 \cdot \lg\left(\frac{[\text{Pb}(\text{gly})_2]}{\beta_2 \times [\text{gly}]^2}\right).$$

С другой стороны, согласно уравнению, приведенному в условии (п. 4),

$$E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) + 0.059/2 \cdot \lg[\text{Pb}^{2+}] = E_{1/2}(\text{Pb}(\text{gly})_2) + 0.059/2 \cdot \lg[\text{Pb}(\text{gly})_2].$$

Приравнивая правые части этих выражений, получим:

$$E_{1/2}(\text{Pb}(\text{gly})_2) = E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) - 0.059/2 \cdot \lg\beta_2 - 0.059 \lg[\text{gly}] \text{ (2 балла), или}$$

$$E_{1/2}(\text{Pb}(\text{gly})_2) = -0.41 - 0.0295 \cdot \lg(3.2 \cdot 10^7) - 0.059 \cdot \lg 0.5 = -0.61 \text{В (0.5 балла).}$$

Таким образом, комплекс восстанавливается при более отрицательных потенциалах, то есть труднее, чем аква-ион ( $E_{1/2}(\text{Pb}^{2+}) = -0.41 \text{В}$ , см. п. 3 условия) (0.5 балла).

## РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

1. Реакция присоединения  $\text{MeO}_n + \text{NaO}_n = \text{NaMeO}_{2n}$  (0.5 балла), тогда

$$\frac{4.098}{23 + A_{\text{Me}} + 32n} = \frac{3.273}{A_{\text{Me}} + 16n}; \quad A_{\text{Me}} = \frac{23 + 11.96n}{0.2521} \quad (0.5 \text{ балла}) \text{ при } n = 2; \quad \text{Me} - \text{Re} \quad (0.5 \text{ балла}),$$

**B** –  $\text{NaReO}_4$  (0.5 балла, всего 2 балла).

2. В **C** два типа лигандов: один –  $\text{Me}_2\text{PhP}$ , а второй  $\text{Cl}^-$  т.к. комплекс электронейтрален.

Соотношение  $\nu(\text{Re}):\nu(\text{Me}_2\text{PhP}) = \frac{4.098}{218.2} : \frac{6.210}{138} = 1:3$ , если  $\text{Re}(3+)$ , то и  $\nu(\text{Cl}^-) = 3$ .

**C** –  $[\text{ReCl}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$  (1 балл), его масса  $m = \frac{4.098 \cdot 0.8 \cdot 706.6}{218.2} = 8.479$  (г) (0.5 балла).

Для **D**:  $\nu(\text{D}) = \frac{8.479 \cdot 0.5}{706.6} = 0.006$  (моль);  $M_{\text{D}} = \frac{4.408}{0.006} = 734.7$  (г/моль);  $M_{\text{D}} - M_{\text{E}} = 734.7 - 706.6$

= 28.1 (г/моль), что соответствует 1 моль  $\text{CO}$ . **D** –  $[\text{ReCl}_3\text{CO}(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$  (1 балл).

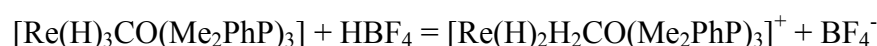
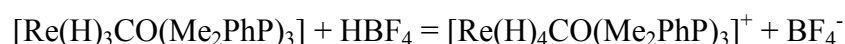
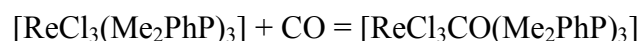
Для **E**  $\nu(\text{Re}):\nu(\text{P}):\nu(\text{O}) = \frac{29.5}{186.2} : \frac{14.73}{31} : \frac{2.53}{16} = 1:3:1$ . Значит в **E** осталось  $\text{ReCO}(\text{Me}_2\text{PhP})_3$ ,

а  $3\text{Cl}^-$  заместились на  $3\text{L}^-$ .  $w_{3\text{L}} = 100 - 29.5 - \frac{14.73 \cdot 138}{31} - \frac{2.53 \cdot 28}{16} = 0.50\%$ . При таком низком

значении у одноядерного комплекса  $\text{L}^-$  может быть только  $\text{H}^-$ . **E** –  $[\text{Re}(\text{H})_3\text{CO}(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$  (1 балл, всего 3.5 балла).

3. В растворе образуются  $\text{G}^+$ ,  $\text{J}^+$  и  $\text{BF}_4^-$  (электропроводность как в растворе  $\text{Li}^+$ ,  $\text{AlH}_4^-$ ). В составе **J** четыре лиганда  $\text{H}^-$  (одна линия  $1832 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре), а в составе **G** есть  $2\text{H}^-$  (полоса  $1838 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{H}_2$  (полоса  $2692 \text{ см}^{-1}$ , которая смещена за счет координации с  $\text{Re}(+3)$  по сравнению с  $4159 \text{ см}^{-1}$  у газообразного  $\text{H}_2$ ). **G** –  $[\text{Re}(\text{H})_2\text{H}_2\text{CO}(\text{Me}_2\text{PhP})_3]^+$  (1 балл), **J** –  $[\text{Re}(\text{H})_4\text{CO}(\text{Me}_2\text{PhP})_3]^+$  (1 балл, всего 2 балла).

4.  $\text{NaReO}_4 + 3\text{Me}_2\text{PhP} + 8\text{HCl} = [\text{ReCl}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_3] + 2\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$



(по 0.5 балла за реакцию, всего 2.5 балла).

5.  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -4600 + 208 \cdot 10 = -2520$  (Дж/моль) (1 балл)

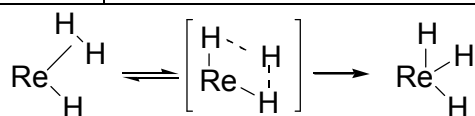
$$\Delta G^0 = -RT \ln K; \quad -2520 = -8.314 \cdot 208 \ln K \quad K = 4.294 \quad (1 \text{ балл})$$

$$K = \chi_{\text{J}}/\chi_{\text{G}} = (1 - \chi_{\text{G}})/\chi_{\text{G}} = 4.294 \quad \chi_{\text{G}} = 0.8111 \quad (81.11\%) \quad (0.5 \text{ балла}) \quad \chi_{\text{J}} = 18.89\%.$$

(всего 2.5 балла)

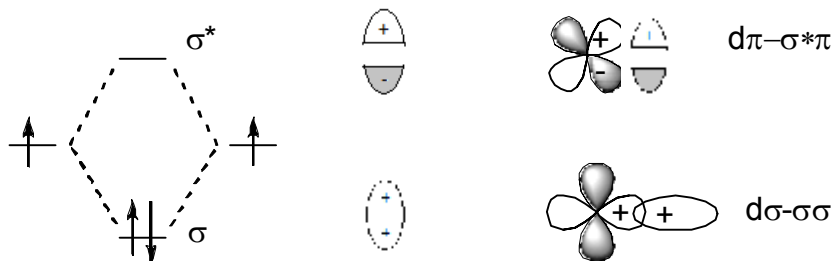


6. (1 балл)



Трехцентровая связь H---H---H, с длиной связи  $l = 0.138$  нм, что между расстоянием двух H в гидриде (0.160 нм) и связью H–H в H<sub>2</sub> (0.084 нм).

7.



(По 0.5 балла, всего 1.5 балла).

## Задача 2 (автор Д.В. Кандаскалов)

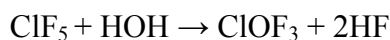
1. Начнем решать задачу с вещества **A**. Определим формулу исходного бинарного вещества **A** исходя из массового состава.

$$M(A) = \frac{n \cdot A_r(F) \cdot 100\%}{\omega_F} = \frac{n \cdot 19 \cdot 100\%}{34.86} = 54.5n$$

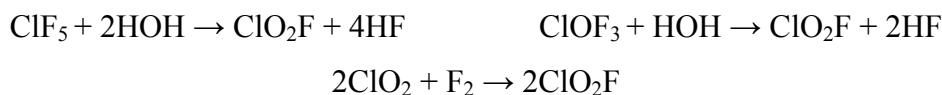
Учитывая, что на фтор приходится  $19n$  г/моль, то на второй элемент остается молекулярная масса  $35.5n$  г/моль, что соответствует хлору (при  $n=1$ ). Из этого следует, что **A** – ClF (0.55 балла). Вещество **B** может быть либо ClF<sub>3</sub>, либо ClF<sub>5</sub> (образование ClF<sub>7</sub> стерически затруднено). Чтобы определить формулу **B** сначала определим молекулярную формулу **Y**<sub>1</sub>:

$$M(Y_1) = \frac{n \cdot A_r(F) \cdot 100\%}{\omega_F} = \frac{n \cdot 19 \cdot 100\%}{52.53} = 36.17n$$

Исходя из того, что полученное значение молекулярной массы не целое и не полуцелое, количество  $n$  должно быть кратным трем. Если  $n=3$ ,  $M(Y_1)=108.5$  г/моль. Из этого следует, что молекула содержит 3 атома фтора, нечетное количество атомов хлора (в этом случае только 1 атом) и остаток 16 г/моль соответствует одному атому кислорода. Тогда **Y**<sub>1</sub> – ClOF<sub>3</sub> (1 балл). Центральный атом этой молекулы хлор, С.О.(Cl) +5, значит **B** – ClF<sub>5</sub>:



Гидролиз **Y**<sub>1</sub> дает вещество **Y**<sub>2</sub>, которое должно содержать фтор (исходя из реакции **D**→**Y**<sub>2</sub>) и при этом должно быть продуктом дальнейшего гидролиза ClOF<sub>3</sub>. Единственный вариант – ClO<sub>2</sub>F, соответственно, **D** – ClO<sub>2</sub> (С.О.(Cl) +4):



Таким образом, вещества **C**, **E** являются также оксидами хлора.

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

Мы можем определить молекулярную формулу **X**, так как в условии сказано, что оно диспропорционирует на эквимольные количества  $\text{ClO}_2\text{F}$  и  $\text{ClF}$ . Таким образом молекулярная формула **X** –  $\text{ClOF}$  так как реакция:

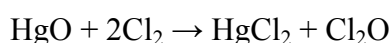


Степень окисления  $\text{Cl}$  в **X** +3.

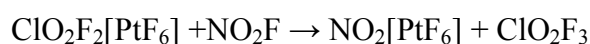
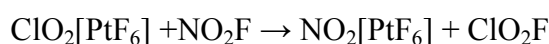
Вещество **E** – это оксид хлора в степени окисления большей, чем +4. Учитывая, что степень окисления не может быть +5, остается 2 варианта +6 и +7.

Также мы знаем, что **F** - это простое вещество, тогда это однозначно хлор. Вещество **C** должно содержать хлор в степени окисления той же, что и в **A** т.е. +1. **C** -  $\text{Cl}_2\text{O}$ .

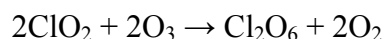
Сама реакция получения **C**:



Изучим теперь последнюю часть схемы – окисление **Y<sub>2</sub>** фторидом платины. Молекулярная формула **G** исходя из реакции обмена катионов и анионов:  $\text{ClO}_2[\text{PtF}_6]$ , тогда исходя из эквимольности катион в **H** должен содержать два атома фтора:  $\text{ClO}_2\text{F}_2[\text{PtF}_6]$ . Из этого следует, что **Z** –  $\text{ClO}_2\text{F}_3$ :

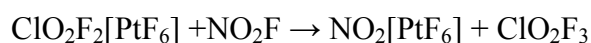
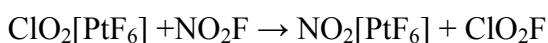
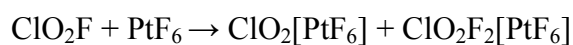
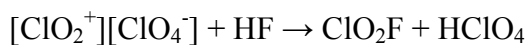
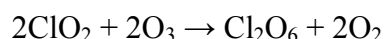
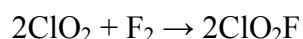
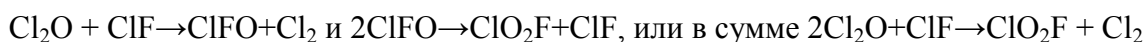
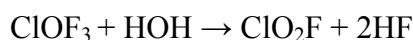
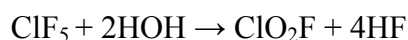
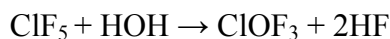
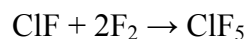


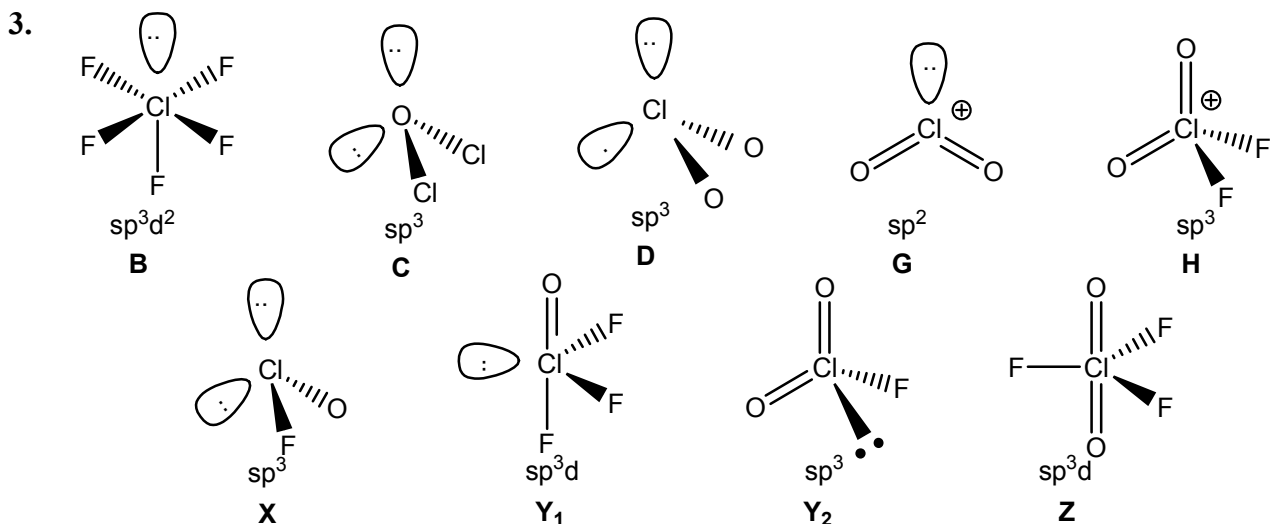
Теперь зная, что **Z** – содержит атом хлора в степени окисления +7, мы можем однозначно заключить, что хлор в **E** имеет степень окисления +6 и это  $\text{ClO}_3$ , точнее  $\text{Cl}_2\text{O}_6 = [\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$ :



Таким образом: **A** –  $\text{ClF}$ , **B** –  $\text{ClF}_5$ , **C** -  $\text{Cl}_2\text{O}$ , **D** –  $\text{ClO}_2$ , **E** -  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ , **F** -  $\text{Cl}_2$ , **G** -  $\text{ClO}_2[\text{PtF}_6]$ , **H** -  $\text{ClO}_2\text{F}_2[\text{PtF}_6]$ , **X** –  $\text{Cl}_2\text{O}_2\text{F}_2$ , **Y<sub>1</sub>** –  $\text{ClOF}_3$ , **Y<sub>2</sub>** –  $\text{ClO}_2\text{F}$ , **Z** -  $\text{ClO}_2\text{F}_3$  (за каждое вещество **A** – **Z** по 0.35 балла, всего 5.75 баллов)

2. (за каждую реакцию по 0.5 балла, всего 6 баллов)

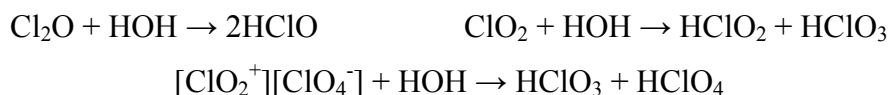




(за каждую структуру 0.25 балла, всего 2.25 балла)

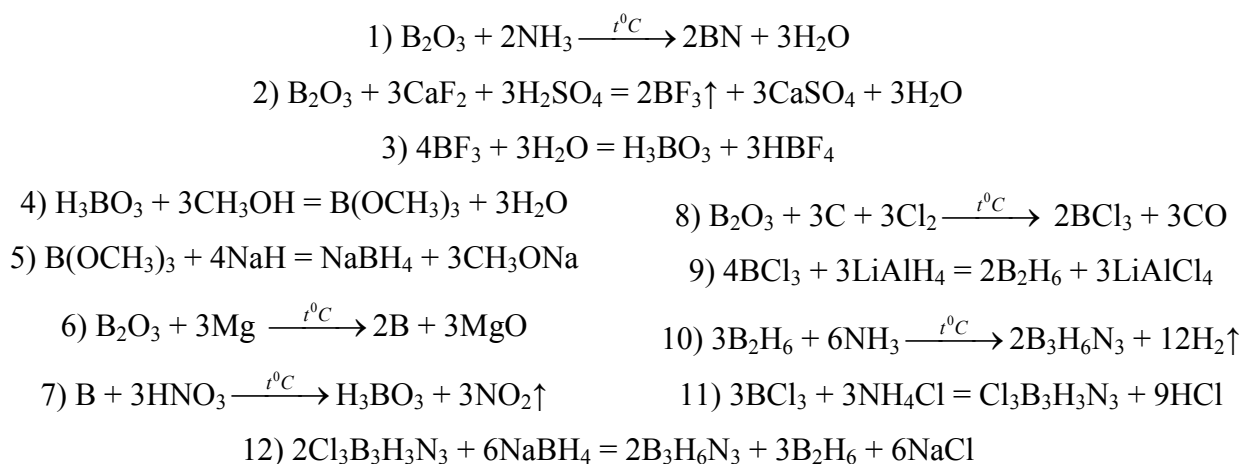
4. Проводимость соединения **E** связана с тем, что оно имеет ионную структуру  $[\text{ClO}_2^+][\text{ClO}_4^-]$  (0.25 балла)

5. (за каждую реакцию по 0.25 балла, всего 0.75 баллов)



### Задача 3 (автор Д.Г. Гулевич)

1. Так как по условию известно, что **E** бинарное вещество, образующееся при реакции  $\text{A}_2\text{O}_3$  с аммиаком перепишем его в виде  $\text{AN}$ . Элемент **A** определим из данных об изоэлектронности  $(\text{AN})_3$  и  $\text{C}_6$ .  $n_e(\text{A}) = [6 \cdot 6e(\text{C}) - 3 \cdot 7e(\text{N})] / 3 = 5e$ . Значит **A** – это бор, **E** –  $\text{BN}$ . (1 балл). Уравнения химических реакций:



**M** – боразол  $\text{B}_3\text{H}_6\text{N}_3$ . (0.25 балла за **M**, уравнения реакций по 0.5 балла, всего 7.25 балла).

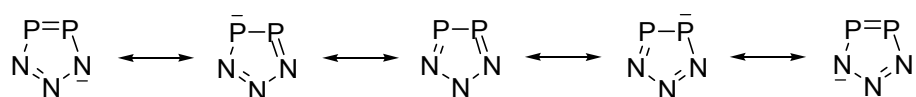
2. В месте контакта алмазного шлифовального круга со сталью (сплава железа с углеродом и легирующими добавками) температуры могут достигать величин, достаточных для протекания реакции  $\text{C} + 3\text{Fe} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{C}$ . Это обуславливает постепенный износ алмазных шлифовальных кругов. (0.25 балла)

3. Образование оксида и водяных паров при разложении соли указывает на содержание в её составе кислорода. Обозначим **B** через  $(\text{NH}_4)_n\text{R}_m\text{O}_k$  и запишем реакцию разложения в общем виде:  $a(\text{NH}_4)_n\text{R}_m\text{O}_k \xrightarrow{t^\circ\text{C}} b\text{NH}_3\uparrow + c\text{H}_2\text{O}\uparrow + d\text{CO}_3$ . Вычислим количества выделившегося аммиака ( $v_1$ ) и водяного пара ( $v_2$ ):  $v_1 = \frac{p \cdot V_1}{R \cdot T} = \frac{101325 \cdot 178.1 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 363} = 5.98 \cdot 10^{-3} \approx 6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ ,  $v_2 = v_1 / 2 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ . Из соотношения количеств образовавшихся веществ и исходной соли находим стехиометрические коэффициенты реакции:  $a = 1$ ,  $b = 6$ ,  $c = 3$ . Зная содержание кислорода по массе в оксиде **O**, определим его молярную массу, металл **C**, коэффициент  $d$  и брутто-формулу соли **B**.  $M = (3 \cdot 16) / \omega(\text{O}) = 144 \text{ г/моль}$ .  $M(\text{C}) = 0.667 \cdot 144 = 96 \text{ г/моль}$ . **C** – молибден.  $\nu(\text{MoO}_3) = 1.008 / 144 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$ .  $d = 7$ . Теперь, зная стехиометрию реакции определяем брутто-формулу соли.  $k = c + 3d = 3 + 7 \cdot 3 = 24$ ;  $n = b = 6$ ;  $m = d = 7$ ; следовательно, **B** –  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ .

$\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{MoS}_2 + \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Неорганический графен **N** –  $\text{MoS}_2$ . При проведении реакции без тока водорода образуется нежелательный продукт – сера. В присутствии водорода протекает реакция  $\text{H}_2 + \text{S} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{S}$  и образуется дополнительное количество сероводорода. (определение **B** 1.9 балла, **C** 1 балла, **N** 0.5 балла, побочный продукт и реакция его образования по 0.25 балла, всего 2.9 баллов).

4. а) по количеству сигналов в спектре  $^{15}\text{N}$  ЯМР определяем  $y=3$ .  $x$  определяем из величины молекулярной массы:  $A_r(\text{P}) \cdot x + A_r(\text{N}) \cdot 3 = 104$ . Решая уравнение, получаем  $x=2$ . Брутто-формула неорганического аналога циклопентадиенил аниона  $\text{P}_2\text{N}_3^-$  (1 балл)

б) резонансные структуры  $\text{P}_2\text{N}_3^-$  ( всего 0.75 баллов)



в) циклопентадиенил анион содержит 6π электронов, соответственно, можно предложить следующие изоэлектронные ему ионы и молекулы:  $\text{SN}_2\text{P}_2$ ,  $\text{S}_2\text{NP}_2^+$ ,  $\text{N}_2\text{P}_3^-$  (по 0.5 баллов за формулу, всего 3.25 балла).

5. а) по правилу Хюккеля ароматичными являются моноциклические плоские углеводороды с системой сопряженных двойных связей, содержащие  $4n+2$  π-электронов, где  $n$  – целое число (0.15 балла);

б)  $\text{V}_3\text{H}_6\text{N}_3$  (**M**) содержит 6 π-электронов, как и бензол. Циклопентадиенил анион и изоэлектронный ему  $\text{P}_2\text{N}_3^-$  также содержат 6 π-электронов. (определение числа π-электронов по 0.10 балла, всего 0.35 баллов.)

## РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (авторы Е.Н. Швед, Г.М. Розанцев)

1. У Н есть один протон, поэтому для  $o\text{-H}_2$   $I = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$  ( $\uparrow\uparrow$ ), для  $p\text{-H}_2$   $I = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$  ( $\uparrow\downarrow$ ) (1 балл).

2.  $\Delta G^\circ = -RT \ln K$  и  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ , поэтому  $\ln K = \Delta S^\circ/R - \Delta H^\circ/RT$ . Если  $\Delta S^\circ/R = A$  и  $\Delta H^\circ/R = B$ , то получаем  $\ln K = A - B/T$  (1.5 балла). Для реакции  $o\text{-H}_2 = p\text{-H}_2$   $\ln K = \ln(\chi_o/\chi_p) = \ln[\chi_o/(1 - \chi_o)] = A - B/T$  можно решать попарно уравнения

а)  $\ln(0.03/0.97) = A + B/30$ , б)  $\ln(0.342/0.658) = A + B/60$ , в)  $\ln(0.614/0.386) = A + B/100$

Из а) и б)  $A = 2.17$ ,  $B = -169.3$ . Из б) и в)  $A = 2.14$ ,  $B = -167.5$ . Из а) и в)  $A = 2.15$ ,  $B = -168.5$ .

$A_{\text{ср}} = 2.15$  (0.5 балла),  $B_{\text{ср}} = -168.5$  (0.5 балла).

$\chi_p = 1 - K/(1 + K) = 1/(1 + K)$ :  $\chi_p = 99.8$  (20 К) и 88.7 (40 К) (1 балл).

$K = 1 - (1 - \chi_p)/\chi_p$ :  $K = 3.09 \cdot 10^{-2}$  (30 К), 0.520 (60 К) и 1.59 (100 К) (1.5 балла, всего 5 баллов).

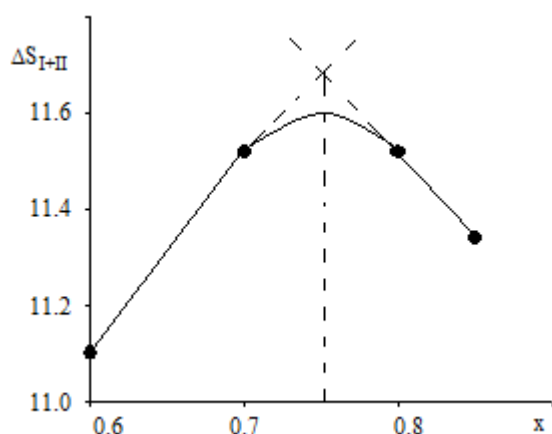
3.  $\Delta H^\circ = B \cdot R = -168.4 \cdot 8.314 = -1400$  Дж/моль,  $\Delta S^\circ = A \cdot R = 2.15 \cdot 8.314 = 17.9$  Дж/моль·К (1 балл).

4.  $d \ln K / dT = \Delta H^\circ / RT^2$ ,  $K \neq f(T)$  только если  $\Delta H^\circ = 0$  (1 балл).

5.  $\Delta S_{\text{I+II}} = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} = 9.2 \cdot x - 8.314 \cdot [x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]$  (0.5 балла)

x	0.6	0.7	0.8	0.85
$\Delta S_{\text{I+II}}$	11.10	11.52	11.52	11.34

(0.5 балла за график)



Из графика  $\Delta S_{\text{I+II}} = \max$  при  $x \approx 0.75$ . Более точно значение  $x$  можно найти из уравнения  $d(\Delta S_{\text{I+II}})/dx = 0$ . Тогда  $9.2 - R \ln[x/(1 - x)] = 0$ ,  $x/(1 - x) = 3.02$  и  $x = 0.75$  (0.5 балла). Так как  $K = x/(1 - x)$ , то  $K_0 = 0.75/(1 - 0.75) = 3$  (0.5 балла), что совпадает со значением в условии (0.5 балла, всего 2.5 балла).

6. Если изменение энтропий в результате реакции и изменения  $T$  одинаковы, то общая энтропия не меняется,  $\Delta S_{\text{I+II}} = -\Delta S_{\text{III}}$ ,  $x = 0.75$ . В этом случае  $9.2 \cdot 0.75 - 8.314 \cdot (0.75 \cdot \ln 0.75 + 0.25 \cdot \ln 0.25) = -20.9 \cdot \ln(T/600)$  и  $T = 345$  К. При  $T \geq 345$  К схема работает (1 балл).

7. У D есть 1 протон и 1 нейтрон, поэтому для  $D_2$   $I = 4 \cdot \frac{1}{2} = 2$  (0.5 балла). Возможные спиновые состояния  $I = 0, 1, 2$  (0.5 балла). Для  $o\text{-D}_2$  — это 0 и 2, для  $p\text{-D}_2$  — это 1. (всего 1 балл).

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

8. Для  $H_2$   $2I + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$ , для  $o\text{-}H_2$  и  $2 \cdot 0 + 1 = 1$  для  $p\text{-}H_2$ . Содержание изомеров:  $\chi_o = 3/(1 + 3) = 0.75$  (75%),  $\chi_p = 0.25$  (25%). Для  $D_2$ :  $2I + 1 = 2 \cdot 2 + 1 = 5$  и  $2I + 1 = 2 \cdot 0 + 1 = 1$ , для  $o\text{-}D_2$ , а  $2 \cdot 1 + 1 = 3$  для  $p\text{-}D_2$ . Тогда  $\chi_o = (5+1)/(5+1+3) = 0.67$  (67%),  $\chi_p = 0.33$  (33%). Стабильными будут  $p\text{-}H_2$  и  $o\text{-}D_2$ . (по 0.5 балла за каждую мольную долю и указание изомеров, всего 2.5 балла).

## Задача 2 (автор Д.Г. Гулевич)

1. Запишем термохимическое уравнение дегидратации:  $AlCl_3 \cdot 6H_2O = AlCl_3 + 6H_2O(g)$  – 344.3 кДж/моль. Из данных о стандартных энтальпиях образования определяем энтальпию образования  $AlCl_3$  для дальнейшего расчета энергии кристаллической решетки.  $\Delta_f H(AlCl_3) = E_I = \Delta_r H - 6\Delta_f H(H_2O) + \Delta_f H(AlCl_3 \cdot 6H_2O) = 344.3 - 6x(-241.8) + (-2624) = -828.9$  кДж/моль (0.5 балла). а) Исходя из закона Гесса, выразим энергию кристаллической решетки:  $E_{кр.}(E_{VII}) = -2E_{VI} - E_V - E_{IV} - E_{III} - E_{II} + E_I = -2x(-349) - 243 - 1064 - 549 - 164 - 828.9 = -2151$  кДж/моль (2.75 балла). б) Состоянию **B** соответствуют частицы  $A^{2+} + 2Cl^-$  (0.25 балла, всего 3.5 балла).

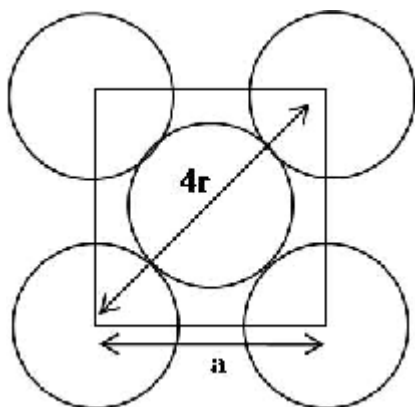
2. а) В кубической гранцентрированной решетке металла **A** одна элементарная ячейка содержит 4 атома, их масса  $m = 4 \cdot A_r(A)/N_A$ . Плотность металла  $\rho_A = m/V = 4 \cdot A_r(A)/(N_A \cdot a^3)$ . Выразим известный радиус атома через длину  $a$  ребра элементарной ячейки:  $a^2 + a^2 = 16r^2$ ,  $r = a\sqrt{2}/4$ . (2 балла) б)  $V = r^3 \times 8^{3/2}$ .

$$A_r(A) = (\rho \times r^3 \times 8^{3/2} \times N_A) / 4 = (2.54 \times 10^6 \times (0.217 \times 10^{-9})^3 \times 8^{3/2} \times 6.02 \times 10^{23}) / 4 = 88.1 \text{ г/моль}$$

Значит, металл **A** – стронций (2 балла, всего 4 балла).

3.  $\mathbf{b} = \Delta_f H_{348}^\circ(Sr^{2+}) + 2\Delta_f H_{348}^\circ(Cl^-)$ ;  $\mathbf{d} = [2C_p(HCl, г) + C_p(Sr, тв)]\Delta T$ ;  $\mathbf{e} = [C_p(H_2, г) + C_p(Cl_2, г) + C_p(A, тв)]\Delta T$  (выражения для **b**, **d**, **e** по 1 баллу, всего 3 балла).

4. Наиболее простым способом  $\Delta_f H_{348}^\circ$  можно выразить как  $-2\mathbf{a} + \mathbf{b} - \mathbf{c}$ .



ГЦК ячейка металла **A**

$$\Delta_f H_{348}^\circ(HCl, г) = \Delta_f H_{298}^\circ(HCl, г) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_f C_p dT$$

Для реакции  $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Cl_2(g) = HCl(g)$   $\Delta_r C_p = -2.175$  Дж/(моль·К). Отсюда  $\Delta_f H_{348}^\circ(HCl, г) = -92300 + (-2.175 \times 50) = -92.41$  кДж/моль (0.5 балла).  $\Delta_f H_{348}^\circ = -2 \times (-92.41) - 2976 - (-2151 + 3 \times 8.314 \times 348 \times 10^{-3}) = -648.86$  кДж/моль.  $\Delta_f H_{298}^\circ$  можно выразить следующим образом:  $\Delta_f H_{298}^\circ = \Delta_f H_{348}^\circ + \mathbf{d} - \mathbf{g}$ . Тогда  $\mathbf{g} = [C_p(SrCl_2, тв) + C_p(H_2, г)]\Delta T = [54.42 + 28.83] \times 50 = 4.163$  кДж/моль.  $\Delta_f H_{298}^\circ = -648.9 + 4.171 - 4.163 = -648.89$  кДж/моль  $\approx \Delta_f H_{348}^\circ$  (1 балл).

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

$\Delta_f H^\circ_{170}$  определяется несколькими способами: 1)  $\Delta_f H^\circ_{170} = \Delta_f H^\circ_{348} + 2a + e + l - o - n - g$ ; 2)  $\Delta_f H^\circ_{170} = \Delta_f H^\circ_{348} + d + k - n - g$ . Чтобы рассчитать  $\Delta_f H^\circ_{170}$  первым способом, необходимо

определить  $\Delta_f H^\circ_{170}(\text{HCl, ж}) = \Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCl, ж}) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_f C_p dT$ . Стандартную энтальпию

образования хлороводорода в жидком состоянии определим из данных пункта 1 задачи:

$\text{SrCO}_3(\text{тв}) + 2\text{HCl}(\text{ж}) = \text{SrCl}_2(\text{ж}) + \text{CO}_2(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) - 69.7 \text{ кДж/моль}$ .  $\Delta_f H^\circ_{298}$  этой реакции равна 69.7 кДж/моль.  $\Delta_f H^\circ_{298}(\text{HCl, ж}) = \frac{1}{2}[\Delta_f H^\circ_{298}(\text{H}_2\text{O, ж}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{CO}_2, \text{г}) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrCl}_2, \text{ж}) - \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrCO}_3, \text{тв}) - \Delta_f H_{298}] = \frac{1}{2}[-285.8 - 393.5 - 805.4 + 1220 - 69.7] = -167.2 \text{ кДж/моль}$  (0.25 балла). Для реакции  $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{ж}) = \text{HCl}(\text{ж})$   $\Delta_f C_p = 104.7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ .  $\Delta_f H^\circ_{170}(\text{HCl, ж}) = -167200 + 104.7 \times (-128) = -180.6 \text{ кДж/моль}$  (0.5 балла). Тогда  $\Delta_f H^\circ_{170} = -648.9 + 2 \times (-92.41) + 4.39 - 92.09 - (-180.6) - (-76.97) - 4.163 = -663.9 \text{ кДж/моль}$ . Проверим второй способ расчета:  $\Delta_f H^\circ_{170} = \Delta_f H^\circ_{348} + d + k - n - g = -648.9 + 4.171 - 92.0 - (-76.97) - 4.163 = -663.9 \text{ кДж/моль}$  (1 балл за один из способов расчета, всего 4.5 балла).

### Задача 3 (автор А.В. Якимов)

1. (1 балл) По определению, выход продукта X – это отношение количества полученного продукта к теоретически возможному. С учётом стехиометрических коэффициентов, последнее равно количеству поданного сырья A. Поэтому:

$$Y(X) = \frac{n(X)}{n(A)} = \frac{n(X)}{n_{\text{прод}}} * \frac{n_{\text{прод}}}{n(A)},$$

где  $Y(X)$  – выход продукта X,  $n(X)$  – количество полученного продукта X,  $n(A)$  – количество поданного сырья, а  $n_{\text{прод}}$  – общее количество продуктов реакции, равное количеству прореагировавшего сырья. Таким образом, учитывая определения конверсии и селективности:

$$Y(X) = S(X) * C,$$

где  $S(X)$  – селективность линейную по продукту X, а  $C$  – конверсия сырья.

2. (1.5 балла) Рассчитаем скорость потока газообразного сырья в реакторе:

$$v = V / S,$$

где  $S$  – площадь сечения реактора. Теперь рассчитаем высоту слоя катализатора в реакторе:

$$h = \frac{V_{\text{кат}}}{S} = \frac{m}{\rho S},$$

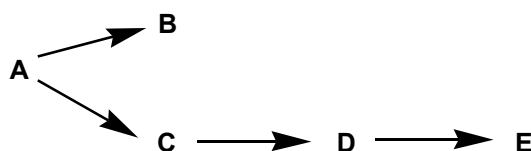
где  $V_{\text{кат}}$  – объём, занимаемый катализатором. Считая, что сырьё поступает равномерно, рассчитаем время пребывания сырья в слое катализатора:

$$\tau = \frac{h}{v} = \frac{m}{\rho V}$$

3. а. (0.5 балла) Подставляя в формулу для расчёта времени контакта данные из условия, получаем таблицу:

τ, с	Выход, %			
	В	С	Д	Е
1	0	2	0	9
6	2	18	4	26
12	6	22	9	38
20	17	15	12	46
30	40	5	2	50

б. (5 баллов) Ключевым моментом при построении кинетической схемы реакции является изучение зависимости выхода каждого компонента от времени контакта. Наиболее наглядные результаты можно получить, представив эти зависимости графически. Однако даже аналитически можно провести анализ последовательности продуктов реакции. Заметим, что при увеличении времени контакта катализатора с сырьём должна увеличиваться селективность по вторичным стабильным продуктам реакции. Из этого следует, что для вторичных продуктов при малых временах контакта выход должен быть близок к нулю (что соответствует нулевому наклону на кривой: выход – время контакта). Кроме того, если выход продукта при больших временах контакта начинает убывать (максимум на кривой), то данный продукт нестабилен. Изучив каждый продукт на предмет того, первичный (П) он или вторичный (В), а также стабильный (С) или нестабильный (Н), строят кинетическую схему. В нашем случае: В – ПС, С – ПН, Д – ВН, Е – ВС. Таким образом, кинетическая схема имеет вид:



4. а. (2 балла) Заметим, что сумма селективностей по всем продуктам равна 100%, или 1. Пусть  $C_i$  – конверсия А при времени контакта  $\tau_i$  (конверсия зависит только от температуры и времени контакта). Тогда, по определению селективности компонента X:

$$S(X)_i = \frac{Y(X)_i}{C_i}$$

Поэтому, сумма селективностей по всем продуктам для  $i$ -го времени контакта:

$$\sum_{\text{прод}} \frac{Y(X)_i}{C_i} = 1,$$

где «прод» означает суммирование по всем продуктам реакции. Таким образом, конверсия равна сумме выходов всех продуктов:

$$C_i = \sum_{\text{прод}} Y(X)_i$$



Подставляя значения выходов продуктов, получаем таблицу:

$\tau$ , с	Выход, %				Конверсия А, %
	В	С	Д	Е	
1	0	2	0	9	11
6	2	18	4	26	50
12	6	22	9	38	75
20	17	15	12	46	90
30	40	5	2	50	97

б. (4 балла) Функциональную зависимость конверсии от времени контакта можно получить, рассмотрев кинетику реакции, происходящей в слое катализатора. Поскольку превращение А в В – необратимая реакция первого порядка, то, интегрируя основное уравнение химической кинетики:

$$v = -\frac{dA}{dt} = kA,$$

где  $v$  – скорость реакции,  $A$  – концентрация вещества А, а  $k$  – константа скорости реакции, можно получить функциональную зависимость концентрации А от времени:

$$A = A_0 e^{-k\tau},$$

где  $A_0$  – концентрация А в начальный момент времени. Таким образом, концентрация А экспоненциально убывает со временем, проведённым в слое катализатора (то есть, с увеличением времени контакта). Тогда зависимость конверсии А от времени контакта можно выразить как

$$C = \frac{A_0 - A}{A_0} = \frac{A_0 - A_0 e^{-k\tau}}{A_0} = 1 - e^{-k\tau}$$

5. (1 балл) Для расчёта температурной зависимости конверсии необходимо знать только константу скорости (см. предыдущее уравнение). Температурная зависимость константы скорости даётся уравнением Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где  $E_a$  – энергия активации,  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

Расчёт константы скорости реакции при 200°C из уравнения

$$C = 1 - e^{-k\tau}$$

даёт значение  $7 \text{ мин}^{-1}$ . Для нахождения константы скорости при 210°C, разделим уравнения Аррениуса друг на друга:

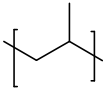
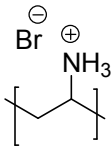
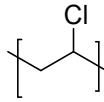
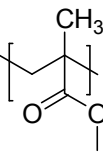
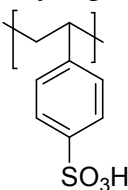
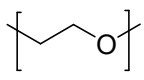
$$\frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)}$$

Подставляя в значения неизвестных в это уравнение, получаем  $k_2 = 9 \text{ мин}^{-1}$ . Тогда конверсия А будет равна 60%.

## РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

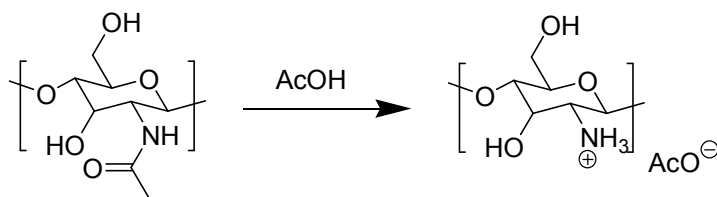
### Задача 1 (автор Е.А. Карпушкин)

1. (по 0.5 балла за структуру)

Полипропилен 	Бромид поливиниламмония 	Поливинилхлорид 
Полиметилметакрилат 	Поли-4-стиролсульфоновая кислота 	Полиэтиленоксид 

Очевидно, полиэлектролитами являются только бромид поливиниламмония и поли-4-стиролсульфоновая кислота. Будучи поликислотой и полиоснованием, они способны взаимодействовать с образованием интерполиэлектrolитного комплекса (по 0.5 балла за выбор ПЭ, всего 4 балла).

2.



Средняя молярная масса звена (164.10 г/моль) является промежуточной между массой звена хитина (203.20 г/моль) и хитозана (161.16 г/моль), что указывает на лишь частичное протекание гидролиза. Обозначив за  $\alpha$  глубину гидролиза, для средней молярной массы звена можно записать:  $164.10 = \alpha \cdot 161.16 + (1-\alpha) \cdot 203.20$ , откуда  $\alpha = 0.93$ . Тогда степень полимеризации макромолекулы хитозана равна  $492310/164.10 = 3000$ , а количество ионогенных групп в макромолекуле равно  $3000 \cdot 0.93 = 2790$  (1 балл за схему реакции, 2 балла за расчет, всего 3 балла).

3. Мольные отношения элементов в А:  $C:H:O = 50.00/12.011:5.60/1.008:44.40/16.00 = 4.16:5.55:2.775$ , откуда брутто-формула А  $C_3H_4O_2$ . Так как по условию это вещество образует натриевую соль, то кислород в его молекуле должен быть либо фенольным, либо карбоксильным. Степень ненасыщенности, соответствующая определенной брутто-формуле, не позволяет подобрать разумную ароматическую структуру. Если А – карбоновая кислота, то простейшее решение  $CH_2=CHCOOH$  (акриловая кислота). С учетом образования полиэлектролитного комплекса с хитозаном, А должно быть полимером (полиакриловой кислотой). Пусть ее степень полимеризации  $x$ . Тогда в 1 кг 1%-го раствора ее натриевой соли содержится  $1000 \cdot 0.01 / (94.05x)$  макромолекул,

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

которые при полной диссоциации образуют  $(x+1) \cdot 1000 \cdot 0.01 / (94.05x)$  частиц. Тогда согласно закону Рауля для температуры замерзания такого раствора  $-0.208 = 1.86 \cdot (x+1) \cdot 1000 \cdot 0.01 / (94.05x)$ , откуда  $x = 19.3$ . Тогда средняя молекулярная масса  $A$  составляет  $19.3 \cdot 72.04 = 1390$  г/моль. Принимается также ответ  $19 \cdot 72.04 = 1369$  г/моль (1 балл за брутто-формулу, 2 балла за молярную массу, всего 3 балла).

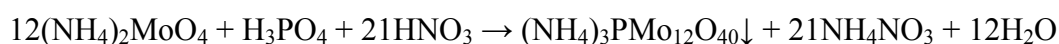
4. Описано получение соли фосформолибденовой кислоты. Так как эта реакция не является окислительно-восстановительной, получена аммонийная соль. Ее формулу в общем виде можно записать как  $(\text{NH}_4)_{2z-6y-5}\text{PMo}_y\text{O}_z$  (коэффициент при ионе аммония записан исходя из условия электронейтральности). Имеем систему двух уравнений с двумя неизвестными:

$$0.0165 = 30.97 / [18.04(2z-6y-5) + 30.97 + 95.96y + 16z]$$

$$0.6136 = 95.96y / [18.04(2z-6y-5) + 30.97 + 95.96y + 16z]$$

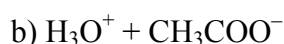
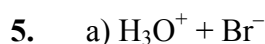
Сопоставляя эти уравнения, запишем  $30.97/0.0165 = 96.96y/0.6136$ , откуда  $y = 12$ .

Подставляя это значение в первое уравнение, имеем  $z = 40$ . Окончательно схема реакции:



В стехиометричном комплексе с хитозаном на одну макромолекулу поликатиона приходится  $2790/3 = 930$  анионов **B**.

*Примечание.* В реальности соль **B** нерастворима в воде и не реагирует с хитозаном. Тем не менее, анион соответствующей кислоты связывается с хитозаном именно в таком соотношении (1 балл за схему реакции, 1 балл за расчет формулы продукта, 1 балл за расчет количества анионов в комплексе, всего 3 балла).

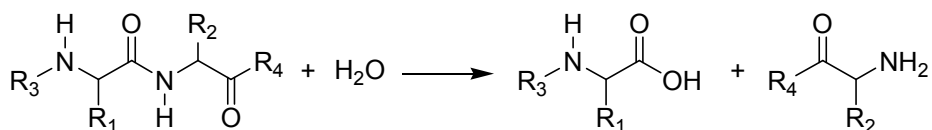


Принимаются любые другие ответы, согласующиеся с ответами на вопросы 1, 2 и 4) (по 0.25 балла за каждый ион, всего 1 балл).

6. Потеря энтропии за счет локализации компонентов полиэлектролитной реакции тем ниже, чем больше степень полимеризации реагентов. Это обусловлено тем, что энтропия полимерной цепочки изначально меньше, чем энтропия соответствующего количества несвязанных молекул мономера, а энтропия полиэлектролитного комплекса в осадке одинакова независимо от степени полимеризации компонентов. Тогда верный ряд  $\text{C} < \text{B} < \text{A}$ . При одновременном присутствии в растворе хитозана всех трех кислот преимущественно связываться в комплекс будет полиакриловая кислота. И в полиакриловой кислоте, и в хитозане максимальна массовая доля углерода, поэтому его массовая доля будет наибольшей из всех элементов и в образовавшемся комплексе (0.75 балла за верный порядок (0.25 балла при перестановке  $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$ , 0.25 балла за выбор элемента, всего 1 балл).

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

1. В белке коллагене при нагревании в присутствии воды, обязательно содержащейся в продуктах (например, внутриклеточная жидкость миоцитов), происходит гидролиз пептидных связей с образованием более коротких фрагментов, формирующих желатин (1 балл):



2. Так как парное мясо, полученное в пределах часа после забоя животного, практически не содержит ММб<sup>+</sup>, то два цвета мяса (ярко-красный снаружи и темно-красный внутри) обусловлены другими формами миоглобина: Mb и MbO<sub>2</sub>. Наружные слои мяса, контактирующие с кислородом, должны преимущественно содержать MbO<sub>2</sub>, а в глубоких слоях, бедных кислородом и содержащих внутриклеточную воду, преобладает форма Mb. Цвет ММб<sup>+</sup> (серый) можно определить, исходя из вида мяса при прожарке *Well done* или общих соображений (побурение среза яблока, цвет ряда соединений железа (III)).

Тогда стейк *Extra-rare or Blue* содержит в основном MbO<sub>2</sub>, стейк *Well done* – в основном ММб<sup>+</sup>, хотя и включает значительное количество денатурированного миоглобина. Для стейка *Medium* однозначного заключения сделать невозможно. При приготовлении мяса до степени *Overcooked* происходит полная денатурация миоглобина (T>100°C!) с частичным обугливанием органических соединений (0.75 балла за каждый вариант, всего 3 балла).

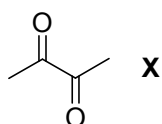
Степень прожарки мяса (стейка)	Форма миоглобина
Extra-rare or Blue ( <i>bleu</i> )	MbO <sub>2</sub>
Medium ( <i>demi-anglais</i> )	Mb, MbO <sub>2</sub> или ММб <sup>+</sup>
Well done ( <i>bien cuit</i> )	ММб <sup>+</sup>
Overcooked ( <i>trop cuit</i> )	Отсутствуют; указание любой из трех форм считается неверным ответом

3. Животные жиры, имеющие относительно высокие температуры плавления, при нагревании выше 45°C начинают плавиться, определяя во многом сочность блюда. Полный неферментативный гидролиз дисахаридов до моносахаридов в условиях *sous-vide* невозможен; крахмал – полисахарид растительного происхождения; тестостерон, не прибегая к помощи ферментов, можно получить из холестерина только методами тонкой органической химии, но никак не нагревания куска мяса (1 балл).

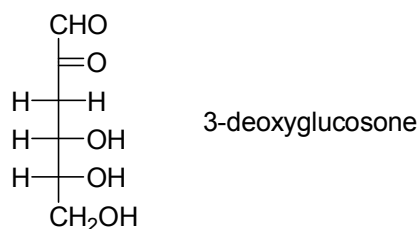
4. Определение значений *p*, *q* и *r* лучше оптимизировать во избежание слепого перебора вариантов. Число 48 может быть представлено как произведение простых чисел: 1<sup>3</sup>·2<sup>4</sup>·3. Так как сумма *p*, *q* и *r* число четное, то можно легко отбраковать варианты с двумя нечетными числами в искомой тройке (1 и 1, 1 и 3). Отсюда состав тройки *p*, *q* и *r* устанавливается однозначно – 2, 4 и 6.

Чтобы определить, какое из значений соответствует  $p$ ,  $q$  и  $r$ , необходимо выяснить границы диапазона массового содержания водорода во всех возможных соединениях. Наибольшее массовое содержание водорода будет в соединении  $C_4H_6O_2$  – 7.03%, в ближайшем по значению соединении  $C_2H_6O_4$   $\omega_m(H)$  составляет 6.43%. Отсюда молекулярная формула  $X$  –  $C_4H_6O_2$  (2 балла).

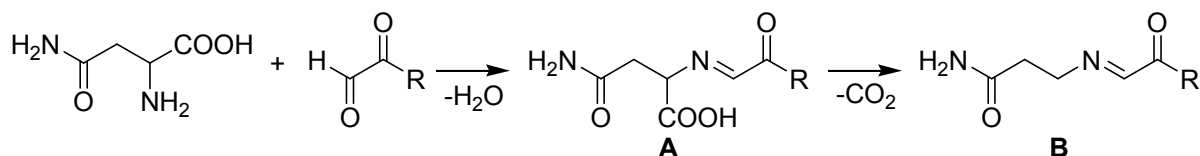
5. Данные по числу типов атомов элементов, составляющих  $X$ , говорят о высокой степени симметрии данного вещества. Единственный вариант, отвечающий условию, – диацетил (2,3-бутандион) (1.5 балла):



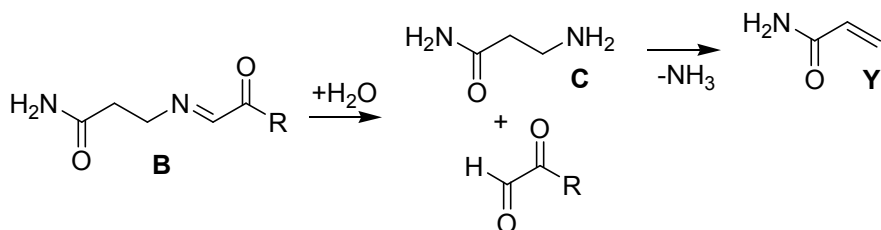
6. Формула 3-дезоксиглюкозона в проекции Фишера (1 балл):



7. Первые две стадии расшифровываются легко:



Последние две стадии требуют проведение подсчетов молекулярной формулы интермедиата  $C$ :  $RC_3N_2H_7O_2 + G = RC_2HO_2 + C$ , откуда  $C = C_3N_2H_6 + G$ . На следующей стадии происходит потеря  $L$ :  $C_3N_2H_6G = L + C_3H_5NO$ . Отсюда  $G$  содержит кислород, а  $L$  – азот и водород (и ничего более). Тогда  $G$  содержит в качестве второго элемента или  $N$ , или  $H$ . Первый вариант невозможен, так как отсутствуют стабильные соединения состава  $N_{2+n}O_2$  (где  $n$  – натуральное число). Отсюда  $G$  –  $H_2O$ ,  $L$  –  $NH_3$ , а  $X$  – акриламид:



Большинство производителей духовых шкафов указывает в инструкциях к изделиям способы приготовления пищи, которые снижают вероятность образования акриламида (0.5 балла за каждое соединения, всего 3 балла).

8. Расчет соотношения атомов углерода и кислорода в  $Z$ :

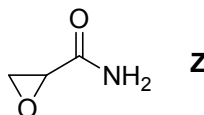
50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

$$n(C):n(O) = \frac{41.38}{12.01} : \frac{36.75}{16.00} = 3:2$$

На остаток приходится молярная масса:

$$M(\text{ост.}) = \frac{(100 - 41.38 - 36.75) \cdot 36.03}{41.38} = 19.04 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Это соответствует одному атому азота и пяти атомам водорода. Отсюда **Z** отвечает молекулярная формула  $C_3H_5NO_2$ . Тем самым, по сравнению с **Y**, **Z** содержит дополнительный атом кислорода, который, с учетом наличия асимметрического атома углерода, ведет к единственно возможной формуле глицидамида (оксиран-2-карбоксамид), образующегося при действии цитохром Р450-зависимой монооксигеназы на акриламид:



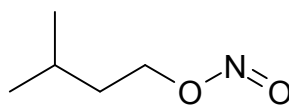
Взаимодействие **Z** с азотистыми основаниями ДНК (атака происходит по атому азота, входящему цикл) предопределяет мутагенное действие данного соединения (2.5 балла).

### Задача 3 (автор Ю.С. Головки)

1. Заметим, что в таблице представлен единственный газ – CO, который не имеет цвета и запаха и весьма коварен. Известно, что он связывается с гемоглобином, затрудняя газообмен. Поэтому в качестве меры при отравлении рекомендуют вдыхание чистого кислорода. HF является слабой кислотой и достаточно хорошо растворяется как в воде, так и в липидах. Соответственно, во избежание развития гипокальциемии и подобных состояний в качестве антидота применяют глюконат кальция (связывает яд в  $CaF_2$ ). Для ослабления эффекта соединений свинца(II) (как, впрочем, и других переходных металлов) используют хелатную терапию, например, тетрациклин-кальций (производное известного комплексона – ЭДТА). При отравлениях метанолом антидотом служит его химический аналог этанол, конкурирующий с ним за ферментные системы организма. Соединения мышьяка блокируют работу металлоферментов (например, пируватдегидрогеназы), соответственно их действие ослабляется веществами с высоким сродством к мышьяку, представителем которых является димеркапрол (английский антилюизит, вспомните о форме нахождения мышьяка в природе!).

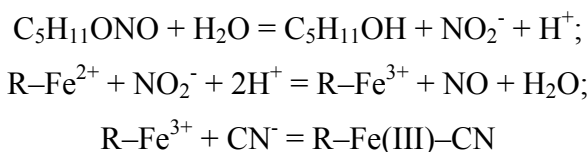
Итак, 1 – E, 2 – B, 3 – D, 4 – C, 5 – A (по 0.5 балла за выбор, всего 2.5 балла).

2. Изоамилнитрит – сложный эфир азотистой кислоты и изоамилового спирта:

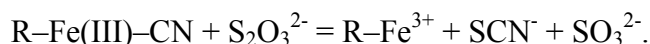


Основным железосодержащим белком крови является гемоглобин, в котором в норме железо находится в степени окисления +2. Нитрит окисляет его до метгемоглобина (Fe(III)), к

которому у цианида более высокое сродство, что предотвращает блокировку цитохром-оксидазной системы (структура и уравнения по 0.5 балла, всего 2 балла):

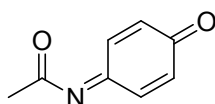


3. Для удаления из кровотока цианметгемоглобина используют реакцию:

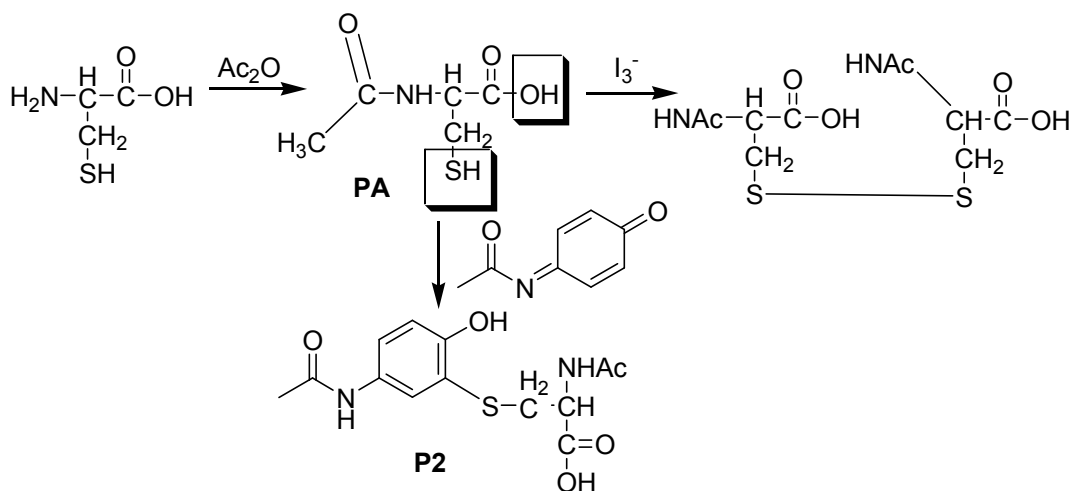


(Засчитываются и другие разумные варианты, включая и одновременное восстановление Fe(III) до Fe(II)) (1 балл).

4. При превращении **P** в **P1** число атомов углерода не изменилось. Если предположить сохранение единственного атома азота, молярная масса вещества составит 149 г/моль, что на 2 г/моль меньше, чем у парацетамола. Очевидно, протекает дегидрогеназная реакция с участием кислорода. А учитывая характер замещения в реагенте, продукт должен иметь хиноидную структуру (1.5 балла):



5. Из канонических аминокислот серу содержат цистеин ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ) и метионин ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$ ). Формально  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$  может отвечать продукту окисления метионина, но такое вещество с блокированной серой не будет обесцвечивать раствор  $\text{KI}_3$ . Тогда на стадии синтеза из цистеина происходит добавление фрагмента  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ , что типично для реакций ацелирования. Данные по кислотности позволяют утверждать, что ацилируется аминогруппа. Наконец, нуклеофилом будет выступать сера, а для возможности реароматизации присоединение должно идти по Михаэлевскому типу:

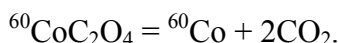
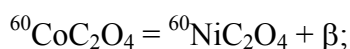


(по 1 баллу за структуры **PA** и **P2**, 2 балла за схему, всего 4 балла)

6. Образование бензохинонимина приводит к истощению запасов глутатиона в печени (1 балл)

50-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2016	Москва
II теоретический тур	Решения

7. **X1** представляет собой углеродсодержащую соль некоторого металла, состоящую из трех химических элементов. Заметим, что простейшая геометрическая прогрессия из числа атомов в формульной единице – 1, 2, 4. Кроме нее условию о не более чем 15 атомах удовлетворяет единственное сочетание – 1, 3, 9. Наиболее вероятно, что третьим элементом будет кислород. Тогда химическому смыслу отвечает вещество состава  $MC_2O_4$ . С учетом массовой доли углерода, его молярная масса должна составлять 148 г/моль, что отвечает металлу с относительной атомной массой 60. На первый взгляд, такого элемента нет. В то же время в задаче описаны признаки лучевой болезни, что указывает на соль радиоактивного нуклида. Короткоживущие изотопы – одни из наиболее сильных ядов при попадании внутрь.



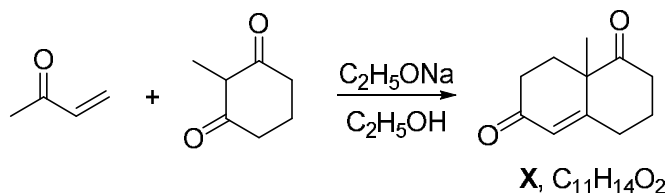
Засчитываются и другие радиоактивные нуклиды, подходящие под остальные критерии (1 балл за расчеты, 1 балл за состав, по 0.5 балла за реакции, всего 3 балла).



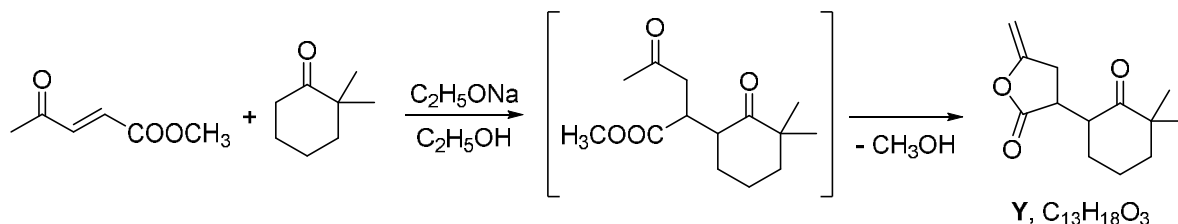
## РАЗДЕЛ V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Д.В. Кандаскалов)

1. Согласно условию, **X** – продукт аннелирования по Робинсону. В 2-метилциклогексан-1,3-дионе наибольшую кислотность проявляет атом C2, так как образующийся анион стабилизируется сразу двумя карбонильными группами.

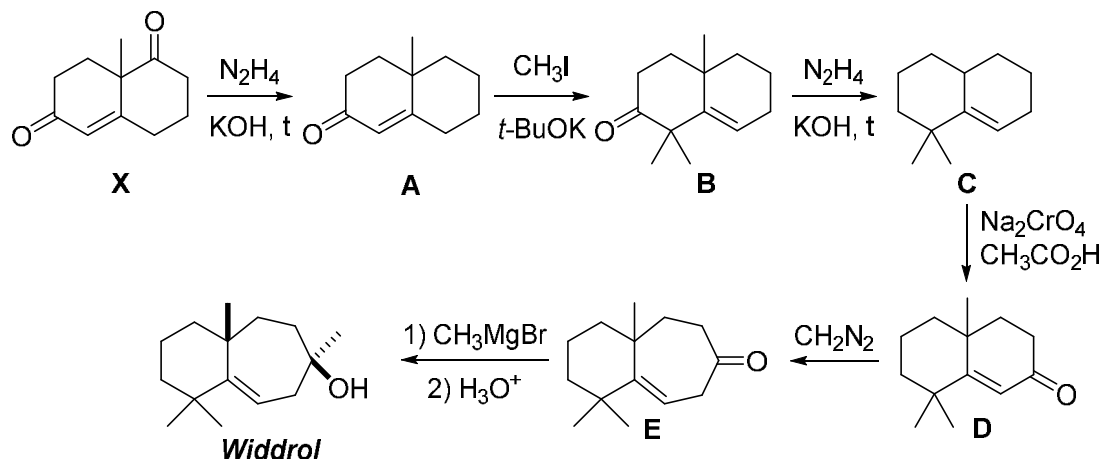


Во второй реакции проходит присоединение по Михаэлю, но продукт аннелирования не образуется. Согласно формуле, при образовании **Y** происходит отщепление молекулы метанола, но образующийся продукт не содержит аннелированных циклов. Это возможно, если енолят-ион, образующийся при депротонировании фрагмента кетона, атакует сложный эфир. Возможно два варианта: сложный эфир атакует либо атом углерода, либо атом кислорода енолят-иона. В первом случае продукт содержит три группы C=O, что не согласуется с условием. Во втором – две группы C=O. (Структуры **X** и **Y** – по 1 баллу)

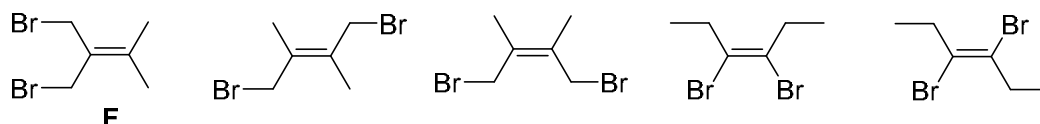


2. Молекулярная формула **B** показывает, что на второй стадии в результате метилирования в молекулу **A** вводится два атома углерода. Следовательно, молекулярная формула **A** – C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O. Эта формула отличается от формулы **X** отсутствием одного атома кислорода и появлением двух атомов водорода. Действительно, первая стадия – реакция Кижнера-Вольфа. Из двух карбонильных группы более активной является несопряженная с C=C связью. Именно она и восстанавливается. Ненасыщенные кетоны в условиях реакции Кижнера-Вольфа могут превращаться в циклопропаны через образование пиазолинов, но такая реакция в данном случае невозможна. Региохимию метилирования **A** можно определить из структуры молекулы видрола. Во-первых две метильные группы в ней находятся при одном атоме углерода. Во-вторых, их положение и положение C=C связи показывают, что депротонирование ведет к метилированию в α-положение по отношению к карбонильной группе с одновременным сдвигом двойной C=C связи. Далее происходит восстановление второй карбонильной группы. Однако молекулярная формула **D** совпадает с формулой **B**. Это означает, что происходит окисление группы CH<sub>2</sub> в молекуле **C** до C=O.

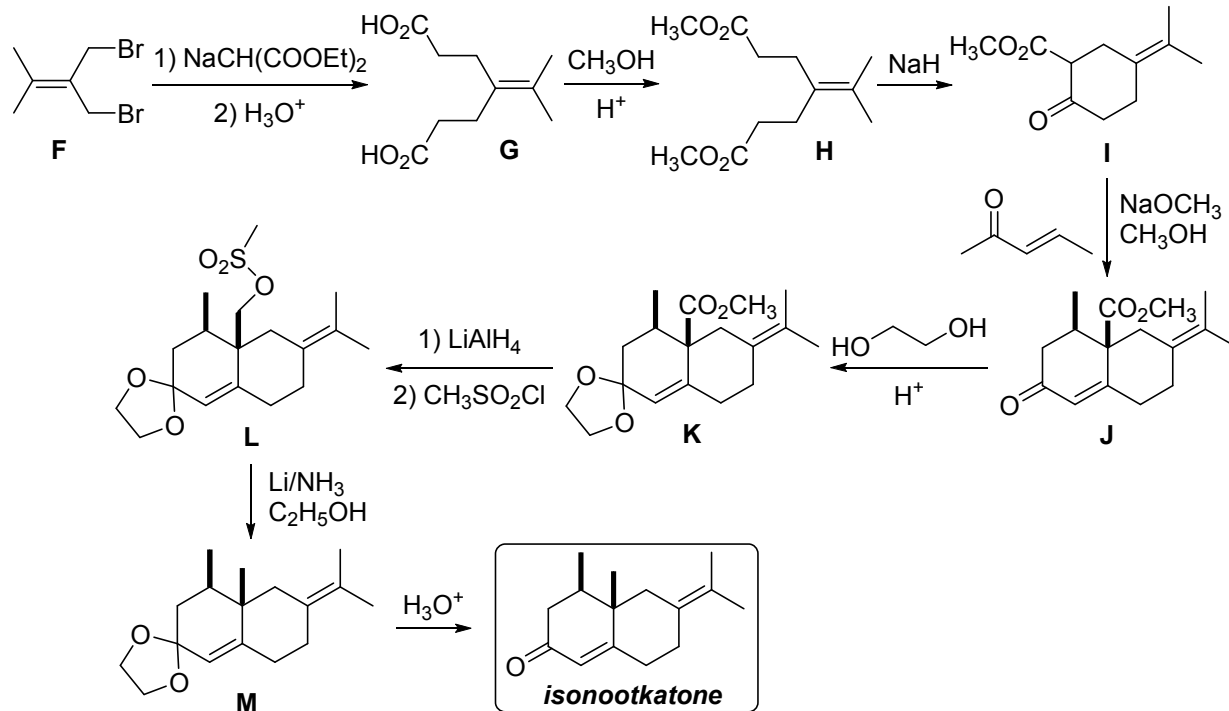
Легче всего происходит окисление по аллильному положению. Две последующие стадии представляют собой расширение шестичленного цикла на одно звено и превращение карбонильной группы в третичный спирт в результате реакции Гриньяра. (Структурные формулы **A-E** – по 1 баллу. Всего 5 баллов)



3. Если вещество **F** содержит 2 сигнала в ПМР спектре с интегральными интенсивностями 2:3, то можно заключить, что количество атомов водорода кратно 5. Тогда формула **F**  $(C_3H_5Br)_n$ . Из молекулярной формулы **G** следует, что  $n$  не более 2. С другой стороны, вещество, которое при озонлизе дает ацетон, должно содержать как минимум 4 атома углерода. Таким образом, формула **F** -  $C_6H_{10}Br_2$ . Этой формуле и условию, что в ПМР спектре имеется только 2 сигнала с интегральной интенсивностью 2:3 удовлетворяют 5 изомеров. Только первый изомер при озонлизе дает ацетон.

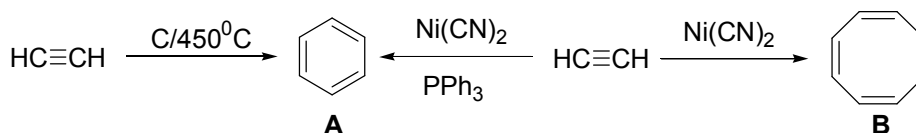


Первым этапом синтеза является нуклеофильное замещение атомов брома малонатной группой  $CH(COOCH_3)_2$  с последующим гидролизом и декарбоксилированием с образованием дикислоты **G**, которую превращали в сложный эфир **H**. Далее при действии сильного основания ( $NaNH$ ) образуется вещество **I**, которое вступает в аннелирование по Робинсону. Из молекулярной формулы продукта **J** можно найти формулу **I** ( $C_{16}H_{22}O_3 - C_5H_8O + H_2O = C_{11}H_{16}O_3$ ). То есть на стадии **H**→**I** происходит отщепление  $CH_3OH$ . Эту реакцию называют конденсацией Дикмана. Далее идет защита карбонильной группы действием этиленгликоля с образованием кетала. Восстановление сложноэфирной группы в **K** алюмогидридом лития даёт спирт, который действием  $CH_3SO_2Cl$  превращают в сульфонат **L**. Последней стадией синтеза является, очевидно, удаление защитной группы кислотным расщеплением кетала. Следовательно, превращение **L** в **M** представляет собой замещение группы  $OSO_2CH_3$  на водород. (Структурные формулы **F-M** – по 1 баллу. Всего 8 баллов).



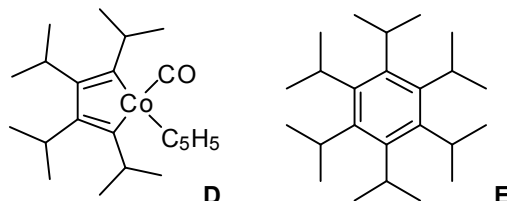
## Задача 2 (автор Е.Н. Швед)

1. Структура **A** очевидна из реакции тримеризации ацетилена на активированном угле (450 °C): **A** – бензол. Тогда из  $M(\mathbf{A})/M(\mathbf{B}) = 0.75$  получаем  $M(\mathbf{B}) = 104$  (г/моль). **B** –  $C_8H_8$  (циклооктатетраен). (По 0.5 балла за структуры **A** и **B**, всего 1 балл).

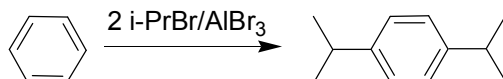


2. Согласно рекомендациям IUPAC, образование **A** нужно классифицировать как (2+2+2)-циклоприсоединение, а **B** – как (2+2+2+2)-циклоприсоединение (по 0.5 балла за каждый тип циклоприсоединения, всего 1 балл).

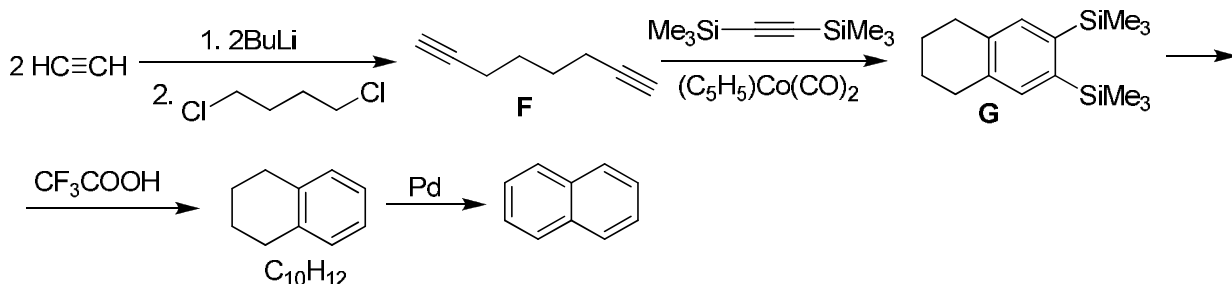
3. Так как **D** – продукт (2+2+1)-циклоприсоединения, то это структура с пятичленным циклом, содержащим кобальт. **E** – гомолог бензола, т.е. содержит в своей структуре бензольный цикл. Фрагмент R, исходя из данных  $^1\text{H}$  ЯМР, содержит 7 протонов, 6 одного типа и один другого. Можно сделать вывод, R –  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$  (*i*-Pr). С учетом содержания кобальта в **D** и схемы в вопросе 1, можно написать формулы **D** и **E** (по 1 баллу за структуры **D** и **E**. Всего 2 балла).



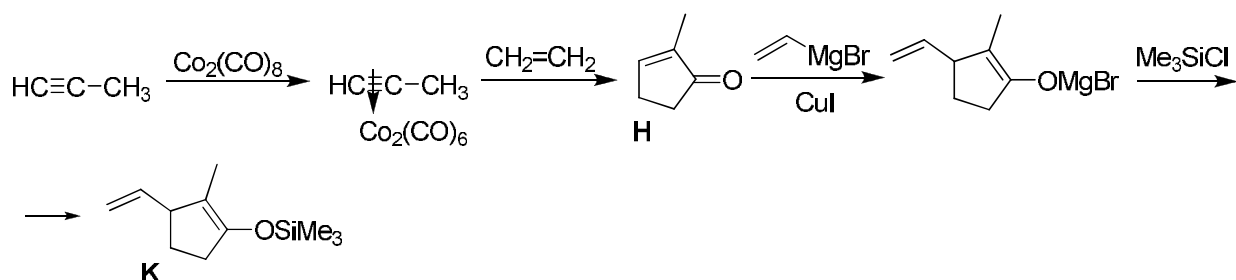
4. Продукт диалкилирования бензола в условиях кинетического контроля – *n*-изомер (1 балл):



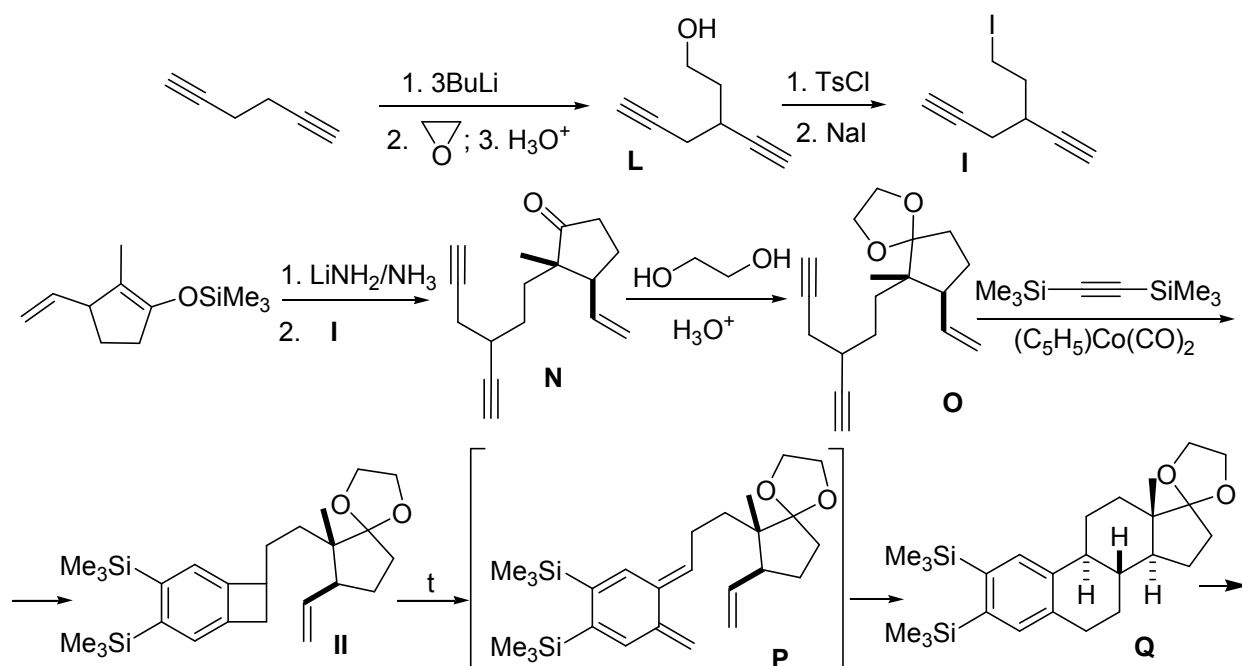
5. а) Структура **F** – продукт алкилирования ацетилена. Структуры  $C_{10}H_{12}$  и **G** определяются, исходя из структуры конечного продукта – нафталина.

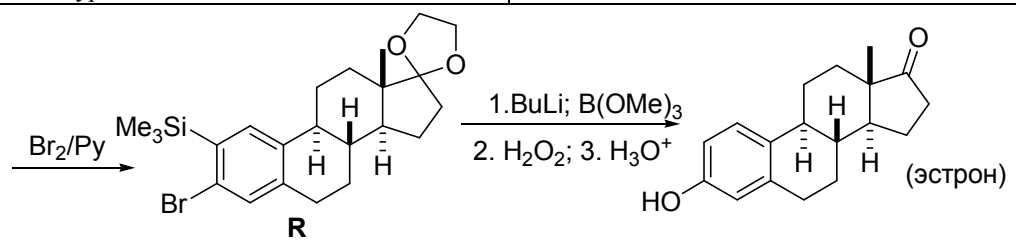


б) Из условия следует, что **H** – продукт (2+2+1)-циклоприсоединения с введением функциональной группы. С учетом дальнейших превращений **H** этой функцией является карбонильная группа. (Структуры **F–H**,  $C_{10}H_{12}$ , **K** по 1 баллу. Всего 5 баллов)



6. Соединение **I** с учетом реагентов и массовой доли углерода является иодидом замещенного 1,5-диина ( $C_8H_9X$ ):  $M(I) = (8 \cdot 12)100/41.38 = 232$  (г/моль) и  $M(X) = 127$  (г/моль), то есть **X** – это иод. **N** получают, переводя силиловый эфир **K** в енолят лития с последующим алкилированием иодидом **I**. **N** → **O** – защита карбонильной группы. Превращение **O** → **П** – циклоприсоединение, аналогичное реакции **F** → **G**. Так как в двух последних стадиях не меняется углеродный скелет, а **П**, **Р** и **Q** – изомеры, причем количество циклов в **Q** на два больше, чем в **Р**, то **Q** имеет полициклическую структуру как у эстрона:

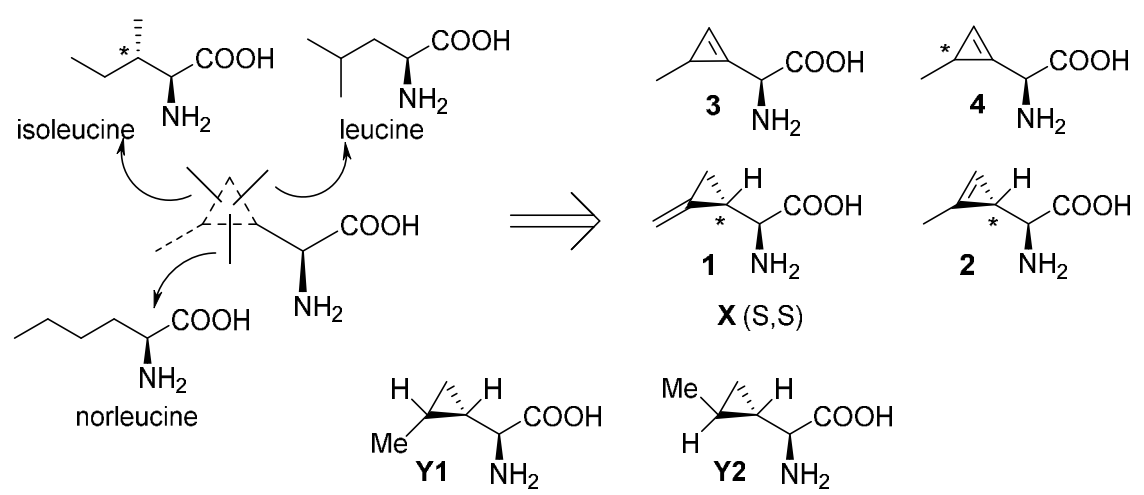




(по 0.5 балла за структуры L, O, P, R и 1 балл за I, N и Q, всего 5 баллов)

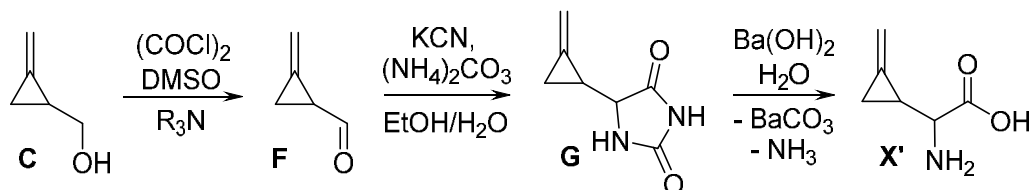
### Задача 3 (автор Д.М. Волочнюк)

1-2. Анализируя брутто-формулу  $\alpha$ -аминокислоты X можно определить, что степень ненасыщенности радикала, который содержит 4 атома углерода, равна 2. Дальнейший анализ продуктов гидрирования показывает, что углеродный скелет содержит одну двойную связь и циклопропановый цикл. При выборе из аминокислот 1-4, аминокислота 3 отбрасывается из-за того, что при ее гидрировании не сохранилась бы стереохимия  $\beta$ -атома, что привело бы к смеси не двух, а четырех насыщенных аминокислот. Между кислотами 1, 2 и 4 выбор однозначен в пользу кислоты 1, так как только она имеет два винильных протона, что соответствует данным ЯМР. Это – (2*S*,1'*S*)-2-амино-2-(2-метиленциклопропан-1-ил)уксусная кислота, или  $\alpha$ -((1*S*)-2-метиленциклопропан-1-ил)глицин. Далее легко расшифруются формулы двух диастереомерных оптически активных кислот Y1 и Y2 (стереохимия хирального центра в трехчленном цикле определяется стереохимией приведенного в условии изолейцина) (выбор правильного углеродного скелета (любая аминокислота) – 2 балла, правильный выбор аминокислоты 1 – еще 1 балл, указание абсолютной конфигурации – 1 балл, название аминокислоты X по ИЮПАК – 1 балл, структуры Y1 и Y2 – по 1 баллу, всего 7 баллов)

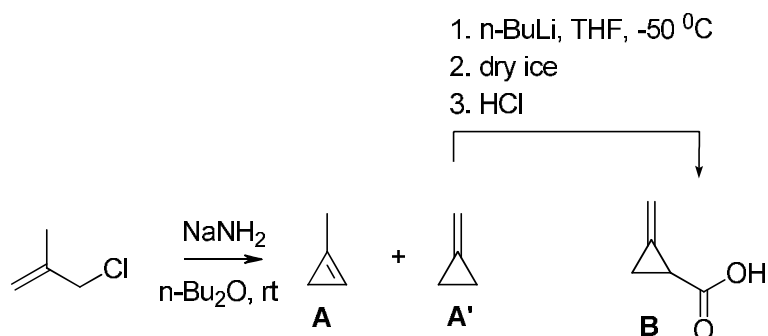


3. Расшифровку схемы 2 можно начать с последовательности превращений C в X'. Первая стадия – окисление спиртов в альдегиды по Сверну. Далее образуется производное имидазола, которое при действии Ba(OH)<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O отщепляет NH<sub>3</sub>, образуя BaCO<sub>3</sub> и аминокислоту. Даже не зная метод синтеза аминокислот из альдегидов через гидантоины, можно сделать вывод, что в пятичленном цикле карбонильная группа аминокислоты должна

быть связана с атомом азота, отщепляющимся в виде аммиака, а атом азота аминокислоты соединен со вторым атомом азота карбонильной группой (уходящей в виде  $\text{CO}_2$ , связывающегося с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ). Тогда эта часть схемы расшифровывается следующим образом:



На следующем этапе расшифруем часть схемы от метилхлорида до соединения **B**. С учетом реагентов, указанных в схеме, **B** – это карбоновая кислота. Тогда **A'** – соответствующий углеводород, структура которого расшифровывается из данных ЯМР. В таком случае эта часть схемы принимает вид:



Наконец, установим структуру соединений **D** и **E**. **E** является эквивалентом реагента Виттига **E'**. Для выполнения условий задачи соединению **E** приписывается формула приведенная ниже, тогда **D** принимает структуру фосфониевой соли, полученной при алкилировании трифенилфосфонийметилда  $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$  эпихлоргидрином. (Структуры **A-G**, **A'** - по 1 баллу. Всего 8 баллов).

