



Всероссийская химическая олимпиада
«Формула Единства» / «Третье тысячелетие»
2020—2021 учебный год. Заключительный этап

Задачи для 11 класса

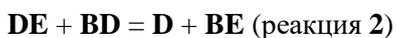
Задача 11.1

Максимальный балл: 26. Автор: Попов Р. А.

Существуют реакции между газами, продуктами которых при обычных условиях являются жидкие и даже твердые вещества. Так, газ **AB** при смешении с газом **BC** дает твердое вещество **ABC**. Такая реакция известна как "дым без огня":



Два других газа **DE** и **BD** помимо твердого вещества **D** дают еще и жидкое **BE**:



А вот если **DE** ввести в реакцию с **BG**, то получается целых два твердых продукта **D** и **G**, а также жидкое **BE**:



1. Определите вещества **AB**, **BC**, **ABC**, **BD**, **BE**, **D**, **DE**, **G**, **GB**. Известно, что плотность **GB** по водороду равна 40,5. Каждая буква обозначает один элемент, вещества даны без индексов.

При сгорании на воздухе и **GB**, и **G** образуют твердое вещество **1** (реакции **4**, **5**), его молекулярная масса на 30 а.е.м больше, чем молекулярная масса **GB**.

1 хорошо растворяется в воде с образованием слабой двухосновной кислоты **2** (реакция **6**), которая также может быть получена при окислении **G** азотной кислотой, при этом выделяется оксид азота (II) (реакция **7**). При взаимодействии **2** с эквимолярным количеством пероксида водорода образуется сильная двухосновная кислота **3** (реакция **8**), которая является сильным окислителем, способным растворить даже золото, при этом продуктами реакции являются кислота **2** и соль **4**, содержащая 47,87% золота (реакция **9**).

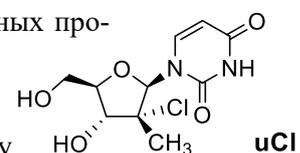
2. Определите вещества **1** – **4**
3. Запишите 9 уравнений реакций.

Задача 11.2

Максимальный балл: 26. Автор: Калиничев А. В.

При производстве противовирусного лекарства Уприфосбувира образуется много побочных продуктов, среди которых находится водорастворимый нуклеозид хлоруридин (**uCl**).

Для очистки целевого вещества от **uCl** используется метод высаливания, заключающийся в добавлении неорганической хорошо растворимой соли к исходному раствору для выделения растворённого вещества в виде осадка.



Для количественного описания процесса высаливания с использованием электролитов используется уравнение Сеченова:

$$\log S = \beta - K_s I,$$

где S — растворимость осаждаемого вещества в г/мл, β и K_s — константы высаливания, а I — ионная сила исходного раствора, которая имеет смысл полусуммы попарных произведений квадратов зарядов ионов (z_i) на их молярную концентрацию (C_i):

$$I = \frac{1}{2} \sum z_i^2 C_i.$$

1. Определите физический смысл константы β , а также размерности β , K_s и I .

Значения констант высаливания были получены экспериментально при 22 °С: $\beta = -0.248$, $K_s = 0.215$. Эксперимент проводился следующим образом: к 8.96 мл водного раствора uCl прибавляли 6.54 мл органического растворителя, который не смешивается с водой и не растворяет в себе неорганические соли, и 4.20 мл насыщенного водного раствора сульфата аммония, смесь активно встряхивали в течение 3 минут, после чего оставляли на 2 минуты до полного расслоения двухфазной системы. Затем методом высокоэффективной жидкостной хроматографии определяли концентрацию uCl в водной фазе.

Справочные данные о температурной зависимости растворимости сульфата аммония (P , г соли/100 г воды) и плотности его водных растворов (ρ , г/мл) представлены ниже:

$$P \text{ (г/100 г воды)} = 70.19 + 0.244 \cdot T + 7.21 \cdot 10^{-4} \cdot T^2, T = [^\circ\text{C}]$$

$$\rho \text{ (г/мл)} = 1.00 + 5.57 \cdot 10^{-3} \cdot P - 1.85 \cdot 10^{-5} \cdot P^2, P = [\text{г/100 г воды}]$$

2. Рассчитайте молярную концентрацию 1 мл раствора uCl при 22 °С до добавления сульфата аммония.
3. Оцените, во сколько раз уменьшится растворимость uCl (в г/мл) после добавления сульфата аммония
4. На основании приведённых данных предложите, как можно улучшить описанный способ очистки водных растворов целевого компонента от uCl без изменения химической природы используемых веществ.

Задача 11.3

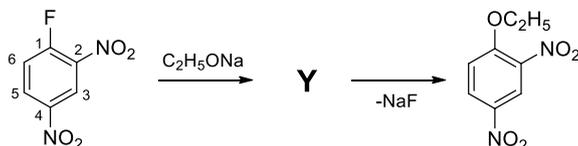
Максимальный балл: 30. Автор: Мартышко Е. А.

Реакции электрофильного замещения являются классическими превращениями для ароматических соединений. Нуклеофильная природа самого бензольного кольца говорит о том, что для успешного протекания реакции такие молекулы должны подвергаться атаке со стороны электрофильной частицы. Нам привычны, например, алкилирование по Фриделю-Крафтсу или нитрование аренов.

1. Напишите реакцию взаимодействия анизола (метоксибензола) с уксусным ангидридом в присутствии хлорида алюминия.

Оказывается, что некоторые производные бензола могут вступать в «противоположные» реакции: *нуклеофильного замещения*. В данном случае атакующей частицей выступает нуклеофил, и, на первый взгляд, существование такого взаимодействия может показаться странным.

Например, 2,4-динитрофторбензол отлично реагирует с этилатом натрия по схеме присоединение-отщепление, при этом реакция протекает через образование комплекса Мезенгеймера **Y**:



2. Изобразите строение этого комплекса, если известно, что первый атом углерода находится в sp^3 -гибридизации, а отрицательный заряд делокализован по кольцу.
3. Какую природу должны иметь заместители для облегчения протекания реакций нуклеофильного замещения в ароматическом ряду? Поясните свой ответ.

Реакции нуклеофильного замещения – это мощный инструмент в органическом синтезе, так как они позволяют значительно модифицировать исходную молекулу. Так, в синтезе соединения **X**, проявляющего противоопухолевую и антималярийную активность, превращение **H** в **J** и последующее получение **K** из **J** представляют собой реакции нуклеофильного замещения. Также известно, что вещество **A** не имеет карбонильных групп, а одна из стадий в цепочке-внутримолекулярная циклизация

4. Расшифруйте схему синтеза этого соединения из нафтохинона-1,4, приведите структурные формулы соединений **A-J**.

