

11 класс

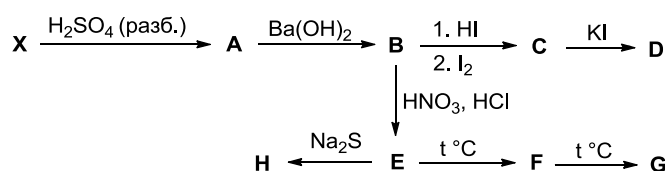
*Авторы задач – Скрипкин М.Ю. (№ 1), Бадиков А. (№ 2), Миссюль Б.В. (№№ 3,6),
Филиппов И.П. (№ 4), Кутузов Я.А. (№ 5), Калинин А.В. (№ 7)*

1. Хорошо растворимая в воде взрывоопасная токсичная соль **A** состоит из азота и водорода ($\omega(\text{H}) = 6.71\%$). При добавлении раствора едкого кали к веществу **A** выделяется газ **Б**, окрашивающий фенолфталеиновую бумажку в малиновый цвет. Вещество **Б** окисляется кислородом воздуха на поверхности оксида хрома (III), образуя газ **В**, который окисляется кислородом воздуха в газ **Г**, имеющий тривиальное название «лисий хвост». Если к соли **A** добавить нитрит натрия и соляную кислоту, то образуется смесь газов **Б**, **В** и **Д**, причем газ **Д** реагирует с литием при комнатной температуре, образуя соединение **Е**, полностью разлагаемое водой.

- 1) Определите вещества **A** – **Е**, напишите уравнения всех упомянутых реакций
- 2) Предложите химический способ разделения веществ **Б**, **В** и **Д**.

3) Укажите области применения соли **A**.

2. В начале XX века получил широкое распространение крем для удаления волос, действующим веществом которого был ацетат элемента **X**. Однако уже спустя 10 лет модницы прекратили применение средства в виду открытия его чрезвычайной токсичности. Справа представлена схема, характеризующая свойства соединений элемента **X**. Твёрдые вещества **F** и **G** – бесцветные, вещество **B** имеет ярко-жёлтую окраску. Вещество **G** плохо растворяется в воде и не реагирует с ней. В реакции **E**→**G** происходит выделение только эквимольного количества жёлто-зелёного газа, а потеря массы составляет 22.85%.



1) Определите соединения **A** – **H**, **X**.

2) Напишите уравнения восьми реакций, представленных на схеме.

3) Какова степень окисления элемента **X** в соединениях **C** и **D**?

3. В 1968 году был описан первый представитель (**X**) до того времени неизвестного класса металлоорганических соединений. Эксперимент был описан так: к интенсивно-желтому раствору, полученному путем реакции циклооктатетраена с калием в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) без доступа кислорода при -30°C (*реакция 1*), добавляют раствор тетрахлорида *металла* в ТГФ при 0°C (*реакция 2*). После перемешивания в течение ночи добавляют дегазированную воду и отфильтровывают зеленые кристаллы **X**. Продукт термически стабилен и возгоняется при 180°C (0.03 мм. рт. ст.). Структура продукта была установлена на основании масс-спектра, в котором содержатся пики высокой интенсивности при *m/e* 446 (молекулярный ион), 342 и 104. Зеленые кристаллы исключительно пирофорны, однако аккуратное пропускание воздуха через их раствор в ТГФ приводит к количественному образованию коричнево-черного продукта (**Y**) (*реакция 3*) с массовым содержанием *металла* 88.15%, при этом выделение газов не происходит. Дальнейшее изучение продукта **X** различными методами показало, что его молекула имеет ось вращения 8 порядка.

1) Установите *металл*, тетрахлорид которого был использован в синтезе.

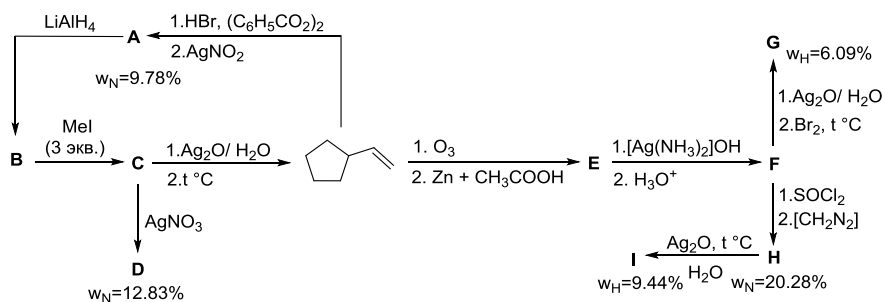
2) Какое, по Вашему мнению, вещество содержалось в интенсивно-желтом растворе, участвовавшем в реакции?

3) Предложите строение молекулы вещества **X**.

4) Напишите уравнения *реакций 1–3*.

4. Соединения, содержащие в своём составе серебро, нашли широкое применение в органической химии: на их основе существует множество реагентов и катализаторов.

Представленная схема отражает применение соединений серебра в органическом синтезе.



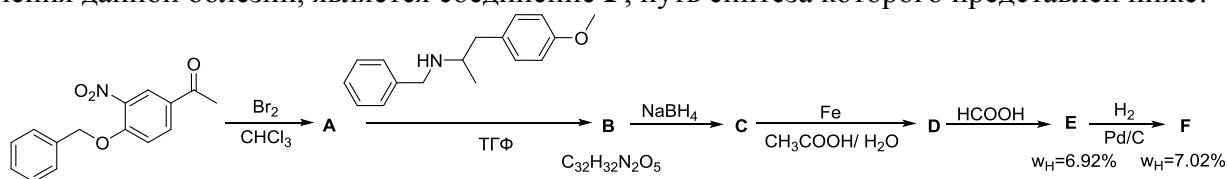
1) Изобразите структурные формулы соединений **A** – **I**.

2) Приведите механизмы превращений **F** – **G** и **F** – **H**.

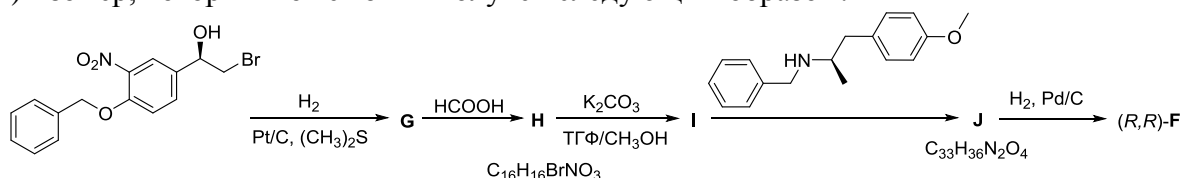
3) Почему протекает превращение **C** – **D**?

4) Вспомните, как реагирует пропилен с кислородом при нагревании в присутствии серебра. Приведите структурную формулу продукта реакции.

5. “Будь здоров”. По оценкам ВОЗ на 2019 год порядка 260 млн человек больны бронхиальной астмой. Это хроническое заболевание, которое вызывает сужение дыхательных путей у пациента, одышку и кашель. Одним из лекарств, применяющихся для лечения данной болезни, является соединение **F**, путь синтеза которого представлен ниже:



Однако наиболее биологически активным среди стереоизомеров соединения **F** является (*R,R*)-изомер, который может быть получен следующим образом:



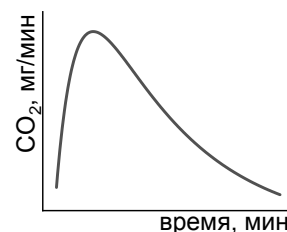
Определите соединения **A – J** и (*R,R*)-**F**, приведите их структурные формулы. Обратите внимание, что соединение (*R,R*)-**F** является индивидуальным стереоизомером.

6. В то время как реакции реактивов Гриньяра с карбонильными соединениями протекают предсказуемо, их реакции с нитроаренами дают весьма неожиданные результаты. Так, если провести реакцию бутилмагнийбромида с нитробензолом в тетрагидрофуране при $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, а по окончании реакции осторожно обработать реакцию смесь соляной кислотой, то можно выделить два изомерных продукта **X¹** и **X²**. Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, которые при плавлении приобретают интенсивную окраску, а при кристаллизации снова становятся бесцветными. Выход **X¹** составляет 42%, а **X²** – 22%. Химический анализ показал, что содержание азота в продуктах реакции составляет 8.58% (по массе). Оба продукта **X¹** и **X²** легко реагируют с разнообразными окислителями и восстановителями. В спектре ЯМР ^1H продукта **X¹** наблюдается 4 сигнала в области ароматических протонов, а для **X²** – только 2.

- 1) Какие продукты (**X¹**) и (**X²**) были получены в ходе эксперимента?
- 2) Какой цвет приобретают **X¹** и **X²** при плавлении? Почему это происходит?
- 3) Почему продукта **X¹** в ходе реакции образуется примерно в два раза больше, чем **X²**?
- 4) Теоретически можно было бы ожидать образования еще одного изомерного продукта **X³**, однако он не наблюдался. Каковы, по Вашему мнению, причины отсутствия **X³** среди продуктов реакции?

7. Брожение сусла с использованием дрожжей – неотъемлемая часть производства пива. При этом происходит превращение глюкозы в спирт с выделением углекислого газа. Для изучения кинетики брожения при $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 атм было взято 50 г сусла, содержащего 1% по массе глюкозы и 5 г дрожжей. Экспериментально было получено кинетическое уравнение зависимости скорости брожения (в мг $\text{CO}_2/\text{мин}$) от времени (мин):

$$r(t) = 17.8(e^{-t/21.6} - e^{-t/4.4})$$



- 1) Запишите уравнение спиртового брожения глюкозы.
- 2) Обоснуйте химический смысл экстремума на графике зависимости.
- 3) С 10 по 30 минуту приведённую кинетическую зависимость можно описать прямой линией. Рассчитайте, сколько спирта (в мг) выделится за эти 20 минут. *Примечание: вспомните, как связаны определённый интеграл от функции и площадь под её графиком.*
- 4) Определите максимальную скорость брожения сусла в приведенных условиях.
- 5) Рассчитайте, сколько глюкозы осталось к моменту достижения максимального брожения, если к этому моменту выделилось 34.3 мл CO_2 ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 атм).