

Задания второго теоретического тура

Неорганическая химия

Задача 1 (только для 9 класса)

Вещество **X** представляет собой белый порошок, хорошо растворяющийся в холодной воде с гидролизом по аниону и частичным разложением. Растворы **X** готовят в дегазированной воде, насыщенной аргоном или азотом.

Навеску свежеполученного после перекристаллизации вещества **X** массой 3.000 г выдержали в вакууме над КОН, потеря массы составляет 17.146%. Всё полученное при этом вещество **X₁** разделили на семь равных частей и с каждой из них провели следующие опыты:

1) Нагрели до 65⁰С в инертной атмосфере, при этом образуются соли **X₂** и **X₃** в мольном соотношении 1:1 (*р-ция 1*). **X₂** и **X₃** имеют одинаковый качественный состав и окрашивают пламя в жёлтый цвет.

2) Растворили в горячей воде, при этом образуются соли **X₂** и **X₄** в мольном соотношении 1:2 (*р-ция 2*).

3) Приготовили 1.829 г насыщенного при комнатной температуре раствора вещества **X₁**, на который подействовали избытком разбавленной соляной кислоты (*р-ция 3*), наблюдали образование жёлтого осадка **X₅** массой 32.7 мг и выделение газа **X₇** с характерным запахом.

4) Подействовали избытком концентрированной азотной кислоты (*р-ция 4*), наблюдали выделение бурого газа **A** (300.0 мл, измерено при давлении 100.0 кПа и температуре 21.5 °С), в растворе образуется соль **X₆**.

5) Растворили в 1 М растворе щёлочи и нагрели, при этом образовалась смесь двух солей **X₈** и **X₉** (*р-ция 5*).

6) Оставили на влажном воздухе. Через некоторое время масса увеличилась на 9.195 %, при этом в пробе обнаружили только **X₃** (*р-ция 6*).

7) Подействовали эквивалентным количеством раствора нитрата серебра (*р-ция 7*), наблюдали выделение газа **X₇** и осадка **B** массой 0.4406 г.

Соль **X₃** при 120⁰С разлагается с образованием соли **X₈** и газа **X₇** (*р-ция 8*)

При нагревании водного раствора **X₃** до 100⁰С оно превращается в **X₄** (*р-ция 9*). При нейтрализации раствора **X₃** раствором едкого натра образуется раствор **X₈** (*р-ция 10*).

Задания:

1) Определите неизвестные вещества **X – X₁₀**, **A** и **B**. Ответ подтвердите расчетами.

2) Запишите уравнения реакций **1 – 10**.

3) Рассчитайте растворимость **X₁** при комнатной температуре. При 0⁰С растворимость **X₁** составляет 11.86г в 100 г воды. Сколько грамм **X** необходимо растворить в минимальном количестве воды, чтобы при 0⁰С выпало 3 г вещества (разложением пренебречь).

4) В опыте 2 в качестве промежуточного соединения образуется **X₁₀** в результате

взаимодействия анионов солей X_1 и X_4 . Почему это вещество практически отсутствует в продуктах реакции, запишите уравнения протекающих реакций.

Задача 2 (только для 9 класса)

«Разноцветные элементы»

Как Вы, конечно, знаете, целый ряд химических элементов можно назвать *разноцветными*, хотя данное название в итоге дано только одному из них. Ниже в задаче пойдет речь о двух из таких элементов, которые когда-то даже путали друг с другом, в таблице Д.И. Менделеева они соседствуют. Оба эти элемента привлекают все большее внимание врачей-эндокринологов: именно на их основе разрабатываются препараты, являющиеся инсулин-миметиками и существенно повышающие качество жизни диабетических крыс.....

При растворении в воде солей X' , Y' , образованных элементами X и Y , получили желтые растворы, окрашивающие пламя в жёлтый и фиолетовый цвета, соответственно. Растворы подкислили серной кислотой (при этом оба они приобрели оранжевый оттенок: растворы X'' и Y'' , соответственно) и добавили гранулированный цинк. После этого в случае X наблюдалось последовательное изменение окраски:

оранжевая \rightarrow *зелёная*¹ \rightarrow *голубая*¹ \rightarrow *зелёная*² \rightarrow *фиолетовая*¹ (***p-ция 1 – 3***);

в случае Y :

оранжевая \rightarrow *фиолетовая*² \rightarrow *голубая*² (***p-ция 4 - 5***).

При постепенном добавлении раствора щелочи к «зелёному² раствору» он сначала становится коричневым, затем выпадает осадок ***A (p-ция 6)***, а при постепенном добавлении к «голубому² раствору» выпадает желто-коричневый осадок ***B (p-ция 7)***.

Прокаливание ***A*** в атмосфере аргона с последующим спеканием с простым веществом, образуемым элементом X , позволяет получить соединение ***C (p-ция 8)***, имеющее структуру каменной соли с параметром элементарной ячейки 0.4093 нм. Плотность этого соединения в зависимости от условий его получения может варьировать от 5.60 до 5.75 г/см³.

Вещество ***B*** растворяется в соляной кислоте с образованием голубого раствора, окраска которого меняется при стоянии на воздухе за счёт образования ***E***. При прокаливании ***B*** на воздухе образуется вещество ***F***.

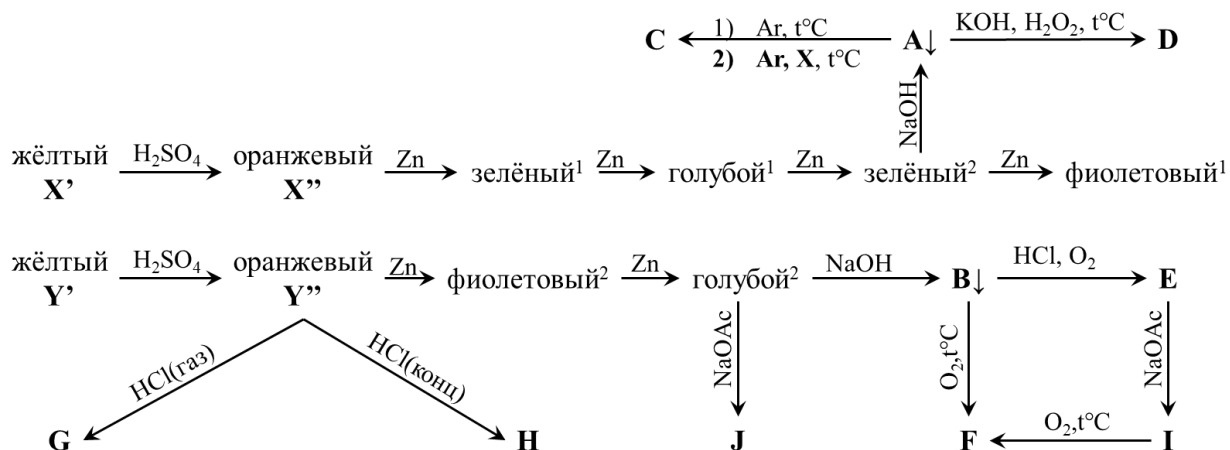
Вещество ***A*** обработали концентрированным водным раствором перекиси водорода в избытке раствора гидроксида калия. Раствор прокипятили и выпарили, в результате при охлаждении удалось выделить белый порошок ***D (p-ция 9)***. Это соединение может быть оттитровано в сернокислой среде 0.0500 М раствором соли Мора (***p-ция 10***), при этом на титрование 200 мг вещества ***D*** расходуется в среднем 17.2 мл раствора титранта.

При взаимодействии твердого соединения Y'' с газообразным хлороводородом образуется вещество ***G (p-ция 11)***. Если же твердое Y'' растворить в

концентрированной соляной кислоте при небольшом нагревании, а затем охладить, то кристаллизуется вещество **Н** (*p-ция 12*).

При взаимодействии «голубого² раствора» с ацетатом натрия выпадает красный осадок вещества **Ж**. Взаимодействие раствора вещества **Е** с водным раствором ацетата натрия приводит к образованию необычного соединения **И** (*p-ция 13*). Нагревание **И** в инертной атмосфере сопровождается ступенчатой потерей массы, а прокаливание на воздухе приводит к образованию **Ф** (общая потеря массы составляет 64.44%).

Соединение **И** ионное, содержит полиядерный катион. Аналогичный катион образует и элемент **Х**, например, в зелёном кристаллогидрате **К** ($\omega(\text{Х}) = 22.63\%$).



1. Определите элементы **Х**, **У** и вещества **А** – **Н**. Изобразите строение **И** – **К**. Ответ обоснуйте, где возможно, подтвердите расчётом.
2. Напишите уравнения реакций 1 - 13. В соединении **Х''** мольное отношение $\text{Na} : \text{X} = 2 : 5$.
3. Чем обусловлен столь широкий диапазон значений плотности соединения **С**?
4. Приведите пример еще двух элементов, заслуживающих название *разноцветный*. Обоснуйте свой выбор.

Задача 3 (для 9 и 10 классов)

Одно из наиболее изученных соединений элемента **Х** – бинарное вещество **А**. Это вещество использовалось в медицине ещё во времена Средневековья, однако по мере накопления информации о его биологическом действии области медицинского применения существенно сократились. О составе вещества **А** известно следующее: отношение числа нейтронов к числу протонов равно 1.2.

При растворении вещества **А** в небольшом количестве воды образуется соединение **Б** (*p-ция 1*), при дальнейшем электролизе которого на одном из электродов выделяется водород, а в приэлектродном пространстве второго электрода происходит образование соединения **В** (*p-ция 2*). При добавлении разбавленного раствора каустической соды к раствору вещества **В** при 50-60 °С образуется раствор кислой соли **Г** с $\text{pH} > 7$ (*p-ция 3*).

Одной из качественных реакций на анион соли **Г** является взаимодействие

водных растворов солей, содержащих этот анион, с растворами аммиака и хлорида магния (*р-ция 4*). В результате этой реакции образуется белый осадок кристаллогидрата **Д**, который при нагревании ступенчато разлагается. При этом нагревание до 125 °С превращает **Д** в кристаллогидрат **Е** (*р-ция 5*) с потерей массы 31.14 %. Дальнейшее нагревание **Е** при температуре выше 415 °С приводит к образованию вещества **Ж**, имеющего ионное строение (*р-ция 6*), при этом потеря массы в этой реакции составляет 15.22 % от исходной массы вещества **Д**. Известно, что анион в соединении **Ж** образован двумя тетраэдрами с общей вершиной. Другой, хорошо известной качественной реакцией на анион соли **Г**, служит реакция с нитратом серебра, которая приводит к образованию шоколадно-коричневого безводного осадка. В этом осадке отношение массы катионов к массе аниона равно 2.331.

Важно напомнить, что вещество **А** послужило одним из первых реагентов для получения «элементорганических» соединений. В 1760 году директор Севрской фарфоровой фабрики Луи Клод Каде де Гассикур, перегоняя ацетат калия с веществом **А** в мольном соотношении 4 : 1 (*р-ция 7*), неожиданно получил дымящуюся жидкость с отвратительным запахом, названную впоследствии его именем. Считается, что эта реакция послужила началом развития элементорганической химии. Впоследствии выяснилось, что неприятный запах полученной жидкости обусловлен легкокипящим соединением **З**, в котором все атомы водорода эквивалентны. Вместе с веществом **З** в этой реакции также образуются в эквимольных количествах поташ и бесцветный газ с плотностью 1.964 г/л (н.у.).

При действии на соединение **З** избытка раствора соляной кислоты образуется отвратительно пахнущая жидкость **И** (*р-ция 8*), которая кипит при температуре близкой к 100 °С. Растворение соединения **И** в тетрагидрофуране и добавление к полученному раствору метилмагний иодида в эквимольном соотношении приводит к образованию молекулярного соединения **К** (*р-ция 9*). Вещество **К** имеет пирамидальное строение и кипит при 56 °С. После отделения вещества **К** от реакционной смеси и пропускании через него эквимольного количества хлора, происходит образование соединения **Л** (*р-ция 10*), которое при нагревании разлагается на **И** и **Н**, образующиеся в эквимольных количествах (*р-ция 11*).

К раствору вещества **Л** в диэтиловом эфире добавили стехиометрическое количество CH_3Li . При этом происходит образование вещества **М** (*р-ция 12*), а отношение $M(\text{Л})$ к $M(\text{М})$ равно 1.273. Вещество **М** при нагревании выше 100 °С разлагается на смесь газов **О**, **П** и **К** в мольном соотношении 2:1:2,

соответственно (*р-ция 13*).

Вопросы:

1. Определите элемент **X**, соединения **A – П** (ответ подтвердите расчётом либо логическим рассуждением).

2. Напишите уравнения *реакций 1 – 13*.

Задача 4 (для 9 и 10 классов)

Смешаннолигандные комплексы иридия

Мало создать шедевр.

Надо еще найти людей, которые бы его оценили.

Соединение **E** является удобным предшественником для получения различных смешаннолигандных комплексов иридия, поскольку оно хорошо растворимо в воде и ряде органических растворителей. Также **E** имеет в своем составе нитролиганды, проявляющие сильное транс-влияние, что повышает лабильность к замещению лигандов, находящихся в транс-положении к нитрогруппе. Ниже описаны способы синтеза различных смешаннолигандных комплексов иридия, а также приведена схема указанных превращений. Для некоторых соединений приведена информация, полученная с помощью различных методов анализа.

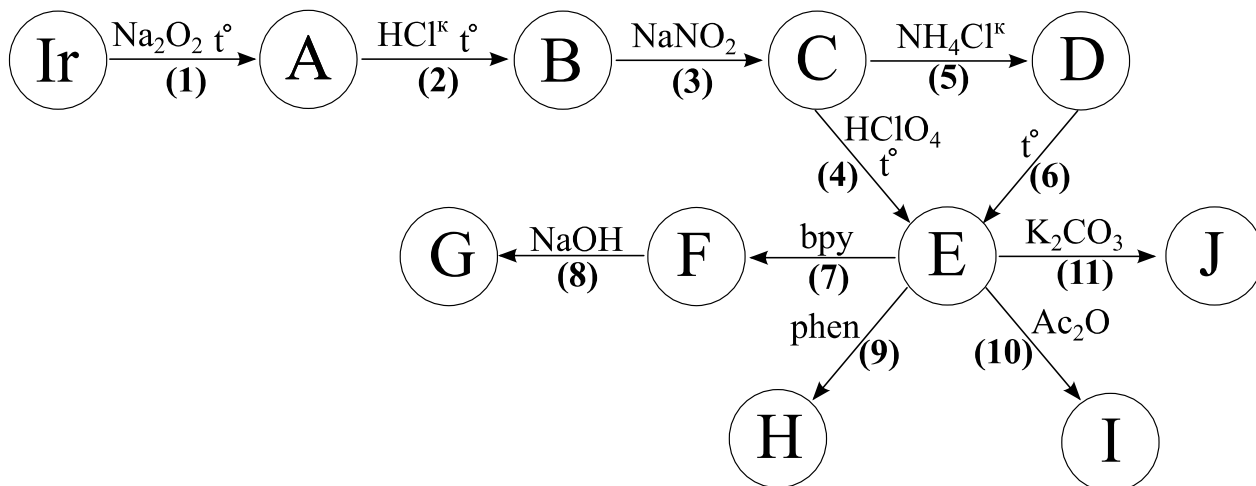
Металлический иридий при сплавлении с Na_2O_2 переходит в **A** (*р-ция 1*). Образующийся плав обрабатывается концентрированной HCl до образования раствора кислоты **B** (*р-ция 2*), после чего добавляется избыток NaNO_2 для полного перевода иридия в соединение **C** (*р-ция 3*), которое при нагревании с 0.1 М HClO_4 в течение 5 часов переходит в **E** (*р-ция 4*). Получить **E** из **C** можно альтернативным способом, для этого сперва к **C** нужно добавить 100-кратный избыток NH_4Cl для селективного осаждения **D** (*р-ция 5*), после чего уже **D** термически разложить до **E** (*р-ция 6*).

При добавлении к **E** 2,2'-бипиридила ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$) в нейтральной среде образуется соединение **F** (*р-ция 7*), которое в свою очередь легко депротонируется щелочью до **G** (*р-ция 8*).

В реакции **E** с 1,10-фенантролином ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) происходит образование **H** (*р-ция 9*).

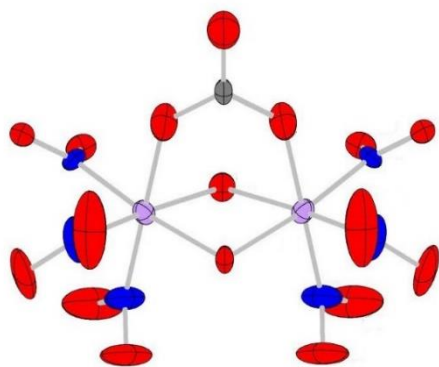
В литературе описаны случаи присоединения уксусного ангидрида ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) к аквакатионам без разрыва связи между металлом и атомом кислорода, так, например, из $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ получается $[\text{Ni}(\text{AcOH})_6]^{2+}$. Однако, в реакции **E** с уксусным ангидридом, вместо продукта простого ацилирования **K**, образуется **I** (*р-ция 10*). Это объясняется тем, что наряду с ацилированием происходит превращение одного нитролиганда в нитрозогруппу, из-за чего и образуется соединение **I**.

При добавлении же к **E** раствора K_2CO_3 образуется двухъядерный комплекс **J** с двумя типами мостиковых лигандов (*р-ция 11*).



Дополнительная информация:

- Все соединения, кроме А, представляют собой координационные соединения, в которых иридий имеет октаэдрическое окружение, при этом Е, F, H, I и К являются электронейтральными.
- Если изучать реакцию 4 с помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{15}N , то в ЯМР-спектре реакционного раствора, полученного после кипячения С с 0.1 М HClO_4 , будет наблюдаться два сигнала с соотношением интенсивностей 1:3.
- В соединении F по данным ЯМР-спектроскопии присутствуют 5 сигналов на ядрах ^1H с одинаковыми интенсивностями.
- Масс-спектр раствора H в 0.1 М NaOH содержит несколько сигналов, один из которых имеет значение $m/z = 528$ г/моль (для изотопа ^{193}Ir).
- Также по данным рентгеноструктурного анализа известна геометрия комплексного четырехзарядного аниона в J (электронная плотность для атомов приведена в 50% масштабе):

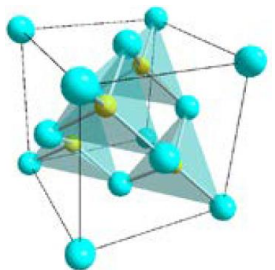
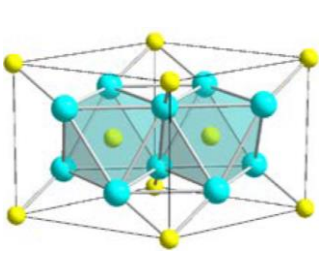
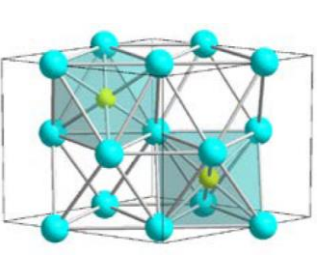
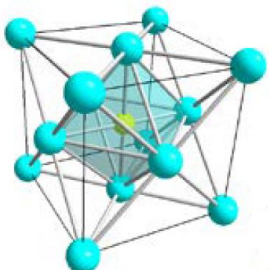


Задания:

1. Определите соединения А–К. Напишите уравнения реакций 1–11, приведенных на схеме.
2. Что изменится при взятии в реакции 5 стехиометрического количества NH_4Cl вместо 100-кратного избытка? Ответ аргументируйте уравнением реакции.
3. Изобразите структурную формулу для Е. Чем обусловлено образование именно такого изомера?
4. Попробуйте объяснить результаты ЯМР-спектроскопии раствора, полученного после кипячения С с 0.1 М HClO_4 , в котором наблюдаются два сигнала ^{15}N с соотношением интенсивностей 1:3.
5. По какой причине реакцию 7 важно проводить в нейтральной среде? Что изменится в кислой, а также в щелочной средах?

Задача 5 (для 9 и 10 классов)

Бинарные соединения I – IV образованы элементами X и Y. Структуры и некоторые кристаллографические характеристики данных соединений приведены на рисунках ниже:

I	II ^a	III	IV
			
$\rho = 5.81 \text{ г/см}^3$	$\rho = ?$	$\rho = 7.22 \text{ г/см}^3$	$\rho = 7.24 \text{ г/см}^3$
Кубическая решётка, $a = 4.307 \text{ \AA}$	Гексагональная решётка, $a = b = 4.791 \text{ \AA}$, $c = 4.421 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$	Гексагональная решётка, $a = b = 4.698 \text{ \AA}$, $c = 4.367 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$	Кубическая решётка, $a = 3.790 \text{ \AA}$

^a одна из полиморфных модификаций

1. Установите элементы X и Y и формулы соединений I – IV, если известно, что элемент Y обозначен на рисунках жёлтым цветом.

2. Рассчитайте отсутствующую в таблице плотность соединения II.

Для получения соединения II высший оксид элемента X нагревают в токе газа Z (*p-ция 1*). Продолжительное выдерживание IV при температуре около 450°C позволяет получить вещество III (*p-ция 2*), которое при дальнейшем нагревании (500°C) в вакууме разлагается с образованием соединения II (*p-ция 3*). Последующее нагревание вещества II ведёт к его разложению на простые вещества.

Синтез соединения **I** осуществляется путём газофазной электроатомизации простых веществ, образованных элементами **X** и **Y**, с последующим осаждением тонких плёнок продукта (*р-ция 4*).

3. Запишите уравнения *р-ций 1 – 4*.

Между веществами **II** и **III** находится большая группа нестехиометрических соединений, в которых на атом **Y** приходится больше атомов **X**, чем в веществе **II**, но меньше, чем в веществе **III**. В настоящее время для определения стехиометрии таких соединений используют элементные анализаторы. Ранее для этого использовались химические методы. Один из возможных способов – восстановление исследуемого соединения водородом. Другой вариант – избыточное окисление образца в атмосфере кислорода. В обоих методах фиксируют изменение массы образца.

Две одинаковые навески нестехиометрического соединения X_nY поместили в камеры с кислородом и водородом. После продолжительного выдерживания масса первой навески увеличилась на 1.310 г, а масса второй уменьшилась на 0.350 г.

4. Установите значение n в нестехиометрическом образце и массу навески, взятой для опыта.

Элементы **X** и **Y** способны образовывать и другие бинарные соединения, некоторые из которых были синтезированы относительно недавно. Вещества **V – VII** могут быть получены прямым синтезом из простых соединений при очень высоких давлениях. Соединение **V** изоструктурно карбиду хрома ($\omega(\text{Cr}) = 86.66\%$). Структуру вещества **VI** можно описать как слои октаэдров X_2Y_6 , соединённых общими рёбрами; эти слои связаны за счёт общих атомов в вершинах октаэдров. В структуре вещества **VII** были обнаружены необычные хелатные полимерные анионы $[Y_4^{2-}]_n$. Массовые доли элементов в этом соединении практически равны.

5. Установите состав соединений **V – VII** и изобразите структуру фрагмента аниона $[Y_4^{2-}]_n$.

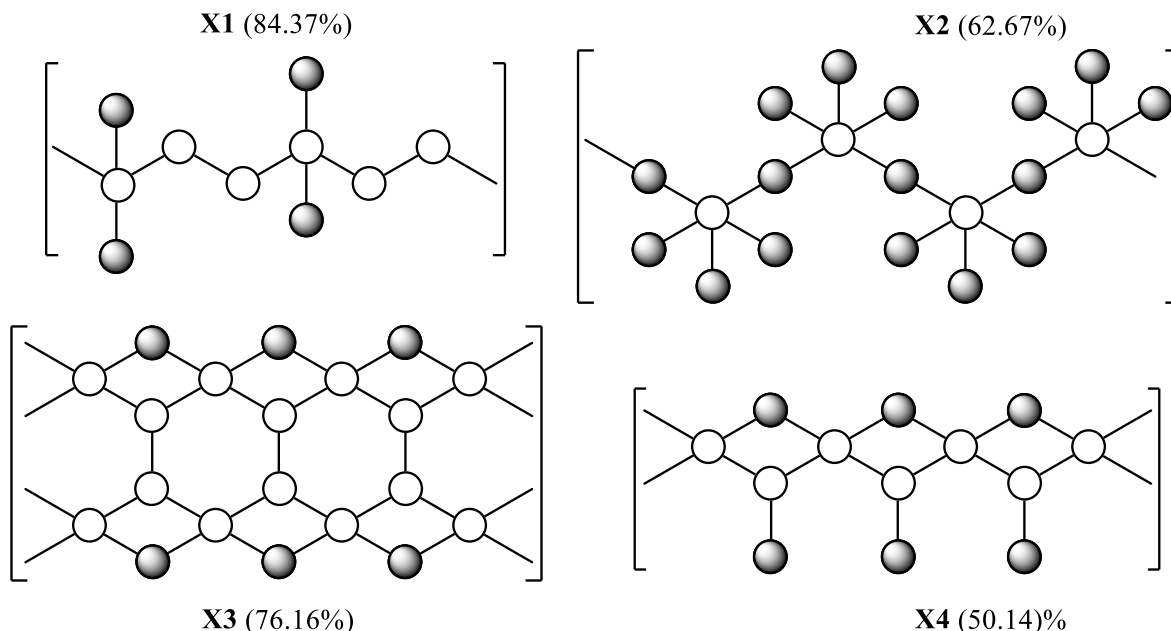
Взрывоопасное бинарное соединение **VIII**, также образованное элементами **X** и **Y**, может быть получено простой реакцией солевого обмена в метаноле (*р-ция 5*). Нагревание вещества ведёт к его разложению с потерей примерно 70% массы (*р-ция 6*).

6. Установите состав соединения **VIII** и запишите уравнения *р-ций 5 и 6*.

Задача 6 (для 9 и 10 классов)

«Структуры без конца»

Элемент **A** образует ряд бинарных (**X1-X4**) соединений с четырьмя разными элементами одной и той же группы, структуры которых имеют цепочечное строение и представлены на рисунках:

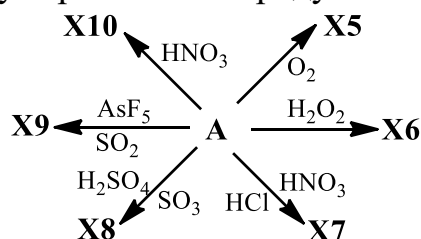


В скобках указана массовая доля элемента **A** в составе соответствующего соединения. Все атомы **A** обозначены одним цветом.

1. Определите стехиометрическое соотношение между белыми (Б) и серыми (С) атомами в составе указанных структур **X1-X4**. В ответе укажите формулы в виде B_xC_y , где x и y натуральные.

2. Определите молекулярные формулы **X1-X4**, ответ подтвердите расчетом.

Простое вещество **A** образует различные продукты в реакциях с окислителями:



Растворение **A** в царской водке сопровождается выделением окрашенного газа и образованием бескислородной кислоты **X7**. У катиона ярко-красного цвета в составе **X8** экспериментально определили молярную массу 510 ± 5 г/моль, а степень окисления **A** в нем такая же как в **X3**. У зеленого катиона в составе **X9** молярная масса 770 ± 5 г/моль и степень окисления **A** как в **X1**. Атомы **A** в структуре каждого из указанных катионов неразличимы между собой, красный и зеленый катионы содержат в своем составе один и тот же геометрический фрагмент, не являющийся звеном цепи. Катион в составе **X10** имеет заряд $+1$, $M \approx 320$ г/моль, а степень окисления **A** в нём такая же как в **X5**.

3. Определите неизвестные вещества **X5-X10**, ответ обоснуйте.

4. Изобразите структурные формулы катионов, входящих в состав **X8** и **X9**.

Просьба представить в качестве ответа на задачу молекулярные формулы веществ в виде таблицы (если ответили лишь на 1 вопрос – напишите в ячейки **X1-X4** формулы в виде B_xC_y):

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9	X10
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	------------

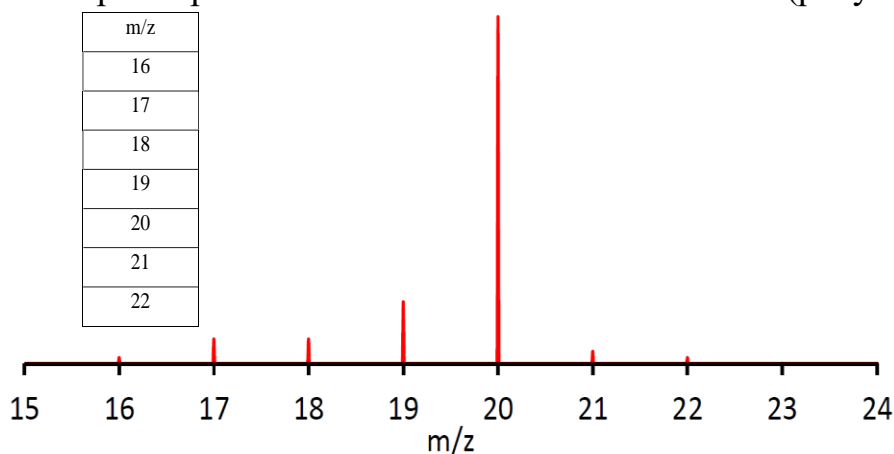
--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

Структурные формулы катионов **X8** и **X9** привести сразу после таблицы ответов.

Задача 7 (для 9, 10 классов)

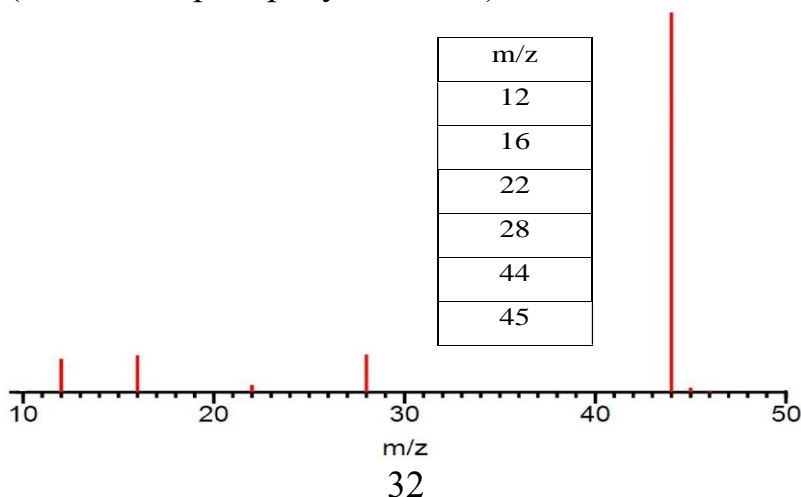
Сильно гигроскопичная, стабильная и по некоторым данным сладковатая на вкус жидкость **X** кристаллизуется с образованием крупных кристаллов, которые медленно растворяются в холодной (2-3 °С) воде. **X** бурно реагирует с натрием с выделением газа **A** (*р-ция 1*), а также вступает в реакцию с гидридом лития, давая газ **Б** (*р-ция 2*).

В лаборатории была найдена недостаточно плотно закрытая банка, надпись на которой содержала лишь обозначения элементов, тогда как все индексы стерлись. На основании символов элементов было высказано предположение, что в банке хранилась жидкость **X**. Для проверки этой гипотезы содержимое банки исследовали с помощью масс-спектрометрии в области положительных ионов (рисунок ниже).



Из показанного фрагмента масс-спектра однозначно не следовало, что образец содержал именно **X**, поэтому провели более детальный, но при этом более трудоемкий анализ.

В первом опыте образец жидкости из банки при 90°С обработали избытком пентафторида брома (*р-ция 3*) и продукты сконденсировали с помощью жидкого азота. Смесь немного отогрели и испарили газ **B**, которым затем подействовали на углеродный стержень при 400°С (*р-ция 4*), получив газ **Г**, который исследовали масс-спектрометрически (масс-спектр на рисунке ниже).



Во втором опыте такой же образец жидкости из банки испарили и при температуре 600°C пропустили над урановыми стружками, предварительно промытыми концентрированной азотной кислотой (*р-ция 5*), получив газообразный продукт (*р-ция 6*), который, по данным масс-спектрометрии, оказался газом **A** с примесью газа **B**. Полученных экспериментальных данных оказалось достаточно, чтобы установить, что в банке действительно содержалась **X** с небольшой примесью воды.

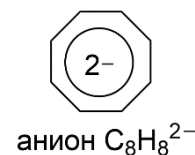
Задания:

7. Сделайте отнесение всех пиков в приведенных масс-спектрах.
8. Напишите уравнения реакций **1 – 6**.
9. Приведите формулы всех частиц (молекул и ионов), которые присутствуют в водном растворе **X**.

Задача 8 (для 9, 10 и 11 классов)

Рядовые комплексные сэндвичи и табуретки

Циклооктатетраен (C_8H_8) – органический лиганд, способный легко превращаться в дианион $C_8H_8^{2-}$ при восстановлении (и наоборот – из аниона в нейтральную молекулу при окислении). Часто в комплексах с крупными катионами он выступает именно в роли плоского дианиона.



Так, при обработке хлоридов ACl_n и BCl_n калиевой солью $K_2C_8H_8$ образуются соединения $A(C_8H_8)_2$ и $B(C_8H_8)_2$, содержащие центральные ионы с электронной конфигурацией $[Rn]$ и $[Rn]5f^2$, соответственно.

1. Определите элементы **A** и **B**, запишите уравнение реакции получения $A(C_8H_8)_2$. Как называются вещества $A(C_8H_8)_2$ и $B(C_8H_8)_2$?

2. В каком из соединений ($A(C_8H_8)_2$ и $B(C_8H_8)_2$) расстояние между плоскими лигандами $C_8H_8^{2-}$ больше? Ответ коротко объясните.

Металл **C** образует несколько соединений с $C_8H_8^{2-}$. Взаимодействие $C(OC_3H_7)_m \cdot C_3H_7OH$ с C_8H_8 и триэтилалюминием ($Al(C_2H_5)_3$) в зависимости от соотношения реагентов и условий приводит к образованию либо чёрных игл вещества **X**₁ (*р-ция 1*), либо зеленого порошка **X**₂ (*р-ция 2*). Молекулы **X**₁ и **X**₂ обладают схожей симметрией. При выходе *реакции 1* 43.4% из 1.000 г исходного соединения $C(OC_3H_7)_m \cdot C_3H_7OH$ получается 346 мг **X**₁.

Оба продукта – пирофорные порошки и сгорают при контакте с воздухом (*р-ции 3, 4*). Сгорание 1.310 г **X**₁ ведёт к образованию 647.1 мг бинарного вещества **X**₃, высокотемпературное восстановление которого водородом приводит к уменьшению массы твердой фазы до 617.0 мг и образованию бинарного вещества **X**₄ (*р-ция 5*). Вещество **X**₁ разлагается при нагревании в инертной атмосфере до 290°C до **X**₂ с потерей массы 14.95%. При этом вещество **X**₂, в отличие от **X**₁, разлагается водой (*р-ция 6*).

Попытка получить X_1 или X_2 напрямую из хлорида CCl_p и $K_2C_8H_8$ в среде ТГФ (C_4H_8O) не даёт ожидаемого результата: происходят реакции без изменения степени окисления C , результатом которых являются продукты X_5 (26.35% C , 6.02% O) и X_6 (33.05% C , 7.55% O), причем в X_5 атом C присутствует в составе аниона, а X_6 представляет собой димер.

Анион, содержащийся в X_5 , образуется в составе соединения X_7 при взаимодействии X_1 с калием в моноглиме ($CH_3OCH_2CH_2OCH_3$). Более того, при дальнейшем восстановлении X_7 переходит в X_8 , отличающееся от X_7 зарядом аниона. При этом координационное окружение атомов металлов в X_5 , X_7 и X_8 схоже, и соединения $X_5 - X_8$ не содержат свободных сольватных молекул растворителей.

3. Определите состав соединений $X_1 - X_8$, CCl_p , $C(OC_3H_7)_m \cdot C_3H_7OH$. Ответ представьте в виде таблицы. Приведите расчет состава X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , X_5 , X_6 , $C(OC_3H_7)_m \cdot C_3H_7OH$.

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	m	p

4. Запишите уравнения *реакций 1 – 6*.

5. Изобразите структурные формулы X_2 и X_6 .

Деструкция вещества X_2 при испарении при пониженном давлении, предположительно, ведет к образованию молекул X_1 и нелетучего вещества X_9 в мольном соотношении 1:1. Известны и лучше охарактеризованы аналоги вещества X_9 , содержащие более тяжелые металлы D и F из того же семейства элементов, причем соединение, содержащее металл D , содержит 7 неспаренных электронов в расчете на атом D , тогда как в случае вещества F соединение диамагнитно.

6. Определите формулу X_9 и металлы D и F . Ответ кратко обоснуйте.

7. Предложите структуру X_9 .

Задача 9 (для 9, 10 и 11 классов)

«– Будь осторожен!

– А когда я был неосторожен за эти долгие годы?

– Да, пожалуй, не был. Тем обиднее оступиться в конце пути.»

Дж. Р. Р. Толкин, «Две крепости»

Металл X малореакционноспособен, растворяется при нагревании в смеси плавиковой и азотной кислот (**р-ция 1**). Препаративным методом получения вещества Z является нагревание мелкоизмельченного X до 250 °С в токе азота, насыщенного при комнатной температуре парами вещества Y (**р-ция 2**). Образующийся Z в результате конденсируется на стенках в виде тёмно-красных кристаллов. При смешивании растворов Z и соли W в тионилбромиде выпадает осадок соли A (**р-ция 3**), в которой массовое содержание элементов составляет 13.67 % C , 2.87 % H и

1.99 % N.

1. Приведите формулы веществ **A** и **W – Z**, если соль **A** является единственным продуктом реакции **3**, а спектр ^1H ЯМР соли **W** содержит всего два сигнала – триплет и квартет. Напишите уравнения реакций **1–3**.

2. Предположите, почему для проведения реакции **3** используют такой необычный растворитель, как тионилбромид.

Раствор вещества **Z** в ацетонитриле CH_3CN анализировали методом спектроскопии ^{93}X ЯМР². Спектр этого раствора содержит единственный сигнал при -640 м.д.

Для другого исследования готовили эквимольный раствор солей **A** и **B** в ацетонитриле. Через 1 ч после приготовления раствора записали его спектр ^{93}X ЯМР. Он содержит ряд достаточно широких сигналов, значения их химических сдвигов приведены в таблице ниже. Наиболее интенсивен сигнал **4**, наименее интенсивны же сигналы **1** и **7**.

Сигнал	1	2	3	4	5	6	7
δ , м.д.	0	-132	-258	???	-501	???	-731

3. Приведите формулу соли **B**, зная, что они с **A** содержат одинаковые катионы в своём составе. Приведите структурную формулу вещества, которому соответствует сигнал при -640 м.д. в растворе **Z**.

4. Сколько различных **X**-содержащих ионов содержится в растворе солей **A** и **B** в ацетонитриле? Ответ объясните.

5. Приведите брутто-формулы комплексов, соответствующих сигналам **1–7**. Вычислите химические сдвиги сигналов **4** и **6**. Все ответы объясните.

В другой работе исследователи изучали методом спектроскопии ^{93}X ЯМР продукты сольволиза небольших количеств соединения **C** метанолом в различных растворителях. Из вещества **C** по процедуре, аналогичной реакции **3**, можно получить соль **B**.

При добавлении разного количества метанола к взвеси вещества **C** в бензоле можно получить ряд растворов. Анализ их спектров ^{93}X ЯМР позволил установить, что в них может содержаться несколько сигналов (в зависимости от количества добавленного метанола), значения их химических сдвигов приведены в таблице ниже.

Сигнал	8	9	10	11
δ , м.д.	-497	-810	-1010	-1160

² У сигналов в спектрах ЯМР есть два основных параметра: химический сдвиг (δ) и интенсивность (I). Чем больше значение δ для конкретного ядра, тем в более электроотрицательном окружении оно находится. Стандартом (образцом, химический сдвиг исследуемых ядер в составе которого принят за 0 миллионов долей (м.д.)) в спектроскопии ^{93}X ЯМР принят раствор $\text{K}[\text{XCl}_6]$ в CH_3CN .

При пропускании аммиака через смесь метанола с веществом **С** можно получить вещество **Д** (р-ция 4), спектр ^{93}X ЯМР его раствора в бензоле содержит сигнал **11**. Попытка приготовить концентрированный раствор вещества **Е** (р-ция 5) в бензоле приводит к образованию раствора, спектр ^{93}X ЯМР которого содержит три сигнала, в том числе **8** и **9** с одинаковой интенсивностью, а также ещё один небольшой сигнал, интенсивность которого составляет 5 % от общей интенсивности всех сигналов в спектре.

6. Приведите формулу вещества **Д**, напишите уравнение реакции 4.

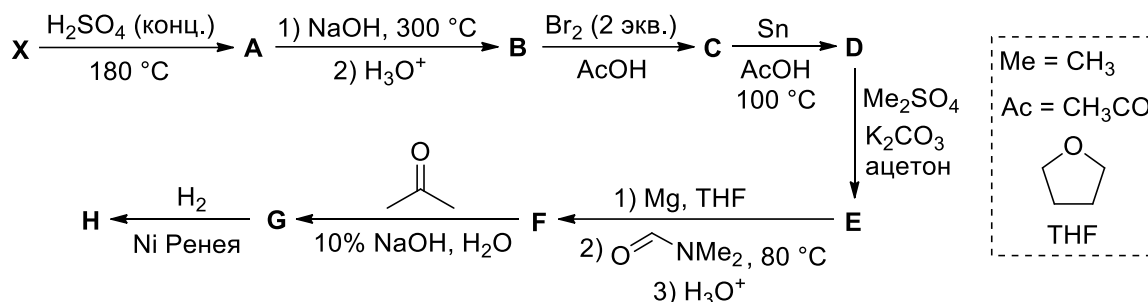
7. Приведите формулу вещества **Е**, оцените значение δ третьего сигнала. Напишите уравнение реакции 5 и рассчитайте константу его равновесия.

Органическая химия

Задача 1 (для 9, 10 классов)

Бело-сине-красное братство

Углеводород **X** с брутто-формулой $C_{10}H_8$ представляет собой белое кристаллическое вещество, широко используемое в качестве инсектицида, а также применяющееся для синтеза красителей, взрывчатых веществ и лекарственных соединений. Например, на основе соединения **X** может быть получен нестероидный противовоспалительный препарат набуметон (**H**) по следующей схеме.



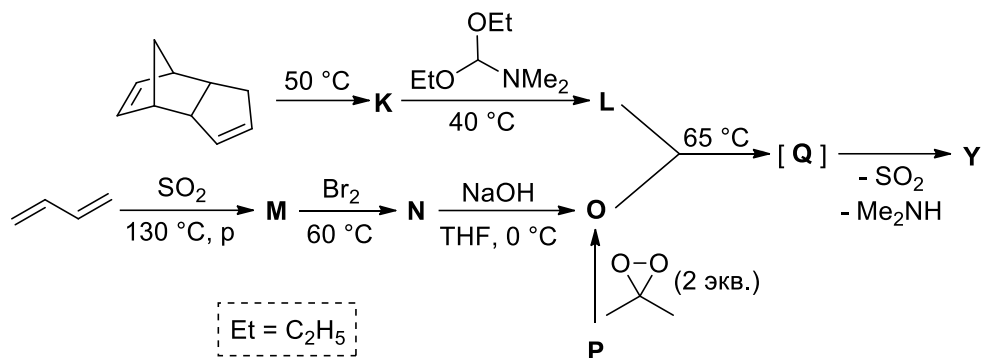
1. Напишите структурные формулы соединений **X** и **A – H**. Известно, что в спектре ЯМР 1H вещества **C** присутствует шесть сигналов (четыре дублета и два синглета), а в аналогичном спектре **D** столько же дублетов, но синглетов на один больше.

Подсказка: сигналы проявляются в виде дублета в случае спин-спинового взаимодействия рассматриваемого атома H только с одним иным атомом H; как правило, спин-спиновое взаимодействие проявляется, если соответствующие атомы разделены не более чем тремя связями.

Изомерное углеводороду **X** соединение **Y** обладает яркой тёмно-синей окраской, с серной кислотой образует продукт **I** (при этом синяя окраска исчезает). При нагревании свыше $300\text{ }^\circ\text{C}$ **Y** изомеризуется в вещество **X**. При взаимодействии **Y** с избытком брома образуется продукт **J**, содержащий 55.88 масс. % брома.

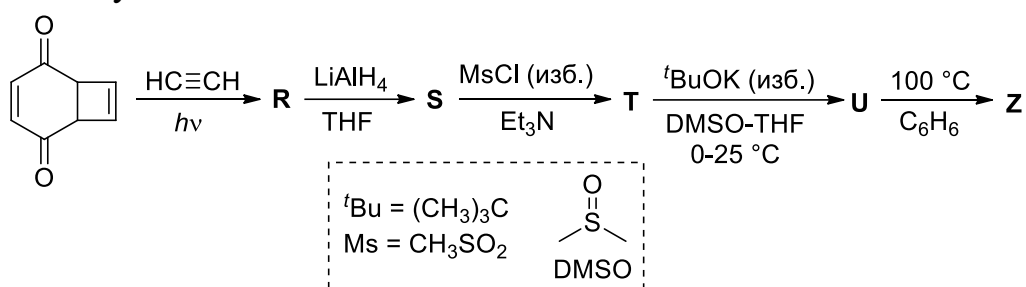
2. Напишите структурные формулы соединений **Y**, **I** и **J**. Объясните, чем обусловлена окраска соединения **Y**.

Углеводород **Y** впервые был получен в XV веке в виде синего красящего вещества, выделенного из эфирного масла ромашки. В 1863 году это вещество было повторно обнаружено французским парфюмером Септимусом Пьессом в тысячелистнике и полыни и тогда же получило своё название. Впервые соединение **Y** было синтезировано в 1936 году А. Пфау и П. Платнером взаимодействием индана и этилового эфира диазоуксусной кислоты. В настоящее время предложено множество различных способов его получения. На схеме ниже приведён метод синтеза этого углеводорода с использованием реакции [6+4]-циклоприсоединения.



3. Напишите структурные формулы соединений **K – Q**.

Углеводород **Z** изомерен соединениям **X** и **Y** и при обычных условиях представляет собой масло красно-оранжевого цвета, а молекула его имеет плоское строение, но при этом не проявляет ароматических свойств. Соединение **Z** было получено по следующей схеме.



4. Напишите структурные формулы соединений **R – U** и **Z**. Учтите, что молекула вещества **U** имеет плоскость симметрии.

Задача 2 (для 9, 10 и 11 классов)

*«Симметрия представляет собой концепцию, сокращающую сложность;
ищите её повсюду»*

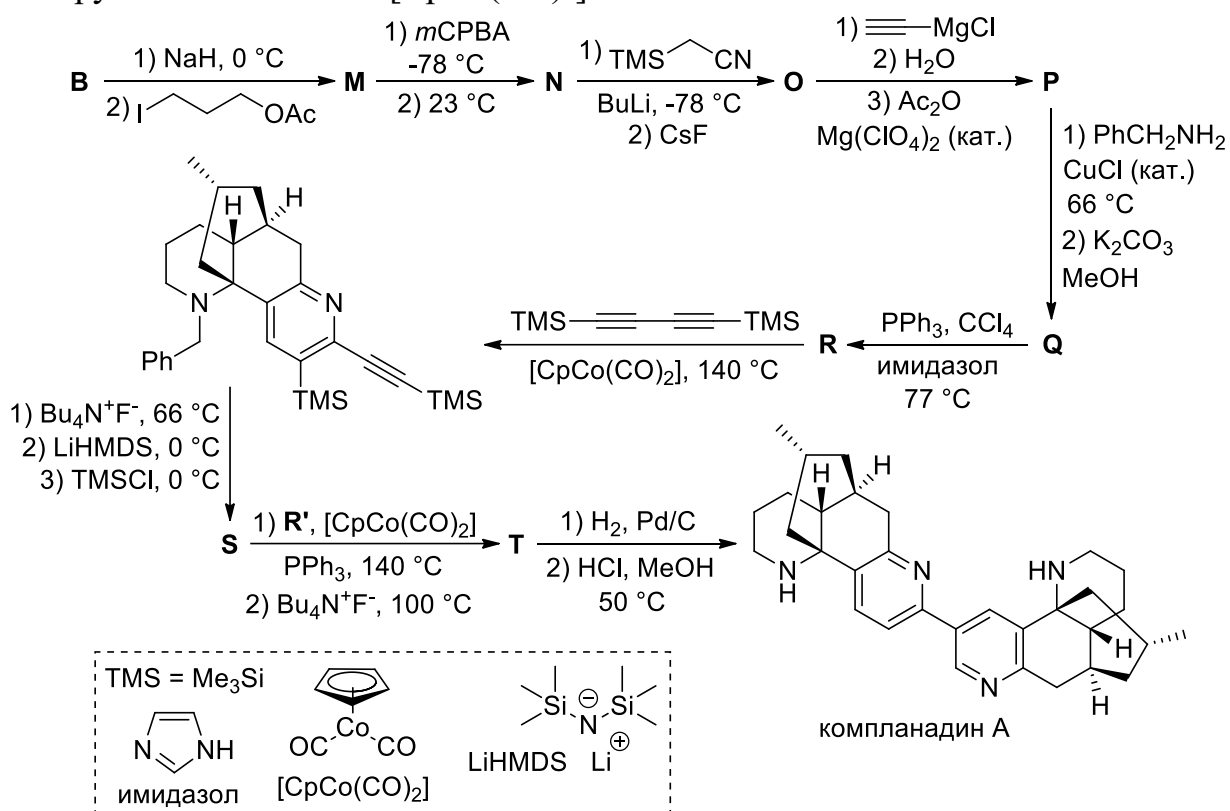
Алан Перлис (1922 – 1990)

С древних времён в искусстве и архитектуре можно заметить элементы симметрии. Многие живые организмы также обладают элементами симметрии в своём строении. Поэтому неудивительно, что среди природных соединений можно привести много примеров симметричных молекул. В то же время встречаются и вещества, молекулы которых, формально не являясь симметричными, состоят из двух соединённых между собой структурно близких фрагментов. Одним из примеров является алкалоид компланадин А, впервые выделенный из плауна *Lycopodium complanatum*, более известного под названием *плаун обоюдоострый*. Как и другие алкалоиды этого класса, компланадин А, а также родственные ему компланадин В, компланадин С, компланадин D и компланадин Е представляют научный интерес из-за их способности ингибировать фермент ацетилхолинэстеразу. Благодаря этому они имеют перспективы применения в качестве препаратов, подавляющих симптомы болезни Альцгеймера и других нейродегенеративных заболеваний. Компланадин А содержит два структурно идентичных тетрациклических фрагмента алкалоида ликодина, которые несимметрично

6.01, 2.48, 2.42, 2.22, 2.12, 2.03 (все – 1H) и 1.07 (3H).

2. Предложите механизмы следующих превращений из представленного синтеза: (а) соединения **C** в соединение **D**; (б) конденсации веществ **E** и **G** при нагревании с HClO_4 в смеси диоксан/вода.

Авторство второго синтеза принадлежит группе профессора Дионисио Сигеля из университета Техаса в Остине. В качестве исходного вещества они использовали соединение **B**, которое они не стали синтезировать самостоятельно, как группа Сарпонга, а приобрели у одной из фирм-поставщиков химических реактивов. Ключевой стадией в их синтезе выступило [2+2+2]-циклоприсоединение, катализируемое комплексом $[\text{CrCo}(\text{CO})_2]$.



3. Напишите структурные формулы соединений **M** – **T** и **R'** (стереохимия не оценивается). Известна следующая дополнительная информация:

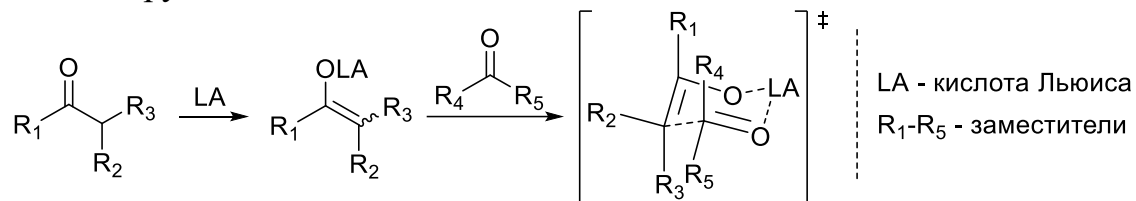
- В спектре ЯМР ^1H соединений **O** и **P** содержится (в числе прочих сигналов) триплет около 4.05–4.1 м.д. с интенсивностью 2H.
- Вещества **R** и **R'** имеют очень похожие структуры. В спектре ЯМР ^1H соединения **R'** присутствует синглет при 8.36 м.д. с интенсивностью 1H, а остальные сигналы расположены в диапазоне от 1 до 4.5 м.д. По данным масс-спектрометрии высокого разрешения, молекулярный ион **R'** вида $[\text{M}+\text{H}]^+$ (то есть с одним дополнительным протоном) имеет массу 245.16486 а.е.м.

Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов)

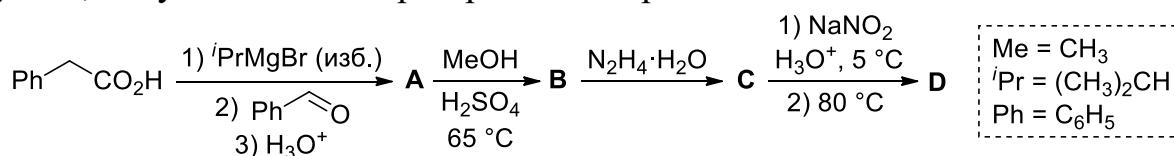
Модель Циммермана-Тракслер

В 1957 году профессор Говард Циммерман и его студентка Марджори Тракслер

из Северо-Западного университета (Иллинойс, США) опубликовали статью, в которой была предложена модель, объясняющая стереоселективность и направление протекания некоторых реакций альдольной конденсации между оптически неактивными субстратами. Ими было предложено, что при протекании катализируемых кислотами Льюиса реакций альдольной конденсации образуется шестичленное переходное состояние. Анализ устойчивости данного переходного состояния путём итерации положения заместителей позволяет предсказывать основной продукт реакций альдольной конденсации. Данная модель применима для реакций, в которых кислота Льюиса имеет вакантную орбиталь для координации к карбонильной группе метиленовой компоненты.

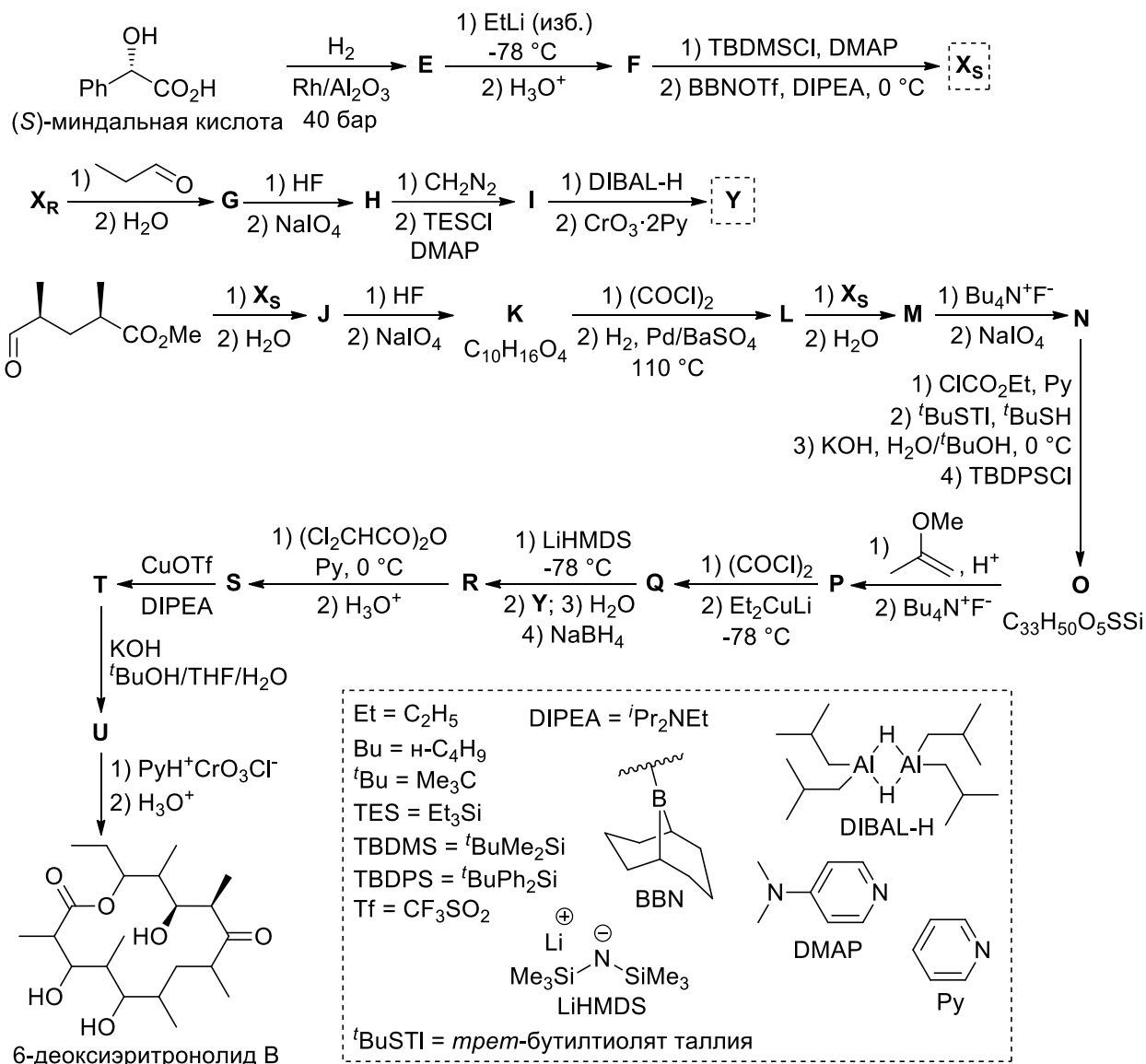


Данную модель Циммерман и Тракслер построили на основании анализа состава продуктов, полученных ими при проведении реакции Иванова.



1. Напишите структурные формулы веществ **A** – **D** с указанием относительной конфигурации хиральных центров. Объясните Ваш выбор конфигураций, изобразив строение переходного состояния, приводящего к образованию **A** (основного продукта реакции Иванова).

Практическую пользу модели Циммермана-Тракслера сложно переоценить: фактически она позволяет заранее предсказывать результат синтеза, что очень важно в диастереоселективном синтезе природных соединений. В 1981 году исследователи из Массачусетского технологического института (США) осуществили стереоселективный синтез содержащегося в бактериях *Saccharopolyspora erythraea* макролида 6-деоксиэритронолида **B**, предшественника антибиотического соединения эритромицина. Он представляет собой крайне интересную цель для синтеза из-за высокого количества хиральных центров в его структуре. Основной своей стратегией синтетики избрали применение реакций альдольной конденсации с использованием бор-енолятов. Схема получения 6-деоксиэритронолида **B** приведена ниже.



2. Напишите структурные формулы веществ E – U, X_S и Y с учётом стереохимии, используя известные конфигурации хиральных центров в исходных соединениях и конечном продукте 6-деоксиэритронолиде В, а также модели Циммермана-Тракслера для реакций альдольной конденсации с использованием бор-енолятов. Учтите, что в приведённой на схеме структуре 6-деоксиэритронолида В для большинства хиральных центров конфигурация *не указана специально*. Только одна из использованных в синтезе стадий, приводящих к образованию новых хиральных центров, не отличается стереоселективностью (однако это не оказывает влияние на результат синтеза, поскольку оба образующихся на этой стадии диастереомера в конечном итоге дают целевой 6-деоксиэритронолид В). Вещества X_S и X_R являются энантиомерами.

При разработке синтеза исследователи также пробовали использовать вместо X реагент V, который получается, если из процедуры получения X из миндальной кислоты опустить первую стадию. Выбор был сделан в пользу X на основании того, что при использовании V молярное соотношение целевого диастереомера по отношению к нежелательному составило 3.5 : 1, а при использовании X – 15 : 1.

3. Предложите основной фактор, приводящий к высокой стереоселективности реакций альдольной конденсации с X по сравнению с V.

Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов)

В основе синтеза сложных органических молекул лежит ретросинтетический анализ – подход, позволяющий производить планирование синтеза. За разработку и формулирование основных методов ретросинтетического анализа выдающийся химик-синтетик Элайас Джеймс Кори получил в 1990 году Нобелевскую премию по химии.

В терминологии ретросинтетического анализа процесс, обратный нормальной химической реакции, называется *трансформом*. Особо важное место среди трансформов занимают *мощные трансформы* – реакции, приводящие к образованию новых связей углерод-углерод. Например, к мощным трансформам относятся реакции конденсации и реакции кросс-сочетания.

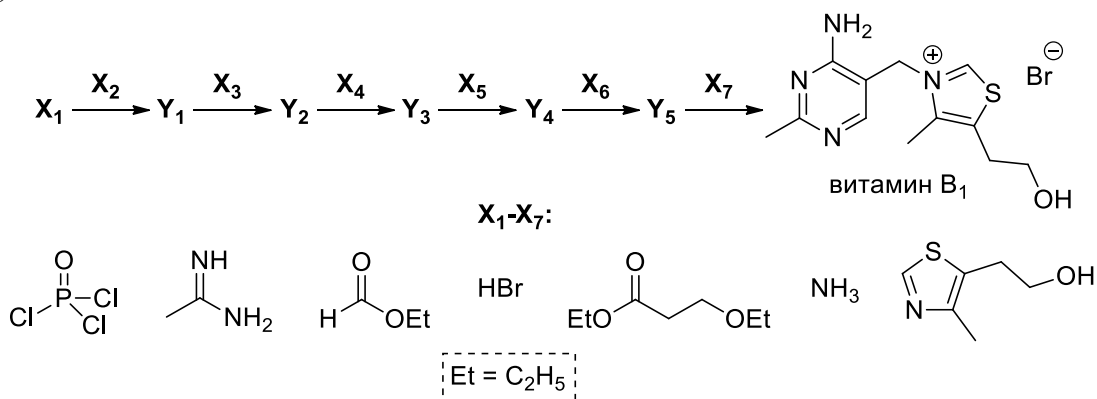
1. Приведите примеры как минимум ещё четырёх разновидностей мощных трансформов (можно дать названия реакций словами, либо привести схемы).

Указание: перечисление нескольких вариантов реакции одного типа (например: альдольная конденсация, конденсация Кляйзена, конденсация Дикмана) считается за одну разновидность мощных трансформов.

2. Предложите способ синтеза гексан-3-она из пропаналя не более чем в четыре стадии, в котором будет задействован мощный трансформ.

Указание: можно использовать любые реагенты, однако пропаналь должен выступать источником всех атомов углерода в конечном продукте. Проведением реакции в одну стадию считается только такое превращение, которое не пропускает выделения промежуточных продуктов из реакционной смеси.

В 1936 году в компании Мерск группой органиков под руководством Вильямса и Кляйна был осуществлён шестистадийный синтез витамина B₁ с использованием X₁ – X₇ в качестве реагентов и исходных веществ (приведены ниже в произвольном порядке).

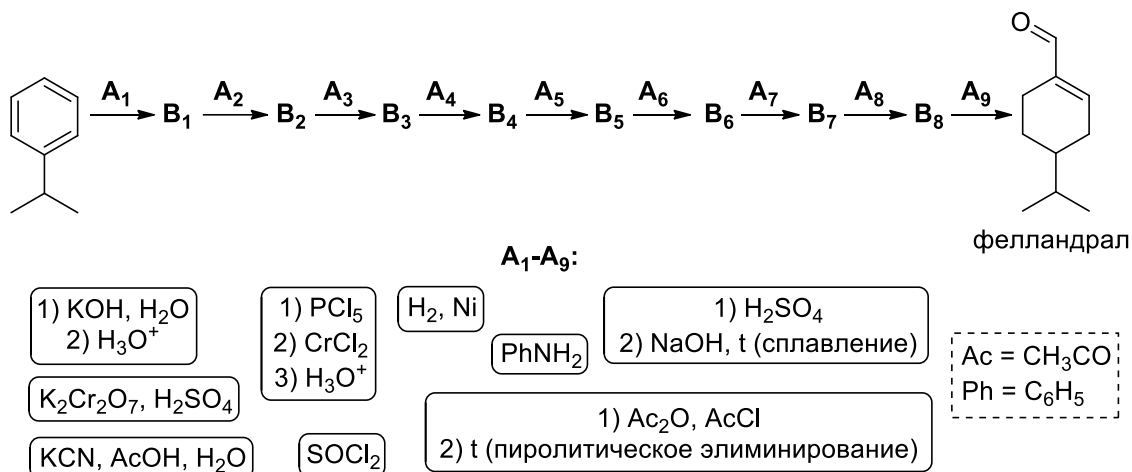


3. Попробуйте воспроизвести синтетическую схему, отражающую синтез витамина B₁, произведенный в компании Мерск, соотнеся структуры реагентов X₁ – X₇ и написав структурные формулы продуктов Y₁ – Y₅. Где необходимо, дополнительно

укажите условия проведения реакций, а также, где необходимо, используйте кислоты и основания для протонирования и депротонирования.

Указание: использование кислот или оснований, необходимое для протонирования или депротонирования субстратов или реагентов, не считается за отдельную стадию.

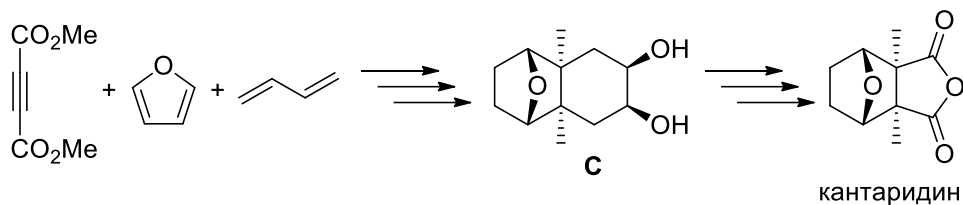
В 1949 году американскими органиками-синтетиками Франком, Берри и Шотвелом был осуществлён синтез монотерпеноида фелландрала, входящего в состав эвкалиптового эфирного масла, исходя из кумола (изопропилбензола). На схеме ниже приведены использованные ими стадии $A_1 - A_9$ (представлены в произвольном порядке).



4. Воспроизведите последовательность превращений, осуществлённых Франком, Берри и Шотвелом, соотнеся стадии $A_1 - A_9$ и написав структурные формулы продуктов $B_1 - B_8$. Дополнительно известно, что в ИК-спектрах веществ B_4 и B_5 имеется достаточно интенсивная полоса в области 2200–2300 см⁻¹.

В 1951 году группой профессора Гилберта Сторка был впервые проведён синтез уже известного Вам кантаридина – яда небелковой природы, содержащегося в лимфе жуков-нарывников. Данное вещество при попадании в больших количествах на кожу или внутрь организма вызывает ожоги вплоть до некроза тканей. Тем не менее, кантаридин используется в медицине в качестве компонента мазей для наружного применения при лечении новообразований кожных покровов.

Вышеупомянутый синтез кантаридина условно можно разделить на два этапа: первый – образование «левого» диметилированного бициклического фрагмента; второй – формирование «правого» диоксотетрагидрофуранового цикла. В качестве соединений, образующих углеродный скелет молекулы кантаридина, синтетиками были использованы диметилацетилендикарбоксилат, фуран и бутadiен-1,3.



5. Предложите способ синтеза кантаридина из диметилацетилендикарбоксилата, фурана и бутадиена-1,3 с промежуточным образованием вещества **C**, включающий в себя суммарно не более 15 стадий, а также учитывающий стереохимию кантаридина и вещества **C**.

Указание: можно использовать любые реагенты, при условии, что углеродный скелет кантаридина будет построен только из атомов C трёх вышеуказанных соединений. Проведением реакции в одну стадию считается только такое превращение, которое не пропускает выделения промежуточных продуктов из реакционной смеси.

Задача 1 (для 9, 10 и 11 классов)

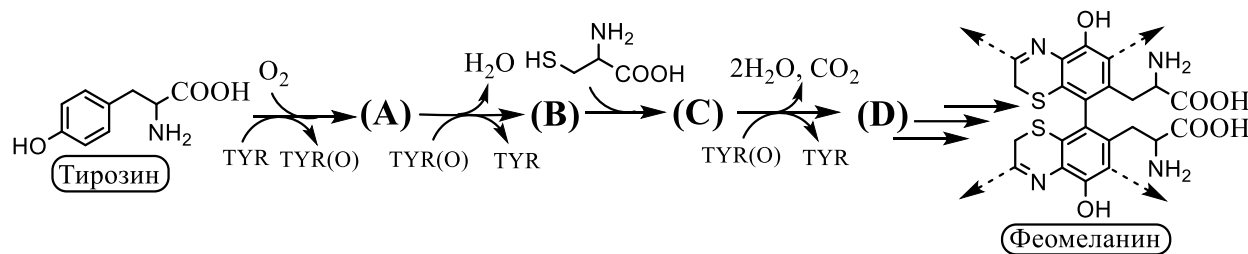
Рыжий конопатый

*Рыжий! Рыжий! Конопатый!
Убил дедушку лопатой —
А он дедушку не бил,
А он дедушку любил.
/ «Рыжий» Э. Успенский /*

Меланины (от греч. «mélas» - темный) – группа сложных полимерных пигментов, встречающихся в организмах животных, бактерий и грибов. Меланины определяют цвет кожного покрова, волос, перьев, радужки глаза. Наиболее распространенными являются эумеланин и феомеланин. Первый придает коже темные, от черного до коричневого, оттенки, второй же - красноватые или желтоватые.

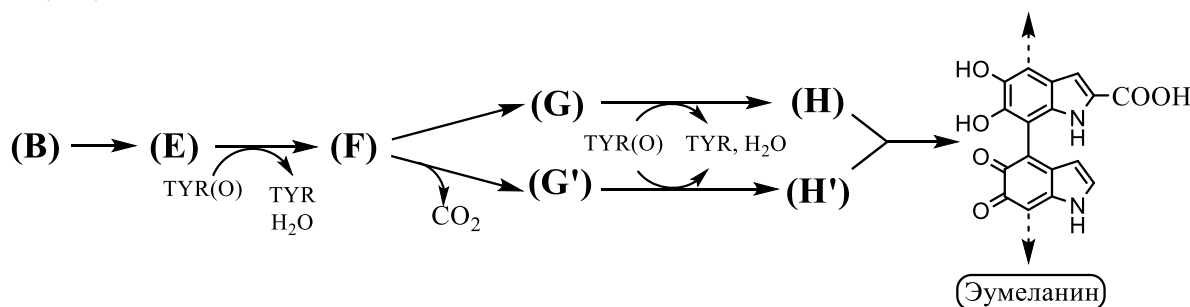
1. Какой из меланинов преобладал в волосах мальчика из отрывка стихотворения в эпиграфе? Какой будет преобладать в черных волосах? А в русых?

Как эумеланин, так и феомеланин, представляют собой полимеры не до конца определенной структуры. Оба типа синтезируются из канонической аминокислоты L-тирозина при участии ключевого фермента меланогенеза – тирозиназы (TYR). Этот фермент присутствует в двух формах – TYR и TYR(O), причем вторая форма образуется из первой при окислении тирозина молекулярным кислородом, и содержит в себе дополнительный атом кислорода. Синтез обоих типов меланина включает образование вещества **В**, содержащего в своем составе ортобензохиноидный фрагмент. Ниже представлена схема биосинтеза феомеланина.



Определите структурные формулы веществ **А-Д**, если известно, что массовая доля водорода в **А** больше, чем в **В**, на 0,97%

Синтез эумеланина протекает через образование производных индола **G, G', H, H'**.



3. Определите структурные формулы веществ **Е-Н, G', H'**.

Меланины способны поглощать ультрафиолетовое излучение. Для исследования этого процесса в живых организмах можно использовать систему регистрации отраженного излучения при облучении участка кожи монохроматическим светом. Поскольку не только меланин поглощает излучение, для оценки его вклада используют сравнительный анализ участков здоровой кожи и витилиго (участок кожи, лишенный меланина). Интенсивность отраженного излучения описывается следующим законом:

$$I_R = I_0 S (T_1 * T_2 * T_3 \dots * T_n) , где$$

I_R – интенсивность отраженного излучения

I_0 – интенсивность излучения источника

S – коэффициент рассеяния (для любой кожи можно считать постоянным)

$T_1, T_2 \dots$ - коэффициенты поглощения для каждого светопоглощающего вещества среды. Коэффициент поглощения отдельного вещества численно равен отношению интенсивности излучения, отраженного веществом (I), к интенсивности исходного излучения (I_0)

4. Запишите выражение (формулу) для расчета интенсивности отраженного излучения

а) от здорового участка кожи ($I_{R,N}$)

б) от витилиго ($I_{R,V}$)

Относительная экстинкция образца $A(\lambda)$ может быть выражена из закона Бугера-Ламберта-Бера как:

$$A(\lambda) = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

5. Запишите формулу для расчета относительной экстинкции меланина.

Поглощая УФ-излучение, меланин защищает клетки от повреждения. Оценить уровень защиты можно используя широко известный в косметологии SPF (sun protective factor), рассчитываемые по уравнению Мансура:

$$SPF = 10 * \sum_{\lambda=290}^{\lambda=320} EE * I(\lambda) * A(\lambda)$$

$EE * I(\lambda)$ – константа, описывающая интенсивность излучения с длиной волны λ , достаточное для развития эритемы (солнечный ожог).

При измерении интенсивности отраженного излучения одного человека получили следующие результаты:

Длина волны, нм	290	295	300	305	310	315	320
$I_{R,N}$, у.е.	0,561	0,573	0,591	0,607	0,614	0,620	0,621
$I_{R,V}$, у.е.	6,911	6,890	6,437	5,444	4,738	4,218	3,994
$EE * I(\lambda)$	0,015	0,0817	0,2874	0,3278	0,1864	0,0839	0,018

6. Вычислите SPF меланина.

Избыточное воздействие ультрафиолета на клетки, продуцирующие меланин, является доказанным фактором риска развития злокачественного новообразования – меланомы. Ключевым событием образования меланомы является возникновение специфической мутации в протоонкогене *BRAF*, при которой происходит замена одного нуклеотида, приводящая к замене валина (Val) на глутаминовую кислоту (Glu). Мутирующий участок цепочки ДНК, с которой происходит синтез мРНК, представлен ниже:

3'-C¹⁷⁷⁸ACTAAAACCAGATCGATGTCACCTTAGAG¹⁸⁰⁷-5'

Надстрочным индексом указан порядковый номер нуклеотида в гене.

7. Определите номер замененного нуклеотида в мутантном гене, учитывая, что биосинтез белка на рибосоме происходит со всего представленного участка гена. Ответ объясните.

Справочная информация:

Таблица генетического кода

Первое основание	Второе основание				Третье основание
	U	C	A	G	
U	Phe	Ser	Tyr	Cys	U
	Phe	Ser	Tyr	Cys	C
	Leu	Ser	STOP	STOP	A
	Leu	Ser	STOP	Trp	G
C	Leu	Pro	His	Arg	U
	Leu	Pro	His	Arg	C
	Leu	Pro	Gly	Arg	A
	Leu	Pro	Gly	Arg	G
A	Ile	Thr	Asn	Ser	U
	Ile	Thr	Asn	Ser	C
	Ile	Thr	Lys	Arg	A
	Met (START)	Thr	Lys	Arg	G
G	Val	Ala	Asp	Gly	U
	Val	Ala	Asp	Gly	C
	Val	Ala	Glu	Gly	A
	Val	Ala	Glu	Gly	G

Задача 2 (для 9, 10 и 11 классов)

А что природа делает без нас?...

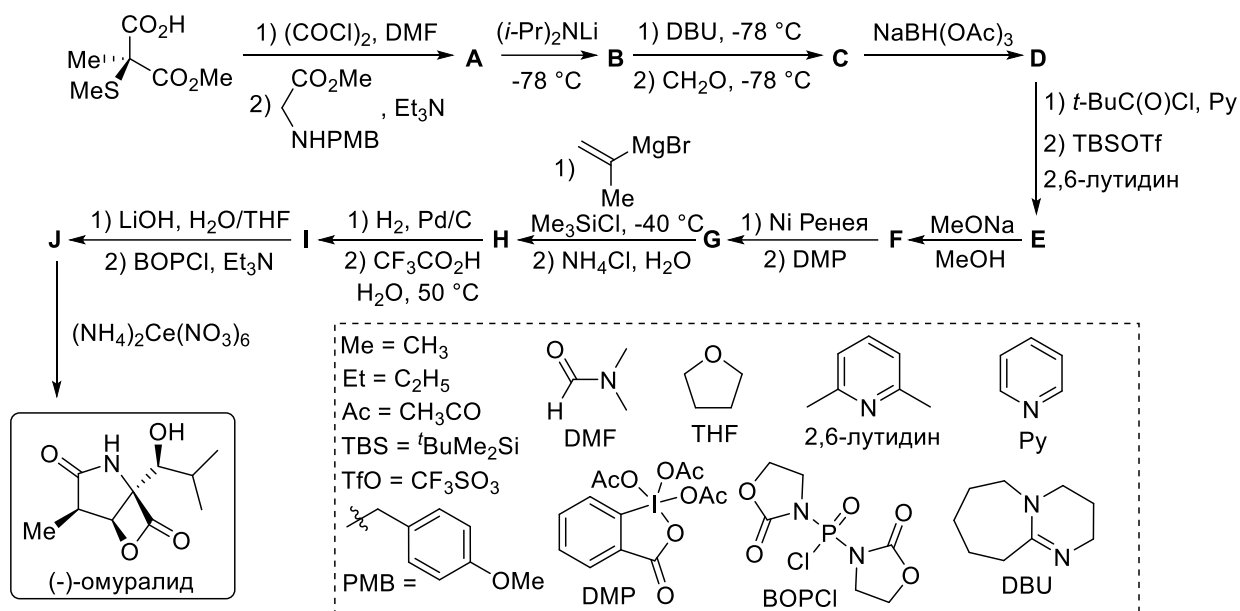
«Это было чертовски храбро с ее стороны доверять мне свой секрет»

«Оскар и Розовая дама» Эрик-Эмманюэль Шмитт

Эукариотическая протеасома представляет собой сложный белковый комплекс. Она отвечает за расщепление многих белков до пептидов и аминокислот. Известно, что при множественной миеломе в большом количестве продуцируются миеломные белки, которые также расщепляются протеасомой. Лечение миеломы заключается в ингибировании работы протеасомы. При этом происходит остановка деградации

миеломных белков, апоптоз и гибель пораженных клеток.

Эффективными ингибиторами протеасомы являются β -лактоны. (-)-Омуралид, являющийся первым примером этого класса ингибиторов, был впервые выделен из бактерий рода *Streptomyces*. Ниже приведена зашифрованная схема полного химического синтеза (-)-омуралида, осуществлённого группой Нобелевского лауреата Элайаса Кори в Гарвардском университете в 1998 году:



Дополнительно известно, что

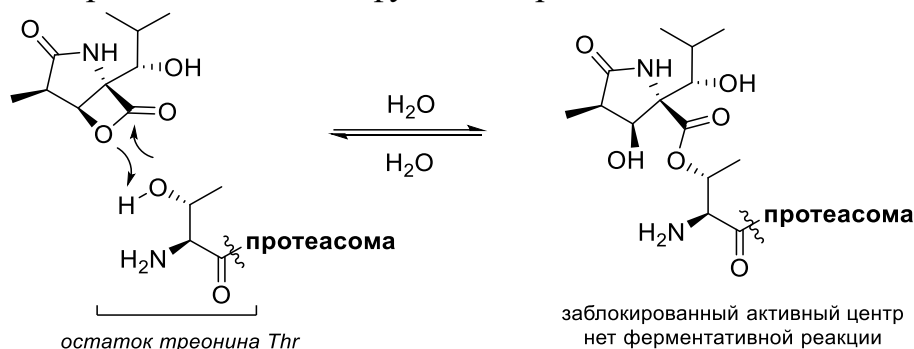
- вещество **В** образуется в виде эквимольной смеси диастереомеров (это не влияет на стереоселективность последующего превращения в продукт **С**), остальные реакции идут стереоселективно с преобладанием одного стереоизомера;
 - при действии на соединение **Ф** никелем Ренея только для одного из трёх асимметрических атомов углерода изменяется формальная конфигурация по *R/S*-номенклатуре, при этом это не тот атом углерода, при котором происходит реакция;
 - в ИК-спектре вещества **Н** присутствует полоса при 3389 см⁻¹, в спектре ЯМР ¹Н оно даёт только три сигнала в области химических сдвигов менее 1 м.д.: при 0.07, 0.09 и 0.82 м.д. с соотношением интенсивностей 3:3:9. В спектре ЯМР ¹Н соединения **Ж** присутствуют два сигнала в области химических сдвигов более 6 м.д.
1. Расшифруйте схему синтеза (-)-омуралида, написав структурные формулы соединений **А-Ж** с учетом стереохимии. Использование некорректных стереохимических формул, не позволяющих однозначно определять положения заместителей в молекуле, будет считаться ошибкой.

В отсутствие триметилхлорсилана при действии реактива Гриньяра на вещество **Г** вместо продукта **Н** образуется смесь двух продуктов **Н₁** и **Н₂** в равном соотношении ($M_{Н1} > M_{Н2}$).

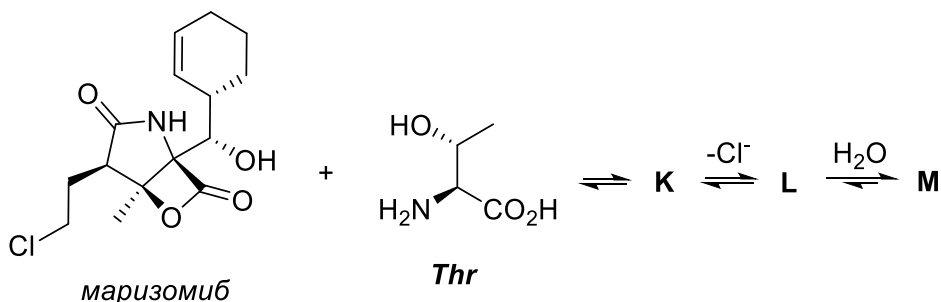
2. Напишите структурные формулы продуктов **Н₁** и **Н₂**.

Механизм ингибирования протеасомы β -лактонами разного строения схож:

происходит этерификация гидроксигруппы треонина в протеолитическом центре протеасомы. Однако такие аддукты медленно гидролизуются в водной среде с восстановлением протеолитической функции протеасомы:

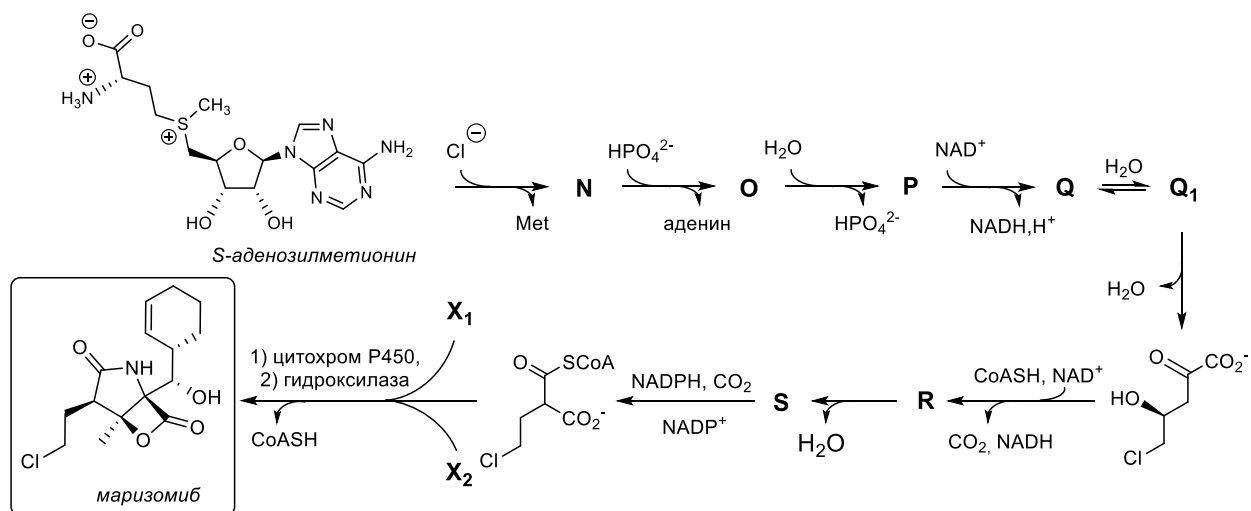


Позже были найдены другие представители этого класса ингибиторов. В частности, была обнаружена ингибирующая способность у *маризомиба*, выделенного из морских бактерий *Salinispora tropica* и *Salinispora arenicola*. При использовании *маризомиба* гидролиз аддукта происходит медленнее из-за образования дополнительного пятичленного цикла:



3. Расшифруйте схему ингибирования протеасомы *маризомибом*. Протеасома для удобства обозначена лишь одним остатком треонина Thr.

Исходным веществом для биосинтеза *маризомиба* является *S*-аденозилметионин. Возможный путь синтеза этого ингибитора морскими бактериями представлен на схеме ниже:



4.

Расшифруйте схему биосинтеза *маризомиба*, учитывая, что внутриклеточный pH морских бактерий находится в слабощелочной области, X₁ является продуктом

боковой ветви шикиматного пути биосинтеза ароматических аминокислот, а X_2 образуется в результате гидролиза молекул ацетил-КоА (при этом помимо X_2 высвобождается свободный кофермент А).

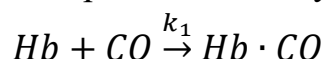
Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов)

Химия в экстренных ситуациях

Угарный газ (СО) представляет большую опасность, поскольку способен оказывать токсическое действие на организм человека. Даже незначительное содержание СО в воздухе способно привести к достаточно быстрой смерти человека.

1. Предложите способ для качественного определения СО в воздухе, напишите реакцию, протекающую при этом, и укажите ее качественный признак.

В организме человека кислород переносится с помощью гемоглобина (Hb) – белка, содержащегося в эритроцитах, красных клетках крови. В состав каждой молекулы Hb входит четыре гема, каждый из которых состоит из иона Fe^{2+} , связанного с четырьмя атомами азота лиганда порфирин²⁻. Одна молекула кислорода может связываться с одним Fe^{2+} , образуя комплекс. Молекула СО связывается аналогично, причем в обоих случаях степень окисления иона железа не меняется. Данная реакция является простой и протекает в одну стадию:

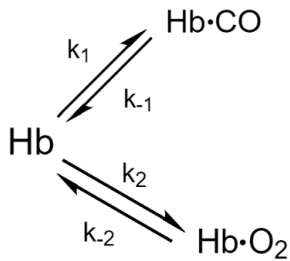


Угарный газ является ядом, поскольку связывается с Hb прочнее, чем O_2 . Известно, что объем крови взрослого мужчины равен 5.2 л, а концентрация гемоглобина в крови в норме составляет в среднем 140 г/л. Молярная масса Hb равна $M_r(Hb) = 67$ кг/моль. В минуту человек совершает около 15 вдохов, а объем легких примите равным 4 л. Смерть наступает при доле карбоксигемоглобина равной 70% от общего количества гемоглобина. Допустим, в помещении 10x10x3 м начался пожар и задымление. Температура в помещении составляет 50°C. Давление – атмосферное. Примем объемную долю СО постоянной и равной 0.1%.

2. Рассчитайте максимальное количество вдохов и (критическое) время, которое человек может провести в помещении при вышеописанных условиях. Для простоты расчетов примите, что весь угарный газ, поступивший в организм, связывается с гемоглобином сразу и необратимо, а его метаболизма (переработки в организме) не происходит.

По данным протокола ISO 1989, при доле угарного газа 0.25-0.4% гибель человека наступает через полчаса, а при доле 1.2-1.6% – уже через 5 минут. Известно, что одним из путей выведения СО из организма человека является его окисление до углекислого газа.

3. Может ли окисление СО до углекислого газа быть единственным способом удаления из организма человека, если окисление СО с помощью фермента цитохром оксидазы при нормальной температуре тела (36,6°C) и нормальном дыхании происходит со скоростью 0.13 мл СО/час? Рассчитайте, сколько времени займет окисление всего СО, попавшего



в организм, если человек находился **2 минуты** в комнате, описанной в пункте 1.

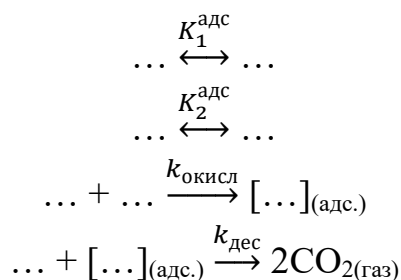
Угарный газ коварен тем, что его сродство к гемоглобину железа намного выше, чем у кислорода (константа равновесия образования $\text{Hb} \cdot \text{CO}$ K_1 составляет 750 мкМ^{-1} , а для образования оксигемоглобина $\text{Hb} \cdot \text{O}_2$ K_2 составляет 3.2 мкМ^{-1}). При этом

скорость диссоциации карбоксигемоглобина равна $0,008 \text{ с}^{-1}$, а для оксигемоглобина скорость диссоциации составляет 20 с^{-1} . Обе реакции протекают **в одну стадию** и имеют **одинаковый общий порядок**.

4. Рассчитайте **разницу в энергиях активации** реакций образования оксигемоглобина и карбоксигемоглобина соответственно (реакции **1** и **2**). Множители Аррениуса у констант скоростей примите постоянными и одинаковыми. Также **найдите энергию Гиббса** для реакции образования оксигемоглобина из карбоксигемоглобина (учитывая недостающие реагенты). В расчетах примите $T = 37^\circ\text{C}$.

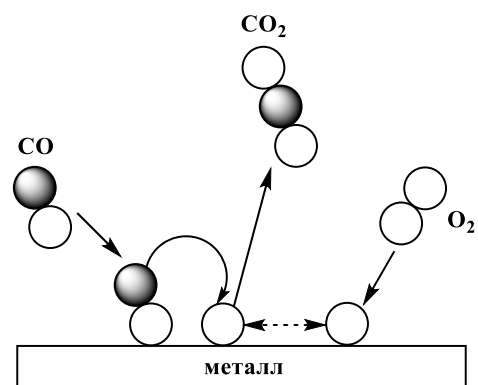
Увеличить время пребывания в задымленном помещении можно с помощью противогаса на основе **гопкалита** (смесь оксидов MnO_2 и CuO). Схема каталитической реакции представлена на схеме:

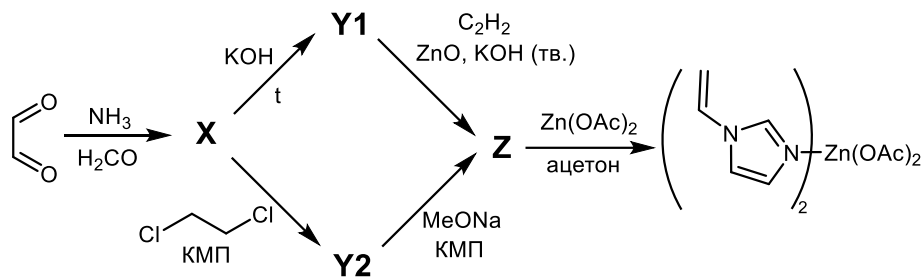
5. Исходя из схемы каталитической реакции, изображенной выше, заполните пропуски в механизме окисления на гопкалите:



В настоящее время в мире разрабатывается несколько веществ, улучшающих состояние человека при отравлении **СО**, в том числе на основе порфиринов, и есть препарат российского производства, **ацизол**, механизм действия которого до конца не изучен.

Схема синтеза **ацизола**:

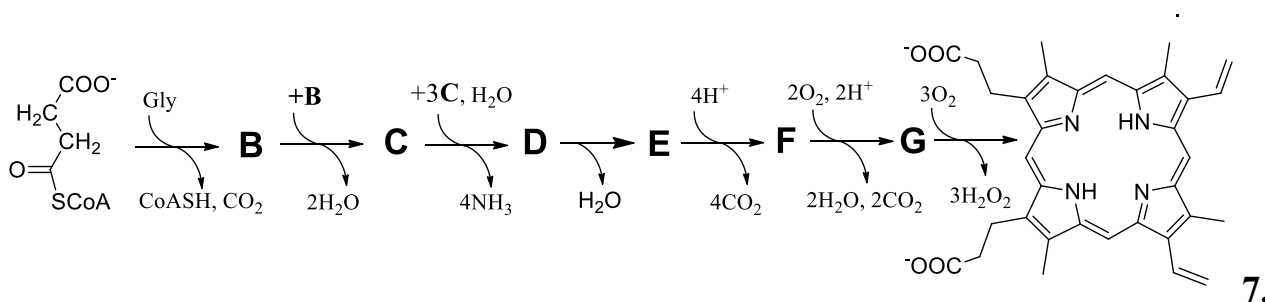




КМП – катализатор межфазного переноса, чья задача заключается в том, чтобы облегчить миграцию реагента из одной фазы в другую фазу, где и протекает реакция (например, из органической — в водную). Примером таких катализаторов может быть $R_4N^+X^-$ ($Bu_4N^+Br^-$).

6. Приведите структурные формулы веществ **X**, **Y1**, **Y2** и **Z**. Известно, что в масс-спектре вещества **X** присутствует основной молекулярный ион MH^+ с массой 69,0448.

Гем, комплекс порфирина и иона Fe^{2+} , постоянно синтезируется и разрушается в организме. Биосинтез порфиринового лиганда протекает в несколько стадий, каждая из которых катализируется своим ферментом. Схема биосинтеза порфиринового лиганда:



Изобразите структурные формулы веществ **B** – **G**, если Gly – это простейшая аминокислота глицин, вещество **B** содержит 4-оксогруппу; для синтеза гетероцикла **C** используется две молекулы **B**, а для синтеза линейной цепочки **D** – четыре молекулы **C**, соединяющиеся по принципу «голова к хвосту»; при образовании **E**, помимо конденсации происходит внутримолекулярная перегруппировка; первым идет декарбоксилирование более коротких функциональных групп; и брутто-формула вещества **F** – $C_{36}H_{40}N_4O_8^{4-}$

Физическая химия

Задача 1 (только для 9 класса)

Термодинамика фазовых переходов n-алканов

n-Алканы представляют собой один из наиболее изученных классов органических соединений. Такой интерес со стороны исследователей обусловлен широкой распространённостью этих веществ в природе: короткие представители являются основными компонентами природного газа, в то время как длинные алканы формируют лёгкую и тяжёлую нефть. Удобными объектами для термодинамического описания n-алканы также делает тот факт, что многие их свойства могут быть связаны с длиной цепи или, иными словами, с числом атомов углерода в молекуле, что позволяет легко прогнозировать свойства ещё не изученных соединений этого класса.

Термодинамические характеристики плавления n-алканов определяются их упаковкой в кристалле. Для соединений с чётным и нечётным числом атомов углерода характерна различная упаковка и, как следствие, различные закономерности. Например, для чётных алканов с числом атомов углерода $n \geq 22$ энтальпия и энтропия плавления представляют собой линейные функции от числа атомов углерода n . Известны характеристики плавления ряда таких алканов:

Алкан	C ₂₂ H ₄₆	C ₂₆ H ₅₄	C ₃₀ H ₆₂	C ₃₄ H ₇₀
$\Delta_{\text{пл}} H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$	48.8	59.4	70.1	80.8
$T_{\text{пл}} / ^\circ\text{C}$	43.5	56.0	65.4	72.6

1. Установите параметры линейных зависимостей энтальпии и энтропии плавления чётных n-алканов от числа атомов углерода. На основании этих зависимостей выведите уравнение зависимости температуры плавления чётных n-алканов от числа атомов углерода. С помощью полученного уравнения вычислите: а) температуру плавления тетраконтана C₄₀H₈₂; б) формулу первого чётного n-алкана с температурой плавления выше 100 °C.

Для описания закономерностей температур плавления в рядах n-алканов было предложено уравнение Бродхерста, содержащее три параметра (T° , a и b):

$$T_{\text{пл}} / \text{K} = T^\circ \cdot \frac{n+a}{n+b}.$$

Рассчитанные на основании этого уравнения температуры плавления n-алканов с нечётным числом атомов углерода приведены в таблице:

Алкан	C ₁₁ H ₂₄	C ₂₁ H ₄₄	C ₃₁ H ₆₄
$T_{\text{пл}} / \text{K}$	246.5	311.2	340.1

2. Определите параметры уравнения Бродхерста и предскажите: а) формулу первого нечётного n-алкана, твёрдого при н. у.; б) температуру плавления гентетраконтана C₄₁H₈₄.

Известно, что в ряду нечётных n-алканов при увеличении длины цепи на одну CH_2 -группу энтальпия плавления увеличивается на $2.5 \text{ кДж моль}^{-1}$.

3. Чему равны энтальпия плавления и энтропия плавления пентакозана $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$?

Химики часто проводят аналогии между длинными n-алканами и полиэтиленом – полимером, содержащим большое число CH_2 -групп, который можно рассматривать в качестве бесконечно длинного алкана.

4. Предскажите температуру плавления полиэтилена в предположении, что это вещество имеет упаковку: а) n-алкана с чётным числом атомов углерода; б) n-алкана с нечётным числом атомов углерода.

Перед плавлением многие n-алканы испытывают фазовый переход, обусловленный перестройкой кристаллической упаковки. Например, некоторый алкан X, содержащий нечётное число атомов углерода, при низких температурах существует в упорядоченной модификации (I), а при нагревании до 296.0 К переходит в неупорядоченную модификацию (II), при этом энтальпия фазового перехода $\Delta_{\text{пер}}H^\circ = 13.75 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Кристаллографические параметры обеих модификаций приведены в таблице:

	$a / \text{Å}$	$b / \text{Å}$	$c / \text{Å}$	α	β	γ	Z	$d / \text{Г см}^{-3}$
I	4.992	7.467	53.540	90	90	90	?	?
II	4.790	8.300	52.800	90	?	90	4	0.850

5. Установите формулу X и заполните в таблице места, отмеченные знаком вопроса.

Управлять фазовыми переходами между различными полиморфными модификациями алканов можно посредством изменения давления. Для переходов типа кристалл-кристалл зависимость температуры перехода от давления задаётся уравнением Клапейрона, приближённая форма которого имеет следующий вид:

$$\frac{P - P^\circ}{T - T^\circ} = \frac{\Delta_{\text{пер}}H^\circ}{T^\circ \Delta V_m},$$

где P – приложенное давление, P° – стандартное давление (10^5 Па), T – температура фазового перехода при давлении P , T° – температура фазового перехода при стандартном давлении, $\Delta_{\text{пер}}H^\circ$ – энтальпия фазового перехода, ΔV_m – разность мольных объёмов конечной и исходной модификаций.

6. Какое давление необходимо приложить к алкану X, чтобы изменить температуру фазового перехода из модификации I в модификацию II на 1 К ? Ответ выразите в Па.

Необходимая информация: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}.$$

Объём моноклинной элементарной ячейки: $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta$.

Задача 2 (для 9, 10 и 11 классов)

Кислотная задача

После основного теоретического тура всегда наступает второй – кислотный

Несмотря на то, что такие кислоты, как щавелевая, содержат эквивалентные кислотные группы, константы кислотности по первой и второй ступени всегда отличаются: например, для $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ $pK_{a1} = 1.27$, $pK_{a2} = 4.27$. Это связано как с влиянием заряженной группы на диссоциацию следующей группы, так и со статистическими факторами.

1. Рассчитайте стандартное изменение энергии Гиббса диссоциации щавелевой кислоты по первой и по второй ступени ($\Delta_r G_{dis1}^\circ$, $\Delta_r G_{dis2}^\circ$) при 298 К.

Проанализируем оба фактора, влияющих на соотношение между K_{a1} и K_{a2} двухосновной кислоты H_2A , содержащей 2 эквивалентные и полностью независимые кислотные группы. Чтобы оценить влияние статистики, можно рассмотреть ступенчатую диссоциацию H_2A как диссоциацию отдельных кислотных групп с образованием двух промежуточных форм HA^- , в которой диссоциирована «правая» кислотная группа, и AH^- , в которой диссоциирована «левая» кислотная группа. Для оценки будем считать, что константа кислотности каждой группы равна K .



Поскольку формы HA^- и AH^- эквивалентны, измеряемые K_{a1} и K_{a2} содержат в качестве концентрации кислого аниона сумму этих концентраций.

2. Выразите K_{a1} и K_{a2} для такой кислоты через K . Во сколько раз K_{a1} оказывается больше, чем K_{a2} , за счет действия только описанных статистических факторов? Приведите выкладки.

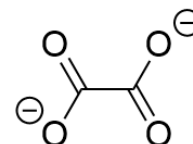
3. Какой вклад в разницу $\Delta_r G_{dis1}^\circ - \Delta_r G_{dis2}^\circ$ (в кДж/моль) вносит при 298 К статистический фактор? Какой это вклад – энтальпийный или энтропийный? Приведите расчеты.

Помимо статистического фактора, K_{a2} по сравнению с K_{a1} понижается за счет дестабилизации A^{2-} из-за электростатического отталкивания двух отрицательных зарядов. Энергию отталкивания точечных зарядов q_1 и q_2 можно рассчитать следующим образом:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{r},$$

где $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная, r – расстояние между зарядами.

4. Оцените данный вклад в разницу $\Delta_r G_{dis1}^\circ - \Delta_r G_{dis2}^\circ$ для щавелевой кислоты. Для этого рассчитайте энергию отталкивания между зарядами в указанной на рисунке плоской конформации оксалат-иона (в кДж/моль). Какой природы этот



вклад – энтальпийной или энтропийной?

Длины связей: С–О (1.29 Å), С–С (1.53 Å); валентные углы равны 120°; заряд электрона $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\pi \approx 3.1416$.

5. Почему рассчитанное значение значительно превосходит по модулю реальное значение $\Delta_r G_{dis1}^\circ - \Delta_r G_{dis2}^\circ$ для щавелевой кислоты? Приведите две основные причины (кратко).

Влияние статистического фактора оказывается более значительным для многоосновных кислот. Для его оценки рассмотрим n -основную кислоту H_nA , в которой содержится n независимых эквивалентных кислотных групп. При ее диссоциации по первой ступени образуется n эквивалентных вариантов аниона $H_{n-1}A^-$, а по второй ступени – $n(n-1)/2$ эквивалентных вариантов аниона $H_{n-2}A^{2-}$. Поэтому, если константа кислотности каждой отдельной группы равна K , то кажущаяся константа кислотности по первой ступени равна $K_{a1} = nK$, а по второй ступени $K_{a2} = (n-1)K/2$.

6. Чему равно n для такой кислоты, если константа диссоциации по последней ступени, K_{an} , на 2 порядка отличается от константы диссоциации по первой, K_{a1} ? Приведите выкладки.

7. Некоторая макромолекула содержит n кислотных групп. Её последовательные константы по i -й, $(i+1)$ -й, $(i+2)$ -й ступеням составляют $1.310 \cdot 10^{-4}$, $1.117 \cdot 10^{-4}$, $9.457 \cdot 10^{-5}$. Определите n и i . Приведите выкладки.

Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов)

Кинетика взаимодействия двух газов

Необратимое взаимодействие газообразных веществ **A** и **B** при температуре 40 °С изучалось при общем начальном давлении 100 кПа и различном мольном соотношении реагентов. Полученные данные приведены в таблице:

$P_A : P_B$	1 : 9	1 : 4	3 : 7	2 : 3	1 : 1	3 : 2	7 : 3	4 : 1	9 : 1
$P_{\text{общ}}$, кПа (5 мин)	98.75	97.80	97.13	96.74	96.63	96.79	97.21	97.89	98.82
$P_{\text{общ}}$, кПа (24 ч)	90.00	80.00	70.00	70.00	75.00	80.00	85.00	90.00	95.00

1. Запишите возможное уравнение реакции, протекающей в сосуде, учитывая, что все продукты реакции газообразные.

2. Установите порядки реакции по веществам **A** и **B**. В каком соотношении должны быть смешаны эти газы для достижения максимальной скорости реакции?

Если реакцию проводить при 50 °С при начальном давлении 100 кПа и соотношении **A** и **B** 4:6, то для достижения того же давления, что и в предыдущем опыте, потребуется вдвое меньше времени.

3. Оцените энергию активации реакции взаимодействия **A** и **B**.

При более высоких температурах взаимодействие **A** и **B** становится обратимым. Так, при продолжительном выдерживании смеси **A** и **B** в соотношении 3:7 и начальном давлении 100 кПа общее давление опускается только до 80 кПа при 120 °С и только до 85 кПа при 140 °С.

4. Рассчитайте константы равновесия обратимого взаимодействия **A** и **B** при указанных температурах и энтальпию этой реакции.

5. При какой температуре общее давление после установления равновесия снизится только до 90 кПа при том же начальном давлении и соотношении реагентов?

Примечание: ответ на каждый вопрос должен сопровождаться соответствующими расчётами, рассуждениями и пояснениями.

Необходимые формулы:

Закон действующих масс для реакции в газовой фазе: $r = kp_A^n p_B^m$

Уравнение Аррениуса: $k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$

Энергия Гиббса реакции: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Взаимосвязь энергии Гиббса и константы равновесия: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$