МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Олимпиада школьников по химии и химической технологии «Потомки Менделеева» 2024/2025 учебный год

Комплект заданий теоретического тура

11-й класс

Контактные данные
сайт: https://malun.kpfu.ru/mendeleev
telegram: https://t.me/potomkimendeleeva
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru
тел.: +7(843)233-72-12

Теоретический тур. 11 класс

Задача 11-1

Твердое простое вещество **X** дает продукты окисления $\mathbf{X_1}$ – $\mathbf{X_6}$ при взаимодействии с различными реагентами (реакции протекают либо в неводных растворах, либо в расплавах, либо в чистых жидких реагентах). В уравнениях реакций окисления ниже указаны массы некоторых реагентов и продуктов. Вещества **A** и **C** имеют одинаковый качественный состав и содержат элементы в одинаковых степенях окисления.

$$\underset{1.000\text{ г}}{4\mathbf{X} + 4\mathbf{A}} \longrightarrow \mathbf{X_1} + \underset{0.203\text{ г}}{\mathbf{B}\uparrow} + 3\mathbf{C}$$

$$\underset{1.000\text{ г}}{8\mathbf{X}} + \underset{0.466\text{ г}}{3\mathbf{C}} \longrightarrow \mathbf{X_2} + \mathbf{B}\uparrow + \underset{0.0570\text{ г}}{2\mathbf{D}}$$

$$7\mathbf{X_2} + 4\mathbf{E} + 16\mathbf{C} \longrightarrow 15\mathbf{X_3} + 8\mathbf{D}$$

$$\underset{1.000\text{ г}}{8\mathbf{X}} + \underset{1.715\text{ г}}{5\mathbf{F}} \longrightarrow \underset{2.433\text{ г}}{\mathbf{X_4}} + \mathbf{G}$$

$$\underset{1.000\text{ г}}{4\mathbf{X}} + \underset{0.627\text{ г}}{\mathbf{H}} \longrightarrow \mathbf{X_5}$$

$$\underset{1.000\text{ г}}{19\mathbf{X}} + \underset{2.102\text{ г}}{\mathbf{I}} + 10\mathbf{K} \longrightarrow \underset{3.249\text{ г}}{2\mathbf{X_6}}$$

1. Определите формулы веществ **X**, **A** – **K**, $\mathbf{X_1}$ – $\mathbf{X_6}$. Приведите краткие расчеты и рассуждения.

2. Простое вещество **X**, как и вещества типа $\mathbf{X_1}$, реагируют с концентрированным раствором щелочи. Запишите уравнения реакций взаимодействия **X** и $\mathbf{X_1}$ с KOH.

3. Как устроены катионы и анионы соединений $\mathbf{X_1}$, $\mathbf{X_5}$? Изобразите их структурные формулы.

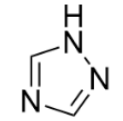
Задача 11-2

Белый оксид **A** в промышленности получают окислением кислородом природного соединения **Б**. **Б** – слоистое соединение, которое можно получить из металла **M** и неметалла **N** нагреванием их в массовом соотношении 1.496:1. При превращении 1.000 г **Б** в **A** масса продукта составляет 899.3 мг. Единственный побочный продукт реакции – газ тяжелее воздуха, обесцвечивающий раствор перманганата калия.

1. Определите вещества **A** и **Б**. Запишите уравнения реакций обжига **Б** и поглощения газа раствором перманганата калия.

2. Каковы координационные числа атомов металла и неметалла в структуре **Б**?

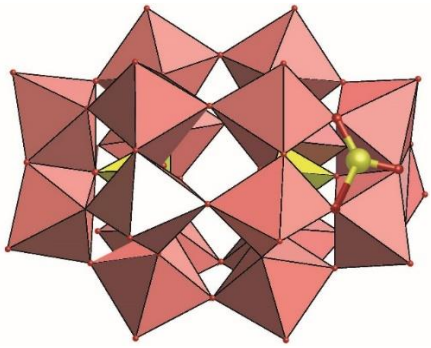
Способность **A** при взаимодействии с щелочами образовывать соли, дающие разные анионы при различных pH и в присутствии разных дополнительных реагентов, используется в синтезе гибридных материалов, в которых структура комплексов с органическими лигандами поддерживается упаковкой присутствующих в соединении неорганических ионов (или наоборот).



триазол

Так, при взаимодействии с NaOH и кристаллизации раствора **A** образует дигидрат соли **B**, содержащей обычные тетраэдрические анионы. При нагревании дигидрата **B** с хлоридом меди(II), метаарсенитом натрия и 1,2,4-триазолом в воде

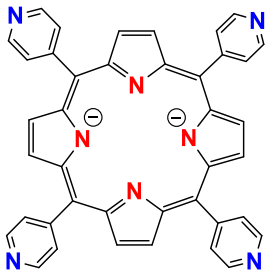
при 160°C в течение 2 суток при pH = 2 образуется кристаллическое вещество **Г**. **Г** представляет собой сесквигидрат[1] соли, в которой отдельные комплексные катионы, содержащие медь (+1) с координационным числом 2, упакованы в каналы, которые заполняют гетерополианионы, изображенные на рисунке. В анионе в октаэдрических позициях находятся атомы **М**, в тетраэдрических и в одной дополнительной позиции (показана желтым) – атомы мышьяка. Все вершины заняты атомами кислорода, из которых 2 образуют по 3 связи O−**М**, а 42 – по 2 связи O−**М**.



3. Определите формулу **Г**, если массовая доля меди в **Г** составляет 10.15%.

4. Определите степени окисления атомов мышьяка и атомов **М** в составе аниона (если их несколько – укажите количество атомов).

5. Запишите уравнение реакции синтеза **Г**, считая, что единственный восстановитель в этой реакции – метаарсенит натрия, а среда создается HCl. Рассчитайте массы реагентов ($NaAsO_2$, $CuCl_2$, дигидрата **В**, триазола), необходимые для синтеза 100 мг продукта **Г**.



При гидротермальном нагревании в воде смеси **А** с хлоридом железа(II) и тетрапиридилпорфирином при 200°C в течение 68.5 ч получается еще один гибридный материал **Д**, в котором тетрапиридилпорфирин реализует все свои координационные позиции (отмеченные и красным, и синим). Совместно с ионами железа, все из которых имеют КЧ 6 и октаэдрическое окружение из атомов азота, они образуют кубическую решетку. В вершинах каждого куба располагаются ионы железа, которые из-за различных способов координации образуют 2 типа атомов. Половина образовавшихся кубических пустот занята оксоанионами, содержащими **М** в высшей степени окисления. Размер полостей обуславливает образование непривычных для воднорастворной химии данного элемента анионов. Другая половина пустот занята молекулами воды – по 19 молекул в каждой.

6. Определите формулу **Д**, если массовая доля углерода в **Д** равна 31.91%. Формулу тетрапиридилпорфирина можно сократить до *pypor*.

7. Рассчитайте плотность **Д**, если ребро каждой кубической пустоты равно 9.833 Å.

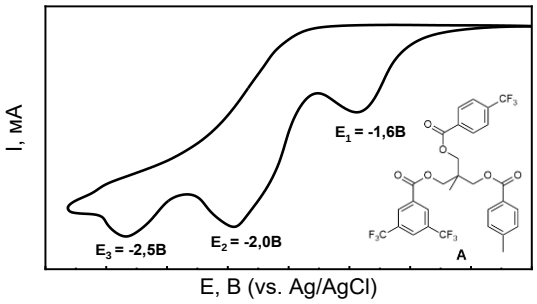
8. Каково окружение двух типов атомов железа в составе **Д** (сколько атомов азота, помеченных красным, а сколько – помеченных синим в окружении каждого)? Сколько атомов железа каждого типа в 1 формульной единице **Д**? Сколько неспаренных электронов приходится на 1 формульную единицу **Д**, если в обоих окружениях железо находится в окружении лигандов сильного поля?

[1] Гидрат, содержащий 1.5 молекулы воды в формульной единице

Задача 11-3

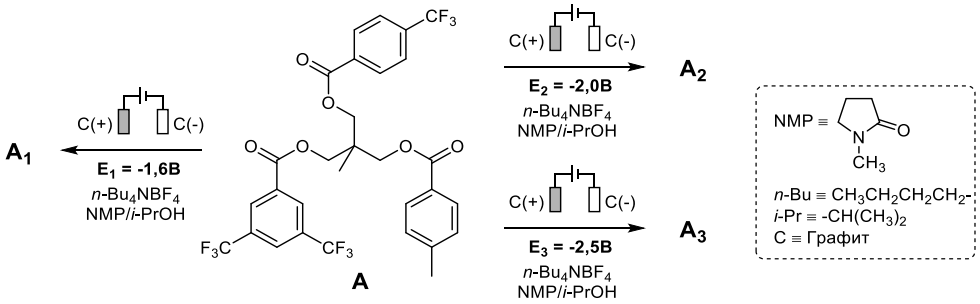
В настоящее время наблюдается интенсивное возобновление интереса к электрохимическим методам синтеза органических соединений (органический электросинтез). Органический электросинтез представляет собой уникальный инструмент для получения важных органических соединений в минимальное количество стадий, а также представляет собой ключевой метод «Зеленой химии», поскольку окислителем и восстановителем в данных реакциях является электрон, который бесследно исчезает после проведения реакций.

Одним из главных преимуществ органического электросинтеза является возможность регулирования химической активности путем варьирования потенциала проведения реакции. Ниже приведена катодная ветвь циклической вольтамперометрической кривой молекулы **А**.



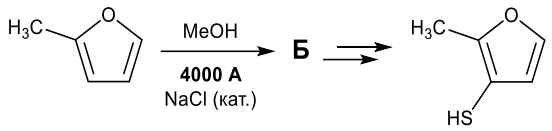
1. Соотнесите потенциалы E_1-E_3 с ArCO-фрагментами в молекуле **А**, учитывая, что увеличение количества электроотрицательных функциональных групп способствует увеличению анодной устойчивости фрагмента. Ответ кратко обоснуйте.

2. Определите основные продукты катодного восстановления молекулы **А**, полученные при потенциалах E_1-E_3:

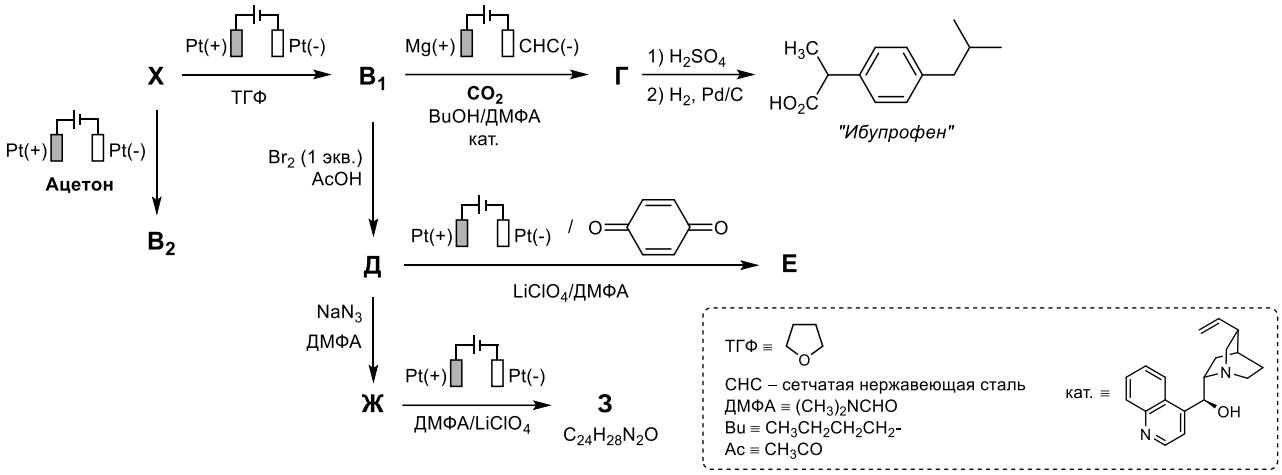


В настоящее время в промышленности все чаще используются электрохимические методы синтеза. Так, соединение **Б**, являющееся ключевым компонентом для синтеза 2-метил-3-фурантиола – широко распространенной пищевой добавки, в промышленности получается путем электрохимического метоксилирования 2-метилфурана в присутствии каталитических количеств NaCl. Такой подход к метоксилированию также играет ключевую роль в производстве других значимых промышленных соединений и используется в Германии, Японии, Швейцарии, Испании и т.д.

3. Определите соединение **Б**, если в ^{1}H ЯМР спектре **Б** присутствует 6 пиков с соотношением 1:1:1:3:3:3, а массовая доля водорода в **Б** не превышает 9 %. В УФ-спектре Б отсутствует интенсивная полоса в области 200-250 нм.



Ниже представлена схема превращений эпоксида **X**, которая может быть применена для производства биологически активных и важных для промышленности соединений.



4. Приведите структурные формулы соединений **X**, **B₁**, **B₂** и **Г-З**, если известно следующее:

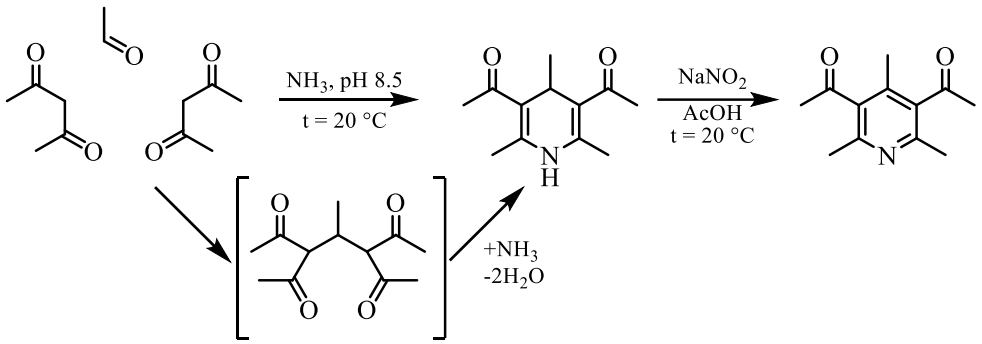
- В ^{1}H ЯМР спектре **X** содержатся сигналы (δ, м.д.): 7.34 – 7.28 (м, 2H), 7.22 – 7.15 (м, 2H), 4.49 (дд, 1H), 3.77 (м, 2H), 2.50 (дт, 2H), 1.85 (м, 1H), 0.86 (д, 6H). (с – синглет, т – триплет, м – мультиплет, дд – дублет дублетов, дт – дублет триплетов). Массовая доля кислорода в **X** составляет 9,08%.
- **B₁** – вступает в галоформную реакцию, а **B₂** также может быть получен путем гидролиза **X** с последующим взаимодействием с ацетоном.
- Реакция превращения **Д** в **E** может быть рассмотрена как карбеновый синтез. Масс-спектр **E** содержит пик с *m*/*z* 283, соответствующий $[M + H]^+$.
- **З** – содержит имидазольный цикл и интенсивный пик в ИК спектре при ~1700 см$^{-1}$.

5. Одним из недостатков электрохимических реакций является необходимость в использовании фоновых электролитов (например, *n*-Bu_4NBF_4 в первой схеме), способных к электролитической диссоциации в используемых растворителях. Какую функцию выполняет фоновый электролит?

Задача 11-4

Многокомпонентные реакции (МКР) – это реакции, в ходе которых три и более компонента приводят к образованию одного продукта. Подобные реакции обладают рядом синтетических преимуществ по сравнению с поэтапными последовательными превращениями в синтезе сложных молекул. В многостадийных синтезах значительные потери вещества приходятся на выделение и очистку интермедиатов, что ведет не только к уменьшению выхода целевого продукта, но и к значительным экономическим потерям из-за дополнительных затрат растворителей и проблемы утилизации отходов. Решением данной проблемы являются многокомпонентные реакции, позволяющие формировать сразу множество химических связей в “одном реакторе” (one-pot).

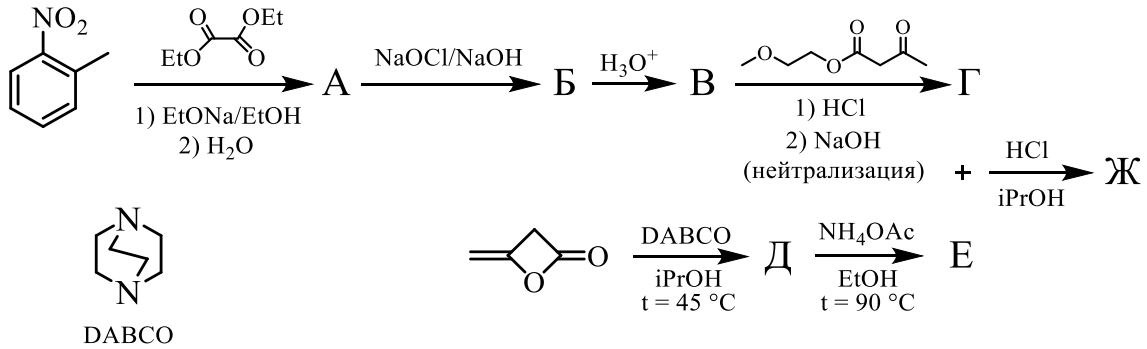
Одним из примеров МКР является синтез Ганча. Классический вариант синтеза Ганча приводит к образованию симметрично замещенных дигидропиридинов, которые можно окислить в соответствующие пиридиновые производные. Последовательность промежуточных стадий синтеза Ганча точно не установлена, и, вероятно, может варьироваться от случая к случаю. Наиболее рациональная последовательность стадий включает альдольную конденсацию с последующей реакцией Михаэля, что приводит к образованию 1,5-дикарбонильного соединения *in situ*.



Классический вариант синтеза Ганча

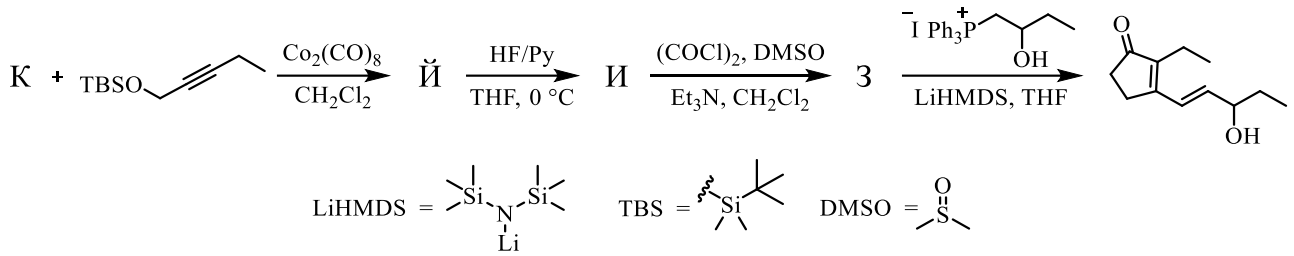
Несимметричные 1,4-дигидропиридины получают при проведении синтеза Ганча в две стадии, для этого предварительно получают енаминовые производные, которые затем вводят в реакцию с 1,3-дикарбонильными соединениями.

Синтез Ганча находит активное применение в синтезе лекарственных препаратов. Ниже приведен синтез коммерческого препарата Нимодипина, который обладает сосудорасширяющей, ноотропной, нормотимической и антимигренозной активностью.



Еще одним интересным примером использования МКР для синтеза лекарственных препаратов является реакция Посона – Кханда, представляющая из себя [2+2+1]

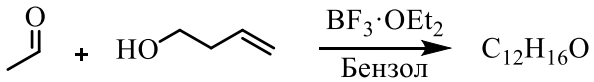
циклоприсоединение. Ниже приведен пример синтеза ядра простагландинов – гормоноподобных соединений, содержащихся практически во всех органах и видах тканей.



1. Расшифруйте вещества **А** – **К** в схемах превращений если известно, что в спектре ЯМР ^{1}H соединения **Д** присутствует 4 сигнала, один из которых представлен в виде септета, в соединении **Б** присутствует 3 типа гетероатомов, а **В** дает реакцию серебряного зеркала.

Хотя механизмы многокомпонентных реакций не всегда удается установить точно, для многих МКР они известны и хорошо изучены.

2. Ниже приведена схема реакции Принса-Фриделя-Крафтса. Представьте себя на месте исследователя МКР. Приведите структурные формулы всех стереоизомеров продукта, образующегося в этой реакции, сравните их количества в реакционной смеси, считая, что они согласуются с термодинамической устойчивостью продуктов. В каждом стереоизомере укажите конфигурацию стереоцентров по *R,S*-номенклатуре. Известно, что продукт реакции содержит два цикла.



3. Приведите пример еще одной мультикомпонентной реакции, известной Вам и не представленной в данной задаче.

Задача 11-5

В растворах $AgNO_3$ (раствор **A**) и $Hg_2(NO_3)_2$ (раствор **B**) объемами по 2 мл вели электролиз с одинаковым выходом по току на инертных электродах в течение трех минут при силе тока 644 мА. Объем выделившегося газа при электролизе раствора **B** составил 6.72 мл (н.у.), pH обоих растворов после электролиза оказался равным 0.523. Считайте, что выход по току для катодного и анодного процессов одинаков.

1. Запишите уравнения реакций, протекающих при электролизе растворов **A** и **B**.

2. Определите концентрации солей в исходных растворах **A** и **B**.

3. Определите объем и состав газа (в мольных %), выделившегося при электролизе раствора **A**.

4. Определите выход по току (%).

5. Оцените максимально возможную остаточную концентрацию $[Ag^+]$ после окончания электролиза раствора **A**. Считайте, что давления газообразных компонентов над раствором – стандартные.

Растворы **A** и **B**, каждый объемом 2 мл, были смешаны и подвергнуты идентичному проведенному выше электролизу на протяжении двух минут. После окончания электролиза раствор был оставлен вместе с электродами до установления всех равновесий.

6. Какой металл будет выделяться первым при электролизе смеси растворов **A** и **B**?

7. Рассчитайте pH смеси растворов **A** и **B** после окончания электролиза.

8. Запишите уравнение ионного равновесия с наименьшими целыми коэффициентами, в котором участвуют компоненты растворов **A** и **B** после окончания электролиза и рассчитайте его константу при 298K.

9. Определите состав раствора и состав (масс.%) осадка после окончания электролиза и установления равновесия.

В действительности после электролиза образуются не чистые серебро и ртуть, а их сплав, в результате чего стандартные электродные потенциалы, измеренные относительно чистых металлов, уже не дают полного представления о системе. Термодинамические особенности образования сплава серебра и ртути достаточно сложны, однако для простоты рассмотрим случай, когда активности металлов в сплаве совпадают с их мольными долями.

10. Определите состав раствора и состав (масс.%) осадка после окончания электролиза и установления равновесия с учётом образования сплава.

Справочные материалы: F = 96485 Кл/моль, $E^0_{\frac{Hg_2^{2+}}{Hg}} = +0.798$В, $E^0_{\frac{Ag^+}{Ag}} = +0.799$В