

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия	2
Физическая химия	7
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!

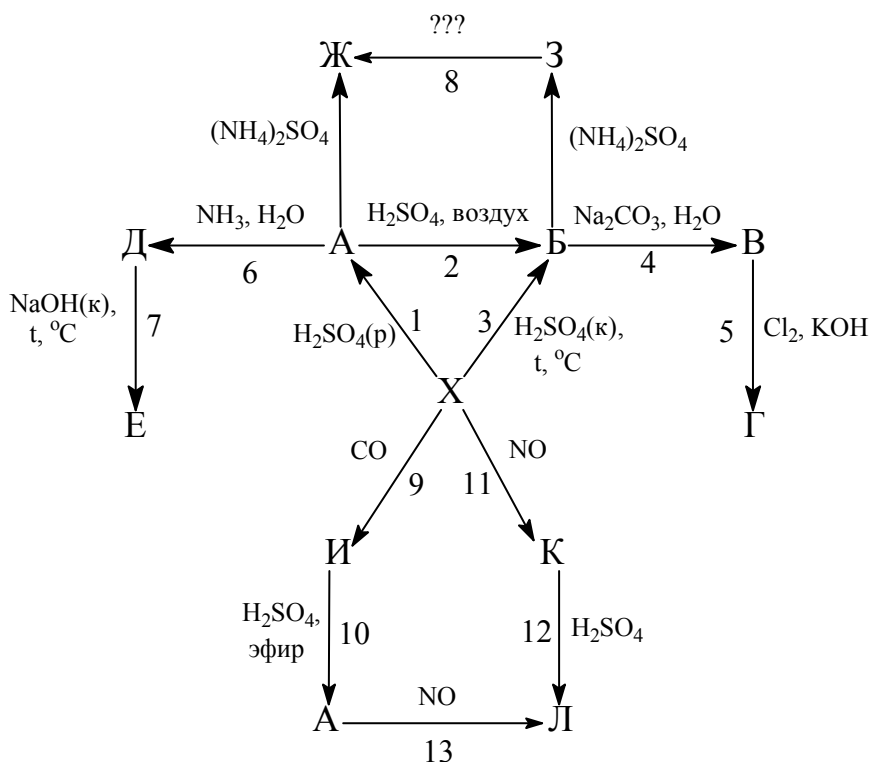
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача Н-1

«При рати X дороже золота».

Толковый словарь живого великорусского языка В. И. Даля.

Металл **X** используется человеком с глубокой древности. Многочисленные художественные изделия из этого металла, изготовленные еще в средние века, сохранились и до наших дней, не потеряв своей функциональной привлекательности. В современной технике значение металла **X** определяется не только его широким распространением в природе, но и сочетанием весьма ценных свойств. Он пластичен, легко куется как в холодном, так и нагретом состоянии, поддается прокатке, штамповке и волочению. В чистом виде **X** из-за его низкой прочности практически не используется, зато на долю его сплавов приходится существенно больше половины всей мировой металлической продукции.



Несмотря на то, что при комнатной температуре **X** не растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах, химическую активность этого металла обычно характеризуют словом «умеренная» или «средняя». В самом деле, ведь в разбавленной серной кислоте **X** растворяется, образуя раствор вещества **A** (реакция [1] на схеме). Вещество **A** не отличается особой устойчивостью в полученном растворе; при его длительном хранении на воздухе получается раствор вещества **B** [2], которое также можно было бы получить, растворяя **X** в горячей концентрированной серной кислоте [3].

При обработке раствора **B** карбонатом натрия выпадает бурый осадок вещества **B** [4]. Пропуская хлор через его взвесь в крепком растворе калиевой щелочи, **B** можно превратить в красно-фиолетовое вещество **G** [5], которое является таким сильным окислителем, что без труда окисляет аммиак при комнатной температуре. В сильнощелочном растворе **G** сохраняется продолжительное время, но вот в кислой или даже нейтральной среде быстро восстанавливается, окисляя воду.

При обработке раствора **A** водным раствором аммиака образуется белый осадок соединения **D** [6]. Если кипятить этот осадок в 50%-м растворе NaOH , то **D** частично

растворяется [7], а из полученного раствора можно выделить сине-зеленые кристаллы **Е**. Реакцию [7] обычно проводят в присутствии металлических опилок **Х**.

При добавлении к растворам **А** и **Б** сульфата аммония и охлаждении растворов до 0 °С выпадают устойчивые на воздухе кристаллы солей **Ж** и **З** соответственно.

1. Определите металл **Х**. Приведите два примера названий художественных изделий, о которых говорится в тексте задачи.

2. Напишите уравнения реакций [1] – [7]. Зачем нужно присутствие **Х** в реакции [7]?

3. Напишите уравнения реакций **Г** с аммиаком и водой. Почему вещество **Г** более устойчиво в щелочном растворе, чем в кислом или нейтральном?

4. Установите точные составы кристаллов **Е**, **Ж** и **З**. Известно, что **Е** содержит 27,12 % **Х**, а в состав **Ж** входит 27,55 % кристаллизационной воды. Навеска **З** массой 7,233 г выделяет 0,336 л газа (н.у.) в реакции с избытком щелочи, а из образующегося в этой реакции осадка может быть получено 0,838 г **Х**.

5. Вещества **Ж** и **З** известны с давних пор и имеют свои собственные, не номенклатурные названия. Приведите эти названия и предложите рациональную методику получения **Ж** из **З** (реакция [8]).

Мелко раздробленное вещество **Х** при комнатной температуре и высоком давлении реагирует с окисью углерода [9], образуя бледно-желтую жидкость **И** с высоким коэффициентом преломления (молекула **И** содержит один атом **Х** и подчиняется правилу 18 электронов). В эфирном растворе **И** вступает в реакцию с серной кислотой с образованием соединения **А** [10].

Вещество **К** (31,75 % **Х**) впервые было получено Маншо в 1929 году в виде черных кристаллических игл при нагревании до 45 °С соединения **И** в автоклавах в атмосфере окиси азота. В настоящее время известно, что **К** также можно получить обработкой металлической губки **Х** окисью азота при повышенном давлении [11]. Разбавленной серной кислотой **К** разлагается [12] с образованием раствора соединения **Л**. Раствор того же соединения получается при пропускании окиси азота через раствор вещества **А** [13]. Эта реакция известна как «проба бурого (коричневого) кольца» и используется в качественном анализе благодаря интенсивному бурому цвету **Л**, связанному с переносом заряда. **К** очень реакционноспособно и реагирует со многими веществами с образованием различных низковалентных и кластерных соединений **Х**. Например, в реакции **К** с гидросульфидом калия образуется черная соль Руссена (39,28 % **Х**, 16,91 % S, 17,24 % N, 6,88 % K), обладающая бактерицидными и вазолидацивными (снижение кровяного давления) свойствами.

6. Установите составы веществ **И**, **К** и черной соли Руссена.

7. Напишите уравнения реакций [9] – [13].

Задача Н-2

Кислая соль **Х** содержит 37,10 % одновалентного металла **У**, информация о некоторых превращениях **Х**, происходящих при нагревании, в том числе с участием других веществ, представлена в таблице:

Реагенты	только X	Al ₂ O ₃ + X	SiO ₂ + X	PCl ₅ + X	SO ₃ + X
Количество продуктов	2	2	3	3	2
Основной продукт	P	Q	R	S	T
ω(Y), в основном продукте, %	54.76	32.85	24.47	13.69	18.85
Количество элементов в основном продукте	2 элемента	3 элемента	3 элемента	3 элемента	4 элемента

1. Установите состав веществ **X** и **Y** и всех продуктов(**P-T**).
2. Составьте уравнения реакций, указанных в таблице.
3. Какое строение имеет анион соли **X**?

Задача Н-3

Известно, что многие органические соединения имеют широко варьирующее соотношение $C \div H, C \div Cl$ и т. п. В неорганической химии также известны примеры, когда два элемента (X, Y) или даже три (X, Y, Z) образуют достаточно широкий набор соединений с разным соотношением $\frac{X}{Y}$ и (или) $\frac{X}{Z}$.

Например, при добавлении газообразного простого вещества **X₂**, образованного элементом **X**, к раствору NaOH при 0 °С, образуется «раствор **B**» (реакция 1), который может реагировать с бинарным веществом **C**, образованным элементами **Y** и **Z**. В зависимости от условий в реакции между «раствором **B**» и **C** получаются различные продукты, которые могут содержать один, два или все три элемента **X, Y, Z**.

1. «Раствор **B**» и раствор вещества **C** подкисляют (реакции 2а,б) и смешивают при небольшом охлаждении (реакция 2в). Экстракция смеси четыреххлористым углеродом позволяет получить раствор бинарного соединения **G**, состоящего из элементов **X** и **Y**. Содержание элемента **X** составляет 88,4 % по массе.

2. Смешивают охлажденные до 0 °С «раствор **B**» и раствор вещества **C**, после чего из колбы при пониженном давлении (15–20 мм. рт. ст.) отгоняют содержимое при 40–45 °С в приемник с диэтиловым эфиром, получая после отделения воды эфирный раствор соединения **D**, содержащего 68,9 % элемента **X** (реакция 3)

3. К раствору вещества **С** добавляют желатины, а затем «раствор **В**», быстро нагревают смесь до кипения, упаривают до трети первоначального объема, охлаждают. При недостатке «раствора **В**» образуется бинарное соединение **Е** (реакция 4), которое при действии избытка «раствора **В**» разлагается с выделением простого вещества Y_2 (реакция 5)

Вещество **Е** при взаимодействии с $CuCl_2$ превращается сначала в малоустойчивое бинарное соединение **К** (реакция 6) и далее в Y_2 (реакция 7). Окисление **Е** в **К** и **К** в Y_2 , сопровождается образованием в качестве побочного продукта соединения **Н** образованного элементами **Z** и **X**. Получение **С** из Y_2 и Z_2 является важным промышленным процессом (реакция 8). Вещества **С**, **Е** и **К** образованы элементами **Y** и **Z**, но вещества **Е** и **К** нельзя получить прямой реакцией Y_2 с какими-либо реагентами.

Соединение **D** – бесцветная маслянистая жидкость, под действием влаги при низкой температуре (до $10\text{ }^\circ\text{C}$) разлагается с образованием вещества **С** (реакция 9).

1. Установите элементы **X**, **Y**, **Z**, вещества **С** – **К**. Приведите качественный состав «раствора **В**».

2. Напишите уравнения обсуждаемых реакций (11)

Задача Н-4

Белое кристаллическое вещество **X** массой 6,38 г прокалили в атмосфере азота при $360\text{ }^\circ\text{C}$ (реакция 1). Образовалась смесь газов Γ_1 и Γ_2 , имеющая плотность 2,902 г/л при н. у. Твёрдый остаток после прокаливания X_1 массой 2,4800 г перенесли в мерную колбу объёмом 500,00 мл и растворили в воде (реакция 2). На титрование аликвоты 10,00 мл этого раствора ушло 16,00 мл 0,1000 М раствора соляной кислоты (реакция 3). Газовую смесь Γ_1 и Γ_2 разделили на две равные части. Одну пропустили над раскалёнными медными стружками (реакция 4), при этом на выходе из реакционной трубки получили газ Γ_1 объёмом 0,224 л. Вторую часть газовой смеси подвергли действию тихого электрического разряда (реакция 5). Плотность смеси увеличилась до 3,109 г/л.

1. Установите формулу вещества **X**, дайте ему название.
2. Определите вещества X_1 , Γ_1 и Γ_2 . Напишите уравнения реакций 1–5.
3. Напишите уравнение реакции (реакция 6), происходящей при пропускании газовой смеси, полученной в реакции 5 через раствор KI . Как изменится плотность и объём газовой смеси?
4. Вещество **X** разлагается раствором соляной кислоты с получением газа Γ_2 (реакция 7) и концентрированной серной кислотой с получением газа Γ_3 (реакция 8).
5. Рассчитайте константу равновесия процесса 5, происходившего под действием электрического тока.

Задача Н-5

Распространенный минерал **X** (... обманка) используется для получения серебристого металла **A**. Обжиг ... обманки (**X**) (реакция 1) приводит к образованию газа **B**, в составе которого массовые доли элементов одинаковы ($\pm 0.2\%$). Взаимодействие водной суспензии металла **A** с **B** при комнатной температуре приводит к образованию соли **B** (реакция 2), в состав которой входят три элемента в почти равных массовых долях ($\pm 1\%$).

Соль **B** проявляет свойства сильнейшего восстановителя. Окисление твердой соли кислородом воздуха во влажной атмосфере приводит сначала к образованию средней соли **Г** (массовая доля кислорода $\omega(O)=38.3\%$) (реакция 3), которая легко отщепляет газ **B**, превращаясь в нерастворимую соль **Д**. (реакция 4)

В отсутствие окислителей соль **B** легко диспропорционирует:

а) при нагревании или хранении в присутствии влаги соль **B** сначала образует вещество **Б**, соль **Д**; и среднюю соль **Е** (реакция 5). Затем соль **Е** постепенно превращается в вещество **X**, темнея за счет выделения простого вещества, входящего в состав **X**. (реакция 6)

б) при обработке **B** гидроксидом натрия, кроме **X** образуется соль **Ж**, образованная металлом **A**. (реакция 7)

1. Определите вещества **X**, **A–Ж**, о которых идет речь в условии задачи.

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций (всего 7)

3. В аналитической химии для обнаружения ионов тяжелых металлов используют соль **У**, в состав которой входит катион натрия и такой же анион, как и в соли **B**. В результате реакции появляется черный осадок и выделяется газ **B**. Составьте уравнения реакций взаимодействия соли **У** с $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$.

4. Дайте полное название минерала **X**.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

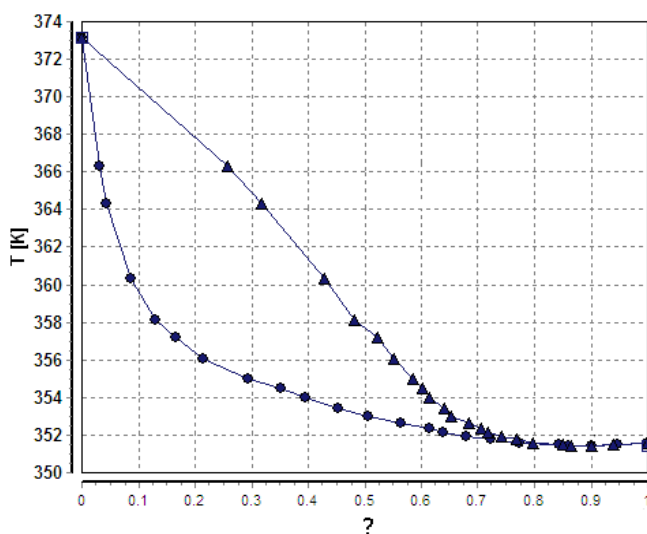
Задача ФХ-1

Свойства широко известного раствора

Д. И. Менделеев подробно изучал свойства растворов этанола, в частности зависимость плотности от состава. Один из таких растворов имел плотность 0.943 г/см^3 и содержал 34.5 % этанола по массе.

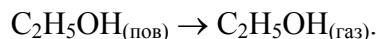
1. Рассчитайте объёмную и мольную долю этанола в этом растворе.
2. На сколько процентов уменьшается объём при приготовлении такого раствора из чистых компонентов?

На рисунке приведены графики зависимости температуры кипения растворов этанола в воде от состава жидкой и газовой фазы при давлении 1 атм. Указанный выше раствор закипает при 84°C .



3. а) Какая величина и для какого вещества отложена по оси абсцисс на этом графике?
- б) Какая кривая (верхняя или нижняя) соответствует составу жидкости, а какая — составу равновесного с ней газа? Объясните.
4. Как будет меняться температура раствора при продолжительном кипении? Кратко мотивируйте ответ.

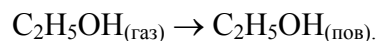
Приведённый выше график описывает равновесную систему. Однако, если раствор этанола в воде находится в открытом сосуде, он будет испаряться необратимо даже при комнатной температуре. Испарение происходит с поверхности раствора, и его можно рассматривать как гетерогенную химическую реакцию:



Скорость гетерогенной реакции пропорциональна доле поверхности, занятой молекулами вещества; коэффициент пропорциональности (константа скорости) при комнатной температуре (25 °С) равен $1.7 \cdot 10^{-3}$ моль·м⁻²·с⁻¹. Молекула этанола занимает на поверхности раствора в два раза большую площадь, чем молекула воды.

5. Сколько молекул этанола испаряется с одного квадратного миллиметра поверхности описанного выше раствора за одну секунду?

6. При наличии паров этанола над раствором начинается обратный процесс – конденсация из объёма на поверхность раствора:



Константа скорости этого процесса при 25 °С равна $6.2 \cdot 10^{-4}$ м·с⁻¹. Если воздух насыщен этанолом, скорость испарения равна скорости конденсации. Рассчитайте равновесную концентрацию этанола в воздухе (моль/л) и давление насыщенных паров этанола (кПа) над раствором.

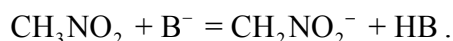
Дополнительная информация:

При 25 °С плотность этанола 0.789 г/см³, плотность воды 0.997 г/см³.

Задача ФХ-2

Свойства карбанионов

Под действием сильных оснований в неводных средах связи С–Н в органических молекулах могут разрываться с образованием карбанионов. Например, нитрометан CH_3NO_2 под действием основания образует анион CH_2NO_2^- :



Способность связи к образованию карбаниона можно охарактеризовать константой кислотности K_a , представляющей собой константу равновесия процесса диссоциации, например:



$$K_a = \frac{[\text{CH}_2\text{NO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{NO}_2]}.$$

1. Рассчитайте значение pK_a нитрометана, если в растворе, содержащем 0,1 М нитрометана и 0,1 М фенолята натрия в диметилсульфоксиде, 71,5% нитрометана находится в виде аниона. pK_a фенола в диметилсульфоксиде 18,0 ($pK_a = -\lg K_a$).

Значение константы кислотности связи С–Н тем выше, чем устойчивее образующийся при её диссоциации карбанион а, на устойчивость карбаниона влияют заместители при отрицательно заряженном атоме углерода.

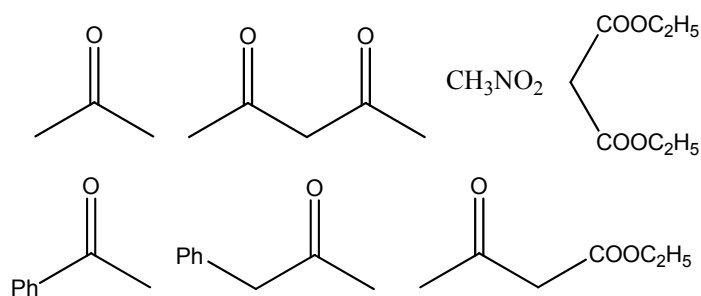
2. Какие два принципиально различных эффекта, связанных с влиянием заместителей, могут привести к повышению устойчивости карбаниона? Приведите по одному примеру влияния каждого из этих эффектов.

3. Структуру аниона CH_2NO_2^- можно представить тремя различными способами, отличающимися только распределением электронной плотности. Нарисуйте эти три структуры.

По способности повышать устойчивость карбанионов функциональные группы можно расположить в следующем порядке: $\text{NO}_2 > \text{C}=\text{O} > \text{COOC}_2\text{H}_5 > \text{Ph}$.

4. Установите, какой из следующих молекул соответствует каждое из нижеуказанных значений pK_a . В каждой структуре укажите атом углерода, от которого будет преимущественно отщепляться протон.

Молекулы:



Значения pK_a : 13,3; 14,2; 16,4; 17,2; 19,9; 24,7; 26,5.

(В решении приведите таблицу, в одном столбце которой указаны молекулы, в другом – соответствующие им значения pK_a).

5. Изучение кислотно-основных равновесий в диметилсульфоксиде не позволяет определить величину pK_a , если она выше 33. Почему?

Большинство углеводородов имеет намного более высокие значения pK_a . Их можно определить, например, в растворах в диметилформамиде.

6. Установите, какой из следующих молекул соответствует каждое из нижеуказанных значений pK_a в диметилформамиде.

Молекулы: метан, этан, пропен, циклопентан, дифенилметан, трифенилметан.

Значения pK_a : 51; 49; 48; 38; 31; 29.

(В решении приведите таблицу, в одном столбце которой указаны молекулы, в другом – соответствующие им значения pK_a).

Задача ФХ-3

Колебания молекул

Молекулы поглощают инфракрасное излучение с частотой, равной частоте колебаний атомов относительно их равновесного положения. Основная частота колебаний ν двухатомной молекулы, состоящей из атомов с массами m_1 и m_2 , описывается формулой:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где μ – приведённая масса, равная

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}.$$

Величина k представляет собой силовую константу связи и индивидуальна для каждой пары атомов. На практике частота колебаний обычно выражается не в герцах, а в обратных сантиметрах. Пересчёт между этими единицами осуществляется согласно формуле $\nu/\text{см}^{-1} = \frac{\nu/\text{Гц}}{c/(\text{см} \cdot \text{с}^{-1})}$, где c – скорость света.

1. Определите основную частоту колебаний молекулы CO в Гц и см^{-1} , если её силовая константа связи составляет $1900 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

2. Две двухатомные молекулы X и Y, составленные из атомов стабильных изотопов одного и того же элемента, имеют основные частоты колебаний 3817 см^{-1} (X) и 3119 см^{-1} (Y). Определите, какие изотопы входят в состав каждой из этих молекул, считая, что силовые константы связей в них одинаковы.

В таблице приведены частоты колебаний и силовые константы различных двухатомных молекул, составленных из атомов элементов A, B и C. В состав молекул входит только один из природных изотопов каждого элемента.

Молекула	$\nu, \text{см}^{-1}$	$k, \text{Н} \cdot \text{м}^{-1}$
AB	417.0	230.6
BC	793.2	456.7
AC	619.5	330.2

3. Определите, какие элементы обозначены буквами A, B, C и какие изотопы этих элементов были взяты.

Инфракрасным (ИК-) излучением называется электромагнитное излучение с длиной волны от 700 нм до 1 мм.

4. В каком диапазоне (в Дж) могут находиться энергии кванта ИК-излучения?

При определённых условиях поглощение инфракрасного излучения может наблюдаться не только при частоте излучения, равной основной частоте колебаний молекулы ν , но и при всех кратных частотах 2ν , 3ν , 4ν , ... (эти частоты называются обертонами).

5. Какое максимальное число обертонов может наблюдаться в пределах ИК-диапазона для молекулы водорода H_2 ?

Справочная информация:

энергия кванта света $E = h\nu$.

Фундаментальные постоянные:

постоянная Планка $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с,

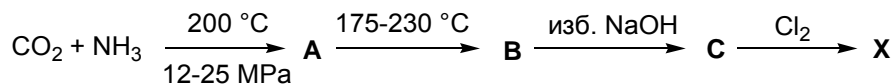
скорость света $c = 2.998 \cdot 10^8$ м·с⁻¹,

постоянная Авогадро $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача О-1

Активным компонентом чистящего средства «Комет с хлоринолом» является вещество **X**, содержащее 32,2 % хлора. Его получают следующим образом:



Соединение **B** проявляет слабые кислотные свойства; константы ионизации $K_1 = 6,3 \times 10^{-7}$; $K_2 = 7,8 \times 10^{-11}$; $K_3 = 3,2 \times 10^{-14}$. Оно может быть очищено перекристаллизацией из водного раствора; при этом выделяется кристаллогидрат **D**, содержащий 21,8 % углерода, 25,5 % азота, 4,2 % водорода и кислород. При действии избытка хлора на вещество **C** образуется вещество **Y**, которое содержит 45,8 % хлора и используется как дезинфицирующее средство в бассейнах.

1. Напишите структурные формулы веществ **A-C**, **X**, **Y**. Укажите состав кристаллогидрата **D**. Ответ подтвердите расчетами.

Превращение **A** в **B** было осуществлено в разных условиях тремя великими учеными 19 века. Вёлер получил **B** нагреванием **A**, Вюрц – взаимодействием **A** с хлором, а Шифф – с фосгеном (COCl_2).

2. Напишите уравнения этих реакций.

Вещество **Y** также нашло применение в органическом синтезе как мягкий хлорирующий агент. Например, под действием **Y** при комнатной температуре циклогексиламин превращается в соединение **E**, содержащее 42,2 % хлора, хотя три(циклогексил)амин в этих условиях не реагирует. Когда **Y** взаимодействует с циклогексиламином при нагревании, вместо вещества **E** выделяется соединение **F**, содержащее 27,0 % хлора.

3. Напишите структурные формулы **E** и **F**.

При реакции **Y** с фенилаланином (2-амино-3-фенилпропановой кислотой) в щелочной среде с количественным выходом образуется вещество **G**, не содержащее хлора.

4. Напишите структурную формулу **G**.

Веществу **Y** некоторое время по ошибке приписывали формулу вещества **Z**, содержащего 57,7 % хлора. Было показано, что при обработке **Z** избытком метилата натрия образуется соединение **H**, которое можно получить также реакцией метилиодида с серебряной солью соединения **B**.

5. Напишите структурные формулы **Z** и **H**.

Задача О-2

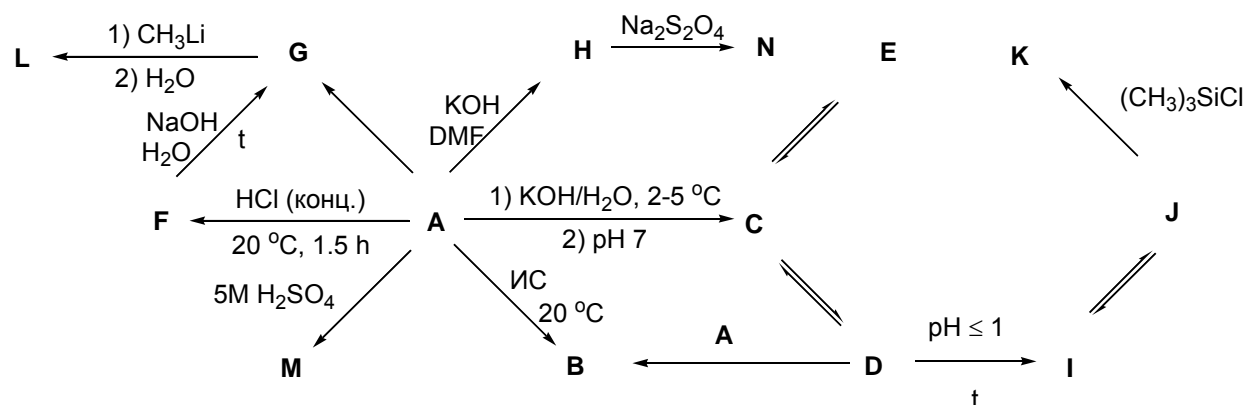
Что хитро, то и просто

Народная поговорка

Альдольная конденсация — одна из старейших реакций в органическом синтезе, которая и сейчас широко используется в лаборатории и промышленности. Ее открыл немецкий химик Шарль-Адольф Вюрц, который в 1872 году при обработке уксусного альдегида разбавленным раствором щелочи получил β-оксимасляный альдегид (альдоль, 3-гидроксипропаналь). При нагревании этого альдегида, а также при действии на уксусный альдегид кислоты или концентрированной щелочи образуется кротоновый альдегид, а процесс называют альдольно-кротоновой конденсацией.

1. Запишите уравнения реакций образования β-оксимасляного и кротонового альдегидов из уксусного альдегида.

Альдольная и альдольно-кротоновая конденсации – удобные и эффективные реакции, но иногда при попытке их проведения даже простые карбонильные соединения превращаются в удивительно сложные продукты. Ярким примером этого являются реакции карбонильного соединения **A**:



ИС - ионообменная смола в OH⁻-форме

DMF - *N,N*-диметилформамид

На этой схеме два превращения представляют собой альдольную конденсацию. Соединения **A-G** имеют одинаковый состав ($\omega_C = 55.8\%$, $\omega_H = 7.0\%$). Вещество **A** имеет запах

подгоревшего масла. Соединение **В** легко диссоциирует на соединения **А** и **С**, которое существует преимущественно в виде таутомерных форм **Д** и **Е**. Соединения **А-С** реагируют с NaIO_4 , в то время как **Ф-К** нет. Из соединений, приведенных на схеме, только **К**, **Л** и **Н** не взаимодействуют с 2,4-динитрофенилгидразином и родственными соединениями. Соединение **С** ациклическое, **Д**, **Е**, **Н-К** содержат один цикл, **В**, **Ф**, **Г**, **Л**, **М** – более одного цикла. Для соединения **Л** имеется плоскость симметрии. Некоторые данные ^1H ЯМР полученных соединений приведены в таблице; с обозначает синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квадруплет, уш – уширенный. В спектрах ^{13}C соединений **А**, **Н** и **М** присутствуют 2, 4 и 6 сигналов соответственно. При смешении эквимольных количеств бесцветных **Н** и **Н** наблюдается темно-зеленое, почти черное окрашивание, которое пропадает при добавлении уксусной кислоты.

В-во	^1H
А	2.29 (с)
В	1.34 (с, 3H), 1.41 (с, 3H), 1.44 (с, 3H), 2.24 (с, 3H), 2.34 (с, 3H), 4.78 (уш. с., 1H) и два сигнала протонов группы CH_2 при 1.91 и 3.22
Д	1.35 (с, 3H), 1.38 (с, 3H), 2.27 (с, 3H), 6.83 (уш. с., 1H) и два сигнала протонов группы CH_2 при 2.25 и 3.23 м. д.
Ф	1.38 (с), 1.64 (с), 2.23 (с) Интенсивность 1 : 1 : 1
Г	1.28 (с, 3H), 1.39 (с, 3H), 1.43 (с, 3H), 1.55 (с, 3H), 1.58 (с, 3H), 2.49 (уш. с., 1H), и два сигнала группы CH_2 при 2.45 и 3.33 м. д
Н	2.05 (с), 6.53 (с) Интенсивность 3 : 1
К	0.21 (с), 2.27 (с), 2.31 (с), 6.15 (с) Интенсивность 9 : 3 : 3 : 1
М	1.33 (с), 1.41 (с), 1.44 (с), 3.62 (уш. с.), 3.76 (уш. с.) Интенсивность 3 : 3 : 3 : 1 : 1

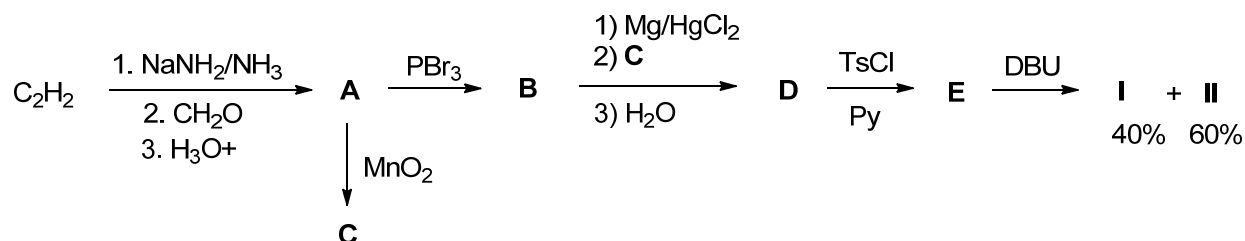
2. Напишите структурные формулы веществ **А-Л**.
3. Структура соединения **М** однозначно так и не была определена. Предложите один из возможных вариантов, удовлетворяющий приведенным спектральным данным.

Задача О-3

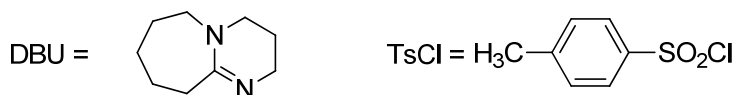
В начале 1970-х годов были обнаружены необычные реакции соединения **И** и его производных. Так, при нагревании до 200°C в отсутствие растворителя a моль **И** с a моль вещества **Х** образуется только $2a$ моль углеводорода **У**. При проведении этой реакции в растворе CCl_4 наряду с **У** образуется соединение **З**, содержащее 48,3 % хлора, а при

нагревании **I** в присутствии метанола – соединение **Q**. Известно, что все эти реакции протекают через изомеризацию **I** в неустойчивый интермедиат **I*** ($E_A = 32$ ккал/моль, $A = 1.45 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}$).

Ниже приведена схема синтеза соединения **I** и его геометрического изомера **II**:



(DBU – сильное ненуклеофильное основание, Py – пиридин, Ts – 4-толуолсульфонил)



1. Напишите структурные формулы соединений **A–E**, **Q**, **X–Z**, **I**, **II** и интермедиата **I***. Учтите, что **X** можно получить в одну стадию из **Y**.

Токсикологи из Стэнфордского университета недавно выступили с заявлением, что Александр Македонский был отравлен калихеамицином – продуктом жизнедеятельности бактерий *Micromonospora echinospora*, распространенных в водах Греции. В небольших дозах это соединение и его аналоги (например, неокарцинон) могут использоваться как антибиотики и противоопухолевые препараты. В организме эти молекулы (или продукты их метаболизма, содержащие последовательность связей, присущую молекуле **I**) превращаются в интермедиаты, аналогичные по структуре **I***. Цитотоксическое действие этих интермедиатов основано на расщеплении двунитевой ДНК раковых (или иных, как в случае Александра Македонского) клеток.

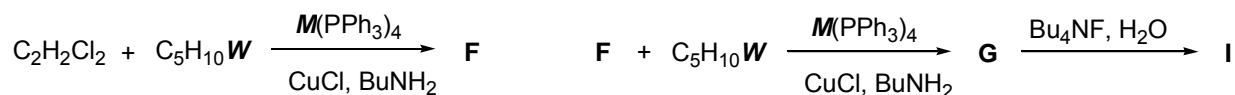
Однако 200 °С – температура, до которой нельзя нагреть человека даже в лечебных целях. Чтобы доказать, что калихеамицин и его аналоги способны образовывать интермедиаты, аналогичные **I***, уже при температуре человеческого тела, был синтезирован макроциклический неразветвленный углеводород **III**. Было найдено, что он превращается в бициклический углеводород **IV** через интермедиат **III*** той же природы, что и **I***, при проведении реакции в растворе *n*-декана уже при 37 °С, хотя реакция и протекает достаточно медленно: 90 % конверсия **III** (τ_{90}) достигается через 59 ч. В спектре ПМР

вещество **IV** имеет два триплета и мультиплет (7.4 м. д.) с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 1 : 1.

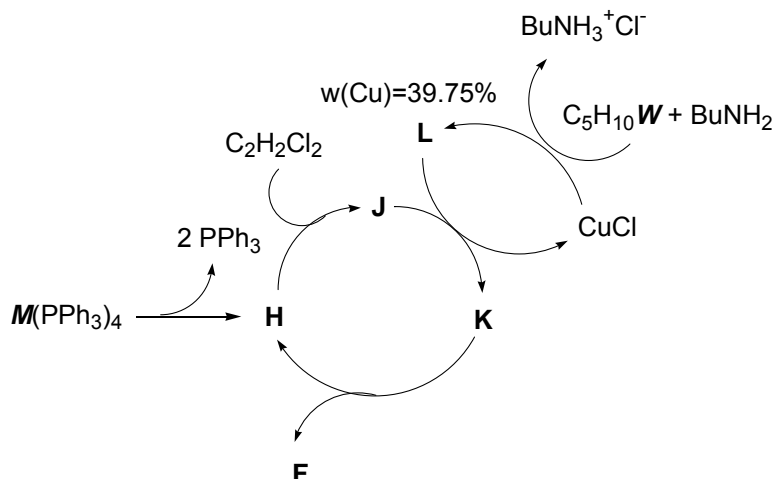
2. Напишите структурные формулы **III** и **IV**.

3. Рассчитайте константы скорости (час^{-1}) k_I и k_{III} для процессов изомеризации **I** и **III** при 37°C . Предложите объяснение столь существенного различия в величинах k_I и k_{III} .

Для получения производных соединения **I** обычно применяют реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов. Механизмы этих процессов принято изображать с помощью так называемых каталитических циклов. Так, само соединение **I** можно получить, используя следующую последовательность стадий:



Соответствующий каталитический цикл приведен ниже.



4. Установите элементы **W** и **M**, учитывая, что **M** – элемент из пятого периода. Напишите структурные формулы **F–H** и **J–L**.

Справочные данные:

Уравнение Аррениуса: $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$

Для реакции первого порядка используют также уравнение $k = t^{-1} \ln(C_0/C_{\text{тек}})$.

Примите значение $M(\text{Cu}) = 64$ г/моль.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача «Химия и жизнь»-1

Синтез и свойства высокоэнергетических веществ

Вещества, обладающие высокой энергией, имеют разнообразные практические приложения – как военные, так и мирные, поэтому их получение – одна из важных задач химии. Высокоэнергетические вещества используют, в частности, для горных работ. Одно из самых известных таких веществ (Y, брутто-формула $C_7H_5N_3O_6$) при быстропротекающем разложении (детонации) образует значительное количество сажи.

1. Напишите уравнение разложения вещества Y, если известно, что теплота этого процесса составляет 4.57 МДж/кг. Подтвердите уравнение термохимическим расчетом.

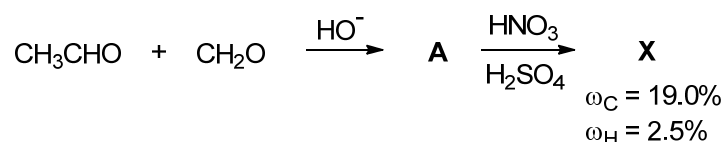
Вещество	CO ₂	H ₂ O _(ж)	CO	NO ₂	NO	Y
Q _{обр} , кДж/моль	394	286	110	-33	-99	63

(здесь и далее положительная теплота соответствует экзотермической реакции)

В начале XX-го века для улучшения детонационных свойств Y, было предложено добавлять к нему различные окислители, например, нитрат аммония. Так, аммонит, используемый для горных работ, содержит 20 % вещества Y и 80 % нитрата аммония (по массе).

2. Сколько процентов нитрата аммония (по массе) содержит его смесь с веществом Y, которая при быстропротекающем разложении полностью превращается в углекислый газ, азот и воду? Во сколько раз увеличивается объем вещества при быстром разложении такой смеси при 25 °С и нормальном давлении? Плотность смеси равна 2.0 г/см³, считайте, что вода остается в жидком состоянии.

Для инициации разложения высокоэнергетических веществ обычно используется вещество X. В промышленности его получают следующим образом:

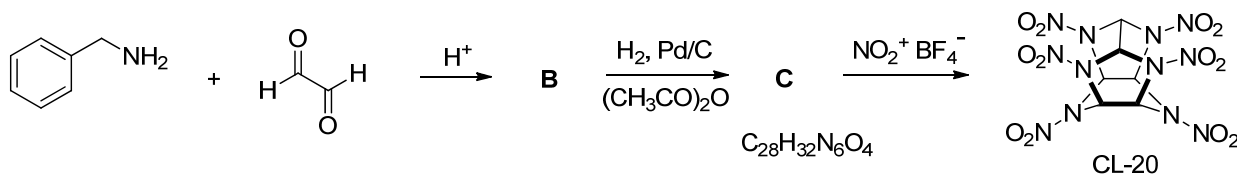


3. Напишите структурные формулы соединений A и X.

В настоящее время в горнодобывающей промышленности наиболее широко используются вещества T4 и гексанитрогексаазаизовюрцитан (CL-20). T4 получают нитрованием уротропина или взаимодействием формальдегида с аммиачной селитрой в уксусном ангидриде. Это соединение содержит 16.2 % C, 2.7 % H, 37.8 % N. В спектрах ¹H

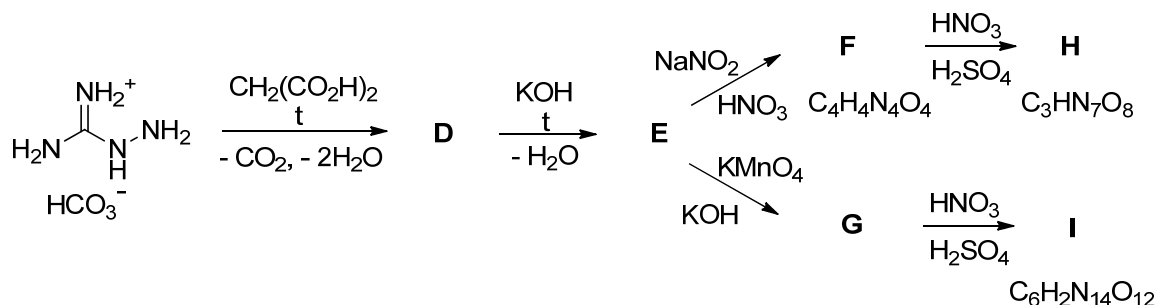
и ^{13}C ЯМР вещества Т4 присутствует только по одному сигналу. При быстропотекающем разложении 1 моля Т4 образуется 100 л газов (при 163 кПа и 54 °С).

CL-20 получают следующим образом:



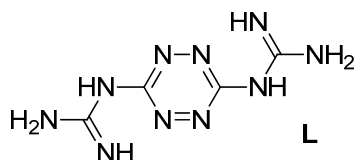
4. Напишите структурные формулы Т4 и соединений В и С.

Недавно американские ученые описали серию высокоэнергетических веществ на основе нитросодержащих гетероароматических соединений:



5. Напишите структурные формулы соединений D-I.

Для улучшения устойчивости H и I к внешним воздействиям эти соединения перевели в соли J and K при обработке, соответственно, одним и двумя эквивалентами 3,6-дигуанидино-1,2,4,5-тетразина (L), после чего изучили некоторые свойства I-K.



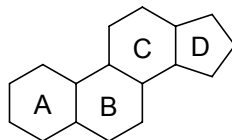
Вещество	Плотность ρ , г/см ³	Теплота образования $Q_{\text{обр}}$, кДж/моль
I	1.83	-555
J·1/2 H ₂ O	1.81	-626
K·2H ₂ O	1.94	-1630

6. Для того чтобы разогнать метеорологическую ракету массой 1 т до начальной скорости 2 км/с, потребовалось 220 дм³ **одного** из вышеприведенных веществ (**I**, **J**, или **K**). Определите, какое из этих веществ использовали. Примите, что вещества сгорают до углекислого газа, азота и воды, и половина теплоты сгорания преобразуется в кинетическую энергию.

(Кинетическая энергия: $E_{\text{кин}} = mV^2 / 2$)

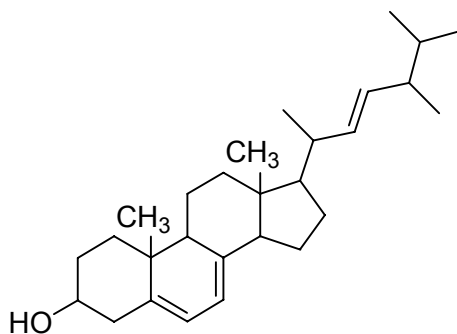
Задача «Химия и жизнь»-2

Стероиды – широко распространенные в природе соединения. Все они в своей структуре содержат систему из четырех колец, которые принято обозначать буквами А, В, С и D.



Общая формула стероидов

На следующем рисунке для примера приведена формула эргостерина, стероида дрожжей и грибов:

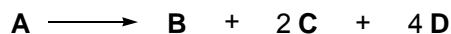


Эргостерин

В организме человека важное место среди стероидов занимают стерины (стеролы), т.е. алициклические спирты, относящиеся к классу стероидов. Самый главный представитель стеролов человека – холестерин (**X**), образуется из ланостерина и является важной

составной частью биологических мембран, а также исходным веществом для получения гормонов, желчных кислот и витамина D.

Один из этапов биосинтеза холестерина включает образование сквалена (**A**) – симметричного ациклического углеводорода класса полиенов. Известно, что озонирование **A** с последующей восстановительной обработкой происходит в соответствии со схемой:



1. Сколько двойных связей содержит молекула **A**? Напишите общую формулу класса полиенов, к которому принадлежит **A**.

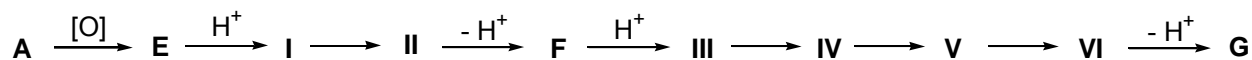
Проведение качественных реакций позволило получить следующие результаты: продукты **C** и **D** дают йодоформную пробу, а **B** и **D** – реакцию серебряного зеркала, причем масса выделившегося серебра для реакции с участием **B** в 2 раза больше, чем в случае с **D**. Элементный состав соединений приведен в таблице:

Вещество	A	B	C	D
$\omega(\text{C}), \%$	87.8	55.81	62.07	60
$\omega(\text{H}), \%$	12.2	6.98	10.34	8

2. Напишите структурные формулы **A – D**, учитывая, что: *a*) все продукты озонирования содержат неразветвленный углеродный скелет; *b*) **A** является самым стабильным геометрическим изомером этой формулы; *c*) все двойные связи в **A** имеют одинаковую степень замещенности.

3. Покажите близость сквалена к холестерину, написав его структурную формулу таким образом, чтобы она стала похожей на формулу стероидов.

Биологическим предшественником холестерина является ланостерин **G**, который в организме образуется из сквален-2,3-оксида (**E**) согласно следующей цепочке превращений:



где **I–VI** – третичные карбокатионы, **I** → **II** – тандемная циклизация с образованием стероидной системы; **IV** → **V** и **V** → **VI** – миграция CH_3 ; а отщепление H^+ протекает в соответствии с правилом Зайцева.

4. Напишите структурные формулы **E, G, I–VI**. Используйте структуру **A** в конформации, похожей на стероидную систему.

5. а) Поскольку холестерин входит в состав биологических мембран, он должен быть амфифильный, или дифильный, то есть состоять из гидрофобной и гидрофильной частей. Какая часть молекулы холестерина является гидрофильной?

б) Температура плавления холестерина 148–150 °С, и, в отличие от большинства липидов, входящих в состав мембран, холестерин твердый при температуре тела. Как изменяется проницаемость мембран с увеличением содержания в них холестерина?