

Задачи заключительного тура олимпиады по химии
2023/24 уч.г.
11–12 классы

1. Растворимость

(7 б)

Произведение растворимости соли $(M^{+m})_n(A^{-n})_m$ можно выразить как $K_{sp} = [M^{+m}]^n[A^{-n}]^m$, где K_{sp} – это произведение растворимости, а $[M^{+m}]$ и $[A^{-n}]$ – концентрации соответствующих катиона металла (с зарядом $+m$) и аниона кислоты (с зарядом $-n$) в насыщенном растворе (моль $дм^{-3}$). В таблице, приведенной ниже, указаны произведения растворимости при комнатной температуре для четырех малорастворимых солей.

Соль	PbI_2	AgI	$Ca_3(PO_4)_2$	$CaCO_3$
K_{sp}	$8,49 \cdot 10^{-9} M^3$	$8,51 \cdot 10^{-17} M^2$	$2,07 \cdot 10^{-33} M^5$	$4,96 \cdot 10^{-9} M^2$

- а)** Расставь приведенные в таблице соли в порядке возрастания молярной растворимости, начиная от самой малорастворимой. (3)

Иодид свинца(II) – соль характерного ярко-желтого цвета, реакцию образования которого широко используют в химическом театре.

- б)** Рассчитай растворимость (L) иодида свинца(II) на 100 г воды (в граммах). (0,5)

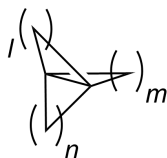
- с)** Рассчитай во сколько раз меньше иодида свинца(II) может раствориться в 2,000 $дм^3$ воды, в которой уже растворено 3,320 г иодида калия, по сравнению с чистой водой. Если у тебя не получилось решить подпункт **с)**, то можешь принять за растворимость иодида свинца(II) $L = 0,080$ г/100 г H_2O . (2,5)

- д)** Кратко объясни, опираясь на принцип Ле Шателье, почему растворимость иодида свинца(II) в растворе иодида калия меньше, чем в чистой воде. (1)

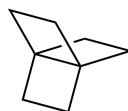
2. Пропеланы

(11 б)

Пропеланы – это трициклические углеводороды, которые своим строением напоминают пропеллеры. Коэффициенты n , m и l (со значением ≥ 1) обозначают количество повторяющихся $-CH_2-$ звеньев в разных циклах пропеланов: например, в каждом цикле молекулы [2.2.2]пропелана содержится по два $-CH_2-$ звена (см рисунок). В плане номенклатуры, коэффициенты по возможности располагают в порядке убывания, то есть $n \geq m \geq l$.



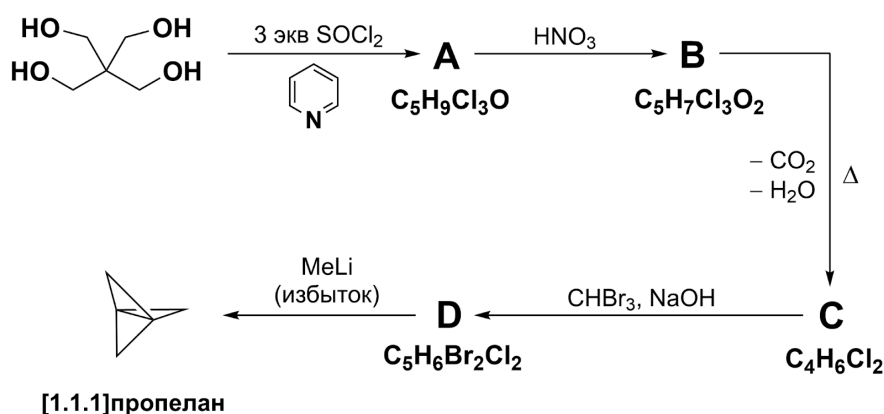
[$n.m.l$]пропелан



[2.2.2]пропелан

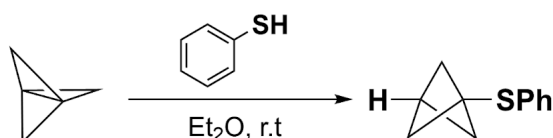
- а)** Напиши названия всех возможных пропеланов с молярной массой 150,25 г $моль^{-1}$, используя номенклатуру [$n.m.l$]. (5)

Синтез простейшего пропелана – [1.1.1]пропелана – изображен на схеме ниже. При окислении азотной кислотой соединения **A** образуется карбоновая кислота **B**, которая разлагается на алкен **C** при нагревании. В ходе реакции $C \rightarrow D$ образуется галогеналкан **D**, содержащий циклопропановый цикл. При добавлении метиллития к соединению **D**, путем двух последовательных литий-галогенных обменов и внутримолекулярных нуклеофильных замещений и получают [1.1.1]пропелан.



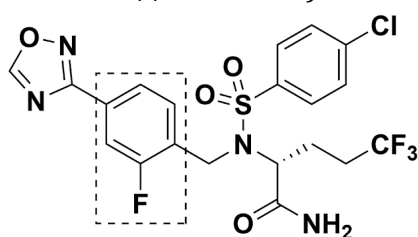
b) Нарисуй структурные формулы соединений **A–D**. (3)

Пропеланы легко реагируют, например, с электрофилами или радикальными нуклеофилами. На рисунке ниже, в качестве примера, приведена реакция [1.1.1]пропелана с тиофенолом, в результате которой образуется производное бицикло[1.1.1]пентана. Данная реакция протекает при комнатной температуре и продукт образуется с хорошим выходом.

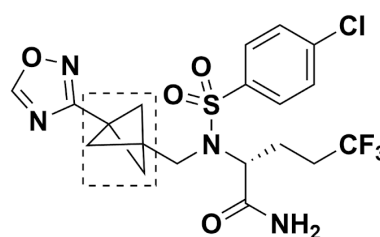


с) Кратко опиши какое физико-химическое изменение термодинамически склоняет данную реакцию в сторону продуктов. (1)

Несмотря на необычное строение, бицикло[1.1.1]пентаны являются структурными единицами, которые вызывают интерес с точки зрения органического синтеза. Особого интереса бицикло[1.1.1]пентиловая группа заслужила в медицинской химии, где ее рассматривают как альтернативу бензольному кольцу из-за их схожего размера и химического состава. На рисунке ниже приведены два соединения, которые были синтезированы при разработке некоторого лекарства. Ученых заинтересовало, как изменятся фармакохимические свойства действующего вещества при замене фторофенильной группы (отмечена в **соединении I**) на бицикло[1.1.1]пентиловую группу (отмечена в **соединении II**).



Соединение I



Соединение II

Выяснилось, что данная замена значительно улучшила несколько показателей, на основании которых оценивают пригодность лекарства. Кроме прочего также обнаружили, что **соединение II**:

- 1) Сильнее связывается с желаемой молекулярной целью в организме
- 2) Лучше растворяется в воде
- 3) Легче диффундирует через клеточные мембраны
- 4) Медленнее окисляется под воздействием энзимов печени и почек

d) Сопоставь изменения **1)–4)** с соответствующими последствиями.

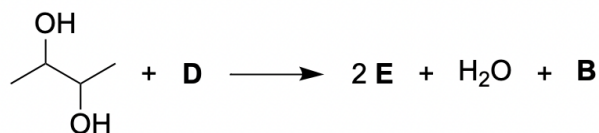
(2)

Последствия
Для получения желаемого лечебного эффекта пациенту можно выписать меньшую дозу лекарства.
Действующее вещество лучше распределяется в организме и большая часть вещества достигает цели из кровотока.
При разложении действующего вещества образуется меньше потенциально опасных побочных продуктов.
При оральном употреблении лекарства, большее количество действующего вещества попадает в кровоток из желудка.

3. Окисляющие соединения иода

(11 б)

Соединение **D** - широко известный неорганический реагент на основе иода, степень окисления иода в котором равна +7. Его очень широко используют в органическом синтезе: например, одно из самых известных его применений - это окисление диолов. Соединение **D** можно синтезировать из молекулярного иода в четыре этапа. При окислении иода пероксидом водорода образуется одноосновная кислота **A** (**реакция 1**). При добавлении гидроксида натрия к соединению **A** образуется соль **B**, массовый процент натрия в которой $w_{\text{Na}}(\text{B}) = 11,62\%$. При пропускании газообразного хлора через водный раствор соединения **B** и гидроксида натрия образуются кислая соль **C** ($w_{\text{I}}(\text{C}) = 43,18\%$, $w_{\text{Na}}(\text{C}) = 23,48\%$), вода и хорошо растворимая соль натрия (**реакция 2**). Во время последнего этапа, к соединению **C** добавляют азотную кислоту, в ходе чего получают соединение **D** ($w_{\text{I}}(\text{D}) = 59,33\%$), а в качестве побочных продуктов образуются вода и нитрат натрия (**реакция 3**). На схеме ниже в качестве примера приведена реакция соединения **D** с бутан-2,3-диолом, в ходе которой образуются два эквивалента органического соединения **E**, соль **B** и выделяется вода.



a) Определи соединения **A–E**.

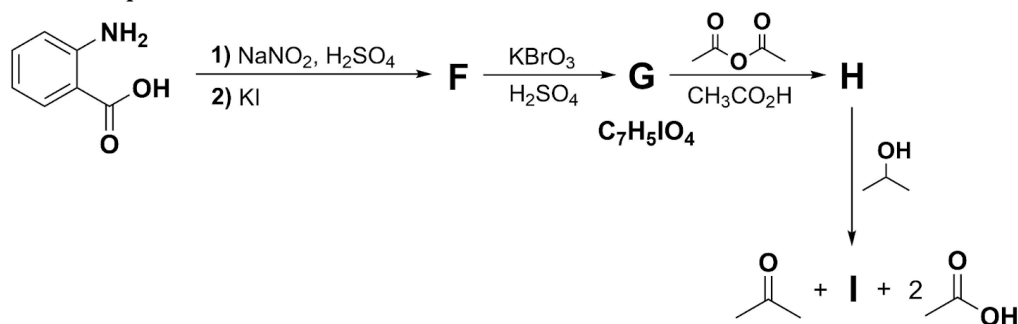
(2,5)

b) Напиши и расставь коэффициенты в уравнениях реакций **1–3**.

(3)

Иод в высокой степени окисления также содержат и многие органические окислительные реагенты. Один из самых известных таких реагентов - периодинан Десса-Мартина **H**, который используют для получения альдегидов или кетонов из спиртов. Периодинан Десса-Мартина можно получить, начиная с 2-аминобензойной кислоты. Добавление нитрита натрия к 2-аминобензойной кислоте в присутствии серной кислоты приводит к образованию соли диазония, последующее добавление иодида калия к которой приводит к нуклеофильному замещению в ароматическом кольце с образованием соединения **F**. При окислении соединения **F** образуется соединение **G** (брутто-формула $\text{C}_7\text{H}_5\text{IO}_4$). Путем этерификации уксусным ангидридом в присутствии

уксусной кислоты получают соединение **Н**. В качестве примера, на рисунке также приведена реакция окисления изопропанола до ацетона с помощью **Н**, в которой в качестве побочных продуктов выделяются соединение **И** (с молярной массой $M_1 = 306,06$ г моль⁻¹) и два эквивалента уксусной кислоты. Известно, что соединения **Г–И** имеют бициклическое строение и не являются солями.

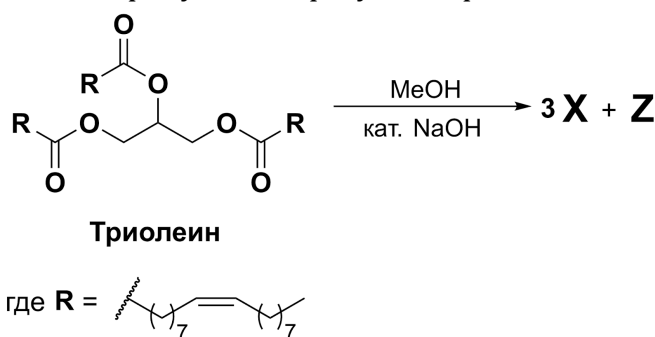


- с) Нарисуй структурные формулы соединений **Ф–И**. (3,5)
 д) Определи степень окисления иода в соединениях **Ф–И**. (2)

4. Производство биодизеля

(13 6)

Биодизель является “зеленой” альтернативой дизельному топливу, происходящему из ископаемых. В плане свойств биодизель очень схож с ископаемым дизелем, однако его удельная теплота сгорания немного меньше. Биодизель получают из жиров, т.е. триглицеридов, реакцией переэтерификации метанолом. Один из известных триглицеридов это триэфир олеиновой кислоты и глицерина, т.н. триолеин (см рисунок). При переэтерификации триолеина образуется главный компонент биодизеля: сложный эфир **Х**. В качестве побочных продуктов образуется органическое соединение **З**.

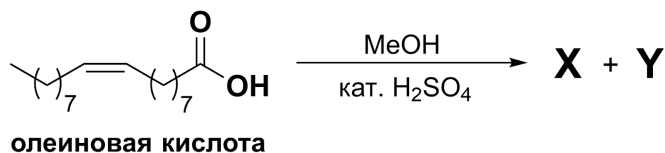


- а) Нарисуй структурные формулы соединений **Х** и **З**. (1)
 Подходящим сырьем для производства биодизеля являются, например, отходы растительных масел или животных жиров. Однако, данное сырье также содержит “свободные” жирные кислоты, которые препятствуют переэтерификации триглицеридов.
 б) Выбери причину, почему жирные кислоты в сырье препятствуют переэтерификации жиров. (0,5)

- ☐ Жирные кислоты образуют водородные связи с жирами и между собой, делая сырье более вязким и трудным к обработке
☐ Жирные кислоты вызывают коррозию реактора, использующегося для переэтерификации
☐ Жирные кислоты реагируют с жирами, образуя ангидриды жирных кислот и глицерина, потребляя тем самым сырье
☐ Жирные кислоты реагируют с щелочью, образуя мыло, тем самым потребляя катализатор необходимый для переэтерификации

Из-за “свободных” жирных кислот, перед переэтерификацией сырье приходится

подвергать предварительной обработке. В ходе предварительной обработки "свободные" жирные кислоты (преимущественно олеиновая кислота) реагируют с метанолом в присутствии серной кислоты. В итоге, из олеиновой кислоты получают сложный эфир **X**, а также неорганический побочный продукт **Y**.



с) Определи соединение **Y**.

(0,5)

В интересах простоты предположим далее, что из жиров в сырье содержится только триолеин ($M_{\text{триолеин}} = 885,6 \text{ г моль}^{-1}$) и из "свободных" жирных кислот только олеиновая кислота ($M_{\text{олеиновая кислота}} = 282,5 \text{ г моль}^{-1}$). В 2023 году в Эстонии суммарно продали 720 миллионов литров ископаемого дизеля. Фиктивное предприятие Pingviini Petrooleumitööstus планирует построить завод по производству биодизеля, который удовлетворил бы 2% из годовой потребности Эстонии в энергии, получаемой из дизельного топлива. Сырье, необходимое для синтеза биодизеля, которое закупает предприятие, содержит 5% олеиновой кислоты по массе.

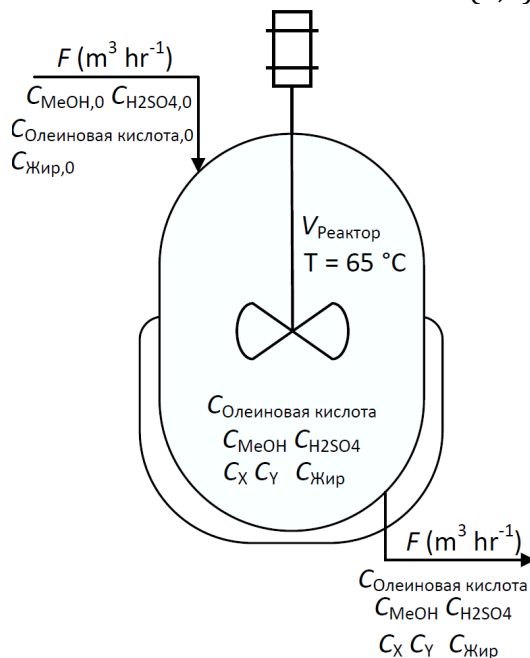
d) Рассчитай, сколько тонн сырья необходимо в год, чтобы обеспечить желаемый объем производства биодизеля, если при предварительной обработке реагирует 90% олеиновой кислоты, а при переэтерификации реагирует 90% триолеина. Плотность дизеля 830 кг м^{-3} , а теплотворные способности дизеля и биодизеля равны $43,09 \text{ МДж кг}^{-1}$ и $37,45 \text{ МДж кг}^{-1}$, соответственно.

Для обеспечения реагирования сырья в нужном объеме, до предварительной обработки метанол следует добавлять таким образом, чтобы его количество было в 6 раз больше, чем общее количество триолеина и олеиновой кислоты. Серную кислоту стоит добавлять таким образом, чтобы масса кислоты была равна 5% от общей массы триолеина и олеиновой кислоты. Номинальное рабочее время завода равно 8000 часам в год. Плотность реакционной смеси, направляющейся в реактор равна 820 кг м^{-3} .

e) Рассчитай скорость $F \text{ (м}^3 \text{ ч}^{-1}\text{)}$ с которой должен двигаться поток реакционной смеси (триолеин, олеиновая кислота и серная кислота) в реактор, где происходит предварительная обработка. Если у тебя не получилось решить подпункт d), то можешь принять количество производимого сырья за 25000 т год^{-1} .

f) Рассчитай концентрацию олеиновой кислоты в реакционной смеси, входящей в реактор. Если у тебя не получилось решить подпункт e), то можешь принять скорость за $F = 5 \text{ м}^3 \text{ ч}^{-1}$.

Для предварительной обработки предприятие планирует использовать гомогенный изотермический бак-реактор. В таком реакторе поток реакционной смеси непрерывно движется в бак-реактор, где происходит реакция при постоянной температуре и в то же время поток продуктов непрерывно движется из реактора, то есть в реакторе соединения не скапливаются. Так как содержимое реактора непрерывно перемешивается, то концентрации соединений в выходящем потоке равны концентрациям соединений в реакторе. Реакцию, протекающую в бак-реакторе, описывает следующее кинетическое уравнение:



$$r_A = -k_1 C_A + k_2 C_X C_Y$$

где r_A (моль л⁻¹ с⁻¹) обозначает скорость реакции, C_A , C_X и C_Y обозначают концентрации (моль л⁻¹) олеиновой кислоты, соединения **X** и соединения **Y**, соответственно, а константы скорости реакций равны $k_1 = 6,516 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ и $k_2 = 2,907 \cdot 10^{-4}$ л моль⁻¹ с⁻¹. Предположи, что в ходе предварительной обработки реагирует только олеиновая кислота и плотность реакционной смеси в реакторе не изменяется. Учти, что сырье содержит 5% олеиновой кислоты по массе, а при предварительной обработке реагирует 90% олеиновой кислоты.

г) Рассчитай объем реактора $V_{\text{реактор}}$ (м³). (3)

Оптимальная температура для предварительной обработки равна 65 °С. Стандартное изменение энтальпии для реакции между олеиновой кислотой и метанолом равно $\Delta_r H = -9,17$ кДж моль⁻¹. Реактор возможно либо нагревать насыщенным промышленным паром (давление 6 бар, температура 159 °С), либо охлаждать охлаждающей водой (температура 15 °С). Энтальпия потока пара, входящего в процесс, была бы 2757 кДж кг⁻¹, а выходящего 670 кДж кг⁻¹. Удельная теплоемкость воды равна 4180 Дж кг⁻¹ К⁻¹ и охлаждающей воде позволяется нагреться максимум до температуры, которая на 10 градусов ниже рабочей температуры реактора. Предположи, что $\Delta_r H$ не зависит от температуры.

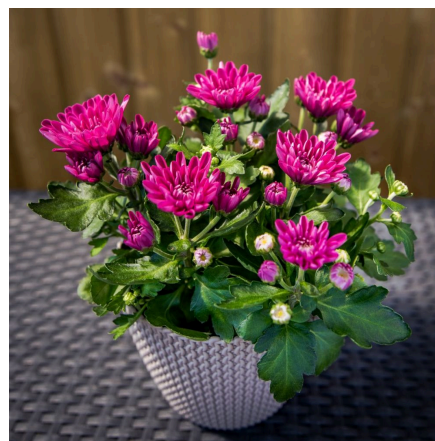
h) i) Выбери правильные варианты. Реакция олеиновой кислоты и метанола (**эндотермична/экзотермична**), поэтому реактор нужно (**нагревать/охлаждать**). (1)

ii) Рассчитай поток промышленного пара или охлаждающей жидкости m (кг ч⁻¹) необходимый для того, чтобы поддерживать температуру реактора при 65 °С. *Если у тебя не получилось решить подпункт г), то можешь принять количество реагирующей в реакторе олеиновой кислоты за 900 моль ч⁻¹.* (1)

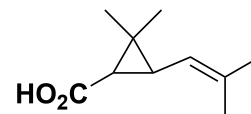
5. Полный синтез хризантемовой кислоты

(11 б)

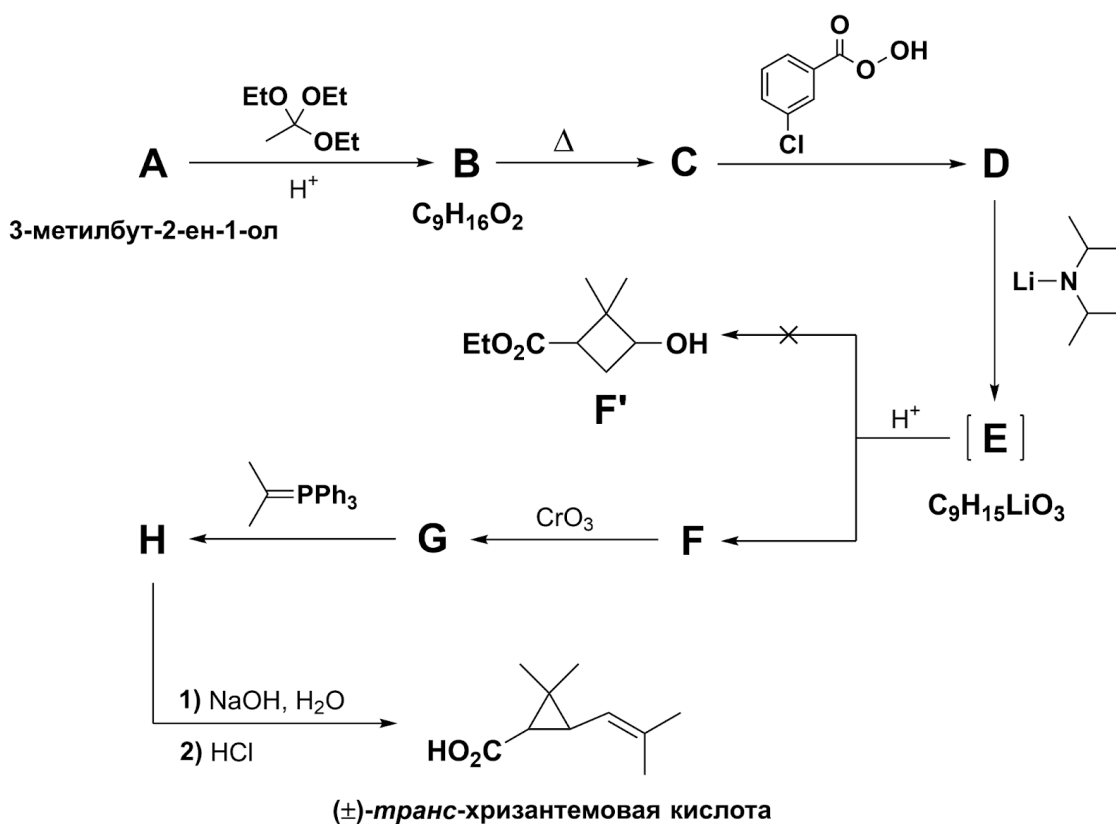
Хризантемы - красочные цветы, в которых встречается множество природных соединений, использующихся как инсектициды. Некоторые из этих соединений основаны на хризантемовой кислоте. Вдохновляясь природными инсектицидами, было изобретено множество синтетических производных хризантемовой кислоты, которые также обладают желаемым эффектом. В этой задаче мы поближе изучим лабораторный синтез хризантемовой кислоты.



Синтез начинается с 3-метилбут-2-ен-1-ола (соединение **A**), при добавлении к которому триэтилортоацетата в кислых условиях получают виниловый эфир **B**. При нагревании **B** происходит перегруппировка Джонсона-Клайзена и образуется сложный эфир **C**. При окислении соединения **C** мета-хлорнадбензойной кислотой образуется эпоксид **D**. При добавлении к соединению **D** сильного основания образуется енолят лития **E**, который циклизуется путем реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения, образуя соединение **F**. В теории, из промежуточного продукта **E** может также образоваться соединение **F'** (см рисунок), содержащее четырехчленный цикл, однако на практике этого не происходит. При окислении соединения **F** образуется соединение **G**, добавление реагента Виттига к которому приводит к соединению **H**. Хризантемовую кислоту получают после основного гидролиза и подкисления этого соединения.



(±)-*транс*-хризантемовая кислота



- Нарисуй структурные формулы соединений А–Н. (8)
- Предложи двухэтапный синтез, с помощью которого можно получить реагент Виттига, указанный на рисунке. Можешь использовать гидрид натрия (NaH), 2-иодопропан и трифенилфосфин (PPh_3). Укажи на своей схеме синтеза необходимые реагенты и образующиеся промежуточные и побочные продукты. (2)
- Сколько пространственных изомеров, т.е. стереоизомеров, встречается у хризантемовой кислоты? (1)

6. Гости и хозяева

(8 б)

Супрамолекулярная химия - это область физико-органической химии, в которой концентрируются на изучении супрамолекулярных комплексов. В таких комплексах молекулы связаны между собой нековалентными связями, например, водородными связями или Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями. Одним из прочих объектов для интереса в этой области являются комплексы, которые образуются при связывании макроциклами различных маленьких частиц (молекул или ионов). Макроциклы - это молекулы, по форме напоминающие пончик, внутри пустот которых располагаются функциональные группы способные связываться с этими маленькими частицами. В то же время, макроциклы называют хозяевами (англ. *host*), частицы которые с ними связываются гостями (англ. *guest*), а образованный комплекс - соединением типа гость-хозяин (англ. *host-guest complex*). Одним из типичных классов макроциклов являются, например, каликсарены. В этом задании мы сосредоточим внимание на парочке представителей данного класса **CX4-CX6** (см рисунок ниже).

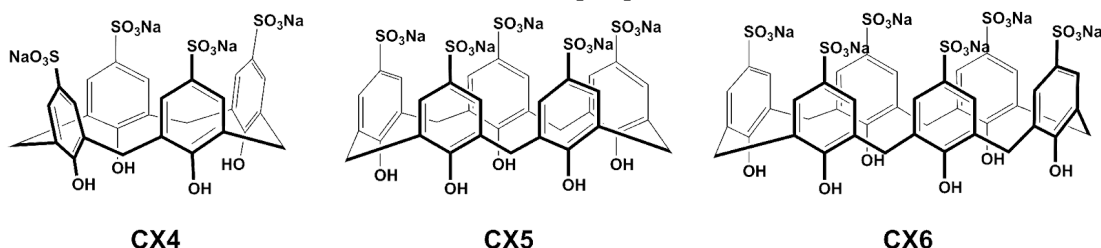
Обратимое образование комплекса между хозяином и гостем описывается уравнением $\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}$, где H обозначает хозяина, G - гостя, а HG - комплекс типа гость-хозяин. Константа ассоциации комплекса K_a (M^{-1}) дана уравнением:

$$K_a = \frac{[\text{HG}]}{[\text{H}][\text{G}]},$$

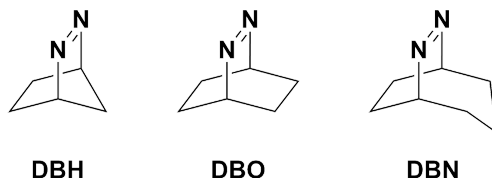
где $[\text{H}]$, $[\text{G}]$ и $[\text{HG}]$ обозначают соответствующие равновесные концентрации хозяина, гостя и комплекса типа гость-хозяин в растворе. Константа диссоциации, однако,

описывает обратный процесс, т.е. диссоциацию из хозяина:

$$K_d = \frac{[H][G]}{[HG]}.$$



На рисунке ниже приведены три гостя, а в таблице даны значения константы диссоциации комплексов типа гость-хозяин, образованных данными гостями с каликсареном **CX4**.



Гость	T (°C)	K_d (M)
DBH	25	$1,515 \cdot 10^{-3}$
DBO	25	$1,316 \cdot 10^{-3}$
	60	$3,861 \cdot 10^{-3}$
DBN	25	$1,163 \cdot 10^{-3}$

Таблица 1. Константы диссоциации комплексов типа гость-хозяин, образованных с каликсареном **CX4**.

- a) Рассчитай константы ассоциации (K_a), используя приведенные значения K_d . (1)
b) Расположи гости на основании их связывающей способности с каликсареном **CX4** при $T = 25$ °C, т.е. начиная с самого слабо связывающего гостя. (1)

При комнатной температуре, все приведенные гости связываются с каликсаренами **CX5** и **CX6** примерно в 10 раз слабее, чем с каликсареном **CX4**. Известно, что гости не образуют значительно сильных водородных связей ни с одним из хозяев.

- c) Основываясь на структуре хозяев **CX4-CX6**, приведи две причины, которые объяснили бы данную закономерность. (1)

Исходя из уравнения массового баланса, начальная или т.н. аналитическая концентрация частицы равна сумме концентраций всех присутствующих форм данной частицы. Лаборант изучал связывание **DBO** с каликсареном **CX4**. Он приготовил раствор, в котором начальные концентрации хозяина и гостя были $c_0(H) = 0,500$ mM и $c_0(G) = 1,000$ mM, соответственно.

- d) Рассчитай процент гостя связанного с каликсареном в данном растворе при $T_1 = 25,0$ °C. (3)

Уравнение Вант-Гоффа описывает зависимость константы равновесия от температуры:

$$\ln \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{\Delta_r H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

где K_{a1} и K_{a2} - соответствующие константы ассоциации при температурах T_1 и T_2 , $\Delta_r H$ - энтальпия реакции и $R = 8,314$ Дж К⁻¹ моль⁻¹.

- e) Рассчитай во сколько раз сильнее или слабее каликсарен **CX4** связывается с гостем **DBO** при температуре $T_3 = 40,0$ °C, чем при $T_2 = 60,0$ °C. (2)