

## РАЗДЕЛ I. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Гулевич Д.Г.)

1. Так как  $K_{\alpha}$ -излучению соответствует переход электрона с энергетического уровня  $m = 2$  на  $n = 1$ , то  $\frac{1}{\lambda} = R(Z - s)^2 \frac{\infty}{1} - \frac{1}{4} \frac{\infty}{\infty}$  и  $C(\alpha) = 3/4R$ . В случае  $K_{\beta}$ -излучения  $m = 3$ ,  $n = 1$  и

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - s)^2 \frac{\infty}{1} - \frac{1}{9} \frac{\infty}{\infty}, C(\beta) = 8/9R \quad (1 \text{ балл за каждую константу, всего 2 балла}).$$

2. Мы получили, что  $\lambda_{\alpha} > \lambda_{\beta}$ . Переход с L- на K-оболочку энергетически более выгодный, чем переход M  $\rightarrow$  K. Пик 2 соответствует  $K_{\alpha}$ -излучению, а пик 1 –  $K_{\beta}$ -излучению (0.5 баллов за каждый пик, всего 1 балл).

3. а) При переходе от длины волны к энергии, выражение для закона Мозли переписывается в виде  $E = 0.75hcR(Z - s)^2$  или  $\sqrt{E} = \sqrt{0.75hcR}(Z - s)$ , где  $h$  – постоянная Планка,  $c$  – скорость света в вакууме (0.5 балла).  $\sigma = -a/b = -(-3.74)/3.22 = 1.16$  (1 балл).

б) Постоянная Ридберга равна (1.5 балла, всего 3 балла)

$$R = \frac{4b^2 \times 1.6 \times 10^{-19}}{3hc} = \frac{4 \times 3.22^2 \times 1.6 \times 10^{-19}}{3 \times 6.63 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8} = 1.12 \times 10^7 \text{ м}^{-1}.$$

4. По графику определяем энергию рентгеновского излучения для элемента А:  $E(A) = 80^2 = 6.4 \text{ кэВ} = 1.024 \cdot 10^{-15} \text{ Дж}$ . Из выражения для закона Мозли получим

$$Z = \sqrt{\frac{E}{0.75hcR}} + s = \sqrt{\frac{1.024 \times 10^{-15}}{0.75 \times 6.63 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8 \times 1.12 \times 10^7}} + 1.16 = 24.8 + 1.16 = 25.96 \approx 26.$$

Таким образом, А – железо (3 балла).

5. Считая, что  $eU = hv_{\text{макс}} = hc/\lambda_{\text{мин}}$ , получаем (1 балл)

$$U = \frac{hc}{e\lambda_{\text{мин}}} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{1.6 \times 10^{-19} \times 0.31 \times 10^{-10}} = 40 \text{ кВ}$$

6. а) Выбивание электрона с внутренней оболочки можно описать как переход с  $n = 1$  на  $m = \infty$ . Тогда  $\Delta E = -hcR(Z - \sigma)^2 \approx -11.3 \text{ кэВ}$ .

б) У элементов с меньшим атомным номером соответствующая энергия будет еще меньше. Значит все указанные в таблице радиоизотопы можно использовать для генерации рентгеновского излучения в выбранном ряду элементов ( $Z = 21 - 30$ ).

с) Электронный захват:  ${}_{13}^{26}\text{Al} + {}_{-1}^0\text{e} \rightarrow {}_{12}^{26}\text{Mg}$ ;  $\beta^+$ -распад:  ${}_{13}^{26}\text{Al} \rightarrow {}_{12}^{26}\text{Mg} + {}_{+1}^0\text{e} + \nu_e$ .

(расчет  $\Delta E$  - 2 балла, определение изотопов - 0.5 балла, уравнения ядерных реакций по 1 баллу, всего 4.5 балла)

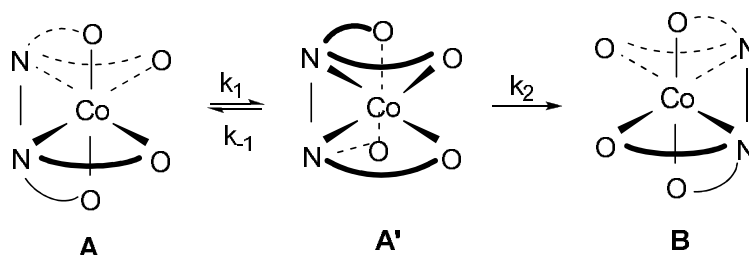
7.  ${}^{18}\text{Ar}(39.95)$ ,  ${}^{19}\text{K}(39.10)$ ,  ${}^{27}\text{Co}(58.98)$ ,  ${}^{28}\text{Ni}(58.71)$ ,  ${}^{52}\text{Te}(127.6)$ ,  ${}^{53}\text{I}(126.9)$  (0.5 балла).

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

1. Для реакции первого порядка  $\ln(C^0/C) = kt$ , при  $t_{1/2}$   $C = C^0/2$ ,  $k = (\ln 2)/t_{1/2}$ . Тогда  $k_{\text{obs}} = (\ln 2)/(170 \cdot 60) = 6.80 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  (0.5 балла). Исходя из  $\text{A} \rightleftharpoons \text{A}'$  ( $k_1; k_{-1}$ ),  $\text{A}'\text{H} \rightleftharpoons \text{A}' + \text{H}^+$  ( $K_a$ ) и материального баланса  $C_A = [\text{A}] + [\text{A}'] + [\text{A}'\text{H}] = [\text{A}] + k_1[\text{A}]/k_{-1} + (k_1[\text{A}][\text{H}^+])/K_a k_{-1}$ ;  $[\text{A}] = C_A K_a k_{-1} / (K_a k_{-1} + K_a k_1 + k_1[\text{H}^+])$ ;  $k_{\text{obs}} = K_a k_{-1} / (K_a k_{-1} + K_a k_1 + k_1[\text{H}^+])$  (1 балл), то есть скорость зависит от pH (1.5 балла).

2. По уравнению  $\ln(k_2/k_1) = E_a(1/T_1 - 1/T_2)/R$ ,  $E_a = RT_1 T_2 \ln(k_2/k_1) / (T_2 - T_1) = 8.314 \cdot 373 \cdot 318 \cdot (\ln(4.018 \cdot 10^{-6} / 3.110 \cdot 10^{-10})) / (373 - 318) = 169736 \text{ Дж/моль}$ .  $\Delta H^\ddagger = E_a - nRT = 169736 - 8.314 \cdot 373 = 166635 \text{ Дж/моль}$ . Из уравнения Аррениуса  $k = A e^{-E_a/RT}$   $\ln A = \ln k + E_a/RT = \ln(4.018 \cdot 10^{-6}) + 169736 / (8.314 \cdot 373) = 42.31$ . Энтропия образования интермедиата  $\Delta S^\ddagger = R(\ln A - \ln T - \ln(k_B/h) - 1) = 8.314(42.31 - \ln 373 - \ln(1.381 \cdot 10^{-23} / 6.626 \cdot 10^{-34}) - 1) = 96.69 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Энергия Гиббса  $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$ ;  $373 \cdot 96.69 - 166635 = 8.314 \cdot 373 \cdot \ln K^\ddagger$ ;  $K^\ddagger = 5.18 \cdot 10^{-19}$  (2 балла).

3. Двухстадийный механизм:



$r = k_2 C_{\text{A}'}$ ;  $dC_{\text{A}'}/dt = 0$ ;  $k_1 C_{\text{A}} = (k_{-1} + k_2) C_{\text{A}'}$ ; тогда скорость  $r = [k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)] C_{\text{A}}$   $r = k_{\text{obs}} C_{\text{A}}$ , где  $k_{\text{obs}} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2)$  (2 балла).

4. В щелочной среде  $\text{A} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}'\text{OH}^-$  ( $k_3; k_{-3}$ ),  $\text{A}'\text{OH}^- \rightarrow \text{B} + \text{OH}^-$  ( $k_4$ ),  $r = k_4 C_{\text{A}'\text{OH}^-}$   $dC_{\text{A}'\text{OH}^-}/dt = 0$ ,  $k_3 C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-} = (k_{-3} + k_4) C_{\text{A}'\text{OH}^-}$ . Скорость  $r = [k_3 k_4 / (k_{-3} + k_4)] C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-} = k_{\text{obs}} C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-}$ . Отсюда  $k_{\text{obs}} = r / (C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-}) = r / (0.01 C_{\text{OH}^-})$ . При любых pH из таблицы  $k_{\text{obs}} = 0.54 \text{ л/моль} \cdot \text{с}$  (2 балла)

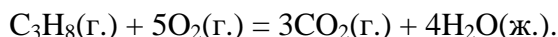
5. Скорость  $r = k_{\text{obs}} C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-} = 0.54 \cdot 0.01 \cdot 10^{-9} = 5.40 \cdot 10^{-12} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$  (3 балла)

6. В двухстадийном механизме учитываются данные и кислой, и щелочной среды. I стадия:  $\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}'\text{H}_2\text{O}$  ( $k_1; k_{-1}$ );  $\text{A}'\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{B} + \text{H}_2\text{O}$  ( $k_2$ ), учитывая псевдопорядок ( $C_{\text{H}_2\text{O}} \gg C_{\text{A}}$ ),  $r = k C_{\text{A}}$ . II стадия:  $\text{A} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{A}'\text{OH}^-$  ( $k_3; k_{-3}$ ),  $\text{A}'\text{OH}^- \rightarrow \text{B} + \text{OH}^-$  ( $k_4$ ),  $r = k' C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-}$ . Общее уравнение:  $r = k C_{\text{A}} + k' C_{\text{A}} C_{\text{OH}^-} = (k + k' C_{\text{OH}^-}) C_{\text{A}} = k_{\text{obs}} C_{\text{A}}$  (2 балла)

7. Для 45°C константу скорости  $k$  находим из уравнения  $r = (3.11 \cdot 10^{-10} + 0.54 \cdot 10^{-9}) \cdot 0.01 = 8.51 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$ , что совпадает с экспериментальным значением  $8.50 \cdot 10^{-10} \text{ моль/л} \cdot \text{с}$  (2 балла)

### Задача 3 (автор Борщевский А.Я.)

1. По соглашению вода (продукт сгорания) должна находиться в жидком состоянии. Уравнение реакции сгорания (1 балл):



2. Согласно закону равномерного распределения каждая поступательная и вращательная степень свободы молекулы вносит в молярную теплоёмкость  $C_{V,m}$  вклад, равный  $R/2$ . Молекулы  $\text{O}_2$  и  $\text{N}_2$  имеют по три поступательные и по две вращательные степени свободы, поэтому  $C_{V,m}(\text{возд.}) = 2.5 R = \underline{20.8 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}}$  (1.5 балла)

3. При постоянном давлении теплота процесса совпадает с изменением энтальпии. Из данных таблицы по энтальпиям образования участников реакции сгорания находим:

$$D_r H^\circ = 4 \cdot (-285.8) + 3 \cdot (-393.5) - (-103.85) - 1 \cdot 0 = -2219.8 \text{ кДж/моль.}$$

Стандартная энтальпия образования кислорода как простого вещества равна нулю. Молярная масса пропана округлённо равна 44 г/моль, отсюда удельная теплотворная способность пропана  $q_c = 2219.8/44 = \underline{50.45 \text{ кДж/г}}$  (1 балл)

4. Вычислим количество теплоты  $Q$ , необходимое для нагрева комнаты. Нагрев происходит при постоянном давлении, поэтому  $Q = \Delta H = n_0 C_{P,m} \Delta T$ , где  $n_0$  – число молей воздуха в комнате до начала нагрева. Согласно уравнению состояния идеального газа  $n_0 = PV/RT_0$ , где  $P$  и  $V$  – давление в комнате и объём комнаты, соответственно,  $T_0$  – начальная температура. Молярная теплоёмкость воздуха  $C_{P,m} = C_{V,m} + R$ . Таким образом,

$$Q = \frac{PV}{RT_0} C_{P,m} \Delta T = 3.5 \frac{PV}{T_0} \Delta T = \frac{3.5 \cdot 101325 \cdot 50 \cdot 30}{263} = 2022.6 \text{ кДж.}$$

Отсюда находим, что для нагрева требуется  $m(\text{C}_3\text{H}_8) = (2022.6/2219.8) \cdot 44 = \underline{40.1 \text{ г}}$  пропана (2 балла)

5. Давление насыщенного пара пропана есть константа равновесия превращения  $\text{C}_3\text{H}_8(\text{ж.}) = \text{C}_3\text{H}_8(\text{г.})$ . Рассчитаем энтальпию и энтропию испарения пропана:  $D_v H = (-103.9) - (-120.9) = 17.0 \text{ кДж/моль}$ ,  $D_v S = 269.9 - 195.2 = 74.7 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ . Согласно известной формуле  $D_r G^\circ = -RT \ln K_P$  имеем (2 балла)

$$\ln P_{\text{нас}} = \frac{1}{R} \frac{D_v H}{T} + D_v S \frac{1}{T} = \frac{1}{8.314} \frac{17000}{263} + 74.7 \frac{1}{263} = 1.21, \quad P_{\text{нас}} = \underline{3.35 \text{ атм.}}$$

6. В равновесии между насыщенным паром и жидкостью, число молекул, ударяющихся о поверхность жидкости, и «прилипающих» к ней, равно числу молекул, переходящих в газовую фазу. Следовательно, число молекул, испаряющихся с открытой поверхности (поставленные в задаче условия эквивалентны испарению с открытой поверхности) и поступающих в горелку можно вычислить по формуле (1). Умножив это выражение на площадь испарения  $S = \pi(d/2)^2$ , получим (3.5 балла)

$$I = nS = \frac{PS}{\sqrt{2\rho m k_B T}} = \frac{3.35 \cdot 101325 \cdot \rho \cdot (0.2/2)^2}{\sqrt{2 \cdot \rho \cdot 44 \cdot 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 263}} = 19.1 \text{ г/с}.$$

7. Жилые помещения никогда не бывают герметичными, поэтому нагрев воздуха в комнате не изменяет давление в ней. Отсюда следует, что количество воздуха в объёме комнаты при нагревании уменьшается, так как его излишек уходит сквозь щели наружу. Начальная тепловая энергия воздуха была равна  $U_0 = n_0 C_{V,m} T_0$ , где  $n_0$  – число молей воздуха в холодной комнате. В нагретой комнате  $U = n C_{V,m} T$ . Из этих равенств находим:

$$\frac{U}{U_0} = \frac{n}{n_0} \frac{T}{T_0}.$$

С другой стороны  $PV = n_0 RT_0 = nRT$ , откуда  $n/n_0 = T_0/T$ . Окончательно

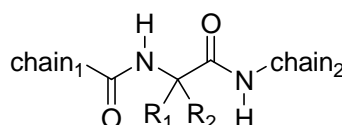
$$\frac{U}{U_0} = \frac{T_0}{T} \frac{T}{T_0} = 1.$$

Таким образом,  $U = U_0$  и  $\underline{DU = 0}$ , то есть внутренняя энергия воздуха в комнате не изменится. Выделившаяся при сгорании пропана теплота пошла на увеличение внутренней энергии всего воздуха, вышедшего через щели, и на работу  $W$  расширения воздуха против атмосферного давления:  $Q = DU_0 + W$  (4 балла)

## РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

### Задача 1 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Синглеты с химическими сдвигами 9.24 и 9.74 м.д. могут соответствовать только атомам водорода при амидных группах, участвующих в формировании пептидных связей. Однако в типичном случае (в мультиплетном взаимодействии должны, согласно условию, участвовать все атомы пептидной цепи) будет наблюдаться дублет, так как при  $\alpha$ -атоме углерода подавляющего большинства аминокислот имеется атом Н. В случае остатков аминокислот А и В это не так, что приводит к такому фрагменту полипептидной цепи ( $R_1, R_2 \neq H$ ) (1 балл за фрагмент, 0.5 балла за указание сигнала, всего 1.5 балла):



2. Определим молярное соотношение С и Н в соединении С:

$$n(C):n(H) = \frac{C(C)}{A_r(C)} : \frac{C(H)}{A_r(H)} = 1:1.75 = 4:7$$

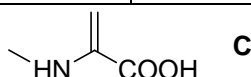
Нетрудно видеть, что оставшиеся 45.51% массовой доли приходятся на сумму атомов 1 N + 2O, типичную для аминокислот (С входит в состав циклического гептапептида). Если принять во внимание  $^1H$ -ЯМР-спектр изомерной С аминокислоты А (три атома Н со сдвигом 1.83 и один атом Н со сдвигом 6.26 м.д.), простейшая формула совпадает с истинной. Отсюда молекулярная формула соединения С –  $C_4H_7NO_2$  (1.5 балла, из них 0.5 балла за расчет соотношения С и Н, 0.75 балла за расчет группы атомов 1 N + 2O).

3. Молекулярные формулы  $\alpha$ -аминокислот А и В также  $C_4H_7NO_2$ . Если представить формулы аминокислот в том виде, как было сделано в п. 1, то заместители  $R_1$  и  $R_2$  в сумме содержат 2 С + 4 Н. С учетом данных  $^1H$ -ЯМР-спектроскопии соединениям А и В могут соответствовать только следующие структуры:

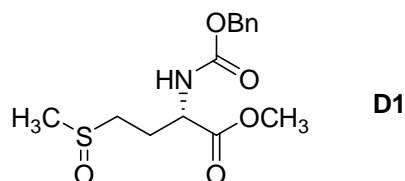


В условии приведены спектры остатков А и В, включенных в циклические пептиды, которые могут, отличаясь по аминокислотному составу и геометрии, исказить теоретические химические сдвиги, рассчитанные для самих А и В. То есть однозначное соотнесение между Е- и Z-изомерами и соединениями А и В сделать невозможно (по 1.5 балла за структуру, штраф 1 балл за однозначность структуры А и/или В, всего 3 балла).

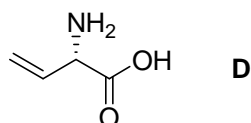
4. Соотношение интегральных интенсивностей сигналов в  $^1H$ -ЯМР-спектре соединения С должно составить или 3:3:1 (вариант 1), или 3:1:1:1:1 (вариант 2). С учетом информации о свойствах соединения С единственно возможная структура соответствует варианту 2 (обратите внимание на неэквивалентность атомов Н при метиленовой группе) (2 балла):



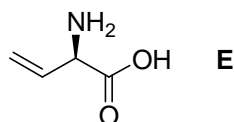
5. Первая стадия модификации метилового эфира *L*-метионина представляет собой защиту аминогруппы с последующим окислением атома серы с образованием соединения **D1**:



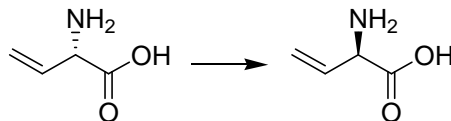
При пиролизе с последующей обработкой кислотой **D1** трансформируется в *L*-винилглицин, изомерный соединениям А–С (по 1.25 балла за структуру, всего 2.5 балла):



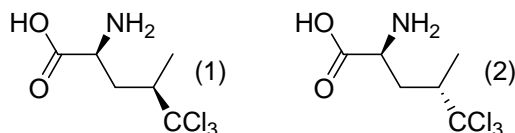
6. **E** является  $\alpha$ -аминокислотой, которая может образовываться в одну стадию (обратите внимание на то, что трансформацию обеспечивает один фермент, а субстрат не покидает активный центр) из одного из соединений четверки А, В, С и D. Поэтому структура **E** определяется однозначно, это *D*-винилглицин (1 балл):



7. (1 балл)



8. Логично предположить, что продукты сгорания с молярным соотношением 12:1 это, скорее всего, углекислый газ и азот, так как в лейцине соотношение количества атомов С и N как раз составляет 6:1. Тогда молярное соотношение неизвестного продукта сгорания и азота (6:1) трансформируется в молярное соотношение 3:1 с учетом замещения неизвестной частицей атомов водорода в молекуле лейцина, протекающей троекратно. Единственным разумным вариантом выступает – галогеноводород. При сгорании бром- и иод-содержащих веществ будут образовываться молекулярные галогены, поэтому в рассмотрении остаются только хлор или фтор. Однако фтороводород не соответствует условию об нижнем пределе молярной массы (25°C, 1 атм). Единственным местом троекратного замещения водорода на хлор в молекуле лейцина выступает любая их двух эквивалентных метильных групп, поэтому варианты структур **F** с учетом того, что мы не знаем стереоспецифичность фермента таковы (по 1.25 балла за структуру, всего 2.5 балла):

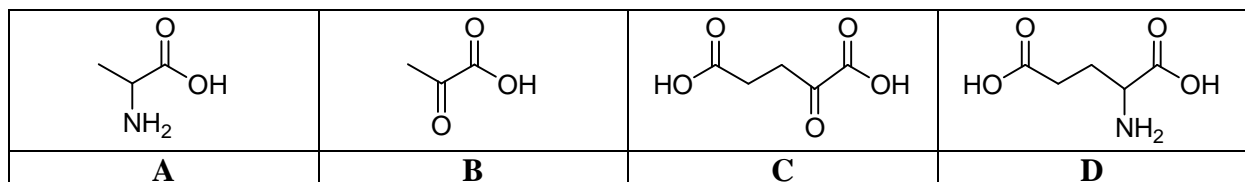


## Задача 2 (автор Ларионов К.В.)

1.  $\alpha$ -Кетокислота, получающаяся в результате трансаминирования канонической  $\alpha$ -аминокислоты, может содержать от 3 до 5 атомов кислорода. Рассмотрим случай 3 атомов:  $16 \cdot 3 / (0.5454) = 88.008$ . Вычитая массу карбоксильной и кето-групп, получим:  $88 - 45 - 28 = 15$ , что соответствует метильной группе. Для случаев 4 и 5 атомов кислорода нет подходящей канонической  $\alpha$ -аминокислоты. Таким образом, **B** - пировиноградная кислота, **A** – *L*-аланин.

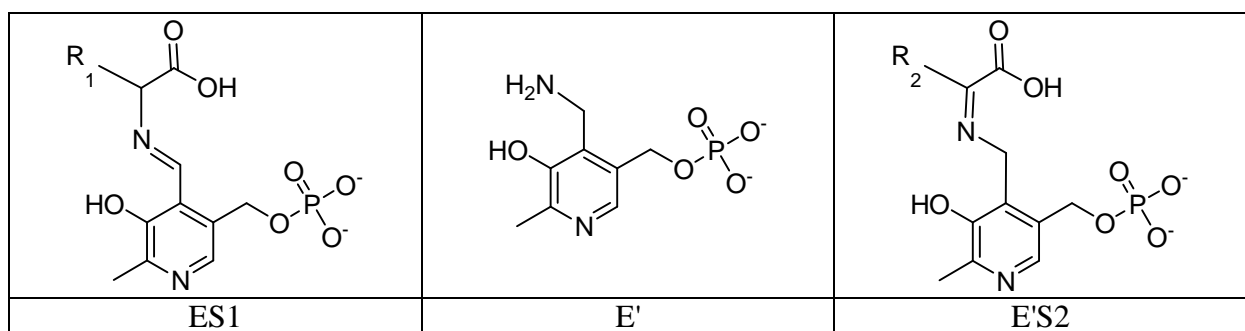
Отрицательный заряд при pH 7 указывает на наличие в боковом заместителе **D** карбоксильной группы. Тогда **C** содержит больше 3-х атомов углерода.

Для 4 атомов углерода:  $12 \cdot 4 / 0.4109 = 116.81$ . Вычитая массу 4 атома углерода и  $2 + 1 + 2 = 5$  атомов кислорода получим  $-11.81$ . Для 5 атомов углерода:  $12 \cdot 5 / (0.4109) - 16 \cdot 5 - 12 \cdot 5 = 6$ , что соответствует 6 атомам H. Тогда **C** –  $\alpha$ -кетоглутаровая кислота, **D** – *L*-глутаминовая кислота (по 0.5 балла за каждый расчет, по 0.75 балла за каждую структуру, всего 4 балла)



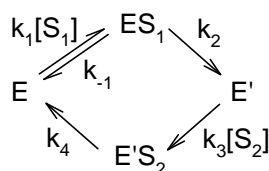
2.  $S_1$  - донор аминокруппы,  $ES_1$  и  $ES_2$  – фермент-субстратные комплексы,  $S_2$  – акцептор аминокруппы (по 0.5 балла за отнесение каждой формы, всего 2 балла).

3. Из потенциально доступных групп PLP для вступления в реакцию с аминокруппой  $S_1$  подходит только карбонильная. Результатом такого взаимодействия является образование основания Шиффа с последующей таутомеризацией, образованием кетимина и гидролизом. Последующие стадии включают реакции, обратные рассмотренным выше (по 0.5 балла за каждую структуру, всего 1.5 балла).

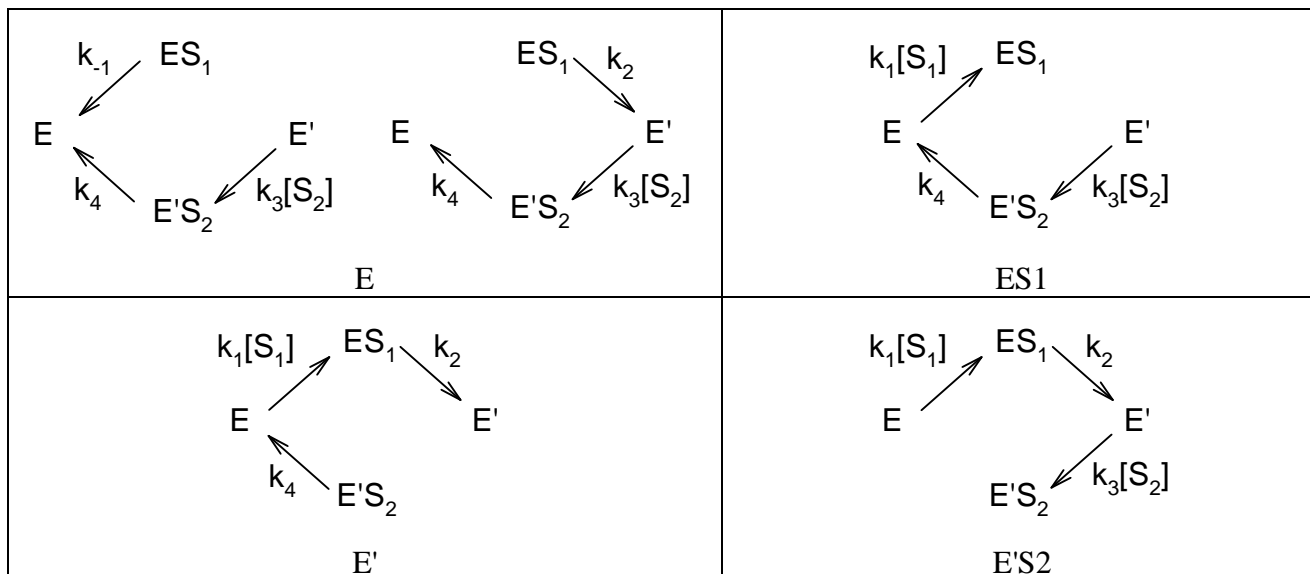


Примечание. В реальных системах, PLP в исходном состоянии образует основание Шиффа с остатком лизина активного центра, которое разрушается при атаке субстрата ( $\alpha$ -аминокислоты).

4. Ориентированный граф для механизма "пинг-понг" (1 балл)



5. (по 0.5 за каждое базовое дерево, всего 2.5 балла)



6. (по 0.5 балла за каждое выражение базового определителя, всего 2 балла)

$$w(E) = k_{-1}k_3k_4[S_2] + k_2k_3k_4[S_2]$$

$$w(ES_1) = k_1k_3k_4[S_1][S_2]$$

$$w(E') = k_1k_2k_4[S_1]$$

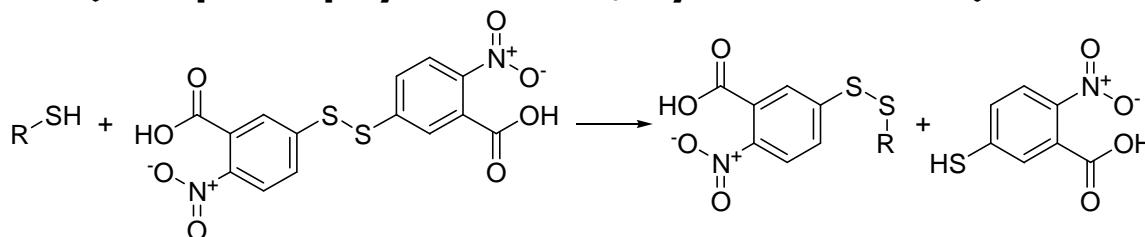
$$w(E'S_2) = k_1k_2k_3[S_1][S_2]$$

7. (по 1 баллу за числитель и знаменатель, всего 2 балла):

$$v = \frac{k_4k_3k_2k_1[S_1][S_2][E_0]}{k_1k_3(k_2 + k_4)[S_1][S_2] + k_3k_4(k_{-1} + k_2)[S_2] + k_1k_2k_4[S_1]}$$

### Задача 3 (авторы Карпушкин Е.А., Лукьянова М.А.)

1.



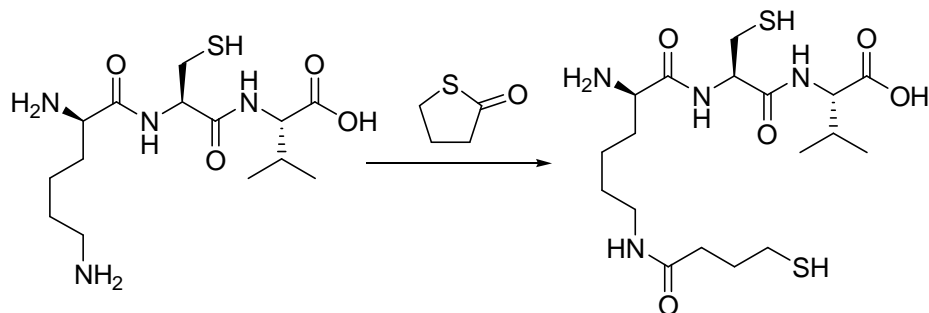
Окрашенный продукт – 2-нитро-5-тиобензойная кислота (точнее, ее дианион, образующийся при депротонировании). Концентрация окрашенного продукта после выполнения определения с реагентом Элмана равна  $0.815/14150 = 5.76 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Концентрация тиольных групп при определении равна концентрации окрашенного продукта, то есть в  $0.0146 \text{ мг} = 1.46 \cdot 10^{-5} \text{ г}$  полимера **P1** содержится  $5.76 \cdot 10^{-8}$  моль тиольных групп. Окончательно, содержание тиольных групп в полимере **P1** равно  $3.95 \cdot 10^{-3}$  моль/г (0.5 балла за уравнение реакции, 0.5 балла за указание продукта, 1 балл за расчет, всего 2 балла).



На титрование затрачено  $0.15 \cdot 1.600 \cdot 10^{-5} = 2.40 \cdot 10^{-6}$  моль  $CH_3HgOD$ , тогда содержание тиольных групп составляет  $2.40 \cdot 10^{-7}$  моль в 1 мл титруемого раствора. С учетом его концентрации, содержание тиольных групп в полимере **P** равно  $1.08 \cdot 10^{-3}$  моль/г (0.5 балла за уравнение реакции, 1 балл за расчет, всего 1.5 балла).



3. Результаты расчетов в пп. 1 и 2 показывают, что модификация пептида **P** приводит к существенному увеличению содержания тиольных групп. Это может произойти только за счет присоединения тиобутиролактона с раскрытием цикла. По условию, раскрытие цикла нуклеофильное, то есть должно происходить под действием основания – ε-аминогрупп лизина:



Определять соотношение остатков аминокислот простым делением результатов, полученных в пп. 1 и 2  $((3.95 \cdot 10^{-3} - 1.08 \cdot 10^{-3}) / 1.08 \cdot 10^{-3} = 2.66)$  неверно, так как содержание лизина и цистеина выражены в расчете на 1 г пептида, а молярные массы **P** и **P1** различны. Для корректного решения необходимо выразить определенные выше значения содержания тиольных групп через молярные массы остатков аминокислот и их количества в пептиде. Если  $a, b, c$  – количества звеньев валина, лизина и цистеина, соответственно, в молекуле **P**, то (молярные массы аминокислот рассчитаны с учетом потери молекулы воды при конденсации):

$$1.08 \cdot 10^{-3} = c / (99.13a + 128.17b + 103.13c + 18.02)$$

$$3.95 \cdot 10^{-3} = (b + c) / (99.13a + 230.32b + 103.13c + 18.02)$$

Тогда выражая  $a$  из обоих уравнений:

$$a = -0.181 - 1.290b + 8.308c$$

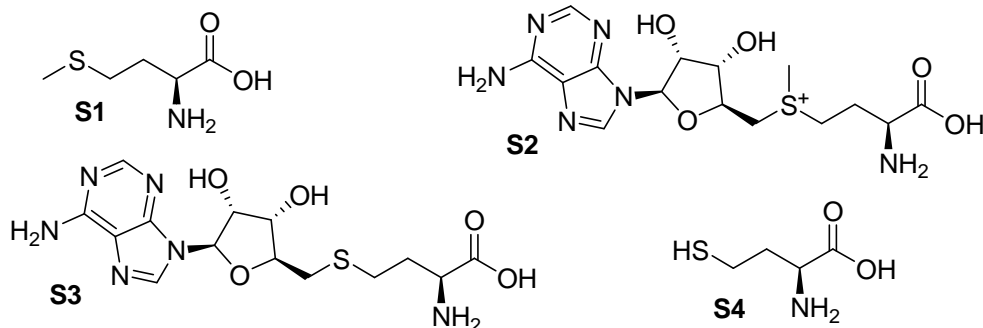
$$a = -0.181 + 0.230b + 1.513c$$

и приравняв их:  $-0.181 - 1.290b + 8.308c = -0.181 + 0.230b + 1.513c$  получим в итоге:  $1.52b = 6.80c \rightarrow b/c = 4.47 \approx 4.5$  (1 балл за уравнение, 2 балла за расчет соотношения, всего 3 балла).

4. В реакцию **S1** → **S2** вводится аденозинтрифосфат в форме тетрааниона, а в качестве продуктов обозначены неорганические фосфат (заряд  $-2$ ) и пиррофосфат (заряд  $-3$ ). Для соблюдения баланса по заряду следует положить, что заряд частицы **S2** равен  $+1$ .

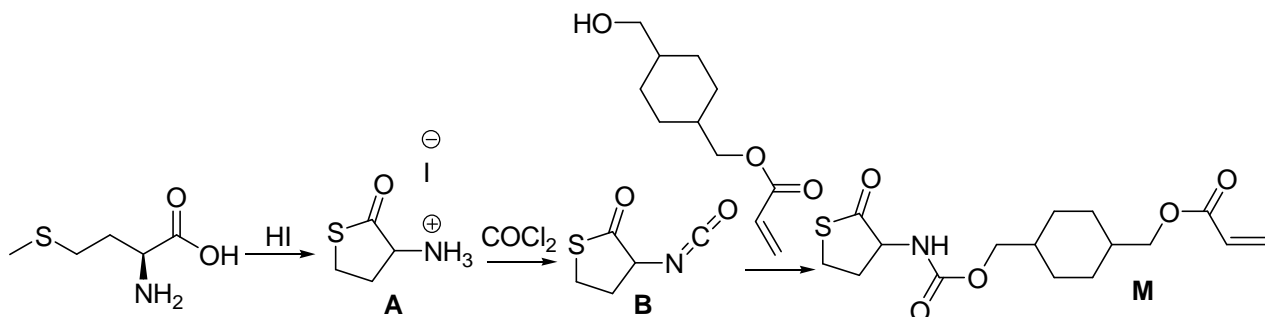
Расшифровку схемы удобнее всего начать с наиболее полно описанного превращения **S1** → **S2**. Брутто-формулы исходных веществ:  $C_{10}H_{12}N_5O_{13}P_3$  ( $ATP^{4-}$ ),  $H_2O$  (учтем стадию гидролиза трифосфата до фосфата и пиррофосфата) и **S1**. Брутто-формулы продуктов:  $HPO_4$  (фосфат),  $HP_2O_7$  (пиррофосфат) и  $C_{15}H_{23}N_6O_5S$  (**S2**). С учетом материального баланса получим, что брутто-формула **S1**  $C_5H_{11}NO_2S$ . Так как **S1** должно содержать подвижную метильную группу, являться природным соединением и существовать в виде цвиттер-иона при pH 7, это аминокислота метионин. **S2** – продукт присоединения к метионину аденозильного фрагмента (под действием трансферазы – фермента-переносчика), то есть S-аденозил-

метионин. **S3** – продукт деметилирования **S2** (с учетом второго субстрата **Y** и второго продукта **Y-CH<sub>3</sub>**), то есть *S*-аденозилгомоцистеин. Соответственно, **S4** – соединение, образующееся при отщеплении аденозина от **S3** и дающее метионин при метилировании (с учетом брутто-формулы второго субстрата и второго продукта на стадии **S4** → **S1**) – гомоцистеин.



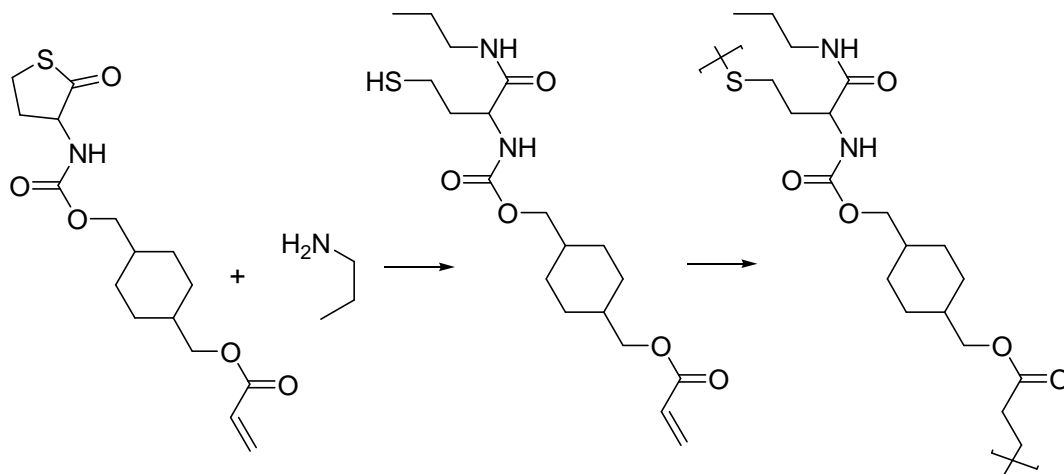
Два вещества из определенных четырех – предшественник соединения **A** с брутто-формулой C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>NIOS. Так как превращение **X** в **A** (катализируемая кислотой циклизация) происходит под действием HI, которая известна тем, что с легкостью отщепляет метильную группу от метилтиосоединений, в это превращение могут идентичным образом вступать соединения вида R-SH и R-SCH<sub>3</sub>. Из возможных пар **S1** + **S4** и **S2** + **S3** предпочтение следует отдать первой паре – с учетом брутто-формулы **A**. Если бы в условиях превращения **X** → **A** возможно было бы отщепление фрагмента аденозина, то в эту реакцию вступали бы не два субстрата из **S1** – **S4**, а все четыре (0.5 балла за заряд **S2** и каждую из структур **S1** – **S4**, по 0.25 балла за выбор **S1** и **S4** – всего 3 балла).

5. Первая стадия синтеза **M** состоит в замыкании цикла гомоцистеина (взятого в качестве исходного **X** или образовавшегося под действием HI из метионина) с образованием аминотиолактона (этот вывод можно сделать из приведенной брутто-формулы **A**). Последующая обработка фосгеном превращает аминогруппу в изоцианатную (**B**), которая затем подвергается этерификации со спиртом:



Правильность расшифровки подтверждается альтернативным путем синтеза: спиртовая группа акрилатного производного под действием избытка фосгена превращается в хлороформат, который затем образует карбаматную группу **M** при взаимодействии в амином **A** (по 1 баллу за каждую структуру, всего 3 балла).

**6.** Рост цепи при полимеризации **М** заключается в раскрытии цикла тиолактона под действием пропиламина, при этом образуется реакционноспособная тиольная группа. В отличие от приведенного в качестве аналогии синтеза дикарбоновой кислоты, в мономере **М** взаимодействующие тиольная и акрилатная группы находятся в одной молекуле, поэтому их взаимодействие приводит к образованию полимера:



Согласно механизму реакции, при полном протекании первой стадии в присутствии эквивалентного количества пропиламина превращению подвергается весь мономер. Так как по условию конверсия мономера составляет 90%, выход на первой стадии равен 90%. Если бы превращение на второй стадии (рост цепи) было полным, образец представлял бы собой одну циклическую макромолекулу со степенью полимеризации  $0.9 \cdot 0.001 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 5.4 \cdot 10^{20}$ . Степень полимеризации продукта с молярной массой 36050 равна 90, что связано с неполнотой протекания второй стадии. Продукт со степенью полимеризации 90 образуется в результате 89 последовательных реакций Михаэля, а на 90-м шаге происходит процесс, приводящий к деактивации одной из реагирующих групп. Таким образом, выход второй стадии роста цепи можно оценить как  $89/90 = 98.9\%$  (по 0.5 балла за каждую стадию и выход на первой стадии, 1 балл за выход на второй стадии, всего 2.5 балла).

## РАЗДЕЛ III. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

1. Исходя из стехиометрии  $YNX_3$   $w_X/A_X : 42.42/14 = 3$ . Величину  $w_X=9.10 A_X$  подставим в уравнение  $w_X/A_X:(57.58-w_X)/A_Y=3$ , получим  $A_Y = 19-3 A_X$  и  $A_X$  должно быть  $19/3 \leq 6.33$ . Гелий не подходит, тогда  $A_X=1$ , а  $A_Y=9-3=16$ (г/моль) (0.5 балла). Отсюда,  $X - H$ ,  $Y - O$ ,  $YNX_3 - NH_2OH$  (гидроксиламин) (3 балла). Суммарное уравнение  $HNO_2 + 2HSO_3^- + H_2O = NH_2OH + 2HSO_4^-$  (0.5 балла, всего 4 балла)

2.  $NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-$   $K_B = [NH_3OH^+][OH^-]/[NH_2OH]$ .

$$C = [NH_3OH^+] + [NH_2OH] = [NH_3OH^+] + [NH_3OH^+][OH^-]/K_B = [NH_3OH^+](K_B + [OH^-])/K_B$$

$$\alpha = [NH_3OH^+]/C = K_B / (K_B + [OH^-]) \quad \alpha = 6.6 \cdot 10^{-9} / (6.6 \cdot 10^{-9} + 1 \cdot 10^{-11}) = 0.9985 \text{ (99.85\%)} \quad (3 \text{ балла})$$

3.  $v_{NO_2^-} = 0.08500/85 = 0.001$ ;  $v_{SO_2(1)} = 0.0224/22.4 = 0.001$ ;  $v_{OH^-} = 0.1 \cdot 0.01 = 0.001$ (моль). В растворе  $SO_2 + OH^- = HSO_3^-$  и  $NO_2^-$ . Затем добавили  $v_{SO_2(2)} = 0.0224/22.4 = 0.001$ (моль):  $NO_2^- + HSO_3^- + SO_2 = [HON(SO_3)_2]^{2-}$  (1) или  $NO_2^- + HSO_3^- + SO_2 = [ON(SO_3)_2]^{3-}$  (2) +  $H^+$  (1 балл)  $v_{NO_2^-} = v_A$  и  $M_A = m_A/v_A = 0.1292/(0.48 \cdot 0.001) = 269$  (г/моль) (0.5 балла). Это соответствует соли **A** –  $K_2[HON(SO_3)_2]$  (0.5 балла).

При гидролизе  $[HON(SO_3)_2]^{2-} + H_2O = [HONH(SO_3)]^- + HSO_4^-$  уменьшается число связей N – S, тогда, соль **B** –  $K[HONH(SO_3)]$  (0.5 балла, всего 2.5 балла).

4.  $HNO_2 + 2HSO_3^- = [HON(SO_3)_2]^{2-}$   $[HON(SO_3)_2]^{2-} + H_2O = [HONH(SO_3)]^- + HSO_4^-$ .  $[HONH(SO_3)]^- + H^+ + H_2O = NH_3OH^+ + HSO_4^-$ .  $NH_3OH^+ + NaOBu = NH_2OH + Na^+ + BuOH$ .

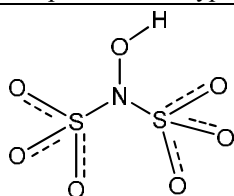
(по 0.25 балла за реакцию, всего 1 балл).

5.  $v_N:v_S:v_H = 2.80/14:12.79/32:1.20/1 = 1:2:6$ . Так как длины связей как в  $[HON(SO_3)_2]^{2-}$ , но нет H, то анион в **E**  $[ON(SO_3)_2]^{3-}$ , а соль **E** –  $Rb_3[ON(SO_3)_2] \cdot 3H_2O$  (1 балл). Используя принцип электронейтральности для **I**  $w_N(-1)/M_{N^+} + (1) w_H/M_H + (1) w_{Rb} / M_{Rb} + w_S(6)/M_S + (-2) w_S / M_O = 0$  получаем уравнение:

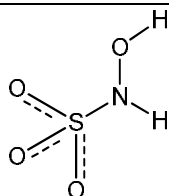
$3.25(-1)/14 + 0.81(1)/1 + 49.57(1)/85.5 + w_S(6)/32 + (-2) w_O / M_O = 0$ , из которого содержание серы и кислорода равно:  $w_S = 14.79\%$  и  $w_O = 31.66\%$  (0.5 балла). Затем

$v_N:v_S:v_O:v_{Rb}:v_H = 3.25/14:14.84/32:31.66/16:49.51/85.5:0.81/1 = 2:4:17:5:7$ . Так как связей N–S в **I** вдвое больше, чем в **E**, и есть трехцентровая связь O–H–O (0.241нм), то в соли **I** анион  $[(SO_3)_2NOHON(SO_3)_2]^{5-}$ , а соль **I** –  $K_5\{[ON(SO_3)_2]_2H\} \cdot 3H_2O$  (1 балл). В п.4 показано, что в растворе возможны анионы  $[HON(SO_3)_2]^{2-}$  и  $[ON(SO_3)_2]^{3-}$ , которые могут образовать между собой димер за счет водородной связи (всего 2.5 балла).

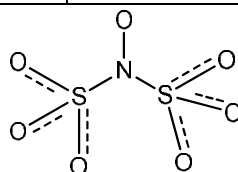
6. Используя данные таблицы, структуры анионов солей можно представить как:



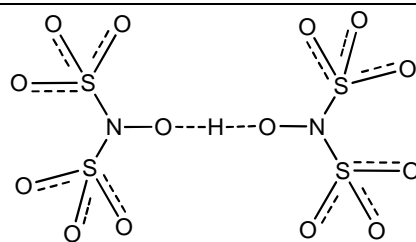
**A**



**B**



**E**

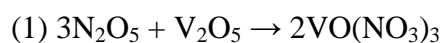


**I**

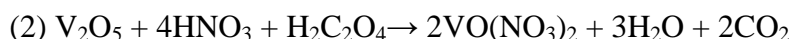
(по 0.5 балла за каждую структуру, всего 2 балла)

## Задача 2 (автор Карпушкин Е.А.)

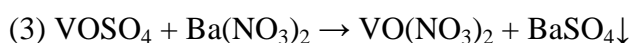
1. Масса эквивалента неизвестного элемента в составе оксида **B**:  $\Theta = (100 - 43.98) / 43.98 \cdot 8 = 10.2$  г/моль. Единственный возможный оксид с такой массовой долей кислорода –  $V_2O_5$ . Аналогично для оксида **C1**:  $\Theta = (100 - 74.06) / 74.06 \cdot 8 = 2.80$  г/моль и формула оксида  $N_2O_5$ , то есть соединения **C1** – **C3** – оксиды азота, а соединения **A1** – **A3** содержат ванадий, азот и кислород. Соединение **A1**, полученное из высших оксидов в отсутствие восстановителей, очевидно, является нитратом ванадия(V). Однако соединение  $V(NO_3)_5$  не существует; кроме того, стехиометрия гипотетической реакции его получения –  $V_2O_5 + 5N_2O_5 \rightarrow 2V(NO_3)_5$  – не соответствует условию. При стехиометрии соединения  $V:N = 1:3$  следует предположить, что  $V(V)$  содержится в нем в оксокатионной форме –  $VO^{3+}$  – и **A1** – нитрат оксованадия(V) (другая катионная форма,  $VO_2^+$ , также не подходит по стехиометрии)



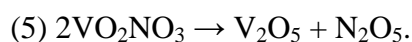
Соединение **A2** получено в восстановительных условиях, и, с учетом окраски, является нитратом оксованадия(IV) (ванадила):



В качестве обменной реакции, приводящей к нитрату ванадила, можно предложить

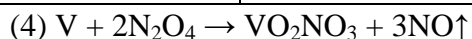


Смесь высших оксидов ванадия и азота без участия дополнительных реагентов может образоваться из второй возможной формы нитрата ванадия(V) **A3** – нитрата диоксованадия(V):

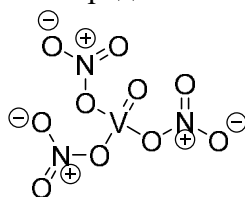


Так как  $N_2O_5$  неустойчив при нагревании, результатом процесса будет твердый остаток  $V_2O_5$  и смесь  $N_2O_5$ ,  $NO_2$  и  $O_2$ . (в качестве правильного принимается разложение как до  $N_2O_5$ , так и до  $NO_2 + O_2$ )

Простым веществом **D** может быть только металлический ванадий (маловероятна реакция оксида ванадия с азотом). Взаимодействие ванадия с оксидом азота в промежуточной степени окисления (**C2**), приводящее к образованию соединения ванадия(V) и азота(V) (**A3**) должно сопровождаться выделением оксида азота (**C3**) в степени окисления ниже, чем в **C2** (по 0.5 балла за каждое соединение и 0.75 балла за каждую реакцию = 7.25 баллов):

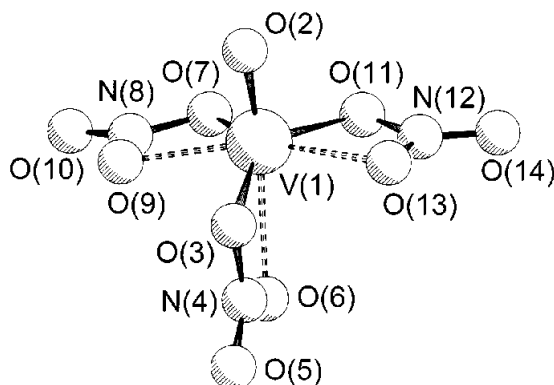


2. Молекулярную структуру **A1** можно представить так:



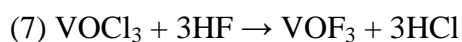
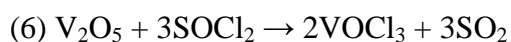
В зависимости от пути гетеролитического разрыва ковалентного фрагмента V–O–N (по связи V–O или O–N) эту структуру можно представить следующими альтернативными формами, которые, согласно условию, различаются природой центрального атома катиона (и, соответственно, аниона):  $(\text{VO}^{3+})(\text{NO}_3^-)_3$  (нитрат оксованадия(V)) и  $(\text{NO}_2^+)_3(\text{VO}_4^{3-})$  (ортованадат нитрония) (0.5 балла за молекулярную форму, по 0.25 балла за каждую ионную форму – всего 1 балл).

3. Так как по условию в структуре  $\text{VO}(\text{NO}_3)_3$  ванадий образует связи только с кислородом, а нитрат является бидентатным лигандом, координационное число ванадия в молекуле **A1** равно семи. Единственная возможность существования плоскости симметрии в такой структуре – нахождение атома кислорода в плоскости одного из нитратов и симметричное расположение двух оставшихся нитратов относительно этой плоскости:

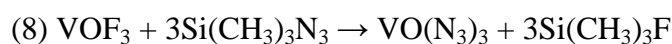


Наиболее близким полиэдром, отвечающим данной структуре, является пентагональная бипирамида. (0.75 балла за КЧ, 0.5 балла за полиэдр, всего 1.25 балла)

4. Соединение **F** содержит фтор и ванадий (так как ванадий содержится в продукте взаимодействия **F** и **G** и маловероятно, что ванадий содержится в производном силана **G**). Если молекула **F** содержит один атом фтора, его молярная масса равна  $19.00/0.4598 = 41.3$  г/моль, и такое соединение не может содержать ванадий. Если молекула **F** содержит два атома фтора, то его молярная масса  $38.00/0.4598 = 82.6$  г/моль, и разумных вариантов нет. Наконец, если молекула **F** содержит три атома фтора, то его молярная масса  $57.00/0.4598 = 124.0$  г/моль, что соответствует  $\text{VOF}_3$ . Тогда очевидно, что **E** –  $\text{VOCl}_3$ , и реакции 6–7 таковы:



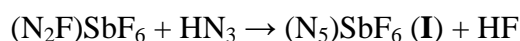
Так как **G** – производное силана, вероятнее всего, оно содержит один атом кремния. Тогда его молярная масса  $28.09/0.2438 = 115.2$  г/моль, и на заместители кремния приходится 87.1 г/моль. Заместители, дающие синглетные сигналы в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре – метильные группы, непосредственно связанные с кремнием (с учетом близости их резонансного сигнала и сигнала стандарта  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ ). Остальные заместители в структуре **G** не должны содержать атомов водорода, и как минимум один из них должен быть азотсодержащим. Перебором количества метильных групп от 1 до 3 получаем вероятное решение  $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{N}_3$  ( $M$  115.2 г/моль). Становится очевидной реакция 8, ведущая к образованию азида оксованадия(V) – термически нестабильного соединения (по 0.5 балла за уравнение, по 0.5 балла за соединение, всего 3.5 балла).



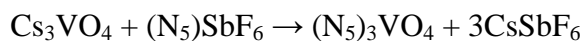
5. Легче всего определяется соединение **J**: с учетом соотношения, при сплавлении  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  протекает реакция  $\text{V}_2\text{O}_5 + 3\text{Cs}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{Cs}_3\text{VO}_4 + 3\text{CO}_2$

и **J** – ортованадат цезия. Взаимодействие  $\text{N}_2\text{F}_2$  и  $\text{SbF}_5$  может приводить к образованию соли гексафтороантимоната(V) с катионом  $\text{N}_2\text{F}^+$  либо  $\text{N}_2^{2+}$ . Расчет массовой доли фтора в  $(\text{N}_2\text{F})\text{SbF}_6$  (**H**) подтверждает первое предположение:  $\text{N}_2\text{F}_2 + \text{SbF}_5 \rightarrow (\text{N}_2\text{F})\text{SbF}_6$

Массовая доля фтора в **I** существенно ниже, чем в **H**. Таким образом, превращение **I** → **H** должно быть либо реакцией присоединения (однако массовая доля фтора в гипотетическом продукте  $\text{N}_5\text{HSbF}_7$  не соответствует условию), либо замещением менее тяжелого фрагмента на более тяжелый. Учтем также, что **I** должно содержать азот (так как его по условию содержит **A5**, продукт взаимодействия **I** с  $\text{Cs}_3\text{VO}_4$ ). Разумный вариант:



Правильность этого предположения подтверждается расчетом массовой доли фтора в **I** и тем фактом, что исходным веществом в цепочке превращений является *цис*-изомер  $\text{N}_2\text{F}_2$  (такая ориентация заместителей облегчает получение циклического катиона  $\text{N}_5^+$  при взаимодействии с линейным азидом). Теперь становится понятным, что при получении **A5** исследователи намеревались осуществить следующую обменную реакцию:



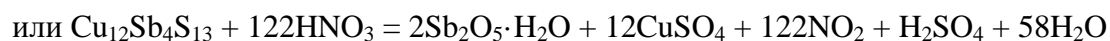
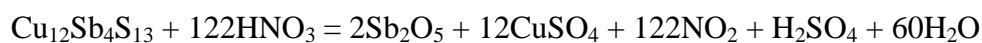
(имеется в виду полное замещение, с учетом качественного состава **A5**) (по 0.5 балла за каждое соединение – всего 2 балла)

### Задача 3 (автор Лиханов М.С.)

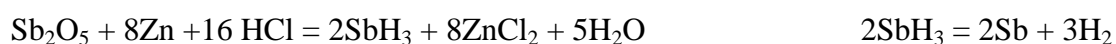
1. Тетраэдрит является сложным сульфидом, поэтому при взаимодействии с азотной кислотой медь, входящая в состав тетраэдрита, переходит в форму сульфата меди, а неизвестный элемент выпадает в виде нерастворимого осадка. Реакция взаимодействия осадка с цинком в соляной кислоте с выделением газа и последующим его разложением при

нагревании и образовании металлического зеркала – является широко известной пробой Марша, которая является качественной реакцией обнаружения мышьяка. Однако мышьяк растворяется в щелочном растворе гипохлорита натрия, что не удовлетворяет условиям задачи. Другим элементом, который также как и мышьяк, ведет себя в пробе Марша, является сурьма. Отличить мышьяк от сурьмы легко по растворению последней в растворе гипохлорита или аммиачном растворе пероксида водорода. Следовательно, неизвестный элемент **X** в составе тетраэдрита – это сурьма. Выделяющийся газ **B** в реакции с цинком в соляной кислоте – стибин  $SbH_3$ , а поскольку степень окисления сурьмы в осадке **A** по условию больше, чем в  $SbH_3$ , то соответствующий осадок – это нерастворимый оксид сурьмы (V) –  $Sb_2O_5$ , который в растворе выпадает в гидратированном виде.

Таким образом, минерал тетраэдрит имеет формулу  $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ , реакция его растворения в азотной кислоте:



Проба Марша:



(по 1 баллу за каждое вещество и уравнение реакции, всего 5 баллов)

2. Число формульных единиц тетраэдрита легко определить, рассчитав число атомов меди в одной элементарной ячейке:

$$\text{На ребрах: } 24 \cdot 1/4 = 6$$

$$\text{На гранях: } 24 \cdot 1/2 = 12$$

$$\text{Внутри элементарной ячейки: } 6 \cdot 1 = 6$$

Всего 24 атома в одной элементарной ячейке, следовательно, число формульных единиц равно 2 (2 балла за число формульных единиц).

Рассчитаем количество атомов серы в одной элементарной ячейке. Известно, что есть два типа атомов серы – расположенные в вершинах и внутри элементарной ячейки. Тогда в одной ячейке  $8 \cdot 1/8 = 1$  атом в вершинах, а поскольку число формульных единиц равно 2, то внутри ячейки располагаются  $13 \cdot 2 - 1 = 25$  атомов. (2 балла за количество атомов серы, всего 4 балла)

3. Теоретическая плотность, исходя из имеющихся данных, рассчитывается, как отношение массы элементарной ячейки к её объему (2 балла за плотность):

$$\frac{2 \cdot (12 \cdot 63.55 + 4 \cdot 121.76 + 13 \cdot 32.07)}{N_A \cdot 10.33^3 \cdot (10^{-8})^3} = 5.023 \text{ г/см}^3$$

4. Для расчета величины ширины запрещённой зоны необходимо вычислить из имеющихся данных значения удельной электропроводности при двух температурах. Сначала вычислим удельное электрическое сопротивление из формулы добротности.

$$\rho \text{ при } 300\text{K} \text{ составит } 3.2 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$$



53-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2019	Санкт-Петербург
II теоретический тур	Решения

$\rho$  при 600К составит  $2 \cdot 10^{-5}$  Ом·м

Удельная электропроводность – это обратная величина сопротивления:

$\sigma$  при 300К составит  $31250$  (Ом·м)<sup>-1</sup>

$\sigma$  при 600К составит  $50000$  (Ом·м)<sup>-1</sup>

Подставим полученные значения в уравнение Аррениуса и решив систему уравнений, получим значение  $E_g$ .

$$31250 = \sigma_0 \cdot \exp(-E_g/600 \cdot k_B)$$

$$50000 = \sigma_0 \cdot \exp(-E_g/1200 \cdot k_B)$$

Откуда  $E_g \approx 0.049$  эВ (2 балла за величину запрещенной зоны)

**5.** Рассчитаем соотношение атомов меди в разных степенях окисления в незамещенной тетраэдрите  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ . Sb находится в степени окисления +3, а S – в степени окисления -2, тогда из принципа электронейтральности на 12 атомов меди приходится заряд +14, следовательно, 10 атомов меди находятся в степени окисления +1, а остальные 2 атома в степени окисления +2. После замещения на железо меди в степени окисления +2 остался ровно 1 атом. Железо-замещенный тетраэдрит имеет формулу  $\text{Cu}_{12-x}\text{Fe}_x\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ , на медь и железо суммарно приходится заряд +14, учитывая, что все железо входит в степени окисления +3, не трудно составить уравнение:

$$1 \cdot (+2) + (11 - x) \cdot (+1) + x \cdot (+3) = 14$$

$$x = 0.5$$

Значит, формула железо-замещенного тетраэдрита  $\text{Cu}_{11.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$  (2 балла за состав)

## РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Волочник Д.М.)

1. А. Очевидно, что в межзвездном пространстве могут присутствовать только легкие элементы и  $m/z = 3$  может дать только  $C^{4+}$  или  $H_3^+$ . Однозначно, что к единичному атому или его иону невозможно применять концепцию ароматичности, следовательно Частица А – это катион  $H_3^+$ . Структура катиона – это правильный треугольник с длиной связей 0.90 Å, который образован делокализованной трехцентровой 2-х электронной связью с энергией около 104 ккал/моль.<sup>1</sup>

В. Исходя из молекулярной массы иона можно рассчитать, что он содержит один атом натрия и 4 атома алюминия. Исходя из симметрии частицы можно предположить, что она содержит цикл из 4-х атомов алюминия, который имеет заряд  $-2$ , если натрий положительно заряжен. Подсчитаем количество электронов в кластере  $Al_4^{2-}$ :  $3 \cdot 4 + 2 = 14$ , что удовлетворяет правилу Хюккеля. Структура аниона  $NaAl_4^-$  приведена в таблице 1.<sup>2</sup>

С. Исходя из материального баланса легко рассчитать, что частица С – это катион  $Si_5^{6+}$ . Если рассчитать количество электронов, что участвуют в образовании частицы будет  $5 \cdot 4 - 6 = 14$ , соответственно она является ароматичной.<sup>3</sup>

Д. Аналогичным образом, в случае амальгамы  $Na_3Hg_2$  анионом является  $Hg_4^{6-}$ , если рассчитать количество электронов:  $2 \cdot 4 + 6 = 14$ , что говорит о том, что он изоэлектронен  $Al_4^{2-}$ .<sup>4</sup>

Е. Из приведенного масс-спектра, который содержит много изотопных пиков, трудно определить состав иона без специального моделирования. Однако точно можно установить что он содержит только один атом цинка и один атом платины, и его состав  $ZnPtH_n^-$ , где  $n = 3-5$ . Из симметрии частицы (ось 5-го порядка) однозначно делается вывод, что  $n = 5$  и структура, что удовлетворяет условию, приведена в Таблице 1.5 Количество электронов в  $\sigma$ -ароматичном анионе  $H_5^-$  равен 6, что тоже удовлетворяет правилу Хюккеля (по 0.5 за структуру частицы и 0.5 за правильное количество электронов, всего 5 баллов).

Таблица 1. Ответ на вопрос №1 задачи.

Частица	А	В	С	D	Е
Структура	$\left[ \begin{array}{c} H \\   \\ H-H \end{array} \right]^+$	$\left[ \begin{array}{c} Na \\   \\ Al \text{---} Al \\   \quad   \\ Al \text{---} Al \end{array} \right]^-$	$\left[ \begin{array}{c} Si=Si \\   \quad   \\ Si=Si \end{array} \right]^{6+}$	$\left[ \begin{array}{c} Hg=Hg \\    \quad    \\ Hg=Hg \end{array} \right]^{6-}$	$\left[ \begin{array}{c} Zn \\   \quad   \\ H \text{---} Pt \text{---} H \\   \quad   \\ H \end{array} \right]^-$
Кол-во $e^-$	2	14	14	14	6

2. Решение второго вопроса задачи можно начать с расшифровки соединений **F** и **G**. Для начала, нужно расшифровать элемент **X**. Исходя из того, что в этом разделе задачи речь идет о синтезе и свойствах соединений, которые одновременно  $\pi$ - так и  $\sigma$ -ароматичны, легко предположить, что элемент **X** – это углерод. К этому выводу можно прийти из рассуждений,

что  $\pi$ -ароматичные циклы, наиболее свойственные для углерода. Кроме того шкала хим. сдвигов из вопроса 4 также не противоречит углероду. Из бинарных соединений  $C_xY_y$ , которое скорее всего уже обладает  $\pi$ -ароматичностью, при  $x = 6$  и  $y = 6$  получаем, что соединение **F** – гексайодобензол. Очевидно, что при его обработке сильным окислителем  $CF_3SO_2-OOH$  (что образуется из  $H_2O_2$  и  $(CF_3SO_2)_2O$ ) гексайодобензол может окисляться с образованием соединения типа  $[C_6I_6]^{n+}(CF_3SO_3^-)_n$ . Исходя из содержания углерода в соединении **G** можно однозначно определить, что  $n = 2$ , и соединение **G** – это  $[C_6I_6]^{2+}(CF_3SO_3^-)_2$ . Стабильность такого дикатиона можно объяснить образованием дополнительного  $\sigma$ -ароматического кольца, образованного  $p$ -орбиталями 6-ти атомов йода. В случае нейтральной молекулы  $C_6I_6$  образование второй ароматической системы невозможно по правилу Хюккеля (содержит 12 электронов), однако в дикатионе это становится возможным в дикатионе, т.к. количество электронов становится 10, что соответствует правилу Хюккеля.<sup>6,7</sup>

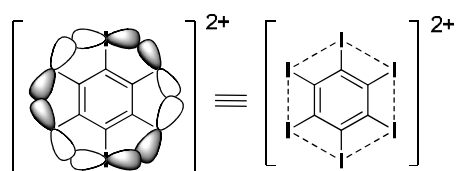


Рис. 1. Схематичное изображение  $\sigma$ -ароматического кольца в  $[C_6I_6]^{2+}$ .

Далее можно приступить к расшифровке схемы 1 синтеза ионного соединения **N**. Исходя из реагентов можно предположить, что первая стадия синтеза – это нитрование, которое приводит к образованию тринитроанилина (ТНА) – соединения **H**. Далее необычный реагент  $N$ -аминотриазол можно рассмотреть как донор “ $NH_2^{+}$ ” частицы, которая может образовываться из-за того, что “родительский” триазол может играть роль хорошей уходящей группы. В данном случае происходит двойное аминирование с образованием вещества **I** – 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол (**ТАТВ**), который действительно имеет ось симметрии 3-го порядка. Далее происходит его восстановление натрием в жидком аммиаке с образованием **J** – гексааминобензола (**НАВ**), что имеет ось симметрии 6-го порядка.<sup>8</sup> Ацилирование нестабильного **НАВ** избытком хлорацетилхлорида приводит к соответствующему гексаацетильному производному **K**, внутримолекулярная циклизация которого под действием основания дает высокосимметричный полициклический амид **L**. Восстановление этого амида бораном приводит к образованию полициклического гексаамина **M** – гексаазаоктагидрокоронена (**НОС**).<sup>9</sup> Окисление соединения **M** ионами  $Ag^+$  дает дикатион **N**, в котором однако, из-за конформационных затруднений, созданных метиленовыми группами невозможно создание  $\sigma$ -ароматического кольца. Поэтому соединение существует в виде сопряженного дикатиона, который имеет ось симметрии второго порядка.<sup>10</sup>

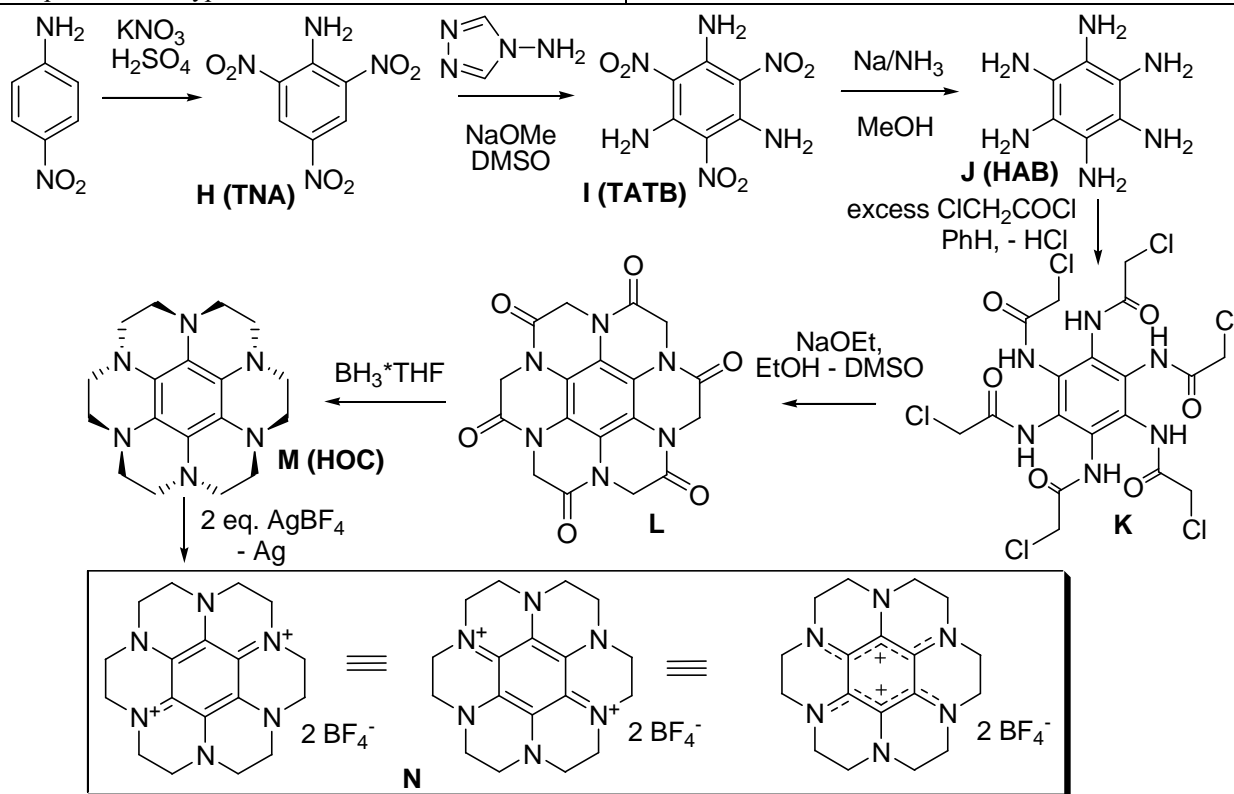


Схема 1. Синтез гексаазаоктагидрокоронена (НОС).

Теперь расшифруем соединения **O** – **Q**. Исходя из состава бинарного соединения **O**, по аналогии с соединением **F**, можно легко определить, что **O** – это гексабромбензол. Исчерпывающая замена атомов брома на PhSe-заместитель приводит к соединению **P**. Соответственно его окисление приводит к ионному соединению **Q**.<sup>11</sup> (1 балл за элемент и 0.75 за каждую структуру, всего 10 баллов).

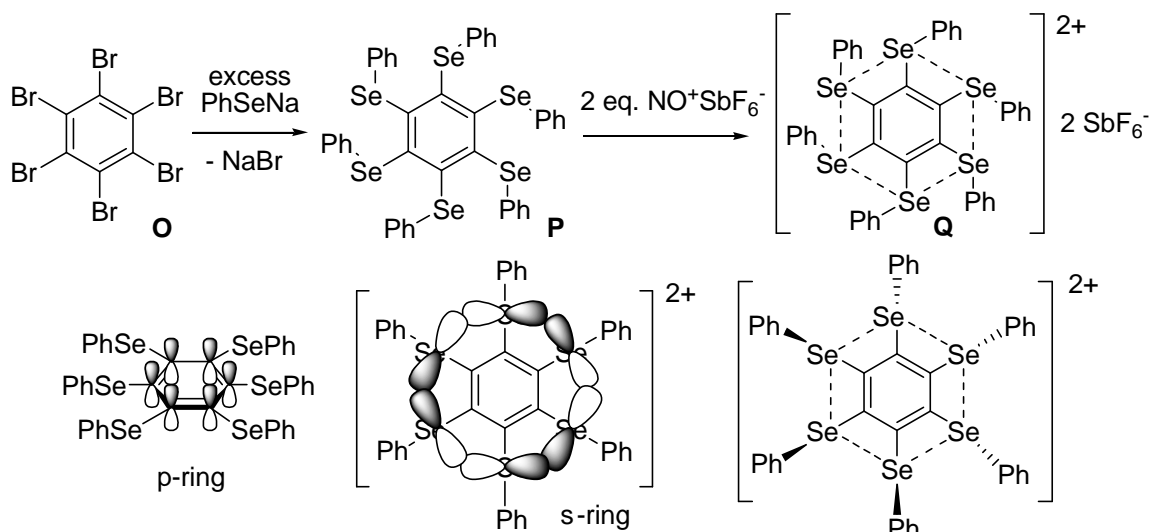


Схема 2. Синтез  $[C_6(SePh)_6]^{2+} 2 SbF_6^-$ .

Дикатион в соединении **Q** действительно имеет два ароматических кольца, одно  $\pi$ -кольцо, образованное  $sp^2$ -электронами атомов углерода бензольного ядра и  $\sigma$ -кольцо, которое образовано  $p$ -орбиталями 6-ти атомов селена (см. схему 2). Доказательством этого есть одинаковые расстояния между всеми атомами селена в дикатионе **Q**, и при этом оно меньше чем в соединении **P**.

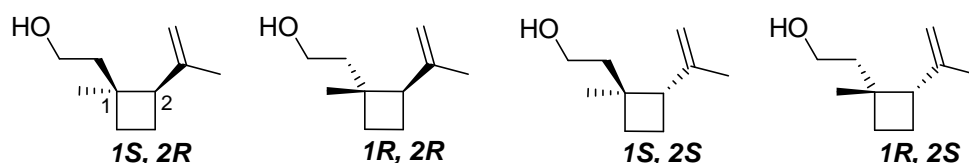
Согласно данным о симметрии и общих рассуждений о том, что из-за стерических препятствий, фенильные остатки при атомах селена не могут находиться в одной плоскости. Соответственно для выполнения условий симметрии данных в условии возможна только одна конформация в которой, Ph-заместители при Se(1), Se(2) и Se(3) находятся по одну сторону плоскости  $\sigma$ -кольца, а остальные соответственно по другую (см. схему 2).

### Литература.

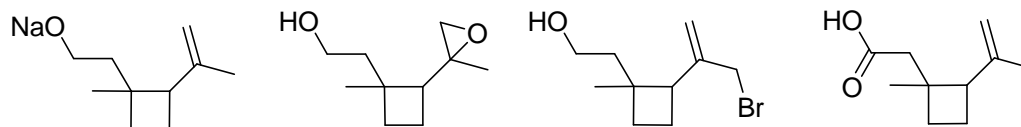
1. McCall, B. J.; et al. Dissociative Recombination of Rotationally Cold  $H_3^+$ . *Physical Review A*. **2004**, *70*, 052716. doi:10.1103/PhysRevA.70.052716
2. Li, X.; et al. Observation of All-Metal Aromatic Molecules. *Science* **2001**, *291*, 859. doi: 10.1126/science.291.5505.859.
3. Kuhn, A.; et al. Li NMR Spectroscopy on Crystalline  $Li_{12}Si_7$ : Experimental Evidence for the Aromaticity of the Planar Cyclopentadienyl-Analogous  $Si_5^{6-}$  Rings. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2011**, *50*, 12099. doi:10.1002/anie.201105081.
4. Kuznetsov, A. E.; et al. Aromatic Mercury Clusters in Ancient Amalgams. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3369. doi:10.1002/1521-3773(20010917)40:18<3369::AID-ANIE3369>3.0.CO;2-Z.
5. Zhang, X.; et al.  $PtZnH_5^-$ , A  $\sigma$ -Aromatic Cluster. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 1596. doi: 10.1021/jz500322n.
6. Sagl, D. G.; et al. The Stable Singlet Ground State Dication of Hexaiodobenzene: Possibly a  $\sigma$ -Delocalized Dication. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 5827. doi: 10.1021/ja00225a038.
7. Martin, J. C.; et al. Sigma-delocalized aromatic species formed from cyclic arrays of hypervalent main-group element species. *Pure and Applied Chemistry*, **1990**, *62*, 547. doi:10.1351/pac199062030547.
8. Lahiri, N.; et al. Hexaaminobenzene as a building block for a Family of 2D Coordination Polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, *139*, 19. doi: 10.1021/jacs.6b09889.
9. Breslow, R.; et al. Synthesis of the hexaaminobenzene derivative hexaazaoctadecahydrocoronene (HOC) and related cations. *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, *106*, 6453. doi:10.1021/ja00333a076
10. Miller, J. S.; et al. Crystal Structure of Hexaazaoctadecahydrocoronene Dication  $[HAOC]^{2+}$ , a Singlet Benzene Dication. *Science* **1988**, *240*, 1185. doi: 10.1126/science.240.4856.1185
11. Furukawa, S.; et al. Double aromaticity arising from  $\sigma$ - and  $\pi$ -rings. *Communications Chemistry* **2018**, *1*, Article number: 60. doi: 10.1038/s42004-018-0057-4.

### Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

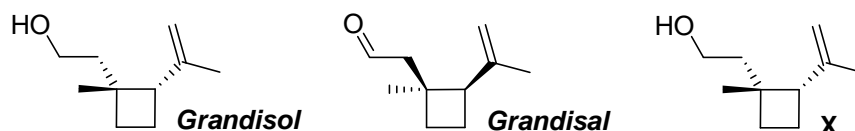
1. Грандисол имеет 2 хиральных атома углерода и в нем реализуется все 4 возможные стереоизомера (по 0.25 балла за правильную структуру с правильной стехиометрией, всего 1 балл):



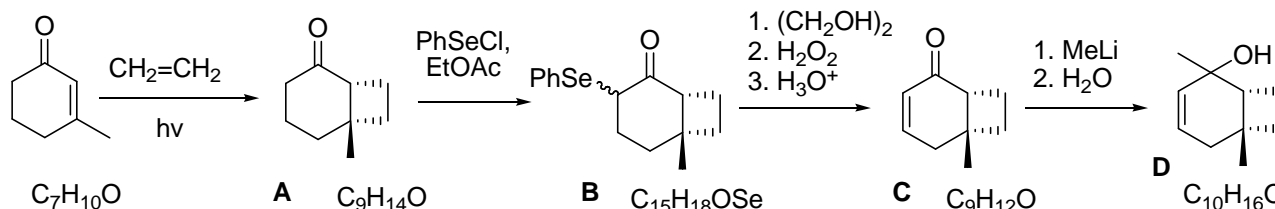
2. Упомянутые в условии реагенты иллюстрируют различную возможную реакционную способность грандисола который содержит спиртовую группу, способную окисляться а также ненасыщенную связь и аллильный фрагмент (по 0.5 балла за правильную структуру, всего 2 балла).



3. Учитывая стереохимические индексы легко определить структуры природных продуктов, а также определить правильный диастереомер **X**, в котором метильная группа с протоном находятся в *цис*-положении циклобутанового цикла (по 0.25 балла за Grandisol и **X** и 0.5 балла за грандисаль, всего 1 балл).



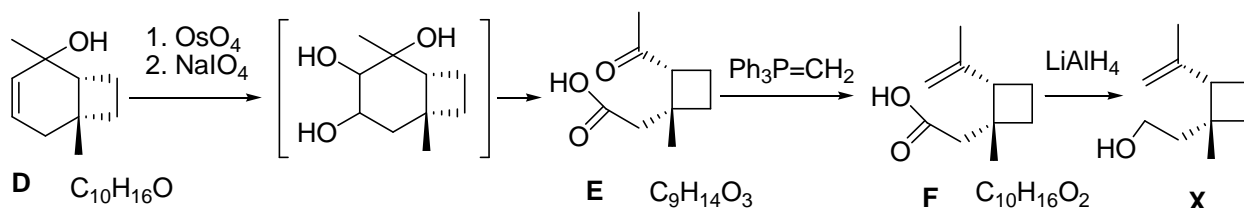
4. Начнем решение задачи с кетона  $C_7H_{10}O$ . Вещество **D** имеет формулу  $C_{10}H_{16}O$ , то есть на фрагмент  $C_3H_6$  больше, чем исходное вещество. Исходя из ИК-спектра вещества **D** можно сделать вывод, что это спирт. Тогда вещество **C** должно быть кетоном который взаимодействуя с  $MeLi$  дает соответствующее производное. Исходя из этого формула вещества **C** –  $C_9H_{12}O$  и оно отличается от начального вещества на фрагмент  $C_2H_2$ , что можно интерпретировать, как присоединение  $C_2H_4$  с последующим формальным окислением, т.е. увеличением степени ненасыщенности на 1. В первой реакции, поскольку сохраняется кетогруппа, реакционным центром является алкен. Это реакция [2+2]-присоединения с образованием 4-х членного цикла, образование которого можно предположить смотря на формулу грандисола, а также из данных условия, что ключевые интермедиаты синтеза – это конденсированные циклобутаны. Следующие 2 стадии синтеза это селенирование по  $\alpha$ - $CH_2$  группе (анион  $\alpha$ - $CH$  группы менее стабилизирован из-за отсутствия полной копланарности р-орбитали  $\alpha$ -C с  $\pi$ -орбиталями  $C=O$  группы, а также является более стерически затрудненным). Стадия **B**  $\rightarrow$  **C** является защитой карбонильной группы, с последующим окислением атома селена и селеноксидным элиминированием и снятием защитной группы с кетона:



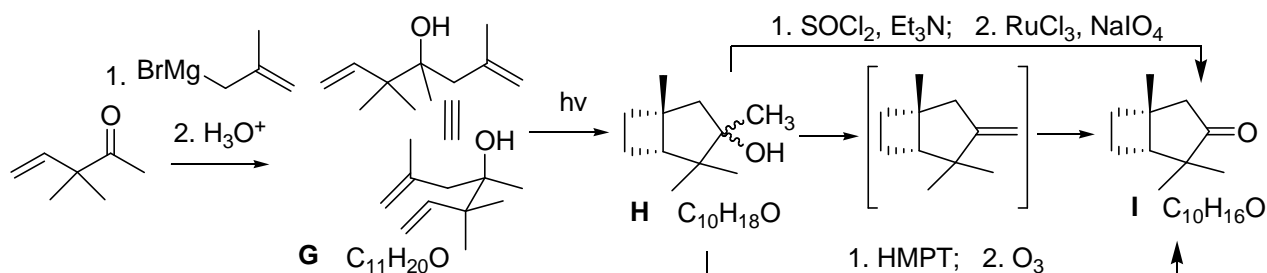
Данные ПМР спектра вещества **D** подтверждают его структуру: два синглета 3H, 2 алкеновых сигнала, один сигнал OH группы, что обменивается с  $D_2O$ .

Стадия **D**  $\rightarrow$  **E**, это окислительное раскрытие шестичленного цикла проходящее через превращение алкеновой группы в диол и последующим окислением перйодатом натрия. Полученное вещество **E** ( $C_9H_{14}O_3$ ) подвергается реакции Виттига, при которой кислород

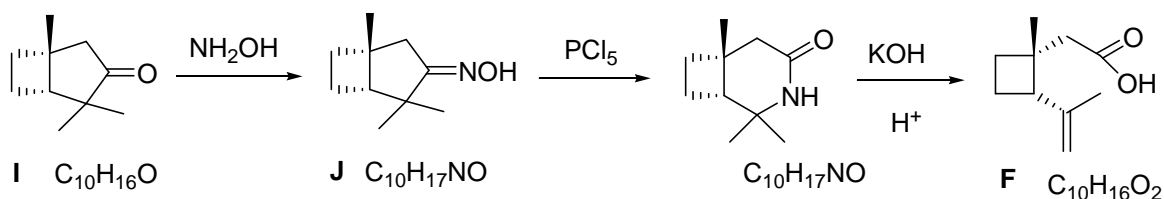
кетонной группы замещается на метиленовую группу превращаясь в **F** ( $C_{10}H_{16}O_2$ ). На последней стадии карбоксильная группа восстанавливается до спиртовой под действием  $LiAlH_4$ .



Перейдем ко второму синтезу. Промежуточное вещество **I** является кетоном исходя из ИК-спектра. ПМР спектр **I** указывает нам на присутствие трех метильных групп и одной диастереотопной метиленовой группы, которая не имеет спин-спинового взаимодействия с другими протонами молекулы. С учетом того, что вещество **I** также имеет циклобутановый фрагмент однозначно определяем структуру этого соединения (см. схему ниже). Первая реакция синтеза является классической реакцией взаимодействия карбонильного соединения с магниорганикой с образованием в данном случае вторичного спирта **G**. Исходя из формулы вещества **I** становится понятным, что магниорганический реагент имеет формулу  $C_3H_5MgBr$  (если в дальнейшем нет потери атомов углерода) и должно содержать метиленовый фрагмент. Но, такое вещество не будет содержать неразветвленный углеродный скелет из чего следует так как необходимо минимум 4 атома углерода, чтобы наблюдать разветвление углеродного скелета, то есть это вещество должно быть  $C_4H_7MgBr$ , такое вещество имеет однозначно определенную структуру  $CH_2=C(CH_3)CH_2MgBr$ . Вторая стадия реакции – это внутреннее [2+2]-присоединение с образованием бициклического соединения **H** ( $C_{11}H_{20}O$ ), в котором третичная спиртовая группа должна окислиться с потерей метильной группы и образовать кетон. Такого типа превращения можно достигнуть при отщеплении воды с последующим окислением метиленовой группы до кетонной. В литературе известны такие методы без выделения промежуточного углеводорода.



Следующие стадии являются образованием оксима, перегруппировкой Бекмана с щелочным гидролизом циклического амида, который приводит к дополнительному элиминированию аммиака (по 1 баллу за каждую правильную структуру **A – J** и  $RMgBr$ , всего 11 баллов):



### Литература:

1. Tumlinson, J. H. et al Sex pheromones produced by male boll weevil: isolation, identification, and synthesis. *Science* **1969**, *166*, 1010. DOI: 10.1126/science.166.3908.1010.
2. Hibbard, B. E.; Webster, F. X. Enantiomeric composition of grandisol and grandisal produced by *Pissodes strobi* and *P. nemorensis* and their electroantennogram response to pure enantiomers. *J Chem Ecol* **1993**, *19*, 2129. Doi: 10.1007/BF00979652
3. Rosini, G et al. Stereoselective total synthesis of racemic grandisol via 3-oximino-1.4.4-trimethylbicyclo[3.2.0]heptane, an improved practical procedure. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6027. doi: 10.1016/S0040-4020(01)96088-0.
4. Webster, F. X., Silverstein, R. M. **Synthesis of optically pure enantiomers of grandisol.** *J. Org. Chem.* 1986, *51*, 5226 doi: 10.1021/jo00376a033.
5. Burckle, A. J.; Vasilev, V. H.; Burns, N. Z. A Unified Approach for the Enantioselective Synthesis of the Brominated Chamigrene Sesquiterpenes *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11476. doi: 10.1002/anie.201605722

### Задача 3 (автор Швед Е.Н.)

1. Установление формулы вещества А.

$$M(C_xH_{x+y}O_y) = 12x + x + y + 16y = 13x + 17y; w(H) = (x + y) \cdot 100\% / (13x + 17y) = 6.85\%;$$

$x = 1.5y$ , то есть  $y = 2$ ,  $x = 3$ , простейшая формула А  $C_3H_5O_2$ . Так как на титрование А расходуется 2 эквивалента щелочи, и количество атомов водорода в  $C_3H_5O_2$  нечетное, то А имеет формулу  $C_6H_{10}O_4$ . Структурная формула  $HOOC-(C_4H_8)-COOH$ . С учетом структуры I, А –  $HOOC-(CH_2)_4-COOH$ . Стадия А→В – циклизация. Стадия С→D – образование [2,4]спироцикла. Следовательно, происходит [2+1]-циклоприсоединение с образованием

структуры, имеющей три неэквивалентных группы протонов:

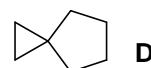
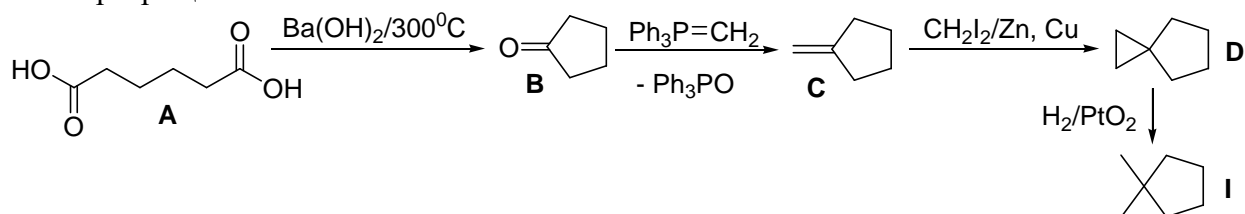


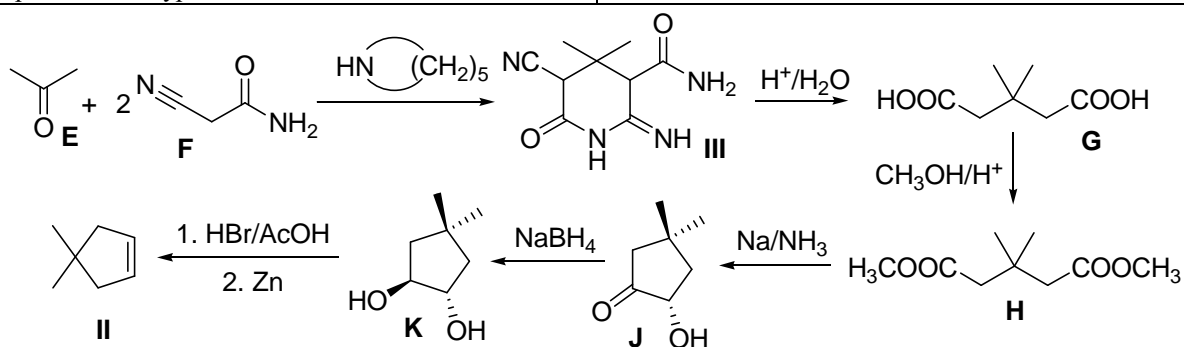
Схема превращения:



(1 балл за формулу и структуру А, по 0.5 балла за структуры В, С, D, всего 2.5 балла)

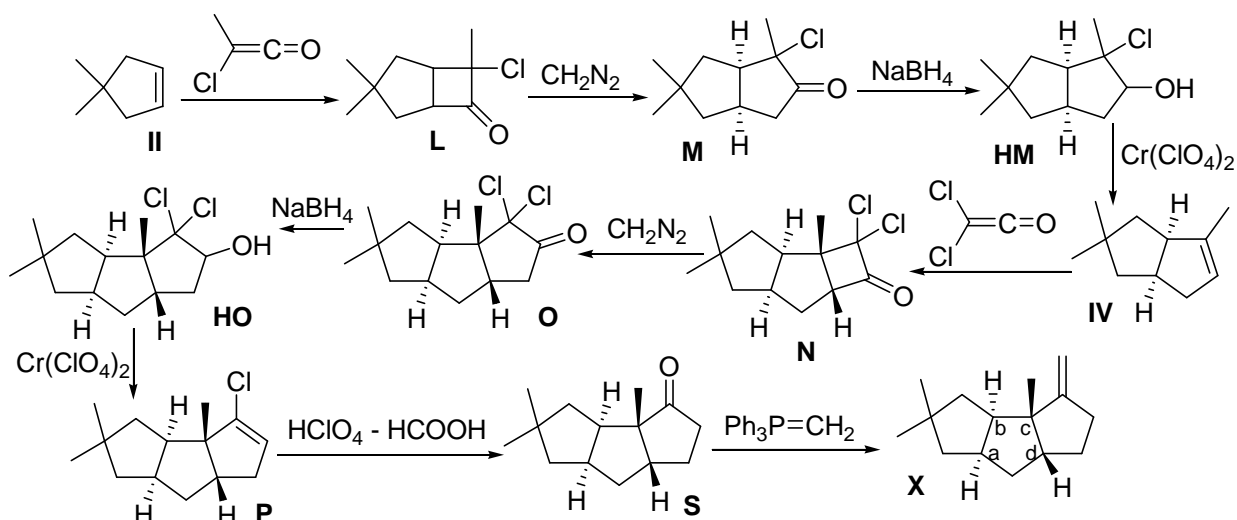
2. Анализ структур E и III позволяет заключить, что E содержит фрагмент  $CH_3-C-CH_3$ , следовательно E –  $CH_3-CO-CH_3$ . Сопоставление структур II и G позволяет установить, что G содержит 7 атомов углерода. Т.к. G – гомолог А и содержит в спектре  $^1H$  ЯМР три синглета (3 : 2 : 1), то G –  $HOOC-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-COOH$ . Структура F устанавливается из сопоставления с III и E. Т.к. образование III – реакция конденсации с карбонильным соединением E, то F должно содержать активную метиленовую группу. Отсюда F –  $NC-CH_2-CONH_2$ . Схема превращения E в II (по 0.5 балла за каждую структуру, всего 3 балла):



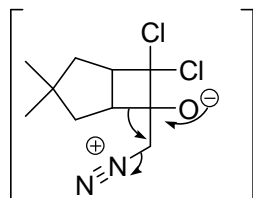


3. Реакция **E** + 2**F** проходит при комнатной температуре в присутствии основания, т.е. в присутствии б)  $\text{HN}(\text{CH}_2)_5$  (0.5 балла).

4. Соединения **M**, **N**, **O**, **S** содержат карбонильную группу ( $\nu = 1750 \text{ см}^{-1}$ ). Стадии **II**→**L** и **IV**→**N** – [2+2]-циклоприсоединение, учитывая структуры **II** или **IV** и кетенов. Образование **M** и **O** происходит с расширением цикла, т.е. образованием пятичленного цикла. **P** образуется в реакции такой же, как и **IV**, т.е. содержит в пятичленном цикле двойную связь. Отсюда схема превращения (по 1 баллу за структуры **L**, **M**, **S**; по 0.5 балла за структуры **HM**, **N**, **O**, **HO**, **P**, всего 5.5 балла):



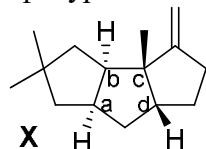
5. Так как  $\text{CH}_2\text{N}_2 + \text{L}$  – нуклеофильное присоединение, то цвиттер-ион **L'** (0.5 балла):



6. С учетом характера отщепления, получение кетенов осуществлено в реакциях (2 балла):



7. В хирсутене конфигурации атомов (1 балл):

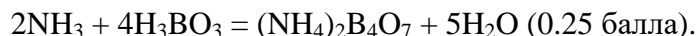


a – S; b – R; c – R; d – R.

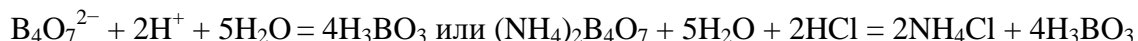
## РАЗДЕЛ V. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1 (автор Дубенский А.С.)

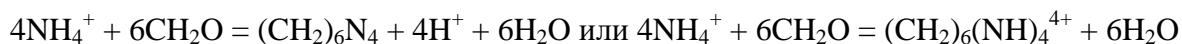
1. При кипячении смеси соли Рейнеке со щелочью будет выделяться аммиак, который поглощается в приемнике борной кислотой (реакция 1):



При титровании содержимого приемника соляной кислотой в присутствии бромкрезолового зеленого происходит реакция 2 (0.25 балла):



2. При добавлении формальдегида к раствору, содержащему ионы аммония – слабую кислоту, происходит выделение эквивалентного количество сильной кислоты (реакция 3), которая может быть оттитрована раствором щелочи (0.75 балла):



3. По методу 1 определяли содержание азота, входящего в состав комплекса как в виде катиона аммония, так и в виде нейтральных молекул аммиака (0.25 балла). Согласно результатам титрования по методу 1:

$$n(\text{NH}_3)_{\text{total}} = 4n((\text{CH}_2)_6\text{N}_4) = n(\text{H}^+) = 14.13 / 1000 \cdot 0.0600 = 8.478 \cdot 10^{-4} \text{ моль (0.75 балла).}$$

По методу 2 определяли только содержание аммонийного азота (0.25 балла), поэтому по результатам титрования:

$$n(\text{NH}_4^+) = n(\text{H}^+) = n(\text{OH}^-) = 5.65 / 1000 \cdot 0,0500 = 2.825 \cdot 10^{-4} \text{ моль (0.75 балла).}$$

4. В точке эквивалентности pH раствора будет выше 7 (0.5 балла), поскольку в растворе присутствует слабое основание – уротропин. В связи с этим индикатор бромкрезоловый зеленый с pH перехода окраски 3.8–5.4 не подойдет для визуальной индикации конечной точки титрования по методу 2 (0.25 балла).

5. По методу Фольгарда при использовании нитрата серебра в качестве титранта обычно определяют галогенид-ионы или псевдогалогенид-ионы (тиоцианат, цианат, цианид). Поскольку при добавлении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  к реакционной смеси наблюдалась красная окраска раствора, то речь идет об определении роданид-иона ( $\text{SCN}^-$ ) (0.75 балла).

6. Согласно результатам определения по Фольгарду:

$$n(\text{SCN}^-) = n(\text{Ag}^+) = 22.60 / 1000 \cdot 0.0500 = 1.13 \cdot 10^{-3} \text{ моль (0.75 балла).}$$

7. При температуре около 100°C улетучивается вода, т.е., возможно, соль P – кристаллогидрат.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1.000 \cdot 0.05085 = 0.05085 \text{ г}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.05085 / 18 = 2.825 \cdot 10^{-3} \text{ моль (0.5 балла).}$$

8. По разности данных, полученных *методами 2 и 1* (вопрос 3), можно рассчитать содержание аммиака в виде нейтральных молекул в составе соли **P** (0.75 балла):

$$n(\text{NH}_3) = n(\text{NH}_3)_{\text{total}} - n(\text{NH}_4^+) = 8.478 \cdot 10^{-4} - 2.825 \cdot 10^{-4} = 5.653 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

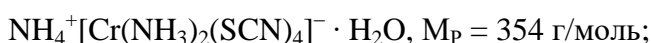
Обратим внимание, что количество воды получено для навески 1.000 г, а остальные данные – из навесок 0.1000 г, т.е. для вывода формулы необходимо использовать значение  $n(\text{H}_2\text{O}) = 2.825 \cdot 10^{-4}$  моль (0.75 балла).

Найдем отношение:

$$n(\text{NH}_4^+) : n(\text{NH}_3) : n(\text{SCN}^-) : n(\text{H}_2\text{O}) = 2.825 \cdot 10^{-4} : 5.653 \cdot 10^{-4} : 1.13 \cdot 10^{-3} : 2.825 \cdot 10^{-4}, \text{ или}$$

$$n(\text{NH}_4^+) : n(\text{NH}_3) : n(\text{SCN}^-) : n(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 2 : 4 : 1 \text{ (0.75 балла).}$$

При наличии в составе соли одного иона  $\text{Cr}^{3+}$  полученное соотношение хорошо согласуется с суммарными зарядами катиона и аниона:

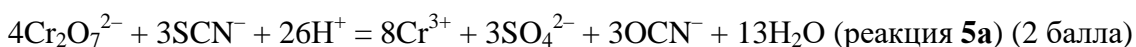


При наличии в составе соли двух ионов  $\text{Cr}^{3+}$  молярная масса превышала бы 600 г/моль (0.75 балла).

9. Реакция разложения соли щелочью (реакция 4) (1 балл):



10. Уравнение реакции синтеза соли **P** (реакция 5а) в расплаве в ионном виде:

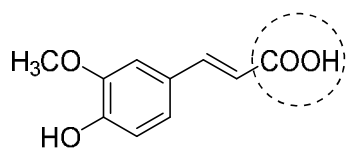


Суммарное уравнение синтеза соли **P** в расплаве в молекулярном виде (реакция 5б) (2.5 балла):



## Задача 2 (автор Швед А.М.)

1. Феруловая кислота (*транс*-4-гидрокси-3-метоксикоричная кислота):



Формиатный буфер состоит из муравьиной кислоты и её соли, а область буферирования лежит в пределах около  $pK_a \pm 1$ , т.е. в данном случае от 2.75 до 4.75. В данном диапазоне кислотность слишком высока для депротонирования фенольной группы (её  $pK_a$  составляет порядка 9–10), гораздо легче диссоциируют при таком значении pH карбоновые кислоты ( $pK_a$  порядка 4–5) (1 балл за структурную формулу, 0.5 балла за обведенную карбоксильную группу, всего 1.5 балла).

2. Выражение для  $k$  (всего 1.5 балла):

$$k = c_{\text{HA}} k_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-} k_{\text{A}^-} = \frac{[\text{HA}]k_{\text{HA}} + [\text{A}^-]k_{\text{A}^-}}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]} = \frac{k_{\text{HA}} + k_{\text{A}^-} \times \frac{K_a}{a_{\text{H}^+} g_{\text{A}^-}}}{1 + \frac{K_a}{a_{\text{H}^+} g_{\text{A}^-}}}$$

3. Заполненная таблица выглядит следующим образом:

№	pH	$c_{\text{HCOONa}}, \text{M}$	$c_{\text{HCOOH}}, \text{M}$	$I, \text{M}$	$g_{A^-}$
<b>1</b>	3.15	0.002	0.008	0.0027	0.93
<b>2</b>	3.93	0.006	0.004	0.0061	0.90
<b>3</b>	4.35	0.008	0.002	0.0080	0.89

Концентрации формиата натрия и муравьиной кислоты можно оценить из приближенного уравнения для расчёта pH буферного раствора:  $\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{HCOONa})}{c(\text{HCOOH})}$

или из выражения  $K_a = \frac{[H^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]} \gg [H^+] \frac{c(\text{HCOONa})}{c(\text{HCOOH})}$ . По условию

$c(\text{HCOONa}) + c(\text{HCOOH}) = 0.010 \text{M}$ , поэтому данная часть пункта сводится к решению систем из двух уравнений, в результате чего получаются, например, выражения:

$$\begin{cases} c(\text{HCOONa}) = \frac{0.01 \times K_a}{[H^+] + K_a} \\ c(\text{HCOOH}) = 0.01 - c(\text{HCOONa}) \end{cases}$$

В выражении для ионной силы учитываются все ионы, находящиеся в растворе:  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{HCOO}^-$  (пренебрежём только ионами  $\text{OH}^-$  в связи с очень малыми концентрациями в кислых растворах). Концентрации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{Na}^+$  известны: они находятся из pH (приближение  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+} \gg -\lg[H^+]$ ) и концентрации  $\text{HCOONa}$ . Концентрацию  $\text{HCOO}^-$  можно рассчитать, как сумму концентраций исходного формиата натрия и диссоциировавшей кислоты, что в первом приближении равно концентрации образовавшихся ионов  $\text{H}^+$ , т.е.  $[\text{HCOO}^-] = c(\text{HCOONa}) + [H^+]$ . Тогда ионная сила рассчитывается по уравнению:

$$\begin{aligned} I = 0.5 \sum z_i^2 [X_i] &= 0.5 \times ((+1)^2 \times 10^{-\text{pH}} + (+1)^2 \times c(\text{HCOONa}) + (-1)^2 \times (c(\text{HCOONa}) + 10^{-\text{pH}})) = \\ &= 10^{-\text{pH}} + c(\text{HCOONa}). \end{aligned}$$

Найденные значения  $I$  теперь можно подставить в уравнение Дебая–Хюккеля для расчёта коэффициентов активности:

$$-\lg g = \frac{A\sqrt{I}}{1 + a_0 B\sqrt{I}} \quad \text{и} \quad g_{A^-} = 10^{-\frac{A\sqrt{I}}{1 + a_0 B\sqrt{I}}}$$

(по 0.4 балла за каждую заполненную клеточку таблицы, всего 4.8 баллов)

4. Факторы удерживания рассчитываются по формуле  $k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = \frac{t_r - 100.0}{100.0}$ :

№	$t_r, \text{c}$	$k$
<b>1</b>	233.3	1.333
<b>2</b>	229.7	1.297
<b>3</b>	223.3	1.233

(по 0.4 балла за каждое рассчитанное значение  $k$ , всего 1.2 балла).

5. Выражение из п. 2 можно привести к линейному виду относительно неизвестных  $k_{HA}$ ,  $k_{A^-}$ ,  $K_a$  и  $K_a$ :

$$k = k_{HA} + k_{A^-} K_a \times \frac{1}{a_{H^+} g_{A^-}} - K_a \frac{k}{a_{H^+} g_{A^-}}$$

Подставляя  $k$ ,  $a_{H^+}$  и  $g_{A^-}$ , найденные для каждого уравнения, получаем систему из трёх уравнений с тремя неизвестными. Её решение позволяет найти искомые  $pK_a$  феруловой кислоты и соответствующие факторы удерживания  $k_{HA}$  и  $k_{A^-}$ .

$$\begin{cases} 1.333 = k_{HA} + k_{A^-} K_a \times \frac{1}{10^{-3.15} \times 0.93} - K_a \times \frac{1.333}{10^{-3.15} \times 0.93} \\ 1.297 = k_{HA} + k_{A^-} K_a \times \frac{1}{10^{-3.93} \times 0.90} - K_a \times \frac{1.297}{10^{-3.93} \times 0.90} \\ 1.233 = k_{HA} + k_{A^-} K_a \times \frac{1}{10^{-4.35} \times 0.89} - K_a \times \frac{1.233}{10^{-4.35} \times 0.89} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} k_{HA} = 1.34 \\ k_{A^-} K_a = 1.64 \times 10^{-6} \\ K_a = 4.79 \times 10^{-6} \end{cases}$$

$$pK_a = 5.32; \quad k_{HA} = 1.34; \quad k_{A^-} = 0.34.$$

Если использовать предложенные в задании значения  $g_{A^-}$  и  $k$ , то аналогично получаются:  $pK_a = 4.80$ ;  $k_{HA} = 1.51$ ;  $k_{A^-} = 0.35$  (2 балла за составление системы уравнений, по 1 баллу за найденные параметры, всего 5 баллов).

6. В водном растворе полярность среды выше, кислота становится сильнее, следовательно,  $pK_a$  будет ниже (1 балл).

### Задача 3 (автор Швед А.М.)

1. Значения  $pK_{a,1}$  и  $pK_{a,2}$  рассчитываются как десятичные логарифмы соответствующих значений констант кислотности, взятые с обратным знаком (по 0.5 балла за выражение, всего 1 балл):

$$pK_{a,1} = -\lg(9.12 \times 10^{-4}) = 3.04$$

$$pK_{a,2} = -\lg(4.26 \times 10^{-5}) = 4.37.$$

2. Для нахождения искомого pH можно воспользоваться формулой для расчёта pH амфолитов, которыми и являются кислые соли винной кислоты. Это как раз соответствует максимальному содержанию гидротартрат-ионов ( $HA^-$ ) в растворе:

$$pH_{\max} = \frac{pK_{a,1} + pK_{a,2}}{2} = \frac{3.04 + 4.37}{2} = 3.71.$$

К такому же ответу можно прийти при анализе выражения для зависимости мольной доли  $HA^-$  от концентрации  $[H^+]$  (1.5 балла за расчёт любым способом):

$$\alpha(HA^-) = \frac{[H^+]K_{a,1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}}, \alpha(A^{2-}) = 0$$

$$K_{a,1}([H^+]_{\max}^2 + [H^+]_{\max}K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}) - [H^+]_{\max}K_{a,1}(2[H^+]_{\max} + K_{a,1}) = 0$$

$$K_{a,1}K_{a,2} = [H^+]_{\max}^2$$

$$[H^+]_{\max} = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}} \quad \text{и} \quad \text{pH}_{\max} = \frac{\text{p}K_{a,1} + \text{p}K_{a,2}}{2}$$

3. Диаграмма распределения для слабой кислоты – это график зависимости мольных долей всех форм, в которых она находится в растворе, от pH. Соответствующие выражения получаются из уравнения материального баланса и констант кислотности.

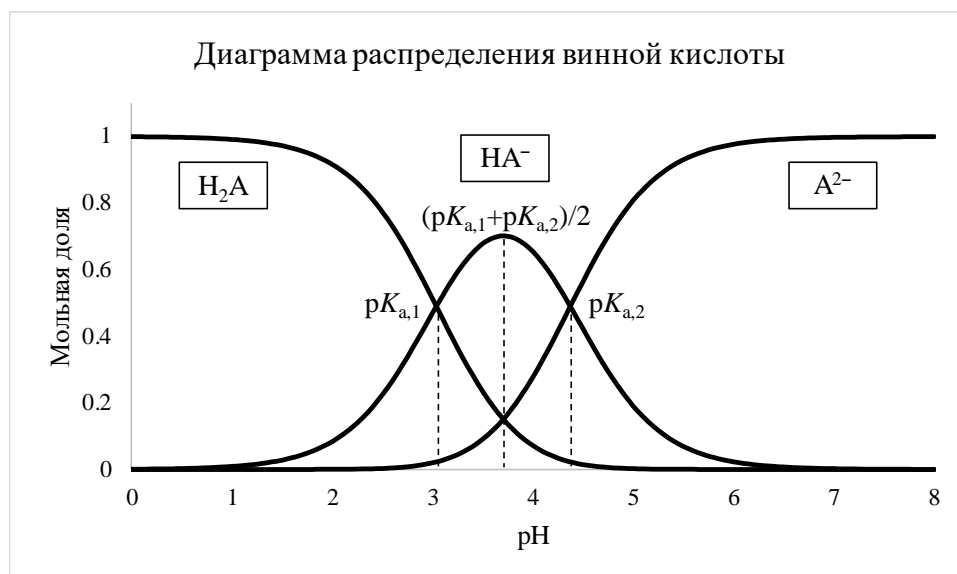
$$c_0 = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}], \quad K_{a,1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]}, \quad K_{a,2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]}$$

$$\alpha(H_2A) = \frac{[H_2A]}{c_0} = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}}$$

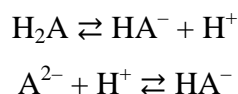
$$\alpha(HA^-) = \frac{[HA^-]}{c_0} = \frac{[H^+]K_{a,1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}}$$

$$\alpha(A^{2-}) = \frac{[A^{2-}]}{c_0} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}}$$

Отсюда следует, что при  $[H_2A] = [HA^-]$  получаем  $[H^+] = K_{a,1}$ , а при  $[HA^-] = [A^{2-}]$  выполняется условие  $[H^+] = K_{a,2}$ , т.е. pH будет равен  $\text{p}K_{a,1}$  и  $\text{p}K_{a,2}$  в точках пересечения кривых зависимостей  $\alpha(H_2A) - \alpha(HA^-)$  и  $\alpha(HA^-) - \alpha(A^{2-})$ , соответственно. Рассчитанное в п. 2  $\text{pH}_{\max}$  будет соответствовать максимуму кривой  $\alpha(HA^-)$ , который будет находится посередине между  $\text{p}K_{a,1}$  и  $\text{p}K_{a,2}$  (по 0.5 балла за общий вид кривых  $\alpha(H_2A)$ ,  $\alpha(HA^-)$  и  $\alpha(A^{2-})$ , по 0.5 балла за соотнесение  $\text{p}K_{a,1}$  и  $\text{p}K_{a,2}$  с точками пересечения двух кривых, 0.5 балла за соотнесение  $\text{pH}_{\max}$  с максимумом кривой  $\alpha(HA^-)$ , итого 3 балла).



4. При осаждении гидротартрата калия гидротартрат-ионы выводятся из системы, что приводит к смещению равновесий, в которых этот ион образуется при депротонировании  $H_2A$  и протонировании  $A^{2-}$ :



При  $pH < pK_{max}$  концентрация  $H_2A$  выше, чем  $A^{2-}$ , поэтому основной вклад в образование  $HA^-$  вносит именно первое равновесие, что приводит к уменьшению  $pH$ . При  $pH > pK_{max}$  в растворе, наоборот, оказывается больше ионов  $A^{2-}$ , чем  $H_2A$ , поэтому при осаждении гидротартрата калия в большей степени смещается второе равновесие и, следовательно,  $pH$  увеличивается.

К аналогичным выводам можно прийти, если рассматривать данные системы с  $pH < pK_{max}$  и  $pH > pK_{max}$  как буферные. В первом случае – это буферный раствор  $H_2A/HA^-$ , в котором  $HA^-$  выступает как слабое основание. Уменьшение его концентрации приведёт к уменьшению  $pH$ . Во втором случае – это буферный раствор  $HA^-/A^{2-}$ , в котором  $HA^-$  выступает уже как слабая кислота. Соответственно, при уменьшении её концентрации  $pH$  увеличится (1 балл за верное соотнесение эффектов изменения  $pH$  с начальными условиями, 1 балл за уравнения равновесий и рассуждения, всего 2 балла).

Данные рассуждения подтверждаются экспериментальными графиками (*Journal of Chemical Education*, Vol. 81 No. 1, 2004, P. 94–96).

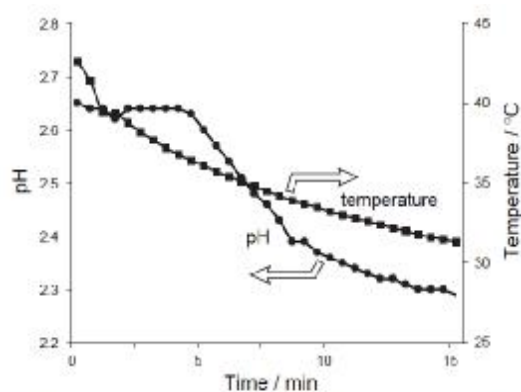


Figure 1. Variation of pH and temperature with time in an aqueous solution with an initial pH less than 3.7.

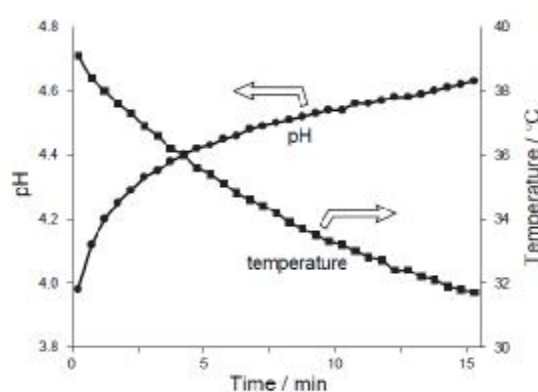


Figure 2. Variation of pH and temperature with time in an aqueous solution with the initial pH greater than 3.7.

5. Используя определение произведения растворимости, можно найти концентрацию ионов  $HA^-$ :

$$PP = [K^+][HA^-] \cdot [HA^-] = \frac{PP}{[K^+]} = \frac{5.00 \times 10^{-5}}{1.0/39} = 1.95 \times 10^{-3} (M).$$

Доля свободного  $HA^-$  относительно общего содержания винной кислоты (2 балла):

$$\alpha(HA^-) = \frac{[HA^-]}{c(H_2A)} = \frac{1.95 \times 10^{-3}}{1.4/150} = 0.209 (20.9%).$$

6. В вине винная кислота находится в 4 формах:  $H_2A$ ,  $HA^-$ ,  $A^{2-}$  и связанная в комплексы с другими ионами (не с  $H^+$ ) и органическими веществами. Долю последней формы можно найти, используя уравнение материального баланса (2.5 балла).

$$c(H_2A) = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] + [H_2A]_{\text{связ.}} = \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}} + 1 + \frac{K_{a,2}}{[H^+]} [HA^-] + a_{\text{связ.}} c(H_2A)$$

$$a_{\text{связ.}} = 1 - \frac{[H^+]^2}{K_{a,1}} + 1 + \frac{K_{a,2}}{[H^+]} [HA^-] = 1 - \frac{10^{-3.5}}{9.12 \times 10^{-4}} + 1 + \frac{4.26 \times 10^{-5}}{10^{-3.5}} \frac{1.95 \times 10^{-3}}{1.4/150} = 0.690 (69.0\%)$$

7. Осадок образуется при условии превышения произведения равновесных концентраций ионов  $K^+$  и  $HA^-$  значения  $PP$ .

$$[K^+][HA^-] > PP \Rightarrow [K^+] \times c(H_2A) \times \alpha(HA^-) > PP$$

$$\frac{1.0}{39} \times \frac{1.4}{150} \times \frac{[H^+]K_{a,1}}{[H^+]^2 + [H^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}} > 5.00 \times 10^{-5}$$

$$\uparrow [H^+] = 1.13 \times 10^{-5} \Rightarrow \text{pH} = 4.95$$

$$\downarrow [H^+] = 3.44 \times 10^{-3} \Rightarrow \text{pH} = 2.46$$

Диапазон значений pH: 2.46 – 4.95 (1 балл за условие образования осадка, 1 балл за составление уравнения, по 0.5 балла за значения верхнего и нижнего диапазона, всего 3 балла).