

# Отборочный этап по химии 2020

Комплект решений I-тура

**Отборочный этап по химии 2020**  
**Комплект решений I-тура.**

(эта страница намеренно оставлена пустой)

**Отборочный этап по химии 2020**  
**Комплект решений I-тура.**

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

## Задача 1. Неизвестные вещества

Х.1	Х.2	Х.3	Х.4	Всего	% от общего
7	1	1	1	8	6
					6

Белое кристаллическое вещество А массой 3.38 грамм активно реагирует с избытком соляной кислоты и образует раствор соли В и не растворяющуюся в воде бинарное вещество С. Масса раствора составила 30 гр. с массовой долей соли в 9.3%. Вещество А также способно реагировать и с водой, при этом образуя раствор соли В1 и ту же жидкость С. Известно что соль В является смешанной солью, и эквивалентное количество соли В на 13.26% больше по массе соли В1, при этом массовая доля металла М в соли В равна 17.2%.

- 1) Определите неизвестные вещества и напишите соответствующие реакции.

Известно, что соль В является смешанной солью, которую можно представить как  $M(Cl)_nX$ . При взаимодействии с водой протекает гидролиз и образуется вещество  $M(OH)_nX$ . Значит уменьшение массы связано с разницей хлора и гидроксигруппы:

$$M = \frac{(35.5 - 17) * n}{0.1326} = 139.5n$$

Найдем молекулярную массу металла:

$$M(Me) = 0.172 * 139.5n = 24n$$

$$n=1 \quad M(Me)=24 \quad \text{М - Mg (1 балл)}$$

$$M(X) = 139.5 - 35.5 - 24 = 80 \text{ г/моль} \quad X - \text{Br (1 балл)}$$

Формула вещества В –  $MgClBr$  (1 балл)

$V1 - Mg(OH)Br$  (1 балл)

Мы нашли что вещество А содержит в себе атомы магния и брома, и при реакции выделяет бинарное вещество С. Учитывая что вещество С может димеризоваться (пункт 1), можно предположить что вещество С углеводород, а вещество А реактив Гриньяра.  $C_nH_mMgBr$ .

$$n(MgClBr) = 2.79/139.5 = 0.02 \text{ моль}$$

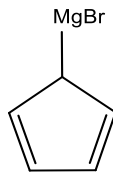
$$M(A) = 3.38/0.02 = 169 \text{ г/моль}$$

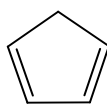
$$M(C_nH_m) = 169 - 24 - 80 = 65 \text{ г/моль}$$

$$n = 65/12 = 5.41 \sim 5 \text{ атомов углерода}$$

$$m = 65 - 12 \cdot 5 = 5$$

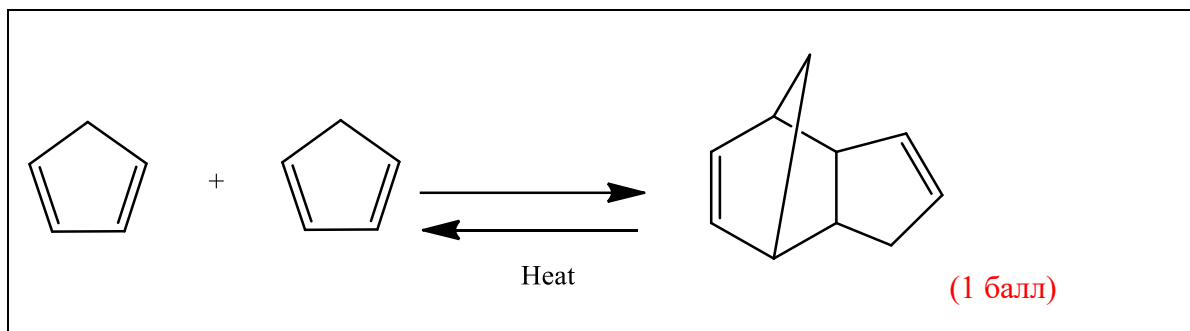
A-  $C_5H_5MgBr$  (1 балл)



C-  (1 балл)



- 2) В обычных условиях вещество С превращается в С1, а при увеличении температуры обратно превращается в С. Определите формулу вещества С1 и напишите реакцию превращения, если известно, что плотность по водороду паров С два раза меньше плотности паров С1.



- 3) Желто оранжевое соединение D можно получить из вещества А, если к нему добавить раствор хлорида железа(II). Соединение D известно своей “сендвичевой” структурой. Приведите структуру вещества D.



- 4) Назовите вещество D. Какой вид связи в D?

Ферроцен. (0.5 балла) Дативная связь. (0.5 балла)

## Задача 2. Фталевая кислота

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	% от общего
1	3	2	3	2	4	4	19	10
								10

Из 200 г раствора фталевой кислоты ( $C_6H_4(COOH)_2$ ) с массовой долей 0.260% выпарили всю воду. Полученную фталевую кислоту прокалили при  $200^\circ C$ . При этой температуре происходит реакция декарбоксилирования с образованием бензойной кислоты:



Масса полученного твердого остатка, в котором были только фталевая и бензойная кислоты, составила 462 мг.

1. Рассчитайте концентрацию фталевой кислоты в исходном растворе (моль/л). Плотность раствора равна 1.00 г/мл.

В 1 л раствора массой 1000 г  $0.26 \cdot 0.01 \cdot 1000 = 2.6$  г  $C_6H_4(COOH)_2$ .

$$M(C_6H_4(COOH)_2) = 166.14 \text{ г/моль}$$

$$n = 2.6 : 166.14 = 0.0156 \text{ моль}$$

$$c = 0.0156 \text{ моль/л}$$

1 балл

2. Рассчитайте pH этого же раствора, считая, что эта кислота диссоциирует только по первой ступени:  $K_{a1} = 10^{-2.95}$ .

Если  $[H_+] = [HA^-] = x$ , то  $[H_2A] = 0.0156 - x$ , где  $H_2A$  – фталевая кислота. Получим уравнение:

$$K_{a1} = \frac{x^2}{0.0156 - x} = 10^{-2.95},$$

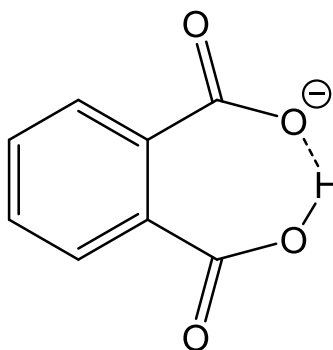
решение которого  $x = 3.66 \cdot 10^{-3}$ .

$$\text{pH} = -\lg x = 2.44.$$

Составленное уравнение без приближений – 1 балл, верный корень – 1 балл, pH – 1 балл

3. Фталевая кислота – орто-изомер бензолдикарбоновой кислоты. По второй ступени она значительно слабее, чем по первой, что можно объяснить стабилизацией аниона  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COO}^-)$  в орто-изомере. Нарисуйте структуру этого аниона и покажите на ней, за счет чего происходит стабилизация. Какой тип связей ей способствует?

Стабилизации способствует водородная связь:



1 балл тип связи, 1 балл структура

4. Определите выход реакции разложения фталевой кислоты.

Масса фталевой кислоты до разложения равна  $200 \cdot 0.26 \cdot 10^{-2} = 0.520$  г. После разложения масса уменьшилась на  $0.520 - 0.462 = 0.058$  г – это масса углекислого газа.

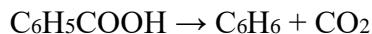
$$n(\text{CO}_2) = 0.058 : 44 = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$$

$$n_{\text{теор}}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}) = n_0(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2) = 0.52 : 166.14 = 3.13 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Выход равен  $1.32/3.13 = 42.2\%$ .

Расчет количества  $\text{CO}_2$  – 1.5 балла, выход – 1.5 балла

5. При нагревании выше  $400^{\circ}\text{C}$  вся твердая навеска превращается в смесь двух бинарных газообразных при этой температуре веществ. Напишите уравнение реакции, в которую вступает бензойная кислота при этом.



2 балла

6. Рассчитайте константу кислотности бензойной кислоты, если рН раствора, полученного растворением твердого остатка после разложения в воде и доведения объема до 1.00 л, равен 2.99. Константа кислотности фталевой кислоты по второй ступени равна  $K_{a2} = 10^{-5.41}$ .

$$[\text{H}^+] = 10^{-2.99} = 1.023 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$c(\text{H}_2\text{A}) = (3.13 - 1.32) \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 1 \text{ л} = 1.81 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$c(\text{HB}) = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ моль} / 1 \text{ л} = 1.32 \cdot 10^{-3} \text{ M}.$$

Используя выражения для мольных долей форм двухосновной кислоты, найдем концентрации всех форм  $\text{H}_2\text{A}$ .

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_1[\text{H}^+]}{K_1K_2 + K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} c(\text{H}_2\text{A}) = 9.449 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{A}^{2-}] = \frac{K_1K_2}{K_1K_2 + K_1[\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} c(\text{H}_2\text{A}) = 3.59 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

Учтем электронейтральность и выразим мольную долю  $\text{B}^-$ .

$$[\text{B}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{HA}^-] = [\text{H}^+]$$

$$[\text{B}^-] = 7.09 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{[\text{B}^-]}{c(\text{HB})} = 0.0537 = \frac{K}{K + [\text{H}^+]} = \frac{K}{K + 1.023 \cdot 10^{-3}}$$

Получаем  $K = 5.8 \cdot 10^{-5}$ .

Использование верных выражений для мольной доли анионов двухосновной кислоты – 1 балл, верная запись электронейтральности – 1 балл, ответ – 2 балла.



Фталевую кислоту и ее соли можно использовать для приготовления буферных растворов. Диапазон рН, в котором удовлетворительны буферные свойства растворов, соответствует содержанию депротонированной формы буферной системы от 10 до 90% (от общей концентрации протонированной и депротонированной форм).

7. Определите два диапазона рН, в которых можно использовать фталевую кислоту, гидрофталат- и фталат- ионы для создания буферных растворов.

Содержание депротонированной формы от 10 до 90% соответствует соотношениям депротонированной формы к протонированной от 9 до 1/9. Используем это.

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_{a1} = [\text{H}^+]_{\min1} \cdot 9 \Rightarrow [\text{H}^+]_{\min1} = \frac{K_{a1}}{9} = 1.25 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{ pH}_{\max1} = 3.90$$

$$K_{a1} = [\text{H}^+]_{\max1} \cdot \frac{1}{9} \Rightarrow [\text{H}^+]_{\max1} = 9K_{a1} = 1.01 \cdot 10^{-2} \text{ M}, \text{ pH}_{\min1} = 2.00$$

Аналогично для диссоциации по второй ступени.

$$K_{a2} = \frac{[\text{A}^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HA}^-]}$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+]_{\min2} \cdot 9 \Rightarrow [\text{H}^+]_{\min2} = \frac{K_{a2}}{9} = 4.32 \cdot 10^{-7} \text{ M}, \text{ pH}_{\max2} = 6.36$$

$$K_{a2} = [\text{H}^+]_{\max2} \cdot \frac{1}{9} \Rightarrow [\text{H}^+]_{\max2} = 9K_{a2} = 3.50 \cdot 10^{-5} \text{ M}, \text{ pH}_{\min2} = 4.46$$

В итоге получили два диапазона: от 2.00 до 3.90 и от 4.46 до 6.36.

4 границы по 1 баллу

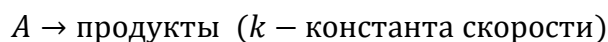
### Задача 3. Учимся понимать кинетику

3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.1.4	3.2.1	3.2.2	3.2.3	3.2.4	3.2.5	Всего	% от общего
2	6	3	3	2	3	5	4	4	32	11
										11

### Подзадача 1. Реакция второго порядка.

Однозначно, многие из Вас знакомы с различными порядками реакций. Для элементарных реакций (тех, в механизме которых замешана лишь одна стадия и отсутствуют вещества отличные от самих реагентов) скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Допустим, для реакции первого порядка:



$$v_1 = k * [A] = -\frac{dA}{dt} \quad (1)$$

1. Выведите зависимость концентрации вещества А от времени, решив дифференциальное уравнение (1).

$$\frac{d[A]}{dt} = -k * [A]$$

$$[A]^{-1} d[A] = -k dt$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_1} [A]^{-1} d[A] = - \int_0^{t_1} k dt$$

$$\ln \frac{[A]_1}{[A]_0} = -k t_1$$

$$[A]_1 = [A]_0 * e^{-k t_1}$$

2 балла за вывод. 0 баллов за формулу без вывода.

Давайте рассмотрим наипростейший пример для реакции второго порядка типа



Тогда вывод кинетического уравнения будет выглядеть следующим образом:

$$k * [A] * [B] = -\frac{dA}{dt}$$

Рассмотрим случай, когда начальные концентрации  $[A]_0$  и  $[B]_0$  равны. Так как  $[A]_0 = [B]_0$ , а стехиометрические коэффициенты говорят о том, что они расходуются одинаково, мы можем сказать, что  $[A] = [B]$  в любой момент времени.

Тогда:

$$k * [A]^2 = -\frac{dA}{dt}$$
$$-kdt = [A]^{-2}dA$$
$$-k \int_0^{t_1} dt = \int_{[A]_0}^{[A]_1} [A]^{-2} dA$$
$$\frac{1}{[A]_1} = \frac{1}{[A]_0} + kt_1$$

Вот мы и вывели уравнение для реакции второго порядка при равных концентрациях реагентов. А что, если концентрации не равны?

2. Выведите кинетическое уравнение для случая, когда  $[A]_0 \neq [B]_0$ , при этом не забывайте, что А и В расходятся с одинаковой скоростью из-за равных стехиометрических коэффициентов.

*Подсказки:* вам может пригодиться записать выражение для  $[B]$  через  $[B]_0$ ,  $[A]_0$ ,  $[A]$ . Также, для решения дифференциального уравнения Вам пригодится метод неопределенных коэффициентов, при котором интеграл сложной дроби разбивается на интегралы более простых дробей. Иными словами, любую дробь слева можно разбить на сумму дробей справа:

$$\frac{1}{(x-a)(x-b)} = \frac{A}{x-a} + \frac{B}{x-b}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]$$

$$[B] = [B]_0 - ([A]_0 - [A])$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]([B]_0 - [A]_0 + [A])$$

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B]_0 + k[A][A]_0 - k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k[A]([A]_0 - [B]_0) - k[A]^2$$

$$\frac{d[A]}{([A]_0 - [B]_0)[A] - [A]^2} = kdt$$

Пусть  $[A]_0 - [B]_0 = F$

$$\frac{1}{Fx - x^2} = \frac{1}{x(F - x)} = \frac{a}{x} + \frac{b}{F - x}$$

Отсюда следует, что

$$a * (F - x) + bx = 1 + 0 * x$$

$$aF = 1$$

$$-a + b = 0$$

$$a = b$$

$$a = \frac{1}{F}; b = \frac{1}{F}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]_1} \frac{d[A]}{F[A]} + \frac{1}{F} \int_{[A]_0}^{[A]_1} \frac{d[A]}{F - [A]} = \int_0^{t_1} k dt$$

$$\frac{1}{F} * \left( \ln \frac{[A]_1}{[A]_0} + \ln \frac{F - [A]_0}{F - [A]_1} \right) = kt_1$$

$$\ln \left| \frac{[A]_1}{[A]_0} \right| + \ln \left| \frac{-[B]_0}{[A]_0 - [B]_0 - [A]_1} \right| = ([A]_0 - [B]_0)kt_1$$

$$\ln \left| \frac{[A]_1}{[A]_0} \right| + \ln \left| \frac{[B]_0}{[B]_1} \right| = ([A]_0 - [B]_0)kt_1$$

Или

$$\ln \left( \frac{[A]_1 [B]_0}{[A]_0 [B]_1} \right) = ([A]_0 - [B]_0)kt_1$$

6 баллов за финальный ответ с выводом. До 3 баллов за частичное решение.

3. Некоторый индикатор окрашивает раствор в красный цвет при концентрации вещества А равному 0.01М. Через какое время с начала реакции раствор потеряет свою окраску, если смешали 0.50М раствор А с 0.80М раствором В? Константа скорости реакции 0.59 с<sup>-1</sup>.

$$[A] = 0.01; [A]_0 = 0.5; [B]_0 = 0.8, [B] = 0.8 - (0.5 - 0.01) = 0.31$$

$$\ln \left( \frac{0.01 * 0.8}{0.5 * 0.31} \right) = (0.5 - 0.8)0.59t_1$$

$$t_1 = 16.75 \text{ c}$$

3 балла за ответ с расчетом

4. Какой порядок реакции будет наблюдаться если  $[A]_0 \gg [B]_0$  (при этом  $[B]_0 \gg 1$ )?

Из пункта 2:

$$\ln \left( \frac{[A]_1[B]_0}{[A]_0[B]_1} \right) = ([A]_0 - [B]_0)kt_1$$

Если  $[A]_0 \gg [B]_0$ , то лимитирующий реагент – В, а концентрация А почти неизменна.

$$\ln \left( \frac{[B]_0}{[B]_1} \right) = [A]_0kt_1$$

Что соответствует реакции первого порядка по отношению к В с наблюдаемой константой скорости  $[A]_0k$

3 балла за ответ

## Подзадача 2. Применение квазистационарного приближения.

Наверняка, многие из Вас знакомы с схемой ферментативного катализа «ключ-замок». Однако, это простейшая схема ферментативного катализа. В задании ниже мы рассмотрим неконкурентное ингибирование.

1. В чем отличие конкурентного ингибирования от неконкурентного с точки зрения строения фермента?

При конкурентном ингибировании и субстрат, и ингибитор связываются с активным центром фермента.

При неконкурентном ингибировании ингибитор связывается с алостерическим центром фермента, меняя конформацию активного сайта, после чего субстрат не может связаться с ферментом

По 1 баллу за описание действия каждого типа ингибитора. Всего 2 балла.

При отсутствии подчеркнутых слов, но объяснении концепта – 1 балл (-0,5 за каждый термин)

Схему неконкурентного ингибирования можно записать следующим образом:



2. При каком соотношении констант возможно написать квазистационарное приближение для фермент-субстратного комплекса?

$$k_1 \ll k_2$$

$$k_{-1} \gg k_1$$

За каждое неравенство – по 1.5 балла. Всего 3 балла.

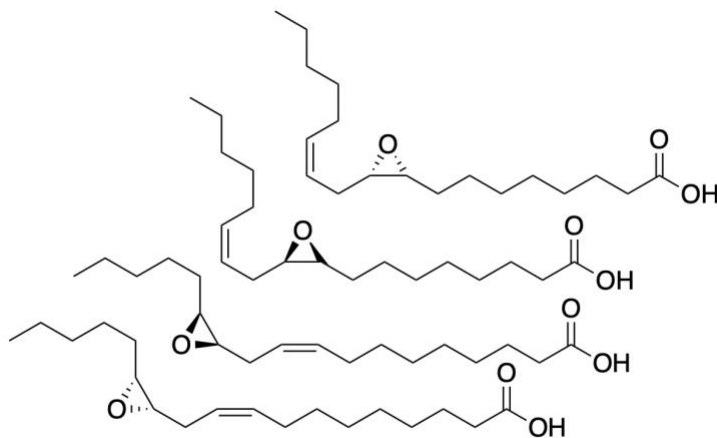
3. Используя квазистационарное приближение для фермент-субстратного комплекса и уравнение материального баланса для всех форм фермента, выведите кинетическое уравнение. Напомним, что  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

$$\begin{aligned}
 [E]_0 &= [E] + [ES] + [EI] \\
 k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] &= 0 \\
 [ES] &= \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \\
 K_I &= \frac{[E][I]}{[EI]} \\
 [E]_0 &= [E] + \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{1}{K_I}[E][I] \\
 [E] &= \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{1}{K_I}[I]\right)} \\
 [ES] &= \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} * \frac{[E]_0}{\left(1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} + \frac{1}{K_I}[I]\right)} = \frac{k_1[S][E]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1[S] + (k_{-1} + k_2) \frac{1}{K_I}[I]} \\
 [ES] &= \frac{[E]_0[S]}{K_M + [S] + K_M \frac{1}{K_I}[I]} = \frac{[E]_0[S]}{K_M \left(1 + \frac{1}{K_I}[I]\right) + [S]} \\
 r = \frac{d[P]}{dt} &= k_2[ES] = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M \left(1 + \frac{1}{K_I}[I]\right) + [S]}
 \end{aligned}$$

5 баллов за вывод кинетического уравнения.

Фермент СУР2С9 участвует в катализе окисления ксенобиотиков – веществ, чужеродных для организма. Например, чтобы пометить ненасыщенные жирные кислоты для взаимодействия с другими ферментами, СУР2С9 катализирует реакцию эпоксилирования.

4. Запишите продукты реакции взаимодействия линолевой кислоты (цис,цис-9,12-октадекадиеновая кислота) с СУР2С9. Продуктом не может являться соединение, содержащие сразу две эпоксидные группы.



За каждый продукт по 1 баллу. Всего – 4 балла. Если указана структура без стерео – 0.5 балла.

Ингибиторами фермента СУР2С9 являются нифедипин, транилципропин, фенилизотиоцианат, и др. Они принимаются внутрь, чтобы снизить метаболическую активность ферментов против конкретных медицинских препаратов. Сравните скорость реакции эпоксидации при концентрациях ингибитора в крови  $[I] = 0$  и  $[I] = 0,5$  М, если концентрация субстрата в конкретный момент времени  $0,183$  М, а концентрация всех форм фермента  $6$  мМ.

Данные:  $k_1 = 0.0042$  л моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>;  $k_{-1} = 0.00019$  с<sup>-1</sup>;  $k_2 = 0.089$  с<sup>-1</sup>.  $K_I = 1.89$

$$r = \frac{k_1 k_2 [S][E]_0}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S] + (k_{-1} + k_2) \frac{1}{K_I} [I]}$$

Первый случай:

$$r = \frac{0,0042 * 0,089 * 0,183 * 6 * 10^{-3}}{0,00019 + 0,089 + 0,0042 * 0,183 + (0,00019 + 0,089) * \frac{1}{1,89} * 0} = 4,56 * 10^{-6}$$

Второй случай

$$r = \frac{0,0042 * 0,089 * 0,183 * 6 * 10^{-3}}{0,00019 + 0,089 + 0,0042 * 0,183 + (0,00019 + 0,089) * \frac{1}{1,89} * 0,5} = 3,61 * 10^{-6}$$

Во втором случае скорость ниже, чем в первом. Физический смысл ингибитора сохраняется.

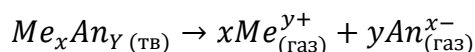
За каждый по 1,5 балла. 1 балл за сравнение. Всего – 4.

Если в пункте (2.3) уравнение выведено неверно, но данные подставлены в выведенное участником уравнение верно, то по одному баллу за верный расчет (максимум - 3)

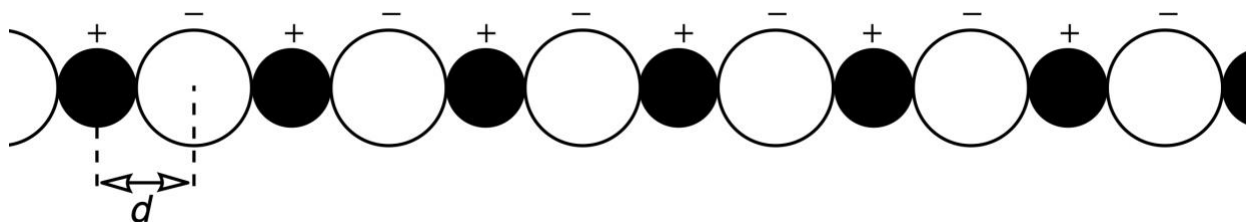
## Задача 4. Энергия кристаллической решетки

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего	% от общего
8	1	2	2	6	2	2	8	31	11
									11

Во многих физико-химических расчетах полезно знать энергию кристаллической решетки соединения. Энергия кристаллической решетки – это энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы разрушить кристаллическую решетку на составные ионы и удалить их друг от друга на бесконечно большое расстояние в газовой фазе. Иными словами, энергия кристаллической решетки соответствует энтальпии следующей реакции:



Представим себе бесконечный одномерный кристалл  $KatAn$ , состоящий из катиона  $Kat^{q+}$  и аниона  $An^{q-}$ . Фрагмент этого кристалла представлен ниже:



С уроков физики вам может быть известно, что потенциальная энергия Кулоновского взаимодействия двух ионов:

$$V_{12} = \frac{(z_1 * e)(z_2 * e)}{4\pi\epsilon_0 * d} \quad (1)$$



Где  $z_1$  и  $z_2$  являются зарядами ионов (натуральные числа),  $d$  – расстояние между ионами (как правило считается равным сумме радиусов двух ионов), а  $e$  – элементарный заряд  $1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл. К сожалению, иногда обозначения в науке могут иметь несколько значений и  $e$  может еще быть экспонентой 2.718. В этой задаче мы будем называть элементарный заряд буквой  $e$ , а экспоненту будем расписывать как  $\exp$ . Для удобства вычислений, примите значение  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  равным  $8.992 \cdot 10^9$

1. Выведите формулу потенциальной энергии *одного* иона в бесконечном одномерном кристалле. *Подсказка:* вам может пригодиться следующее математическое тождество:

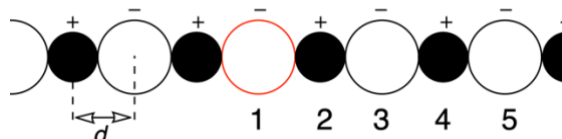
$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$

Рассмотрим один ион – например 1.

Ион 1 испытывает притяжение к иону 2,

Отталкивание от иона 3, притяжение к

к иону 4, отталкивание от иона 5 и так далее.



Обозначим общий множитель  $\frac{|z_1 z_2| e^2}{4\pi\epsilon_0}$  как  $V_i$ . Тогда потенциальная энергия от взаимодействий с правой половиной кристалла:

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} + \frac{V_i}{2d} - \frac{V_i}{3d} + \frac{V_i}{4d} + \dots = -\frac{V_i}{d} \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)$$

Заметим, что бесконечная сумма в скобках это ничто иное, как экспансия  $\ln(1+x)$  при  $x=1$ . Т.е. эта вся сумма равна  $\ln 2$ .

$$V_{\text{прав}} = -\frac{V_i}{d} * \ln 2$$

Энергия взаимодействий со всем кристаллом в два раза больше одной половины кристалла. Тогда

$$V_{\text{ион}} = 2V_{\text{прав}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} * 2 * \ln 2 \quad (1.1)$$

8 баллов за вывод уравнения (1.1). 0 баллов если указано уравнение без вывода.

2. Выведите формулу потенциальной энергии одномерного кристалла в кДж/моль.

Потенциальная энергия одномерного кристалла в кДж/моль – это ничто иное, как результат из пункта 1 помноженный на постоянную Авогадро (1 балл)

$$V_{\text{кр1D}} = -\frac{z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * 2\ln 2 * N_a$$

Если повторить логические рассуждения, примененные при выводе формулы (2), для трехмерного кристалла, можно получить выражение:

$$V_{\text{кр}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * N_a * A \quad (3)$$

В данном случае А уже имеет название – это постоянная Маделунга, которая отражает Кулоновские взаимодействия всех ионов в кристалле. В таблице ниже приводятся значения постоянной Маделунга для разных типов кристаллических структур:

Структурный тип	Постоянная Маделунга (А)
Хлорид Цезия	1.763
Флюорит	2.519
Хлорид натрия	1.748
Рутил	2.408
Корундум (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	4.172

3. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия, если радиус иона натрия равен 116 пм (пико = 10<sup>-12</sup>), а радиус хлорид иона равен 167 пм. Сравните полученный ответ с экспериментальным значением в 787 кДж/моль. Какая погрешность использования формулы (3) в %?

Воспользуемся уравнением (3):

$$V = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(116 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -855.9 \text{ кДж/моль}$$

Энергия кристаллической решетки – по определению в задаче – это энергия, необходимая на разрыв кристалла. Т.е., она имеет одинаковое значение с потенциальной энергией, но обратное по знаку.  $E_{\text{кр}} = 855.9$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными (1 балл). 0 баллов если за истинное значение взято 855.9.

$$\frac{855.9 - 787}{787} * 100\% = 8.8\%$$

4. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида серебра, если считать, что структурный тип кристаллической решетки хлорид натрия. Радиус иона серебра равен 129 пм. В зависимости от источника, экспериментальное значение энергии кристаллической решетки варьируется от 50 до 150 кДж/моль. Соответствует ли ваш ответ экспериментальными данным? Почему?

Воспользуемся уравнением (3):

$$V = -(8.992 * 10^9) \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(129 + 167) * 10^{-12}} * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = -818.4 \text{ кДж/моль}$$

$E_{кр} = 818.4$  кДж/моль (1 балл за правильное значение). Если неправильный знак – 0 баллов.

Разница с экспериментальными данными просто огромная. Уравнение (3) подразумевает, что образуются полноценные ионы, связанные ионной связью. Экспериментальные данные указывают на то, что возможно, AgCl не обладает сильным ионным характером – возможно, преобладают ковалентные связи. Это, от части, подтверждается небольшой разницей в электроотрицательности. (1 балл за аргумент о неполном ионном характере). Всего 2 балла за пункт.

Проблема в том, что даже если ионы обладают зарядами с противоположным знаком, если приблизить их слишком близко, между ними будет отталкивание, которое возникает между заполненными электронными орбиталями двух ионов. Два, безусловно, великих немецких ученых – Макс Борн и Альфред Ланде – предложили учесть этот фактор добавлением слагаемого  $E_{отталк} = \frac{B}{a^n}$ , где  $B$  – константа, отражающая силу отталкивающего взаимодействия, а  $n$  – экспонента Борна, натуральное число между 5 и 12, отражающее резкость отталкивающего барьера.

Конфигурация иона	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Значение $n$	5	7	9	10	12

С учетом нового слагаемого, уравнение (3) получает вид:

$$E_{кр} = \frac{|z_1 z_2| * e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * r} - \frac{B}{r^n} \quad (4)$$

Заметим, что мы здесь учли, что произведение  $z_1 z_2$  отрицательно для любого ионного соединения и поэтому мы вынесли отрицательный знак, а к произведению добавили модуль.

5. Преобразуйте выражение (4) так, чтобы в нем не было константы  $B$ . Подсказка: найдите значение  $B$  при равновесном расстоянии  $r$  и подставьте это значение в уравнение (4). В итоге, у вас должно получиться уравнение (5):

$$E_{\text{кр}} = \frac{|z_1 z_2| * e^2}{4\pi\epsilon_0 * r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) * A \quad (5)$$

Где  $n$  – среднее значение экспоненты Борна для двух ионов. Уравнение (4) называется уравнением Борна-Ланде.

Чтобы найти значение  $B$  при равновесном расстоянии  $r$ , необходимо взять производную и приравнять ее к нулю:

$$\frac{dE}{dr} = -\frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0} * \frac{1}{r^2} + \frac{n * B}{r^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * n} * r^{n-1} \quad (3 \text{ балла})$$

Подставляя это значение в уравнение (3), получим:

$$E_{\text{кр}} = \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * r} - \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * n} * \frac{r^{n-1}}{r^n} = \frac{|z_1 z_2| e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (3 \text{ балла})$$

Итого 6 баллов за вывод. Если дана финальная формула без вывода – 0 баллов.

6. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия с помощью уравнения (5). Сравните результат с ответом, полученным в пункте 3.

Ион  $Na^+$  имеет конфигурацию  $Ne$ , а ион  $Cl^-$  имеет конфигурацию  $Ar$ . Тогда  $n = \frac{1}{2}(7 + 9) = 8$ .

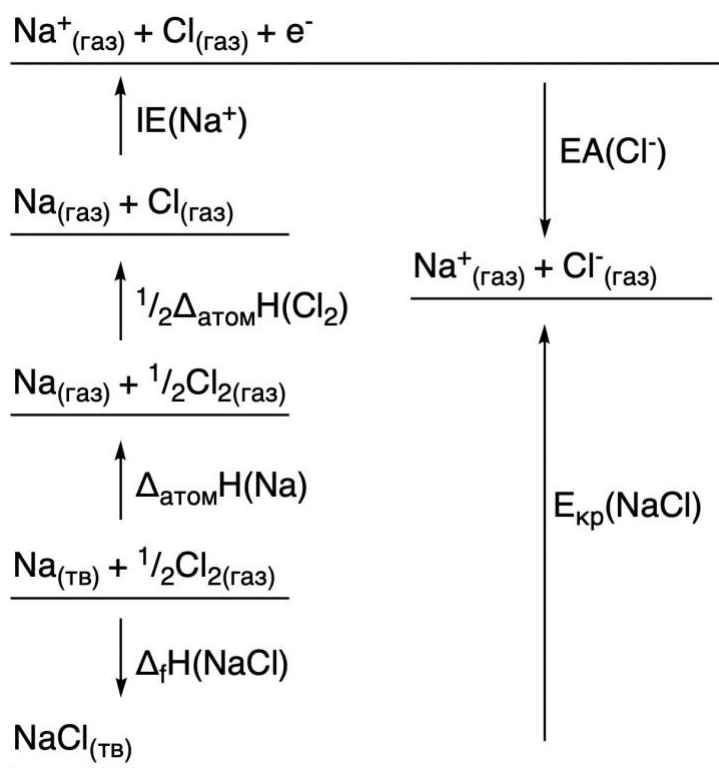
Тогда (1.5 балла за энергию кр. решетки, 0.5 балла если использовано неверное значение  $n$ )

$$E_{\text{кр}} = 8.992 * 10^9 \frac{1 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(116 + 167) * 10^{-12}} * \left(1 - \frac{1}{8}\right) * 1.748 * 6.02 * 10^{23} = 749.0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Отклонение от экспериментальных данных – 4.8%. Результат значительно ближе к действительности. (0.5 балла за сравнение с пунктом 3)

Всего 2 балла.

Еще один важный физико-химический концепт – цикл Борна-Габера. С помощью этого цикла можно находить те значения, которые очень сложно измерить экспериментальным путем. Цикл Борна-Габера является ничем иным, как применением закона Гесса. Рассмотрим этот цикл для хлорида натрия.



Комментарии:  $\Delta_f H$  – энтальпия образования,  $\Delta_{\text{атом}}H$  – энтальпия атомизации,  $IE$  – энергия ионизации,  $EA$  – сродство к электрону. Вертикальная ось – ось энергии.

7. Применяя закон Гесса к циклу Борна-Габера, вычислите сродство к электрону атома хлора. Если вам не удалось посчитать энергию кристаллической решетки в пункте 5, примите значение равным 700 кДж/моль.

Применяя закон Гесса:

$$-\Delta_f H(\text{NaCl}) + \Delta_{\text{атом}} H(\text{Na}) + \frac{1}{2} \Delta_{\text{атом}} H(\text{Cl}_2) + IE(\text{Na}^+) + EA(\text{Cl}^-) - E_{\text{кр}} = 0$$

Таким образом:

$$410.9 + 107.7 + \frac{243.4}{2} + 496 + x - 749 = 0$$

$$x = -387.3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

2 балла за численное значение с расчетом. Если ученик использовал  $E_{\text{кр}} = 700$ , то он должен получить  $-436.3$  кДж/моль (2 балла)

Справочные данные:

Величина	$\Delta_f H(\text{NaCl})$	$IE(\text{Na}^+)$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Na})$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Cl}_2)$
Значение (кДж/моль)	-410.9	496.0	107.7	243.4

8. Используя цикл Борна-Габера, посчитайте третью энергию ионизации алюминия.

Для начала, найдем энергию кристаллической решетки оксида алюминия (3 балл):

$$E_{\text{кр}} = 8.992 * 10^9 * \frac{2 * 3 * (1.6 * 10^{-19})^2}{(54 + 140) * 10^{-12}} * 4.172 * \left(1 - \frac{1}{7}\right) * 6.02 * 10^{23} \\ = 15326 \text{ кДж/моль}$$

Построим цикл Борна-Габера и применим к нему закон Гесса:

$$-\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2 * \Delta_{\text{атом}} H(\text{Al}) + \frac{3}{2} * \Delta_{\text{атом}} H(\text{O}_2) + 2 * (IE(\text{Al}) + IE(\text{Al}^+) + x) + 3 \\ * (EA(\text{O}) + EA(\text{O}^-)) - E_{\text{кр}} = 0$$

$$1675.7 + 2 * 326 + \frac{3}{2} * 498 + 2 * (577.6 + 1816.6 + x) + 3 * 657 - 15326 = 0$$

$$x = 2746 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

5 баллов за построение цикла Борна Габера, применение закона Гесса и нахождение третьей энергии ионизации алюминия. Если ученик забыл применить коэффициенты 3,

2 или 3/2 к соответствующим физическим коэффициентам, но все остальное сделал правильно – 3 балла из 5.

Всего 8 баллов.

Справочные данные: радиус иона  $Al^{3+}$  равен 54 пм. Радиус иона  $O^{2-}$  равен 140 пм.

Величина	$\Delta_f H(Al_2O_3)$	$IE(Al)$	$IE(Al^+)$	$\Delta_{атом} H(Al)$	$\Delta_{атом} H(O_2)$	$EA(O) + EA(O^-)$
Значение (кДж/моль)	-1675.7	577.6	1816.6	326.0	498.0	657.0

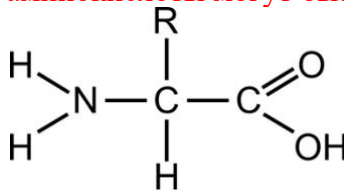
## Задача 5. Химия аминокислот

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Всего	% от общего
3	2	2	5	5	4	2	24	8
								8

Одним из возможных путей обезвреживания соединения **X**, которое неизбежно образуется при метаболизме, является реакция одной из форм витамина В6 с альфа-кетокислотой **A** с образованием одной из 20 стандартных (также известных как *протеиногенных* или *каноничных*) аминокислот **B** ( $\omega_N = 15.72\%$ ).  $\omega$  означает массовую долю элемента.

1. Приведите структурные формулы **A** и **B** с указанием стереохимии.

В общем виде, каноничные аминокислоты могут быть изображены как:

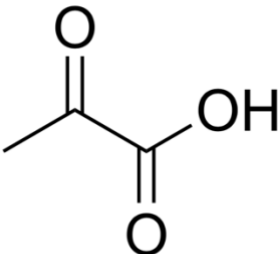
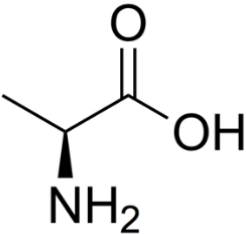


Предположим, что в боковой цепи нет атомов азота. Тогда из массовой доли азота можно получить молярную массу **B**:

$$M = \frac{14.0067}{0.1572} = 89.1 \text{ г/моль}$$

Если теперь вычтем амино группу, карбоксильную группу и углерод в альфа позиции, получится 15 г/моль, что соответствует метильной группе. **B** – аланин, тогда **A** – пировиноградная кислота, образующаяся при переаминировании пиридоксамина.

Проверка аминокислот К, R, N, Q, H, которые содержат атомы азота в боковой цепи подтверждает справедливость допущения об отсутствии атомов азота в боковой цепи.

<p><b>A</b></p>  <p>1 балл</p>	<p><b>B</b></p>  <p>2 балла (2 балла если нарисован цвиттер-ион) 1 балл если без стерео.</p>
---	--

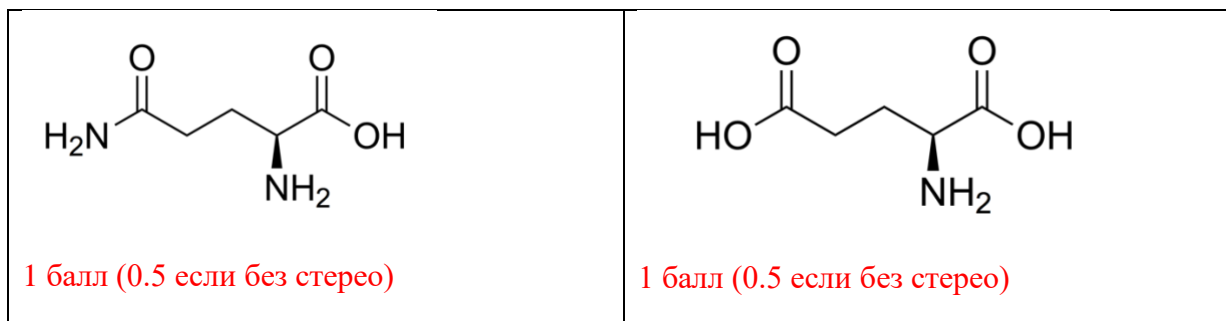
Несмотря на свою токсичность в свободном виде, **X** является необходимым для жизни. Например, оно участвует в первом шаге синтеза пуриновых оснований. В этой реакции фосфорибозил пиррофосфат присоединяется к активному центру белка, что вызывает конформационные изменения, приводя к присоединению второго субстрата, канонической аминокислоты **C** ( $\omega_N = 19.17\%$ ). По завершении реакции, **C** превращается в **D**, другую стандартную аминокислоту. Это превращение также может быть осуществлено в лабораторных условиях, при действии водного раствора щелочи на **C**.

2. Изобразите структурные формулы **C** и **D** с учетом стереохимии.

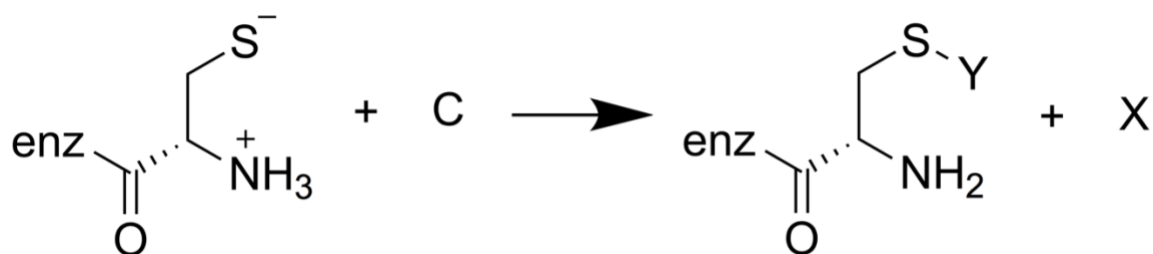
<p>Если провести те же самые вычисления для <b>C</b> с допущением, что в боковой цепи нет атомов азота, то получится отрицательная масса,</p> $M = \frac{14.0067}{0.1917} = 73.07 \text{ г/моль}$ <p>Отсюда делаем вывод, что в <b>C</b> не один атом азота. При двух атомах азота, возможны два варианта: лизин или глутамин (у триптофана слишком маленькая доля азота):</p> $M = \frac{2 * 14.0067}{0.1917} = 146.14 \text{ г/моль}$ <p>Так как при обработке щелочью лишь глутамин способен образовывать каноническую аминокислоту глутамат, эти две аминокислоты и являются веществами <b>C</b> и <b>D</b></p>
---

<b>C</b>	<b>D</b>
----------	----------



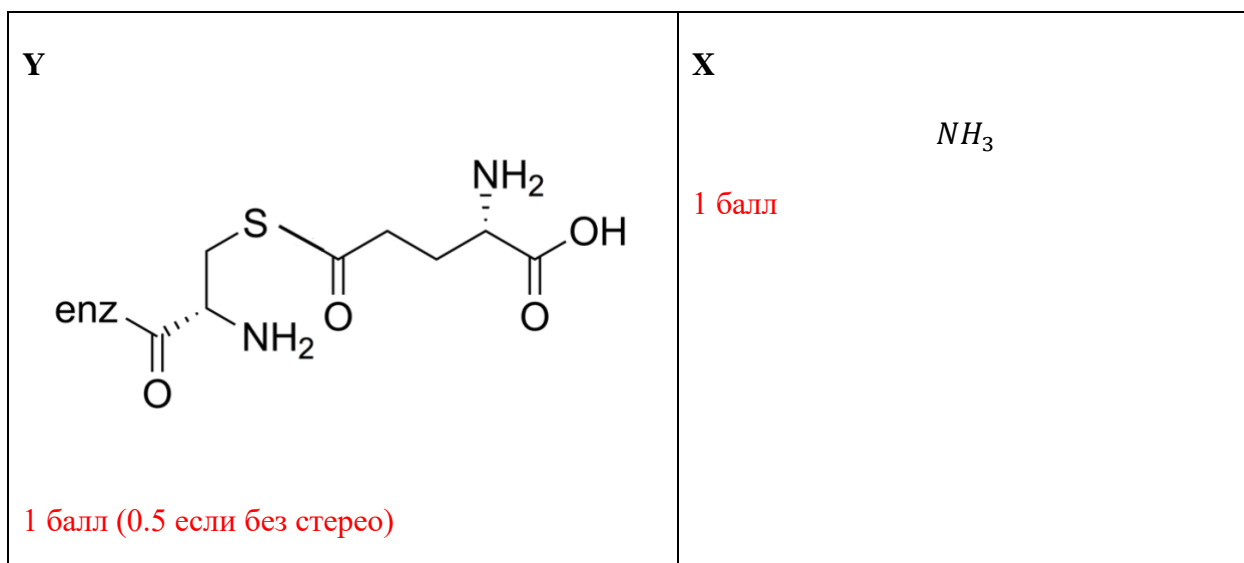


Во время каталитического акта, цистеин, находящийся в активном центре белка на N-конце, образует ковалентную связь с остатком С, приводя к образованию комплекса белок-**Y** и **X**. Одной интересной особенностью этого белка является ионизированность amino и тиольных групп, что и позволяет белку выполнять его функции. Реакция также может быть представлена схематически:

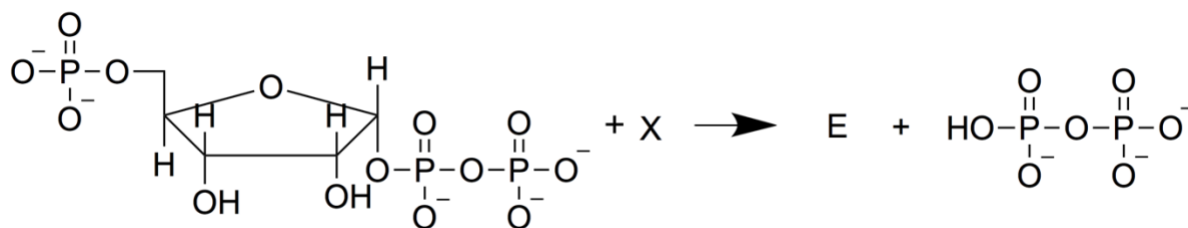


3. Если интермедиат белок-**Y** реагирует с молекулой воды с образованием **D** и свободного белка, определите структуры комплекса белок-**Y** и **X** (необходимо дорисовать **Y** на конце белка).

Из условия понятно, что в интермедиате уже нет азота, так как гидролиз дает просто белок и глутамат. Учитывая, что от **C** отделилась молекула **X**, то **X** - аммиак, а **Y** - ацилированный белок, так как никакие другие молекулы в реакцию не вступали.



**X** затем проходит через внутримолекулярный тоннель белка ко второму каталитическому центру, где **X** реагирует с фосфорибозил пиррофосфатом с образованием **E** и молекулы гидропиррофосфата:



4. Эта реакция в теории может протекать через два возможных механизма, но мы знаем, что лишь один из них происходит в реальности, так как **E** является лишь одним диастереомером из возможных. Приведите структуры **E** и другого диастереомера **E'** с учетом стереохимии; назовите механизм, который мог бы привести к образованию **E'**.

<p><b>E</b></p> <p>3 балла</p> <p>Если E и E' перепутаны, всего 0.5 балла за пункт</p>	<p><b>E'</b></p> <p>1 балл</p>
--	--------------------------------

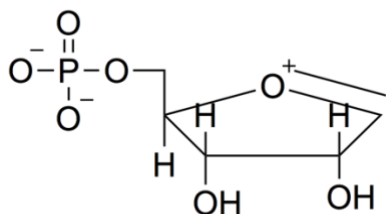
**Механизм:  $S_N2$  (1 балл)**

Однако, **E** нестабильно в водном растворе при физиологическом pH, с периодом полураспада меньше минуты. Основной путь деградации является в потере молекулы **X** с образованием относительно стабильного интермедиата **F** (после кислотно-основной реакции). В конечном счете, образуется стабильное вещество **G**.

5. Нарисуйте формулы **F** и **G** с учетом стереохимии. Назовите реакцию образования **G**.

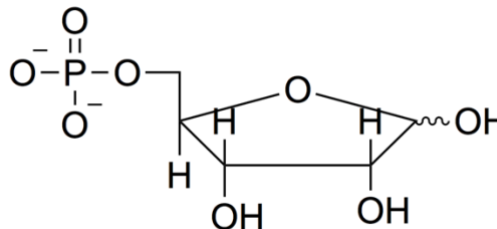
По условию, **E** потеряло аммиак. Однако, амид-анион не является хорошей уходящей группой, поэтому непонятно, как такая реакция может быть такой быстрой. Ответ на этот вопрос можно получить если внимательно прочитать условие: после кислотно-основной реакции. При физиологическом pH, амино группа будет протонирована, делая аммиак приемлемой уходящей группой. Тогда остается только карбокатион, стабилизированный свободной парой кислорода. Участие гидроксильной группы, находящейся анти к аммиаку, маловероятно вследствие большого напряжения цис-сочлененной 5/3 системы. Продукт представляет собой смесь из двух диастереомеров сахаров, механизм –  $S_N1$ .

**F**



2 балла

**G**



2 балла (1 балл если указан только один диастереомер)

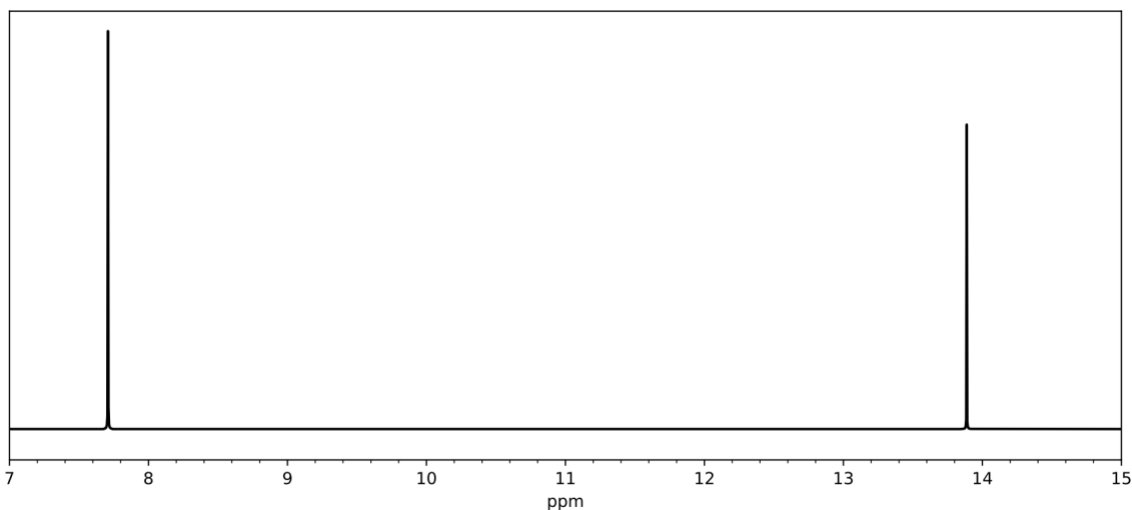
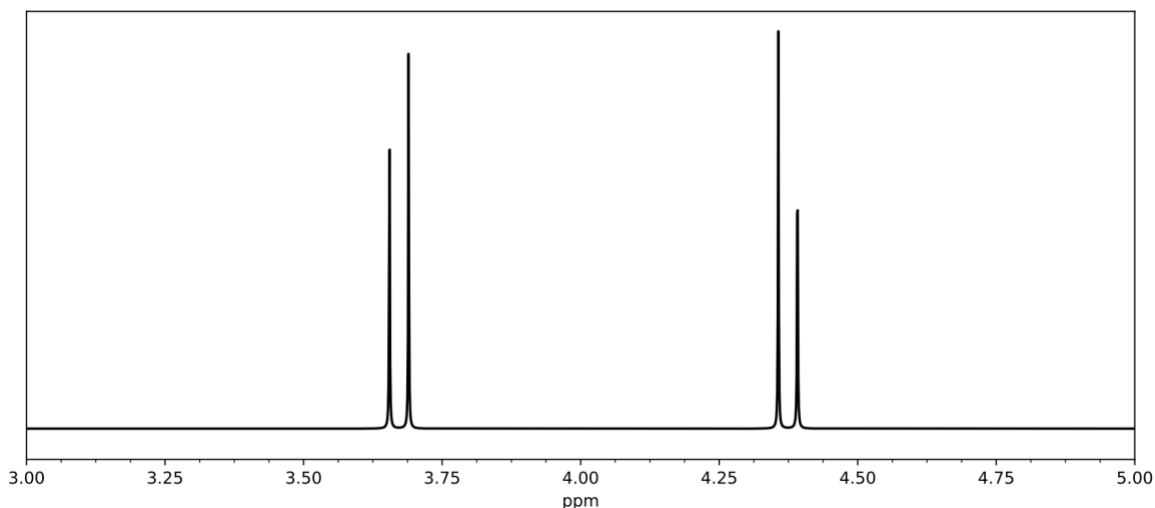
Механизм:  $S_N1$  1 балл

*Примечание:* в результате, ученые выдвинули гипотезу что внутри клетки, **E** транспортируется напрямую из этого белка в следующий для дальнейших реакций, минуя диффузию в цитозоли.

Однако, не все соединения могут быть так же легко обезврежены. Одно из них представляет собой циклический пептид, синтезируемый цианобактериями при их активном «цветении». Попадая из озер в систему водоснабжения и орошения, этот пептид способен нанести серьезный ущерб местной экономике. Ключевым компонентом этого пептида является остаток нестандартной альфа-аминокислоты **H**, которая является нестабильной в свободном виде, однако стабильной в составе пептидной цепи. С

Отборочный этап по химии 2020  
Комплект решений I-тура.

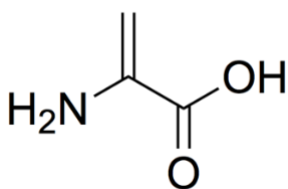
помощью продвинутых спектроскопических методов, ученым удалось выделить в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре этого пептида (растворенного в ДМСО) пики, аминокислоты **Н**. *Примечания:* вам показаны отрезки спектра между 3 ppm и 5 ppm, а также 7 ppm и 15 ppm. Вне этих отрезков пиков не наблюдается. Интегральная интенсивность пиков 1:1:2:1 (для сигналов 3.673, 4.374, 7.7 и 13.9)



Главным механизмом токсичности пептида является ингибирование внутриклеточных фосфатаз, которые играют важную роль в регуляции клеточных процессов.

б. Зная, что структура **Н** очень схожа со структурой **В**, изобразите структуру **Н**.

**Н**



4 балла

Из химических сдвигов, можно определить наличие ненасыщенных атомов углерода, из сдвигов на ~4 ppm (примечание: аминогруппа является electron-donating group и увеличивает “shielding” атомов водорода при двойной связи) . Синглет на ~7 ppm должен соответствовать амино группе. Однако у обычных аминокислот это должен быть дублет, из-за альфа водорода. Синглет означает что альфа водород отсутствует. Учитывая схожесть с аланином, и нестабильность, единственный вариант – дегидроаланин. Протоны при двойной связи - неэквивалентны.

Другой очень интересной нестандартной альфа-аминокислотой является **I**, пептидные связи которой очень тяжело поддаются гидролизу обычными протеазами. Она содержит 15.72% N, 35.92% O и 40.44% C по массе и получается в одну стадию из канонической альфа-аминокислоты. Для этой реакции не требуется ничего больше.

7. Приведите структуру **I** со стереохимией.

**I**

Нетрудно видеть, что массовая доля азота - такая же, как у аланина, как и все остальные массовые доли. Однако **I** является нестандартной, тогда это D-аланин, который образуется из аланина. Гидролиз его пептидов не протекает, потому что почти все протеазы могут гидролизовывать только L-аминокислоты. (2 балла)

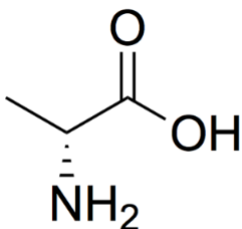
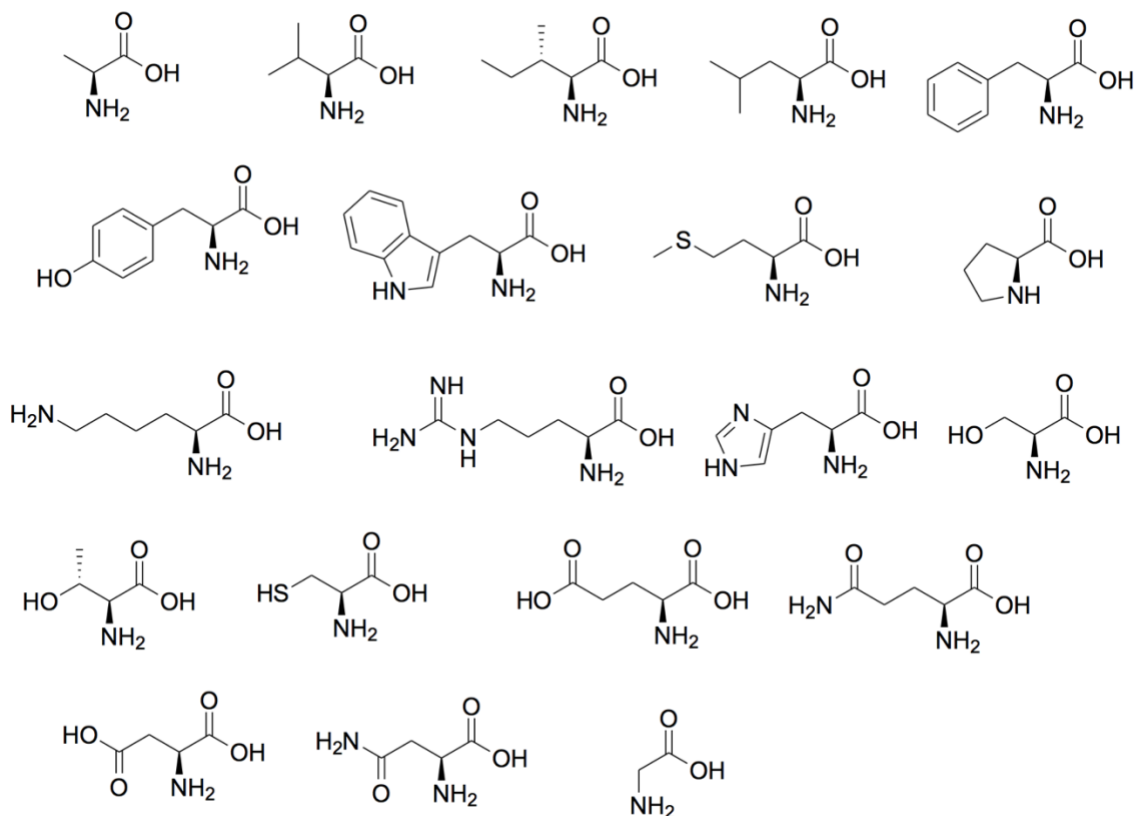


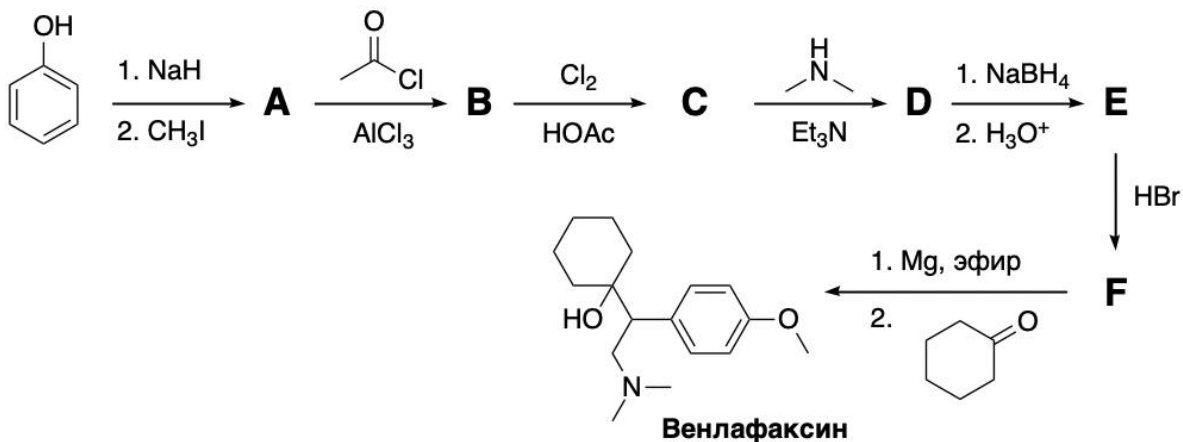
Таблица аминокислот:



### Задача № 6. Антидепрессанты и обезболивающие.

5.1	5.2	5.3	Всего	% от общего
6	5	4	15	9
				9

Мало кто знает, но депрессия – это не только временное отсутствие настроения, но и, вполне возможно, серьезное заболевание, вызванное эндогенными факторами или нарушением баланса гормонов. К сожалению, в таком случае недостаточно сказать пациенту «да ты не грусти, все будет хорошо». Но, к счастью, в мире есть химики-синтетики! **Венлафаксин** (торговые названия эффексор, эфевелон, венлаксор) – антидепрессант из группы селективных ингибиторов обратного захвата серотонина и норадреналина. Впервые представлен компанией Wyeth в 1993 году, сейчас выпускается многими другими компаниями. Ниже представлена схема синтеза **венлафаксина**:



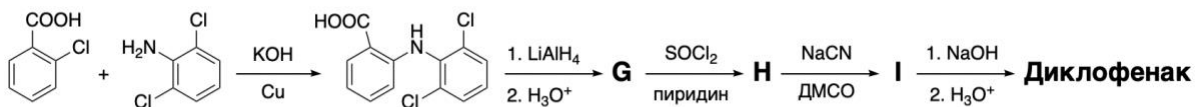
1. Расшифруйте схему синтеза **венлафаксина**, и нарисуйте структуры **A-F**.

<p><b>A</b></p> <p><b>A</b></p> <p>1 балл за структуру</p>	<p><b>B</b></p> <p><b>B</b></p> <p>1 балл за структуру. 0.5 если нарисован орто-изомер</p>	<p><b>C</b></p> <p><b>C</b></p> <p>1 балл за структуру (угадывается из продукта)</p>
<p><b>D</b></p> <p><b>D</b></p> <p>1 балл за структуру</p>	<p><b>E</b></p> <p><b>E</b></p> <p>1 балл за структуру</p>	<p><b>F</b></p> <p><b>F</b></p> <p>1 балл за структуру</p>

Вы, наверняка, знакомы с нестероидными противовоспалительными препаратами (НПВП) – к таковым относятся аспирин и ибупрофен. Сегодня вам предстоит расшифровать синтез еще одного представителя НПВП, который был создан в 1965 году швейцарской компанией Новартис: препарат называется **Диклофенак**. Предполагается, что действие диклофенака заключается в понижении образования простагландинов и блокировании циклооксигеназы-1 (COX-1) и циклооксигеназы-2 (COX-2).

Предлагаем вам расшифровать два разных способа синтеза **диклофенака**.

Схема №1.

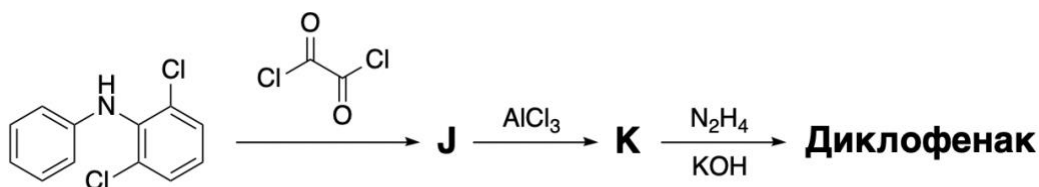


2. Расшифруйте *схему №1* и нарисуйте структуры **G**, **H**, **I** и **диклофенака**. Подсказка: пиридин выступает в роли основания, которое не участвует в ходе реакции, но предотвращает излишнее подкисление раствора. ДМСО – диметилсульфоксид, хороший растворитель для  $S_N2$  реакций.

<p><b>G</b></p> <p><b>G</b></p> <p>1 балл за структуру</p>	<p><b>H</b></p> <p><b>H</b></p> <p>1 балл за структуру</p>
<p><b>I</b></p> <p><b>I</b></p> <p>1 балл за структуру</p>	<p><b>Диклофенак</b></p> <p>2 балла за структуру</p>

Также, **диклофенак** можно синтезировать согласно *схеме №2*.

Схема №2.





3. Расшифруйте *схему №2* и нарисуйте структуры **Ж**, **К**. Известно, что реакция образования **К** – внутримолекулярная реакция Фриделя-Крафтса. Реакция образования диклофенака из **К** – это одновременно восстановление по Вольфу-Кижнеру и реакция образовавшегося продукта с KOH.

