

ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ ПО ХИМИИ
МУНИЦИПАЛЬНЫЙ ЭТАП
2024-2025 УЧЕБНЫЙ ГОД
11 КЛАСС

Максимальное время выполнения задания: 240 мин

Максимально возможное количество баллов: 130

Задача 1. “Основано на реальных событиях”

Химик Алёша решил заняться спортом и, чтобы улучшить свои силовые показатели, купить спортивную добавку креатин (рисунок 1). Дабы не переплачивать, Алёша выбрал креатин в среднем ценовом сегменте, однако продавец посоветовал ему добавку подороже, аргументируя это тем, что дорогой креатин производится из более качественного сырья. Алёша заинтересовался, из чего именно производится креатин, и наткнулся в одном старом учебнике на следующий путь синтеза.

Оксид кальция спекают с углеродом при температуре 2000 °С (реакция 1), в результате чего образуется органическое соединение **A**. Гидролиз **A** приводит к соединению **B** (реакция 2), которое затем обрабатывают водой в присутствии солей Hg^{2+} (реакция 3), и выделяют вещество **C**. При окислении **C** дихроматом калия в присутствии H_2SO_4 образуется соединение **D** (реакция 4), обработка которого хлором в присутствии красного фосфора приводит к монохлоруксусной кислоте (написание уравнения реакции в задании не требуется). Реакция последней с двумя молями $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ приводит к производному глицина саркозину (**E**) (реакция 5), который далее нуклеофильно присоединяют к цианамиду $\text{H}_2\text{N-C}\equiv\text{N}$, в результате чего образуется искомым креатин (написание уравнения реакции в задании не требуется).

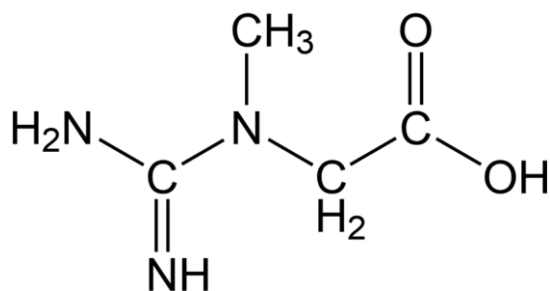


Рисунок 1 – Структурная формула креатина

1) Установите строение соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и напишите уравнения реакций 1-5.

2) При соблюдении рекомендуемой дозировки креатин является достаточно безопасной добавкой. В норме он содержится во многих тканях организма человека (главным образом, в нервной и мышечной) в виде креатинфосфата, где последний выступает в качестве макроэргического соединения и позволяет быстро восполнить запасы АТФ даже в анаэробных условиях. В свободном виде креатин существует в равновесии со своим циклическим амидом креатинином, в образовании которого принимает участие свободная концевая NH_2 -группа креатина. Установите строение молекулы креатинина и напишите уравнение реакции его образования из креатина.

3) В водных растворах креатин, как и многие другие азотсодержащие карбоновые кислоты, может существовать в цвиттер-ионной форме. Напишите уравнение реакции образования цвиттер-иона креатина; подвергните протонированию атом азота, находящийся на рисунке 1 в состоянии sp^2 -гибридизации.

(23 балла)

Задача 2. “Неизвестный амин”

Газообразное при комнатной температуре органическое соединение **T** – это третичный амин, образующийся в организме человека при распаде холина и карнитина. Относительная плотность **T** по угарному газу равна 2,11. При сгорании 11,26 л (измерено при температуре 25 °С и давлении 110 кПа) **T** образуется 33,6 л CO₂ (при н.у.), 40,5 г H₂O, а также 5,65 л (измерено при температуре 40 °С и давлении 115 кПа) бесцветного газа без вкуса и запаха, название которого переводится с древнегреческого как “безжизненный”.

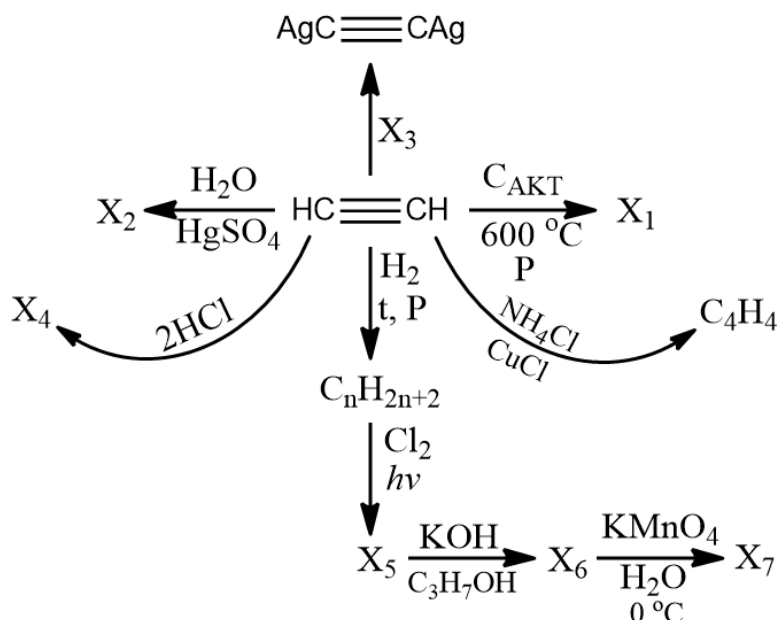
- 1) Установите структурную формулу соединения **T**, ответ подтвердите расчётами.
- 2) Напишите уравнение реакции **T** с HBr.

(10 баллов)

Задача 3. “Превращения углеводородного газа”

В 1836 году Эдмунд Дэви впервые получил ацетилен, пропустив водяной пар над раскаленным древесным углем. Он назвал полученное вещество “углеводородным газом”, а спустя 23 года (в 1862 году) Марселен Бертло уже намеренно синтезировал ацетилен по реакции взаимодействия карбида кальция с водой и дал ему современное и знакомое всем химикам название.

Ацетилен является весьма реакционноспособным соединением и может использоваться в качестве исходного вещества для синтеза различных алканов, бензола, полимеров, многоатомных спиртов (X₇) и других органических соединений.

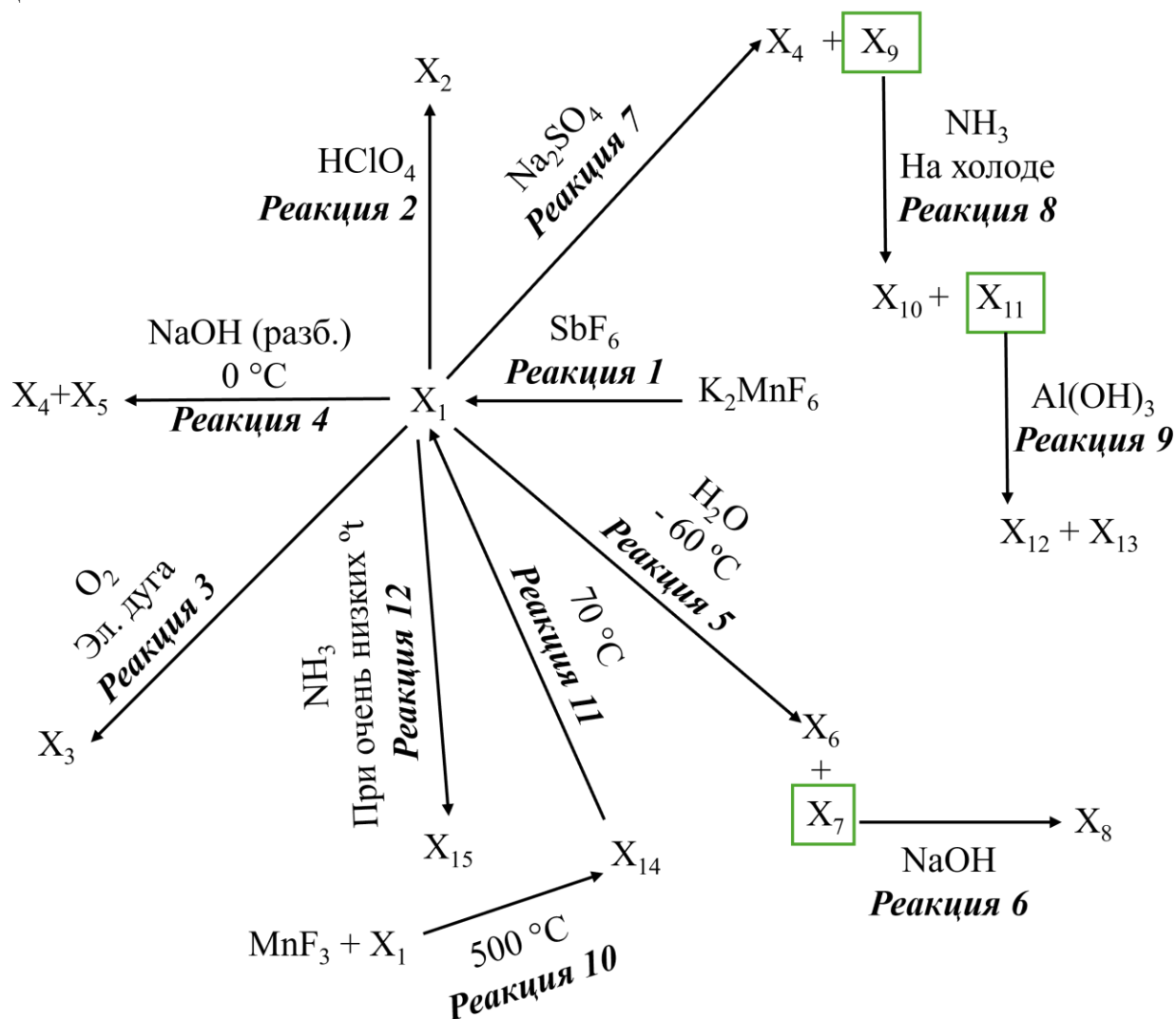


- 1) Установите строение всех неизвестных веществ X₁₋₇.
- 2) Напишите уравнения всех девяти реакций, используя структурные формулы.
- 3) Установите строение соединения C₄H₄.

(20 баллов)

Задача 4. “φθόριος”

Напишите уравнения химических реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:

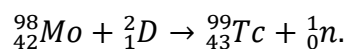


Известно, что X_1 простое вещество, массовая доля фтора в X_2 составляет 16,04 %, X_4 – средняя соль, вещества X_3 и X_5 состоят из одних и тех же элементов, но имеют разные количественные составы, формальная степень окисления кислорода в X_6 равна 0, X_7 – бинарное соединение, X_8 – оксид, массовая доля фтора в X_9 равна 37,23%, X_{10} – сульфуриламид, X_{12} – аналог криолита, X_{15} – фторсодержащее бинарное соединение, бесцветный ядовитый тяжелый газ.

(27 баллов)

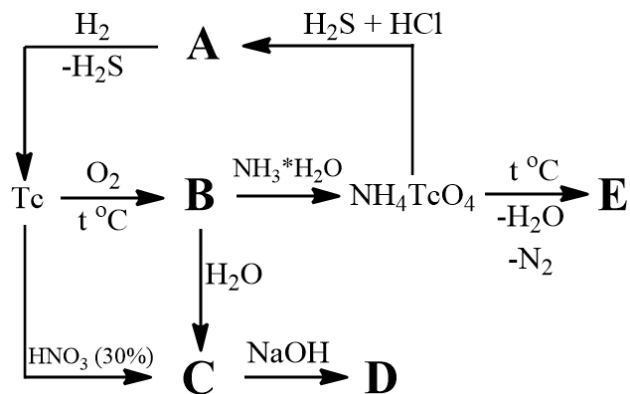
Задача 5. “43-ий элемент”

В 1871 году Д.И. Менделеев на основании Периодического закона предсказал существование на тот момент неизвестного аналога марганца – “экамарганца”. Лишь спустя 65 лет, в 1936 году, после множества неудачных попыток “открыть” 43-ий элемент, итальянскими исследователями Карлом Перрьером и Эмилио Сегре при бомбардировке ядер молибдена-98 дейтронами был получен технеций (от греч. τεχνητός – искусственный):



Хотя технеций и находится в одной подгруппе с марганцем, по химической активности он ему существенно уступает. Технеций не реагирует с водой, кислотами-неокислителями, щелочами.

Некоторые химические свойства технеция и его соединений приведены на схеме:



A – $\omega(\text{Tc}) = 46,92\%$; **B** – кислотный оксид; вещества **C**, **D** и NH_4TcO_4 имеют в своем составе один и тот же анион; **E** – оксид с $\omega(\text{Tc}) = 75,57\%$.

Один из изотопов технеция, технеций-99m, нашел широкое применение в медицинской диагностике методом однофотонной эмиссионной компьютерной томографии, совмещенной с рентгеновской компьютерной томографией (ОФЭКТ/КТ).

ОФЭКТ/КТ представляет собой высокочувствительный метод радионуклидной диагностики, применяемый в онкологии, кардиологии, эндокринологии и др., основанный на использовании радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП), содержащих в своем составе радионуклиды, испускающие при распаде только один гамма-квант. Принцип ОФЭКТ/КТ исследования основан на введении в организм пациента РФЛП с последующей регистрацией испускаемого препаратом гамма-излучения.

Технеций-99m получают при помощи так называемого генератора технеция. Генератор технеция представляет собой $[\text{}^{99}\text{Mo}]\text{Na}_2\text{MoO}_4$, адсорбированный на Al_2O_3 , через который пропускается физиологический раствор (0,9%-ный водный раствор хлорида натрия). В результате β^- -распада молибдена-99 (период полураспада, $T_{1/2}(\text{}^{99}\text{Mo})$, равен 66 ч.) образуется технеций-99m в форме пертехнетата натрия – $[\text{}^{99m}\text{Tc}]\text{NaTcO}_4$. Получаемый таким образом пертехнетат натрия может использоваться в качестве самостоятельного РФЛП для исследования рака щитовидной железы или в качестве прекурсора (предшественника) для синтеза других РФЛП на основе ^{99m}Tc .

К примеру, обработка $[\text{}^{99m}\text{Tc}]\text{NaTcO}_4$ избытком метоксиизобутилизонитрила приводит к образованию комплекса с $[\text{}^{99m}\text{Tc}]\text{sestamibi}$ (торговое название *Cardiolite®*), используемого для оценки перфузии миокарда при его различных патологических состояниях.

1) Установите формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и напишите уравнения всех восьми реакций (в расчетах используйте $A_r(\text{Tc}) = 99$).

2) Ядерный изомер технеция, технеций-99m, в результате гамма-распада превращается в технеций-99. Установите, какой нуклид образуется при β^- -распаде ^{99}Tc . Напишите схему этого распада.

3) Генераторы технеция со временем приходят в негодность. Рассчитайте, за какое время распадется 95% от исходного количества ^{99}Mo в генераторе технеция.

Справочная информация.

Закон радиоактивного распада:

$$N_t = N_0 \exp(-\lambda t),$$

где N_t – число атомов к моменту времени t , N_0 – начальное число атомов, λ – постоянная распада ($\ln 2 / T_{1/2}$).

Символ в ***m*** в ^{99m}Tc (и прочих подобных радионуклидах) указывает на то, что атомное ядро находится в возбужденном (метастабильном) состоянии. Ядра таких атомов называют изомерами (или ядерными изомерами). Ядерные изомеры имеют одинаковое число протонов и нейтронов, но отличаются периодом полураспада.

Содержимое квадратных скобок $[\text{}^{99m}\text{Tc}]$ (к примеру, в $[\text{}^{99m}\text{Tc}]\text{NaTcO}_4$) указывает на наличие в составе соединения радионуклида технеция-99m.

(20 баллов)

Задача 6. “Мысленный эксперимент”

Химик Серёжа решил провести инвентаризацию в лаборатории и наткнулся в шкафу на пять виал с органическими соединениями. В силу возраста этикетки от виал давно отклеились и лежали рядом на полу, но, проявив недюжинную смекалку, Серёжа смог восстановить текст **по обрывкам** истлевших этикеток. Надписи на них гласили: бензол, толуол, стирол, бензойная кислота, бутановая кислота.

Чтобы установить, какая этикетка соответствует каждой из виал, Серёжа провёл эксперименты с имевшимися в лаборатории реактивами. Полученные результаты, а также внешний вид веществ в виалах, он записал в таблицу:

Номер виалы	Внешний вид вещества	Наблюдения при взаимодействии (добавлении) с			
		KMnO ₄ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O	Br ₂ , CCl ₄	H ₂ O	KOH, H ₂ O
1	Бесцветные кристаллы	—	—	Плохо растворяется на холоде, но растворимость существенно возрастает при нагревании	Растворение
2	Бесцветная жидкость	—	—	Разделение фаз	—
3	Бесцветная жидкость	Обесцвечивание при нагревании	—	Разделение фаз	—
4	Бесцветная жидкость	—	—	Смешивается с водой	Растворение
5	Бесцветная жидкость	Обесцвечивание	Обесцвечивание	Разделение фаз	—

1) Нарисуйте структурные формулы найденных Серёжей органических соединений.

2) Напишите уравнения протекающих реакций и установите, в каких виалах находится каждое из соединений.

(30 баллов)