

## 11 КЛАСС

### Задание 1. «Быть донором – почетно!»

Безводная соль **X** трехосновной органической кислоты **A**, в которой массовые доли углерода и водорода составляют 37.5% и 4.17%, используется в пищевой промышленности в качестве консерванта, а в медицине как антикоагулянт для аппаратного забора тромбоцитарной массы у доноров. Известно, что раствор соли **X** можно оттитровать соляной кислотой с добавлением диэтилового эфира и индикатора метилоранжа. На титрование 0,1032 г соли **X** расходуется 12,0 мл 0,1н кислоты. Кислота **A** может взаимодействовать как с этанолом, так и ацетилхлоридом, образуя соединения **B** и **B** соответственно. Также **A** реагирует с оксидом меди(II) с образованием соединения **Г синего цвета**.

Задания:

1. Укажите формулу и название вещества **X** (ответ подтвердите расчетами), **A-Г**. Для вещества **Г** изобразите структурную формулу.

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. Объясните, почему для титрования **X** используется диэтиловый эфир и метилоранж? Как при этом фиксируется конечная точка титрования?

4. Рассчитайте, сколько всего нужно взять (в граммах) дигидрата соли **X** для приготовления антикоагулянта по 500 мл с массовой долей 3,2% ( $\rho = 1,0014$  г/мл) для троих доноров?

5. Объясните, пригоден ли вышеупомянутый раствор соли **X** для непосредственного вливания в кровотоки человека, используя следующие данные:  $\text{pH}_{\text{(крови человека)}} = 7,4-7,5$ ; константы диссоциации кислоты **A** равны:

$$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}, K_2 = 5,8 \cdot 10^{-4}, K_3 = 2,4 \cdot 10^{-6}, K_w = 10^{-14}.$$

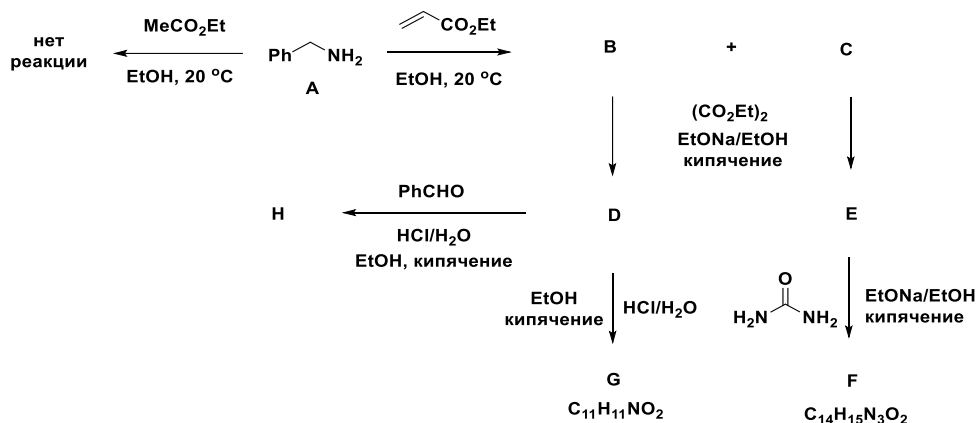
Если нет, то предложите, какие вещества можно добавить для достижения полной биологической совместимости?

### Задание 2

При изучении взаимодействия аминов со сложными эфирами студент приготовил две смеси, растворив в этиловом спирте бензиламин (**A**) и добавив в одну эквивалентное количество этилацетата, а в другую – этилакрилата. Выяснилось, что в первом случае реакция не происходит, а во втором получается основной продукт **B** и побочный **C** (с большей мол. массой). Полученную смесь кипятили с добавлением раствора этилата натрия и диэтилоксалата, после чего при подкислении выделили два продукта **D** и **E**, получившиеся из **B** и **C**, соответственно (причем мол. масса **D** возросла на 54 ед., а мол. масса **E** уменьшилась на 46 ед.). Вещество **E** в реакции с мочевиной образует продукт **F**. Вещество **D** при кипячении в спирте в присутствии соляной кислоты подвергается частичной деструкции, превращаясь в **G**, а при нагревании в уксусной кислоте с *орто*-фенилендиамином – в ахиральную структуру **H**.

1. Расшифруйте структуры соединений **B-H**.

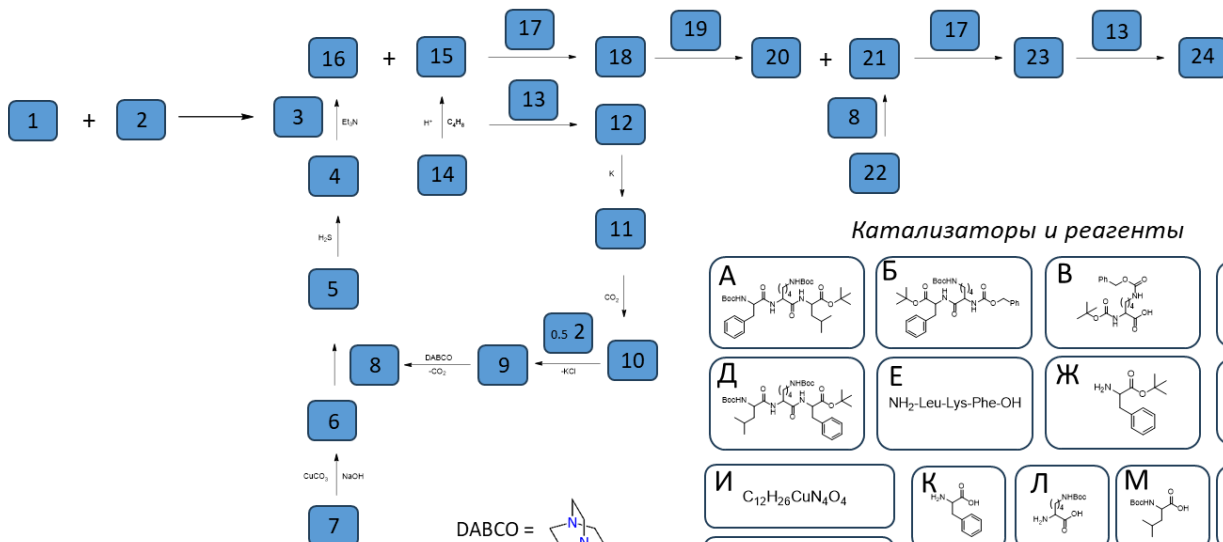
2. Предложите условия проведения реакции бензиламина с этилакрилатом, в которых а) соединения **C** получалось бы как можно меньше и б) наоборот, получалось бы только соединение **C**.



### Задание 3. «Конструктор химических реакций»

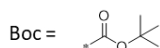
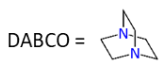
Защитная группа — функциональная группа, временно вводящаяся в молекулу химического соединения для обеспечения хемоселективности протекания необходимой химической реакции. Зачастую в процессе синтеза в молекулу приходится вводить несколько разных защитных групп, которые удаляются в разных условиях. Такие защитные группы называют — ортогональными.

В представленной схеме зашифрован метод синтеза трипептида (NH<sub>2</sub>-Leu-Lys-Phe-OH) с использованием ортогональных защитных групп. Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений обратите внимание, что четыре позиции из перечня реагентов или катализаторов являются лишними. Обратите внимание, что в спектре ЯМР <sup>13</sup>C для соединения 2 присутствует единственный сигнал. Объясните причину селективного протекания постановки защитной группы для лизина. Ответ представьте в виде пар буква-число. (Например: А-1, Б-2 и т.п.)



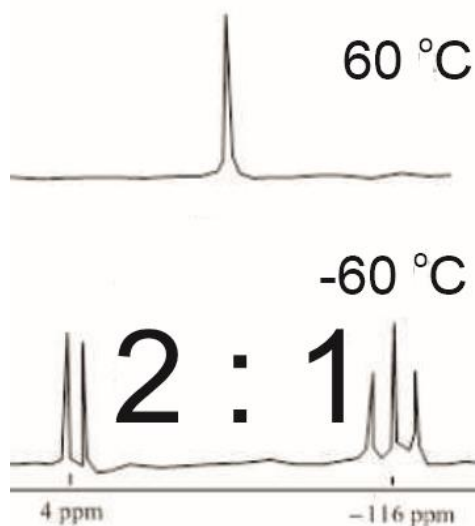
#### Катализаторы и реагенты

<b>А</b> 	<b>Б</b> 	<b>В</b> 	<b>Г</b> 
<b>Д</b> 	<b>Е</b> NH <sub>2</sub> -Leu-Lys-Phe-OH	<b>Ж</b> 	<b>З</b> 
<b>И</b> C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	<b>К</b> 	<b>Л</b> 	<b>М</b> 
<b>О</b> C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> CuN <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	<b>П</b> 	<b>Р</b> 	<b>С</b> 
<b>У</b> 	<b>Х</b> NaOH, H <sub>2</sub> O	<b>Ц</b> 	<b>Ч</b> H <sub>2</sub> , Pd
<b>Ф</b> 	<b>Ш</b> 	<b>Щ</b> 	<b>Ю</b> H <sup>+</sup> , H <sub>2</sub> O



#### Задание 4

Бинарное соединение **I**, образованное соседними элементами Периодической системы, является весьма реакционноспособным и во время второй мировой войны использовалось в зажигательных бомбах, которые было невозможно потушить песком. При комнатной температуре **I** представляет собой бесцветный газ, который в 3.19 раза тяжелее воздуха (температура кипения **I** составляет 12 °С). Соединение **I** энергично реагирует с металлами и неметаллами, воспламеняет асбест и древесину. Горячей водой **I** полностью разлагается с образованием раствора, содержащего три кислоты.



**Рисунок 1.** ЯМР-спектр соединения **I** на ядрах одного из элементов.

В ЯМР-спектре соединения **I** на ядрах одного из элементов (рис. 1) при 60 °С наблюдаются один сигнал, а при -60 °С две группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2(дублет):1(триплет).

#### Вопросы:

1. Определите химическую формулу соединения **I**, укажите способ его получения.
2. Напишите реакции соединения **I** с водой, серой, железом, ураном, песком и асбестом.
3. Определите геометрию молекулы соединения **I** и тип гибридизации центрального атома в этом соединении.

Объясните наблюдаемый ЯМР-спектр соединения **I** при -60 и +60 °С.

## Задание 5

В химической лаборатории была обнаружена банка с кристаллами красно-коричневого цвета. Этикетка с названием на банке отсутствовала. Обнаруживший банку студент решил сам определить, что это за кристаллы. Он взял навеску вещества массой 0,5180 г и обработал его водой – вещество растворилось полностью, при этом получился красно-коричневый раствор с сильно кислой реакцией. Раствор студент осторожно нейтрализовал гидроксидом цезия – образовалось 0,674 г желтого осадка. Взяв другой кристалл, студент растворил его в воде, добавил карбонат натрия и прокипятил раствор в течение нескольких минут. При этом выпал осадок коричневого цвета, обладающий следующими свойствами:

а) при действии избытка концентрированного раствора гидроксида натрия образовывался светло-желтый раствор;

б) при действии избытка концентрированной соляной кислоты регенерировался исходный красно-коричневый раствор; если к этому красно-коричневому раствору добавить избыток раствора нитрата серебра, образуется светло-бурый осадок, содержащий 34,6 масс.% серебра;

в) при нагревании образуется смесь газов с плотностью по воздуху около 0,78 и получается металл, масса которого в 1,35 раз легче, чем масса осадка до прокаливания. Анализ газовой смеси показал, что она состоит из водяного пара и кислорода.

Определите формулу исходного вещества и напишите уравнения всех упомянутых реакций.