

Олимпиада «Высшая проба» проводится при поддержке Сбера, приветствуем участников соревнования!

Мы верим в то, что будущее зависит от стремления к самосовершенствованию каждого из нас.

Поздравляем – ты являешься участником заключительного этапа олимпиады «Высшая проба»! Желаем тебе блистательной победы!



Приступая к выполнению заданий, вы подтверждаете, что профиль и класс в заданиях соответствует сведениям, указанным вами при регистрации.

**Время выполнения заданий – 240 минут
Максимальное количество баллов – 100.**

Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений

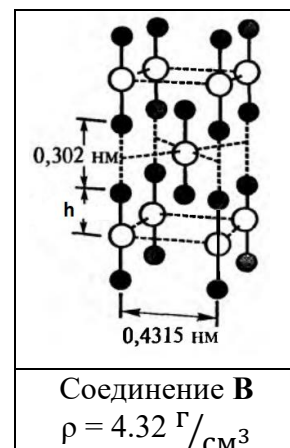
Задача 1. *Самое-самое*

По некоторым данным, в соединении **A** присутствует самая длинная из всех известных связей элемент-элемент. При использовании рентгеноструктурного анализа, была определена ее длина, она составила 0,3087 нм. Для примера в таблице приведены длины связей для других элементов.

Связь	Частица/соединение	Длина, нм
X-X	A	0,3087
Re-Re	Re ₂ (CO) ₁₀	0,3041
Cr-Cr	Cr ₂ (OAc) ₄	0,1841
C-C	C ₂ H ₆	0,1542
O-O	O ₂ ⁻	0,1264
....		≈ 0,1
H-H	H ₂	0,074

- Предположите какая связь Э-Э в любой частице/соединении, будет иметь длину равную примерно 0,1 нм.

Существует несколько способов получения соединения **A**. Все они основаны на реакциях вещества **B**, содержащего элемент **X**, с другими соединениями. Самым простым способом получения является реакция **B** с ядовитым бинарным газом **C** в избытке желтого маслянистого фторида **D** элемента **Y** (*р-ция 1*). В результате реакции получается соединение **A** и бесцветный токсичный газ **E** ($\omega(\text{F}) = 57,5\%$). Известно, что при нагревании выше 400°C соединение **D** начинает разлагаться с образованием бледно-желтого газа **F**, потеря массы при этом составляет 17,53% (*р-ция 2*).



Другим способом получения соединения **A** является взаимодействие **B** с избытком **D** при давлении 3 атм. (*р-ция 3*). При этом выделяется бледно-желтый газ **F** и образуется вещество **A**. Потеря массы в этой реакции составила 4,727%. Если же использовать не избыток **D**, а отношение 1 к 2, то образуется трёхэлементная комплексная соль **G** (*р-ция 4*). Ее реакция с простым веществом **X** и **D** в среде HF при -30 °C, приводит к образованию единственного вещества **A** (*р-ция 5*).

Максимальная теоретическая масса соединения **A**, которую можно получить из 1 грамма **B**, равна 3,392 г., а для вещества **G** составляет 3,561 г.

В настоящее время соединение **B** применяется как «некий» агент. Это можно продемонстрировать на примере взаимодействия нитробензола с **B**. В результате реакции

образуется красное органическое вещество **Н** и выделяется газ тяжелее воздуха (*р-ция б*). Потеря массы составляет 44,90%.

2. Определите элементы **Х** и **У**. Расшифруйте соединения **А-Н**. Ответ обоснуйте и, если возможно подтвердите расчетом. В решении заполните таблицу:

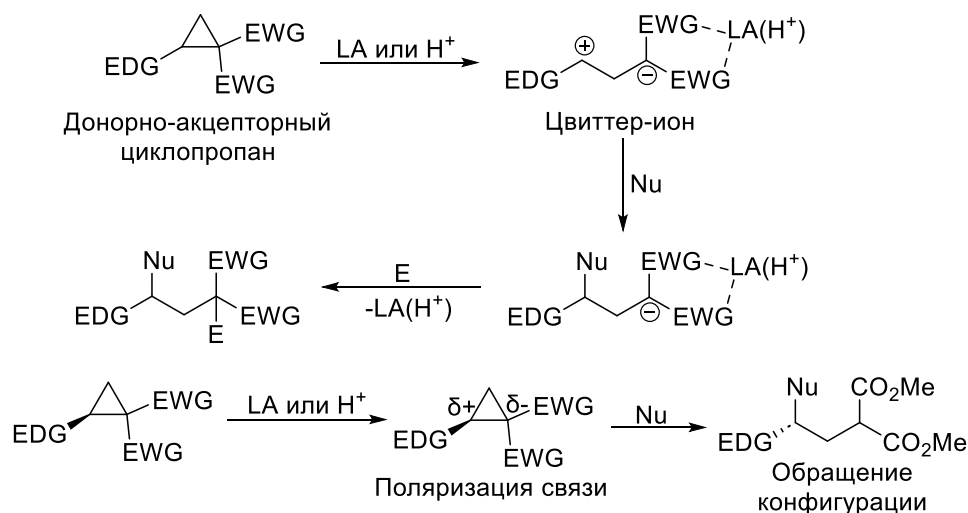
Х	У	А	В	С	Д	Е	Г	Н

- Изобразите структурную формулу соединения **А**.
- Напишите уравнения реакций 1-6.
- Определите параметр **h** в кристаллической решетке вещества **В** (см. рисунок).
- Приведите еще один пример реакции, где вещество **В** выступает как «некий» агент.
- Приведите пример качественной реакции на газ **С**.

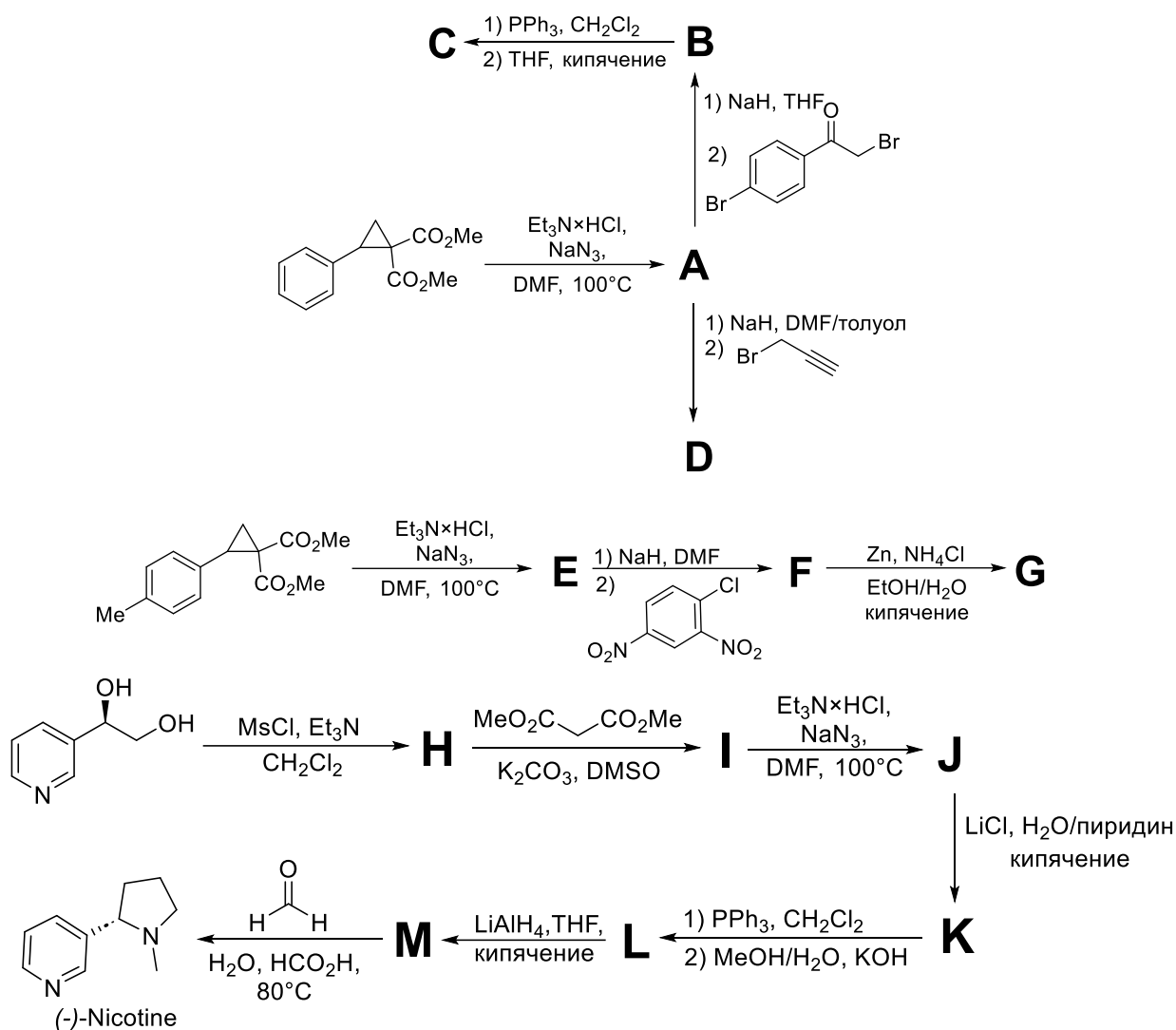
Задача 2.

Донорно-акцепторные циклопропаны обладают повышенной реакционной способностью, так как в присутствии кислоты Льюиса (LA) или Бренстеда (H^+) могут раскрываться с образованием 1,3-цвиттер иона, в котором положительный заряд стабилизирован электронодонорной группой (EDG), а отрицательный электроноакцепторной (EWG). Полученный цвиттер-ион может быть вовлечен в реакции с нуклеофильными (Nu) и электрофильными (E) реагентами. Дальнейшее взаимодействие между которыми может приводить к формированию полициклических систем.

Кроме того, существуют примеры асимметрических реакций с донорно-акцепторными циклопропанами, так, если кислота Льюиса (LA) или Бренстеда (H^+) недостаточно сильна, чтобы привести к разрыву C-C связи в циклопропановом кольце, то происходит только сильная поляризация C-C связи, атака нуклеофила (Nu) по которой приводит к обращению конфигурации.



Не так давно химиками была изучена возможность взаимодействия донорно-акцепторных циклопропанов с азид анионом:



1) Определите структурные формулы соединений **A-M** (для соединений **H-M** с учетом стереохимии), если известно, что:

- Потеря массы при реакции из **B** в **C** составляет 44 г/моль
- Соединение **D** содержит 3 цикла
- Соединение **G** содержит 4 цикла и 2 атома кислорода
- Количественный состав **K** $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$

2) Предположите, как выглядит механизм образования соединения **D**.

3) Предположите, как выглядит механизм образования **J**. Объясните стереоселективность

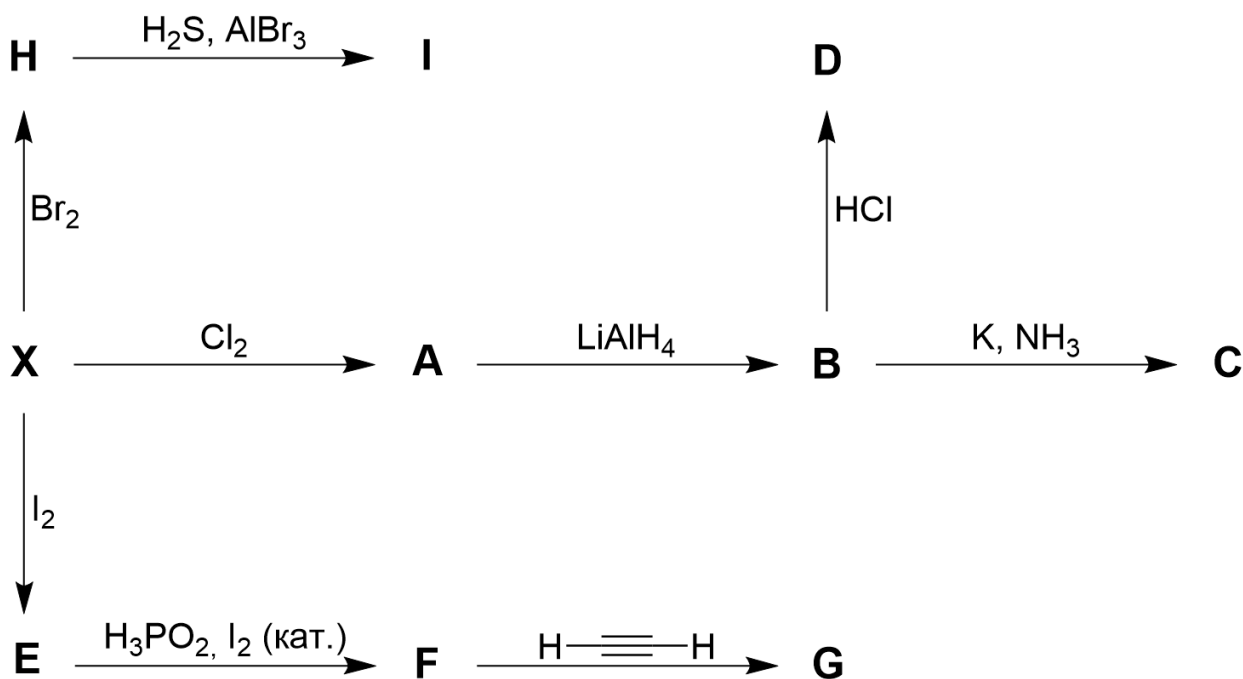
Задача 3.

В данной задаче речь пойдет о необычных соединениях двух элементах-соседах по группе — **X**, **Y**. Элемент **X** (его свойства были предсказаны Д.И. Менделеевым еще до его открытия) способен образовывать несколько газообразных или жидких водородных соединений. Первый аналог этих соединений — **B** был получен кислотным гидролизом сплава **X** с магнием, но затем данное соединение стали получать реакцией высшего хлорида — **A** с LiAlH_4 . В высшем хлориде и в водородном соединении у данного элемента одна и та же валентность.

В способен реагировать с щелочными металлами, например, с калием в жидком аммиаке с образованием соли **С**. Массовая доля самого легкого элемента в данной соли составляет 2,6155%. **В** способен реагировать с HCl с образованием гидрогалогенидов — продуктов частичного замещения водорода на галоген. Например, в **Д** массовая доля самого легкого элемента 2,7003%.

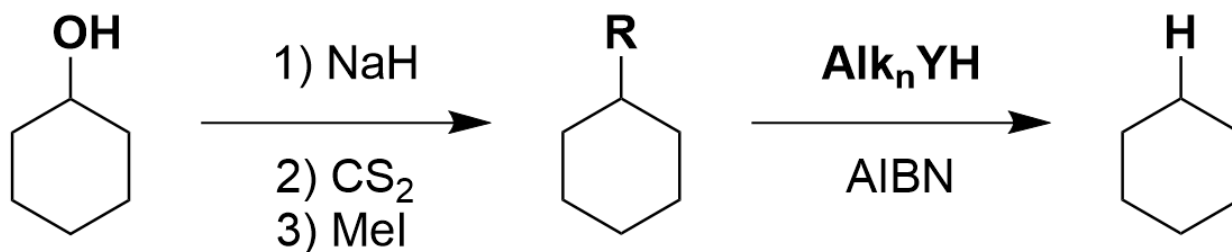
Любопытно, что низший иодид **Г**, полученный восстановлением высшего иодида **Е** H_3PO_2 в присутствии HI , способен присоединяться к алкенам и алкинам с образованием трехчленного цикла. Например, **Г** в реакции с ацетиленом даст продукт присоединения **Г**.

Высший бромид элемента **Х** — **Н** способен образовывать в реакции с сероводородом в присутствии кислоты Льюиса очень интересный продукт. **И** имеет трехмерную структуру адамантанового типа. Каждый атом **Х** соединен с тремя атомами серы и с одним атомом брома. Бром имеет валентность 1, сера — 2, а **Х** — такую же, как и в высшем бромиде **Н**. Число атомов **Х** равно 4.



1. Определите **А-И** и **Х, Y**, а также изобразите строения **Г** и **И**.

Бинарные водородные соединения элемента **Y** значительно менее устойчивы, а получают их также, как и **В**. Зато органические производные этого элемента нашли широкое применение в органическом синтезе, в частности, в радикальных реакциях. В реакции Бартона-МакКомби используется алкильное производное гидрида $(\text{Alk})_n\text{YH}$. В молекуле $(\text{Alk})_n\text{YH}$ число атомов водорода в 2,3333 раза больше, чем число атомов углерода, а молярная масса вещества более 250 г/моль.



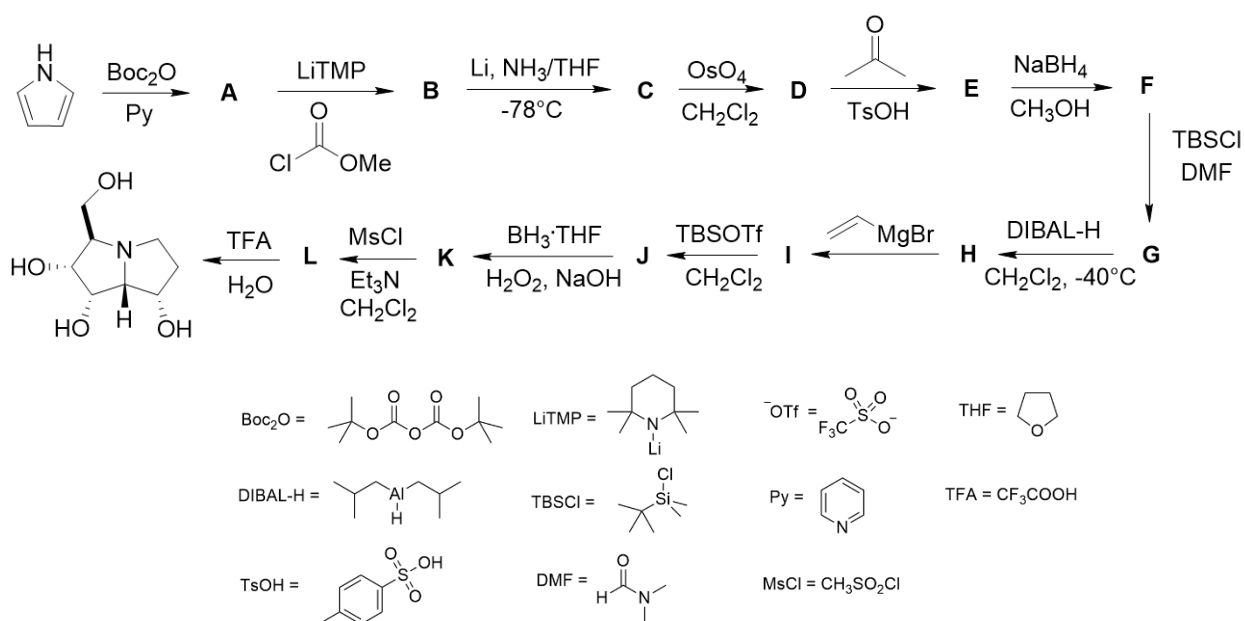
2. Определите Y, $(\text{Alk})_n\text{YH}$. Также изобразите структуру фрагмента R.

Задача 4. Не судите по обложке

1-Эпиаустралин представляет собой пирролизидиновый алкалоид, выделенный из семян растений семейства *Castanospermum*, также известных как *каштан из залива Мортон* или *чёрная фасоль*. Вещество является мощным ингибитором гликозидаз, препятствуя нормальному усвоению сложных углеводов, и обладает некоторой противовирусной активностью. Его производное – разрабатываемый в настоящее время препарат целгозивир, вероятно, способный лечить инфекции, вызванные вирусом гепатита С.



Успешной попыткой синтетического получения алкалоида смог похвастаться Оксфордский университет (2004 г.). Методика предусматривала диастереоселективное восстановление по Берчу электронодефицитного пиррола и хелатно-контролируемое винильное присоединение реактива Гриньяра к альдегиду для введения стереоцентра. Ещё два стереоцентра были установлены посредством катализируемого OsO_4 дигидроксилирования. Ниже представлена упрощённая схема полного синтеза 1-эпиаустралина:

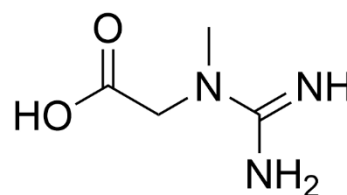


- 1) Предположите, где растёт данный каштан, исходя из названия вещества.
- 2) Приведите структурные формулы соединений **A-L** (без указания стереохимии).
Известно, что:
 - Соединение **B** содержит две карбоксильные группы. Соединение **B** имеет формулу $C_{13}H_{17}NO_6$
 - Соединение **F** имеет формулу $C_{15}H_{25}NO_7$
 - В соединении **G** $w(O) = 25,17\%$;
 - Молярная масса **H** составляет 93,26% от массы **G**
 - На последних двух стадиях происходит снятие защитных групп
- 3) Почему на стадии **C** → **D** для гидроксирования применяется дорогостоящая смесь OsO_4 и Me_3NO вместо, например, более дешёвой и доступной гидрокслирующей смеси CF_3COOH в H_2O_2 ? Объясните причину, например, проиллюстрировав её механизмами обеих реакций.

Задача 5.

Первые биологически активные добавки для физических тренировок появились чуть более полувека назад. Поначалу они представляли собой белковые концентраты на основе яиц, но резкий рост индустрии добавок поспособствовал открытию множества биохимических механизмов и важных молекул.

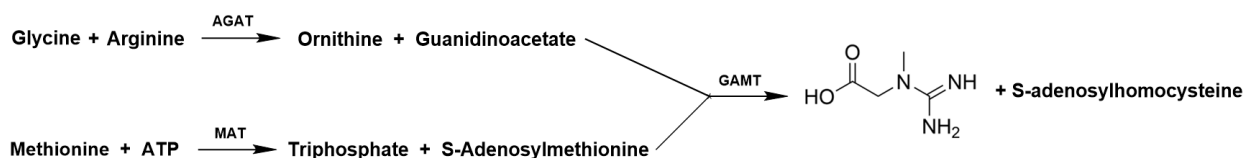
Креатин – азотсодержащая карбоновая кислота, впервые выделенная Шеврёлем из скелетных мышц и встречающаяся главным образом в мышечных тканях животных. Её основная функция – участие в восстановлении клеточной АТФ. Научными исследованиями было доказано, что употребление креатина приводит к повышению его концентрации в мышцах, тем самым временно улучшая спортивные показатели.



Структура креатина

- 1) Подобно аминокислотам креатин обладает кислотно-основными свойствами одновременно и существует в ионизированной форме. Изобразите одну из структурных формул, о которых идёт речь, и укажите её название.

Как уже было упомянуто, креатин содержится в наших мышцах. Синтезируется он главным образом из трёх аминокислот: глицина, аргинина и метионина – следующим образом:

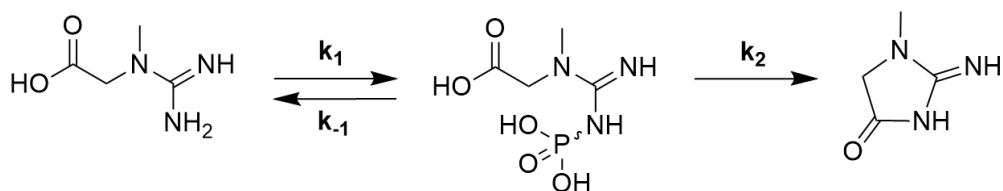


- 2) Определите структурные формулы веществ из схемы биосинтеза (AGAT, MAT и GAMT – ферменты, их формулу писать не требуется).
- 3) Синтезировать креатин можно не только в организме, но и в лаборатории. Для получения порошка моногидрата данного вещества смешивают цианамид и саркозин (N-метилглицин) в водном растворе аммиака и хлорида натрия. Запишите приведённую реакцию, предложите её механизм.

После успешного синтеза креатин накапливается в тканях в виде креатинфосфата и при активной физической работе накапливает жидкость в саркоплазме, из-за чего мышцы временно могут казаться более вздутыми и объёмными. Далее креатин запускает гликолиз, стимулируя выработку дополнительной энергии, и нейтрализует молочную кислоту, позволяя спортсмену выполнить более мощную работу до мышечного отказа.

- 4) Предположите, почему употребление чистого порошкообразного креатина с большой вероятностью не даст результата по сравнению с его различными формами, например, креатин гидрохлоридом? Почему спортсмены принимают добавку вместе с сахаром?

Задача креатинфосфата заключается в превращении АДФ в АТФ, которая впоследствии снова превратится в АДФ, направив энергию в мышцы. Переход креатинфосфата в креатин во время интенсивной физической активности длится 5 секунд, а его восстановление занимает около 1,5 минуты. При этом суммарное содержание обеих форм креатина – 120 ммоль/кг. Затем происходит переход в креатинин, выделяющийся из организма с периодом полувыведения 2,85 часа. Данный процесс можно проиллюстрировать как

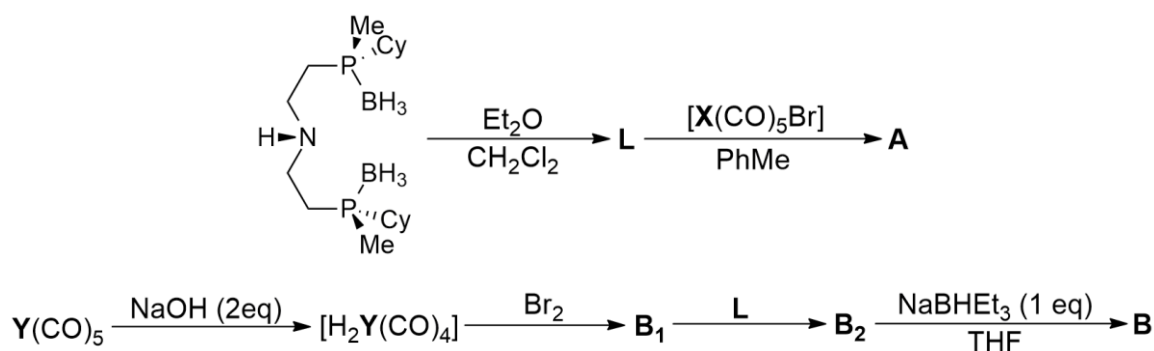


- 5) Отношение креатинфосфата к свободному креатину составляет ~67% к ~33% соответственно. Исходя из приближения о том, что между концентрациями креатина и креатинфосфата устанавливается равновесие, выразите и найдите скорость образования креатинина. $K_{eff} = 1,35 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. (Для лаконичности вычислений рекомендуем обозначить вещества из схемы выше буквами).

Задача 6. Неоднозначное гидрирование кетонов

Получение спиртов из ненасыщенных карбонильных соединений – довольно часто используемый органиками-синтетиками процесс, поскольку, в большинстве синтезов, побочными продуктами являются альдегиды или кетоны. Для гидрирования карбонильных соединений прекрасно подходят катализаторы **A** и **B** с октаэдрическим окружением координационной сферы, соответственно, содержащие в своём составе легкодоступные в промышленности переходные металлы **X** и **Y**, находящиеся в соседних группах. В данной задаче будут рассмотрены кинетические особенности гидрирования при участии этих катализаторов, а также их синтез.

Ниже представлены схемы синтеза катализаторов **A** и **B**, содержащих один и тот же лиганд **L**, координированный к комплексообразователям всеми существующими донорными центрами:



1. Расшифруйте металлы **X** и **Y**, напишите структурную формулу **L**, формулы катализаторов **A** и **B**, а также промежуточных соединений **B**₁₋₂. Учтите, что потеря массы при получении **L** составляет 7,84%. Cy – циклогексил, Me – метил, Et – этил.
2. Лиганд **L** синтезируют из фосфин-борана, как указано выше на схеме, а потом сразу вводят в реакционную среду, содержащую $[\text{X}(\text{CO})_5\text{Br}]$. Почему нельзя синтезировать **A** напрямую из **L**?

Для изучения кинетики асимметрического гидрирования 1 мл 0,5 М раствора ацетофенона в толуоле с применением катализатора **B** был проведён эксперимент, по результатам которого составлена указанная ниже таблица (где *n* – количество ммоль ацетофенона). Опыт по кинетическому исследованию проводился при температуре 30°C и под давлением водорода 25 бар.

№	1	2	3	4	5
<i>t</i> , ч	0	0,289	0,425	0,501	0,661
<i>n</i> , ммоль	0,50	0,25	0,20	0,15	0,10

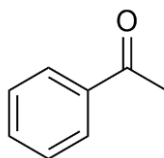
3. Известно, что для катализатора **A** порядок реакции гидрирования по ацетофенону совпадает с тем же порядком для **B**. Определите порядок реакции гидрирования по ацетофенону. Рассчитайте константу скорости $k_{30}(\text{B})$ в с⁻¹ для данного процесса.

После проведения того же эксперимента при 30°C с катализатором **A**, оказалось, что скорость гидрирования в данных условиях катализа в 30,5 раз меньше ($k_{30}(\text{B})/k_{30}(\text{A}) = 30,5$), чем в предыдущем опыте. Далее реакцию провели ещё раз, но при другой температуре. Известно, что за 16 часов с начала реакции, выход продукта гидрирования составил 34,36% при 20°C.

4. Определите энергию активации E_A и предэкспоненциальный множитель A для рассматриваемой в задаче реакции с катализатором **A**. Как изменится энергия активации, если взять катализатор **B**?

Справочная информация:

- Структурная формула ацетофенона:



- Закон действующих масс:
 $r_i = k_i[A]^a[B]^b$ для реакции $aA + bB \rightarrow \dots$

- Решение кинетического уравнения для реакций первого порядка:

$$C = C_0 \cdot e^{-kt}$$

- Решение кинетического уравнения для реакций порядка $n \neq 1$:

$$\frac{1}{C^{n-1}} - \frac{1}{C_0^{n-1}} = (n-1)kt$$

- Уравнение Аррениуса, где E_A – энергия активации, A – предэкспоненциальный множитель, k_i – константа скорости при данной температуре:

$$k_i = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT_i}}$$