

ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ ПО ХИМИИ.

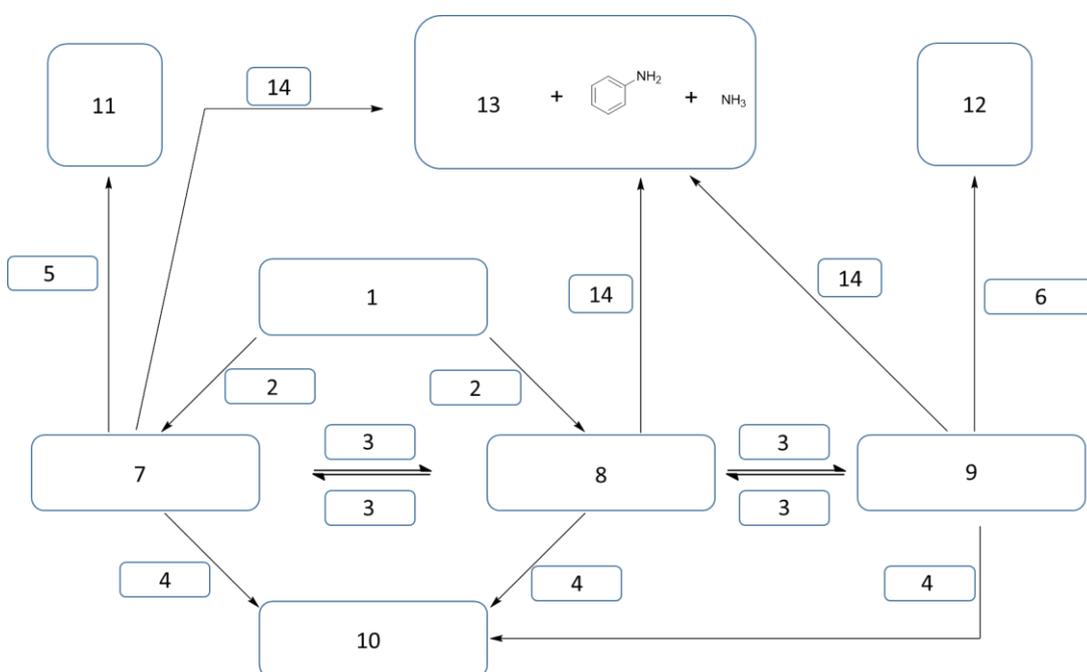
ЗАДАНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

11 класс

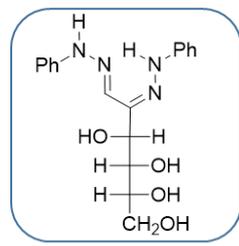
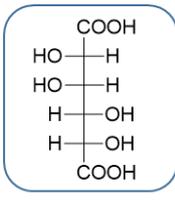
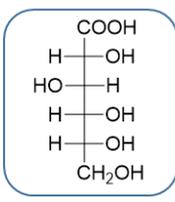
Задача 1. Конструктор химических реакций (15 баллов)

Зимаза (греч. ζύμη, «зиме» — закваска) — совокупность ферментов спиртового брожения (брожения сахаров), выделяемых дрожжами. Впервые зимаза была выделена из клеток дрожжей в 1897 году немецким химиком Эдуардом Бухнером, который впервые ферментировал сахар без участия живых клеток, за что получил в 1907 году Нобелевскую премию по химии.

Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений. Обратите внимание, что один из реагентов или катализаторов является лишним.

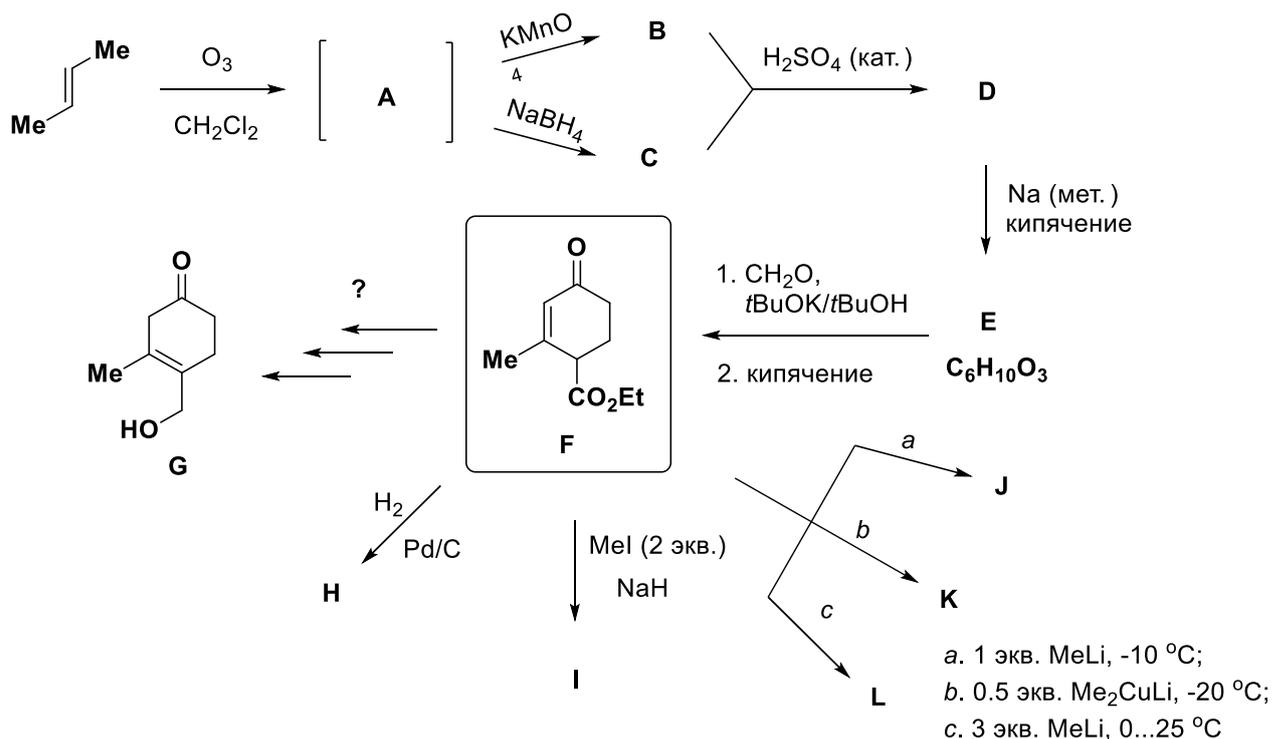


- | | |
|-----------------------------------|------------|
| $\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}$ | сахароза |
| 3^*PhNHNH_2 | D-глюкоза |
| $\text{H}^+, \text{H}_2\text{O}$ | D-фруктоза |
| $25\% \text{HNO}_3$ | D-манноза |
| OH^- | зимаза |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | мальтоза |



Задача 2. «Образование и превращения эфира Хагеманна». (20 баллов)

1. Расшифруйте структуры **A-E**.
2. Предложите механизм образования соединения **F** – эфира Хагеманна.
3. Как, используя этиленгликоль и неорганические реагенты, из **F** получить спирт **G** в 3 стадии? На какой стадии происходит миграция двойной связи?
4. Какой диастереомер **H** получится при гидрировании **F** на Pd/C?
5. Какое(ие) соединение(я) **I** может(могут) получиться в реакции **F** с двумя эквивалентами метилиодида под действием избытка гидроксида натрия?
6. Какие продукты **J, K** и **L** получатся из **F** при а) реакции с одним эквивалентом метиллития; б) при более низкой температуре и добавлении иодида меди(I) (органокупратный интермедиат); в) с тремя эквивалентами метиллития?



Задача 3. «Аргентинский минерал» (20 баллов)

Папа Андрея привез из геологической экспедиции минерал **X** коричнево-красного цвета, обнаруженный в Аргентине, и предложил сыну установить его состав. Андрей взял кусочек этого минерала и отправился в лабораторию своего отца.

Сначала Андрей истолок минерал в агатовой ступке в мелкий порошок. Порошок не растворялся в воде, поэтому Андрей взял навеску этого порошка (42,48 г) и обработал его концентрированной азотной кислотой (реакция 1). В результате получился бесцветный раствор **1** и образовался светло-жёлтый осадок **A**. Андрей отфильтровал осадок и прокалил его в муфельной печи при температуре 500⁰С (реакция 2). Образовавшийся желтый порошок **B** (массой 8,19 г) плохо растворялся в воде (реакция 3), но продукт его сплавления с гидроксидом калия **C** (реакция 4) в воде растворялся прекрасно. 1,82 г **B** Андрей обработал концентрированной соляной кислотой (реакция 5), в результате выделилось 224 мл (н.у.) газа **D**, а раствор приобрел ярко-синий цвет из-за присутствия в нем 2,76 г соли **E**. Другую часть порошка **B** Андрей растворил при нагревании в азотной кислоте. При этом он не наблюдал выделения газа (реакция 6). Из полученного раствора он сумел выделить соль **F** кирпично красного цвета массой 8,69 г. При прокаливании **F** Андрей снова получил 5,46 г порошка **B** (реакция 7).

Фильтрат **1**, оставшийся после отделения **A**, Андрей обработал нитратом серебра (реакция 8). Выпавший белый осадок **G** растворялся в нашатырном спирте с образованием комплекса **H** (реакция 9), но при дальнейшем добавлении раствора иодида калия образовывалось 7,04 г осадка **I** (реакция 10). Раствор, оставшийся после отделения **G**, Андрей упарил и прокалил в муфельной печи (реакция 11). В результате образовался красный порошок **K** (34,28 г). На этот порошок Андрей подействовал концентрированной соляной кислотой (реакция 12), в результате выделилось 1,12 л (н.у.) желто-зеленого газа **D**, и образовалась соль **L** массой 41,72 г.

1. Определите формулу минерала **X**, если известно, что в его состав входят только два металла и два неметалла. Ответ подтвердите расчетами.
2. Установите зашифрованные вещества **A** – **L**.
3. Напишите уравнения проведенных реакций 1 – 12.
4. Какие еще соединения, имеющие тот же качественный состав, что и **K**, Вам известны? Приведите не менее двух примеров таких соединений.
5. **K**, используемый в качестве оранжевого пигмента в живописи, впервые был получен из другого белого пигмента (реакция 13), содержащего тот же металл, что и **K**. Приведите уравнение этой реакции.

Задача 4. (20 баллов)

Условие задачи:

В закрытых колбах приготовили 5 растворов веществ А, В и С с различными концентрациями $[A]_0$, $[B]_0$, $[C]_0$ (см. таблицу). Спустя 1 час выдерживания при постоянной температуре анализ растворов показал, что концентрации исходных веществ А, В и С несколько уменьшились, а также появились новые неизвестные вещества X, Y и Z:

Начальные концентрации, ммоль/л

| | Раствор №1 | Раствор №2 | Раствор №3 | Раствор №4 | Раствор №5 |
|---------|------------|------------|------------|------------|------------|
| $[A]_0$ | 10 | 20 | 20 | 20 | 5 |
| $[B]_0$ | 10 | 10 | 20 | 20 | 20 |
| $[C]_0$ | 10 | 10 | 10 | 20 | 8 |

Концентрации спустя 1 час, ммоль/л

| | | | | | |
|-----|-----|------|-----|------|---|
| [A] | 9.2 | 18.4 | 18 | 18 | ? |
| [B] | 9.7 | 9.5 | 19 | 18.4 | ? |
| [C] | 9.8 | 9.8 | 9.6 | 18.4 | ? |
| [X] | 0.6 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | ? |
| [Y] | 0.2 | 0.4 | 0.8 | 0.8 | ? |
| [Z] | 0.2 | 0.2 | 0.4 | 1.6 | ? |

На основе имеющихся данных, предположите, какие реакции происходят в системе. Запишите их стехиометрические уравнения, сохраняя буквенные обозначения веществ. Предскажите, чему будут равны концентрации А, В, С, X, Y и Z спустя 1 час в растворе №5. Для справки:

- Скорость простой гомогенной химической реакции определяется как число элементарных актов реакции, происходящих в единице объёма системы за единицу времени, и может быть измерена в единицах $[\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}]$.
- За счёт протекания реакции концентрация каждого её участника за единицу времени изменяется на величину, равную скорости реакции, помноженной на стехиометрический коэффициент данного участника, взятый со знаком – или +, в зависимости от того, расходуется ли это вещество (реагент) или накапливается (продукт).
- Согласно закону действия масс, скорость простой реакции в разбавленном растворе пропорциональна произведению концентраций её реагентов в степенях, равных их стехиометрическим коэффициентам.

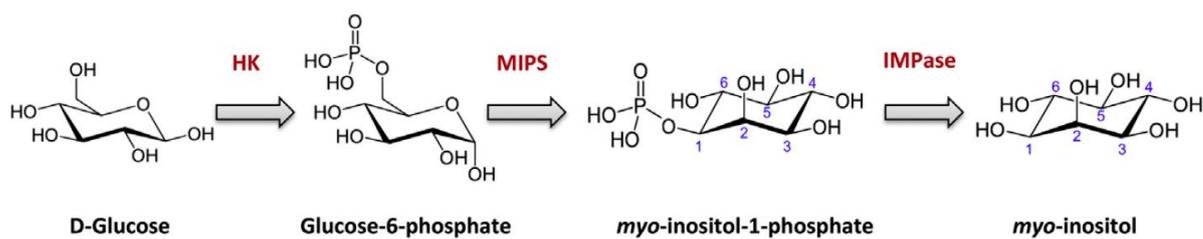
Задача 5. Двуликий Янус или катион - месья доцентов. (25 баллов)



Два различных вещества имеют одинаковое название «гексол», которое для обоих не является строгим с точки зрения номенклатуры. Оба вещества имеют стереоизомеры. У обоих веществ, как следует из названия, в составе содержится шесть ОН-групп.

Первое вещество, назовем его условно «гексол I», было синтезировано еще в конце XIX века. Его строение и то, что оно имеет стереоизомеры, было открыто лишь в 1914 году известным швейцарским химиком, органиком по образованию, лауреатом Нобелевской премии 1913 года «..за работу о природе связей атомов в молекулах...». Данное вещество, представляющее собой коричневато-фиолетовые или черные кристаллы плохо растворимые в воде, может быть синтезировано в три стадии. Продукты всех стадий и исходное вещество интенсивно окрашены. В первой стадии водный раствор вещества X с массовыми долями элементов в нем 38,02%, 20,69% и 41,29% обрабатывают пероксидом водорода в присутствии вещества $CN_2H_8O_3$ и продукта его гидролиза. В результате образуются красные призматические кристаллы Y, водные растворы которых неустойчивы на свету. Если к раствору Y добавить большой избыток концентрированного раствора HCl, то раствор приобретает насыщенную синюю окраску, и выделяется смесь газов желто-зеленого цвета. При пропускании данной газовой смеси через избыток известковой воды раствор становится мутным. На второй стадии производят обработку Y разбавленным раствором серной кислоты с последующим добавлением небольшими порциями этилового спирта. В результате образуется вещество Z, которое может иметь два геометрических изомера, но в синтезе образуется преимущественно цис-изомер. Массовые доли элементов исходного вещества X в Z составляют 19,2%, 15,6%, 41,7% соответственно. На последней стадии производится обработка Z основанием. При этом числа молей Z и «гексола I» в данной реакции соотносятся как 4 к 1. Третья стадия обратима: если добавить к «гексолу I» концентрированную соляную кислоту, то образуется снова Z. Массовые доли элементов исходного вещества X в конечном «гексоле I» составляют 28,39% 11,56% 34,69% соответственно.

«Гексол II» известен также под названием инозитол или витамин B₈. Основной промышленный способ его получения — биотехнологический:



MI de novo BIOSYNTHESIS from D-glucose

Запишите схему синтеза «гексола I». Сколько стерео-изомеров есть у «гексола I» и сколько у «гексола II»? Какой из стереоизомеров «гексола II» на ваш взгляд наиболее устойчив и почему? Какая теория была создана упомянутым лауреатом Нобелевской премии? Почему на стадии 2 синтеза «гексола I» образуется преимущественно цис-изомер?