

КРИТЕРИИ И МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ ВЫПОЛНЕНИЯ
ОЛИМПИАДНЫХ ЗАДАНИЙ РЕГИОНАЛЬНОГО ЭТАПА ПО ХИМИИ С
УКАЗАНИЕМ МАКСИМАЛЬНО ВОЗМОЖНОГО КОЛИЧЕСТВА БАЛЛОВ
ЗА КАЖДОЕ ЗАДАНИЕ И ОБЩЕГО КОЛИЧЕСТВА МАКСИМАЛЬНО
ВОЗМОЖНЫХ БАЛЛОВ ПО ИТОГАМ ВЫПОЛНЕНИЯ ВСЕХ ЗАДАНИЙ

для жюри

1 тур

2022–2023

Теоретический тур

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Ерёмин В.В.)

1. а) Общая формула комплекса $\text{Mo}(\text{CO})_n(\text{PR}_3)_{6-n}$, где $n = 2, 3$ или 4 , так как имеются пространственные изомеры.

Молярная масса комплекса: $M(X) = 96 / 0.216 = 444$ г/моль.

$$n = 2, M(R) = (444 - 96 - 2 \cdot 28 - 4 \cdot 31) / 12 = 14 - \text{не подходит}$$

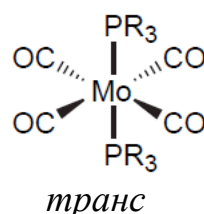
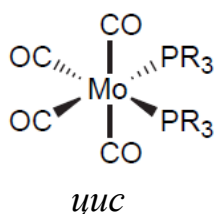
$$n = 3, M(R) = (444 - 96 - 3 \cdot 28 - 3 \cdot 31) / 9 = 19 - \text{не подходит}$$

$$n = 4, M(R) = (444 - 96 - 4 \cdot 28 - 2 \cdot 31) / 6 = 29 - \text{C}_2\text{H}_5$$

Формула комплекса – $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2$.

б) Валентность Mo – VI, степень окисления – 0, так как лиганды – нейтральные частицы.

2. Октаэдрические комплексы типа MX_4Y_2 имеют *цис-транс*-изомеры, но не имеют оптических:



Транс-изомер более устойчив из-за меньшего отталкивания объемных лигандов PEt_3 .

3. а) Начальная концентрация X_1 : $C_0(X_1) = \text{const} \cdot 0.87$,

равновесная концентрация X_1 : $[X_1] = \text{const} \cdot 0.15$,

равновесная концентрация X_2 : $[X_2] = C_0(X_1) - [X_1] = \text{const} \cdot 0.72$.

$$K = \frac{[X_2]}{[X_1]} = \frac{C_0(X_1) - [X_1]}{[X_1]} = \frac{0.87 - 0.15}{0.15} = 4.8$$

б) Число и тип связей в результате изомеризации не меняются, поэтому энтальпия реакции близка к 0.

4. При нагревании равновесие устанавливается быстрее, поэтому концентрация X_1 при 80°C меньше, чем при 65°C :

$$D(1 \text{ ч}, 80 \text{ °C}) < 0.28$$

При нулевой энтальпии реакции константа равновесия не зависит от температуры:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} = \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

поэтому равновесные концентрации не изменятся:

$$D(4 \text{ ч}, 80 \text{ °C}) = 0.15$$

5. Раз энтальпия реакции равна 0, устойчивость определяется только энтропийным фактором.

Ответ.

1. а) $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PEt}_3)_2$. б) Валентность VI, с.о. 0.
2. Два изомера. *Транс*-изомер устойчивее.
3. а) $K = 4.8$. б) $\Delta H^\circ \approx 0$.
4. $D(1 \text{ ч})$ уменьшится, $D(4 \text{ ч})$ не изменится.
5. Энтропийный.

Система оценивания:

1	молярная масса – 1 балл правильная формула – 2 балла валентность и с.о. по 0,5 балла – 1 балл	4 балла
2	число изомеров – 1 балл устойчивый изомер с объяснением – 1 балл (без объяснения – 0)	2 балла
3	выражение для константы равновесия – 1 балл правильное значение K – 2 балла Оценка энтальпии (расчет или качественное обоснование) – 2 балла	5 баллов
4	правильный знак $D(1 \text{ ч}, 80 \text{ °C})$ с объяснением – 1.5 балла правильный знак $D(4 \text{ ч}, 80 \text{ °C})$ с объяснением – 1.5 балла (любой ответ без объяснения – 0)	3 балла
5	Роль энтропии. (без объяснения – 0)	1 балл
ИТОГО 15 баллов		

Решение задачи 11-2 (автор: Феоктистова А.В.)

1. Состав **A** рассчитывается из параметров элементарной ячейки:

$$M = \rho V_D = \rho N_A \frac{a^3}{Z}$$

$$M_A = 4.145 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{(5.416 \cdot 10^{-8})^3 \text{ см}^3}{4} \approx 99.105 \sim 99 \text{ г/моль}$$

Так как в состав **C** входят элементы, названия которых начинаются с одной буквы, то **X** и **Y** тоже должны начинаться с одной буквы, а сумма их атомных масс равна 99 г/моль. Этим условиям соответствуют тогда **X** – Cu, а **Y** – Cl, тогда **A** – **CuCl** соответствует по описанию (цвета соединений, характерные реакции).

Вспользуемся массами навесок и восстановленного металла для вычисления молярной массы соединений **B** и **C**. Пусть при восстановлении 1 моль **B** (или **C**) образуется 1 моль металла, тогда:

$$M_B = \frac{m(B) \cdot M(\text{Cu})}{m(\text{Cu})} = \frac{2.193 \cdot 63.546}{0.531} = 262.4 \text{ г/моль}$$

$$M_C = \frac{m(C) \cdot M(\text{Cu})}{m(\text{Cu})} = \frac{0.915 \cdot 63.546}{0.192} = 302.8 \text{ г/моль}$$

B используется в пиротехнике и содержит хлор, поэтому искомое соединение может являться хлоратом или перхлоратом. Используя соотношение и полученную молярную массу: **B** – **Cu(ClO₄)₂**.

В состав **C** может входить элемент, название которого на латинском языке начинается с «C», а именно: C, Ca, Cr, Co, Cd, Cs, Ce, другие элементы слишком быстро распадаются и не гуманно давать их соединения Студенту. Если комплексный анион имеет формулу CuCl_3^- , то масса катиона должна быть 133 г/моль, что соответствует катиону – Cs^+ , а **C** – **CsCuCl₃** или **Cs₂[Cu₂Cl₆]**

Найдем брутто-формулу **D**:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{Cl}) = \frac{\omega(\text{C})}{\text{Ar}(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{\text{Ar}(\text{H})} : \frac{\omega(\text{N})}{\text{Ar}(\text{N})} : \frac{\omega(\text{Cl})}{\text{Ar}(\text{Cl})}$$

$$\text{для D: } \frac{\omega(\text{C})}{\text{Ar}(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{\text{Ar}(\text{H})} : \frac{\omega(\text{N})}{\text{Ar}(\text{N})} : \frac{\omega(\text{Cl})}{\text{Ar}(\text{Cl})} = \frac{37.90}{12.011} : \frac{3.18}{1.008} : \frac{12.63}{14.007} : \frac{31.97}{35.453} =$$

$$= 3.155 : 3.155 : 0.902 : 0.900 = 3.5 : 1 : 3.5 : 1 = 7 : 7 : 2 : 2 = 14 : 14 : 4 : 4$$

массовая доля меди не указана, если предположить, что в состав **D** кроме

указанных элементов входит только медь, тогда

$$M_D = \frac{m(\text{Cu})}{\omega} = \frac{63.546}{0.1432} = 443.8 \text{ г/моль, брутто-формула D: } \text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{CuCl}_4$$

В состав **D** входит двухзарядный комплексный анион $[\text{CuCl}_4]^{2-}$ и два однозарядных катиона, или один двухзарядный. Рассмотрим первый случай, тогда брутто-формулу **D** можно переписать как: $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4]$. Если «снять» протон с катиона, должна получиться нейтральная молекула состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$, что соответствует бензимидазолу: **D** - $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4]$.

Найдем количество вещества **D**:

$$n(\text{D}) = \frac{m(\text{D})}{M(\text{D})} = \frac{4.437}{443.65} \approx 0,01 \text{ моль}$$

Пусть соотношение $n(\text{D}):n(\text{F}) = 1:1$, тогда $M(\text{F}) = \frac{2.978}{0.01} \approx 297.8 \text{ г/моль}$

Определим формулу **F**: $M(\text{F}) - Ar(\text{Cu}) = 297.8 - 63.5 = 234.3 \text{ г/моль}$

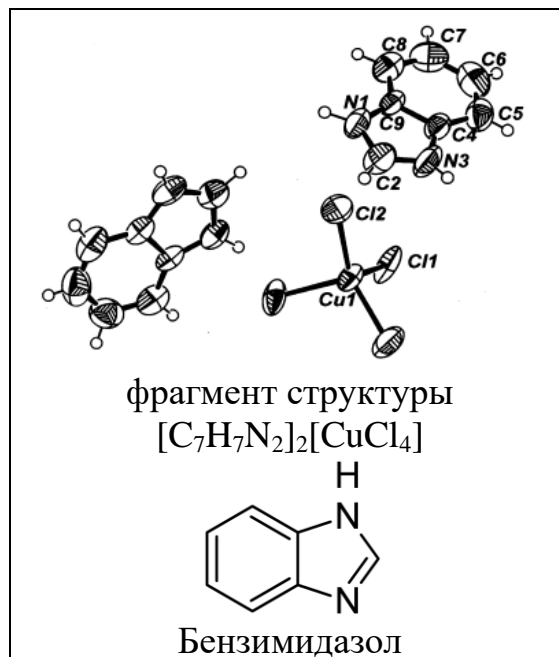
По условию в состав **F** входит фрагмент ароматического гетероциклического соединения, ($M(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2) = 118.139 \text{ г/моль}$). Медь имеет заряд $2+$, следовательно, найденная молярная масса может соответствовать двум однозарядным анионам, а значит молярная масса одного такого аниона $\approx 117 \text{ г/моль}$, что соответствует $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2^-$. **F** - $\text{Cu}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2$

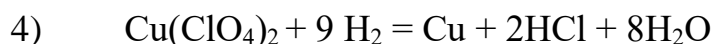
Итого, неизвестные элементы и вещества:

X	Y	A	B	C	D	E
Cu	Cl	CuCl	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	CsCuCl_3 или $\text{Cs}_2[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]$	$[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4]$	$\text{Cu}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2$

2. Уравнения реакций:

- $\text{CuCl} + 2\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$
- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$
или $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{ClO}_4)_2$
- $[\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]_2[\text{CuCl}_4] + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}[\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2]_2\downarrow + 4\text{NH}_4\text{Cl}$





3. При растворении перхлората меди в воде образуется аквакомплекс $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ при растворении CsCuCl_3 в ближнем координационном окружении меди сохраняются хлорид-ионы.

Система оценивания:

1.	Вещества А-Е по 1 баллу Расчет для А-Е по 1 баллу	10 баллов
2.	Уравнения реакций 1- 4 по 1 баллу	4 балла
3.	Указание на различие в ближнем координационном окружении комплексов меди в растворе	1 балл
ИТОГО:		15 баллов

Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Исходя из данных о разложении вещества С можно установить плотность газа X при н. у.:

$$\rho(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V(\text{X})} = \frac{\rho_{\text{C}}V(\text{C}) - m(\text{Z})}{V(\text{X})} = \frac{5.00 \text{ см}^3 \cdot 1.32 \text{ г/см}^3 - 2.27 \text{ г}}{3.46 \text{ л}} = 1.25 \text{ г/л.}$$

Тогда молярная масса газа составляет:

$$M_r(\text{X}) = \rho(\text{X}) \cdot V_M = 1.25 \text{ г/л} \cdot 22.4 \text{ л/моль} = 28 \text{ г/моль.}$$

Такой молярной массе примерно соответствуют этилен C_2H_4 , азот N_2 , угарный газ CO и диборан B_2H_6 . Этилен и азот не вступают в реакцию с аммиачным раствором гидроксида серебра: в отличие от ацетилен ($\text{pK}_a \approx 26$), этилен практически не проявляет кислотные свойства ($\text{pK}_a \approx 44$). Диборан же сгорает с образованием оксида бора(III), который является твёрдым – т.е., он также не подходит под условия задачи. Значит, X – угарный газ CO ; с аммиачным раствором гидроксида серебра он реагирует не как кислота с основанием, а как восстановитель с окислителем.

При изображении структурной формулы CO важно отразить, что кратность связи равна 3, т.к. одна из ковалентных связей $\text{C}-\text{O}$ образована по донорно-акцепторному механизму.



x

6

2. Данные о разложении **A** (потеря массы при разложении) и **C** (остаточная масса **Z**, образуемого при разложении **C**) позволяют перебором числа карбонильных лигандов вычислить их молярные массы. Для расчёта представим **A** и **C** в виде $Y(CO)_n$ и $Z(CO)_n$ соответственно, для этих соединений n может быть разным:

$$M_r(Y) = \frac{M_r(CO) \cdot n(1 - \Delta m_{\%})}{\Delta m_{\%}} = \frac{28.01n \text{ г/моль} \cdot 0.285}{0.715} = 11.16n \text{ г/моль},$$

$$M_r(Z) = \frac{M_r(CO) \cdot n(1 - \omega_{CO})}{\omega_{CO}} = \frac{M_r(CO) \cdot n \cdot m(Z)}{m(CO)} = \frac{M_r(CO) \cdot n \cdot m(Z)}{\rho_C V(C) - m(Z)} =$$

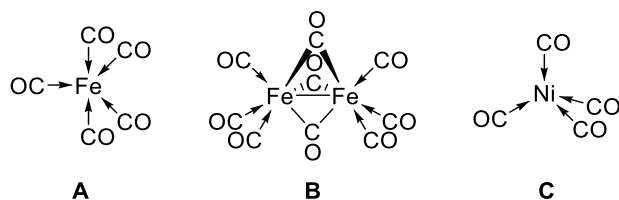
$$= \frac{28.01n \text{ г/моль} \cdot 2.27 \text{ г}}{5.00 \text{ см}^3 \cdot 1.32 \text{ г/см}^3 - 2.27 \text{ г}} = 14.68n \text{ г/моль}.$$

n	1	2	3	4	5	6
$M_r(Y)$, г/моль	11.16 (B)	22.32 (-)	33.48 (-)	44.64 (Sc)	55.80 (Fe)	67.96 (-)
$M_r(Z)$, г/моль	14.68 (-)	29.36 (-)	44.05 (-)	58.74 (Co, Ni)	73.40 (Ge)	88.08 (-)

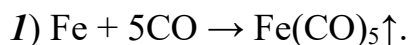
Из металлов **Y** лучше всего подходит железо, отсюда **A** – **пентакарбонилжелезо Fe(CO)₅**. При его фоторазложении теряется 57.2 мл CO, что соответствует потере 7.15 % массы, что соответствует 14.01 г/моль – половине молярной массы CO, что даёт формулу **B** «Fe(CO)_{4.5}». Это наводит на мысль о потребности удвоить индексы – значит, образуется биядерный комплекс **B** – **нонакарбонилдижелезо Fe₂(CO)₉**. По правилу 18 электронов можно установить, что **B** является кластером, т.е. содержит связь Fe–Fe.

Однозначно определить металл **Z** позволяют точность расчёта (полученное значение ближе к молярной массе никеля), цвет раствора его нитрата (см. р-цию 4), а также его область применения – для изготовления сосудов для работы с фтором используют **никель**. Отсюда **C** – **тетракарбонилникель Ni(CO)₄**.

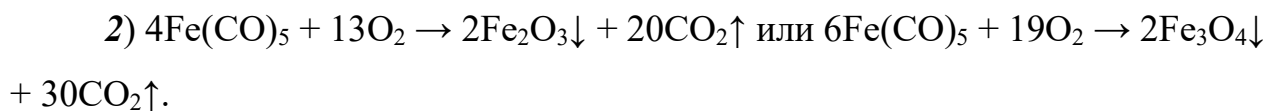
Структурные формулы (**A** – тригональная бипирамида, **B** – две треугольные антипризмы с общей гранью, **C** – тетраэдр; в вершинах полиэдров находятся лиганды CO, а в центре – атомы металлов **Y** и **Z**):



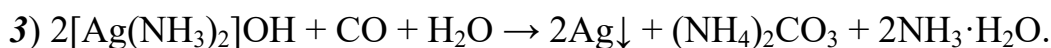
Нагретый угарный газ, поступающий из трубы под давлением, реагирует с железом в составе сплавов, выделяя его из них в виде летучего пентакарбонилжелеза:



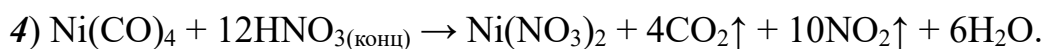
Образование оксидов железа является необходимым условием для рассмотрения реакции 4, как верной. Так как точно не говорится об избытке или недостатке кислорода в зоне разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$, то допускается указывать на образование любого оксида железа красного цвета:



В реакции 3 угарный газ восстанавливает серебро из степени окисления +1 до металлического состояния, что отражается в образовании чёрного осадка (именно такого цвета мелкодисперсное серебро):



Растворение тетракарбонилникеля в концентрированной азотной кислоте происходит с образованием его нитрата, а угарный газ, в свою очередь, окисляется до углекислого:

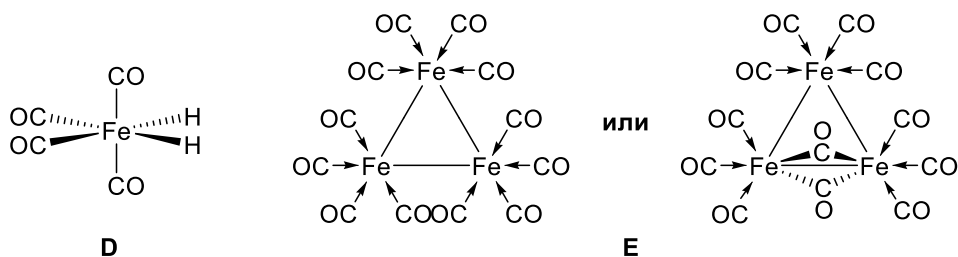


3. Выпадение осадка, выделяющего газ под действием кислоты намекает на образование карбоната. Это может быть карбонат бария или железа(II), однако так как далее в соединении E содержатся атомы железа, видимо, D – это железосодержащий продукт реакции, а белый осадок – карбонат бария. В таком случае D – $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2]$.

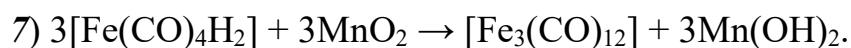
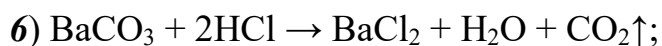
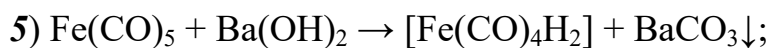
Диоксид марганца, по-видимому, выступает окислителем в процессе получения E. Скорее всего, оно проходит по связям Fe–H, в результате чего образуются частицы $:\text{Fe}(\text{CO})_4$. Подобно карбеновым радикалам $:\text{CH}_2$, они

могут быть собраны в *n*-угольные циклы или полимеры. В случае полимеров углы Fe–Fe–Fe составят 180° (*транс*-изомер) или 90° (*цис*-изомер). Среди циклов угол в 60° допустим только в треугольнике, откуда формула **E** – [Fe₃(CO)₁₂].

Структурные формулы **D** и **E** изображаются исходя из правила 18-и электронов:



Уравнения реакций 5 – 7¹:



Система оценивания:

1.	Расчёт молярной массы X Структурная формула X	0.5 балла 1 балл
2.	Структурные формулы A – C – по 1 баллу Подтверждение состава A – C расчётом – по 0.5 балла Уравнения реакций 1 – 4 – по 1 баллу	3 балла 1.5 балла 4 балла
3.	Структурные формулы D и E – по 1 баллу Уравнения реакций 5 – 7 – по 1 баллу	2 балла 3 балла
	<i>Брутто-формулы без указания структурных оцениваются половиной балла</i>	
	ИТОГО:	15 баллов

¹ Hieber, W., Leutert, F. // Über Metallcarbonyle. XII. Die Basenreaktion des Eisenpentacarbonyls und die Bildung des Eisencarbonylwasserstoffs // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1932**, 204(1-2), 145–164.

Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

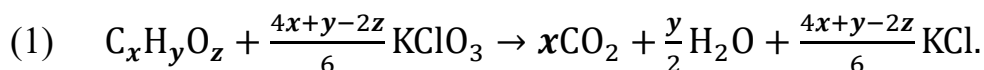
1. Если вещество А содержит только С, Н и О, то вызывающий выпадение белого осадка из известковой воды газ – это CO_2 . Его образовалось всего:

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{CaCO}_3) = \frac{18.52 \text{ г}}{100.1 \text{ г/моль}} = 0.1850 \text{ моль.}$$

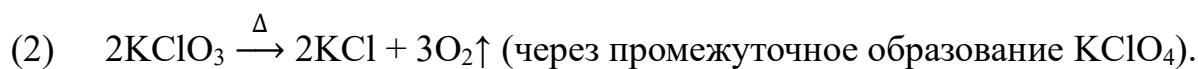
Это соответствует количеству углерода $n(\text{C})$, содержавшемуся в навеске. Определим теперь содержание водорода в веществе А. Исходно хлората калия в смеси находилось

$$n_0(\text{KClO}_3) = \frac{20.00}{122.6 \text{ г/моль}} = 0.1631 \text{ моль.}$$

Часть его была затрачена на окисление органического соединения состава $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ по уравнению



Другая часть разложилась под действием высоких температур в зоне реакции:



Только во второй реакции образуется газ, который способен реагировать с металлической медью – это кислород. Судя по увеличению массы медной пластины, в смеси находилось 1.91 г кислорода – всего $1.91/32 = 0.0597$ моль O_2 . Тогда разложившегося по реакции (2) хлората калия было всего 0.0398 моль, откуда можно найти, что в реакцию окисления соединения А вступило 0.1233 моль хлората калия. По уравнению реакции (1) имеем, что $x = 0.185$ и $\frac{4x+y-2z}{6} = 0.1233$. Отсюда несложно найти, что $y - 2z = 0$. Таким образом, А – углевод, а средняя степень окисления атомов углерода в А равна нулю. Полагая формулу А имеющей вид $\text{C}(\text{H}_2\text{O})_n$, через известное количество вещества углерода найдём n :

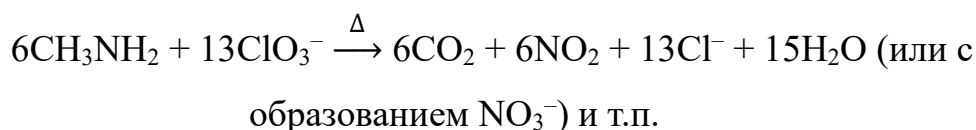
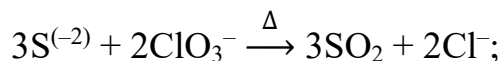
$$M_{\text{прост}}(\text{A}) = \frac{m(\text{A})}{n(\text{C})} = \frac{5.00 \text{ г}}{0.185 \text{ моль}} = 27 \text{ г/моль} = M(\text{C}) + n \cdot M_r(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow n = \frac{5}{6}.$$

Формула А – $\text{C}(\text{H}_2\text{O})_{0.833}$ или $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$.

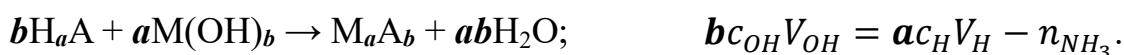
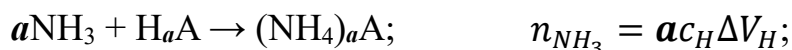
Заметим, что расчёт исключительно по массе простейшей формулы

перебором не является однозначным – так, помимо $C_6H_{10}O_5$ можно подобрать $C_7H_9O_6$, $C_8H_8O_7$, $C_{10}H_6O_9$ и вообще любую формулу, удовлетворяющую соотношению $y + 16z = 15x$. Важно доказать, что $C_6H_{10}O_5$ – единственно верный вариант (т.к. средняя степень окисления углерода равна нулю).

2. Искажение результатов анализа может повлечь наличие в анализируемых соединениях неметаллов в низких степенях окисления, например:



3. В ходе анализа по Кьельдалю с аммиаком протекают следующие реакции (справа приведён соответствующий закон эквивалентов):



Из последнего закона эквивалентов находим:

$$n_{NH_3} = ac_H V_H - bc_{OH} V_{OH}.$$

Поскольку количество азота $n_N = n_{NH_3}$, то $n_N = ac_H V_H - bc_{OH} V_{OH}$.

4. Взаимодействие хлорангидрида акриловой кислоты с *трет*-бутанолом ведёт к образованию *трет*-бутилакрилата **В**. Далее происходит электрофильное присоединение молекулы брома по двойной связи с образованием вещества **С**. Обработка галогеналканов аммиаком обычно приводит к образованию аминов; было бы логично предположить образование диамина с брутто-формулой $C_7H_{16}N_2O_2$ (молярная масса 160 г/моль). Проверим наше предположение по данным титрования по Кьельдалю:

$$n_N = ac_H V_H - bc_{OH} V_{OH} = 0.10 \text{ М} \cdot 0.035 \text{ л} - 2 \cdot 0.06 \text{ М} \cdot 0.0125 \text{ л} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль}.$$

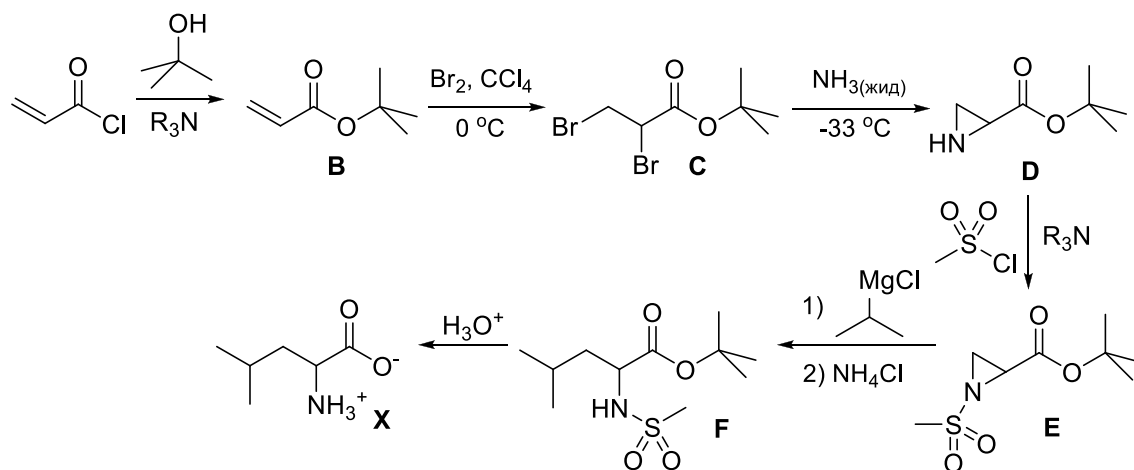
Так как в составе **Д** содержится n атомов азота, его молярная масса равна $0.286 / (0.002 \cdot n) = 143n$ г/моль. При $n = 2$ находим, что такая молярная масса не сходится с массой диамина. Однако можно заметить, что при $n = 1$ получается молярная масса 143 г/моль, отличная от 160 на 17 г/моль – на массу одной

молекулы аммиака, откуда состав **D** – $C_7H_{13}NO_2$. Фактически 2 атома брома заменили на фрагмент NH, единственный вариант, как это могло произойти – образование трёхчленного цикла с одним атомом азота в составе **D** (такие вещества называются *азиридинами*).

Под действием основания азиридин депротонируют и ставят на него защитную мезильную группу. Защищённый азиридин **E** вводят далее в реакцию с изопропилмагнийбромидом. Реактив Гриньяра может атаковать карбоксиалкильную группу, однако в данном случае это не так – нам известно, что конечным продуктом является аминокислота, а при атаке по карбоксиалкильной группе получится кетон или спирт (в данном случае реакция по карбоксильной группе не идёт из-за стерического затруднения, создаваемого объёмной *трет*-бутильной группой). С другой стороны, в **E** имеется напряжённый азиридиновый цикл, который может раскрываться под действием нуклеофилов (аналогично эпоксидам, свойство которых раскрываться под действием нуклеофилов хорошо известно). Центр, по которому ведётся нуклеофильная атака, определяется однозначно, так как в противном случае получим атом азота, связанный с β -атомом углерода. Тогда это приведёт нас к *трет*-бутил(N-мезиллейцинату) **F**, который на финальной стадии обрабатывают водным раствором кислоты, снимая все защитные группы. Получается, что **X** – аминокислота лейцин. Это можно подтвердить расчётом. В методе пиролитического сжигания гидроксид натрия поглощает CO_2 , а перхлорат магния – H_2O . Тогда:

Продукт сгорания	H_2O	CO_2
<i>m</i> , мг	1.17	2.64
<i>n</i> , мкмоль	65	60
<i>n(C):n(H)</i>	6 <i>k</i> : 13 <i>k</i>	
$M_r(X)$, г/моль	131 <i>k</i>	

Полагая, что **X** содержит фрагмент C_6H_{13} , на остаток приходится молярная масса 46 г/моль, что с учётом наличия в аминокислоте N и O однозначно раскладывается на $N + 2O$. Отсюда формула **X** – $C_6H_{13}NO_2$. Итого схема превращений:



Литература:

[1] F. L. Holmes, *Isis*, **1963**, 54, 50–81.

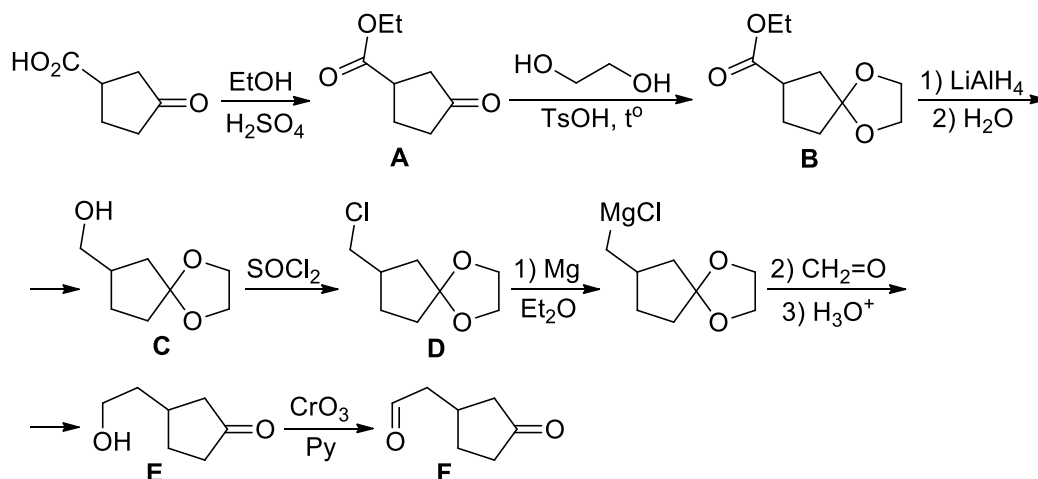
[2] J. E. Baldwin, A. C. Spivey, C. J. Schofield, J. B. Sweeney, *Tetrahedron*, **1993**, 49, 6309–6330.

Система оценивания:

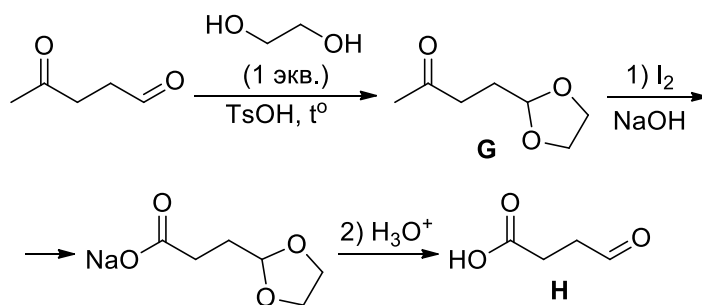
1.	Расчёт состава A по данным анализа – 2 балла, из них: расчёт количества вещества углерода – 0.5 балла, расчёт количества разложившегося $KClO_3$ /образовавшегося KCl – 0.5 балла расчёт средней степени окисления углерода – 0.5 балла вывод формулы A – 0.5 балла <i>Правильный ход решения, отличающийся от авторского, оценивается полным баллом</i>	2 балла
2.	Уравнение реакции любого побочного процесса из описанных типов <i>Засчитывается любое правильное записанное уравнение (в общем виде или на примере какого-либо конкретного соединения) с окислением гетероатомов</i>	0.5 балла
3.	Вывод формулы для количества азота – 1.5 балла, из них: два закона эквивалентов – по 0.5 балла вывод n_{NH_3} – 0.5 балла <i>Если не приравнено $n_N = n_{NH_3}$, то всё равно ставится полный балл</i>	1.5 балла
4.	Структурные формулы веществ B – F и X – по 1.5 балла Расчёт состава D по результатам титрования – 1 балл Подтверждение формулы X по данным пиролитического сжигания – 1 балл <i>Для соединения X засчитывается как цвиттер-ионная таутомерная форма, так и структура без разделения зарядов</i>	11 баллов
ИТОГО:		15 баллов

Решение задачи 11-5 (авторы: Прасолов П. В., Чумерин Д. С.)

1. Первая стадия цепочки является стандартной реакцией этерификации, протекающей по карбоксильной группе. Далее полученный кетон **A** реагирует с этиленгликолем в присутствии сильной кислоты TsOH, что соответствует стадии постановки защитной группы. Схема этой реакции приведена в условии задачи на примере моноатомного спирта; в случае двухатомного спирта процесс будет идти точно так же, только реагировать будут две OH группы одной и той же молекулы этиленгликоля, что приведёт к образованию циклического продукта **B**. Далее алюмогидрид лития восстанавливает сложноэфирную группу до первичной гидроксильной группы. Используемая на этой стадии обработка реакционной смеси водой не приводит к снятию защитной группы, поскольку далее в схеме превращений происходит получение реактива Гриньяра, не совместимого с незащищённой карбонильной группой. Далее под действием тионилхлорида проходит замещение гидроксогруппы на атом хлора. Полученный алкилхлорид **D** на следующей стадии превращают в реактив Гриньяра, присоединение которого к связи C=O формальдегида даёт (после обработки реакционной смеси водным раствором кислоты) спирт **E**. Кислотный гидролиз также приводит к расщеплению циклического ацетала (снятию защитной группы), что следует из приведённой в условии массовой доли углерода в **E**. На последней стадии спиртовая группа окисляется в альдегидную при действии реагента Саретта-Коллинза (комплекса CrO₃ с пиридином). Таким образом, в данной схеме использование защитной группы предотвратило восстановление карбонильной группы алюмогидридом лития и позволило получить реактив Гриньяра.

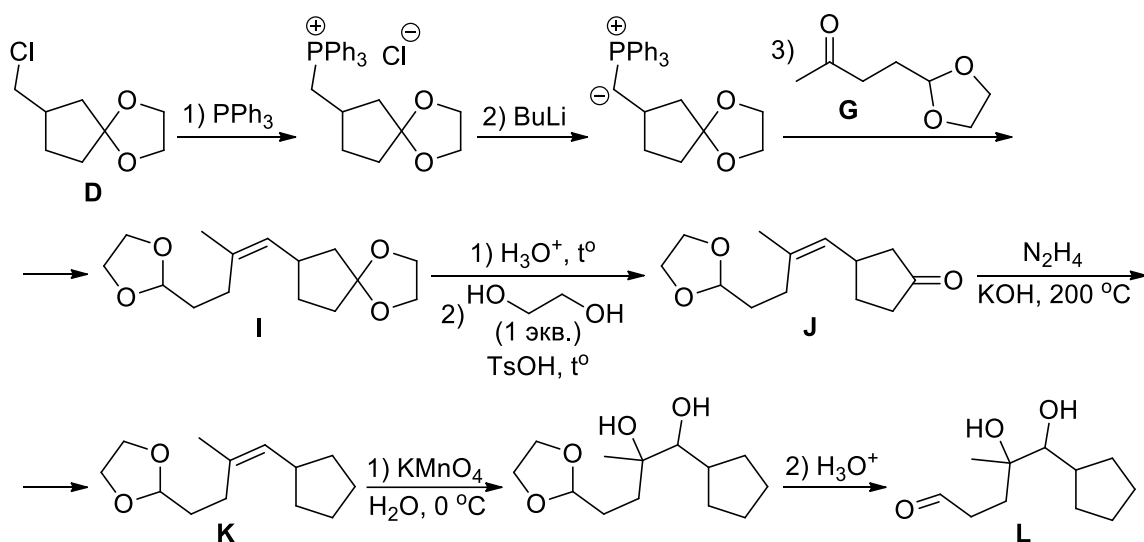


Во второй схеме 4-оксопентаналь вводят в реакцию с 1 эквивалентом этиленгликоля в присутствии кислоты. Известно, что альдегидная группа вступает в реакцию с нуклеофилами быстрее оксогруппы, поскольку электронодонорные алкильные заместители понижают частичный положительный заряд на электрофильном атоме углерода при связи C=O. Также то, что в реакцию вступает именно альдегидная группа, можно определить по визуальному признаку следующей стадии. При взаимодействии с щелочным раствором иода метилкетон превращается в карбоксилат, и выделяется осадок жёлтого цвета CHI_3 (иодоформная реакция). Так как иодоформная проба является качественной реакцией именно на метилкетоны, то защите подвергалась альдегидная группа. Обработка водным раствором кислоты после проведения иодоформной реакции приводит одновременно к гидролизу защитной группы и к нейтрализации карбоксилата, давая 4-оксобутановую кислоту **Н**. Структура продукта подтверждается заданным в условии массовым содержанием углерода.

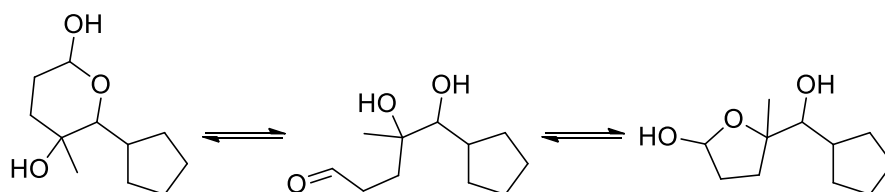


Последовательность превращения **D** в **I** является реакцией Виттига. Вначале трифенилфосфин нуклеофильно замещает атом хлора с образованием фосфониевой соли. Депротонирование этой соли бутиллитием даёт ирид фосфора, который взаимодействует с кетоном **G** с образованием алкена **I**. О том, что продуктом реакции является алкен, также можно догадаться исходя из брутто-формулы **I**. Далее следуют стадии снятия и постановки защитной группы (фактически снятие защиты с кетогруппы). Затем карбонильную группу в полученном кетоне **J** восстанавливают в метиленовую группу (по Кижнеру-Вольфу). Далее связь C=C окисляют по реакции Вагнера в вицинальный диол. Последующее снятие защитной группы даёт конечный

продукт **L**, структуру которого также можно подтвердить по заданному в условии содержанию углерода. Таким образом, в данной схеме использование защитной группы предотвратило окисление альдегидной группы в условиях иодоформной реакции и реакции Вагнера, её взаимодействие с илидом фосфора по реакции Виттига, её восстановление по Кижнеру-Вольфу, а также присоединение бутиллития к кетогруппе.



2. В открытоцепной форме соединения **L** присутствуют две гидроксильные группы и альдегидная группа. Каждая из OH -групп может взаимодействовать с альдегидной группой с образованием циклического полуацетала с пяти- или шестичленным циклом, в зависимости от того, какая из групп вступает в реакцию. Данный процесс аналогичен образованию циклических таутомерных форм для углеводов.



3. На рисунке справа представлена схема установки для проведения реакции с насадкой Дина-Старка. Выделяющаяся в результате реакции вода испаряется из колбы, и пары поступают в остальную часть установки. Внутри обратного холодильника пары воды конденсируются из-за охлаждения рубашки холодильника постоянным потоком холодной воды, а затем стекают вниз в насадку Дина-Старка. Таким образом, вода эффективно удаляется из реакционной смеси. Часто насадка Дина-Старка снабжена краном в нижней части, через который можно время от времени сливать накапливающуюся воду, избегая переполнения насадки.



Молекулярные сита – это кристаллические алюмосиликаты с порами определённого и однородного размера. В эти поры могут заходить и адсорбироваться малые молекулы, например, H_2O , NH_3 , CO_2 , SO_2 , H_2S , C_2H_4 и др., при этом более крупные молекулы в эти поры не проходят. Таким образом, молекулярные сита можно использовать в качестве осушителей и адсорбентов.

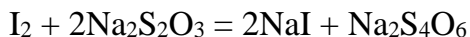
Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ А – Л – по 1 баллу <i>Стереоизомерия в соединениях I – L не оценивается. Для соединения L оценивается любая из трёх таутомерных структур.</i>	12 баллов
2.	Структуры таутомеров L – по 0.5 балла <i>Оцениваются структуры двух таутомеров, отличных от структуры, приведённой в ответе на предыдущий вопрос.</i>	1 балл
3.	Рисунок и применение насадки Дина-Старка – 1 балл Природа и применение молекулярных сит – 1 балл	2 балла
ИТОГО:		15 баллов

ДЛЯ ЖЮРИ

Решение (авторы: Филатова Е.А., Фурлетов А.А.)

1. Уравнения протекающих реакций:

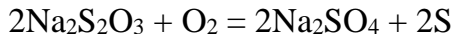


2. Избыток иодид-ионов в реакционной смеси создают для:

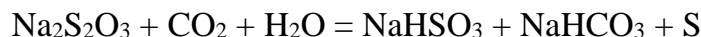
- а) уменьшения летучести молекулярного иода (соответственно, и его потерь) за счет связывания I_2 в растворимое комплексное соединение состава $\text{K}[\text{I}_3]$;
- б) снижения равновесного потенциала пары $\text{I}_3^-/3\text{I}^-$, что способствует более эффективному протеканию реакции окисления иодид-ионов.

3. Водный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ является неустойчивым в силу ряда причин:

- а) жизнедеятельность тиобактерий, поглощающих тиосульфат натрия;
- б) окисление тиосульфата натрия кислородом:



- в) поглощение углекислого газа:

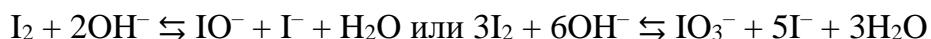


4. Титрование иода раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ проводят в слабокислой среде, потому что только в этих условиях иод быстро и стехиометрично окисляет тиосульфат-ион.

В сильноокислой среде происходит гидролиз крахмала, а также разложение тиосульфата натрия:



В щелочной среде происходит диспропорционирование иода:



5. В присутствии избытка иода крахмал образует с ним прочный адсорбционный комплекс, медленно разрушающийся в процессе титрования. Поэтому добавление крахмала в начале титрования может привести к тому, что результаты определения меди(II) окажутся заниженными.

Система оценивания

1. Уравнения реакций (задание 1) — 2 уравнения по 1 б
(если неверно уравнены — по 0.5 б) 2 балла
2. Роль избытка KI (достаточно привести хотя бы одну из ролей) 1 балл
3. Причины неустойчивости $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ — 2 причины по 0.5 б 1 балл
4. Уравнения реакций (задание 3) — 2 уравнения по 1 б
(если неверно уравнены — по 0.5 б) 2 балла
5. Обоснование, почему I_2 титруют в слабокислой среде 0.5 балла
6. Побочные процессы (задание 4) — 2 процесса по 0.5 б 1 балл
7. Уравнения реакций (задание 4) — 2 уравнения по 0.5 б
(если неверно уравнены — по 0.25 б) 1 балл
8. Обоснование, почему крахмал добавляют в конце титрования 0.5 балла
9. Точность титрования оценивается, исходя из разницы (ΔV , мл) между величиной среднего объема $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, который участник затратил на титрование, и ожидаемым значением, в соответствии с таблицей:

Определение меди(II)	
ΔV , мл	Баллы
≤ 0.1	14
0.1 – 0.2	12
0.2 – 0.3	10
0.3 – 0.4	8
0.4 – 0.5	6
0.5 – 1.0	4
> 1.0	2

10. Правильность расчета массы меди в мерной колбе (оценивается, исходя из среднего объема титранта, полученного участником, безотносительно точности титрования) 2 балла

ИТОГО

25 баллов

В случае, если участнику понадобится дополнительное количество реактива, долив реактива производится 1 раз без штрафа, в последующих случаях — со штрафом 2 балла.