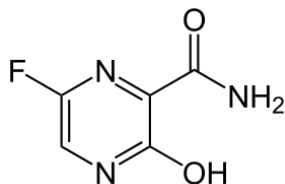


## ОЛИМПИАДА 11 КЛАСС

### ЗАДАНИЕ 1.(максимальный балл 6)

1.1 Фавипиравир — нуклеозидный аналог, разработанный и лицензированный в Японии для лечения гриппа в условиях новых пандемий.



### **ИЮПАК** 6-фторо-3-гидроксипиразин-2-карбоксамид

До получения международного непатентованного названия фавипиравир обозначался индексом разработчика Т-705. Первые публикации о препарате появились в 2002 году.

Фавипиравир для лечения гриппа зарегистрирован только в Японии, в других странах его применимость против гриппа и других заболеваний исследуется.

Фавипиравир исследовался как возможное средство против SARS-CoV-2, попал в руководства по лечению некоторых стран. В 2020 году он зарегистрирован в России и включен в список жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов Минздрава России.

Ареплевир (Фавипиравир) используют инъекционно в концентрации 40 мг/мл.

Рассчитайте сколько атомов кислорода приходится на 1 атом F в 1 литре такого раствора ( $\rho=1,035$  г/мл). Ответ округлите до целых.

$$m(\rho\text{-ра}) = V \cdot \rho = 1035 \text{ гр}$$

$$m(\text{C}_5\text{H}_4\text{FN}_3\text{O}_2) = 40 \text{ гр}$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 995 \text{ гр}$$

$$\nu(\text{C}_5\text{H}_4\text{FN}_3\text{O}_2) = m/M = 40/157 = 0,255$$

$$\nu(\text{H}_2\text{O}) = 995/18 = 55,28$$

$$\left. \begin{array}{l} \nu(\text{O})_1 = 2 \nu(\text{C}_5\text{H}_4\text{FN}_3\text{O}_2) = 0,51 \\ \nu(\text{O})_2 = 55,28 \end{array} \right\} 55,79 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{F}) = \nu(\text{C}_5\text{H}_4\text{FN}_3\text{O}_2) = 0,255$$

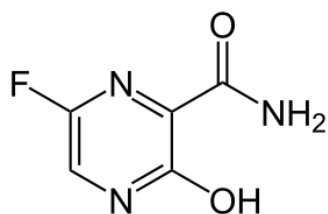
$$55,79 N_A \text{ атомов } [\text{O}] - 0,255 N_A \text{ атомов } [\text{F}]$$

$$X - 1 \text{ атом}$$

$$218,784 = 219 \text{ атомов } [\text{O}]$$

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

1.2. Фавипиравир — нуклеозидный аналог, разработанный и лицензированный в Японии для лечения гриппа в условиях новых пандемий.



**ИЮПАК** 6-фторо-3-гидроксипирозин-2-карбоксамид

До получения международного непатентованного названия фавипиравир обозначался индексом разработчика Т-705. Первые публикации о препарате появились в 2002 году.

Фавипиравир для лечения гриппа зарегистрирован только в Японии, в других странах его применимость против гриппа и других заболеваний исследуется.

Фавипиравир исследовался как возможное средство против SARS-CoV-2, попал в руководства по лечению некоторых стран. В 2020 году он зарегистрирован в России и включен в список жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов Минздрава России.

Ареплевир (Фавипиравир) используют инъекционно в концентрации 40 мг/мл.

Рассчитайте сколько атомов водорода приходится на 1 атом N в 1 литре такого раствора ( $\rho=1,035$  г/мл). Ответ округлите до целых.

$$m(p-pa) = V \cdot \rho = 1035 \text{ гр}$$

$$m(C_5H_4FN_3O_2) = 40 \text{ гр}$$

$$m(H_2O) = 995 \text{ гр}$$

$$\nu(C_5H_4FN_3O_2) = m/M = 40/157 = 0,255$$

$$\nu(H_2O) = 995/18 = 55,28$$

$$\left. \begin{array}{l} \nu(H)_1 = 4 \nu(C_5H_4FN_3O_2) = 1,02 \\ \nu(H)_2 = 2 \nu(H_2O) = 110,56 \text{ моль} \end{array} \right\} 111,58$$

$$\nu(N) = 3 \nu(C_5H_4FN_3O_2) = 0,765$$

$$111,58 N_A \text{ атомов [H]} - 0,765 N_A \text{ атомов [N]}$$

$$X - 1 \text{ атом}$$

$$145,856 = 146 \text{ атомов [H]}$$

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

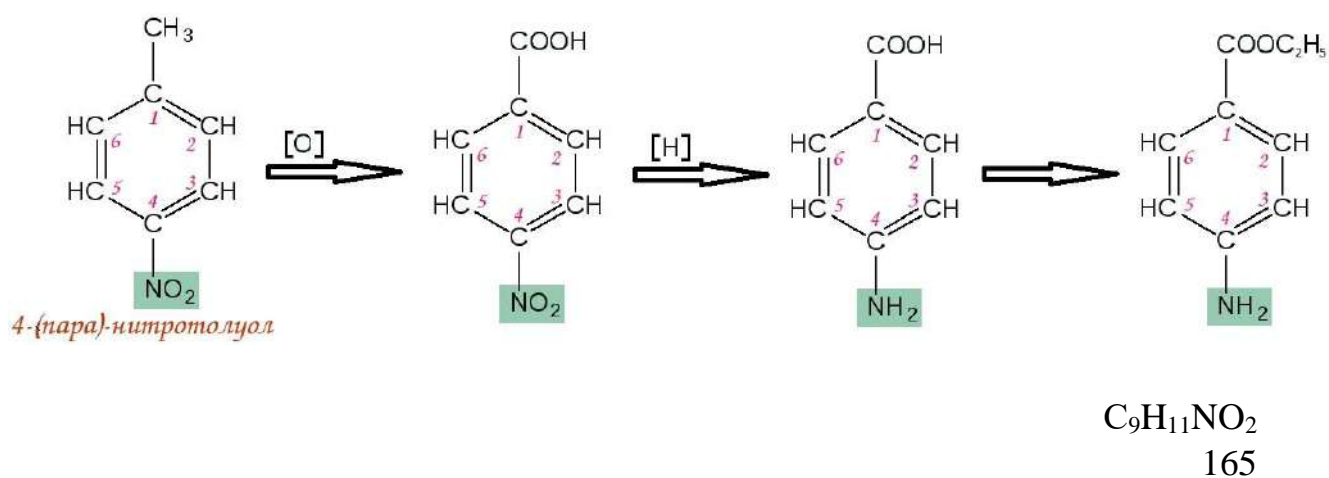
ЗАДАНИЕ 2. (максимальный балл 6)

2.1 Препарат Бензокаин используют для местной анестезии в виде 10% масляного раствора.

Действующее вещество, анестезин ( $C_9H_{11}NO_2$ ) может быть получен последовательно из *p*-нитротолуола окислением метильной группы, восстановлением нитрогруппы и последующей этерификацией.

Составьте схему синтеза и предложите условия проведения реакций на каждом этапе.

Рассчитайте массу *p*-нитротолуола, содержащий 5% примесь, которая потребуется для получения 200 флаконов, содержащих 100 г -10% раствора анестезина



$$m_{\text{в 1 флаконе}} = 100 \cdot 0,1 = 10 \text{ грамм}$$

$$m_{\text{в 200 флаконах}} = 10 \cdot 200 = 2000 \text{ грамм}$$

$$\nu(C_9H_{11}NO_2) = m/M = 2000/165 = 12,12 \text{ моль}$$

$$\nu(C_7H_7NO_2) = 12,12$$

$$m(C_7H_7NO_2)_{\text{чистый}} = 137 \cdot 12,12 = 1660,44$$

$$m(\text{технический образец}) = (1660,44 \cdot 100) / 95 = 1747,8 = 1,75 \text{ кг}$$

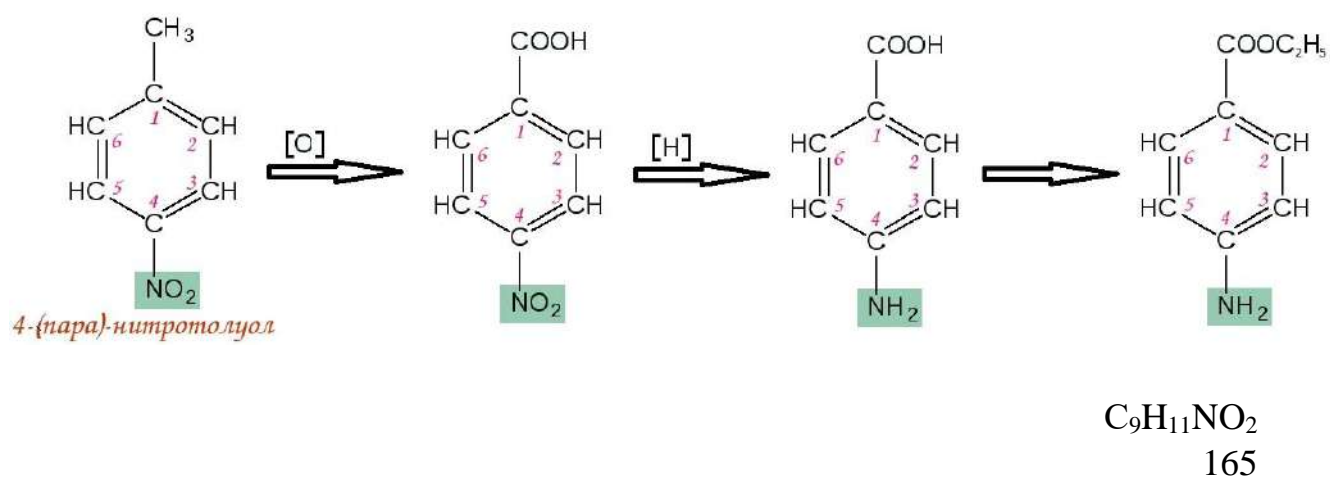
Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

2.2 Препарат Бензокаин используют для местной анестезии в виде 10% масляного раствора.

Действующее вещество, анестезин ( $C_9H_{11}NO_2$ ) может быть получен последовательно из п-нитротолуола окислением метильной группы, восстановлением нитрогруппы и последующей этерификацией.

Составьте схему синтеза и предложите условия проведения реакций на каждом этапе.

Рассчитайте массу п-нитротолуола, содержащий 1,5% примесей, которая потребуется для получения 500 флаконов содержащих 200 г 10% раствора анестезина



$$m_{\text{в 1 флаконе}} = 200 \cdot 0,1 = 20 \text{ грамм}$$

$$m_{\text{в 500 флаконах}} = 20 \cdot 500 = 10000 \text{ грамм}$$

$$\nu(C_9H_{11}NO_2) = m/M = 10000/165 = 60,61 \text{ моль}$$

$$\nu(C_7H_7NO_2) = 60,61$$

$$m(\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2)_{\text{чистый}} = 137 * 60,61 = 8303,57$$

$$m(\text{технический образец}) = (8303,57 * 100) / 98,5 = 8430,02 = 8,43$$

---

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

### ЗАДАНИЕ 3.(максимальный балл 6)

3.1 Серный ангидрид является весьма эффективным сульфорирующим агентом, который можно использовать для сульфирования малоактивных соединений. Он находит широкое применение в фармацевтическом синтезе.

В процессе синтеза серного ангидрида из сернистого газа и кислорода давление в замкнутом реакционном сосуде снизилось на четверть (при  $T = \text{const}$ ).

Рассчитайте состав (объемные доли) полученной газовой смеси, приняв, что в исходной смеси реагенты присутствовали в стехиометрическом

соотношения и все вещества в заданных условиях в газообразном состоянии. Также приведете структурные формулы серного ангидрида: мономера, тримера и полимера.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

3.2 Серный ангидрид является весьма эффективным сульфорирующим агентом, который можно использовать для сульфирования малоактивных соединений. Он находит широкое применение в фармацевтическом синтезе.

В процессе синтеза серного ангидрида из сернистого газа и кислорода давление в замкнутом реакционном сосуде уменьшилось  $1/5$  (при  $T = \text{const}$ ).

Рассчитайте состав (объемные доли) полученной газовой смеси, приняв, что в исходной смеси реагенты присутствовали в стехиометрическом соотношения и все вещества в заданных условиях в газообразном состоянии. Также приведете структурные формулы серного ангидрида: мономера, тримера и полимера.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

#### ЗАДАНИЕ 4. (максимальный балл 8)



4.1

Это гравюра XIX века английского художника Чарльза Вампера (*Charles Wimper*) изображает редкое природное явление — **блуждающий болотный огонек**. Упоминание о таких огоньках встречается в фольклоре многих культур, при этом большинство преданий говорит, что встреча с таким огоньком опасна для человека. Девонширцы, как и другие жители Англии и Уэльса, которым не посчастливилось жить неподалеку от болот, старались не покидать своих домов в темное время суток: предметом их страха были блуждающие болотные огоньки — белое или бледно-зеленое свечение шарообразной формы, не дающее дыма. В английском фольклоре блуждающие огоньки считались духами, предвещающими несчастье тому, кто их увидел. Если же кому из обитателей Девоншира и других болотистых областей Англии доводилось краем глаза заметить блуждающий огонек, незадачливый путник бросался на землю лицом вниз, закрывал глаза и лежал так, ожидая, что огонь не тронет и не заметит его.

Болотных огней боялись не только англичане. Славяне считали, что эти огни — блудички — души утопленников, появляющиеся над своими могилами. В Бангладеш блуждающие огоньки называли «алейя», а в Японии — «хитодама», в народных преданиях обеих стран эти огни считались душами погибших в море рыбаков.



Основу болотного газа составляет вещество **ЭхНу**, массовая доля водорода в котором составляет 8,834%. Рассчитайте массу раствора 15% КОН в котором надо растворить вещество **Э**, чтобы выделившегося газа **ЭхНу** было достаточно для взаимодействия с 150 мл 0,1 М раствора  $\text{AgNO}_3$ .

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы



4.2

THE IGNIS-FATUUS, OR WILL-O'-THE-WISP.

Это гравюра XIX века английского художника Чарльза Вампера (*Charles Whymper*) изображает редкое природное явление — **блуждающий болотный огонек**. Упоминание о таких огоньках встречается в фольклоре многих культур, при этом большинство преданий говорит, что встреча с таким огоньком опасна для человека. Девонширцы, как и другие жители Англии и Уэльса, которым не посчастливилось жить неподалеку от болот, старались не покидать своих домов в темное время суток: предметом их страха были блуждающие болотные огоньки — белое или бледно-зеленое свечение шарообразной формы, не дающее дыма. В английском фольклоре блуждающие огоньки считались духами, предвещающими несчастье тому, кто их увидел. Если же кому из обитателей Девоншира и других болотистых областей Англии доводилось краем глаза заметить блуждающий огонек, незадачливый путник бросался на землю лицом вниз, закрывал глаза и лежал так, ожидая, что огонь не тронет и не заметит его.

Болотных огней боялись не только англичане. Славяне считали, что эти огни — блудички — души утопленников, появляющиеся над своими могилами. В Бангладеш блуждающие огоньки называли «алейя», а в Японии — «хитодама», в народных преданиях обеих стран эти огни считались душами погибших в море рыбаков.

Основу болотного газа составляет вещество **ЭхНу**, массовая доля водорода в котором составляет 8,834%. Рассчитайте массу раствора 25% КОН в котором надо растворить вещество **Э**, чтобы при взаимодействии полученного продукта **ЭхНу** с  $\text{Cl}_2$  в присутствии воды было получено 39г смеси кислот

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

ЗАДАНИЕ 5.(максимальный балл 10)

5.1 Смесь с суммарной массой 4,1, состоящая из аконитовой (пропен-1,2,3 трикарбоновой) и предельной монокарбоновой гидроксикислоты способна прореагировать с 0,2 л 0,25 М р-ром NaOH.

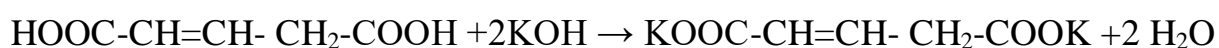
Эта же смесь может прореагировать с 32 г 5% р-ра Br<sub>2</sub> в углерода тетрахлориде.

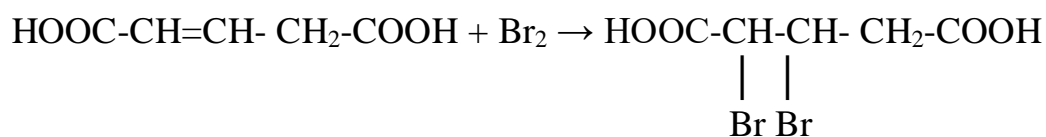
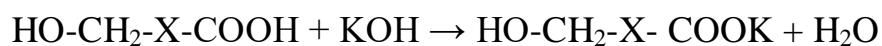
Установите формулу гидроксикислоты и рассчитайте массу продукта, который может быть получен при ее нагревании, учитывая, что гидроксильная группа в молекуле находится в максимальном удалении от карбоксильной.

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

5.2 Смесь с суммарной массой 4.42, состоящая из глутаконовой (2-пентендиовой) и предельной монокарбоновой гидроксикислоты способна прореагировать с 125 мл 0,4М р-ра KOH. Эта же смесь может прореагировать с 3,2% 50г р-ра Br<sub>2</sub> в гексане.

Установите формулу гидроксикислоты и рассчитайте массу продукта, который может быть получен при ее нагревании, учитывая, что гидроксильная группа в молекуле находится в максимальном удалении от карбоксильной.





$$\nu(\text{Br}_2) = (m \cdot \omega) / M = (0,032 \cdot 50) / 160 = 0,01$$

$$\nu(\text{KOH на глутаконовую}) = 0,02$$

$$\nu(\text{KOH общая}) = 0,125 \cdot 0,4 = 0,05$$

$$\nu(\text{KOH для кислоты}) = 0,05 - 0,02 = 0,03$$

$$\nu \text{ кислоты} = 0,03$$

$$m(\text{глутаконовой}) = \nu \cdot M = 130 \cdot 0,01 = 1,3$$

$$m \text{ кислоты} = 4,42 - 1,3 = 3,12$$

$$M = 3,12 / 0,03 = 104$$

$$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_3 = 104$$

$$n = 4$$

Вещество HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH

C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub> 4-окси-бутановая кислота

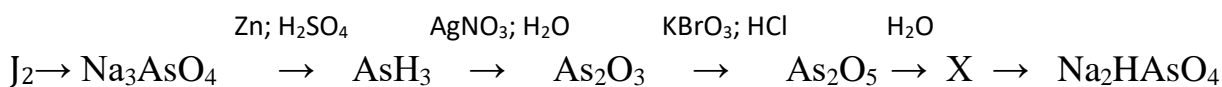
1,4 бутанолид

$$m(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2) = 3,12 - (0,03 \cdot 18) = 2,58$$

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

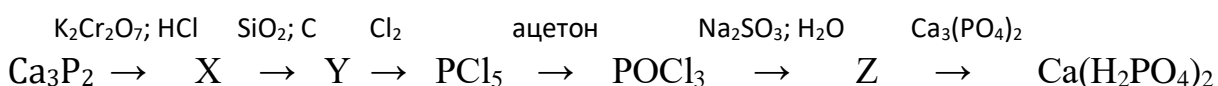
ЗАДАНИЕ 6.( максимальный балл 12)

6.1 Напишите уравнение реакции, соответствующих цепочке превращения.



Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

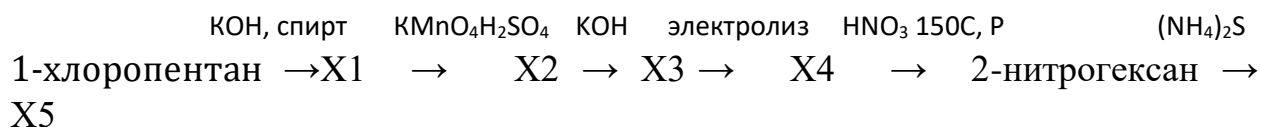
6.2 Напишите уравнение реакции, соответствующих цепочке превращения.



Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

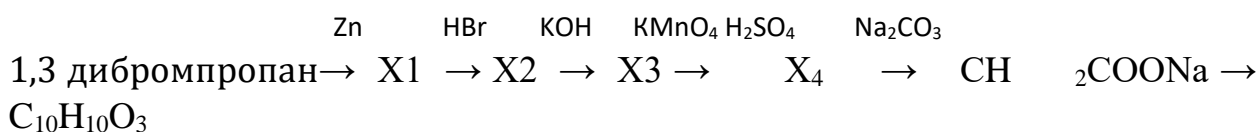
ЗАДАНИЕ 7(максимальный балл 12)

7.1 Напишите уравнение реакции, соответствующих цепочке превращения.



Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

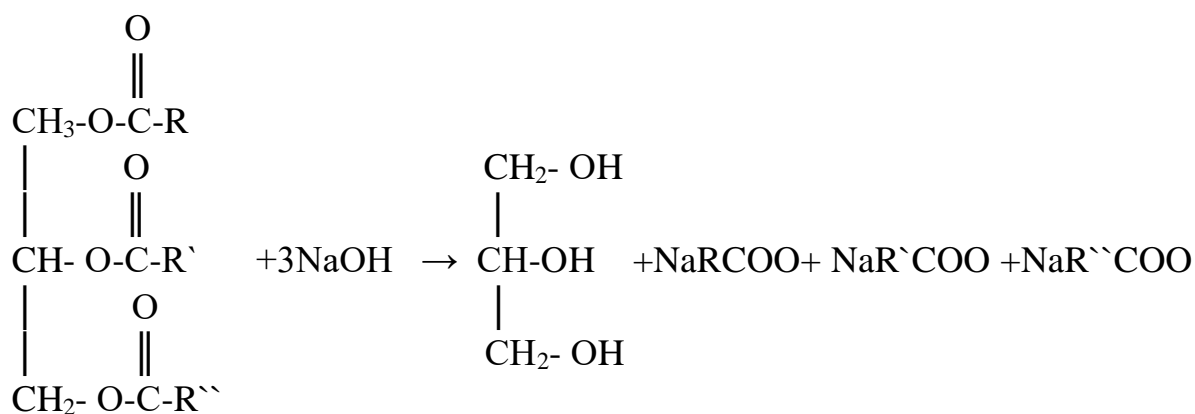
7.2 Напишите уравнение реакции, соответствующих цепочке превращения.



Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

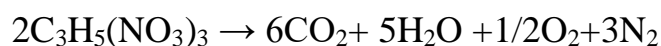
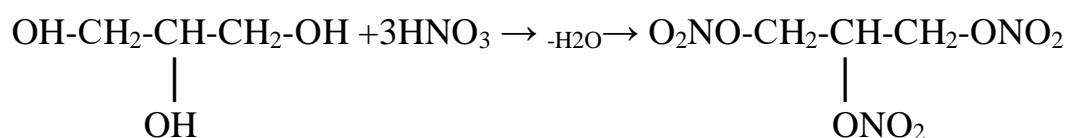
ЗАДАНИЕ 8.( максимальный балл 12)

8.1 При полном щелочном гидролизе жира была получена смесь солей суммарной массой 90,8 гр, в которой массовая доля атомарного Na составляет 7,59912%. Рассчитайте объемную долю углекислого газа в газовой смеси, приведенной к н.у., которая может образовываться при взрыве нитроглицерина количественно полученного из глицерина, который образовался в ходе гидролиза жира



$$v(\text{Na}) = \Sigma m(\text{солей}) \cdot \omega(\text{Na}) / M(\text{Na}) = 0,3 \text{ моль}$$

$$v(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 1/3 v(\text{Na}) = 0,1 \text{ моль}$$



$$v(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = v(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,1$$

$$v(\text{CO}_2) = 12/4 v(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 0,3$$

$$v(\text{O}_2) = 1/4 v(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 0,025$$

$$v(\text{N}_2) = 6/4 v(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 0,15$$

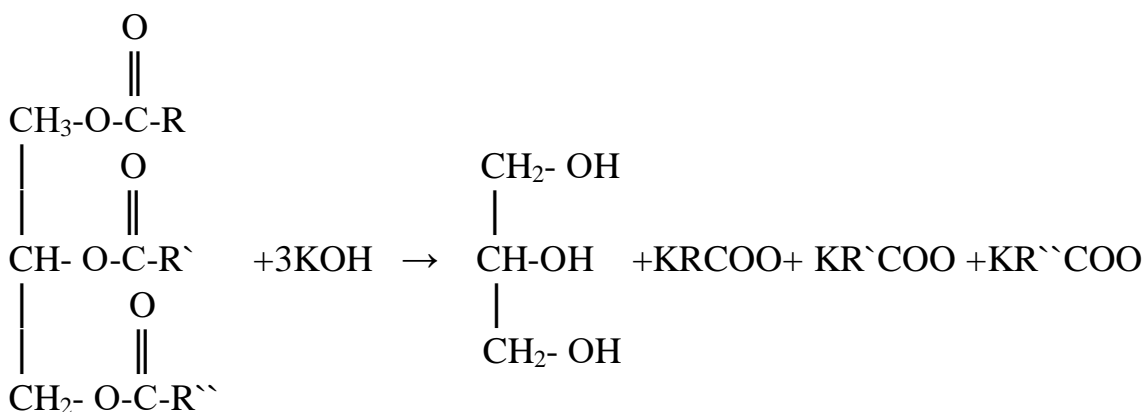
$$\Sigma v = 0,475$$

$$\varphi(\text{CO}_2) = 0,3/0,475 = 63,2\%$$

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

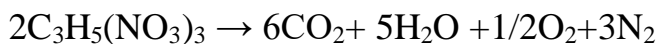
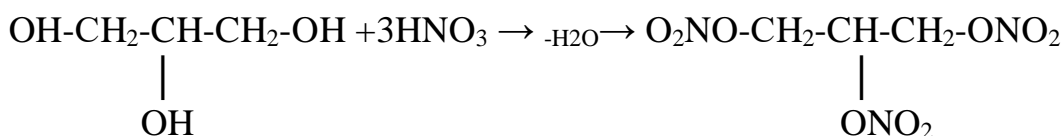


8.2 При полном щелочном гидролизе жира была получена смесь солей суммарной массой 93 гр, в которой массовая доля атомарного К составляет 12,5806%. Рассчитайте объемную долю кислорода в газовой смеси, приведенной к н.у., которая может образовываться при взрыве нитроглицерина количественно полученного из глицерина, который образовался в ходе гидролиза жира



$$\nu(\text{K}) = \Sigma m(\text{солей}) \cdot \omega(\text{K}) / M(\text{K}) = 0,3 \text{ моль}$$

$$\nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 1/3 \nu(\text{K}) = 0,1 \text{ моль}$$



$$\nu(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = \nu(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,1$$

$$\nu(\text{CO}_2) = 12/4 \nu(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 0,3$$

$$\nu(\text{O}_2) = 1/4 \nu(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 0,025$$

$$\nu(\text{N}_2) = 6/4 \nu(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3) = 0,15$$

$$\Sigma \nu = 0,475$$

$$\varphi(\text{O}_2) = 0,025 / 0,475 = 5,3\%$$

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

ЗАДАНИЕ 9. (максимальный балл 12)

9.1 АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ, группа природных соединений, производные ароматических азотистых гетероциклических оснований – пурина и пиримидина. Важнейшие компоненты нуклеиновых кислот, нуклеозидов и нуклеотидов; в свободном состоянии встречаются в малых количествах как продукты метаболизма этих соединений. Производные А. о. играют важную роль в биоэнергетике клетки (АТФ), в механизме гормональной регуляции (циклические аденозинмонофосфат и гуанозинмонофосфат), являются составной частью коферментов, витаминов, антибиотиков и др. биологически активных веществ.

При прокаливании достаточного количества порошка сурика в запаянной ампуле со смесью Тимина и комплементарного ему нуклеинового основания нуклеинового основания, суммарная масса 26,1 гр., получен такой же объем газов (Н.У), как при обработке 924,75 г сурика концентрированной хлороводородной кислотой. Найти массовую долю нуклеиновых оснований в смеси

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

9.2 АЗОТИСТЫЕ ОСНОВАНИЯ, группа природных соединений, производные ароматических азотистых гетероциклических оснований – пурина и пиримидина. Важнейшие компоненты нуклеиновых кислот, нуклеозидов и нуклеотидов; в свободном состоянии встречаются в малых количествах как продукты метаболизма этих соединений. Производные А. о. играют важную роль в биоэнергетике клетки (АТФ), в механизме гормональной регуляции (циклические аденозинмонофосфат и гуанозинмонофосфат), являются составной частью коферментов, витаминов, антибиотиков и др. биологически активных веществ.

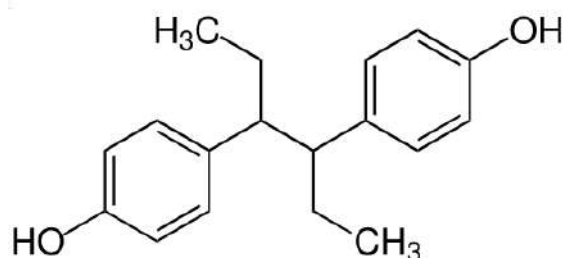
При прокаливании достаточного количества порошка сурика в запаянной ампуле с смесью аденина и комплементарного ему нуклеинового основания получен твердый остаток массой 24,084, объем выделившихся в ходе реакций газов равен объему газа, который может быть получен при взаимодействии сурика массой 14,385 с калия хлоридом в присутствии азотной кислоты.

Найти массовую долю нуклеиновых оснований в смеси

Содержание верного ответа и указания по оцениванию (допускаются иные формулировки ответа, не искажающие его смысла)	Баллы

## ЗАДАНИЕ 10 (максимальный балл 16)

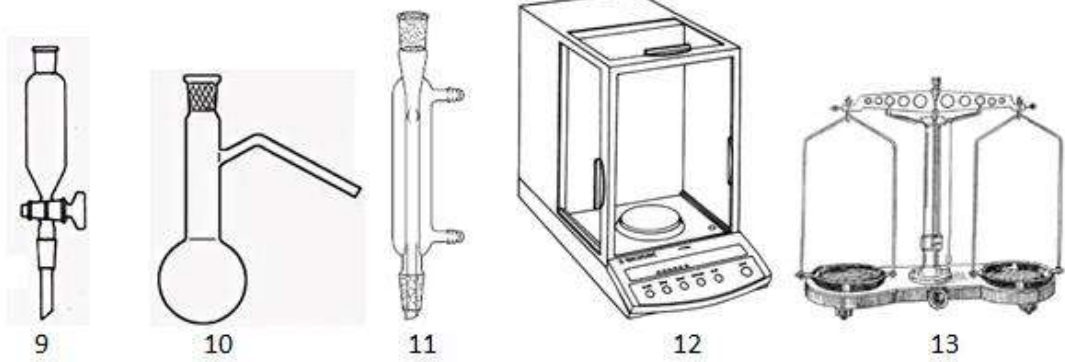
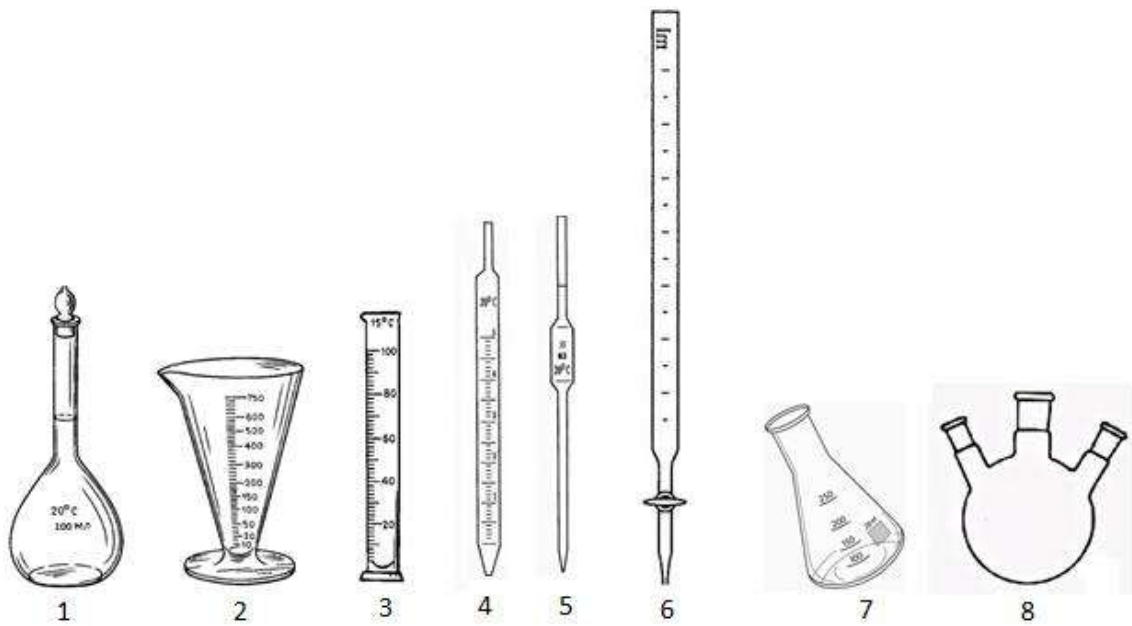
10.1 Вещества, обладающие эстрогенной активностью, были обнаружены не только среди стероидных, но и в ряду ароматических соединений, в частности, производных дифенилэтана, к которым относится гексэстрол (синэстрол) – мезо-3,4-бис-(*n*-оксифенил)-гексан:



Лекарственные препараты гексэстрола применяются в медицине для лечения гипоэстрогенных расстройств.

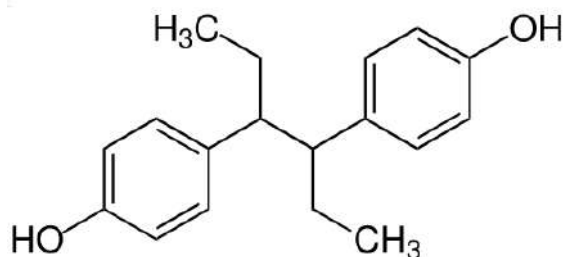
Для количественного определения гексэстрола используют метод косвенного неводного алкалиметрического титрования. Сделайте заключение о качестве лекарственной субстанции гексэстрола ( $M_r = 270,37$  г/моль) по количественному содержанию с учётом требований нормативной документации (должно быть гексэстрола в субстанции не менее 98,5 % по массе). На навеску массой 0,4988 г для ацетилирования взято 5,0 мл раствора уксусного ангидрида в безводном пиридине, а на титрование избытка уксусного ангидрида и выделившийся уксусной кислоты израсходовано 17,60 мл 0,5М раствора гидроксида натрия (индикатор – фенолфталеин). Параллельно проводят контрольный опыт. На контрольный опыт израсходовано 24,80 мл раствора титранта. Определите массовую долю гексэстрола в субстанции. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе данного метода.

Выберите необходимую для проведения анализа аналитическую посуду и оборудование, назовите их и укажите, для чего данная посуда и оборудование используются.



РЕШЕНИЕ

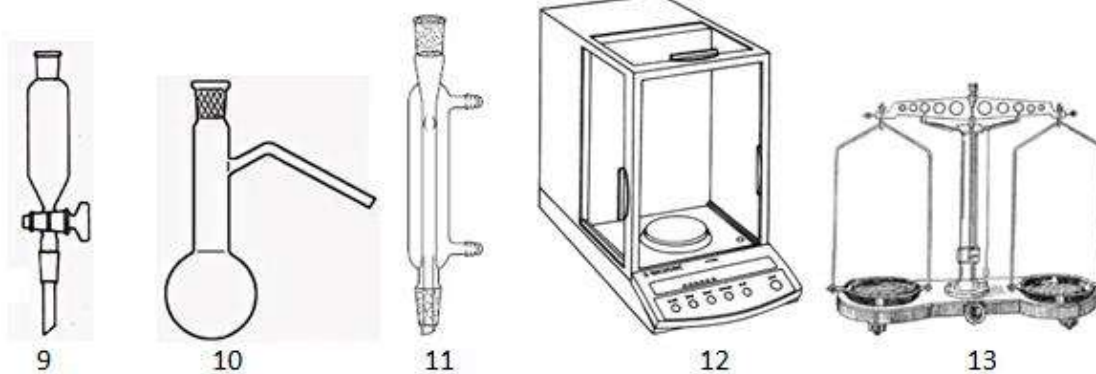
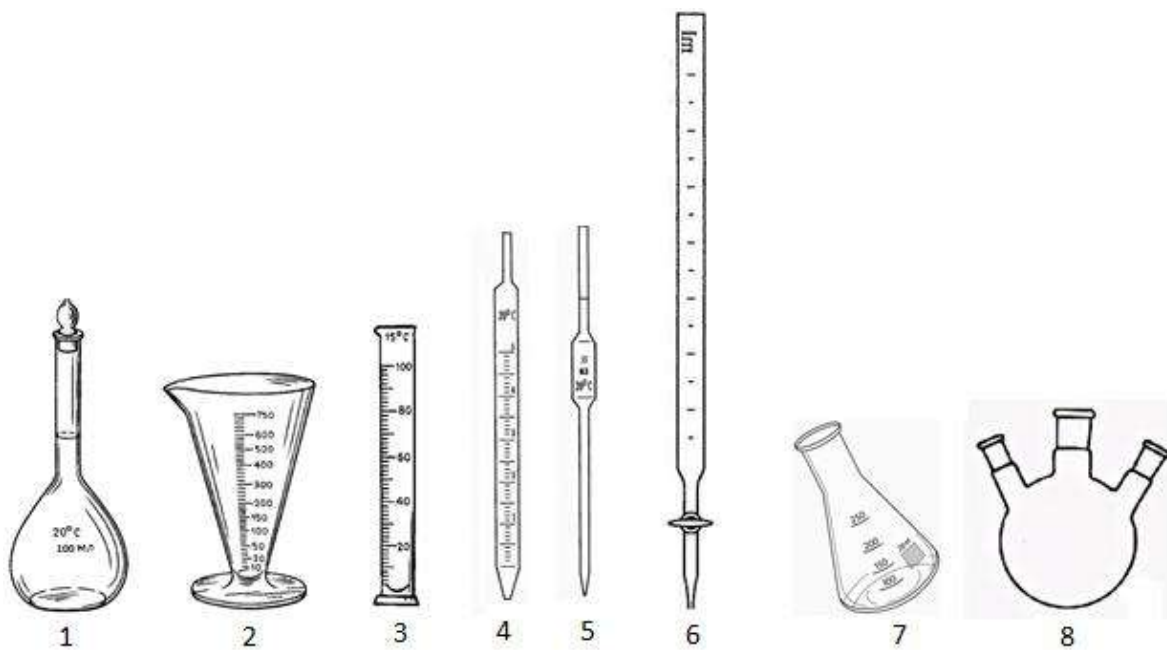
10-2. Вещества, обладающие эстрогенной активностью, были обнаружены не только среди стероидных, но и в ряду ароматических соединений, в частности, производных дифенилэтана, к которым относится гексэстрол (синэстрол) – мезо-3,4-бис-(*n*-оксифенил)-гексан:



Лекарственные препараты гексэстрола применяются в медицине для лечения гипоэстрогенных расстройств.

Для количественного определения гексэстрола используют метод косвенного неводного алкалиметрического титрования. Сделайте заключение о качестве лекарственной субстанции гексэстрола (М.м. = 270,37 г/моль) по количественному содержанию с учётом требований нормативной документации (должно быть гексэстрола в субстанции не менее 98,5 % по массе). На навеску массой 0,5058 г для ацетилирования взято 10,0 мл раствора уксусного ангидрида в безводном пиридине, а на титрование избытка уксусного ангидрида и выделившийся уксусной кислоты израсходовано 17,75 мл 0,5М раствора гидроксида натрия (индикатор – фенолфталеин). Параллельно проводят контрольный опыт. На контрольный опыт израсходовано 25,13 мл раствора титранта. Определите массовую долю гексэстрола в субстанции. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе данного метода.

Выберите необходимую для проведения анализа аналитическую посуду и оборудование, назовите их и укажите, для чего данная посуда и оборудование используются.



РЕШЕНИЕ

Химизм реакций: