

Отборочный тур по химии 2020

Комплект задач I-тура

Регламент отборочного тура:

Перед вами находится комплект задач отборочного тура 2020 года по предмету химия. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами.

У вас есть **4 астрономических часа (240 минут)** на выполнение заданий олимпиады.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на лист ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишите на листе ответов** (отдельный буклет). Черновики проверяться **не будут**.

Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Не указывайте персональную информацию включая, но не ограничиваясь, фамилию, имя, город на листах ответов.

По окончании выделенного времени прекратите писать и отложите буклет с бланком ответов на край стола. Сохраняйте **тишину** и **не покидайте** свои места, пока ваши работы не будут собраны проктором. По **команде проктора** Вы можете покинуть аудиторию.

Если во время олимпиады вам будет необходимо покинуть аудиторию, поднимите руку и уведомите об этом проктора. Время Вашего выхода и возвращения будет **зафиксировано** на титульной странице Вашего бланка ответов. Время Вашего отсутствия в аудитории компенсировано **не будет**.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 5** предоставляем единую версию периодической таблицы.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. Не забудьте указать единицы измерения. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр и не завышайте точность данных в задаче.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

В задачах с большим количеством вычислений **рекомендуем** не округлять промежуточные ответы.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0** баллов, даже если ответ правильный.

Вы **имеете право** задать уточняющие вопросы по **формулировке** той или иной задачи. Для этого просто поднимите руку и скажите проктору по какой задаче у вас есть вопрос. Члены жюри не будут отвечать на вопросы, непосредственно связанные с решением задач, они могут только разъяснять формулировки вопросов.

Этот комплект задач состоит из **19 страниц**, включая титульный лист.

Перед каждой задачей вы увидите таблицу с разбалловкой и весом задачи (% от финального балла). Например, в первой задаче всего 9 баллов, а ее вес 6%. Если вы наберете 4 балла, ваш результат за первую задачу составит $\frac{4}{9} * 6 = 2.67$ балла. Учтите, что суммарно теоретический тур представляет **70%** от ваших финальных результатов.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

(эта страница намеренно оставлена пустой)

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

1																18	
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Задача 1. Неизвестные вещества

1.1	1.2	1.3	1.4	Всего	% от общего
7	1	1	1	10	6
					6

Белое кристаллическое вещество А массой 3.38 грамм активно реагирует с избытком соляной кислоты и образует раствор соли В и не растворяющуюся в воде бинарное вещество С. Масса раствора составила 30 гр. с массовой долей соли в 9.3%. Вещество А также способно реагировать и с водой, при этом образуя раствор соли В1 и ту же жидкость С. Известно что соль В является смешанной солью, и эквивалентное количество соли В на 13.26% больше по массе соли В1, при этом массовая доля металла М в соли В равна 17.2%.

- 1) Определите неизвестные вещества и напишите соответствующие реакции.

- 2) В обычных условиях вещество С превращается в С1, а при увеличении температуры обратно превращается в С. Определите формулу вещества С1 и напишите реакцию превращения, если известно что плотность по водороду паров С два раза меньше плотности паров С1.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

- 3) Желто-оранжевое соединение D можно получить из вещества A, если к нему добавить раствор хлорида железа(II). Соединение D известно своей “сэндвичевой” структурой. Приведите структуру вещества D.

- 4) Назовите вещество D. Какой вид связи в D?

Задача 2. Фталевая кислота

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	% от общего
1	3	2	3	2	4	4	19	10
								10

Из 200 г раствора фталевой кислоты ($C_6H_4(COOH)_2$) с массовой долей 0.260% выпарили всю воду. Полученную фталевую кислоту прокалили при $200^\circ C$. При этой температуре происходит реакция декарбоксилирования с образованием бензойной кислоты:



Масса полученного твердого остатка, в котором были только фталевая и бензойная кислоты, составила 462 мг.

1. Рассчитайте концентрацию фталевой кислоты в исходном растворе (моль/л). Плотность раствора равна 1.00 г/мл.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.



2. Рассчитайте pH этого же раствора, считая, что эта кислота диссоциирует только по первой ступени: $K_{a1} = 10^{-2.95}$.



3. Фталевая кислота – орто-изомер бензолдикарбоновой кислоты. По второй ступени она значительно слабее, чем по первой, что можно объяснить стабилизацией аниона $C_6H_4(COOH)(COO^-)$ в орто-изомере. Нарисуйте структуру этого аниона и покажите на ней, за счет чего происходит стабилизация. Какой тип связей ей способствует?



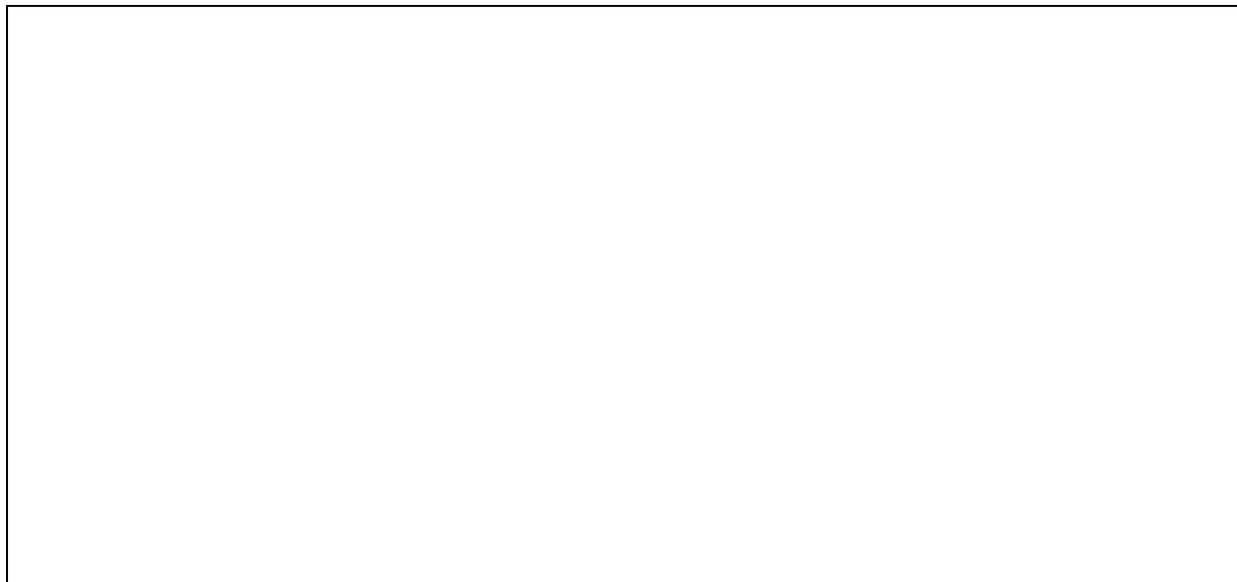
Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

4. Определите выход реакции разложения фталевой кислоты.

5. При нагревании выше 400°C вся твердая навеска превращается в смесь двух бинарных газообразных при этой температуре веществ. Напишите уравнение реакции, в которую вступает бензойная кислота при этом.

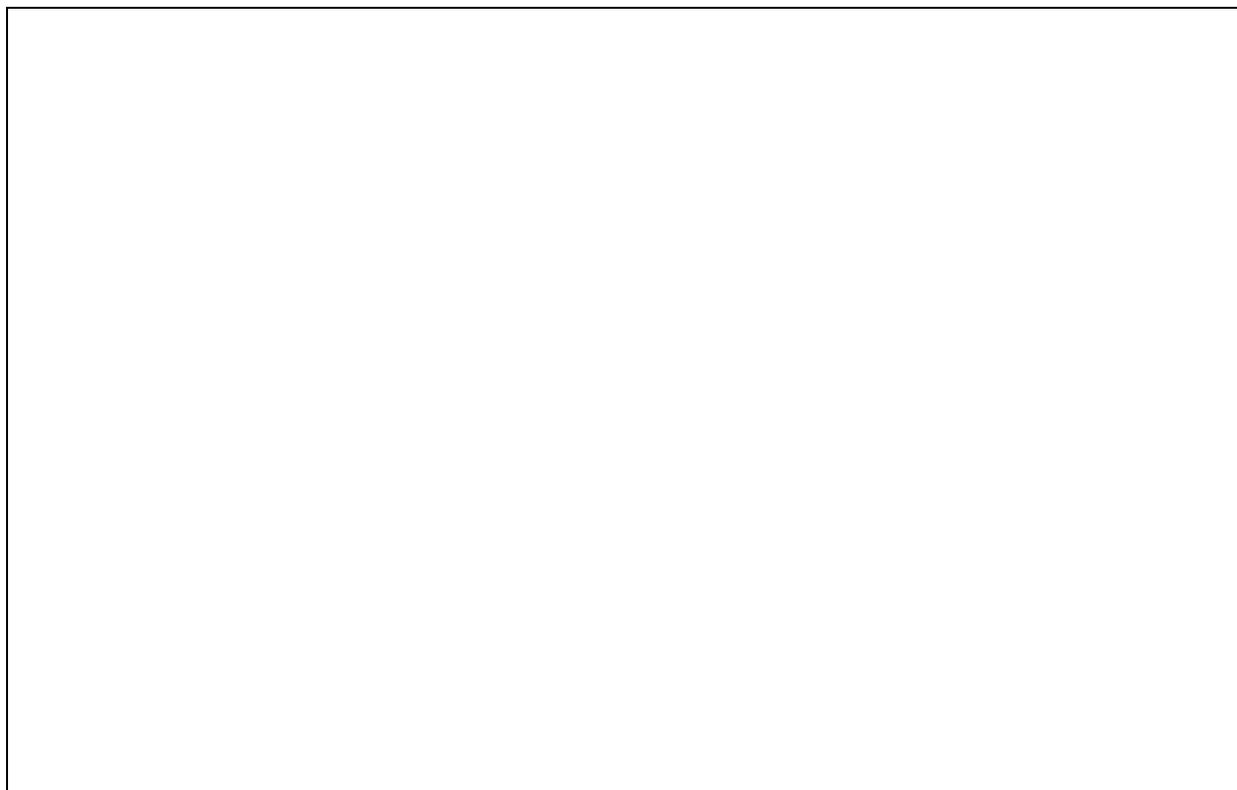
6. Рассчитайте константу кислотности бензойной кислоты, если pH раствора, полученного растворением твердого остатка после разложения в воде и доведения объема до 1.00 л, равен 2.99. Константа кислотности фталевой кислоты по второй ступени равна $K_{a2} = 10^{-5.41}$.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.



Фталевую кислоту и ее соли можно использовать для приготовления буферных растворов. Диапазон рН, в котором удовлетворительны буферные свойства растворов, соответствует содержанию депротонированной формы буферной системы от 10 до 90% (от общей концентрации протонированной и депротонированной форм).

7. Определите два диапазона рН, в которых можно использовать фталевую кислоту, гидрофталат- и фталат- ионы для создания буферных растворов.



Задача 3. Учимся понимать кинетику

3.1.1	3.1.2	3.1.3	3.1.4	3.2.1	3.2.2	3.2.3	3.2.4	3.2.5	Всего	% от общего
2	6	3	3	2	3	5	4	4	32	11
										11

Подзадача 1. Реакция второго порядка.

Однозначно, многие из Вас знакомы с различными порядками реакций. Для элементарных реакций (тех, в механизме которых замешана лишь одна стадия и отсутствуют вещества отличные от самих реагентов) скорость реакции пропорциональна концентрации реагирующих веществ.

Допустим, для реакции первого порядка:

$A \rightarrow$ продукты (k – константа скорости)

$$v_1 = k * [A] = -\frac{dA}{dt} \quad (1)$$

1. Выведите зависимость концентрации вещества А от времени, решив дифференциальное уравнение (1).

Давайте рассмотрим наипростейший пример для реакции второго порядка типа



Тогда вывод кинетического уравнения будет выглядеть следующим образом:

$$k * [A] * [B] = - \frac{dA}{dt}$$

Рассмотрим случай, когда начальные концентрации $[A]_0$ и $[B]_0$ равны. Так как $[A]_0 = [B]_0$, а стехиометрические коэффициенты говорят о том, что они расходуются одинаково, мы можем сказать, что $[A] = [B]$ в любой момент времени.

Тогда:

$$k * [A]^2 = - \frac{dA}{dt}$$

$$-kdt = [A]^{-2} dA$$

$$-k \int_0^{t_1} dt = \int_{[A]_0}^{[A]_1} [A]^{-2} dA$$

$$\frac{1}{[A]_1} = \frac{1}{[A]_0} + kt_1$$

Вот мы и вывели уравнение для реакции второго порядка при равных концентрациях реагентов. А что, если концентрации не равны?

2. Выведите кинетическое уравнение для случая, когда $[A]_0 \neq [B]_0$, при этом не забывайте, что А и В расходуются с одинаковой скоростью из-за равных стехиометрических коэффициентов.

Подсказки: вам может пригодиться записать выражение для $[B]$ через $[B]_0$, $[A]_0$, $[A]$. Также, для решения дифференциального уравнения Вам пригодится метод неопределенных коэффициентов, при котором интеграл сложной дроби разбивается на интегралы более простых дробей. Иными словами, любую дробь слева можно разбить на сумму дробей справа:

$$\frac{1}{(x-a)(x-b)} = \frac{A}{x-a} + \frac{B}{x-b}$$

3. Некоторый индикатор окрашивает раствор в красный цвет при концентрации вещества А равному 0.01М. Через какое время с начала реакции раствор потеряет свою окраску, если смешали 0.50М раствор А с 0.80М раствором В? Константа скорости реакции 0.59 с⁻¹.

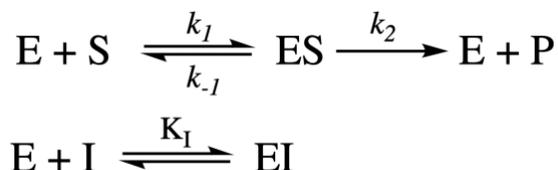
4. Какой порядок реакции будет наблюдаться если $[A]_0 \gg [B]_0$ (при этом $[B]_0 \gg 1$)?

Подзадача 2. Применение квазистационарного приближения.

Наверняка, многие из Вас знакомы с схемой ферментативного катализа «ключ-замок». Однако, это простейшая схема ферментативного катализа. В задание ниже мы рассмотрим неконкурентное ингибирование.

1. В чем отличие конкурентного ингибирования от неконкурентного с точки зрения строения фермента?

Схему неконкурентного ингибирования можно записать следующим образом:



2. При каком соотношении констант возможно написать квазистационарное приближение для фермент-субстратного комплекса?

3. Используя квазистационарное приближение для фермент-субстратного комплекса и уравнение материального баланса для всех форм фермента, выведите кинетическое уравнение. Напомним, что $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$

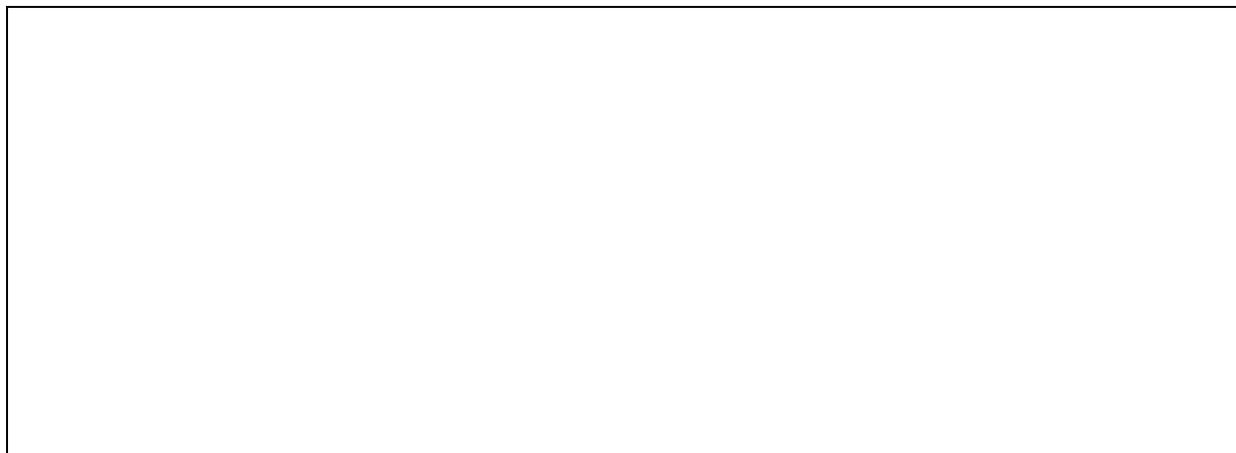
Фермент СУР2С9 участвует в катализе окисления ксенобиотиков – веществ, чужеродных для организма. Например, чтобы пометить ненасыщенные жирные кислоты для взаимодействия с другими ферментами, СУР2С9 катализирует реакцию эпоксицирования.

4. Запишите продукты реакции взаимодействия линолевой кислоты (цис,цис-9,12-октадекадиеновая кислота) с СУР2С9. Продуктом не может являться соединение, содержащие сразу две эпоксидные группы.

Ингибиторами фермента СУР2С9 являются нифедипин, транилципропин, фенилизотиоцианат, и др. Они принимаются внутрь, чтобы снизить метаболическую активность ферментов против конкретных медицинских препаратов. Сравните скорость реакции эпоксицирования при концентрациях ингибитора в крови $[I] = 0$ и $[I] = 0,5$ М, если

концентрация субстрата в конкретный момент времени 0,183 М, а концентрация всех форм фермента 6 мМ.

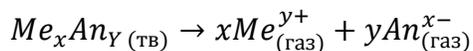
Данные: $k_1 = 0.0042 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$; $k_{-1} = 0.00019 \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 0.089 \text{ с}^{-1}$. $K_I = 1.89$



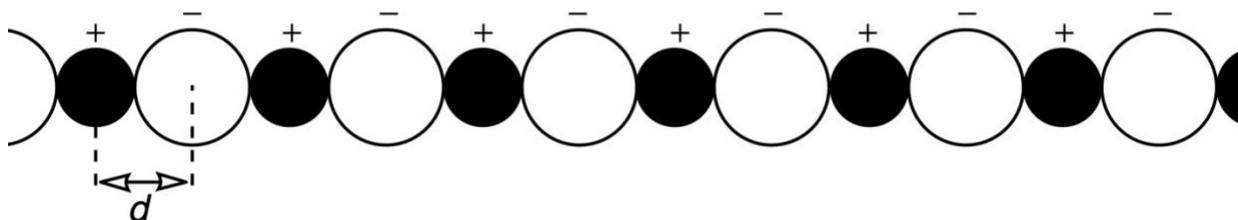
Задача 4. Энергия кристаллической решетки

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Всего	% от общего
8	1	2	2	6	2	2	8	31	11
									11

Во многих физико-химических расчетах полезно знать энергию кристаллической решетки соединения. Энергия кристаллической решетки – это энергия, которую необходимо затратить для того, чтобы разрушить кристаллическую решетку на составные ионы и удалить их друг от друга на бесконечно большое расстояние в газовой фазе. Иными словами, энергия кристаллической решетки соответствует энтальпии следующей реакции:



Представим себе бесконечный одномерный кристалл $KatAn$, состоящий из катиона Kat^{z+} и аниона An^{z-} . Фрагмент этого кристалла представлен ниже:



С уроков физики вам может быть известно, что потенциальная энергия Кулоновского взаимодействия двух ионов разного знака:

$$V_{12} = -\frac{(z_1 * e)(z_2 * e)}{4\pi\epsilon_0 * d} \quad (1)$$

Где z_1 и z_2 являются зарядами ионов (натуральные числа), d – расстояние между ионами (как правило считается равным сумме радиусов двух ионов), а e – элементарный заряд $1.6 * 10^{-19}$ Кл. К сожалению, иногда обозначения в науке могут иметь несколько значений и e может еще быть экспонентой 2.718. В этой задаче мы будем называть элементарный заряд буквой e , а экспоненту будем расписывать как exp . Для удобства вычислений, примите значение $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ равным $8.992 * 10^9$

1. Выведите формулу потенциальной энергии *одного* иона в бесконечном одномерном кристалле. *Подсказка:* вам может пригодиться следующее математическое тождество:

$$\ln(1 + x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots = \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} \frac{1}{i} x^i$$

2. Выведите формулу потенциальной энергии одномерного кристалла в кДж/моль.

Если повторить логические рассуждения, примененные при выводе формулы (2), для трехмерного кристалла (а также обобщить заряды ионов на z_1 и z_2), можно получить выражение:

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

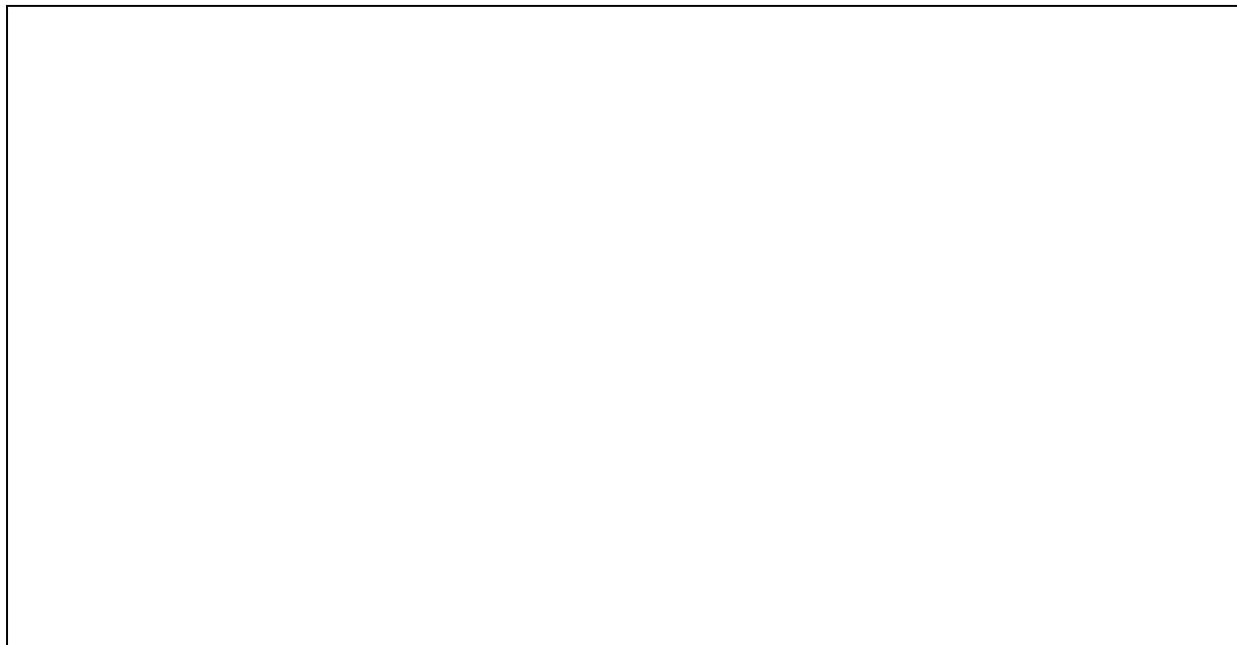
$$V_{\text{кр}} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 * d} * N_a * A \quad (3)$$

В данном случае А уже имеет название – это постоянная Маделунга, которая отражает Кулоновские взаимодействия всех ионов в кристалле. В таблице ниже приводятся значения постоянной Маделунга для разных типов кристаллических структур:

Структурный тип	Постоянная Маделунга (А)
Хлорид Цезия	1.763
Флюорит	2.519
Хлорид натрия	1.748
Рутил	2.408
Корундум (Al ₂ O ₃)	4.172

3. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия, если радиус иона натрия равен 116 пм (пико = 10⁻¹²), а радиус хлорид иона равен 167 пм. Сравните полученный ответ с экспериментальным значением в 787 кДж/моль. Какая погрешность использования формулы (3) в %?

4. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида серебра, если считать, что структурный тип кристаллической решетки хлорид натрия. Радиус иона серебра равен 129 пм. В зависимости от источника, экспериментальное значение энергии кристаллической решетки варьируется от 50 до 150 кДж/моль. Соответствует ли ваш ответ экспериментальными данным? Почему?



Проблема в том, что даже если ионы обладают зарядами с противоположным знаком, если приблизить их слишком близко, между ними будет отталкивание, которое возникает между заполненными электронными орбиталями двух ионов. Два, безусловно, великих немецких ученых – Макс Борн и Альфред Ланде – предложили учесть этот фактор добавлением слагаемого $E_{\text{отталк}} = \frac{B}{d^n}$, где B – константа, отражающая силу отталкивающего взаимодействия, а n – экспонента Борна, натуральное число между 5 и 12, отражающее резкость отталкивающего барьера.

Конфигурация иона	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Значение n	5	7	9	10	12

С учетом нового слагаемого, уравнение (3) получает вид:

$$E_{\text{кр}} = \frac{|z_1 z_2| * e^2 * A}{4\pi\epsilon_0 * r} - \frac{B}{r^n} \quad (4)$$

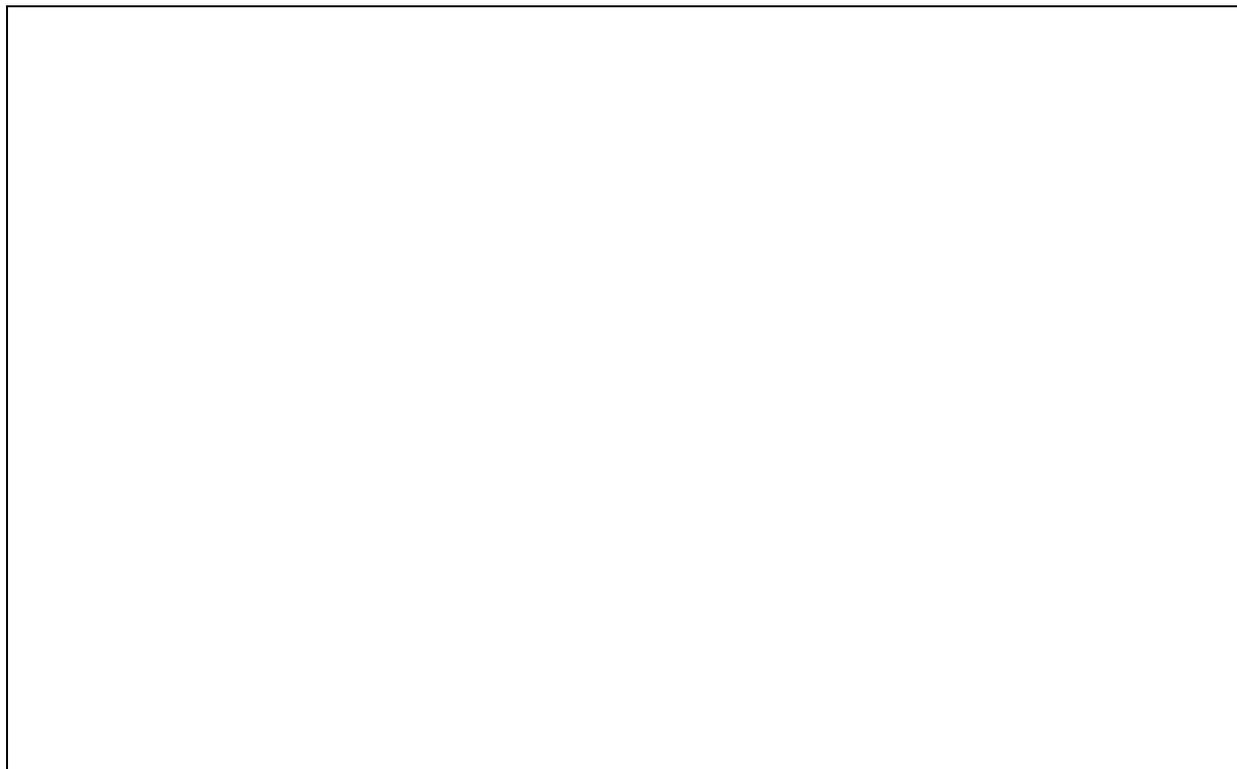
Заметим, что мы здесь учли, что произведение $z_1 z_2$ отрицательно для любого ионного соединения и поэтому мы вынесли отрицательный знак, а к произведению добавили модуль.

5. Преобразуйте выражение (4) так, чтобы в нем не было константы B . *Подсказка:* найдите значение B при равновесном расстоянии r и подставьте это значение в уравнение (4). В итоге, у вас должно получиться уравнение (5):

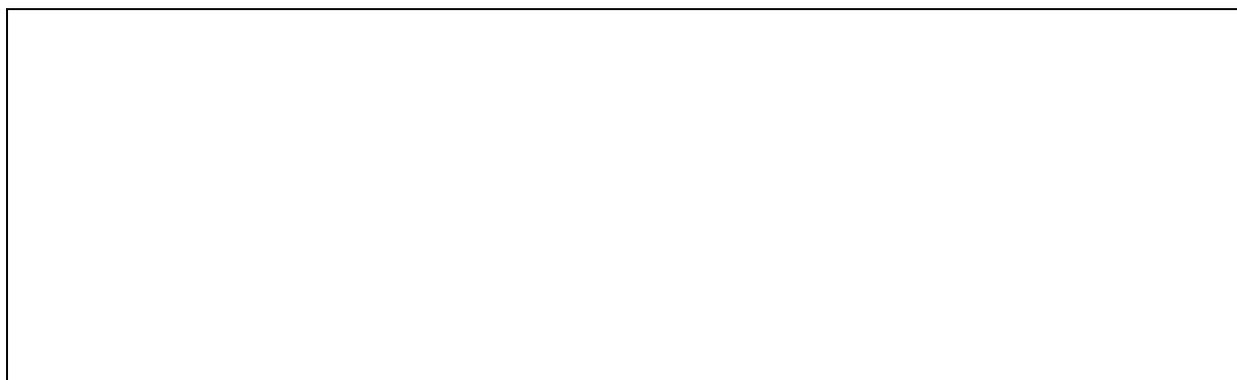
$$E_{\text{кр}} = \frac{|z_1 z_2| * e^2}{4\pi\epsilon_0 * r} \left(1 - \frac{1}{n}\right) * A \quad (5)$$

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

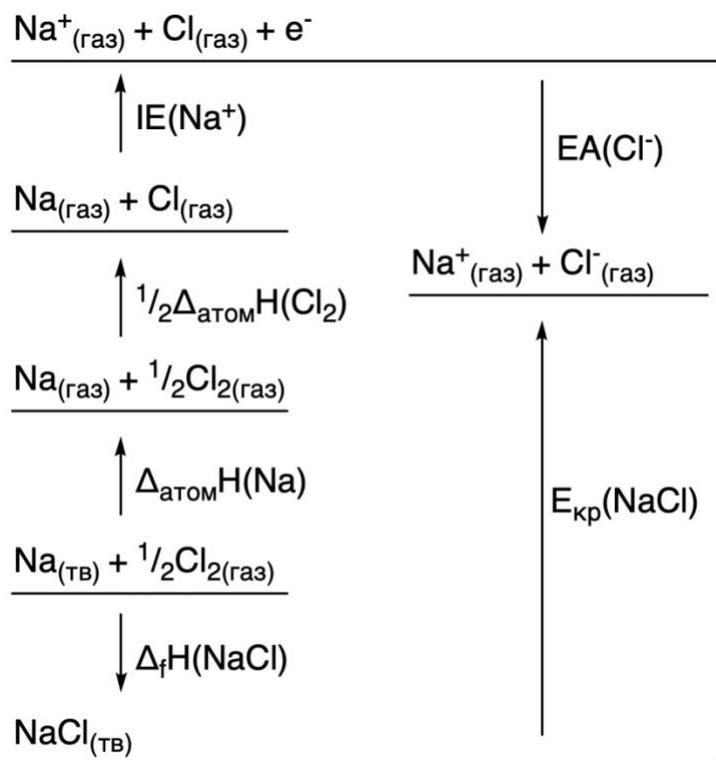
Где n – среднее значение экспоненты Борна для двух ионов. Уравнение (4) называется уравнением Борна-Ланде.



6. Посчитайте энергию кристаллической решетки хлорида натрия с помощью уравнения (5). Сравните результат с ответом, полученным в пункте 3.



Еще один важный физико-химический концепт – цикл Борна-Габера. С помощью этого цикла можно находить те значения, которые очень сложно измерить экспериментальным путем. Цикл Борна-Габера является ничем иным, как применением закона Гесса. Рассмотрим этот цикл для хлорида натрия.



Комментарии: $\Delta_f H$ – энтальпия образования, $\Delta_{\text{атом}}H$ – энтальпия атомизации, IE – энергия ионизации, EA – сродство к электрону. Вертикальная ось – ось энергии.

7. Применяя закон Гесса к циклу Борна-Габера, вычислите сродство к электрону атома хлора. Если вам не удалось посчитать энергию кристаллической решетки в пункте 5, примите значение равным 700 кДж/моль.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

Справочные данные:

Величина	$\Delta_f H(\text{NaCl})$	$IE(\text{Na}^+)$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Na})$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Cl}_2)$
Значение (кДж/моль)	-410.9	496.0	107.7	243.4

8. Используя цикл Борна-Габера, посчитайте третью энергию ионизации алюминия.

Справочные данные: радиус иона Al^{3+} равен 54 пм. Радиус иона O^{2-} равен 140 пм.

Величина	$\Delta_f H(\text{Al}_2\text{O}_3)$	$IE(\text{Al})$	$IE(\text{Al}^+)$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{Al})$	$\Delta_{\text{атом}} H(\text{O}_2)$	$EA(\text{O}) + EA(\text{O}^-)$
Значение (кДж/моль)	-1675.7	577.6	1816.6	326.0	498.0	657.0

Задача 5. Химия аминокислот

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	Всего	% от общего
3	2	2	5	5	4	2	24	8
								8

Одним из возможных путей обезвреживания соединения **X**, которое неизбежно образуется при метаболизме, является реакция одной из форм витамина **B6** с альфа-кетокислотой **A** с образованием одной из 20 стандартных (также известных как *протеиногенных* или *канонических*) аминокислот **B** ($\omega_{\text{N}} = 15.72\%$). ω означает массовую долю элемента.

1. Приведите структурные формулы **A** и **B** с указанием стереохимии.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

--

A	B
----------	----------

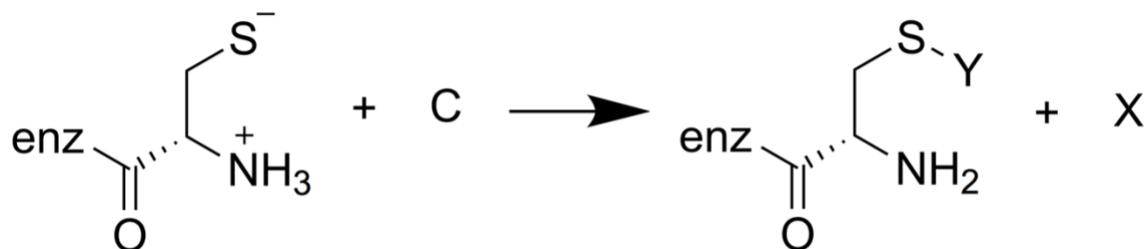
Несмотря на свою токсичность в свободном виде, **X** является необходимым для жизни. Например, оно участвует в первом шаге синтеза пуриновых оснований. В этой реакции фосфорибозил пиррофосфат присоединяется к активному центру белка, что вызывает конформационные изменения, приводя к присоединению второго субстрата, канонической аминокислоты **C** ($\omega_N = 19.17\%$). По завершении реакции, **C** превращается в **D**, другую стандартную аминокислоту. Это превращение также может быть осуществлено в лабораторных условиях, при действии водного раствора щелочи на **C**.

2. Изобразите структурные формулы **C** и **D** с учетом стереохимии.

C	D

Во время каталитического акта, цистеин, находящийся в активном центре белка на N-конце, образует ковалентную связь с остатком **C**, приводя к образованию комплекса

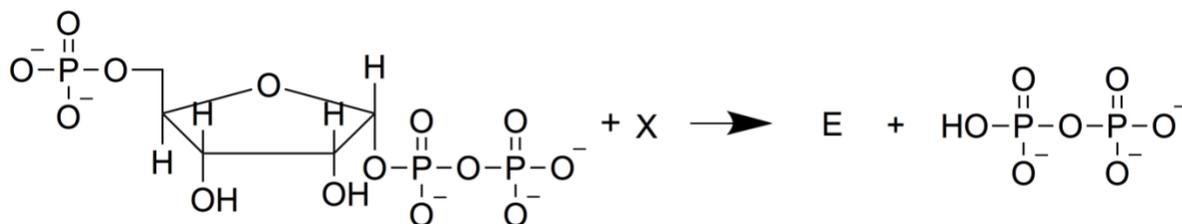
белок-**Y** и **X**. Одной интересной особенностью этого белка является ионизированность амина и тиольных групп, что и позволяет белку выполнять его функции. Реакция также может быть представлена схематически:



3. Если интермедиат белок-**Y** реагирует с молекулой воды с образованием **D** и свободного белка, определите структуры комплекса белок-**Y** и **X** (необходимо дорисовать **Y** на конце белка).

Y	X
----------	----------

X затем проходит через внутримолекулярный тоннель белка ко второму каталитическому центру, где **X** реагирует с фосфорибозил пиродифосфатом с образованием **E** и молекулы гидропиродифосфата:



4. Эта реакция в теории может протекать через два возможных механизма, но мы знаем, что лишь один из них происходит в реальности, так как **E** является лишь одним диастереомером из возможных. Приведите структуры **E** и другого диастереомера **E'** с учетом стереохимии; назовите механизм, который мог бы привести к образованию **E'**.

E	E'
----------	-----------

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

--	--

Механизм:

Однако, **E** нестабильно в водном растворе при физиологическом pH, с периодом полураспада меньше минуты. Основной путь деградации является в потере молекулы **X** с образованием относительно стабильного интермедиата **F** (после кислотно-основной реакции). В конечном счете, образуется стабильное вещество **G**.

5. Нарисуйте формулы **F** и **G** с учетом стереохимии. Назовите реакцию образования **G**.

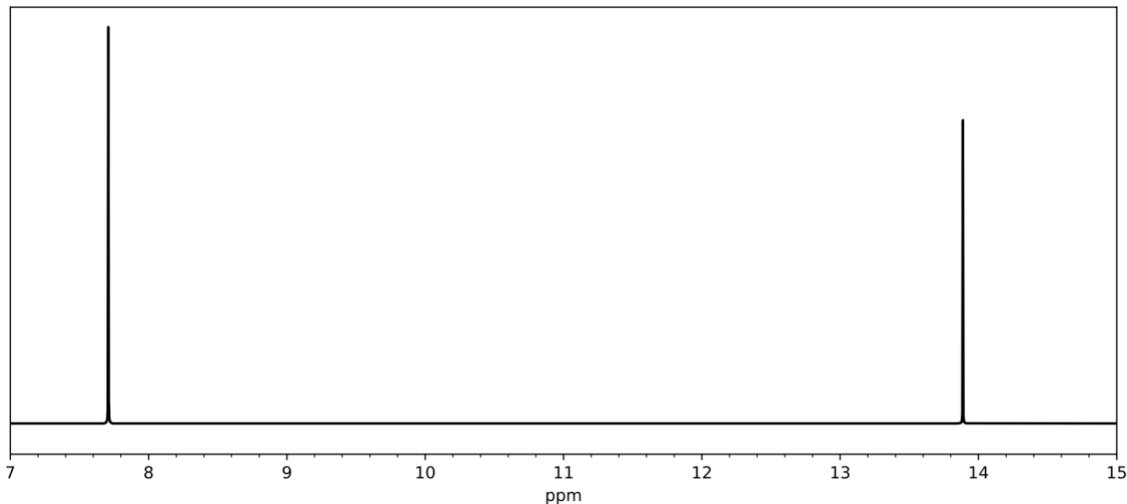
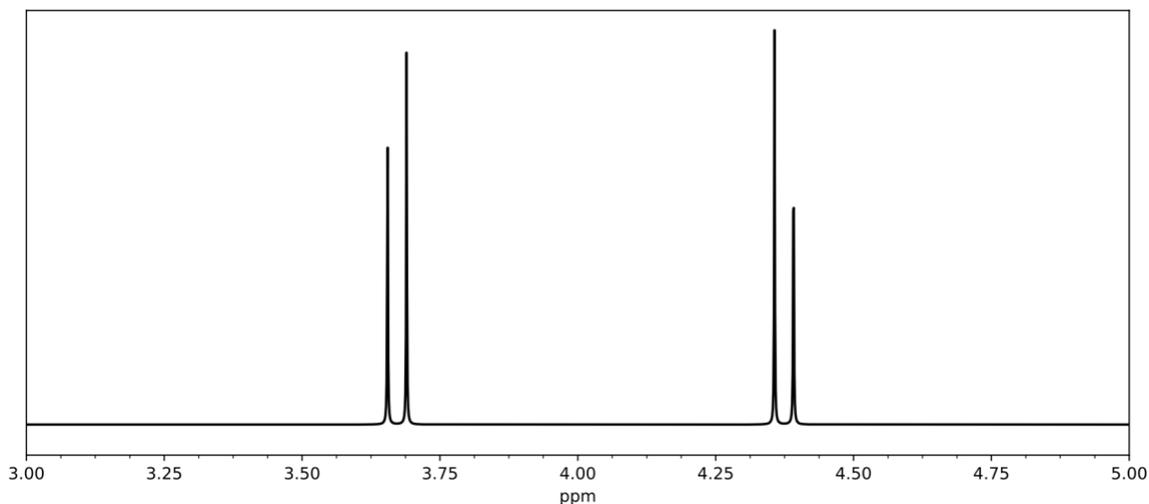
F	G
Механизм:	

Примечание: в результате, ученые выдвинули гипотезу что внутри клетки, **E** транспортируется напрямую из этого белка в следующий для дальнейших реакций, минуя диффузию в цитозоли.

Однако, не все соединения могут быть так же легко обезврежены. Одно из них представляет собой циклический пептид, синтезируемый цианобактериями при их активном «цветении». Попадая из озер в систему водоснабжения и орошения, этот пептид способен нанести серьезный ущерб местной экономике. Ключевым компонентом этого

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

пептида является остаток нестандартной альфа-аминокислоты **Н**, которая является нестабильной в свободном виде, однако стабильной в составе пептидной цепи. С помощью продвинутых спектроскопических методов, ученым удалось выделить в ¹H-ЯМР спектре этого пептида (растворенного в ДМСО) пики, аминокислоты **Н**. *Примечания:* вам показаны отрезки спектра между 3 ppm и 5 ppm, а также 7 ppm и 15 ppm. Вне этих отрезков пиков не наблюдается. Интегральная интенсивность пиков 1:1:2:1 (для сигналов 3.673, 4.374, 7.7 и 13.9)



Главным механизмом токсичности пептида является ингибирование внутриклеточных фосфатаз, которые играют важную роль в регуляции клеточных процессов.

6. Зная, что структура **Н** очень схожа со структурой **В**, изобразите структуру **Н**.

Н



Другой очень интересной нестандартной альфа-аминокислотой является **I**, пептидные связи которой очень тяжело поддаются гидролизу обычными протеазами. Она содержит 15.72% N, 35.92% O и 40.44% C по массе и получается в одну стадию из каноничной альфа-аминокислоты. Для этой реакции не требуется ничего больше.

7. Приведите структуру **I** со стереохимией.

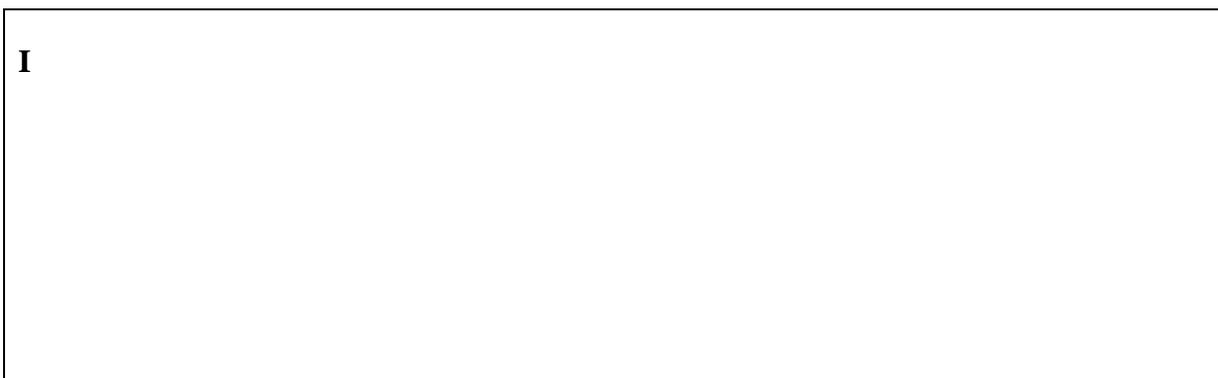
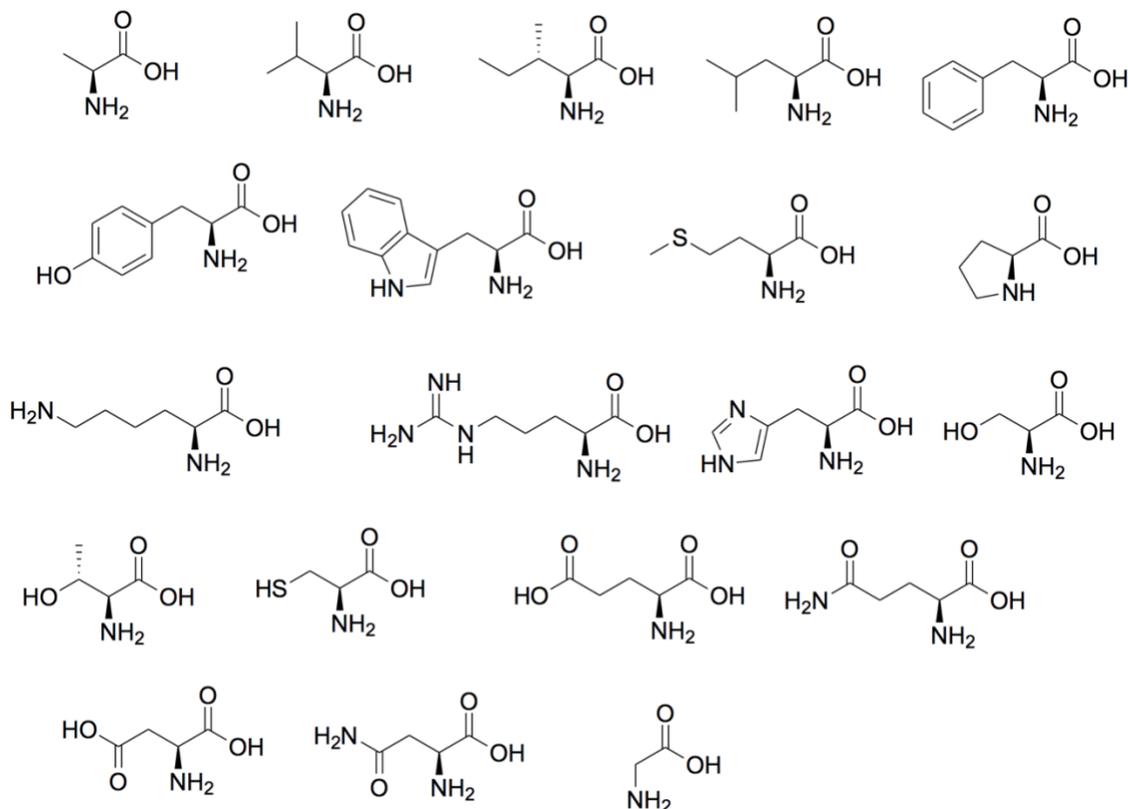


Таблица аминокислот:

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

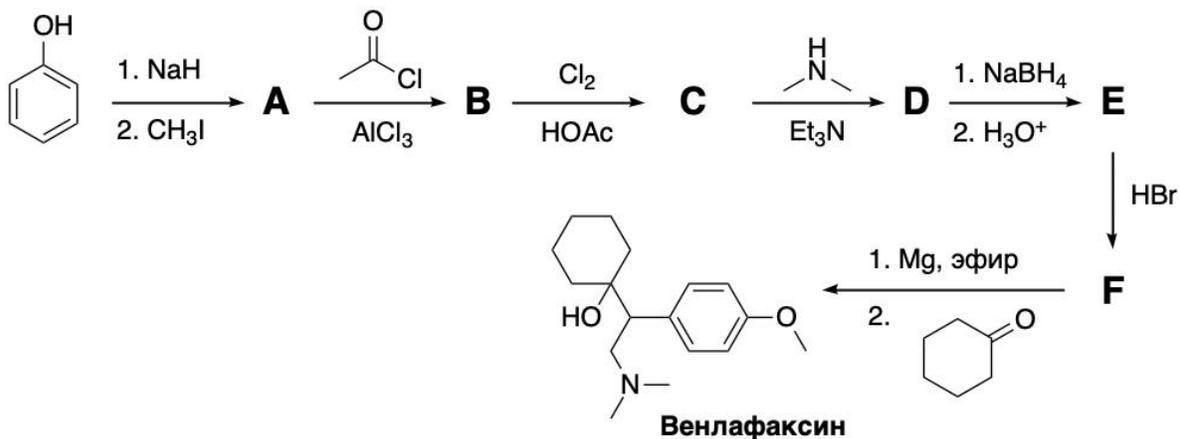


Задача 6. Антидепрессанты и обезболивающие.

5.1	5.2	5.3	Всего	% от общего
6	5	4	15	9
				9

Мало кто знает, но депрессия – это не только временное отсутствие настроения, но и, вполне возможно, серьезное заболевание, вызванное эндогенными факторами или нарушением баланса гормонов. К сожалению, в таком случае недостаточно сказать пациенту «да ты не грусти, все будет хорошо». Но, к счастью, в мире есть химики-синтетики! **Венлафаксин** (торговые названия эффексор, эфвелон, венлаксор) – антидепрессант из группы селективных ингибиторов обратного захвата серотонина и норадреналина. Впервые представлен компанией Wyeth в 1993 году, сейчас выпускается многими другими компаниями. Ниже представлена схема синтеза **венлафаксина**:

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.



1. Расшифруйте схему синтеза **венлафаксина**, и нарисуйте структуры **A-F**.

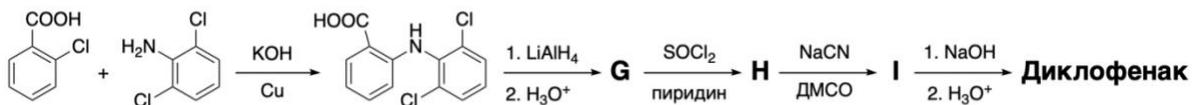
A	B	C
D	E	F

Вы, наверняка, знакомы с нестероидными противовоспалительными препаратами (НПВП) – к таковым относятся аспирин и ибупрофен. Сегодня вам предстоит расшифровать синтез еще одного представителя НПВП, который был создан в 1965 году швейцарской компанией Новартис: препарат называется **Диклофенак**. Предполагается, что действие диклофенака заключается в понижении образования простагландинов и блокировании циклооксигеназы-1 (COX-1) и циклооксигеназы-2 (COX-2).

Предлагаем вам расшифровать два разных способа синтеза **диклофенака**.

Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

Схема №1.

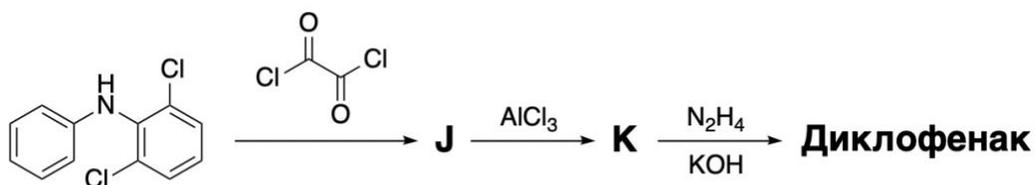


2. Расшифруйте *схему №1* и нарисуйте структуры **G**, **H**, **I** и **диклофенака**. Подсказка: пиридин выступает в роли основания, которое не участвует в ходе реакции, но предотвращает излишнее подкисление раствора. ДМСО – диметилсульфоксид, хороший растворитель для S_N2 реакций.

G	H
I	Диклофенак

Также, **диклофенак** можно синтезировать согласно *схеме №2*.

Схема №2.



Отборочный тур по химии 2020
Комплект заданий I-тура.

3. Расшифруйте *схему №2* и нарисуйте структуры **Ж**, **К**. Известно, что реакция образования **К** – внутримолекулярная реакция Фриделя-Крафтса. Реакция образования диклофенака из **К** – это одновременно восстановление по Вольфу-Кижнеру и реакция образовавшегося продукта с КОН.

Ж	К
----------	----------