

Мы рады приветствовать вас на первой открытой олимпиаде по химии "Кислород-2010"!

Почему "Кислород"? Кислород, как важнейший компонент существования жизни на Земле, знаком большинству наших сограждан. Если вы спросите у окружающих, знают ли они, что такое кислород, подавляющее большинство из них безусловно ответит: знаем – без кислорода невозможна жизнь. Кто-то при этом многозначительно округлит губы, озвучивая символ химического элемента "О" или формулу простого вещества "O₂". В окружающей нас действительности мы часто сталкиваемся с объектами, о которых казалось бы достаточно осведомлены. Но это лишь на первый, поверхностный взгляд. Вот так и с кислородом. А как ведет себя кислород в магнитном поле? Ответ на этот вопрос знаком уже существенно более узкой группе наших сограждан. А про то, что при фотохимическом или химическом возбуждении молекула кислорода из триплетного состояния может перейти в различные синглетные состояния, знают и вовсе единицы, хотя именно эти разные состояния кислорода участвуют в химических процессах, протекающих в окружающей среде.

Для того, чтобы заниматься химией, необходимы базовые химические знания. Это как дважды два, как таблица умножения для математиков. Часто ответы на многие сложные вопросы лежат на самом видном месте, необходимо только их увидеть среди привычных вещей или применить минимальные усилия для поиска ответа. Мы старались составить задачи так, чтобы часть решения лежала наверху. Вам нужно только найти эти простые решения среди большого избытка информации и тривиальных фактов. Среди предложенных вам задач будут также и такие, для ответа на которые нужны глубокие знания и умение мыслить.

Идея проведения студенческой олимпиады по химии витала в воздухе давно, поскольку четкая система школьных предметных олимпиад, в том числе и по химии, в нашей стране сохранилась и активно действует. Многие из вас прошли через разные стадии этой системы и, надеемся, приобрели определенный опыт и уверенность в себе, в своих знаниях. Логическим продолжением школьных олимпиад должны стать олимпиады студенческие. И вам, как никому другому, хорошо известно, что подняться на пьедестал очень трудно, но удержаться на нем еще труднее. Следует отдать должное сотрудникам концерна BASF (Badische Anilin und Soda Fabrik AG) в Беларуси, выступившим спонсорами этой олимпиады и тем самым сыгравшим роль своеобразного "катализатора" ее проведения. За это им отдельное и большое спасибо.

Мы очень надеемся, что за первой олимпиадой последует вторая, третья, и она станет традиционной, ежегодной студенческой олимпиадой по химии.

Мы желаем вам успехов. Но не только на олимпиаде, успехов и удачи в вашей, как мы надеемся, хоть какими-то гранями связанной с химией, будущей карьере.

В добрый путь !

Оргкомитет и жюри

ЗАДАЧА 1

При решении этой задачи используйте атомные массы с точностью 0,001 а.е.м. Газы считайте идеальными. $R = 8,31447 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Калориметрия сгорания является основным методом определения стандартных энтальпий образования органических веществ, содержащих атомы С, Н, N, О. В данном методе образец вещества помещают в герметичный сосуд из нержавеющей стали (калориметрическую бомбу), который заполняют кислородом до давления 30 атм при температуре около 25°C. При таких условиях, как правило, происходит полное сгорание образца. Тепловой эффект такого процесса, протекающего при постоянном объеме, равен изменению внутренней энергии в реакции сгорания вещества $\Delta_c U$. Затем из полученной величины находят изменение энтальпии в данной реакции $\Delta_c H^\circ$, равную тепловому эффекту данного процесса при постоянном давлении, после чего рассчитывают $\Delta_f H^\circ$.

1) Запишите в общем виде уравнение реакции сгорания кристаллического вещества $C_x H_y O_z N_k$ в калориметрической бомбе при указанных условиях.

Разность между $\Delta_c U$ и $\Delta_c H$ равна работе расширения, выполняемой газами при проведении реакции при постоянном давлении. Изменением объема кристаллических и жидких веществ при этом можно пренебречь.

2) Выразите $\Delta_c H$ через $\Delta_c U$, T и стехиометрические коэффициенты уравнения из п. 1).

При сгорании образца кристаллической бензойной кислоты $C_7H_6O_2$ массой 1,23686 г в калориметрической бомбе при $T = 298,15 \text{ К}$ выделилось 32529,7 Дж теплоты.

3) Вычислите молярную энтальпию сгорания бензойной кислоты и запишите термохимическое уравнение реакции, протекающей в бомбе.

Для определения содержания основного вещества в образце газообразные продукты реакции пропустили последовательно через трубки с ангидроном $Mg(ClO_4)_2$ и аскаритом (NaOH на асбесте). В результате масса трубки с аскаритом увеличилась на 3,10442 г.

4) Укажите, для поглощения каких веществ используется трубки с ангидроном и аскаритом. Объясните последовательность их соединения в экспериментальной установке.

Известно, что среди всех возможных примесей наибольшую погрешность в измерение теплоты сгорания веществ вносит вода.

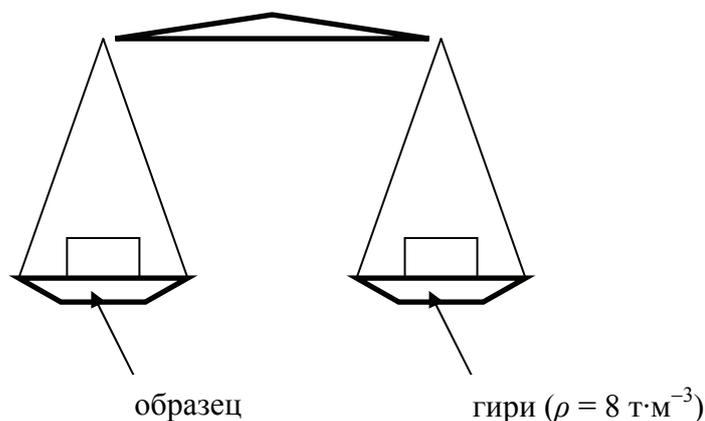
5) Из представленных данных оцените массовую долю (в %) основного вещества в образце, считая, что примесью является вода.

6) Найдите молярную энтальпию сгорания бензойной кислоты с учетом результатов п. 5.

7) Рассчитайте энтальпию образования бензойной кислоты при стандартном давлении и $T = 298,15 \text{ К}$, если $\Delta_f H^\circ(CO_{2(g)}) = -393,51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_f H^\circ(H_2O_{(ж)}) = -285,83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

8) Вычислите относительную погрешность определения энтальпии образования бензойной кислоты в случае использования данных из п. 3.

Одной из важнейших операций при проведении калориметрических измерений является точное определение массы образца. Масса образца, определяемая на весах, $m_{\text{вес}}$ содержит систематическую ошибку, поскольку на образец и на гири, находящиеся на воздухе, действует сила Архимеда. В качестве модели весов (в том числе электронных) используют следующую схему.



9) Докажите, что истинную массу образца можно вычислять по формуле $m_{\text{ист}} = m_{\text{вес}}(1 + \rho_{\text{воздуха}}/\rho_{\text{вещества}} - \rho_{\text{воздуха}}/\rho_{\text{гирь}})$, где ρ – плотность.

10) Вычислите относительную погрешность (в %) определения массы бензойной кислоты ($\rho = 1,32 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) при давлении 745 мм рт. ст. и температуре 19 °С в том случае, если не используется формула из п. 9.

ЗАДАЧА 2

Одним из важнейших источников энергии для жизнедеятельности организма является катаболизм жиров. Поступающие в организм с пищей жиры ферментативно гидролизуются, а образующиеся жирные кислоты после этерификации с коферментом А подвергаются окислительному расщеплению. Основным направлением деградации жирных кислот в митохондриях является так называемое β -окисление, представляющее собой ряд однотипных циклов реакций укорочения углеродной цепи:



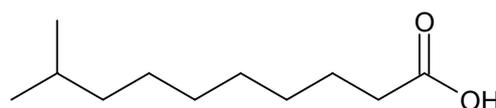
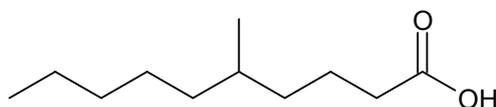
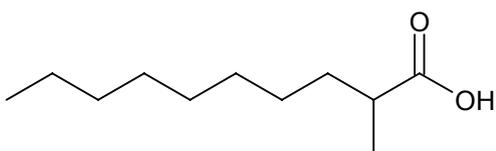
- 1) Изобразите структуру молекулы и название любого жира. Запишите суммарное уравнение для процесса его полного окислительного катаболизма.
- 2) Приведите структурные формулы метаболитов А – D, указанные на приведенной выше схеме. Сколько и каких продуктов образуется в результате β -окисления стеариновой кислоты?

Ферменты принято относить к одному из шести классов: 1 – оксидоредуктазы, 2 – трансферазы, 3 – гидролазы, 4 – лиазы, 5 – изомеразы, 6 – лигазы.

3) Укажите, к какому классу относится каждый из ферментов, катализирующих протекание одной из четырех стадий β -окисления.

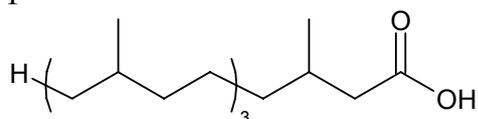
Большая часть природных жирных кислот имеет неразветвленные цепи и свободно подвергается β -окислению. Наличие ветвлений в главной цепи может (в зависимости от их положения и природы) препятствовать протеканию этого процесса, ярким примером чего является снижение урожайности сельхозкультуры при попадании на поля детергентов с разветвленным скелетом.

4) Приведите полный набор продуктов β -окисления следующих жирных кислот:



5) На примере олеиновой кислоты обсудите особенности β -окисления ненасыщенных жирных кислот. Укажите, сколько и каких продуктов образуется в данном случае.

Природой предусмотрены альтернативные механизмы расщепления разветвленных кислот, например, α -окисление, когда удаленная метильная группа кислоты превращается в карбоксильную, от которой далее стартует каскад реакций β -окисления. У некоторых людей в результате наследственной болезни Рефсама α -окисление не идет, что приводит к накоплению в организме метаболита хлорофилла – фитановой кислоты:



6) Приведите полный набор продуктов окисления фитановой кислоты в организме здорового человека.

Некоторые растения вырабатывают в качестве метаболита вещество X – ω -производное одной из природных жирных кислот. При катаболизме X в организме человека путем β -окисления образуются исключительно двухуглеродные ацильные производные кофермента A, а именно: 8 моль ацетил-CoA и 1 моль производного, дающего в результате гидролиза карбоновую кислоту Y. Продукты полного сгорания в кислороде 100 мг Y полностью поглощаются избытком раствора гидроксида кальция с образованием белого осадка массой 306 мг.

Установите расчетом, что представляет собой вещество **Y**, если известно, что его относительная молекулярная масса не превышает 100.

7) Предложите структуру **X**, учитывая, что по данным элементного анализа это вещество содержит 11,07 % H по массе.

Соединение **Y** считается самым сильным ядом среди веществ «простого» строения, его летальная доза на порядок ниже чем у БОВ зарина. Токсичность **Y** проявляется лишь после его включения в цикл Кребса. Образующееся на первой же стадии производное лимонной кислоты (**Z**) эффективно блокирует фермент аконитазу.

8) Изобразите возможное строение вещества **Z** с указанием стереохимии.

9) При ингибировании фермента **Z** выступает в качестве тридентатного лиганда, связываясь с ионом Fe^{3+} в его активном центре. Предложите возможное пространственное строение инактивированного центра фермента.

ЗАДАЧА 3

Одними из первых химических продуктов, с выпуска которых начал свою деятельность концерн BASF, были соли **A** и **B**. Обе соли хорошо растворимы в воде. Массовая доля углерода в **A** равна 55,61 %, а в **B** – примерно в 5 раз меньше. Действуя щелочью на вещество **A** легко можно получить **B**. Впервые вещество **B** было получено в 1826 году немецким химиком Отто Унфердорбеном (Otto Unverdorben), который название его "кристаллин". Свое современное тривиальное название это вещество получило в 1841 году от латинского названия одного из растений, при действии гидроксида калия на экстракт которого образуется **B**. Впервые из нерастительного сырья это вещество было получено в 1861 году Фридрихом Энгелхорном (Friedrich Engelhorn), а уже 6 апреля 1865 года в Майнхайме (Mannheim) он учредил предприятие, ставшее впоследствии концерном BASF.

Первый промышленный способ получения **B** был запатентован еще в 1791 году. Этот метод был основным в производстве **B** до конца 80-х годов XIX века. Последний завод, выпускающий вещество **B** по этой технологии был закрыт в начале 20-х годов XX века.

В 1861 году бельгийский химик запатентовал новый метод промышленного получения **B**, по которому процесс его производства сопровождался образованием существенно меньшего количества отходов. В настоящее время вещество **B** ежегодно производится по этой технологии сотнями тысяч тонн и его можно найти практически в доме любого человека. Гораздо более удивительным является использование вещества **B** в качестве пищевой добавки (E500)

1) Приведите формулы и систематические названия веществ **A–B**.

2) Как впервые было получено вещество **B**? Приведите схему протекающей при этом реакции.

3) Опишите кратко две схемы получения вещества **B** в промышленных масштабах, описанные в задаче. Приведите уравнения протекающих реакций.

- 4) Какое пространственное строение имеют катион соли **A** и анион соли **B**? Как можно более точно укажите углы связи и расстояния между атомами в этих частицах.
- 5) Если слить водные растворы солей **A** и **B** протекает химическая реакция и выделяется газ. Приведите уравнение этой реакции.

ЗАДАЧА 4

Тамифлю™ (осельтамивир фосфат) — лекарственный препарат, разработанный компанией Gilead Sciences в 1995 году. В 1996 году, швейцарская фармацевтическая компания F.Hoffmann-La Roche Ltd. оптимизировала первый синтез из (–)-шикимовой кислоты и начала промышленное производство Тамифлю™ для терапевтических целей по различным схемам синтеза. С 1999 года этот препарат в виде фосфорнокислой соли стал коммерчески доступным. Тесты, проведенные в США, подтвердили, что штаммы вируса А (H1N1), выделенные от заболевших людей, устойчивы к ремантадину и амантадину, и чувствительны к осельтамивиру (Тамифлю™).

Тамифлю™ является противовирусным препаратом 3-го поколения. Это единственный ингибитор фермента нейраминидазы (NA), показанный для приема внутрь. При инфицировании первоначально происходит координация поверхностного гликопротеина вируса гемагглютинаина (HA) с остатками сиаловой кислоты гликопротеина клетки-хозяина (эритроцита). На следующем этапе поверхностный гликопротеин вирусов нейраминидаза (относится к гликозил-гидролазам), обладающая ферментативной активностью, расщепляет химическую связь в сиаловой кислоте и облегчает проникновение вируса в клетку-хозяина (см рисунок).

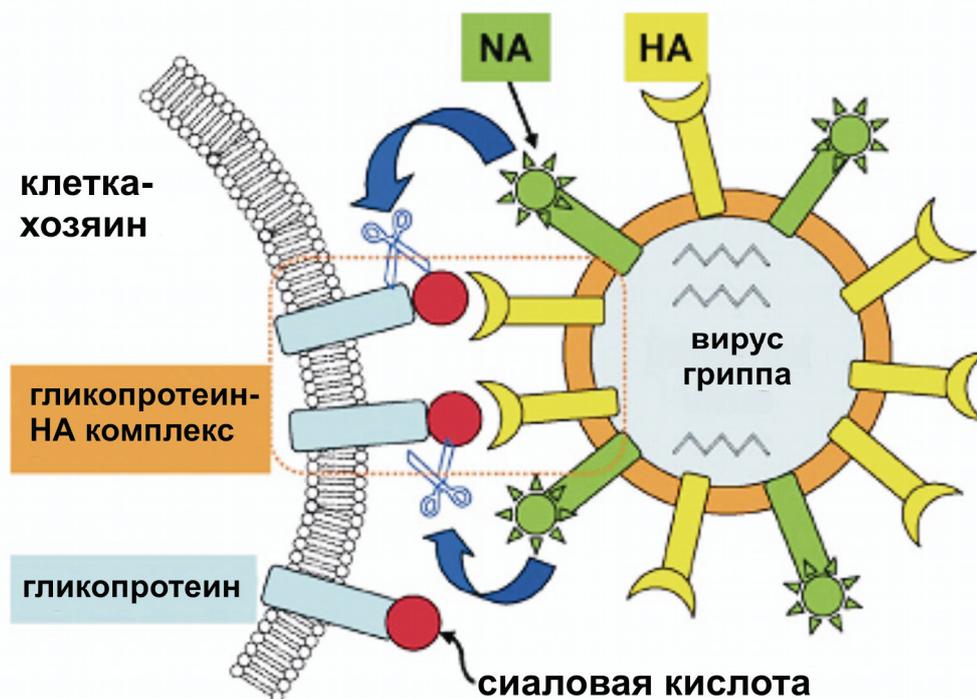


Схема взаимодействия вируса с поверхностью клетки-хозяина.

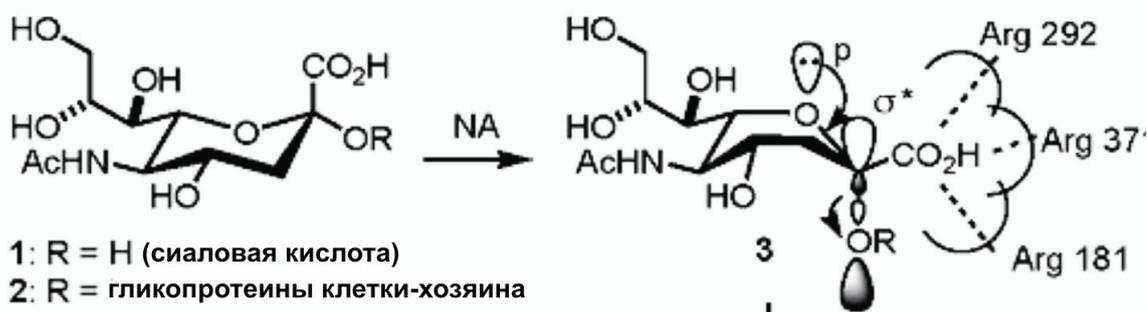
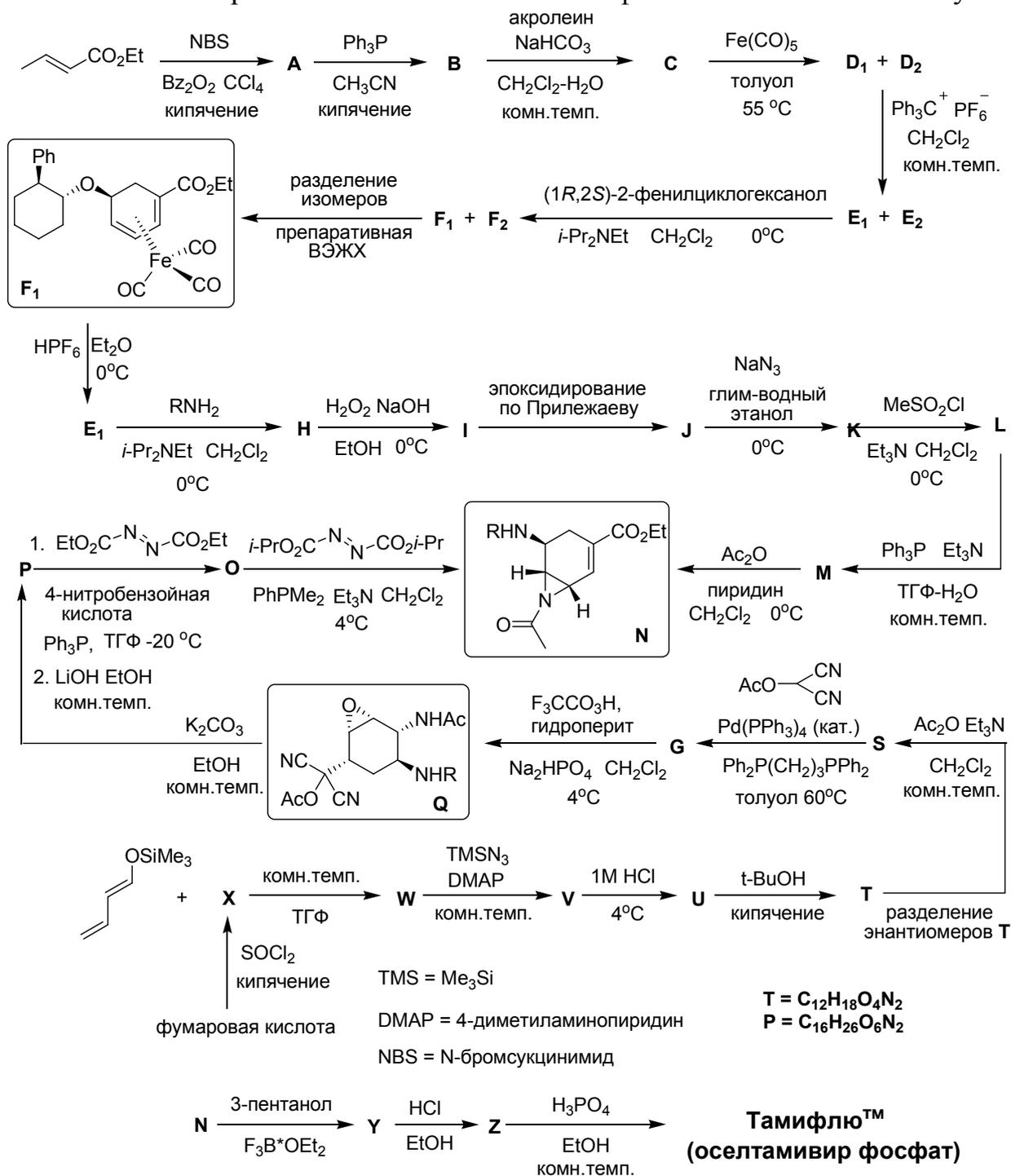


Схема расщепление сиаловой кислоты нейрамидазой .

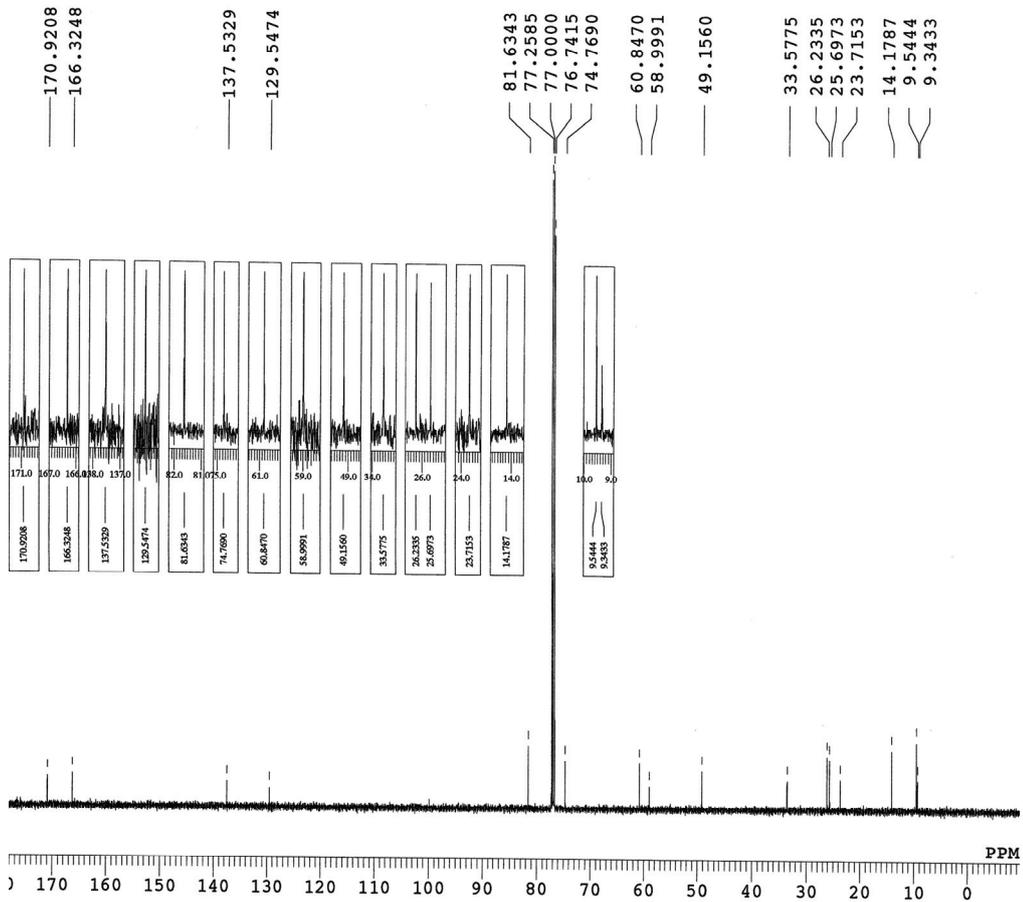
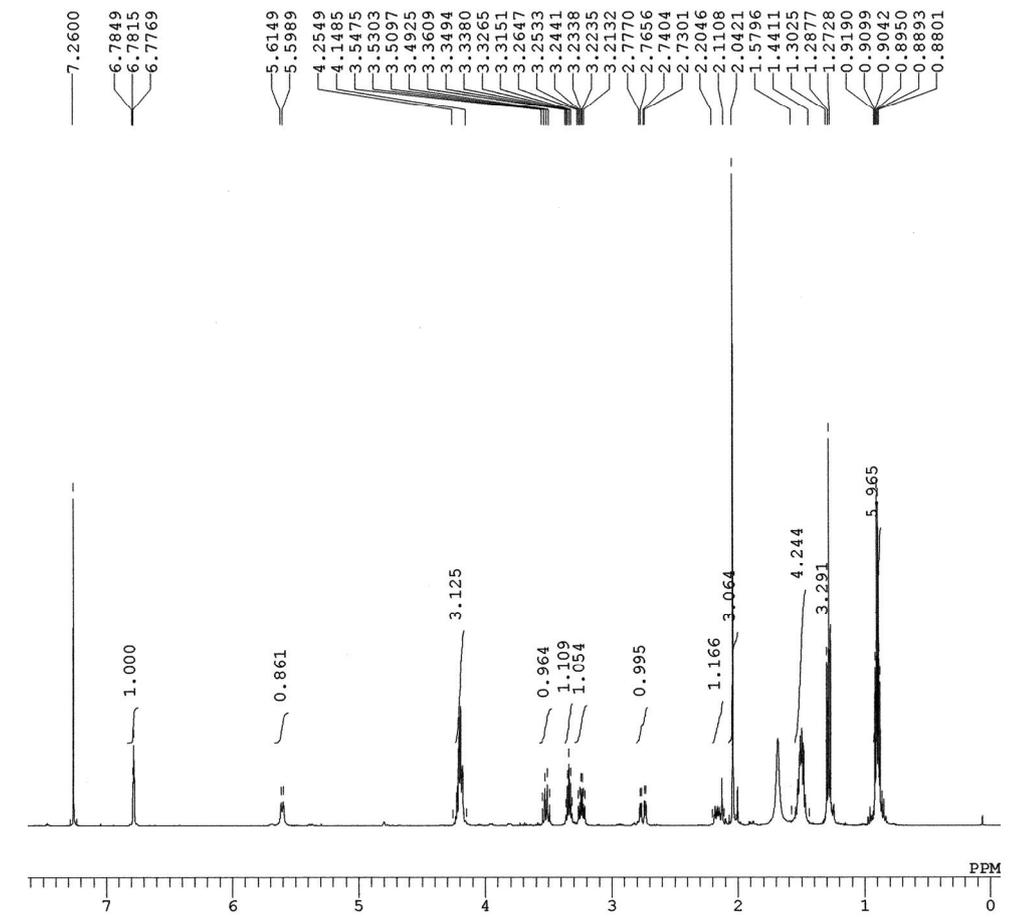
В последнее время, из-за появления пандемического H1N1/09 вируса, во многих лабораториях мира проводится поиск новых подходов к синтезу Тамифлю™. В настоящей задаче зашифрована комбинированная схема синтеза фосфата оселтамивира (Тамифлю™) по Шибасаки-Канну. Вам необходимо ответить на поставленные к задаче вопросы.

- 1) Приведите структурные формулы веществ, зашифрованных в схеме буквами.
- 2) Напишите схемы упомянутых в задаче реакций.
- 3) Опишите механизм реакции превращения этилкротоната в соединение А.
- 4) Известно, что превращение В в С представляет собой каскад из реакций Михаэля и Виттига. Предложите механизмы этих реакций.
- 5) Вещества D₁ и D₂ представляют собой энантимеры. Изобразите перспективные формулы Фишера этих веществ.
- 6) Вещества E₁ и E₂ при действии триэтиламина превращаются в этилбензоат. Приведите схему реакции взаимодействия одного из них с триэтиламином.
- 7) Определите конфигурацию асимметрических элементов в соединении F₁ и координационное число атома железа в нем.
- 8) Приведите пространственное строение вещества I.
- 9) Какое число линий будет наблюдаться в ЭПР-спектре F₁?
- 10) Предложите реагенты и условия проведения реакции I→J.
- 11) Определите неизвестный радикал в соединении N. Какое число стереоизомеров может существовать для вещества N? Изобразите наиболее заселённую (самую низкую по энергии) конформацию для соединения N.
- 12) Приведите механизм реакции U→T.
- 13) Предложите метод разделения энантимеров T.
- 14) Чье имя носят реакции: L→M, P→O, G→Q, U→T, X→W?
- 15) Предложите механизм противовирусного действия Тамифлю™.
- 16) Сделайте отнесение сигналов для ¹H ЯМР, ¹³C ЯМР, ИК и масс-спектров оселтамивира.

Комбинированная схема синтеза Тамифлю™ по Шибасаки-Канну



О веществе **I** известно, что оно представляет собой бледно-желтое масло. С помощью **МСВР** для **I** определено отношение m/z $[\text{M}+\text{Na}]^+ = 290,1340$ (вычислено 290,1363). При сжигании **I** в избытке кислорода не образуется твердого остатка. **ИК-спектр** для пленки **I** содержит полосы поглощения с волновыми числами 3354, 2979, 1704, 1515, 1250, 1165, 717 cm^{-1} . **¹H ЯМР** (400 МГц, CDCl_3) спектр **I** имеет сигналы при δ , м.д. 7.00 (1H, уш. синглет), 6.14–6.08 (2H, мультиплет), 4.72 (1H, уш. синглет), 4.40 (1H, уш. синглет), 4.17 (2H, кватер, $J = 7.1$ Гц), 2.70–2.62 (2H, мультиплет), 1.38 (9H, синглет), 1.25 (3H, триплет, $J = 7,1$ Гц). **¹³C ЯМР** (100 МГц, CDCl_3) спектр **I** имеет сигналы при δ , м.д. 166.7, 154.7, 132.5, 131.6, 126.9, 124.7, 79.4, 60.5, 43.4, 28.7, 28.2, 14.1.



Спектры ¹H ЯМР и ¹³C ЯМР.

Для оселтамивира известно: $T_{пл.}$ 203.3-204.1°C, $[\alpha]_D^{20} = -39.1$ (с 1, H₂O). **МС** (m/z, относительная интенсивность) 314 (M+1+H⁺, 7), 295 (1), 267 (11), 254 (11), 242 (13), 226 (21), 212 (55), 197 (19), 184 (19), 166 (10), 155 (46), 142 (100), 110 (20), 96 (77). **МСВР** (m/z) рассчитано для (M+H⁺): 313.2127. Найдено: 313.2131. **ИК** (KBr) 3354, 3249, 2969, 2938, 2875, 1621, 1558, 1547, 1374, 1130, 1067, 942 см⁻¹.

ЗАДАЧА 5

Плотность массивного золота 19,32 г/см³.

“Кризис однако. Много нынче про золото говорят”, – подумал студент Вася и решил немного похимичить. Взяв фамильное золотое кольцо, он поскрёб его драчёвым напильником и растворил полученные опилки в царской водке. В итоге он получил 5,0 мл раствора с концентрацией золотохлороводородной кислоты, равной 1,0 мМ. Прилив к нему 10 мл раствора формальдегида (избыток), Вася получил коллоидный раствор, содержащий сферические золотые наночастицы диаметром 10 нм.

1) *Определите число и объемную концентрацию (в дм⁻³) золотых наночастиц в полученном коллоидном растворе.*

Для стабилизации образовавшихся частиц он обработал полученный раствор 11-меркаптоундекановой кислотой, растворённой в минимальном объёме щёлочи.

2) *Какое число молекул 11-меркаптоундекановой кислоты требуется для полного покрытия поверхности золотых наночастиц, если на девять атомов золота приходится одна молекула кислоты?*

3) *Приняв константу диссоциации кислоты, связанной с поверхностью наночастицы равной $2 \cdot 10^{-6}$, определите, при каком рН треть молекул кислоты на поверхности наночастиц находится в молекулярной (не диссоциированной) форме.*

Затем Вася разделил полученный коллоидный раствор с золотыми наночастицами пополам и поместил одну половину в ядерный реактор. После облучения активность образца составила 1,0 ГБк.

4) *Определите, какую активность имеет каждая наночастица в раствор после облучения.*

Вторую половину он еще раз разделил пополам и одну ее часть использовал для стрельбы из “ДНК-пушки”. У “дульного среза” скорость частиц составляет 20 м/с.

5) *Что такое “ДНК-пушка” и для чего она необходима?*

6) *Определите кинетическую энергию наночастиц золота, вылетающих из ДНК-пушки.*

Последние капли раствора были израсходованы для печати наноконтактов на перспективном нанопроцессоре. Для этого был создан специальный электропроводящий полимер, которым покрыли полированную кремниевую пластину диаметром 15 см и равномерно распределили остаток раствора на этой

поверхности. После высыхания воды был получен несмываемый слой равномерно размещённых на поверхности наночастиц. Прокалив его в инертной атмосфере при 900 °С он припаял золотые контакты.

7) Рассчитайте расстояние между контактами, если наночастицы распределены по поверхности абсолютно равномерно. Предложите состав полимера, который мог использоваться для покрытия пластины.

Наконец, на полученной подложке Вася вырастил германиевые нанонити. Для этого он поместил подложку в плазмогенератор, впустил туда германийсодержащий газ и поддерживал горящую плазму в течение 10 часов. Из каждого золотого контакта выросла нить с шариком на конце.

8) Предложите механизм роста нанонитей. Какую роль в этом случае играет золото?

9) Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций.