

## СОДЕРЖАНИЕ

|                      |    |
|----------------------|----|
| Неорганическая химия | 2  |
| Физическая химия     | 9  |
| Органическая химия   | 13 |
| Химия и жизнь        | 18 |

### Дорогие участники!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Химия и жизнь». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены *четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом.*

**Обязательное условие:**

участники из *9 классов* выбирают задачи не менее, чем из *двух (2)* различных блоков,

участники из *10 классов* выбирают задачи не менее, чем из *трёх (3)* различных блоков,

участники из *11 классов* выбирают задачи не менее, чем из *четырёх (4)* различных блоков.

**Желаем удачи!**

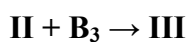
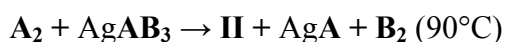
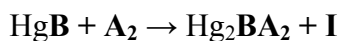
## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

## Задача Н-1

Соединения **I**, **II**, **III**, **IV** состоят из элементов **A** и **B**.

| Вещество   | $\omega(A)$ , % | Цвет, агрегатное состояние (н.у.) | $t_{\text{пл.}}$ , °C |
|------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------|
| <b>I</b>   | 81,61           | желто-оранжевый газ               | -121                  |
| <b>II</b>  | 52,59           | желто-бурый газ                   | -59                   |
| <b>III</b> | 42,51           | красная жидкость                  | +3,5                  |
| <b>IV</b>  | 38,80           | бесцветная жидкость               | -90                   |

Ниже представлены способы получения **I–IV**



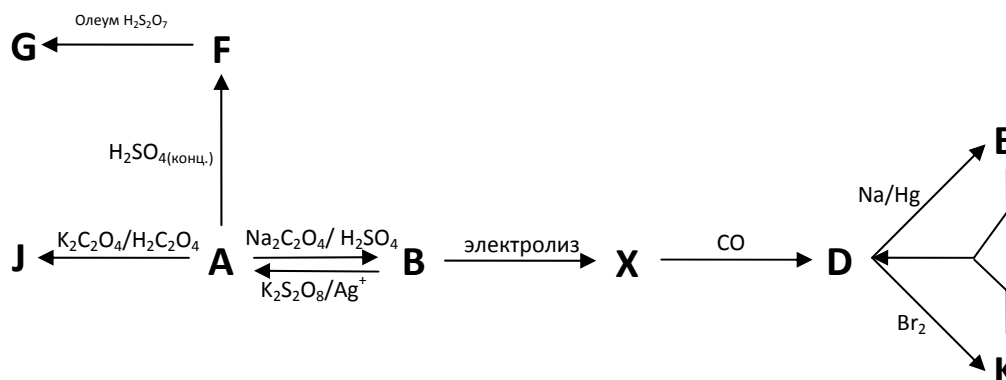
Вещество **III** имеет высокую склонность к димеризации.

## Вопросы:

1. Определите **A**, **B** и соединения **I–IV**.
2. Расшифруйте схему и напишите уравнения реакций. Расставьте коэффициенты.
3. Назовите продукты взаимодействия **I**, **II**, **III**, **IV** с водой. Напишите уравнения реакций.
4. Предложите возможное строение димера **III**. Объясните отличие температуры плавления **III** от остальных.
5. Опишите геометрию молекул **I**, **II**, **IV**.
6. Предположите, где может использоваться вещество **II**.

Задача Н-2

Минеральный хамелеон



Фиолетовое кристаллическое вещество **A**, являющееся сильным окислителем, взаимодействует с  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в среде разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по реакции, широко используемой в аналитической химии, образуя соль **B** (реакция 1). С другой стороны, соль **B** при взаимодействии с  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии ионов серебра превращается в вещество **A** (реакция 2).

При осторожном добавлении  $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})}$  к твёрдому веществу **A** образуется маслянистая жидкость **F** (реакция 3), обладающая цветовым дихроизмом, а при добавлении к **F** олеума образуется (реакция 4) соединение **G** (соль элемента **X** в высшей степени окисления, содержащая **X** в составе катиона).

При электролизе водного раствора соли **B** на катоде выделяется металл **X**. **X** взаимодействует с  $\text{CO}$ , образуя комплексное соединение **D** (реакция 5), содержащее связь **X–X**. Соединение **D** реагирует с амальгамой натрия с образованием соли **E** (реакция 6). При реакции соединения **D** с  $\text{Br}_2$  в отношении 1 : 1 получается вещество **K** (реакция 7). Вещества **E** и **K** вступают в реакцию (в соотношении 1 : 1) образуя вещество **D** (реакция 8). Вещества **E** и **K** являются комплексными соединениями, в которых элемент **X** находится в нехарактерных степенях окисления. Массовая доля **X** в соединении **E** равна 25,23 %, а в соединении **K** равна 20 %.

Вещество **A** реагирует с  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в среде раствора  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  образуя комплексное соединение **J** (реакция 9), содержащее элемент **X** в неустойчивой степени окисления. В соединении **J** массовая доля элемента **X** равна 12,59 %, а массовая доля калия равна 26,88 %.

1. Определите вещества **A**, **B**, **D**, **E**, **F**, **G**, **J**, **K** и элемент **X**.
2. Напишите уравнения всех упомянутых в тексте задачи реакций (кроме реакции электролиза).
3. Укажите степень окисления элемента **X** в соединениях **E** и **K**.

### Задача Н-3

*«Везде исследуйте всечасно,  
Что есть велико и прекрасно».*

*М. В. Ломоносов*

Однажды любознательный 11-классник Вова, наводя порядок в химической лаборатории, обнаружил потрепанный листик бумаги. Листик, безусловно, был предназначен на выброс, поскольку содержал явно испорченную ксерокопию какого-то текста. Многие слова оказались плохо пропечатаны, и их никак нельзя было прочитать. Однако любопытного Вову заинтересовал заголовок к тексту, который гласил: «Некоторые способы получения натриевых солей кислородсодержащих кислот...». Вова прочитал все, что смог, но, как назло, нигде в читаемой части текста не было указаний на элемент, о котором идёт речь. Даже более того – нельзя было распознать ни одно уравнение реакции! Заинтригованный, он показал листик Учителю, и попросил помощи. Учитель улыбнулся и сказал:

«Я подозреваю, что ты никогда не слышал о соли Анджели. Да и вообще, большинство упомянутых в тексте веществ и химических реакций тоже не встречаются в школьном курсе. Поэтому я немного помогу тебе. Но, если ты хочешь успешно выступить на Всероссийской олимпиаде, то должен будешь хорошенько подумать и сам.

Элемент этот хорошо известен любому мало-мальски образованному человеку. Несмотря на многообразие проявляемых им степеней окисления, его атом устроен довольно просто: в нем нет ни одного *d*-электрона! Учти также, что молярная масса любого соединения из этого текста меньше 200 г/моль, а все описанные соли содержат только три элемента в своем составе».

Учитель взял в руки карандаш и калькулятор, обозначил буквами все соединения, встречающиеся в тексте, а также пронумеровал все реакции. Затем он быстро посчитал содержание неизвестного элемента в соединениях, записал полученные цифры и вернул листик Вове. На отдельном листе бумаги он сформулировал задание для любознательного школьника.

Теперь текст на листике выглядел так (в скобках – пометки Учителя):

**«Некоторые способы получения натриевых солей кислородсодержащих кислот ... (элемента X).**

*Наиболее простым методом получения ... натрия (соль А – 16,48 % X) при его отсутствии в лаборатории является нейтрализация небольшого избытка ...ной кислоты содой: ... (реакция [1]).*

*Для получения ... натрия (соль Б – 20,30 % X) сплавляют твёрдый ... натрия (соль А) со свинцом: ... [2].*

*Чтобы синтезировать орто... натрия (соль В – 15,23 % X), ... натрия (соль Б)*

восстанавливают раствором натрия в жидком аммиаке при  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ : ... [3].

А если крепкий раствор ... натрия (соли **Б**) на холоду восстанавливать амальгамой натрия, то можно получить гипо... натрия (соль **Г** – 26,43 % **X**): ... [4].

Для синтеза мета... натрия, также называемого солью Анджели (соль **Д** – 22,96 % **X**), используют реакцию гидроксид... (соединение **У** – 42,41 % **X**) с этиловым эфиром ...ной кислоты (та же, что и в реакции [1]) в присутствии этилата натрия: ... [5].

И, наконец, ещё одно интересное соединение, впервые полученное лишь в последней четверти прошлого века. Это орто... натрия (соль **Е** – 9,53 % **X**), который получают нагреванием в серебряном тигле смеси ... натрия (соль **А**) с оксидом натрия при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение семи дней: ... [6].

Помогите Вове выполнить задание Учителя:

1. Установите элемент **X**, составы (брутто-формулы) солей **А–Е** и вещества **У**. Ответы подтвердите расчетами.
2. Назовите соединения **А–Е** и **У**.
3. Напишите уравнения реакций [1] – [6].
4. Приведите структурную формулу вещества **У**, а также структурные формулы и названия кислот, соответствующих солям **А**, **Б** (2 изомера) **В**, **Г**, **Д**.

#### Задача Н-4

В приведенной ниже таблице представлены некоторые сведения о веществах, которые могут содержать в своем составе только три элемента Периодической системы (**X**, **У** и **Z**). Известно, что соединения **I–VII** являются бинарными (содержащими два элемента в своём составе).

| Соединение | Характеристика (при н. у.)  | Содержание элемента (% по массе) |          |          |
|------------|---|----------------------------------|----------|----------|
|            |   | <b>X</b>                         | <b>У</b> | <b>Z</b> |
| <b>А</b>   | Желтоватый газ  | 100,0                            |          |          |
| <b>Б</b>   | Бесцветный газ  |                                  | 100,0    |          |
| <b>В</b>   | Бесцветный газ  |                                  |          | 100,0    |
| <b>Г</b>   | Светло-голубой газ  |                                  |          | 100,0    |
| <b>I</b>   | Белое кристаллическое вещество  | 22,45                            |          |          |
| <b>II</b>  | Белое кристаллическое вещество  |                                  |          |          |
| <b>III</b> | Белое кристаллическое вещество  |                                  | 53,53    |          |
| <b>IV</b>  | Белое кристаллическое взрывоопасное вещество                                |                                  |          | 26,77    |
| <b>V</b>   | Светло-желтый взрывчатый газ  |                                  |          |          |
| <b>VI</b>  | Бесцветный газ со слегка желтоватым оттенком                                |                                  |          | 29,63    |
| <b>VII</b> | При н. у. разлагается, при $t < -154\text{ }^\circ\text{C}$ – коричневатого | 54,29                            |          |          |

|  |                         |  |  |  |
|--|-------------------------|--|--|--|
|  | желтое твердое вещество |  |  |  |
|--|-------------------------|--|--|--|

Соединения **I–III** могут быть получены при взаимодействии **A** и **B** в различных условиях. Соединение **I** можно получить нагреванием **A** с избытком **B** до 400 °С в запаянном никелевом сосуде. Для получения соединений **II** и **III** используется избыток газа **A**. Соединение **II** лучше всего получать нагреванием до 400 °С смеси **A** и **B** (в объёмном соотношении ~5 : 1) под давлением 6–7 атм; **III** получают продолжительным нагреванием при 250–300 °С смеси **A** и **B** (~20 : 1 по объёму) под давлением 50–60 атм.

Вещество **B** непосредственно не взаимодействует ни при каких условиях ни с **B**, ни с **Г**. Однако бинарные соединения, содержащие элементы **Y** и **Z**, всё же известны. Так, при осторожном гидролизе соединений **II** или **III** холодной водой [реакции 1 и 2] образуется очень взрывоопасное соединение **IV**. Для получения взрывчатого соединения **V** используют двухстадийный синтез: сначала соединение **IV** в водном растворе гидроксида бария обрабатывают газом **Г** [реакция 3], а затем полученную малорастворимую бариевую соль обрабатывают холодной концентрированной серной кислотой [реакция 4].

Соединение **VI** можно получить при пропускании газообразного **A** через очень разбавленный (1–2 %) холодный раствор гидроксида натрия [реакция 5]. Соединение **VII**, содержащее те же элементы, что и **VI**, лучше всего получать пропусканием тихого электрического разряда через охлаждаемую смесь газов **A** и **B** в объёмном соотношении ~1 : 1.

1. О каких элементах **X**, **Y**, **Z** и каких веществах **A–Г** идёт речь в задаче?
2. Приведите структурные формулы молекул веществ **B** и **Г**. Какая из этих молекул является парамагнитной?
3. Все работы с газом **A** недопустимо проводить в стеклянной или кварцевой посуде. Что происходит, если газ **A** попадает в стеклянный или кварцевый сосуд (уравнения соответствующих реакций; формулу «обычного» стекла можно приближённо записать в виде  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ )? Чаще всего для работы с **A** используют реакционные сосуды из никеля. Объясните, на чём основано такое решение.
4. Газ **A** энергично взаимодействует с водой, причём в зависимости от условий проведения реакции могут быть получены разные продукты. Взаимодействие **A** с жидкой водой при комнатной температуре в основном приводит к образованию газа **B**. Если же газом **A** действовать на лёд при –40 °С можно получить «кислоту» **α**. Напишите уравнения обеих реакций. Приведите название «кислоты» **α** и укажите степени окисления всех элементов в этом соединении. Проявляет ли «кислота» **α** кислотные свойства? Подтвердите свой ответ уравнением реакции, которая происходит в водном растворе этой «кислоты».

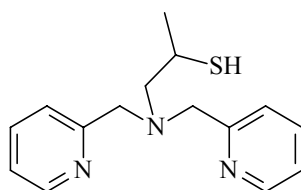
5. Приведите молекулярные формулы бинарных соединений I–VII. Изобразите пространственное строение молекул этих соединений. Для молекул I–VI приведите названия геометрических фигур, образованных атомами в пространстве.
6. Запишите уравнения реакций [1–5], приведённых в тексте задачи.
7. Соединение I растворяется в воде и постепенно гидролизуется. Приведите уравнение этой реакции. Интересно, что если к водному раствору I добавить несколько капель лакмуса, вначале появляется красная окраска, однако через некоторое время раствор обесцвечивается. Попробуйте кратко (1–2 предложения без уравнения реакции) объяснить наблюдаемое явление.
8. Напишите уравнения реакций а) соединения I с нитратом марганца (II) в присутствии гидроксида калия; б) соединения III с избытком водного раствора гидроксида натрия.

### Задача Н-5

#### Комплекс с необычными свойствами

В истории развития науки имеется множество примеров, когда открытия происходили совершенно неожиданно для самих исследователей. Одним из самых свежих таких случаев является работа голландских ученых, опубликованная в журнале Science в 2010 году.

Комплексное соединение X, окрашенное в желтый цвет, было синтезировано в присутствии тетрафтороборатоводородной кислоты  $\text{HBF}_4$  в ходе окислительно-восстановительного взаимодействия ацетилацетоната меди (II)  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и N-(2-маркаптопропил)-N,N-бис(2-пиридилметил)амин (далее будет обозначаться HL, где L – лиганд, соответствующий депротонированной форме HL). Структура HL приведена ниже.



Строение X было определено с помощью масс-спектрометрии с электроспрей-ионизацией (ESI-MS), и подтверждено другими физико-химическими методами. В ESI-MS-спектре раствора X преобладал двухзарядный ион с отношением относительной молекулярной массы к заряду ( $M/z$ ) 335.91.

При стоянии раствора X на воздухе началась другая окислительно-восстановительная реакция, в результате которой цвет раствора X начал меняться с желтого на зеленовато-голубой, а через 3 дня образовались кристаллы соединения Y, ESI-MS-спектр которого содержал четырехзарядный молекулярный ион с отношением относительной молекулярной массы к заряду 379.91. При взаимодействии комплекса Y с раствором соли лития, выпал белый осадок Z с

молекулярной массой 101.9 г/моль. При электролизе оставшегося после фильтрования раствора, комплекс **X** количественно регенерируется.

**Задания:**

1. Напишите брутто-формулу ацетилацетоната меди (II) и нарисуйте его структурную формулу.
2. Определите состав катиона соединения **X** и напишите описанную реакцию его образования из  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и **HL** в ионном виде. Обоснуйте свои выводы.
3. Определите состав соли **Z** и соединения **Y**. Ответ подкрепите расчетами и рассуждениями. В чем заключаются необычные свойства соединения **X**?
4. Какое практическое применение могут иметь реакции, описанные в задаче? Оцените возможный вклад этих реакций в охрану окружающей среды.

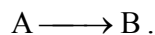
Дополнительные сведения:

1. Электроспрей – способ мягкой ионизации в масс-спектрометрии, в ходе которого не происходит фрагментации, и преимущественно образуются молекулярные ионы. Это позволяет сразу определять молекулярную массу частиц, присутствующих в растворе, по отношению массы к заряду.
2. Все реакции проводились в безводных растворах. Органические растворители, применяемые в упомянутых процессах, не входят в состав продуктов **X**, **Y** и **Z**.
3. Считайте, что все упомянутые комплексные соединения содержат  $\text{BF}_4^-$  в качестве аниона. Катионы **X** и **Y** не содержат бора и фтора.

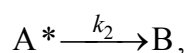
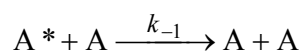
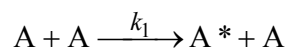


**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ****Задача ФХ-1****Мономолекулярные реакции**

Мономолекулярные реакции – вид химических реакций, в которых превращение в продукты претерпевают молекулы только одного реагента:



Одной из загадок мономолекулярных реакций в начале 20 века был вопрос о том, откуда молекула реагента А получает необходимую для реакции энергию активации. Разгадать эту загадку позволил механизм, предложенный Линдеманом в 1921 г, согласно которому молекула реагента А получает необходимую для реакции энергию в результате соударения с другими молекулами реагента. Возбужденная молекула А\* может либо вернуться в исходное состояние, либо превратиться в продукты. Механизм Линдемана иллюстрируют следующей схемой:



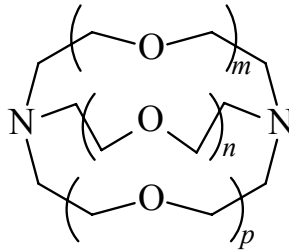
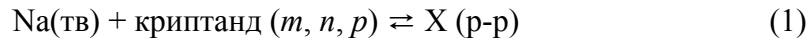
где А – молекула реагента, А\* – возбужденная молекула, В – молекула продукта.

1. Используя кинетический закон действующих масс, запишите выражения для скорости каждой реакции механизма Линдемана. Считая концентрацию возбужденных молекул стационарной (то есть полагая, что скорость их образования равна скорости распада), выведите выражение для скорости мономолекулярной реакции (скорости образования продукта). Какой кинетический порядок по реагенту А имеет реакция? Каково выражение для эффективной константы скорости мономолекулярной реакции?
2. Предложите способ линеаризации (построения прямой в выбранных вами координатах) выражения эффективной константы скорости мономолекулярной реакции для определения  $k_1$ .
3. Механизм Линдемана позволил разгадать и другую загадку мономолекулярных реакций – смену кинетического порядка при изменении давления. Используя полученное выражение для скорости мономолекулярной реакции, покажите, какой порядок будет иметь реакция при высоких давлениях, и какой – при низких давлениях.
4. Смена порядка мономолекулярных реакций происходит при промежуточном давлении, которое называют давлением перехода. Используя полученное выражение для скорости мономолекулярной реакции, получите выражение для давления перехода.

**Задача ФХ-2**

**Отрицательный ион натрия**

Щелочные металлы могут проявлять отрицательную степень окисления в твердых веществах. Вот как это было установлено. Избыток натрия растворили в этиламине в присутствии макроциклического соединения – криптанда ( $m, n, p$ ) и получили насыщенный раствор, находящийся в равновесии с металлом:



**криптант ( $m, n, p$ )  $m, n, p \geq 1$**

При охлаждении раствора до  $-15^\circ\text{C}$  из него выпали блестящие, ярко окрашенные золотистые кристаллы вещества **X**.

По данным рентгеноструктурного анализа это вещество имело ионную структуру, в которой крупные катионы образуют плотнейшую гексагональную упаковку, а анионы расположены в пустотах. По данным ЯМР  $^1\text{H}$ , **X** содержит молекулы исходного криптанда в неизменном виде. При взаимодействии 1.545 г **X** с водой выделилось 82.0 мл  $\text{H}_2$  (в пересчете на н. у.).

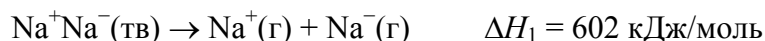
**1.** Установите формулы ионов, входящих в состав **X**, и найдите значения  $m, n, p$  для криптанда.

Оценим термодинамическую возможность образования отрицательного иона натрия. Для этого рассмотрим гипотетическую реакцию образования ионной аллотропной формы натрия:



**2.** Рассчитайте  $\Delta H$  этой реакции по следующим термохимическим данным:

1) энергия кристаллической решетки  $\text{Na}^+\text{Na}^-$ :



2) энергия ионизации натрия:



3) сродство натрия к электрону:



4) теплота испарения натрия:



Оцените с помощью полученного результата термодинамическую возможность реакции (2).

3. Для реакции комплексообразования



определите знаки термодинамических функций  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$ . Объясните качественно, почему при участии криптана реакция (1) является термодинамически выгодной.

4. Предскажите химические и физико-химические свойства вещества X (не менее двух).

### Задача ФХ-3

#### Необычная кинетика первого порядка

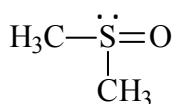
Многие сложные реакции в растворе описываются кинетикой (псевдо)первого порядка при избытке одного из реагентов.

1. Рассмотрим элементарную реакцию



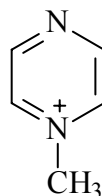
Как зависит скорость этой реакции от концентраций участвующих в ней веществ? Если реагент В взят в большом избытке по сравнению с А, то реакция имеет (псевдо)первый порядок. Напишите выражение для экспериментальной константы скорости 1-го порядка  $k_{\text{экср}}$  в этом случае.

В большинстве случаев  $k_{\text{экср}}$  растет при увеличении концентрации реагента, находящегося в избытке, однако известны реакции с аномальной концентрационной зависимостью  $k_{\text{экср}}$ . Рассмотрим одну из таких реакций – обратимую реакцию лигандного обмена в комплексах железа (III) в водном растворе:



**DMSO**

(диметилсульфоксид)

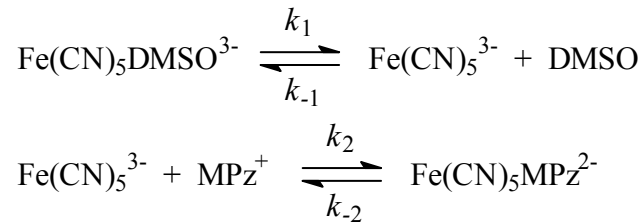


**MPz<sup>+</sup>**

(N-метилпиразиний)

2. Чему равно координационное число железа в этих комплексах? Какие атомы являются донорами электронов в лигандах DMSO и MPz<sup>+</sup>?

Для реакции (1) предложен механизм:

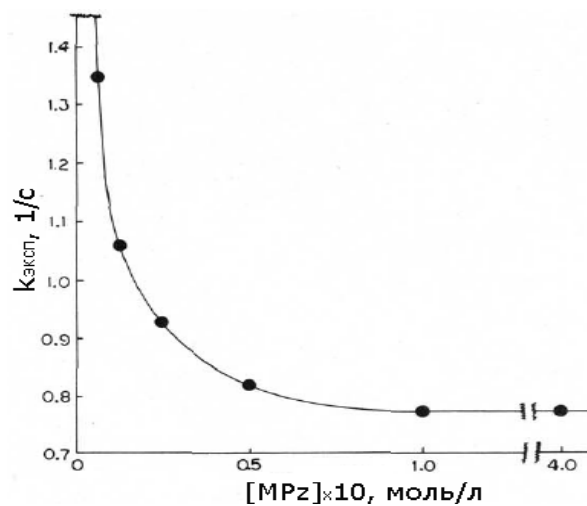


3. Выразите равновесную концентрацию продукта через равновесную концентрацию исходного комплекса и концентрации лигандов.

Анализ кинетики реакции с использованием квазистационарного приближения показал, что в условиях избытка соли метилпиразиния реакция имеет первый порядок по комплексу  $[\text{Fe(CN)}_5\text{DMSO}]^{3-}$ , а наблюдаемая константа скорости имеет вид:

$$k_{\text{эксп}} = \frac{k_1 k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} k_{-2} [\text{DMSO}]}{k_2 [\text{MPz}^+] + k_{-1} [\text{DMSO}]} \quad (2)$$

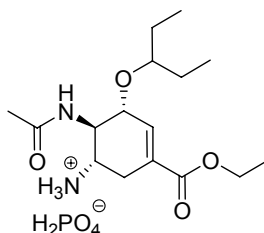
4. Зависимость  $k_{\text{эксп}}$  от  $[\text{MPz}^+]$  приведена на графике. Используя выражение (2), объясните, почему в данном случае  $k_{\text{эксп}}$  убывает с ростом концентрации, и выразите предельное значение  $k_{\text{эксп}}$  при больших  $[\text{MPz}^+]$  через константы скорости отдельных стадий.



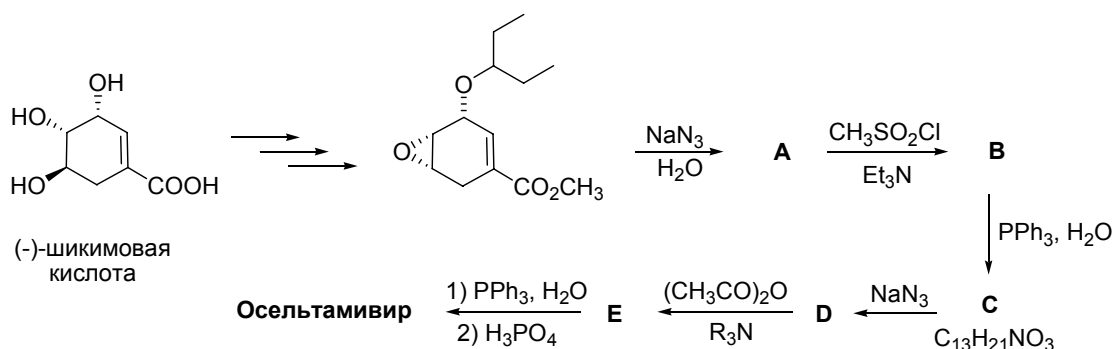
## Органическая химия

### Задача О-1

В 2009 году мир захлестнула пандемия свиного гриппа, вирус которого оказался устойчив к воздействию широко используемых при лечении обычного гриппа ингибиторов белка М2, таких как римантадин и амантадин. Эффективными против свиного гриппа являются только соединения – ингибиторы фермента нейраминидазы. Самый популярный препарат этого типа – осельтамивир (торговое название Тамифлю):

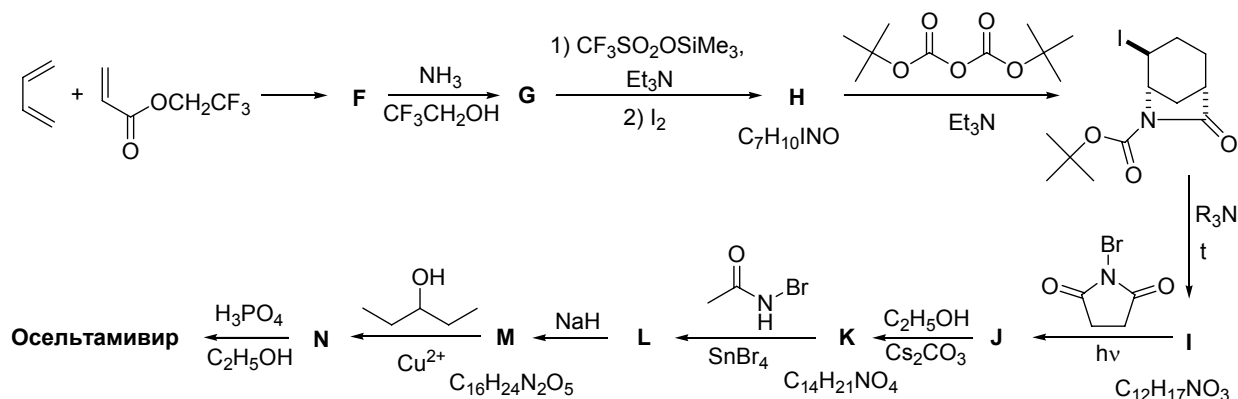


Этот препарат был разработан компанией *Gilead Sciences Inc.* Ученые этой компании использовали в качестве исходного вещества природную (–)-шикимовую кислоту (упрощенная схема синтеза дана ниже):



1. Напишите структурные формулы соединений **A–D**, учитывая, что раскрытие трехчленного цикла нуклеофилами можно рассматривать как пример  $S_N2$  реакции, то есть атака нуклеофилом идет по менее затрудненному атому углерода, при этом наблюдается инверсия конфигурации при данном атоме.

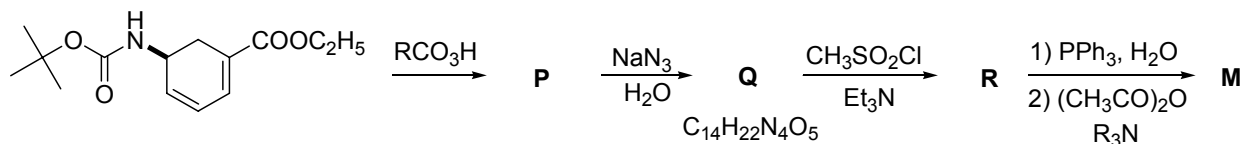
Впоследствии было предложено еще несколько путей синтеза осельтамивира. Один из наиболее эффективных методов получения рацемического осельтамивира из простых исходных соединений был предложен группой ученых под руководством нобелевского лауреата Э. Кори:



В молекуле **L** атом брома находится при том же атоме углерода, что и в молекуле **J**.

2. Напишите структурные формулы соединений **F–N**.

В компании *AstraZeneca* для получения соединения **M** использовали другой подход, описанный на приведенной ниже схеме:



3. Напишите структурные формулы соединений **P–R**.

Осельтамивир является пролекарством. В организме человека под действием фермента карбоксилэстеразы он гидролизуется до активной формы.

4. Нарисуйте структурную формулу продукта гидролиза.

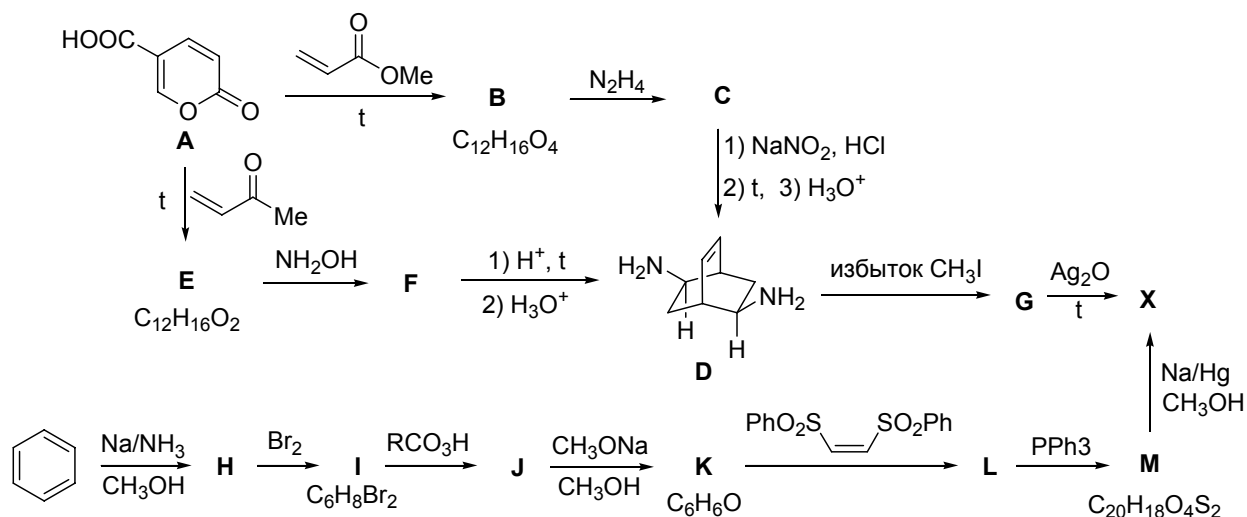
Активным действием обладает энантиомер осельтамивира, нарисованный выше. Укажите абсолютную конфигурацию каждого хирального центра этой молекулы.

### Задача О-2

*Кто делов истинно, – тих часто на словах.  
Великий человек лишь громок на делах,  
И думает свою он крепку думу  
Без шуму.*

**И. А. Крылов «Две бочки»**

Ниже приведена схема, описывающая методы синтеза углеводорода «баррелен»  $C_8H_8$  (**X**), который долгое время интересовал химиков-теоретиков. Впервые синтез  $C_8H_8$  был осуществлен Зиммерманом и Пуфлером в 1960 году, причем в качестве исходного соединения была взята кумаловая кислота (**A**). В 1997 году группа итальянских химиков предложила более эффективный синтез **X**, основанный на трансформации бензола.



Углеводород **X** содержит два типа атомов водорода и два типа атомов углерода. Вещества **B–F** имеют ось симметрии второго порядка (т. е. совпадают со своим изображением при повороте вокруг некоторой оси на  $360^\circ/2 = 180^\circ$ ). При озонировании **B** с последующей обработкой щелочным раствором перекиси водорода образуется соединение **N**, имеющее две плоскости симметрии.

1. Напишите структурные формулы соединений **B**, **C**, **E–N** и **X**, учитывая, что ни на одной из стадий, приведенных на этой схеме, не происходит инверсии конфигурации при реагирующих атомах углерода.

2. Какое количество хиральных центров имеется в молекуле **B**? Сколько стереоизомеров существует для соединения **B**?

При бромировании **X** образуется два изомера с молекулярной формулой  $C_8H_8Br_2$ . Один изомер (**O**) содержит 6 типов атомов водорода; в другом (**P**) все водороды неэквивалентны. При выдерживании в атмосфере водорода в присутствии катализатора при умеренно повышенных температуре и давлении оба изомера дают смесь изомерных углеводородов **Q** и **R** состава  $C_8H_{14}$ . В соединении **Q** имеется только два типа атомов водорода в соотношении 6 : 1, а в соединении **R** имеется 5 типов атомов углерода.

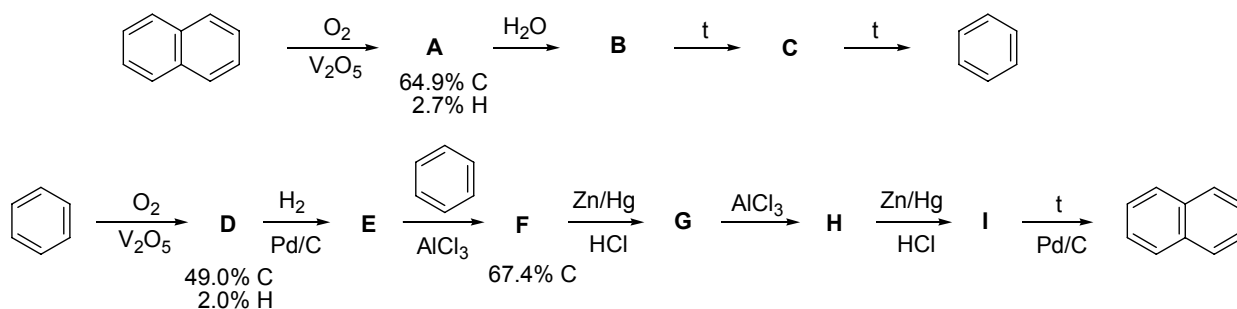
3. Напишите структурные формулы соединений **O–R**.

При облучении **X** превращается в изомерное соединение **Y**, в котором имеются только группы  $CH$ , причем в молекуле имеется 5 типов атомов углерода. Гидрирование **Y** при умеренно повышенных температуре и давлении приводит к образованию смеси **R** и изомерного продукта **S**, содержащего три типа атомов углерода.

4. Напишите структурные формулы соединения **Y** и **S**.

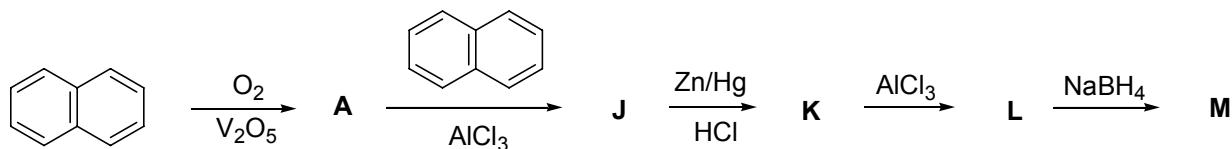
### Задача О-3

Простейший ароматический углеводород – бензол – был выделен М.Фарадеем из светильной жидкости в 1825 г. Несколькими годами ранее из каменноугольной смолы было выделено резкопахнущее белое вещество. В 1821 г. Дж. Кидд назвал его нафталином, а в 1826 г. Фарадей установил его состав как  $(C_5H_4)_x$ . Однако строение нафталина впервые было предложено лишь в 1866 г. Для его доказательства использовались, в частности, следующие реакции:



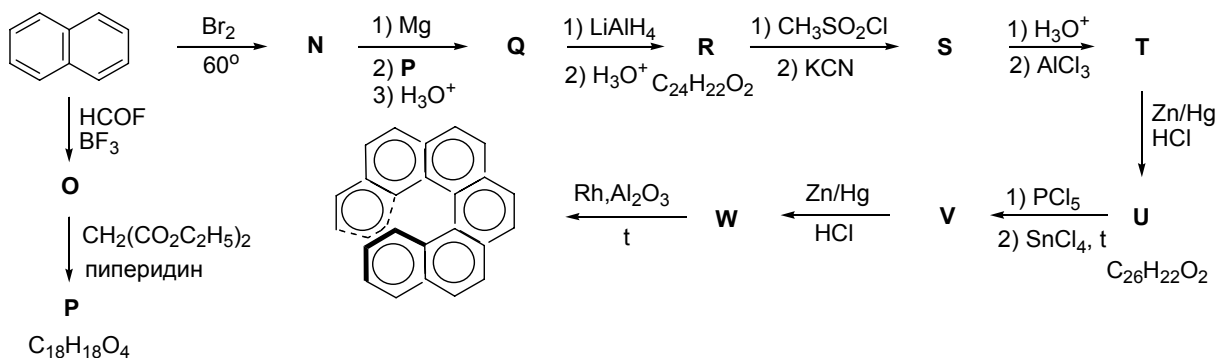
#### 1. Напишите структурные формулы соединений А–I.

Так нафталин, с одной стороны, может быть превращен в бензол, а с другой – получен из двух молекул бензола. Используя последовательность реакций, аналогичную той, что использована для превращения бензола в нафталин, сам нафталин можно превратить в тетрациклический ароматический углеводород **M**:



#### 2. Напишите структурные формулы соединений J–M.

Синтез сложных полиароматических углеводородов привлекал внимание химиков многие годы. В 1956 г. впервые был синтезирован [6]гелицен:



#### 3. Напишите структурные формулы соединений N–W. Учтите, что в спектре ЯМР $^1H$ соединения **Q** имеется дублет в алифатической области протонов.

Методом, приведенным на схеме, гелицен получают в виде рацемической смеси, которую можно разделить на два энантиомера.



4. Объясните, почему молекула глицерина является хиральной, хотя она не содержит асимметричных атомов углерода.

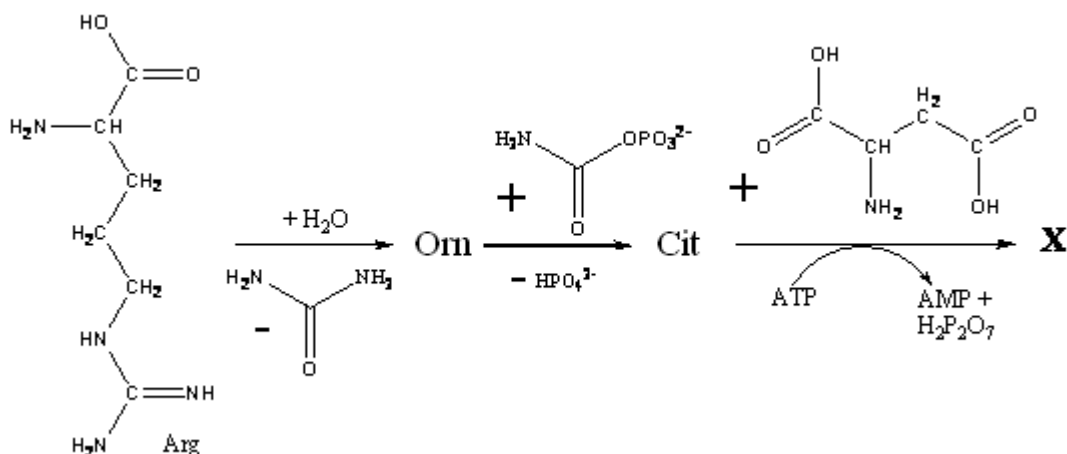
## ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

### Задача ХиЖ-1

#### Неканонические аминокислоты

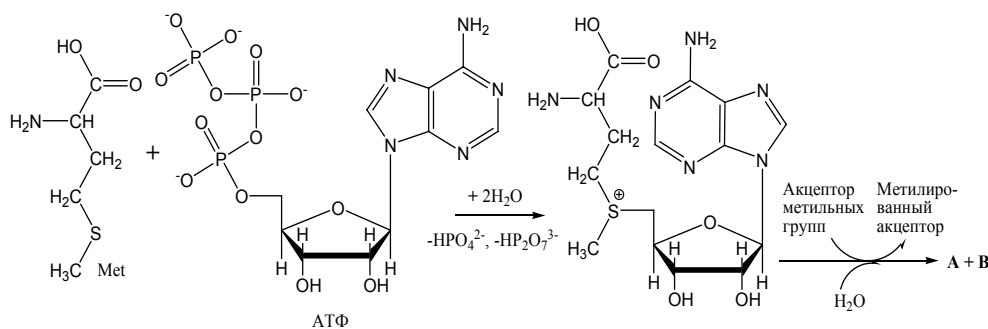
Принято считать, что все белки построены из 20  $\alpha$ -аминокислот, часто называемых каноническими. Действительно, доля этих аминокислот в составе белков высока, однако в организме встречаются и самые разнообразные неканонические аминокислоты.

Азот выводится из организма большинства животных, обитающих на суше, в виде мочевины, образующейся в так называемом орнитиновом цикле. В этом цикле участвуют две неканонические  $\alpha$ -аминокислоты: орнитин (Orn) и цитруллин (Cit). Orn образуется из аргинина (Arg, каноническая аминокислота) под действием фермента аргиназы, затем превращается в Cit в результате взаимодействия с карбамоил-фосфатом (фермент – орнитин-транскарбамоилаза) и далее модифицируется до аргининосукцината X:



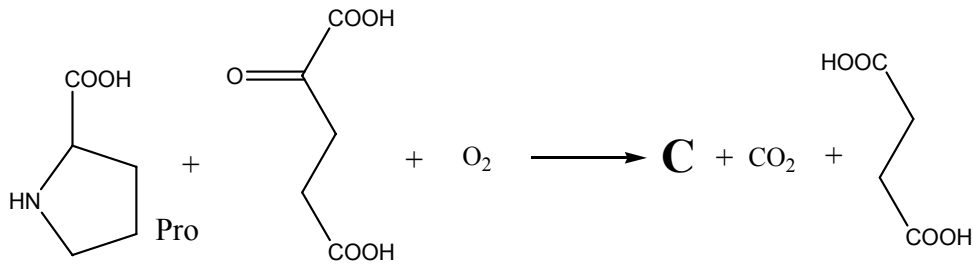
1. Изобразите структурные формулы Orn, Cit и X. Известно, что молекулярные массы аргинина и цитруллина в щелочной среде одинаковы, а в структуре вещества X есть три карбоксильные группы.

Неканоническая  $\alpha$ -аминокислота A является промежуточным продуктом при синтезе заменимой аминокислоты цистеина (Cys) из серина (Ser) и метионина (Met). Фрагмент схемы синтеза вещества A:



2. Изобразите структуры соединений A и B.

Коллаген – основной белковый компонент кожи и органической ткани костей. Коллаген синтезируется из канонических  $\alpha$ -аминокислот, однако в результате последующей модификации остатков пролина (Pro) образуется остаток неканонической аминокислоты **C** по схеме:

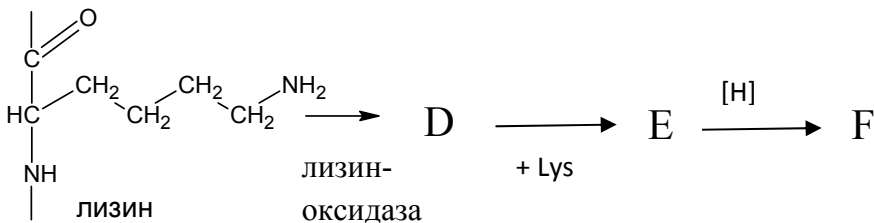


3. Изобразите структуру неканонической аминокислоты **C**, если известно, что модификации подвергается  $\gamma$ -углеродный атом. Аминокислота лизин подвергается аналогичной модификации, только по  $\delta$ -углеродному атому. Изобразите структуру продукта этой реакции.

Наличие остатков неканонической аминокислоты **C** в составе коллагена приводит к созреванию коллагенового волокна путем образования межцепочечных контактов.

4. Из приведенного списка выберите тип взаимодействий, в который вовлекаются боковые радикалы неканонической аминокислоты **C**: а) гидрофобные взаимодействия, б) дисульфидные мостики, в) водородные связи, г) ионные пары.

Эластин – нерастворимый белок, играющий важную роль в формировании эластичных тканей, прежде всего стенок артерий, легких и связок. Эластин построен из большого числа чередующихся гидрофобных и гидрофильных участков полипептидной цепи. Гидрофобные участки ответственны за агрегацию цепей, чрезвычайно характерную для эластина. В состав гидрофильных участков входит аминокислота лизин, боковой радикал которой в результате действия фермента лизиноксидазы превращается в реакционноспособную группировку, определяющую образование межмолекулярных сшивок, которые делают агрегацию белковых молекул эластина необратимой.



5. Изобразите структурные формулы веществ **D**, **E** и **F** (только боковые радикалы), если **E** – это основание Шиффа, а **F** получается при восстановлении вещества **E**.

## Задача ХиЖ-2

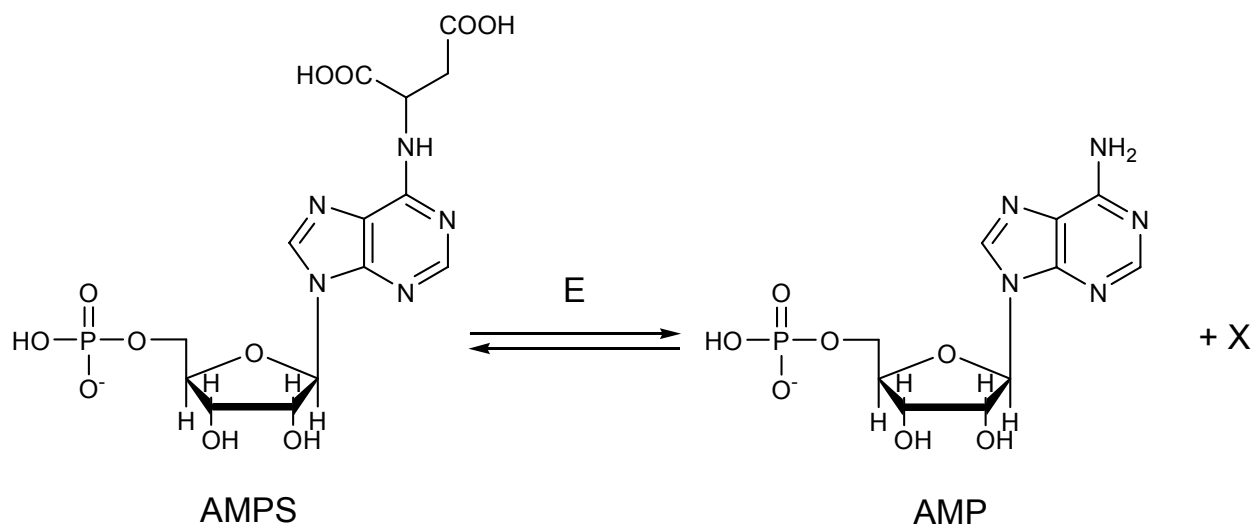
### Пуриновые нуклеотиды

Синтез пуриновых нуклеотидов – аденозинмонофосфата (АМР) и гуанозинмонофосфата (GMP), являющихся структурными единицами РНК, в живых организмах осуществляется через промежуточное образование инозинмонофосфата (ИМР).

В процессе синтеза АМР на первом этапе под действием фермента аденилсукцинатсинтазы происходит реакция ИМР с канонической аминокислотой Z с образованием аденилсукцината (АМПС).

1. Нарисуйте структурные формулы ИМР и Z. Какое тривиальное название имеет Z?

На следующем этапе фермент аденилсукцинатлиаза (E) катализирует обратимый процесс образования АМР из АМПС:

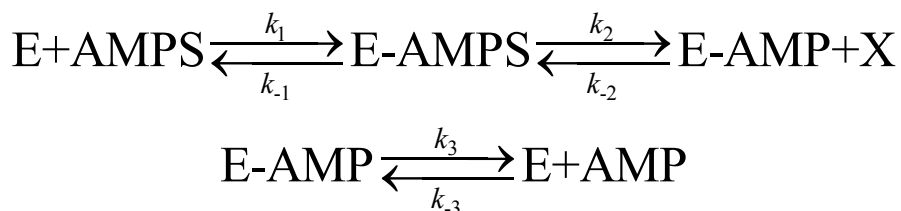


2. Нарисуйте структурную формулу аниона кислоты (X), который также образуется в этом процессе из аденилсукцината, если известно, что кислота устойчива при температуре более 200°C. Какие еще кислоты кроме X могут, в принципе, получаться в этой реакции?

В организме равновесие этой реакции обычно смещено вправо за счет того, что образующийся анион X под действием еще одного фермента превращается в анион гидроксикислоты Y.

3. Нарисуйте структурную формулу аниона гидроксикислоты Y и приведите схему протекающей реакции.

Процесс, катализируемый аденилсукцинатлиазой (E), можно описать следующей кинетической схемой:



4. Небольшое количество фермента аденилсукцинатлиазы помещают в раствор чистого AMPS. В начальный период реакции концентрации AMP и X очень малы. Покажите (то есть выведите формулу), используя приближение стационарных концентраций, что в этом случае скорость реакции образования AMP в начальный период реакции ( $v$ ) подчиняется уравнению Михаэлиса–Ментен:

$$v = \frac{k[E]_0[AMPS]}{K_M + [AMPS]}$$

где  $[E]_0$  – общая концентрация добавленного в раствор фермента,  $[AMPS]$  – концентрация AMPS. Выразите  $k$  и  $K_M$  через константы скоростей отдельных стадий реакции.

5. С помощью какого низкомолекулярного реагента можно превратить AMP в IMP? Изобразите схему протекающей реакции с промежуточным соединением. В каком диапазоне pH протекает эта реакция?

### Задача ХиЖ-3

#### Астрохимия: облака на Юпитере

Атмосферы планет имеют слоистую структуру. Каждый слой отличается температурой и давлением. Совокупность сложных физико-химических процессов в атмосфере может вызвать формирование облаков на определенной высоте. Причем в атмосферных слоях над облаками газ обеднен веществом, из которого облака состоят. Например, в атмосфере Земли при увеличении высоты влажность воздуха резко падает практически до нуля после прохождения облачных слоев. Сравнивая состав атмосферы над и под облаками, можно определить их химический состав. Облачные частицы могут представлять собой мельчайшие кристаллы или капли жидкости в зависимости от условий.

В декабре 1995 года автоматический космический аппарат «Галилео» спустил зонд в атмосферу Юпитера и изучил ее состав. Согласно переданным на Землю данным атмосфера планеты в основном состоит из водорода (~90 %), гелия (~10 %) и незначительного количества метана (0,3 %). Объемные доли этих трех компонентов остаются практически неизменными при изменении высоты. Также было обнаружено несколько других бинарных соединений, основными из которых оказались вещества **A**, **B** и **B**. Массовая доля водорода в этих соединениях составляет

17,6, 5,9 и 11,1 % соответственно. При нормальных условиях **А** и **Б** являются газами, а **В** – жидкостью.

При погружении вглубь атмосферы Юпитера приборы обнаружили три слоя облаков, каждый из которых имеет уникальный состав. Объемные доли веществ **А**, **Б** и **В** в газовой фазе менялись с высотой при прохождении облачных слоев. Некоторая информация о свойствах различных слоев атмосферы Юпитера приведена в таблице. Атмосферные зоны и слои облаков пронумерованы в порядке приближения к ядру планеты.

|                | Объемная доля компонентов, % |            |            | Давление и температура |            |
|----------------|------------------------------|------------|------------|------------------------|------------|
|                | <b>А</b>                     | <b>Б</b>   | <b>В</b>   | $t$ (°С)               | $p$ (атм.) |
| зона I         | следы                        | следы      | следы      |                        |            |
| слой облаков 1 | ?                            |            |            | -120                   | 0.5–1      |
| зона II        | 0.0224                       | следы      | следы      |                        |            |
| слой облаков 2 | ?                            |            |            | -50                    | 1.5–3      |
| зона III       | 0.026                        | 0.0036     | следы      |                        |            |
| слой облаков 3 | ?                            |            |            | 5                      | 6–8        |
| зона IV        | нет данных                   | нет данных | нет данных |                        |            |

**Вопросы:**

1. Определите вещества **А**, **Б** и **В**.
2. Предложите состав первого и второго слоя облаков и напишите уравнения реакций, участвующих в их образовании. В уравнениях укажите фазовые состояния участников реакций и продуктов. Объясните разницу объёмных долей вещества **А** в зонах II и III.
3. Предложите качественный состав третьего слоя облаков, исходя из того, что все три обсуждаемых компонента (**А**, **Б** и **В**) присутствуют в зоне IV.
4. Звезды, похожие на наше Солнце, на заключительном этапе своего существования расширяются, сбрасывают внешнюю оболочку и превращаются в звезды огромных размеров – «красные гиганты». Расширяющаяся звезда может полностью поглотить свои планеты. Используя принцип Ле Шателье и предполагая, что при своем расширении через 5 миллиардов лет Солнце полностью поглотит Юпитер, кратко обсудите химические превращения, которые могли бы при этом происходить в одном из трех облачных слоев Юпитера (на ваш выбор). Напишите уравнения химических реакций для этого слоя. Для простоты считайте, что внешние оболочки Солнца на 100 % состоят из водорода.