

11 КЛАСС

(продолжительность – 4 часа; общее количество баллов 100)

(во всех расчётах атомные массы элементов округлены до целых чисел (кроме $A(\text{Cl})=35.5$ г/моль))

Задача 1

Сульфат железа (II) образует серию кристаллогидратов: $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=7, 4, 1$). Смесь кристаллогидратов $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ массой 206.2 г расплавили при 100°C без доступа кислорода. Полученный гомогенный (без осадка) раствор упарили до массы 149.5 г, а затем охладили. Образовалась твёрдая смесь состоящая только из двух кристаллогидратов, содержащая 0.8 моль безводной соли. Определите качественный и количественный составы полученной смеси и исходной смеси кристаллогидратов.

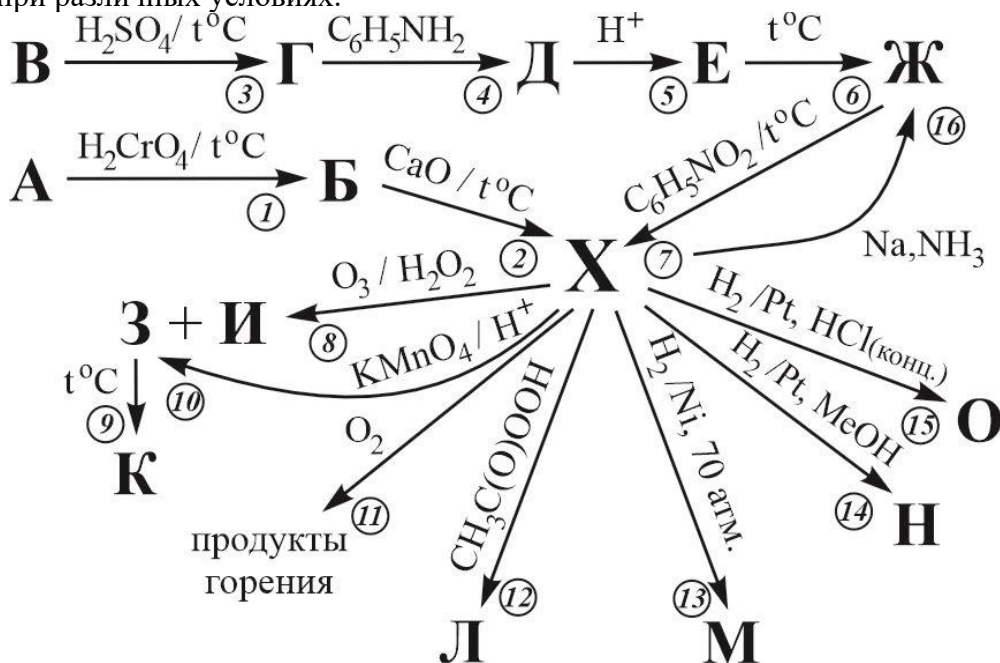
(14 баллов)

Задание 2

Цинхонин $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (А) – природный алкалоид, содержащийся преимущественно в коре хинного дерева из семейства *мареновых*. Хинная кора исторически пользовалась спросом из-за своей лекарственной ценности, поскольку кора нескольких видов мареновых содержит наряду с А другие структурно родственные алкалоиды, важнейшим из которых является хинин. Эти алкалоиды были единственными эффективными средствами против малярии в разгар европейского колониализма, что придавало коре хинных деревьев большое экономическое и политическое значение. Цинхонин существенно уступает хинину в противомикробном действии, однако нашёл интересное применение в препаративной органической химии – используется для разделения рацемических смесей органических кислот, образующихся из природного сырья. В своём составе молекула цинхонина содержит структурный фрагмент (гетероциклический фрагмент с одним гетероатомом), общий с соединением X, которое может быть получено из А всего в две стадии.



На схеме приведены два способа синтеза соединения X, а также реакции его окисления и восстановления при различных условиях.



Соединение X – бесцветная или желтоватая маслянистая гигроскопичная жидкость, темнеющая на свету и на воздухе, хорошо растворима в спирте, воде и некоторых других растворителях. О веществе X и продуктах его окисления/восстановления известно следующее:

- при полном сгорании 1 моль X в кислороде (реакция 11) образуется смесь двух газов и жидкое вещество; отношение молекулярных масс выделившихся газов равно 1.57, а их объёмов – 18;
- при окислении озоном (реакция 8) образуется смесь двух двухосновных кислот (З и И) ($M(\text{З})/M(\text{И})=1.856$);
- нагревание вещества З (реакция 9) приводит к уменьшению его молекулярной массы на 44 ед.;

- при окислении 1 моль **X** сернокислым раствором перманганата калия (*реакция 10*) происходит выделение 2 моль газа, вызывающего помутнение раствора баритовой воды;
- при восстановлении водородом на платиновом катализаторе в зависимости от условий (*реакции 14 и 15*) образуются изомеры **H** и **O**, отличающиеся от **X** на 4 атома водорода; изомер **O** содержит общий структурный фрагмент с **З** и **K**;
- атомы водорода в соединениях **X**, **Ж** и **M** относятся как 7:9:15.

Дополнительно известно, что вещество **B** – простейший представитель класса трехатомных спиртов, которое впервые было получено в 1779 г. *К. В. Шееле* при омылении жиров в присутствии оксидов свинца.

В таблице приведены молекулярные массы и числа атомов (C и H) для некоторых приведённых на схеме соединений.

Соединение	A	B	B	Г	Д	Е	Ж	З	И	K	Л	M	H, O
<i>M</i> , г/моль	294	173	92	?	?	149	?	?	?	?	145	?	?
Число атомов H	22	7	?	4	?	?	9	?	2	5	?	?	11
Число атомов C	19	10	?	?	9	?	?	7	?	?	?	9	?

Установите все зашифрованные на схеме соединения (кроме **A**), приведите структурные формулы **B-O** (стереохимию указывать не требуется). Назовите соединение **X**, к какому классу органических соединений оно принадлежит?

(22 баллов)

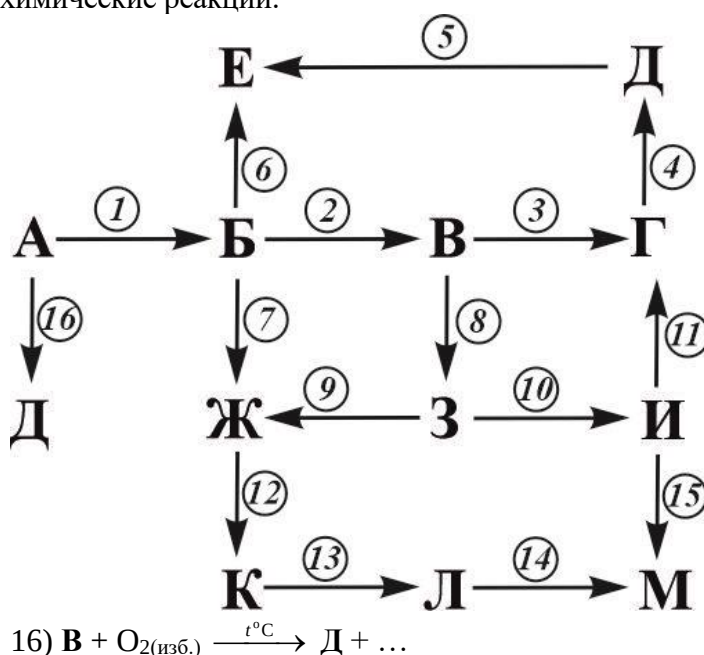
Задача 3

В рудниках близ Фрайберга (Саксония, Германия), где в середине XVIII века трудился и учился наш великий соотечественник, первый русский академик М.В. Ломоносов, был найден и в 1853 г. впервые описан немецким минералогом Г.А. Кеннготтом новый минерал *фрейбергит*. Этот минерал имеет стально-серый цвет и металлический блеск. Непрозрачен. Оставляет черную, часто красноватую черту. У кристалла минерала неровный излом. Спайность отсутствует. При полном окислении 192 г. минерала в избытке кислорода (*реакция 16* на схеме ниже) образуется смесь из пяти оксидов, один из которых газ: CuO, Fe₂O₃, Sb₂O₃, X₂O и SO₂. Массы полученных первых трёх оксидов относятся как 4:2:7.3, при этом масса образовавшегося Fe₂O₃ равна 16 г. Объём выделившегося SO₂ равен 29.12 л (н.у.).



На представленной ниже схеме приведены превращения веществ **A-M**, в состав которых входит элемент **X** и соответствующие этим превращениям химические реакции:

- 1) $A + HNO_{3(конц.)} \xrightarrow{t^{\circ}C} B + \dots$;
- 2) $B + Zn \rightarrow V + \dots$;
- 3) $B + H_2SO_{4(конц.)} \xrightarrow{t^{\circ}C} Г + \dots$;
- 4) $Г + KOH_{(конц.)} \rightarrow Д + \dots$;
- 5) $Д + KMnO_4 + KOH \xrightarrow{t^{\circ}C} E + \dots$;
- 6) $B + K_2S_2O_6(O_2) + KOH \xrightarrow{t^{\circ}C} E + \dots$;
- 7) $B + NaCl \rightarrow Ж + \dots$;
- 8) $B + HClO_3 \rightarrow З + \dots$;
- 9) $З + Cl_2 \rightarrow Ж + \dots$;
- 10) $З + NH_3 \cdot H_2O_{(конц.)} \rightarrow И + \dots$;
- 11) $И + H_2SO_{4(p-p)} \rightarrow Г + \dots$;
- 12) $Ж + NH_3 \cdot H_2O_{(конц.)} \rightarrow K + \dots$;
- 13) $K \xrightarrow{t^{\circ}C} Л + \dots$;
- 14) $Л + KCN + H_2O \rightarrow M + \dots$;
- 15) $И + KCN_{(насыщ. p-p)} \rightarrow M + \dots$



О веществах, зашифрованных на схеме, известно следующее:

- 1) вещества **Д**, **Е**, **Ж**, и **Л** – бинарные, а вещества **Б**, **Г** и **З** – трехэлементные;

- 2) разница молекулярных масс пар веществ **Е-Д**, **З-Ж** и **И-З** составляет 16, 48 и 34 г/моль, соответственно;
- 3) молекулярная масса вещества **Л** – 338 г/моль;
- 4) массовая элемента **Х** в **М** составляет 54.27%, а самого лёгкого элемента в **К** – 4.025%;
- 5) разница молекулярных масс для пары веществ **Е-В** составляет 140 г/моль.

Определите элемент **Х**, качественный и количественный состав минерала фрейбергита, а также соединений **Б-М** (ответ подтвердите расчетом или логичным рассуждением). Укажите класс соединений, к которому относятся вещества **И**, **К** и **М**. Напишите уравнения реакций 1-16.

(21 балл)

Задача 4

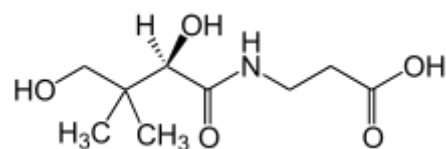
На решётку эксикатора – сосуда для сушки реактивов (см. рис.), поместили стакан с 245 г насыщенного раствора сульфата кобальта (II). В качестве осушителя был взят оксид фосфора (V). В результате на дне эксикатора образовалась жидкая смесь мета- и пирофосфорных кислот (**Х** и **У**), массой 209 г., в которой отношение числа атомов водорода к числу атомов фосфора равно 1.4, а в стакане из раствора выпал осадок кристаллогидрата сульфата кобальта, в котором отношение массы безводной соли к массе воды равно 1.23. Определите массу и состав образовавшегося кристаллогидрата сульфата кобальта, если растворимость безводной соли при 20°C равна 36.1 г на 100 г воды. Какие кислоты образовались при взаимодействии осушителя с водой (напишите реакции)? Напишите структурные формулы **Х** и **У**.



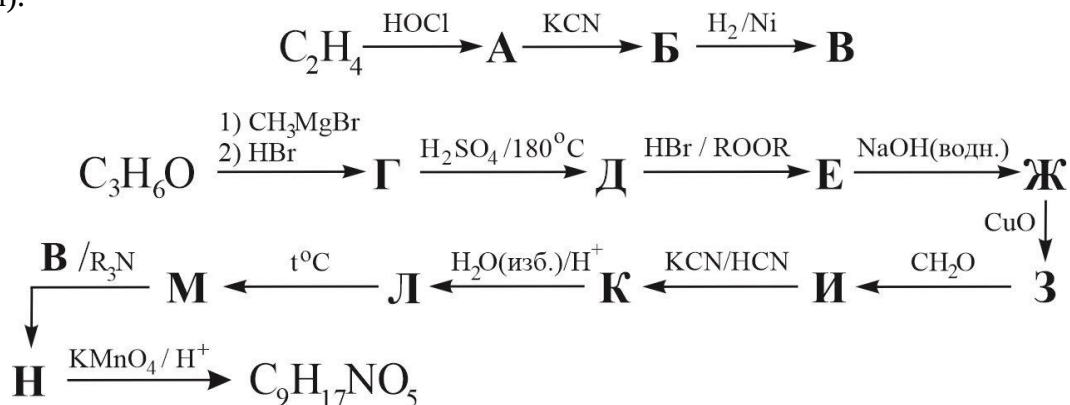
(14 баллов)

Задача 5

Пантотеновая кислота (3-[(2R)-2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутанамидо]пропановая кислота) ($C_9H_{17}NO_5$), больше известная как **витамин B₅** (см. рис.), представляет собой комбинацию **пантоевой кислоты** ($C_6H_{12}O_4$) и **β -аланина** ($C_3H_7NO_2$). Её название происходит от греческого *πάντοθεν* (*пантотен*), что означает "отовсюду", потому что пантотеновая кислота, по крайней мере в небольших количествах, содержится почти во всех продуктах питания. Дефицит пантотеновой кислоты у людей встречается очень редко. В отличие, например, от **витаминов E** или **K**, которые встречается в нескольких химически родственных формах, пантотеновая кислота представляет собой всего лишь одно индивидуальное химическое соединение. Это исходное соединение в синтезе **кофермента A** (КоА), важнейшего кофактора многих ферментативных процессов.



Ниже приведена одна из возможных схем синтеза этого соединения из самых простых органических соединений (некоторые промежуточные стадии введения и снятия защитных групп не приводятся).



В таблице приведены молекулярные массы и числа атомов (C и H) для некоторых приведённых на схеме соединений.

Соединение	Б	В	Г	Е	И	Н
<i>M</i> , г/моль	?	75	74	137	?	?
Число атомов H	?	?	10	?	?	20
Число атомов C	3	?	?	?	5	?

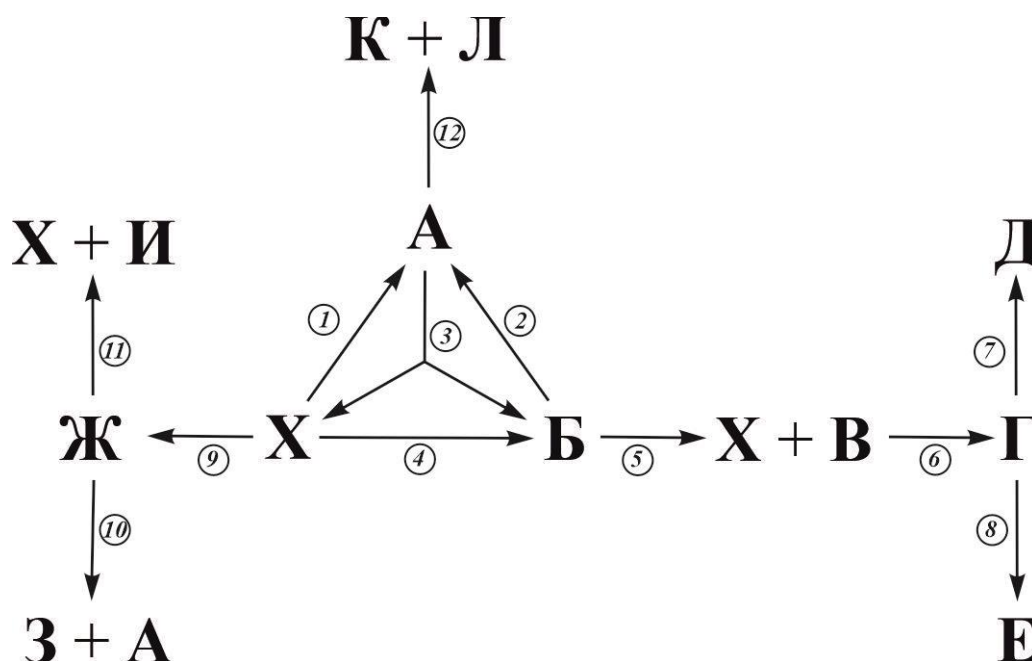
Установите все зашифрованные на схеме соединения, приведите их структурные формулы (стереохимию указывать не требуется). Назовите соединение **М**, к какому классу органических соединений оно принадлежит? Предложите свой способ синтеза пантотеновой кислоты из указанных исходных соединений (за дополнительные **3 балла**!).

(17 баллов)

Задача 6

*"Ваше благородие, госпожа удача,
Для кого ты добрая, а кому иначе..."*
Б. Окуджава.

На схеме приведены превращения с участием простого вещества элемента **Х**, открытого в 1898 г. и долгое время считавшегося самым тяжелым простым газообразным веществом. Первое соединение **Х** было получено *Н. Бартлетом* в 1962 г. реакцией **Х** с гексафторидом платины (реакция 9). В течение двух лет после этого события было получено уже несколько десятков соединений, в том числе фториды, которые являются исходными веществами для синтеза всех остальных производных **Х**. Известно, что соединения **А** ($\omega_X=77.51\%$), **Б** ($\omega_X=63.29\%$), **Г** ($\omega_X=67.18\%$) и **Д** ($\omega_X=73.18\%$) – бинарные вещества, а **Ж** ($\omega_X=29.77\%$), **З** ($\omega_X=18.42\%$), **И** ($\omega_X=17.49\%$) и **К** ($\omega_X=39.70\%$) – трехэлементные вещества, а **В** и **Е** – являются кислыми солями, молекулярные массы которых отличаются на 56 г/моль. Массовая доля самого лёгкого элемента в **Л** составляет 25.65%.



Реакции, зашифрованные на схеме, приведены ниже:

- | | |
|--|--|
| 1) $X + F_2 \xrightarrow{\text{УФ-изл., } p} A$; | 7) $G \xrightarrow{>20^\circ C} D + \dots$; |
| 2) $B + X \xrightarrow{400^\circ C} A$; | 8) $G + NaOH_{(p-p)} + Co(OH)_2 \rightarrow E + \dots$; |
| 3) $A \xrightarrow{>100^\circ C} X + B$; | 9) $X + PtF_6 \xrightarrow{25-60^\circ C, SF_6} J$; |
| 4) $X + F_2 \xrightarrow{400^\circ C, p} B$; | 10) $J \xrightarrow{<100^\circ C} Z + A$; |
| 5) $B + NaOH_{(p-p)} \rightarrow V + X + \dots$; | 11) $J \xrightarrow{>165^\circ C} I + X$; |
| 6) $V + H_2SO_{4(конц.)} \xrightarrow{-5^\circ C} G + \dots$; | 12) $A + HClO_4 \xrightarrow{<0^\circ C} K + L + \dots$ |

Определите элемент **Х** и соединения **А-Л** (ответ подтвердите расчетом или логичным рассуждением).

(12 баллов)