

11 класс

Задача 11-1 (20 баллов)

Композиционные материалы – искусственный класс материалов, сочетающих в себе два или более компонента с четкой границей раздела. В композиционном материале выделяют матрицу – непрерывный по объему тела компонент – и дисперсную (армирующую) фазу – распределенный по матрице компонент, придающий материалу требуемые физико-химические и механические свойства.

Металл-матричный композиционный материал был получен добавлением в электролит, содержащий катионы металла A^{2+} , вещества **B** и последующим электрохимическим соосаждением покрытия (вещество **B** захватывалось окклюзионно).

1. Расчетом определите металл **A**, если известно, что при проведении осаждения из электролита, не содержащего **B**, масса инертного катода увеличилась на 37,4 мг, осаждение велось при силе тока 0,5 А/дм² в течении одного часа, выход по току составил 70 %, инертный катод представлял собой предварительно обезжиренную и протравленную пластинку из инертного металла 3 см x 3 см. (1 А = 1 Кл/с) (4 балла)
2. Определите толщину полученного в пункте 1 покрытия, если металл **A** при этом кристаллизовался в гранецентрированную кубическую решетку с параметром решетки равным 0,3615 нм. (5 баллов)

Вещество **B** представляет собой бинарное соединение (содержит элементы **C** и **D**), характеризующееся очень высокой твердостью и химической инертностью.

3. Определите элемент **C**, если для получения кристаллического **C** на его восстановление из бромида массой 10,00 граммов требуется 674,62 см³ водорода (восстановление ведется на вольфрамовой или танталовой проволоке при температуре 1100 °С и давлении 10 атм.) (3 балла)
4. Расчетом определите вещество **B**, если при его взаимодействии **B** химическим количеством 1 моль с 89,6 дм³ фтороводорода (н.у.) образуется только комплексная соль массой 104,841 г. (3 балла)
5. Рассчитайте оптимальное количество (масс. %) армирующего компонента **B** в металл-матричном композите, если наибольшей коррозионной устойчивостью характеризовался образец композита с плотностью 5,26 г/см³ (неаддитивность объема композита составила +5 %, плотность вещества **B** – 2,18 г/см³). (5 баллов)

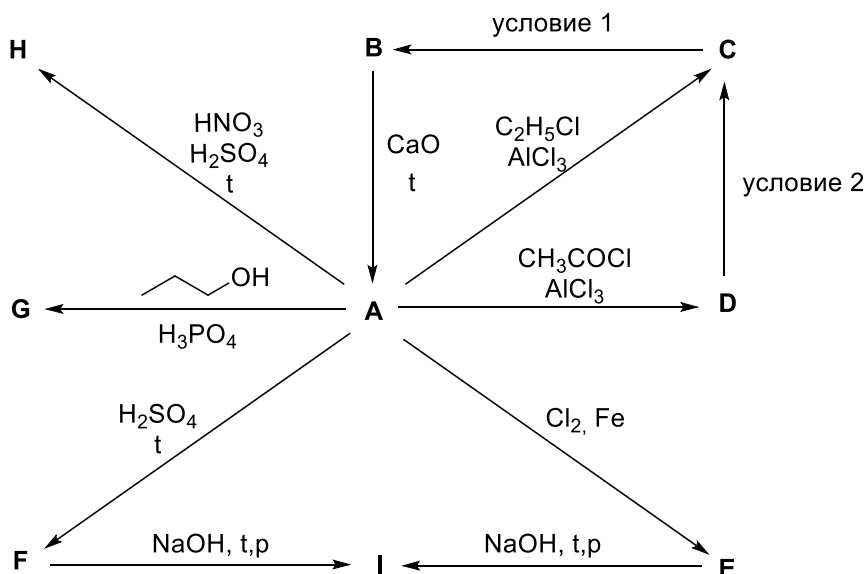
Задача 11-2 (20 баллов)

В 1825 году английский ученый М.Фарадей выделил органическое вещество **A** из конденсата светильного газа. Вскоре, в 1833 году немецкий химик Эйльхард Мичерлих впервые синтетически получил вещество **A**, представляющее из себя бесцветную жидкость со специфическим запахом, нагреванием соединения **B** с оксидом кальция. При полном сжигании 3,9 г соединения **A** образуется 6,72 дм³ углекислого газа.

1. Установите состав соединения **A**. Приведите его структурную формулу. (2 балла)

2. Приведите структурную формулу соединения **B**, если известно, что массовая доля водорода в данном соединении составляет 4,92 %. (2 балла)

Химические свойства соединения **A**, а также его производных можно описать следующей схемой:



3. Назовите тип реакций, характерный для соединения **A**. (2 балла)
4. Дополните цепочку превращений, указав необходимые условия (условие 1 и 2), а также структурные формулы соединений **C-I**. (14 баллов)

Задача 11-3 (20 баллов)

В состав современных материалов, используемых в строительстве, вводятся огнезащитные компоненты, которые призваны предотвратить воспламенение или остановить процесс горения материала. Одним из наиболее широко используемых огнезащитных компонентов является вещество **X**, содержащее в своем составе атомы азота, кислорода, фосфора и водорода. **X** относится к неорганическим веществам, однако имеет полимерное строение.

1. Приведите название вещества **X**, молярную массу мономерного звена и структурную химическую формулу **X**, если это вещество может быть получено в реакции аммиака с концентрированной фосфорной кислотой (реакция не является окислительно-восстановительной), а в основе структуры **X** лежит фрагмент с ионной связью между фосфорсодержащим анионом и азотсодержащим катионом. (4 балла)

В пламени при горении из компонентов воздуха образуются высокореакционные радикальные частицы, в основном $\text{H}\cdot$ и $\text{HO}\cdot$, которые делают процесс горения еще более интенсивным. Огнезащитные вещества при нагревании способны генерировать радикалы, взаимодействующие с $\text{H}\cdot$ и $\text{HO}\cdot$ и снижающие интенсивность горения.

2. Укажите, какая двухатомная радикальная частица может образовываться в пламени при разложении **X**, если атом фосфора в такой частице проявляет крайне нехарактерную низкую степень окисления, а образование химической связи изoeлектронно образованию химической связи в молекуле монооксида

азота. Объясните, за счет чего образующаяся частица является радикалом. Приведите структурную формулу этой частицы. (4 балла)

3. Выберите верный ответ. (2 балла)

Реакции между радикальными частицами протекают практически мгновенно, поскольку:

- а. Разрыв химической связи в молекулах по радикальному механизму всегда более предпочтителен, чем по ионному механизму;
- б. Радикальные реакции при любых внешних условиях характеризуются крайне низкой энергией активации;
- в. При таких реакциях никогда не происходит изменения степени окисления атомов, входящих в состав частиц;
- г. Константа скорости радикальных реакции всегда пренебрежимо мала.

Для придания огнезащитных свойств деревянному покрытию на его поверхность наносят краску, содержащую **X**. В случае воспламенения **X** начинает разлагаться, образуя полимерную кислоту **Y**, вступающую во взаимодействие с целлюлозой. В этом взаимодействии происходит полная дегидратация поверхностных слоев целлюлозы, за счет чего на поверхности деревянного изделия образуется защитный слой, блокирующий внутренний объем деревянного покрытия от воздействия кислорода и высокой температуры и останавливающий тем самым горение.

4. Запишите уравнение термического разложения **X**. Приведите химическую формулу кислоты **Y**, ее название, структурную формулу. Запишите схему реакции образования защитного слоя, блокирующего горение, если на первых стадиях этого процесса образуются эфиры целлюлозы, в которых на один атом фосфора приходится два структурных звена целлюлозы, дальнейшее разложение которых приводит к продукту полной дегидратации целлюлозы. (10 баллов)

Задача 11-4 (20 баллов)

Химия как наука во многом обязана своим появлением простой человеческой жадности – столетия попыток получить золото из менее благородных металлов привели к получению огромного количества информации о реакционной способности веществ, а систематизация этих знаний и выделила из суеверной алхимии науку химию. Такое желание обладать золотом связано с рядом его вполне практических свойств – оно стойко и долговечно, при этом легко поддается ковке, благодаря чему стало основой драгоценностей и денежных единиц. Мифический аспект золота заключался в вере алхимиков в его целебные идеальные свойства.

Эти алхимические идеи реализовались успехами химии – существует группа препаратов от ревматоидного артрита, содержащих в основе связанное с атомами серы одновалентное золото. Таким веществом является полимерное соединение **A**, для получения которого используют рацемат серосодержащего аналога яблочной кислоты – тиол **B**.

1. Предложите структурную формулу несимметричного соединения **B**, зная, что при сжигании его образца массой 11,7 г в атмосфере чистого кислорода образуются только 6,72 дм³ (н.у.) диоксида углерода, 1,68 дм³ (н.у.) диоксида серы и 8,1 г воды. (4 балла)

2. Определите структуру полимера **А**, если в его мономерном звене есть 1 атом золота, 2 катиона натрия и 1 анион **Б**. Учтите типичные координационные числа для $Au(I)$ (2 балла)

Все растворимые соединения золота, в том числе и лекарственные, крайне токсичны. При попадании в кровоток они быстро распространяются по организму и вызывают поражения печени и почек. Отдельно выделяется специфическая реакция кожи на избыток золота в организме – так называемый хризиазис – отчетливая серая или серо-фиолетовая пятнистая окраска участков кожи.

При отравлении золотом, как и многими тяжелыми металлами, могут помочь различные хелатирующие препараты, например, серосодержащие органические соединения. Если в органическое вещество, содержащее несколько функциональных групп с атомами кислорода, ввести взамен серосодержащие функциональные группы, то как раз можно получить такой хелатирующий агент.

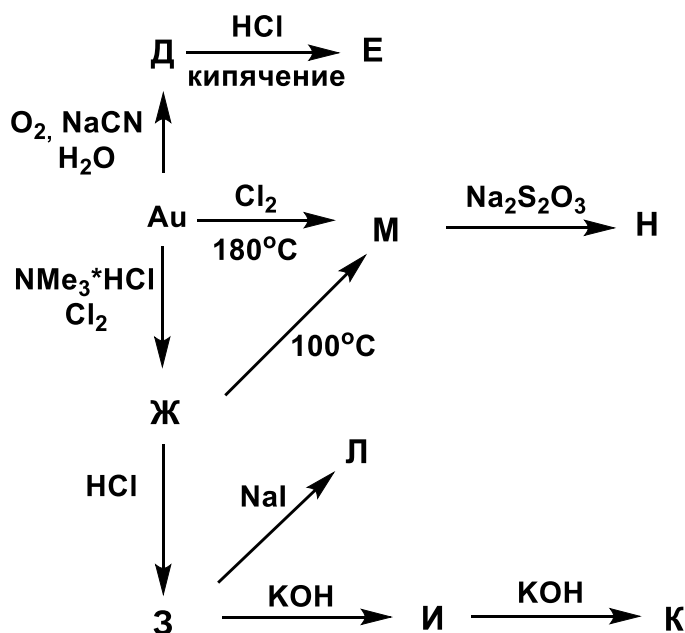
3. При замене в молекуле глицерина двух атомов кислорода атомами серы образуется вещество **В**. Сколько структурных изомеров, в которых атомы серы двухвалентные, а атомы серы и кислорода не связаны друг с другом (без учета пространственных изомеров), будет иметь это вещество? (2 балла)

а) 15; б) 17; в) 20; г) 22; д) 25;

е) 27; ж) 40; з) 31; и) 38; к) 45.

4. Соединение **Г** образуется при замещении двух атомов кислорода винной кислоты на атомы серы с образованием тиольных групп. Укажите абсолютную и относительную конфигурации стереоизомеров этого соединения и представьте их структурные формулы в проекциях Фишера. (3 балла)

Ниже вам представлена схема серии химических превращений, осуществляемых с порошком металлического золота.



5. Расшифруйте и приведите структуры соединений **Д-Н** если известно, что **Ж** – комплексная соль, а превращение **З** в **И** происходит в недостатке щелочи, в то время как превращение **И** в **К** – в избытке. (9 баллов)

Задача 11-5 (20 баллов)

Инозитол относится к витаминоподобным веществам и представляет собой шестиатомный спирт циклогексана (ОН-группы расположены у каждого атома углерода). Очевидно, что молекула инозитола характеризуется высокой симметрией – мысленный поворот вокруг воображаемой линии (оси симметрии) или отражение в плоскости, разделяющей молекулу на две части как в зеркале (в плоскости симметрии), приведет к полному совмещению получающейся структуры с исходной.

Оси симметрии и плоскости симметрии присутствуют и более простых, чем инозитол, молекулах, например, в молекуле аммиака или молекуле воды.

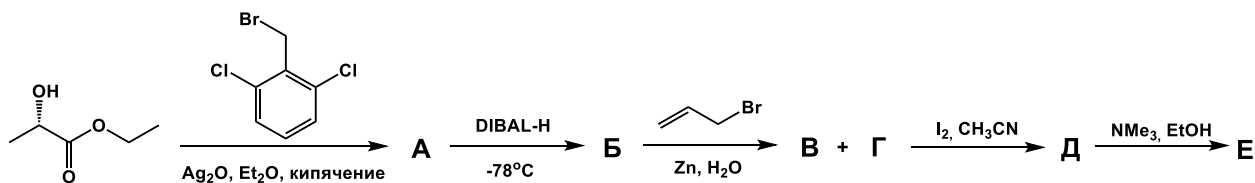
1. Выберите верное утверждение, характеризующее структуру молекулы аммиака (2 балла):
 - а. Ось симметрии в молекуле аммиака проходит через атомы водорода; поворот относительно этой оси на 120° совмещает молекулу с исходной структурой;
 - б. Ось симметрии в молекуле аммиака проходит через два из трех атомов водорода; поворот относительно этой оси на 90° совмещает молекулу с исходной структурой;
 - в. Ось симметрии в молекуле аммиака проходит через атом азота; поворот относительно этой оси на 120° совмещает молекулу с исходной структурой;
 - г. Ось симметрии в молекуле аммиака проходит через атом азота; поворот относительно этой оси на 180° совмещает молекулу с исходной структурой;
 - д. Ось симметрии в молекуле аммиака проходит по связи азот – водород; поворот относительно этой оси на 60° совмещает молекулу с исходной структурой;
 - е. Ось симметрии в молекуле аммиака проходит по связи азот – водород; поворот относительно этой оси на 120° совмещает молекулу с исходной структурой;
2. Молекула воды характеризуется наличием нескольких элементов симметрии. Выберите верные утверждения (2 балла):
 - а. Молекула воды характеризуется наличием только одной оси симметрии, причем она проходит через атом кислорода и совмещает молекулу с исходной структурой при повороте на 180° ;
 - б. Молекула воды характеризуется наличием двух осей симметрии, причем каждая из них проходит через атом кислорода и совмещает молекулу с исходной структурой при повороте на 90° ;
 - в. Молекула воды не характеризуется наличием осей симметрии, совмещающих молекулу с исходной структурой при повороте на любой угол меньше 360° ;

- г. Молекула воды характеризуется наличием только одной плоскости симметрии;
- д. В молекуле воды можно выделить две плоскости симметрии, причем они перпендикулярны друг другу;
- е. В молекуле воды можно выделить три плоскости симметрии, причем угол между плоскостями составляет 60° .
3. Изобразите все возможные стереоизомеры молекулы инозитола (циклогексановый фрагмент изобразите в конформации кресла, OH-группы – в аксиальном или экваториальном положении). Соответствует ли для молекулы инозитола число стереоизомеров теоретически рассчитываемому из числа стереоцентров в молекуле (укажите теоретическое число стереоизомеров)? (5 баллов)
4. Инозитол имеет изомеры, которые могут существовать в виде энантиомеров. Это свойство является следствием того, что в молекулах этих изомеров отсутствуют плоскости симметрии. Нарисуйте изомеры инозитола, проявляющие свойство хиральности (конформация циклогексанового фрагмента – кресло; положение атомов водорода OH-групп при анализе симметрии молекул не учитывайте). Изобразите остальные изомеры инозитола с плоскостями симметрии в их молекулах. (5 баллов)
5. Укажите, для каких стереоизомеров инозитола характерно наличие осей симметрии (положение атомов водорода в OH-группах при анализе симметрии молекул не учитывайте). Ответ подтвердите рисунками осей симметрии в молекулах изомеров с указанием угла поворота оси. (6 баллов)

Задача 11-6 (20 баллов)

Осенний лес – это не только атмосферное место для прогулок, но и основополагающая часть интереснейшего хобби – сбора грибов. Правда, стоит быть аккуратным: помимо полезных представителей грибного царства есть много и просто несъедобных, и вполне ядовитых. Но то, что Мухомор красный (лат. *Amanita muscaria*) ядовит, известно, пожалуй, всем.

Одно из действующих веществ Мухомора красного – алкалоид **Е** – называется мускарин. В основе его биологического действия лежит связывание с холинорецепторами (такие рецепторы называют мускариновыми), схожее с взаимодействием ацетилхолина. Основным отклик организма на такое связывание – падение артериального давления и снижение частоты сердечных сокращений, при несвоевременной медицинской помощи все может закончиться смертельным исходом из-за остановки сердца. Ниже вам представлена схема синтеза мускарина.

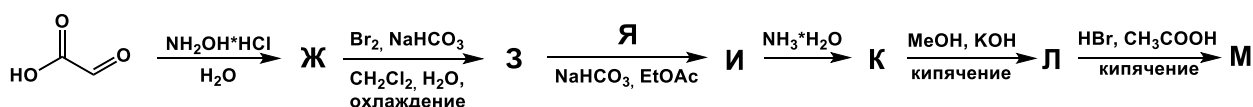


1. Расшифруйте структуры соединений **A-E**. DIBAL-H в условиях низких температур может быть использован как мягкий восстановитель. При осуществлении превращения из соединения **Б** используется реагент, аналогичный по своим свойствам реактиву Гриньяра. Учтите, что пятичленное циклическое

циклическое вещество **Д** образуется с отщеплением защитной дихлорбензильной группы и только из эритро-изомера **В** в смеси диастереомеров **В + Г**. (6 баллов)

2. Определите абсолютную конфигурацию каждого стереоцентра мускарина **Е**. (3 балла)

Мухомор красный также содержит алкалоид **М**. У человека этот алкалоид вызывает искажение восприятия реальности, галлюцинации и когнитивные и двигательные нарушения, а в больших количествах – седацию и кому. Эти эффекты обусловлены сходством с молекулой γ -аминомасляной кислоты, благодаря чему **М** связывается с ГАМК-рецепторами. Соединение **М**, можно синтезировать в несколько стадий из глиоксиловой кислоты. Бромирование (образуется дибромпроизводное, реакция сопровождается декарбоксилированием) соединения **Ж** дает продукт **З** (массовая доля брома 78.81%), который под действием **Я** путем реакции [3+2]-циклоприсоединения (сопровождается удалением атома брома) образует гетероциклическое соединение **И** (массовая доля брома 43.36%) с двумя гетероатомами. Вещество **И** обрабатывают раствором аммиака, затем кипятят в метанольном растворе щелочи, после чего кипячением в бромоводороде в присутствии уксусной кислоты получают продукт **М**.



3. Реагент **Я** из схемы можно получить нуклеофильным замещением спиртовой группы соединения **Ю** под действием трихлорида фосфора. Вещество **Ю** имеет относительную плотность паров по воздуху 1,93, а при сжигании его образца массой 11,2 г в атмосфере кислорода образуется 13,44 дм³ (н.у.) диоксида углерода и 7,2 г воды. Установите реагент **Я**. (3 балла)
4. Расшифруйте и приведите структуры соединений **Ж-М**. (6 баллов)
5. Приведите название гетероцикла в соединении **И** (2 балла):

А) фуран; Б) оксазол; В) диазол; Г) изоксазол; Д) пиразол.