

СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ	3
Желаем удачи!	4
Неорганическая химия	5
Задача 1.....	5
Задача 2.....	6
Задача 3.....	7
Задача 4.....	9
Задача 5.....	10
Физическая химия	12
Задача 1.....	12
Задача 2.....	13
Задача 3.....	13
Задача 4.....	16
Органическая химия	18
Задача 1.....	18
Задача 2.....	18
Задача 3.....	19
Химия и жизнь	21
Задача 1.....	21
Задача 2.....	23
Задача 3.....	25

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;

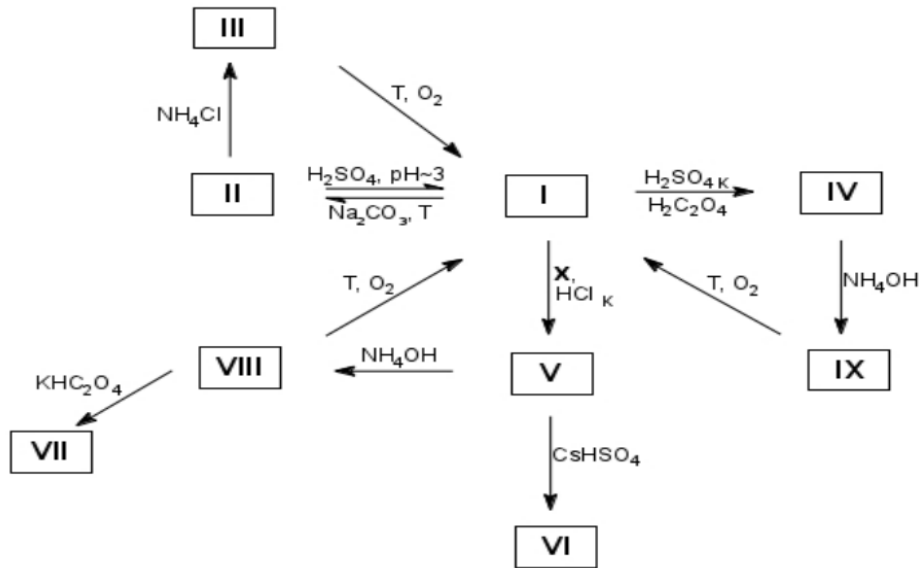
- участники из *11 классов* выбирают задачи не менее, чем из *четырёх (4)* различных блоков.

Желаем удачи!

Неорганическая химия

Задача 1

Некоторый переходный элемент **X** получил свое название благодаря тому, что многие его вещества имеют яркую красивую окраску. На схеме ниже приведены превращения содержащих его соединений **I** — **IX**.



Окраска веществ и массовое содержание элемента **X** в некоторых из них приведены в таблице:

Соединение	Содержание элемента X	Окраска
I	56,02%	Оранжево-желтая
II	41,78%	Бесцветная
III	43,55%	Белая
IV	20,13%	Голубая
V	19,19%	Зеленая
VI	5,34%	Фиолетовая
VII	10,47%	Темно-зеленая
VIII	?	Зелено-бурая
IX	?	Буро-коричневая

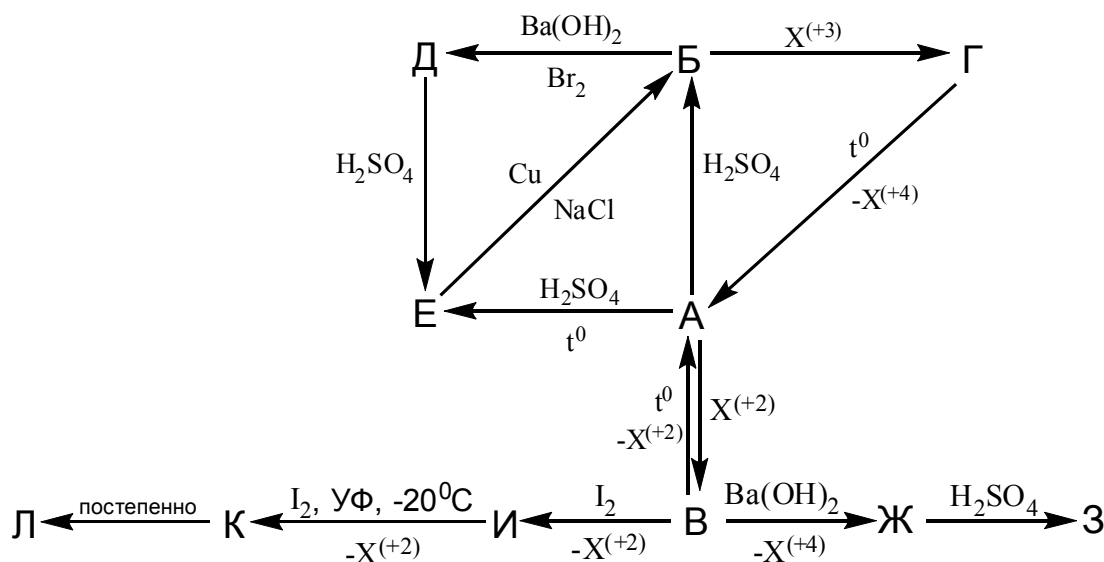
Дополнительно известно, что соединение **I** — бинарное, соединения **IV**, **V**, **VI** и **VII** — гидраты и содержат 35,59%, 40,69%, 22,66% и 11,10% воды соответственно. В реакции **I** → **IV** щавелевая кислота играет роль восстановителя и на один моль соединения **I** по стехиометрии идет моль щавелевой кислоты, а в реакции **I** → **V** на 3 моль соединения **I** идет 4 моль простого вещества элемента **X**.

Вопросы:

1. Расшифруйте элемент **X**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Установите состав соединений **I — IX**.
3. Напишите уравнения всех приведенных на схеме реакций (12 уравнений).

Задача 2

Из школьного курса химии хорошо известно, что металлы в своих соединениях обычно находятся в положительных степенях окисления. Однако это не всегда так. Одним из таких металлов, способным образовывать соединения, в которых он принимает отрицательные степени окисления, является металл **A**. Ниже представлена схема превращений соединений **A–K**, содержащих в своем составе этот металл.



В этой схеме встречаются также соединения неметалла **X**. Отметим, что при этом приведены не формулы соединений элемента **X**, а указана его степень окисления в соответствующем веществе (реагенте или продукте реакции).

Дополнительно известно:

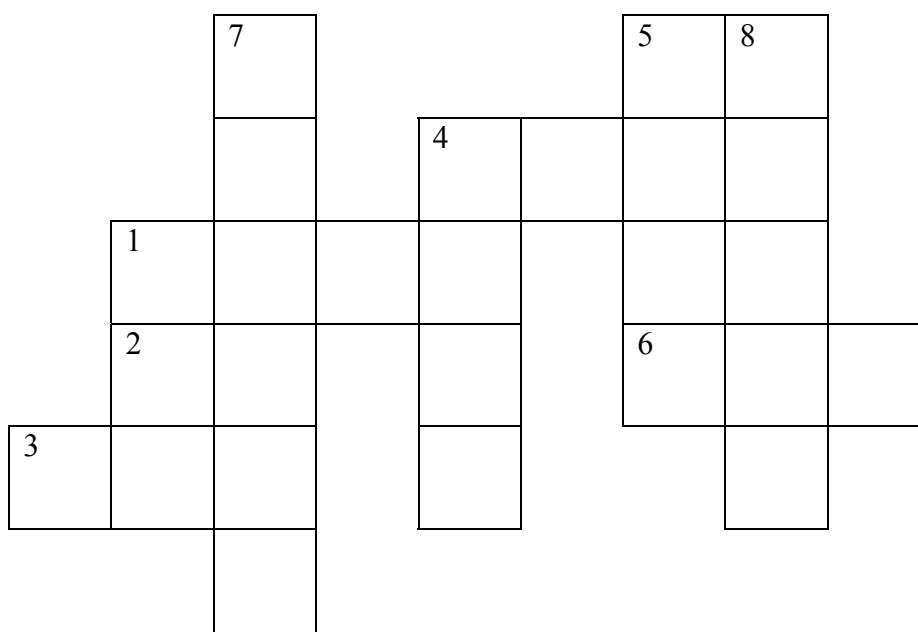
- Реакция синтеза **B** из **A** является обратимой и происходит под действием газа, содержащего элемент **X** в степени окисления +2 (на схеме обозначен « $X^{(+2)}$ »).
- Соединения **K** и **L** являются бинарными и содержат в своем составе 12,79 и 14,17 % (по массе) металла **A**, соответственно.
- В составе **B**, **Ж**, **З** и **И** атомы **A** имеют внешнюю 18-электронную оболочку.
- Вещества **Г** и **Д** малорастворимы в воде. Реакция $E \rightarrow B$ протекает в растворе $NaCl$.

- Мольное соотношение элемент **А** : кислород в составе веществ **Д**, **И**, **Ж** и **З** одинаково.

Вопросы:

1. Установите, о каком металле **А** и неметалле **Х** идет речь. Ответ подтвердите расчетами. Приведите формулы соединений **Б-Л** и напишите уравнения всех реакций, приведенных на схеме.
2. Почему для получения **В** металл **А** подвергают переработке $A \rightarrow B \rightarrow G \rightarrow A$?
3. С какими атомами связан атом металла в составе веществ **Г** и **В**?

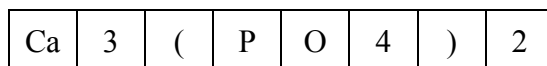
Задача 3



Вам предлагается решить «химический» кроссворд. Сразу договоримся о правилах:

1. Все вещества, о которых идет речь в задании неорганические. Это не гидраты, не сольваты и не прочие комплексы.

2. В каждую клетку кроссворда может быть вписан либо символ элемента, либо целочисленный индекс, либо символы открывающейся и закрывающейся скобок, например:



Формулы вписываются в кроссворд слева направо и сверху вниз, последовательность элементов в формуле стандартная, как это обычно принято, дублирования элементов нет, например, $CaCl_2$, а не Cl_2Ca или $CaClCl$.

3. Обозначим формулы соединений (все они различны), вписанные в кроссворд Г1, В1, Г2, Г3, Г4, В4, Г5, В5, Г6, В7, В8. Здесь цифра нумерует клетку, с которой нужно

начать вписывать формулу, а буква показывает направление, в котором нужно вписывать формулу (Г – по горизонтали, В – по вертикали)

4. Обозначим за X1 – X9 некоторые другие вещества (отличные друг от друга и от входящих в кроссворд), формулы которых не входят в кроссворд.

Известно, что:

Схема превращений 1:

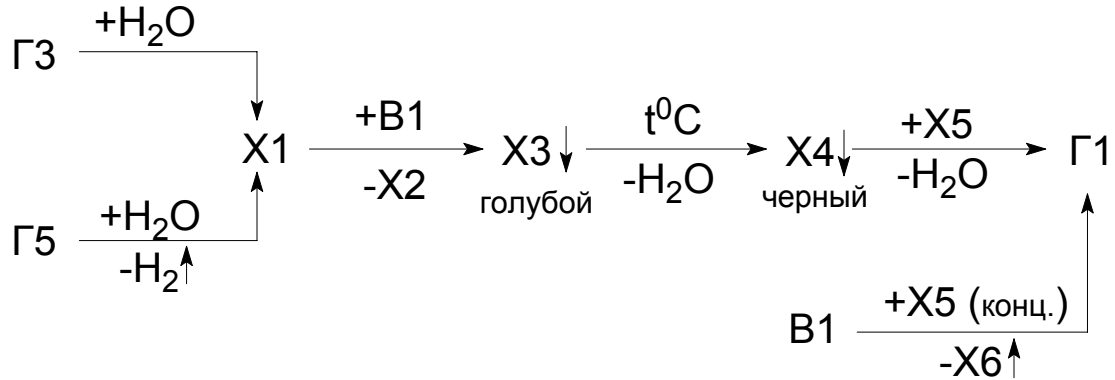
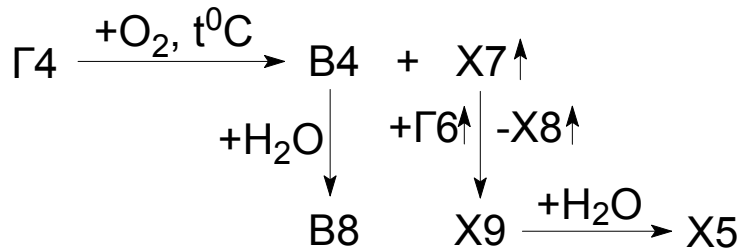


Схема превращений 2:



Примечание: никакие другие соединения, кроме обозначенных на схеме, в указанных реакциях участия не принимают; вещества, помеченные «↑» являются при нормальных условиях газообразными; вещества, помеченные «↓» нерастворимы в воде.

Кроме того известно, что X2 не реагирует с X6; B7 легко реагирует в растворе с Г1, Г2↑ и В8, при этом сами эти вещества друг с другом не реагируют; а В5 и В7 – широко распространенные реагенты.

Задание

1. Решите химический кроссворд и найдите формулы всех зашифрованных веществ. Ответ представьте в виде следующих таблиц:

Обозначение	Г1	Г2	Г3	Г4	Г5	Г6
Формула						

Обозначение	В1	В4	В5	В7	В8
Формула					

Обозначение	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	X9
Формула									

2. Напишите уравнения химических реакций, соответствующих схемам превращений 1 и 2

Задача 4

На секретный завод вероятного противника был заслан шпион. Вскоре в Центре получили шифровку следующего содержания: «Завод располагается на берегу водоема вблизи линии электропередачи. На территорию в больших количествах завозят цистерны с диэтиловым эфиром, а также вагоны с углем, хлоридом лития, глиноземом и борным ангидридом. Продукцией завода являются очень реакционноспособные вещества вещества **A** (твердое) и **B** (жидкое)». В Центре проанализировали переданные шпионом в запаянных ампулах пробы **A** и **B** (по 0.572 г), для чего обработали их разбавленной серной кислотой. При обработке пробы **A** выделилось 1.344 л (н.у.) водорода, а из полученного раствора действием раствора карбоната натрия осадили 1.724 г белого осадка, масса которого при промывании концентрированным раствором едкого натра уменьшилась до 0.554 г. В случае пробы **B** выделилось 0.8064 л (н.у.) самовоспламеняющегося на воздухе (пламя окрашено в зеленый цвет) газа с плотностью по кислороду 0.33, а под действием раствора карбоната натрия выпало 0.624 г белого осадка, который нацело растворился в концентрированном едком натре.

- 1) Установите формулы веществ **A** и **B**. Где они могут использоваться?
- 2) Раскройте технологическую схему производства веществ, реализованную на заводе. Напишите уравнения семи реакций, укажите условия их проведения и поясните, зачем заводу требуется вода и электроэнергия.
- 3) Какие побочные продукты образуются в данной технологической схеме? Можно ли снова вовлечь их в указанное производство? Запишите уравнения предложенных Вами реакций, используя любые дополнительные реактивы.
- 4) Напишите уравнения реакций, которые были проведены для идентификации продукции завода (всего 5 реакций).
- 5) Опишите электронное и геометрическое строение структурных единиц в веществе **A**.

Задача 5

Почтенный химик А., просматривая ролики с интересными химическими опытами на сайте YouTube, наткнулся на эксперимент, осуществимость которого вызывала серьезные сомнения. Некий экспериментатор, поместив в стеклянную колбу металлический магний, гидроксид калия и минеральное масло [высококипящий алкан], а так же небольшое количество трет-бутилового спирта, закрыл колбу обратным холодильником, заполнил аргоном и нагревал при $\sim 200^\circ\text{C}$ полчаса. В начале реакции выделялся газ, вскоре его выделение почти прекратилось. В колбе появились крупные серебристые капли расплавленного металла.

После охлаждения колбы застывшую каплю-шарик бросили в воду, и металл загорелся фиолетовым цветом, катаясь по водной поверхности.

А. подумал: «конечно, возможно, что это монтаж, но надо проверить».

Эксперимент с небольшим количеством веществ и обычным лабораторным гидроксидом калия привел ко взрыву, и А. спас только защитный экран и хорошо оборудованная тяга.

Посоветовавшись с коллегами, А. догадался, что нужно изменить в эксперименте. Этикетка на гидроксиде калия сообщила, что реактив содержит около 85% основного вещества, поэтому А. очистил его от основной примеси. Помимо этой манипуляции с гидроксидом калия выяснилось, что требуется использовать небольшое количество трет-бутанола (несколько мольных процентов по отношению к гидроксиду калия), т.к. при избытке реакция идет хуже. Также спирт можно постепенно добавлять в процессе реакции. Кроме того возможно вместо гидроксида калия и трет-бутанола использовать порошкообразный реагент X, содержащий 34,8% калия. Этот реагент, в отличие от своего натриевого аналога Y (23,9% Na), существенно лучше растворяется в неполярном растворителе.

Вопросы:

1. Предложите последовательность стадий, отвечающих наблюдаемому химическому процессу восстановления калия магнием, и напишите уравнения соответствующих химических реакций (реакции 1–4), а также итоговое уравнение процесса (реакция 5). Напишите уравнение реакции капли расплавленного металла с водой (уравнение 6).

2. Почему аналогичную реакцию с гидроксидом натрия и гидроксидом лития А. воспроизвести не удалось? Каков состав реагентов X и Y?

3. Какие примеси содержатся в коммерчески доступном гидроксиде калия? С чем был связан взрыв в первом эксперименте?

4. А. испробовал другие спирты, к примеру, этиловый, изопропиловый, n-бутанол, изобутанол. В каких случаях реакция пойдет?

5. С какой целью А. планирует в дальнейших экспериментах задействовать краун-эфир? Какой краун-эфир более перспективен для восстановления гидроксида натрия?

Физическая химия

Задача 1

Действием хлора на распространённое в природе бинарное вещество **A**, являющееся основным компонентом болотного газа, получено в качестве одного из продуктов вещество **X**, состоящее из двух элементов. **X** – тяжёлая жидкость, нерастворимая в воде и не реагирующая с ней, однако в присутствии металлов (Fe, Al) реакция с водой идёт уже при комнатной температуре. При действии SbF_3 на **X** получается один из важнейших фреонов **B**, который в 2.75 раза тяжелее углекислого газа, а при действии иодида алюминия получают тяжёлые красные кристаллы вещества **B**, молекулы которого почти в двадцать раз тяжелее атома алюминия и не обладают дипольным моментом.

В одном из опытов для хлорирования вещества **A** использовали Cl_2 , содержащий радиоактивный изотоп ^{36}Cl (период полураспада $\tau = 307$ тысяч лет). Для определения степени обогащения **X** радионуклидом 0.001 моль паров этого вещества ввели в счётчик Гейгера. Через 30 минут, когда счётчик вошёл в рабочий режим, был начат отсчёт, и за следующие 5 минут счётчик зарегистрировал 20 распадов атомов ^{36}Cl .

Вопросы

1. Назовите вещества **A** и **X**. Каковы условия превращения **A** в **X**? Как называется механизм этой реакции? Как называются основные стадии этой реакции? Запишите примеры реакций, соответствующие каждой стадии.

2. Напишите уравнение реакции **X** с водой.

3. Напишите уравнение реакции получения **B**. Где оно может применяться и в каком «преступлении» его подозревают?

4. Напишите уравнение реакции получения **B** и поясните, почему это вещество неполярно.

5. Сколько атомов ^{36}Cl успели распасться с момента введения **X** в счётчик до начала отсчёта?

6. Какой процент всех атомов хлора в **X** составляют атомы ^{36}Cl ?

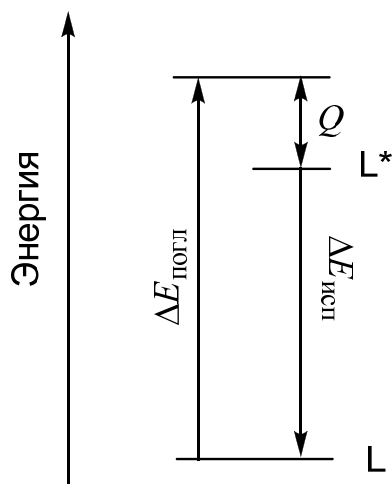
Указание. В соответствии с основным законом радиоактивного распада, скорость r распада радионуклида пропорциональна имеющемуся числу N радиоактивных атомов:

$$r = k \cdot N. \text{ Коэффициент пропорциональности равен } k = \frac{\ln 2}{\tau} \approx \frac{0.693}{\tau}.$$

Задача 2

Как превратить зелёный свет в синий

Многие вещества светятся при облучении, это явление называют люминесценцией, а светящиеся вещества – люминофорами. Как правило, испускаемый при люминесценции свет имеет такую же или меньшую энергию (большую длину волны), чем поглощаемый: $\Delta E_{\text{исп}} \leq \Delta E_{\text{погл}}$. Это связано с тем, что часть энергии поглощённого света может перейти в теплоту:



$$\Delta E_{\text{погл}} = hc / \lambda_{\text{погл}}$$

$$\Delta E_{\text{исп}} = hc / \lambda_{\text{исп}}$$

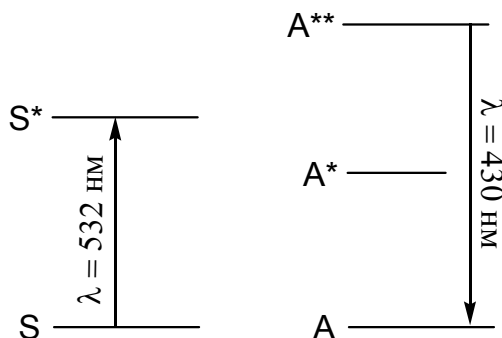
$$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

(L и L* обозначают основное и возбуждённое электронное состояние люминофора).

Однако, учёные придумали, как увеличить энергию света при люминесценции. Это явление назвали ап-конверсией, дословно – «преобразование вверх». Оно возможно в некоторых случаях, когда свет поглощает одно вещество (его называют сенсибилизатор, S), а испускает – другое (акцептор, A), которое получает энергию при столкновении с возбуждёнными молекулами первого вещества.

На энергетической диаграмме приведён пример ап-конверсии. Там показаны все электронные состояния S и A, участвующие в преобразовании зелёного света в синий. Звёздочки обозначают возбуждённые состояния, все переходы с участием света показаны стрелками.



1. Заполните схему, изображающую механизм ап-конверсии, указав в подчёркнутых местах обозначения электронных состояний или квантов света $h\nu_{\text{погл}}$ и $h\nu_{\text{исп}}$:

- 1) _____ + _____ → _____
- 2) _____ + _____ → _____ + _____
- 3) _____ + _____ → _____ + _____
- 4) _____ → _____ + _____

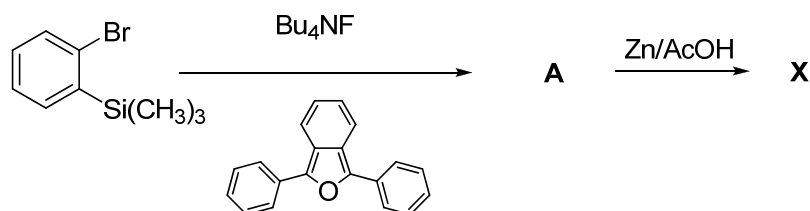
Сколько квантов зелёного света требуется для получения одного кванта синего света?

2. а) Рассчитайте тепловые эффекты реакций (2) и (3), если известно, что энергия состояния A^* на 174 кДж/моль больше, чем энергия основного состояния A .

б) Какая часть поглощённой световой энергии теряется в виде теплоты в данном процессе ап-конверсии?

3. В условиях эксперимента раствор, содержащий смесь S и A , тщательно очищают от растворённого кислорода, пропуская через него в течение 20 минут ток аргона. Чем мешает кислород?

4. В качестве люминофоров часто используют полиядерные ароматические соединения. Одно из таких соединений – углеводород X – содержит 94.55 масс. % углерода. Его можно получить по схеме:



Установите структуры X и промежуточного вещества A . Ответ подтвердите расчётом.

Задача 3

Электроны в атомах могут переходить с более высокого энергетического уровня на более низкий, испуская свет. Для атома водорода длина волны испускаемого света λ может быть найдена по формуле Ридберга:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),$$

где $R = 1,0974 \cdot 10^7 \text{ м}^{-1}$ – постоянная Ридберга, n_1 – номер уровня, на который осуществлён переход, n_2 – номер уровня, с которого осуществлён переход.

1. При переходе электрона в атоме водорода на первый уровень был испущен свет с длиной волны 94,9 нм. С какого уровня перешёл электрон?

Спектральными сериями называются наборы длин волн, соответствующие переходам с различных уровней n_2 на один и тот же уровень n_1 . Например, переходы на самый нижний уровень ($n_1 = 1$) со всех других уровней составляют серию Лаймана. У каждой серии есть нижняя и верхняя границы, которые соответствуют наименьшей и наибольшей возможной длине волны перехода в этой серии.

2. Найдите значения верхней и нижней границ для серии Лаймана.

В таблице приведена информация о некоторых спектральных сериях атома водорода:

Название	Дополнительная информация
Серия Пфунда	Длина волны одного из переходов 3749 нм
Серия Хансена–Стронга	Нижняя граница серии 4466 нм
Серия Бальмера	Часть переходов лежит в области видимого излучения
Серия Пашена	Верхняя граница серии $1,6 \cdot 10^{14}$ Гц
Серия Хэмпфри	Длина волны верхней границы в 3,77 раз больше, чем нижней
Серия Брэккета	Верхняя граница серии 4050 нм

3. Для каждой из указанных в таблице серий при помощи расчётов найдите значение n_1 . Учтите, что серии не расположены в порядке возрастания n_1 .

4. Как вы думаете, какая из серий исторически была открыта первой? Почему?

5. В настоящее время в спектре водорода с помощью чувствительных приборов зарегистрированы серии переходов с большими значениями n_1 , вероятность которых очень мала. При каком значении n_1 верхняя граница серии составляет 0,84777 мм?

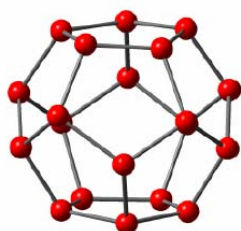
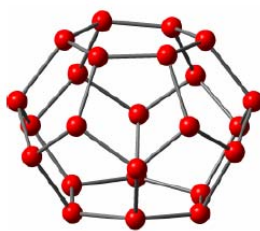
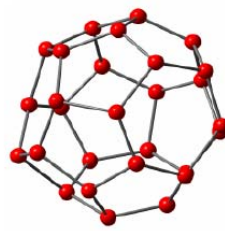
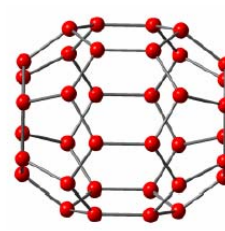
Задача 4

Соединения водорода с водой

Газовые гидраты – кристаллические вещества, в которых молекулы газа находятся внутри кластеров, образованных молекулами воды. Молекулы в них удерживаются ван-дер-ваальсовыми связями. Не так давно газовые гидраты предложили использовать для хранения молекулярного водорода.

1. Один из гидратов содержит 3.77 % молекулярного водорода по массе. Элементарная ячейка кристалла включает 136 молекул H_2O . Сколько молекул водорода содержится в элементарной ячейке?

В формировании гидратов принимают участие кластеры, состоящие из молекул воды (изображены шариками) и имеющие форму многогранников:


 5^{12}

 $5^{12} 6^2$

 $5^{12} 6^4$

 $5^{12} 6^8$

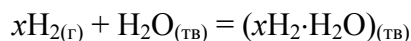
Верхние индексы после цифр 5 и 6 указывают число пяти- и шестиугольных граней в многограннике. Первые два кластера могут вместить две молекулы H_2 , третий – 4, последний – 6 молекул.

2. В каком из гидратов массовая доля молекулярного водорода наибольшая? Ответ аргументируйте.

3. Чему равна эта массовая доля?

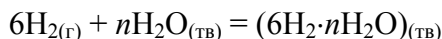
Гидраты водорода образуются при действии водорода на охлаждённый лёд при высоких давлениях. При обычных условиях они термодинамически неустойчивы.

4. Определите знаки термодинамических функций ΔH , ΔS , ΔG для реакции



при обычных температуре и давлении. Объясните.

Для реакции



стандартное изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ = 100$ кДж/моль при температуре 250 К.

5. Считая, что энергия Гиббса твёрдых веществ практически не зависит от давления, определите, при каком минимальном давлении ($T = 250$ К) эта реакция станет термодинамически выгодной?

6. Гидраты предполагается использовать в качестве резервуаров топлива. При сжигании водорода, полученного из 1 кг гидрата состава $x\text{H}_2 \cdot 136\text{H}_2\text{O}$ получено столько же теплоты, сколько при сжигании метана из 1 кг гидрата состава $8\text{CH}_4 \cdot 46\text{H}_2\text{O}$. Чему равен x ? Ответ округлите до ближайшего целого числа.

Справочные данные:

стандартное давление: $p^\circ = 1 \text{ бар} = 100 \text{ кПа}$;

зависимость энергии Гиббса одного моля газа от давления:

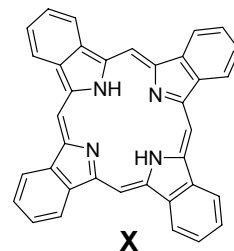
$$G(p) = G(p^\circ) + RT \ln(p/p^\circ);$$

стандартные теплоты сгорания H_2 и CH_4 равны 286 кДж/моль и 802 кДж/моль соответственно.

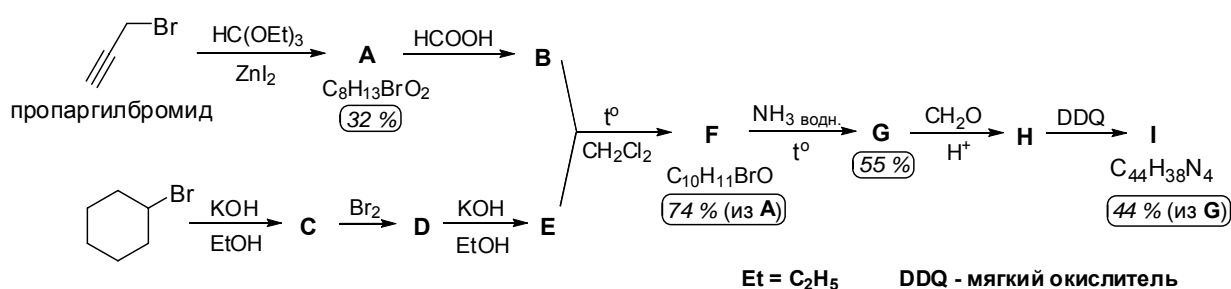
Органическая химия

Задача 1

Тетрабензопорфирин **X**, его производные и их комплексы с металлами привлекают к себе большое внимание химиков в связи с их полезными свойствами. Например, они используются для создания полевых транзисторов, фотоэлектронных элементов и других электронных приборов. Это использование связано в том числе со способностью тетрабензопорфиринов образовывать своеобразные стопочки благодаря перекрыванию π -орбиталей соседних молекул (π - π стэкинг). Но этот же эффект обуславливает низкую растворимость этих соединений, что не только усложняет их синтез, но и затрудняет производство соответствующего электронного устройства.



В 2012 году корейские ученые предложили свой метод избежать эти сложности. Для этого они синтезировали вещество **I** (см. схему ниже). Их идея заключается в том, что относительно хорошо растворимое вещество **I** можно эффективно нанести на нужную поверхность, а последующее нагревание приведет к образованию **X** в результате отщепления от каждой молекулы **I** четырех молекул газообразного вещества **Y**.



1. Назовите одно природное вещество, содержащее в своем составе порфириновый цикл.
2. Напишите структурные формулы соединений **A-I** и **Y**.
3. Учитывая приведенные выходы, определите, сколько пропаргилбромида (в г) требуется для получения 1 г соединения **I**.
4. Соединение **D** существует в растворе в виде двух основных конформаций, **D1** и **D2**, причем в полярных растворителях преобладает конформация **D1**, а в неполярных - **D2**. Нарисуйте эти конформации.

Задача 2

С циклоокта-1,5-диеном была проведена следующая серия превращений:



Вещества **C** и **D** при действии основания **III** при 20 °С превращаются, соответственно, в **E** и **F**, которые можно получить также непосредственно из вещества **B** при действии того же основания **III** в тех же условиях. При нагревании выше 50 °С **F** превращается в **G**, а вещество **E** практически не меняется.

Соединения **C-G** являются изомерными симметричными углеводородами, причем 1 моль каждого из них может прореагировать с 4 молями брома, но только с 1,33 моля разбавленного раствора KMnO_4 при 20 °С при pH 7.

1. Расшифруйте цепь превращений и напишите (без учета стереохимии) структурные формулы соединений **A-G**.

2. Какое число стереоизомеров каждого соединения может образоваться в этих реакциях?

3. Напишите уравнение реакции **G** с раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой.

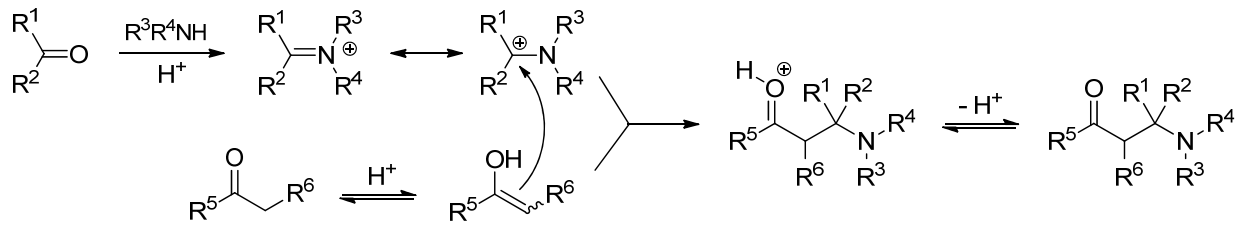
При взаимодействии **E** с диазометаном в присутствии катализатора был выделен единственный углеводород **H**, содержащий, согласно данным спектра ЯМР ^{13}C , 6 типов атомов углерода, что можно объяснить наличием в молекуле оси симметрии 2-го порядка.

4. Напишите структурную формулу **H**, указав относительную стереохимию хиральных атомов углерода.

Замечание: структуры оснований **I-III** расшифровывать не следует.

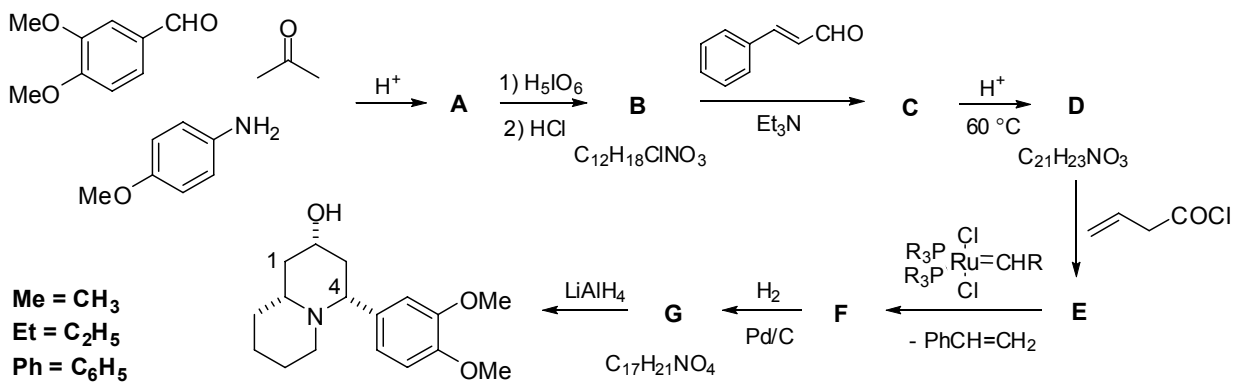
Задача 3

В 1903 г. Толленс и фон Марле нашли, что реакция ацетофенона ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$) с формальдегидом (CH_2O) и хлоридом аммония приводит к образованию третичного амина **X**. Основные особенности этой реакции, механизм которой дан ниже, изучил К. Манних, поэтому реакция получила его имя. Чтобы реакция шла эффективно, $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ должен взаимодействовать с амином быстрее, чем второе карбонильное соединение, которое должно легко образовывать енольную форму. Напротив, молекула $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ не должна содержать водород в положении, соседнем с карбонильной группой.



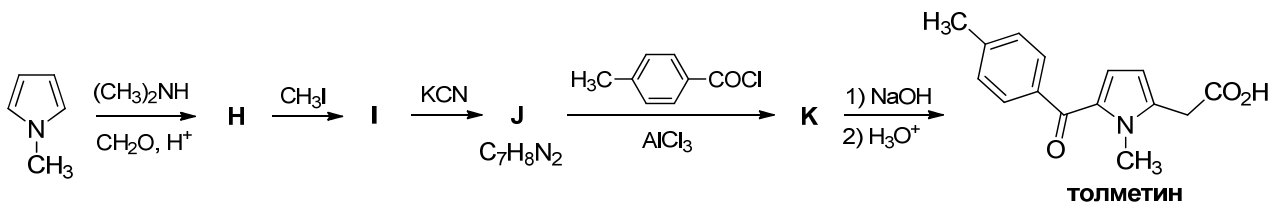
1. Напишите структурную формулу продукта **X**, полученного Толленсом и фон Марле.

Реакция Манниха использовалась, например, для получения алкалоида ласубина II. Схема синтеза (для рацемической смеси) его эпимера по положению 2 показана ниже.



2. Напишите структурные формулы **A – G**, учитывая что **C**, в отличие от своего изомера **D**, способен вступать в галоформную реакцию, но не дает реакцию серебряного зеркала, **B** – соль, а соединение **F** содержит несопряженную двойную связь.

Реакция Манниха используется для аминоалкилирования и других типов соединений, способных выступать в качестве нуклеофила. Например, синтез толметина, противовоспалительного средства, применяющегося при лечении артритов, артроза и т.п., включает аминоалкилирование *N*-метилпиррола.



3. Напишите структурные формулы соединений **H-K**.

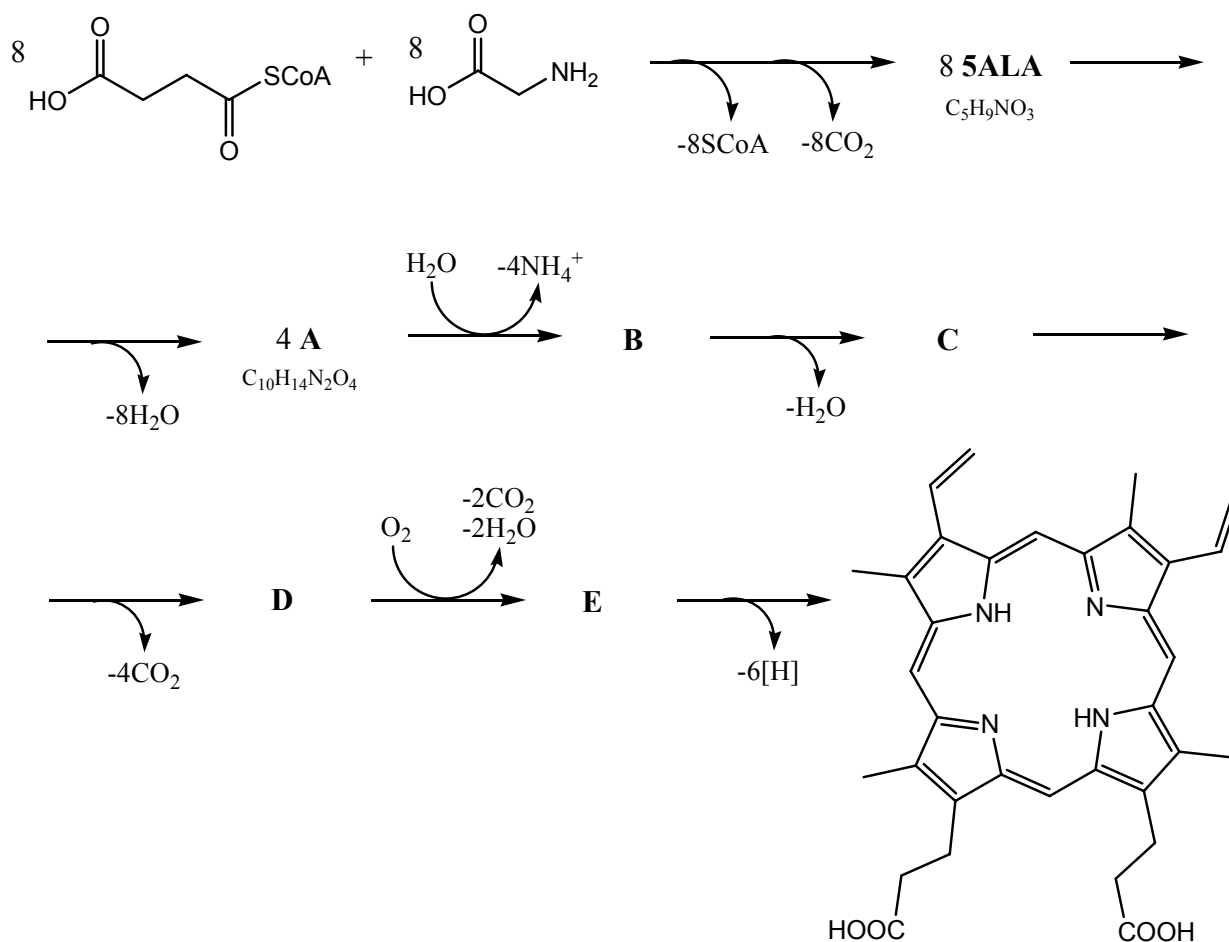
4. При ацилировании **J** наряду с **K** образуется в небольшом количестве изомерный продукт ацилирования **L**. Напишите его структуру, учитывая, что в ароматической области его спектра ЯМР ¹H присутствует 4 сигнала: два дублета и два синглета.

Задача 1

Протопорфирин

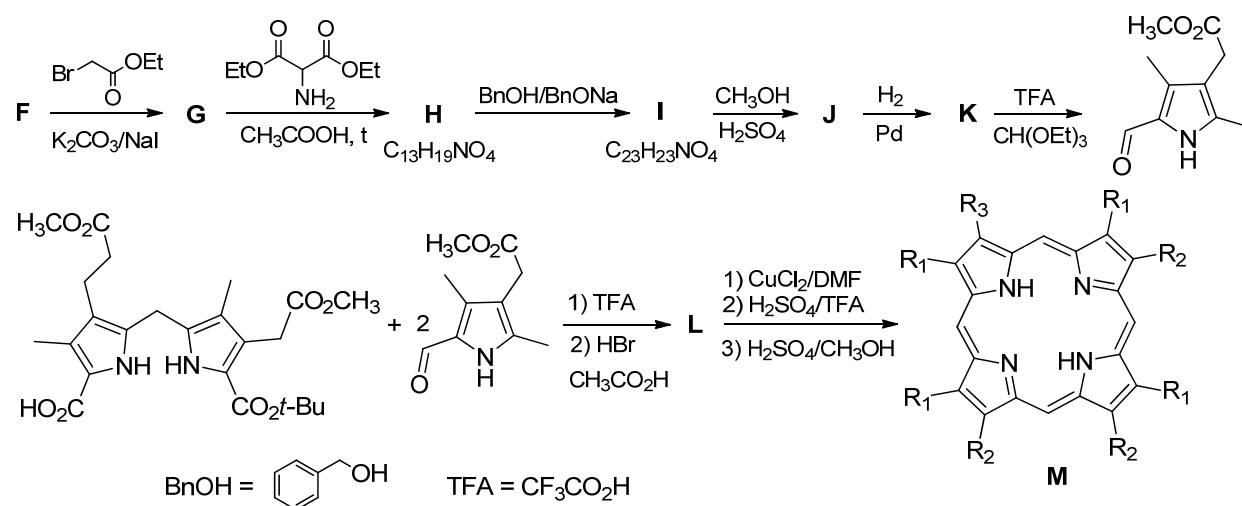
Одной из проблем человечества в XXI веке являются онкологические заболевания. Основной терапией данных заболеваний является операционное вмешательство, которое нередко позволяет продлить жизнь человека на некоторое время. Существует такая форма рака, как глиобластома мозга человека. В хирургии данной опухоли основной проблемой является визуализация ее границы. Одним из методов визуализации является интраоперационная флуоресцентная навигация. Больному за 2 часа до операции внутривенно вводят большую дозу **5-аминолевулиновой кислоты (5ALA или 5АЛК)**, которая является предшественником **протопорфирина IX**, содержащего 4 пиррольных кольца и обладающего интенсивной флуоресценцией. Данный продукт селективно накапливается в патологических клетках. Таким образом, хирург может четко обозначить границу опухоли и провести более полное ее удаление.

В организме человека **5АЛК** получается конденсацией сукцинил-SCoA и глицина с образованием связи С-С. Полученная кислота далее превращается в **протопорфирин IX** по следующей схеме:



1. Приведите структурные формулы веществ **A-E** и **5АЛК**. Учтите, что **A** содержит пиррольное кольцо, в **B** три фрагмента соединены «голова к хвосту», а последний «хвост к хвосту», а фермент, катализирующий превращение **C** в **D**, работает только с четырьмя однотипными функциональными группами.

В 2011 году группа ученых из США разработала метод синтеза порфиринов из 2,4-пентандиона (**F**) для детального изучения механизмов работы некоторых ферментов пути биосинтеза **протопорфина IX**.



2. Приведите структурные формулы веществ **F-M**. При превращении **G** в **H** отщепляется одна сложноэфирная группа. Превращение **I** в **J** затрагивает только одну группу, а трифторуксусная кислота декарбоксилирует единственную карбоксильную группу непосредственно у гетероцикла. Учтите также, что в соединении **L** $\omega_{\text{H}} = 0,0583$. **L** по своей структуре напоминает соединение **B**. В соединении **M** необходимо указать заместители (одинаковые заместители одинаково обозначены).

Флуоресценция – способность некоторых соединений излучать квант света при переходе из возбужденного состояния в основное. Данный процесс проходит успешно в том случае, если структура жесткая (практически не меняется при возбуждении молекулы) и обладает системой сопряженных связей. До сих пор не известно, почему именно в раковых клетках селективно накапливается **протопорфин IX**, однако в нормальных клетках данное соединение под действием фермента феррохелатаза превращается в **гем** – комплексное соединение, где атом железа координирован четырьмя атомами азота пиррольных колец, а две других свободных орбитали – водой.

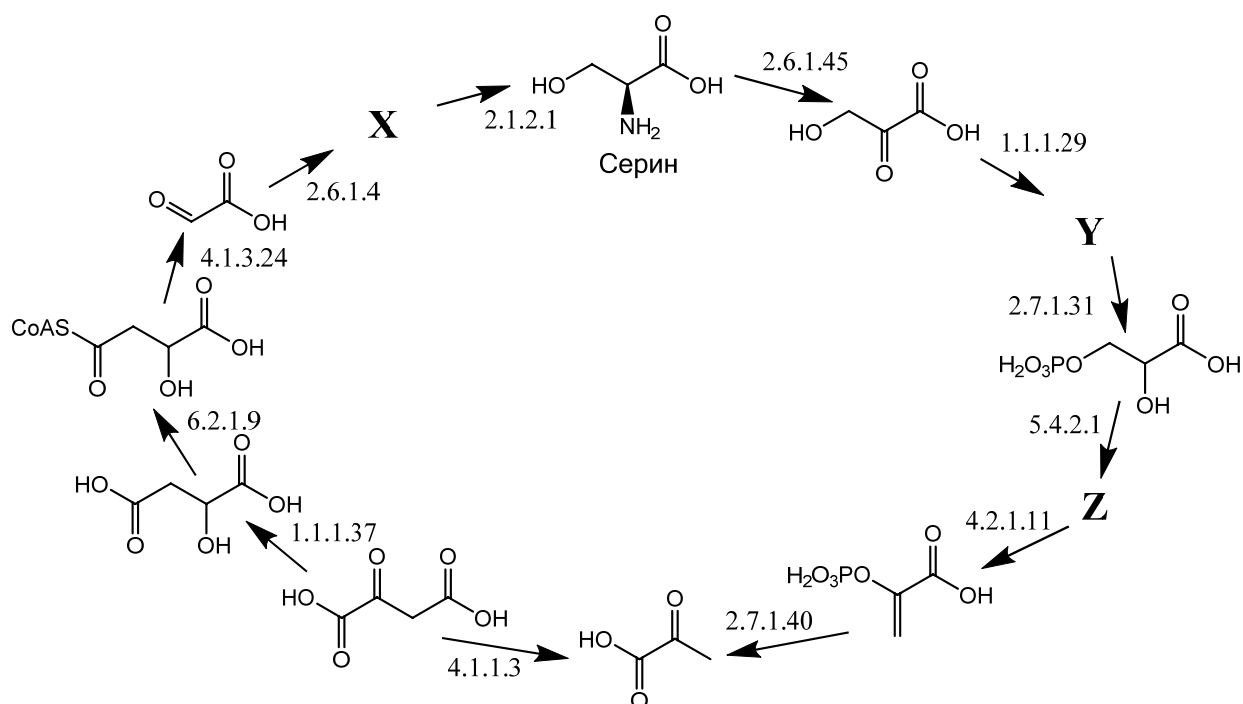
3. На основании всего вышесказанного предскажите, будет ли **гем** проявлять флуоресцентную активность.

Задача 2

Биохимическая нумерология

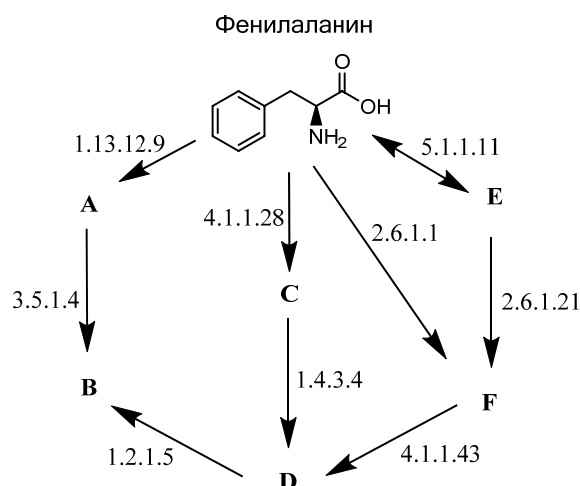
В биохимии всем изученным ферментам присваивается классификационный номер, состоящий из четырех чисел, разделенных точками. Первое число указывает на тип реакции, ускоряемой ферментом: 1 – окислительно–восстановительные процессы, 2 – перенос функциональных групп от одной молекулы к другой, 3 – гидролиз, 4 – разрыв связей или образование кратных связей с отщеплением низкомолекулярных соединений (например вода, аммиак и др), либо обратная реакция присоединения небольших групп по кратным связям, 5 – изомеризация, 6 – термодинамически невыгодное образование связей с одновременным гидролизом АТФ. Второе число обозначает тип связей или групп, участвующих в реакции. Так, все ферменты, классификационные номера которых начинаются с 2.1., катализируют перенос групп с одним атомом углерода. Третье число отвечает еще более узкой классификации реакций, например, ферменты с номерами, начинающимися с 2.1.1., переносят метильную группу. Четвертое число обеспечивает уникальность классификационного номера для каждого фермента.

С помощью приведенной ниже схемы превращений с участием аминокислоты серина под действием различных ферментов можно понять, какие реакции ускоряют те или иные классы ферментов. Классификационный номер фермента, осуществляющего каждое превращение на схеме, подписан рядом со стрелкой.



1. Напишите структурные формулы соединений X, Y, Z. Помните, что фермент может ускорять как прямую, так и обратную реакцию!

В организме здорового человека L-фенилаланин из белков в пище под действием фермента фенилаланин-4-гидроксилазы (1.14.16.1) практически полностью превращается в тирозин (4-гидроксифенилаланин). Однако у больных фенилкетонурией из-за генетического нарушения этот фермент отсутствует, поэтому метаболизм фенилаланина протекает по путям, указанным на схеме ниже. Продукты этих превращений токсичны и приводят к постепенному снижению интеллекта.

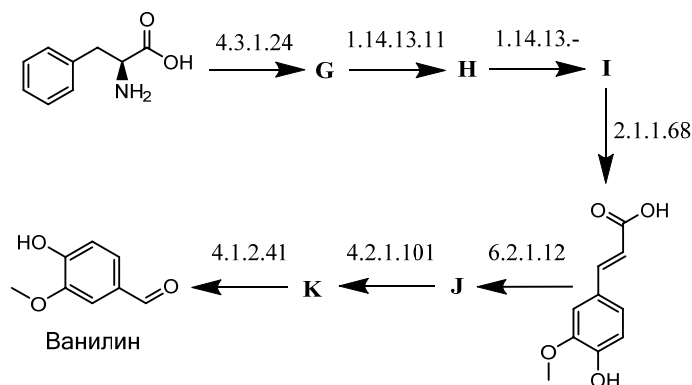


Известно, что при превращении L-фенилаланина в **A** поглощается кислород и выделяются углекислый газ и 1 молекула воды.

2. Расшифруйте структурные формулы соединений **A-F**.

3. В какую сторону сместится равновесие между L-фенилаланином и веществом **E** в растворе, содержащем фермент 5.1.1.11, при нагревании?

Для растений характерны совершенно другие метаболические пути превращения фенилаланина. Например, в ванильных стручках фенилаланин подвергается цепочке ферментативных превращений с конечным образованием ванилина:



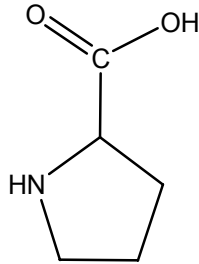
(Прочерк вместо четвертого числа означает, что номер этому ферменту еще не присвоен).

4. Расшифруйте структурные формулы соединений G-K

Задача 3

Пролин. Биосинтез и свойства

Пролин – одна из 20 кодируемых альфа-аминокислот. Она уникальна тем, что у нее, строго говоря, нет первичной аминогруппы, так как атом азота входит в состав цикла.

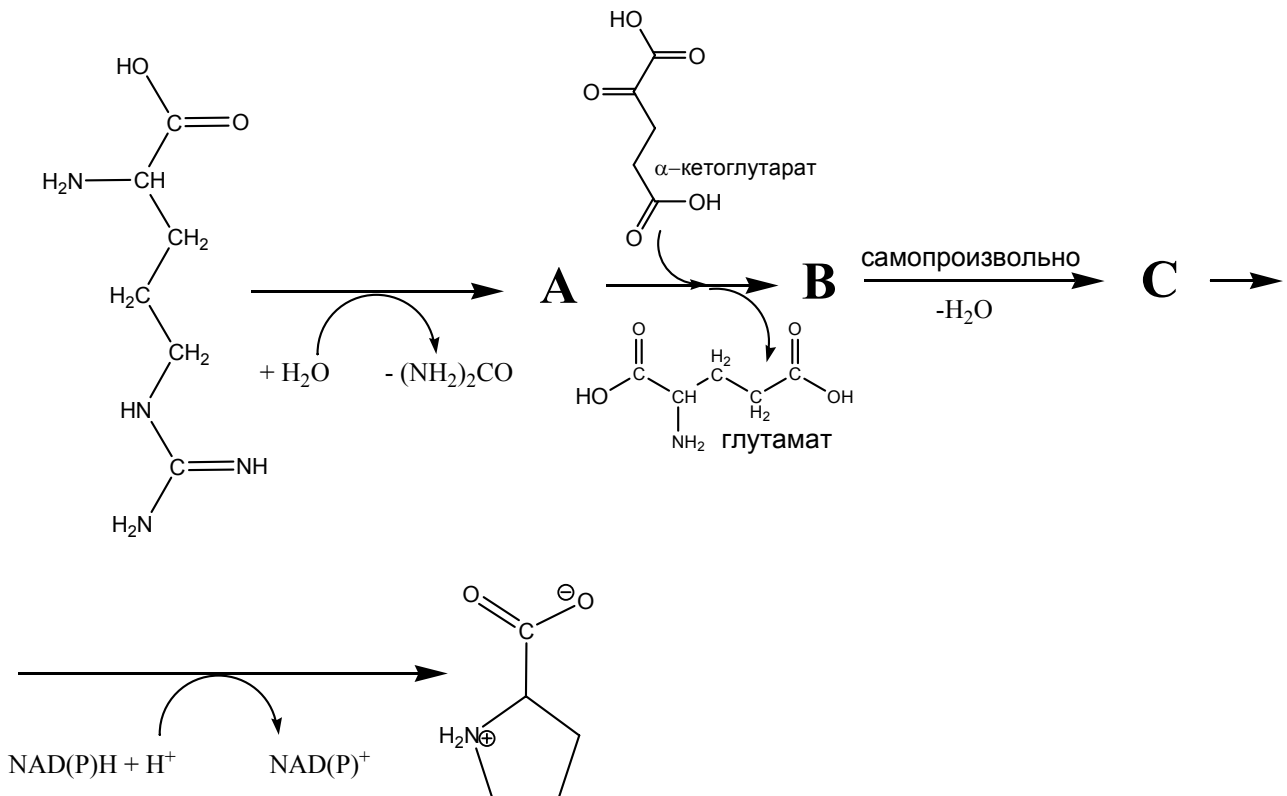


Структурная формула пролина

1. Рассчитайте изоэлектрическую точку (значение рН, при котором общий заряд молекулы равен нулю), если рКа (-COOH) = 1,99, рКа (-NH) = 10,96. Изобразите структуру молекулы при этом значении рН.

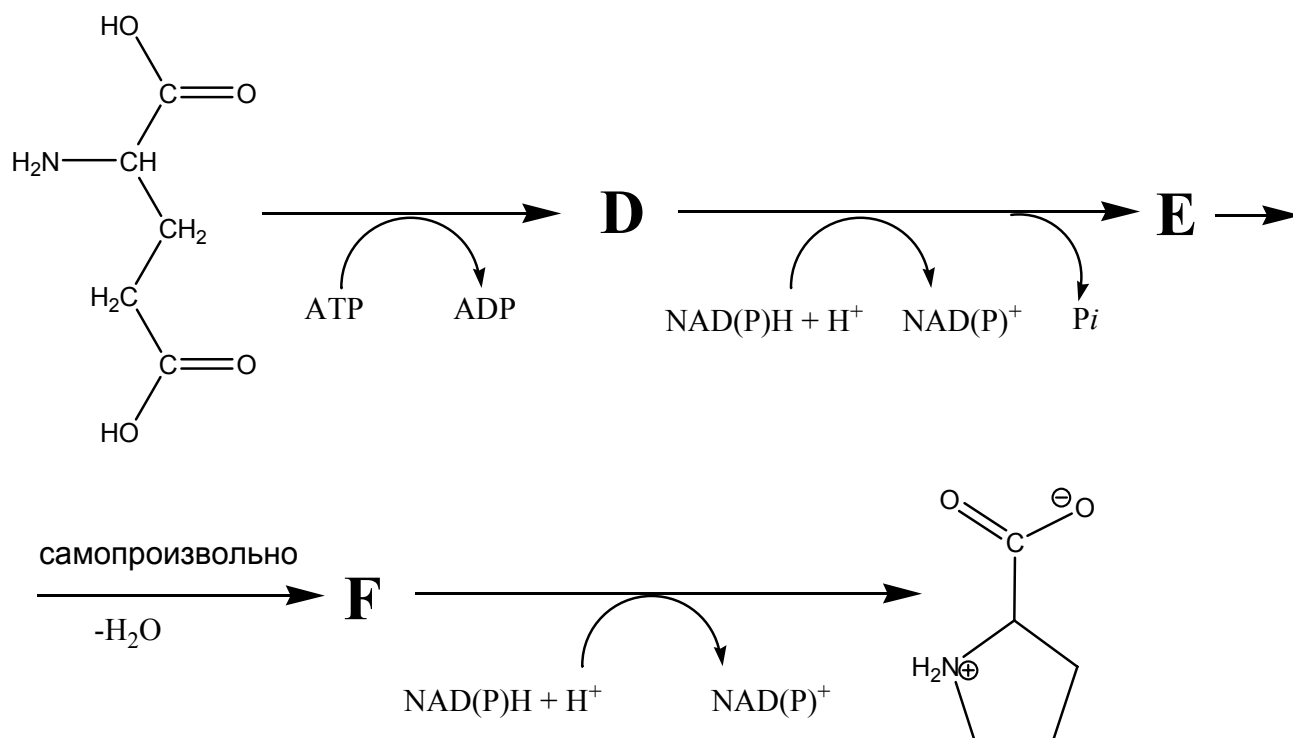
2. Пролин – гибкая или жесткая молекула?

3. В организме некоторых многоклеточных эукариот пролин синтезируется по следующей схеме:



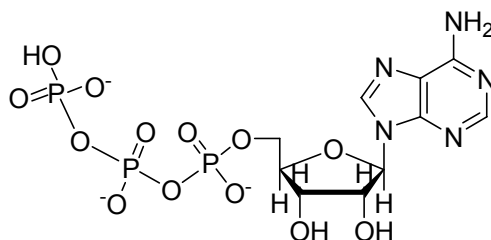
Изобразите структурные формулы **A**, **B** и **C**, если стадию превращения **A** в **B** катализирует фермент, переносящий аминогруппы. Брутто-формула вещества **B** $C_5NO_3H_9$. $NADP^+$ и $NADPH$ – окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамид-адениндинуклеотид-фосфата (участвует в катализе окислительно-восстановительных реакций).

4. В организме человека реализуется альтернативный путь биосинтеза пролина:



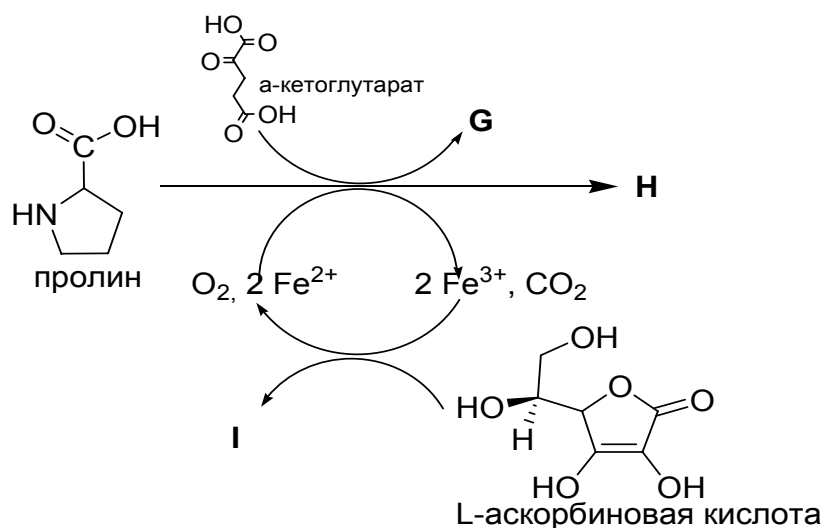
Изобразите структурные формулы веществ **D**, **E** и **F**, если P_i – это фосфат-анион.

АТФ – это аденозинтрифосфат, его структурная формула:



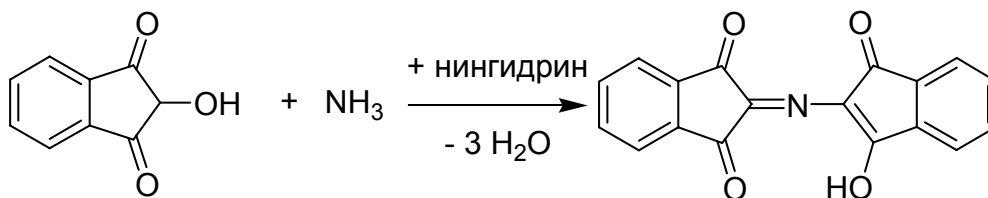
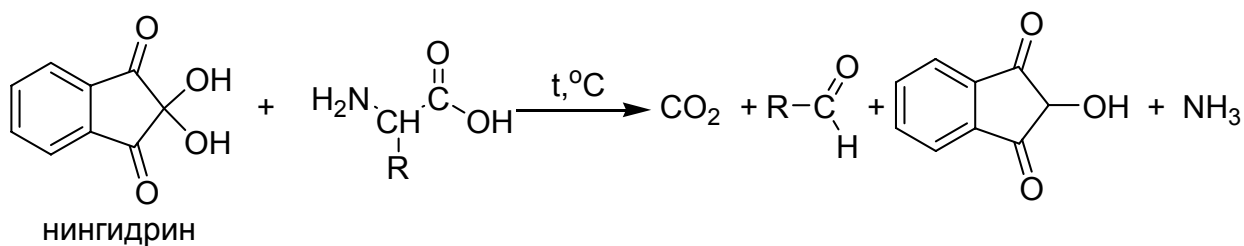
а АДФ – это аденозиндифосфат. В результате взаимодействия исходного вещества с АТФ образуется смешанный ангидрид.

5. После включения в структуру фибриллярного белка коллагена пролин подвергается пост-трансляционной модификации. Превращение протекает как три сопряженных процесса по следующей схеме:



Расшифруйте структуры веществ **G**, **H** и **I**, если модификация пролина происходит по γ -атому углерода, **G** – дикарбоновая кислота, и превращение L-аскорбиновой кислоты – это двухэлектронный процесс.

6. Для качественного и количественного определения аминокислот используют реакцию с нингидрином, которая обычно протекает по следующей схеме:



Получающийся продукт окрашен в фиолетовый цвет (максимум поглощения при 570 нм) и носит название фиолетовый Руеманна. В случае пролина, у которого нет аминогруппы, такое вещество не получается, и реакция протекает по-другому пути, давая продукт, окрашенный в желтый цвет. Изобразите структуру продукта взаимодействия пролина с нингидрином, если брутто-формула продукта $C_{13}N^+O_2H_{12}$.

7. В результате модификации пролина, описанной в вопросе 5, между различными цепями белка возникают поперечные связи, невозможные до модификации. Укажите, какой тип межцепочечных взаимодействий реализуется после модификации пролина.

а) ионные; б) гидрофобные; в) водородные; г) дисульфидные S-S связи; д) ковалентные.