

Шифр:

**ПИСЬМЕННАЯ РАБОТА УЧАСТНИКА
ОЛИМПИАДЫ ШКОЛЬНИКОВ СПбГУ
2015–2016**

заключительный этап

Предмет (комплекс предметов) Олимпиады

ХИМИЯ (11 КЛАСС)

Город, в котором проводится Олимпиада _____

Дата _____

11 класс. Вариант X

1. Для получения бензилбромида толуол (0.1 моль) кипятили с бромом (0.11 моль) в CCl_4 при облучении мощной лампой накаливания (зачем нужна лампа?). После обработки реакционной смеси и отгонки растворителя было получено 15.5 г остатка, представляющего собой смесь желаемого бромида и вещества **A** в соотношении 4 к 1. По данным масс-спектра мол. масса побочного продукта равна 250. Рассчитайте выход бензилбромида!

Бензилбромид может быть также получен в две стадии из этилового эфира бензойной кислоты. Какова структура промежуточного соединения **B** и какие реакции следует использовать?

Известно, что при гидролизе вещества **A** образуется соединение **C**, которое при взаимодействии с соединением **D** (получающимся в одну стадию из бензилбромида) и последующей обработке кислотой дает стильбен (**E**).

Какие условия и реагенты нужно использовать для получения дибензилмалонового эфира (**F**) из бензилбромида?

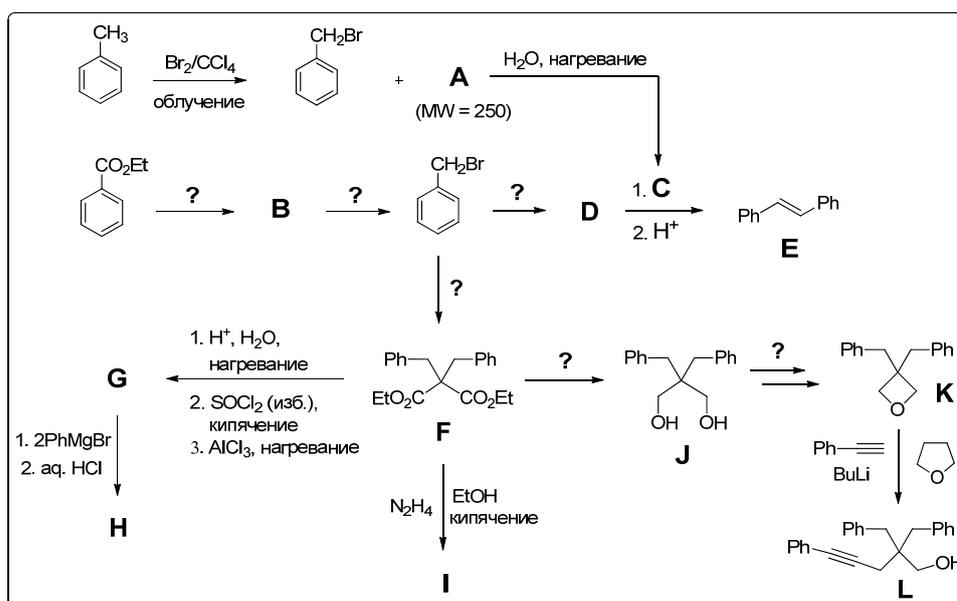
В результате трехстадийного синтеза из **F** получают соединение **G**, которое при обработке двумя эквивалентами фенилмагний бромида и последующем подкислении дает соединение **H**.

Кипячение соединения **F** с гидразином в этаноле приводит к образованию вещества **I**.

1,3-Диол **J**, полученный в одну стадию из **F**, можно превратить в соединение **K**. Какие две последовательные реакции нужно использовать, если известно, что обычный метод получения симметричных простых эфиров (нагревание с кислотой) в этом случае не работает?

При последовательном добавлении к раствору фенилацетилена в тетрагидрофуране (ТГФ) сначала бутиллития, а затем соединения **K** получается продукт **L**. Каким образом происходит это превращение и почему в аналогичную реакцию не вступает ТГФ, который также является циклическим простым эфиром, как и соединение **K**?

Расшифруйте условия реакций и структуры соединений, обозначенных буквами **A**, **B**, **C**, **D**, **G**, **H** и **I**.



(30 баллов)

1. Лампа при получении бензилбромида нужна для инициирования радикальной реакции – гетеролитического разрыва связи Br–Br.
2. Соединение **A** – дибромид, обычный побочный продукт избыточного бромирования при таких синтезах.
3. Зная молярное соотношение продуктов в смеси можно вычислить количество вещества получившегося бензилбромида (молярная масса 171 г/моль):

Масса смеси представляет собой сумму масс двух продуктов реакции, т.е. $15.5 = M(\text{BnBr}) + M(\text{A})$,

$15.5 = a \times 171 + b \times 250$, где a – количество вещества BnBr, b – количество вещества дибромид (A);

известно, что $b = a/4$, тогда имеем $15.5 = a \times 171 + a \times 62.5$, $a = 0.0664$ моль; таким образом выход бензилбромида составил $(0.0664/0.1) \times 100\% = 66.4\%$

4. Бензилбромид может быть также получен в две стадии из этилового эфира бензойной кислоты. Какова структура промежуточного соединения **B** (бензиловый спирт) и какие реакции следует использовать?

Известно, что при гидролизе вещества **A** образуется соединение **C** (бензальдегид), которое при взаимодействии с соединением **D** (бензилмагнийбромид) (получающимся в одну стадию из бензилбромида) и последующей обработке кислотой дает стильбен (**E**).

Какие условия и реагенты нужно использовать для получения дибензилмалонового эфира (**F**) из бензилбромида? (малоновый эфир и поташ (или другое основание) – двойное алкилирование активной метиленовой группы)

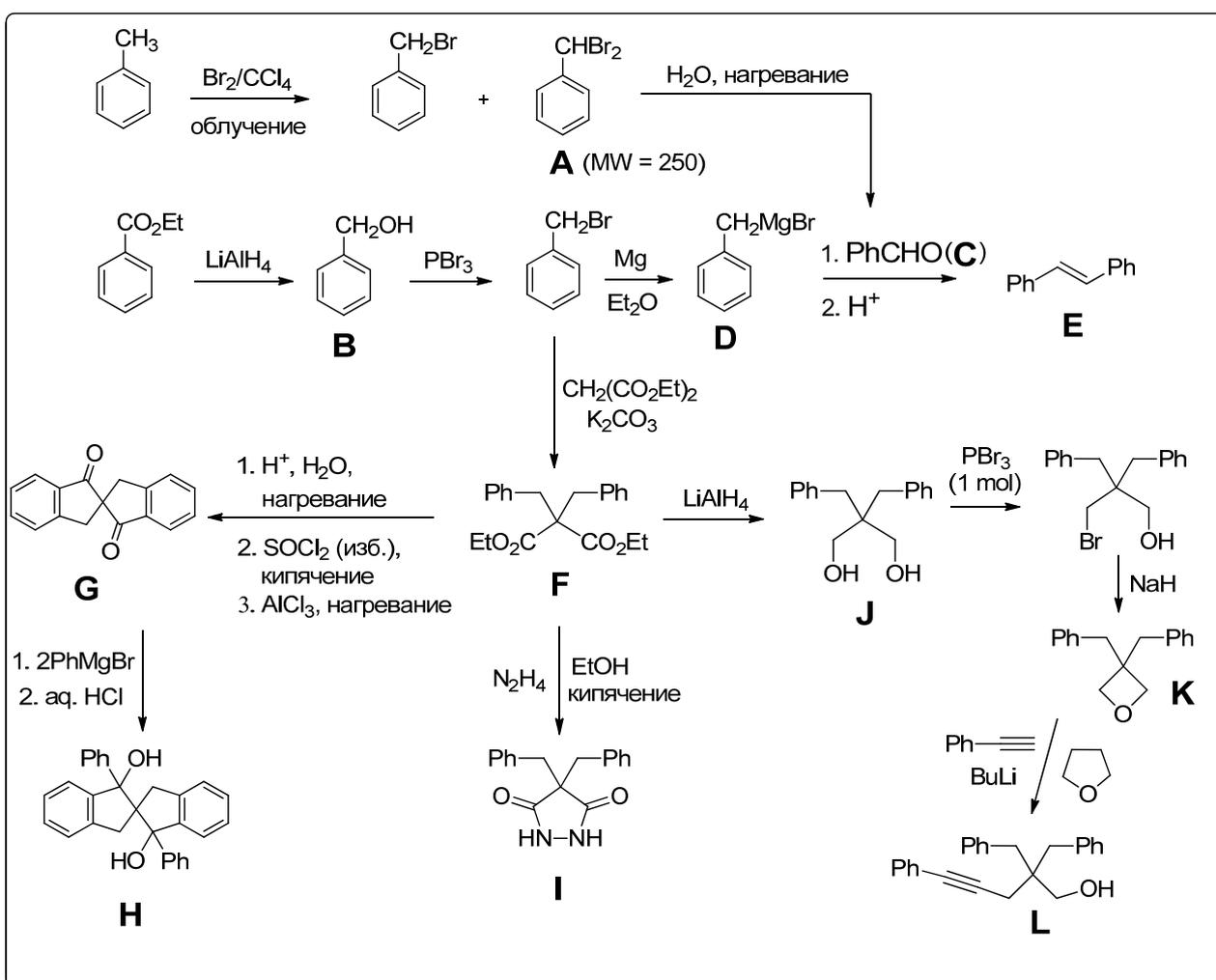
В результате трехстадийного синтеза из **F** получают соединение **G**, которое при обработке двумя эквивалентами фенилмагний бромида и последующем подкислении дает соединение **H**.

Кипячение соединения **F** с гидразином в этаноле приводит к образованию вещества **I**.

1,3-Диол **J**, полученный в одну стадию из **F**, можно превратить в соединение **K**. Какие две последовательные реакции нужно использовать, если известно, что обычный метод

получения симметричных простых эфиров (нагревание с кислотой) в этом случае не работает?

При последовательном добавлении к раствору фенилацетилена в тетрагидрофуране (ТГФ) сначала бутиллития, а затем соединения **K** получается продукт **L**. Каким образом происходит это превращение и почему в аналогичную реакцию не вступает ТГФ, который также является циклическим простым эфиром, как и соединение **K**? (бутиллитий отрывает протон у терминального алкина с образованием его литиевой соли; получившийся ацетиленид атакует атом углерода, связанный с атомом кислорода в четырехчленном цикле – происходит раскрытие цикла в результате нуклеофильного замещения; реакция облегчается напряженностью цикла (как в оксиранах), которой нет в тетрагидрофуране)

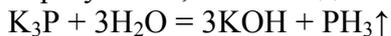


2. Смесь трех непредельных углеводородов массой 10 г сожгли в избытке кислорода. Образовавшийся углекислый газ при смешении с 50,4 л аргона (н.у.) образовал смесь с плотностью по водороду 20,5. Определите массу навески фосфида калия, при растворении которой в воде, образовавшейся при сгорании исходной смеси углеводородов, получился 30% раствор щелочи.

(20 баллов)

Молярная масса смеси 2,25 моль аргона и CO_2 равна 41 г/моль, следовательно количество CO_2 0,75 моль. Т.к. CO_2 получился при сгорании смеси углеводородов, то и количество углерода в этой смеси 0.75 моль.

$m(C) = 0,75 \cdot 12 = 9$ г, следовательно масса Н в смеси 1 г. Значит при сгорании смеси образуется 0,5 моль воды.



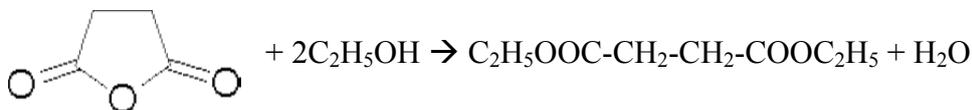
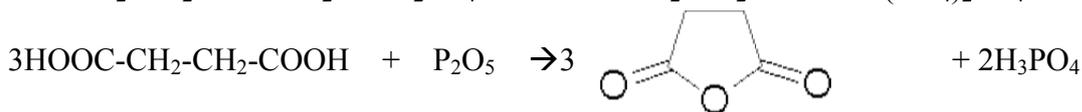
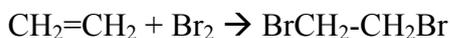
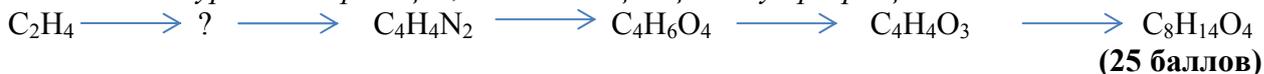
Если x моль K_3P реагирует, то в образовавшемся растворе будет $3x$ моль KOH (или 168 x г KOH) и $(0,5-3x)$ моль воды (или 9-54 x г воды). Так как образуется 30% раствор

$$m(p-pa) \cdot 0,3 = m(KOH)$$

$$(168x + 9-54x) \cdot 0,3 = 168x$$

$$x = 0,02 \text{ моль, т.е. } m(K_3P) = 3 \text{ г.}$$

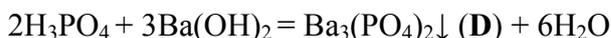
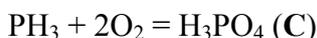
3. Напишите уравнения реакций, описывающих цепочку превращений:

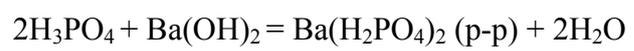


4. Неметалл, у которого максимально возможная сумма четырех квантовых чисел валентного электрона равна 5,5, сплавили со стехиометрическим количеством металла, для которого аналогичная минимально возможная сумма равна 5,5. Полученный продукт растворили в воде. В результате образовался раствор А и выделился газ В. Газ сожгли в избытке кислорода с образованием вещества С. Если вещество С добавить к раствору А, то выпадет осадок D. Однако, если часть раствора А вылить, то при добавлении к остатку вещества С осадок D образовываться не будет. Расшифруйте вещества, напишите уравнения описанных реакций. Какую часть раствора А надо вылить, чтобы осадок D не образовался?

(25 баллов)

Неметалл – фосфор, металл – барий





Вылить надо 2/3 раствора