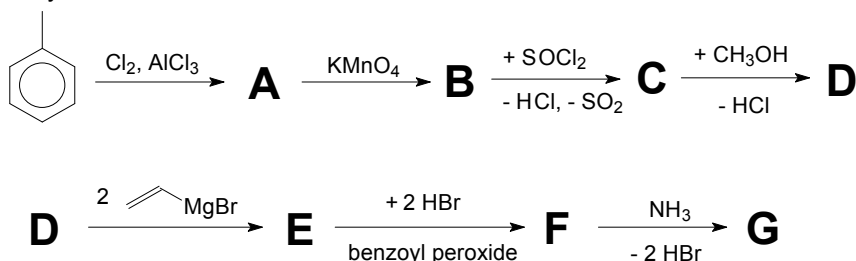


**Задачи заключительного тура олимпиады по химии
2012/2013 уч.г.**

11 класс

1. Какой элемент образует сам с собой и со своими соседями справа и слева в периодической системе химических элементов вещества, в которых этот элемент находится в 10 разных степенях окисления? Напишите структурные формулы и названия соответствующих веществ. Вещества могут состоять из атомов всех трех элементов. (9)

2. Галоперидол – известное средство для лечения психических расстройств. Его также используют для детоксификации наркотиков. Одно из исходных веществ для синтеза галоперидола получают по следующей схеме:



Для решения данной схемы даны следующие подсказки:

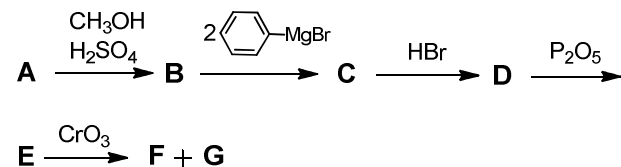
- данные $^1\text{H-NMR}$ для вещества **A**: s(3H) $\delta = 2.35$ ppm, d(2H) 6.95 ppm, d(2H) 7.2 ppm
- брутто-формула **B** $\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO}_2$
- элементный состав **D**: $M = 170,5$; 56,3% C, 4,11% H, 20,8% Cl, остальное O
- реакция **D - E**: реакция Гриньяра с 2 моль винилмагнийбромидом
- реакция **E - F**: присоединение 2 моль HBr против правила Марковникова
- брутто-формула **F**: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Br}_2\text{ClO}$
- реакция **F - G**: циклизация с NH_3 , образуется производное пиперидина

- Нарисуйте структурные формулы **A - G**.
- Почему в реакции **E - F** используют бензоил пероксид?
- Нарисуйте структурную формулу продукта, который бы образовался в реакции **E - F** без использования бензоил пероксида.
- Какими свойствами должен обладать растворитель в реакции **D - E**? (8)

3. В 1920-х годах под руководством Томаса Миджли для повышения октанового числа бензина было введено в использование вещество **A** ($M = 323,4$ г/моль, содержит 64,1% элемента **X**, 29,7% элемента **Y** и 6,2% элемента **Z**). Вследствие ядовитости **A** были зарегистрированы многочисленные случаи заболеваний и смерти рабочих, имевших дело с этим веществом, но опасность **A** пытались скрыть. Однако поскольку использование **A** привело к загрязнению планеты нейротоксичным элементом **X**, а также к отравлению каталитических конвертеров автомобилей, с конца 20-го века использование **A** запрещено. Для промышленного производства **A** используется вещество **B**, состоящее из трех элементов (37,2% **Y** и 7,8% **Z**), и сплав металла **X** с натрием, в качестве побочных продуктов образуются соль натрия и металл **X**. В лаборатории вещество **A** можно получить при реакции **B** с магнием и **X** в диэтиловом эфире. Под воздействием высокой температуры вещество **A** разлагается. На первом этапе разложения образуются радикалы **C** и **D**. В ходе последующих реакций **C** разлагается (в несколько этапов), образуя металл **X**. Считается, что образующийся при окислении металла оксид **E** вызывает антидетонирующий эффект, реагируя с некоторыми участвующими в горении радикалами. **E** реагирует с радикалом **F** (3,1% **Z**), образуя соединение **G** и радикал **H** (5,9% **Z**). При реакции соединения **H** с оксидом **E** образуется соединение **I**, которое в свою очередь, реагируя с радикалом **H**, образует **G** и вода). При восстановлении **G** снова образуется соединение **E**.

- Напишите символы элементов **X**, **Y** и **Z** и формулы веществ **A - I**.
- Напишите уравнения следующих реакций: i) $\text{NaX} + \text{B} \rightarrow \text{A} + \text{X} + \dots$; ii) $\text{B} + \text{X} + \text{Mg} \rightarrow \text{A} + \dots$; iii) $\text{A} \rightarrow \text{C} + \text{D}$; iv) $\text{E} + \text{F} \rightarrow \text{G} + \text{H}$; v) $\text{H} + \text{E} \rightarrow \text{I}$; vi) $\text{I} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{G}$
- Две молекулы **D** могут образовать в ходе двух различных реакций стабильные продукты. Напишите уравнения этих возможных реакций.
- Второе важное открытие Томаса Миджли, которое состояло в введении в использование новых соединений в холодильных установках, также вызвало значительные экологические проблемы в атмосфере. О каких веществах идет речь? (10)

4. В природе карбоновые кислоты с четным и нечетным числом атомов углерода распределены неравномерно. Например, каприловую кислоту можно получить из кокосового масла, однако кислота, содержащая на один атом углерода меньше, так часто в природе не встречается. Для ее синтеза можно использовать метод деградации алифатических кислот по Барбье – Виланду, который показан на схеме. Линейная кислота **F** содержит 24,6% O. Под действием CrO_3 происходит окислительное расщепление кратной связи (как в соединении **F**, так и в **G** степень окисления углерода растет максимально, в соединении **G** содержится 8,8% O).



- а) Найдите структуру соединения **F**.
 б) i) Нарисуйте структурные формулы соединений **A-G** и ii) напишите систематические названия соединений **A, D, F** и **G**. (12)

5. Одни из важнейших соединений в органической химии – это реагенты Гриньяра, общая формула которых имеет вид R-Mg-X (действительная структура сложнее). Название происходит от имени их первооткрывателя. Виктор Гриньяр (1871 – 1935) был французским химиком, получившим в 1912 году за открытие магнийорганических соединений Нобелевскую премию. При производстве реагентов Гриньяра надо быть очень осторожным, так как реагент сам по себе является сильным основанием, из-за чего его производят непосредственно перед использованием, часто последующую реакцию проводят в той же колбе, где его и синтезировали.

- а) i) Напишите уравнение получения $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$. ii) Необходимо ли проводить реакцию в инертной среде? Объясните.
 б) Реагенты Гриньяра хорошо реагируют с карбонильными атомами углерода. Напишите механизм реакции присоединения $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}$ к карбонильному атому углерода ацетона.
 в) Что надо добавить к реакционной смеси, чтобы получить стабильный продукт? Что случится, если последний шаг провести сразу после образования реагента Гриньяра? (Напишите уравнение реакции)
 г) Какой продукт образуется, если добавить данный реагент Гриньяра к сухому льду? (10)

6. а) Образовавшиеся при горении 0,247 г чистого алкана газы провели через 100 мл 5%-го раствора $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Образовавшийся белый осадок отфильтровали и высушили, его масса оказалась 3,356 г. Определите алкан.

б) Объем CO_2 , образовавшегося при горении эквимольной смеси трех алкенов, число атомов углерода в которых отличается на один, в три раза больше, чем объем первоначальной смеси. i) Из каких алкенов состояла смесь? ii) Найдите процентный состав (по массе) смеси. (11)