

Tallinna XX koolinoorte keemiaolümpiaadi koolivoor

2019 / 2020 õ. a 9. detsembril 2019 kell 12.00 – 15.00

Перед началом работы на титульном листе чистовика заполните таблицу по образцу:

11. klass		I	II	III	IV	Σ
Õpilase nimi						
Õpetaja nimi						
KOOL						

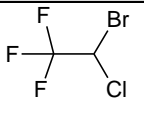
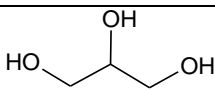
Можно пользоваться таблицей периодической системы химических элементов, таблицей растворимости солей и калькулятором.


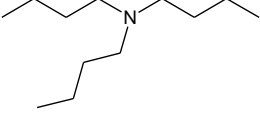
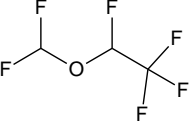
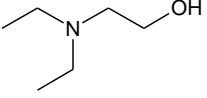
1. (10)

Многие соединения, используемые в медицине, являются органическими веществами, в том числе замещенные алканы.

В следующей таблице изображены структурные формулы некоторых таких веществ. Вещества **A** (хлороформ) и **B** впервые приняли в практику как наркотические средства в середине 19. века, сегодня используют вместо них вещества **E** (десфлуран) и **F** (халотан). Вещества **C** и **D** имеют антисептическое (дезинфицирующее) воздействие. Вещества **G** используют в составах мазей для понижения давления глаз и в слабительных веществах. Вещества **H – J** используют в синтезах, вещества **H** для приготовления нескольких лекарств, вещества **I** для синтеза PFTBA, основного компонента *фторированного* кровезаменителя (синтетической крови) *Fluosol*, вещества **J** для синтеза болеутоляющего средства *prokaiin* (новокаина).

1. Напишите систематические названия веществ **A - J**. (5)

Вещество	Структурная формула	Вещество	Структурная формула
A	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	F	
B	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	G	
C	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	H	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$

D		I	
E		J	

2. Вещества **A - J** содержат функциональные группы разных классов веществ. Напишите букву или буквы соответствующих веществ. (1)

2.1. содержат функциональную группу аминов

2.2. содержат функциональную группу эфиров

3. В таблице названия четырех замещенных алканов с лечебными свойствами. Изобразите вещества **K-N** графически. (4)

Вещество	Систематическое название	Использование
K	1,1,1-трихлоро-2-метилпропан-2-ол	хлорбутанол противовоспалительное, антимикробное и болеутоляющее действие
L	2-амино-2-(гидроксиметил)пропан-1,3-диол	трис- (ТНАМ) лечение метаболического ацидоза
M	5-метил-2-(пропан-2-ил) циклогексан-1-ол [2-изопропил-5-метилциклогексан-1-ол]	ментол поверхностное обезболивание и антимикробное воздействие
N	2-хлоро-2-(дифторометокси)- -1,1,1-трифтороэтан [(1-хлоро-2,2,2-трифтороэтил) дифторометиловый эфир]	изофлуран наркотическое средство

2. (10)

Вещество **A** жидкость ($\rho = 1,042 \text{ г/см}^3$) с ароматом, напоминающим аромат горького миндаля. **A** используют как исходное вещество для многих синтезов, а также в парфюмерной промышленности. Вещество **A** является одним из продуктов гидролиза амигдалина. *Амигдалин встречается во фруктах косточковых растений.*

При взаимодействии 10 мл вещества **A** с оксидом серебра (I) на стенках колбы образовался осадок серебра массой 21,23 г (реакция I).

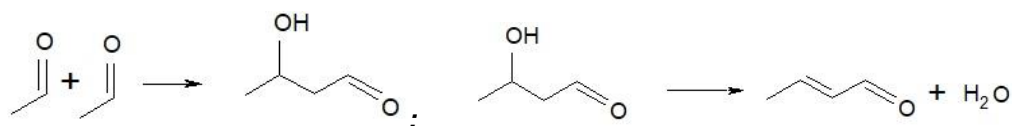
Синтетически получают вещество **A** при гидролизе *бензальхлорида* (дихлорометилбензола) (реакция II) и при неполном окисления толуола (реакция III).

В присутствии кислорода воздуха и катализаторов из вещества **A** образуется вещество **B** (реакция IV).

Вещества, входящие в тот - же класс веществ, как и вещество **A**, легко реагируют со спиртами в присутствии кислотного катализатора образуя полуацетали (реакция V) и ацетали (реакция VI).

Характерной реакции вещества **A** является реакция альдольной конденсации, в которой молекулы альдегидов могут соединиться под влиянием растворов разбавленного основания или разбавленной кислоты. При дегидратации продукта альдольной конденсации образуется ненасыщенный альдегид.

Пример:



Реакцию альдольной конденсации между веществами **A** и **C** (реакция VII) используют при получения коричневого альдегида $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ (реакция VIII).

1. Напишите уравнение реакции I и определите расчетами вещество **A**. (2)

2. Напишите уравнения для реакций II и III. (1,5)

3. Напишите уравнение реакции IV и определите степени окисления атома углерода в функциональных группах вещества **A** и **B**. Как называется этот процесс? (1,5)

4. Отметьте частичные заряды в функциональных группах молекул вещества **A** и метанола (электрофильные и нуклеофильные центры) (1) и напишите уравнения реакций образования i) полуацетала (реакция V) (1) и ii) ацетала (реакция VI) (1) при реакции между веществом **A** и метанолом (*нуклеофил соединяется с электрофилом!*).

5. Рассматривайте молекулярную формулу коричневого альдегида и определите исходное вещество **C (0,5)**. Напишите уравнения реакций **iii**) альдольной конденсации (реакция **VII**) **(0,5)** и **iii**) образования коричневого альдегида (реакция **VIII**) **(1)**.

3. (10)

Для аренов характерна реакция электрофильного замещения. Важными промежуточными продуктами при приготовлении многих химических продуктов являются ароматические нитросоединения. *Нитрующая смесь* для реакции нитрования состоит из концентрированной азотной и серной кислот.

В *нитрующей смеси* происходит реакция: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

Если при синтезе используются вещества, замещенные бензола, то необходимо следить за смещением электронной плотности в бензольном кольце, которое направляет последующий заместитель в определенное положение по отношению к предыдущему заместителю. Например, алкильная группа направляет в положение: 2,4 (орто-, пара-), а нитро- и карбоксильная группа в положение 3 (мета-).

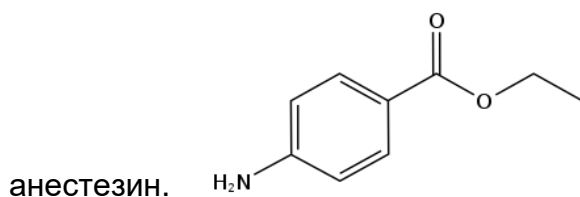
1. Составьте схемы реакций получения:

i) *p*-нитробензойной кислоты **(1)** и ii) *m*-нитробензойной кислоты **(1)** исходя из толуола.

2. Назовите частицу, которое атакует ароматическое ядро. **(1)**

3. В чем состоит роль серной кислоты в *нитрующей смеси*? **(2)**

4 Уже с 1902. года в медицине используют для местной анестезии препарат



i) Проанализируйте структурную формулу анестезина, найдите функциональные группы и составьте 4-ех этапную схему для синтеза анестезина исходя из толуола полученного при переработке нефти. **(2)**

ii) Напишите систематическое название продукта каждого этапа. **(2)**

iii) Назовите химический процесс, происходящий на каждом этапе. **(1)**

4. (10)

При смешивании друг с другом 100,0 мл растворов сильной кислоты (HCl), слабой кислоты (CH₃COOH, $K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$), сильного основания (NaOH) и слабого основания (NH₃ · H₂O, $K_b = 1,75 \cdot 10^{-5}$) получаются растворы с различным значением pH.

	Раствор HCl c = 0,1000 M	Раствор NaOH c = 0,1000 M	Раствор CH ₃ COOH c = 0,2000 M	Раствор NH ₃ ·H ₂ O c = 0,2000 M
Раствор HCl c = 0,1000 M	-	A	B	C
Раствор NaOH c = 0,1000 M	A	-	D	E
Раствор CH ₃ COOH c = 0,2000 M	B	D	-	F
Раствор NH ₃ · H ₂ O c = 0,2000 M	C	E	F	-

В случае буферного раствора, значение pH раствора рассчитывается по уравнению *Henderson-Hasselbalch*:

$$pH = pK_a + \log \frac{A^-}{HA} ; \quad pOH = pK_b + \log \frac{BH^+}{B} ; \quad pH + pOH = 14,00$$

1. Напишите уравнения реакций между данными растворами. **(2)**
2. Напротив букв **A - F** в таблице напишите химические формулы веществ, которые находятся в растворах после смешивания исходных веществ, а также укажите, о каких типах соединений идёт речь: смесь кислот или смесь оснований, буферный раствор или раствор соли. **(3)**
3. Рассчитайте pH буферного раствора (слабое основание/соль слабого основания). **(2)**
4. Рассчитайте pH буферного раствора (слабая кислота/соль слабой кислоты). **(2)**
5. Напишите уравнения гидролиза соли слабой кислоты и слабого основания. **(1)**