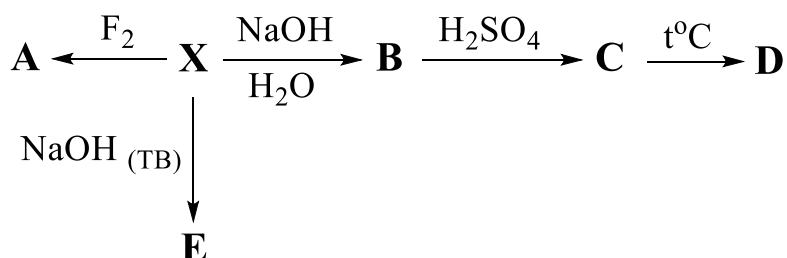


ПРОЕКТНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

11 класс

Задача №1. “Золото под ногами”

Элемент **X** настолько распространён на Земле, что буквально лежит практически на любом морском берегу. Несмотря на это, его соединения активно применяются в атомной энергетике, микроэлектронике и даже в тонком органическом синтезе. Без **X** прогресс человечества станет попросту невозможен, а некоторые утверждают, что на основе этого элемента на других планетах возможно зарождение жизни. Что же за чудесный элемент рассыпан у нас под ногами? Ниже представлена схема, иллюстрирующая химические свойства **X**.



Вопросы:

1. Расшифруйте все неизвестные вещества **X**, **A-E**. Дополнительно известно, что массовая доля **X** в **E** составляет 15.22%, а фтора в **A** 73.08%.
2. Напишите уравнения всех реакций (всего 5 уравнений).
3. Какое из представленных соединений **X** встречается под ногами на морском берегу? Где ещё применяется **X** и его производные?
4. В честь элемента **X** был назван крупнейший в мире центр современных инноваций и технологий в США. Как он называется?

Задача №2. “Кислоты и не только”

Известные органические вещества **A** и **B** проявляют кислотные свойства, но каждое по-своему. Как **A**, так и **B** реагируют с металлическим натрием с выделением водорода (*реакции 1 и 2*), причём из 1 г **B** получается 186.67 мл H_2 (н.у). А вот в реакцию с гидроксидом натрия вступает только вещество **A** (*реакция 3*).

Несмотря на присутствие **A** во многих растениях, употребляемых человеком в пищу, в больших количествах это вещество опасно для человека. В виде солей кальция **A** оседает в почках и мочевом пузыре, образуя камни, приводящие к тяжёлым последствиям.

Интересно, что **A** можно получить как используя химические реагенты, например, действием CrO_3 в H_2SO_4 на вещество **B** (*реакция 4*), так и с помощью процессов брожения из всем известной глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Такое брожение используют грибы вида *Penicillium*, разлагая глюкозу в присутствии кислорода (*реакция 5*).

Вопросы:

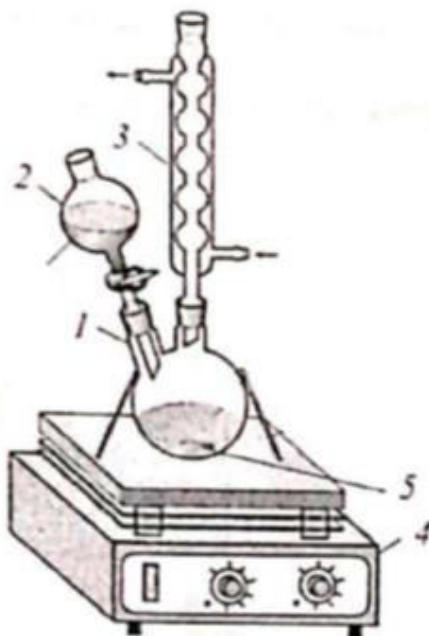
1. Определите неизвестные вещества **A** и **B**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения *реакций 1-5*.

3. Какое тривиальное название имеет вещество **A**? Как называется соответствующий вид брожения (*реакция 5*), в котором образуется **A**?
4. Нарисуйте все устойчивые изомеры вещества **B**.

Задача №3. “Органо-неорганический синтез”

Вещество **X** примечательно не только красивым сине-зелёным цветом, но и активно используется в качестве катализатора в органическом синтезе.

Для получения **X** в колбу 5 вносят 2 г оксида **P** ($\omega(\text{O}) = 43.99\%$), 5 мл дистиллированной воды, 3,5 мл концентрированной H_2SO_4 и 10 мл этилового спирта. Смесь нагревают до слабого кипения и образования синей окраски (*реакция 1*), при этом помимо запаха этанола из реакции начинает чувствоваться запах прелых яблок. Далее по каплям добавляют ацетилацетон ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) и продолжают перемешивание (*реакция 2*). По завершению реакции ее нейтрализуют карбонатом натрия и оставляют остывать до выпадения бирюзовых кристаллов **X** ($\omega(\text{C}) = 45.29\%$). Продукт фильтруют и сушат в эксикаторе.



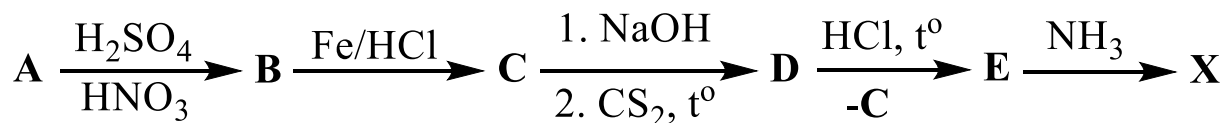
Вопросы:

1. Назовите все детали (1-5) установки для синтеза.
2. Определите неизвестные вещества **P** и **X**. Ответ подтвердите расчётами. Напишите уравнения *реакций 1 и 2*.
3. Изобразите структурную формулу **X**. Как называется это вещество?
4. Какие роли играет этиловый спирт в данной реакции?

Задача №4

Сложно поверить, но призвание дегустатора может быть продиктовано генетикой. Белое кристаллическое вещество **X** около 70% людей считают горьким, а кто-то вовсе не чувствует вкуса. Способность ощущать вкус связывают с отсутствием одного из рецепторных белков, экспрессия которого определяется одним геном.

Забавный факт, что это вещество также используют для выращивания прозрачных рыбок под названием Данио-Рерио, потому что **X** ингибирует синтез меланина. Получить **X** можно по следующей схеме:



Дополнительно известно, что идея о цикличности соединения **A** пришла Фридриху Кекуле во сне, когда воображаемая змея укусила себя за хвост, массовые доли серы и азота в веществе **D** равны 14,05% и 12,27% соответственно, а массовая доля углерода в веществе **X** – 55,24%.

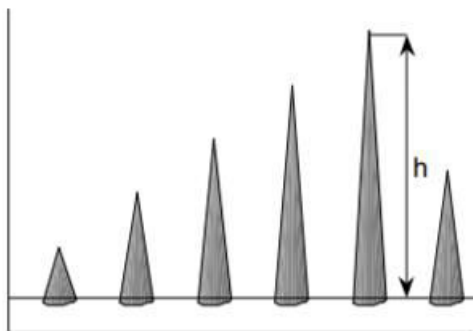
1. Установите строение веществ **A-E**, **X** и приведите их структурные формы
2. Приведите название смеси, которая используется в *1 реакции*, и механизм генерирования частицы, атакующей **A**.
3. Приведите название вещества **X**.

Для того, чтобы обесцветить Данио-Рерио, необходимо приготовить раствор вещества **X** в морской воде. Было получено 50 мл 0,5% раствора вещества **X**, который в ходе эксперимента было необходимо разбавить морской водой до 0,005% раствора. Плотность растворов равна 1 г/мл.

4. Рассчитайте массу вещества **A** для получения необходимого количества вещества **X**, а также объем морской воды, необходимый для разбавления.

Задача №5

С помощью модификации методов планарной хроматографии можно производить количественный анализ. Наиболее широкое распространение получил экспресс-метод пиковой осадочной хроматографии на бумаге. Для получения осадочной хроматограммы хроматографическую бумагу пропитывают раствором осадителя, взятом в таком количестве, чтобы в месте впитывания в бумагу пробы анализируемого раствора определяемые ионы осаждались не полностью и при развитии хроматограммы переносились на новые участки бумаги, пропитанной осадителем, и высушивают на воздухе. На подготовленную бумагу наносят каплю анализируемого раствора. По мере его впитывания образуется первичная хроматограмма – пятно пробы. Далее начинают развивать хроматограмму, поставив бумагу в стакан с растворителем. В результате из пятен при промывании подвижным растворителем формируются зоны осадков в виде правильных пиков. При этом отмечается линейная зависимость высоты пиков от концентрации определяемого иона. Это дает основание проводить количественное определение различных веществ. Ниже приведен вид хроматограммы, имеющей изначально 6 пятен анализируемых растворов различной концентрации.



Вопросы:

1. Имеются данные пиковой осадочной хроматографии на бумаге для четырех стандартных растворов солей никеля:

| | | | | |
|----------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Концентрация соли (моль/л) | $2,5 \cdot 10^{-3}$ | $5,0 \cdot 10^{-3}$ | $7,5 \cdot 10^{-3}$ | $1,0 \cdot 10^{-2}$ |
| Высота пика (см) | 2,8 | 5,2 | 7,5 | 9,9 |

Найдите, какая концентрация ионов никеля была в анализируемом растворе, если известно, что при проведении пиковой осадочной хроматографии данного раствора, при тех же условиях, высота пика составила 6,3 см.

2. Для приготовления 20 мл анализируемого раствора использовалась навеска 34,5 мг гептагидрата некоторой соли никеля. Напишите формулу соли, используя концентрацию, полученную в прошлом пункте.

В качестве осадителя в данном случае используется диметилглиоксим, образующий с солями никеля нерастворимый комплекс. Однако, если в исходном растворе присутствуют мешающие катионы, также образующие осадки с этим лигандом, количественный анализ становится невозможным. В таком случае часто используют другой метод, также основанный на низкой растворимости веществ – осадительное титрование.

3. Для анализа нашей лаборатории передали порошок – смесь безводных хлорида никеля(II) и железа(II) массой 0,320 г. На титрование полученного раствора было израсходовано 25,00 мл 0,1000 М раствора Na_2S . Рассчитайте массовые доли солей в данной смеси.
4. Если всё же возникает потребность в разделении солей никеля(II) и железа(II), то это можно сделать химически, например, путём добавления аммиака. Приведите уравнения соответствующих реакций.

Задача №6. “Пятый элемент”

X — один из немногих элементов, из которого могут быть построены молекулы неограниченного размера путем ковалентного связывания с самим собой. Однако, в отличие от углеродных цепей, молекулы **X** склонны к образованию кластеров — соединений, которые гораздо больше обычных молекул, но всё ещё меньше наночастиц. Они вызывают большой интерес как для теоретической, так как нарушают традиционные представления о ковалентных связях, так и для прикладной химии. Например, одно из самых перспективных направлений называют БНЗТ. Препараты БНЗТ могут захватывать опухолевые клетки и уничтожать их при облучении нейтронами. Такие препараты можно получить по следующему пути: вещество **A** кипятят с аддуктом **B** (*реакция 1*), а затем полученную натриевую соль **C** обрабатывают раствором пираньи (смесь серной кислоты и пероксида водорода) (*реакция 2*). Следующей стадией будет взаимодействие **D** и **A** (*реакция 3*), где **D** — продукт из предыдущей реакции. В результате, полученная соль **E** примечательна интересным строением аниона, где атомы **X** выстроены в икосаэдр (см.рис).



1. Назовите элемент **X**, если известно, что при облучении получают атомы гелия и лития. Расшифруйте аббревиатуру БНЗТ.
2. О каких веществах идёт речь? Расшифруйте вещества **A-E**. Известно, что:
 - Массовая доля **X** в **B** составляет 7,61 %, в **D** – 88,45 %, а в **C** – 66,43 %. Качественный состав **C** и **D** отличается лишь на один элемент. (При расчётах округляйте до третьего знака после запятой);
 - Вещество **A** — широко используемый в органической химии восстановитель, содержащий **X**;
 - Помимо **C** в продуктах реакции есть диэтиловый эфир ($C_4H_{10}O$), водород и соль, содержащая фтор.

E реагирует с сероводородом, изменяя свою массу на 17,04 %. Именно такое меркапто-производное **E** чаще всего используется для БНЗТ. В организме оно способно вступать в различные реакции, такие как димеризация (*реакция 4*), связывание с металлами (*реакция 5*), окисление тиольной группы (*реакция 6*). Однако недостатки **E** заставляют задумываться о других путях внедрения **X** в клетку.

3. Почему для лучшего эффекта используют меркапто-производное, а не сам **E**? Нарисуйте структуру меркапто-производного, его димера и окисленной формы, если кластерная структура везде сохраняется.

Крайне интересным оказывается то, что **X** может связываться с соседним элементом по периоду, таким образом, что этот элемент «встраивается» в кластерную структуру, так что вместо двухзарядных анионных кластеров получают нейтральные. Например, **D** может прореагировать с газом **F**, с массовой долей водорода 7,7 %, образуя орто-**G** (*реакция 7*). Невероятно, но при сильном нагревании **G** изомеризуется по схеме: орто-**G** в мета-**G** (*реакция 8*), а затем мета-**G** в пара-**G** (*реакция 9*).

4. Нарисуйте структуру орто-**G**, мета-**G** и пара-**G**, если приставка к **G** определяется взаимным расположением элемента-соседа, а сам **G** изоструктурен аниону соли **E**? Как называют кластеры, к которым относится **G**?