

Задачи заключительного тура олимпиады по химии 2006/2007 уч.г. 12 класс

Энергетика жизнедеятельности (9 б)

1. Необходимую для процессов жизнедеятельности энергию человеческий организм получает при гидролизе **АТФ** (аденозинтрифосфат) до **АДП** (аденозиндифосфат) по следующему уравнению реакции: $\text{АТФ} = \text{АДП} + \text{P}_i$ (P_i – фосфат-ион). Запас **АТФ** в организме составляет всего несколько десятков граммов и при необходимости синтезируется дополнительно. Синтез **АТФ** производится за счёт энергии выделяемой при окислении высокоэнергетического соединения **НАДН** (никотинамидадениндинуклеотид) вдыхаемым кислородом. **НАДН** образуется при расщеплении питательных веществ. Соответствующая окислению реакция состоит из двух полуреакций: $\text{НАД}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{НАДН}$, чей $E_1^0 = -0,32 \text{ V}$ и $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$, чей $E_2^0 = 0,82 \text{ V}$.

а) Вычислите **i)** $Q = [\text{продукты}]/[\text{реагенты}]$ для реакции гидролиза **АТФ** при преобладающих в живой клетке условиях (37°C), где $[\text{АТФ}] = 3,4 \text{ mM}$, $[\text{АДП}] = 1,3 \text{ mM}$ и $[\text{P}_i] = 4,8 \text{ mM}$, также рассчитайте **ii)** изменение свободной энергии (ΔG) при тех же условиях, если $\Delta G^0 = -30,5 \text{ кДж/моль}$.

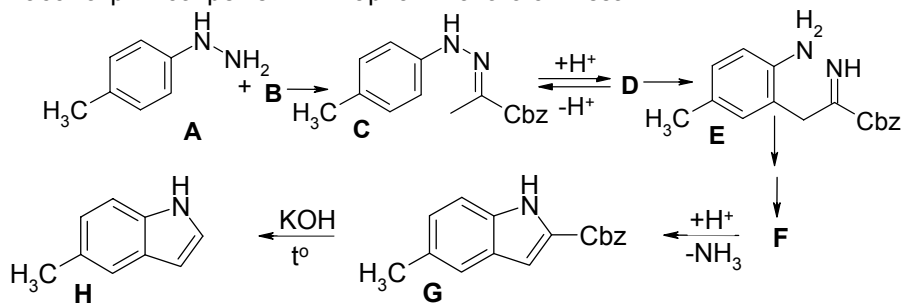
$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q \quad (3)$$

б) Напишите **i)** суммарное уравнение реакции окисления **НАДН** и найдите для этого процесса **ii)** стандартный потенциал и стандартное изменение свободной энергии. (5)

с) Сколько молекул **АТФ** можно синтезировать за счёт свободной энергии окисления одной молекулы **НАДН**, если коэффициент полезного действия равен 63 %? (1)

Синтез индола (6 б)

2. Индолы – ароматические гетероциклы, являющиеся исходными веществами для синтеза многих биологически активных соединений (лекарств, наркотических веществ т.д.). Одним из наиболее известных способов «сборки» индольной системы является синтез по Фишеру. Основателем этого метода является химик 19-го века Эмиль Фишер, впоследствии Нобелевский лауреат. Рассмотрим современный вариант такого синтеза:



На этапе **D-E** происходит перегруппировка, в результате рвется связь N-N, образуется связь C-C.

Соединение **F** содержит $-\text{NH}_2$ группу. На этапе **E-F** с образованием связи C-N замыкается пятичленный цикл. Cbz защитная группа со структурой $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Ph}$ (Ph обозначает фенильную группу).

а) Напишите структурные формулы соединений **B**, **D**, **F**. (4)

б) Использование защитных групп – широко используемый в практике органического синтеза приём. В данном случае, Cbz, как сильно электроотрицательная группа способствует увеличению положительного заряда на близлежащем углероде и циклизацию **E** \rightarrow **F**. Защитная группа должна легко сниматься, желательно с образованием летучих и слабореакционно-способных продуктов. Какие вещества образуются при удалении защитной группы Cbz на этапе **G** \rightarrow **H**? (2)

Чувствительный экран (12 б)

3. Японцам удалось изготовить чувствительный к прикосновениям экран нового поколения, который точнее и прозрачнее ранее произведенных. Чтобы определить структуру экрана, конкуренты облучили поверхность ионами аргона и с помощью масс-спектрометра определили массы частиц. Пучок ионов со временем углубил дырку на поверхности, так что стало возможным определить состав разных слоёв. Экран состоял из 5 слоёв, расположенных на LCD экране. **I** (внешний) слой состава **A** содержал семь элементов с атомными массами 28, 27, 11, 40, 137, 88 и 16, соотношение элементов по массе соответственно 280 : 79 : 31 : 36 : 45 : 42 : 486. **II** слой состоял из соединения, которое, вероятно, должно было скреплять слои между собой, поэтому его состав не стали исследовать точнее. В некоторых местах слоя **III** обнаружили ионы с массой 108, эти места также проводили электричество (определили с помощью электронного микроскопа), однако основную часть образовывал органический полимер **B**, масса одного звена (мономера) которого равна 192 и его структурный анализ показал фенильную группу с пара-положением, две сложноэфирные симметричные друг другу группы и одну этильную группу. **IV** слой был толщиной только 5 μm и состоял в основном из соединения **B**, на которое был нанесён полупроводящий материал **D**, состоящий из элементов с массой 115, 119 и 16, на основе пиков можно было заключить, что молярное отношение элементов с наибольшей атомной массой было 9 : 1. **V** (нижний) слой опять-таки состоял из соединения **B**. Конкуренты до сих пор ломают голову над предназначением всех слоёв.

а) Назовите материал **A**, из которого изготовлен **I** слой чувствительного экрана, объясните его качественный и количественный оксидный состав. (6)

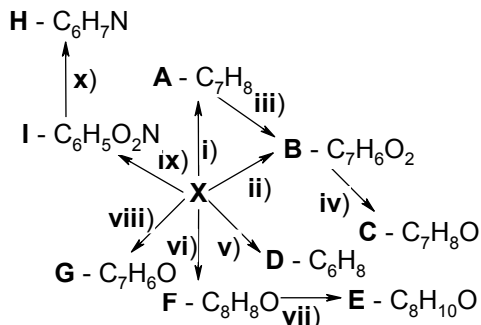
б) Какое вещество образует проводящие зоны в **III** слое и почему использовано именно оно? (1)

с) Приведите возможную формулу элементарного звена полимера **B**. (1)

д) Каким качественным и количественным составом обладает материал **D** (степени окисления элементов соответствуют номеру группы)? (4)

Производные бензола (11 б)

4. Вещество **X** представляет собой ненасыщенное циклическое соединение, которое можно получить тримеризацией этина. **X** широко используется в органической химии, являясь исходным веществом для синтеза многих соединений. Это иллюстрирует приведенная ниже схема преобразований **X**. Для проведения реакций можно использовать следующие реагенты и условия: KMnO_4 , OH^- , t° ; H_2 (кат.); $\text{CH}_3\text{COBr}/\text{FeBr}_3$; HNO_3 , H_2SO_4 ; Na/NH_3 ; LiAlH_4 ; CO , HCl , AlCl_3 ; $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$; сначала NaOH , CO_2 (под давлением), затем H^+ ; Sn , HCl ; $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$. Один из приведенных этапов не используется.

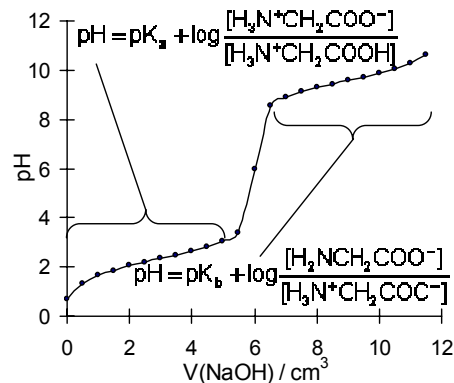


- К какому классу органических веществ относятся все указанные на схеме соединения? (1)
- Нарисуйте структурные формулы и дайте названия веществ **A-I**, **X**. (5)
- Напишите реагенты и условия проведения реакций **i-x**. (5)

Кисотно-основные свойства глицина (12 б)

5. Для описания кислотно-основных свойств аминокислоты глицина (в форме $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$) используют кривую титрования, которую получают титрованием глицина щёлочью. Причиной кислотно-основных свойств являются карбоксильная и аминогруппы. Недиссоциированной формой аминогруппы считается $-\text{NH}_3^+$, а диссоциированной соответственно $-\text{NH}_2$. Обе эти группы, в определенных интервалах значений pH, имеют свойства буферных систем, поэтому для расчета pH раствора используется уравнение Хендерсона – Хассельбаха.

- Напишите ионное уравнение реакции NaOH с глицином по двум степеням. (2)
- Какая форма преобладает **i)** в начале кривой титрования ($\text{pH} < \text{pK}_a$), **ii)** в конце кривой титрования ($\text{pH} > \text{pK}_b$)? (2)
- В изоэлектрической точке $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$ заряд молекулы глицина равен нулю, в растворе присутствует т.н. цвиттер-ион. Напишите нейтральную форму молекулы глицина. (NB! Чётко обозначьте заряды) (1)



- Рассчитайте, сколько процентов молекул глицина находятся в форме $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, при **i)** $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$, **ii)** $\text{pH} = 2,817$ ($\text{pK}_a = 2,34$), **iii)** $\text{pH} = 10,057$ ($\text{pK}_b = 9,58$). (7)

Аэробное и анаэробное дыхание бактерий (10 б)

6. При анаэробном дыхании микроорганизмы используют вместо кислорода анион **A** (акцептор электронов) сильной кислоты **B**, где элемент **X** находится в высшей степени окисления.

При таком типе дыхания **A** восстанавливается постепенно, первый этап включает понижение степени окисления **X** на 2 единицы, образуется анион **C** слабой кислоты **D**. Другие бактерии восстанавливают анион **C** до бесцветного газа **F** с резким запахом, образующего в растворе катион **E**. Третий тип бактерий восстанавливает анион **C** поэтапно до бесцветного газа **G**, потом переводит в газ **I** со сладковатым запахом и, наконец, выделяет простое вещество **K** (инертный газ).

В тоже время элемент **X** используется в качестве источника энергии при аэробном дыхании. Тут есть 2 возможности: одни бактерии окисляют **F** до аниона **C**, другие окисляют анион **C** до вещества **A**, выделяющегося наружу. **B** вызывает разрушение минералов и коррозию зданий.

До недавнего времени считалось, что питание на основе элемента **X** существует только у аэробных организмов, но был найден вид бактерий *Brocardia anammoxidans*, использующий **F** в качестве источника энергии и **C** для дыхания, при этом выделяется газ **K**.

- Напишите названия и формулы веществ **A, B, C, D, E, F, G, I, K**. (5)
- Приведите уравнения следующих реакций (добавьте воду, при необходимости): **A** + e^- + H^+ → **C**, **ii)** **C** + e^- + H^+ → **F**, **iii)** **C** + e^- + H^+ → **G**, **iv)** **G** + e^- + H^+ → **I**, **v)** **I** + e^- + H^+ → **K**, **vi)** **E** + **C** → **K**, **vii)** **F** + O_2 → **C** + H^+ ja **viii)** **C** + O_2 → **A**. (4)
- Определите акцептора и донора электронов в процессе питания *Brocardia anammoxidans*? (1)