

**Задания заключительного тура олимпиады по химии
2013/2014 уч. г.
11 класс**

1. Взрывчатое вещество **X** относится к числу очень сильных взрывчатых веществ. У него есть три структурных изомера – 1 симметричный и 2 асимметричных. При элементном анализе **X** получили следующие данные: $W(C) = 33,8\%$; $W(H) = 1,41\%$; $W(N) = 19,7\%$; $W(O) = 45,07\%$. Синтез **X** прямым путем исключительно сложен. Гораздо более удобен косвенный синтез, при котором исходят из другого распространенного взрывчатого вещества тринитротолуола ($C_7H_5N_3O_6$). Его окисляют до соединения **B**, которое также применяется в качестве взрывчатого вещества. При кипячении водного раствора **B** образуется **X**.

- a)** Определите **X**, нарисуйте его изомеры и назовите их.
b) Почему прямой синтез **X** очень сложен?
c) Напишите структурную формулу **B** и его название. Назовите два окислителя, которые можно использовать для синтеза **B**.

Общая формула взрывчатых веществ $C_aH_bN_cO_d$. У **X** сильно отрицательный кислородный баланс ($OB\% = -56,3\%$). Так как при данных условиях для полного образования газов кислорода недостаточно, действует формула $b/2 < d < a + b/2$.

d) Напишите уравнение взрыва вещества **X** и рассчитайте изменение энтальпии реакции взрыва (вода образуется в виде пара).

e) Оцените и обоснуйте легкость образования **X** и **B** в химических реакциях, используя энтальпию их образования.

$$\Delta H_f(CO) = -110,525 \text{ кДж/моль}; \Delta H_f(H_2O)_{(g)} = -241,82 \text{ кДж/моль}; \Delta H_f(X) = -135 \text{ кДж/кг}; \Delta H_f(B) = -1567 \text{ кДж/кг} \quad (12)$$

2. Имидазол – это ароматное гетероциклическое соединение с брутто-формулой $C_3H_4N_2$. В его структуре 2 двойные связи, цикл состоит из пяти атомов и один атом углерода находится между двумя атомами азота. Добавив к имидазолу 4 атома водорода, получим имидазолидин, брутто-формула которого $C_3H_8N_2$.

- a)** Нарисуйте графическую структурную формулу имидазола. Покажите графически, какой тип изомерии присутствует у имидазола.
b) Нарисуйте графические структурные формулы пар изомеров с брутто-формулой имидазолидина, которые являются между собой **i)** региоизомерами; **ii)** энантиомерами; **iii)** изомерами функциональной группы; **iv)** таутомерами; **v)** E/Z изомерами.

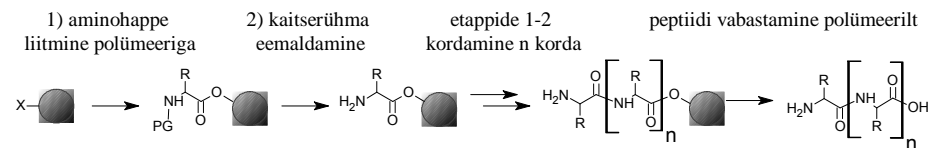
Следуйте следующим правилам: ни в одном из типов изомерии азот не может быть связан одновременно с двумя атомами углерода, иминная группа ($-HN=C<$) может быть в двух типах изомерии, не использовать гетероциклы. (11)

3. Пептиды состоят из аминокислот, которые связаны между собой пептидной связью. Пептиды образуются в ходе реакции поликонденсации, при которой образуются новые пептидные связи и выделяется вода.

a) Нарисуйте структурные формулы аланина (Ala) и глицина (Gly), зная, что глицин – это простейшая аминокислота и не имеет хирального центра, а молярная масса аланина на 14 г/моль больше молярной массы глицина. Укажите хиральный центр в молекуле аланина.

b) Нарисуйте плоские структурные формулы всех возможных дипептидов из аланина и глицина.

Синтез пептидов – процесс, длящийся днями. На сегодняшний день распространен метод твердофазного синтеза пептидов (Нобелевская премия 1984, Роберт Брюс Меррифилд), в ходе которого аминокислоты добавляются к пептиду на твердой матрице одна за другой. Упрощенная схема данного процесса приведена ниже.



c) Выход продукта при синтезе пептида из 11 аминокислот составил 50%. Посчитайте средний выход продукта одного этапа синтеза. (9)

4. Тритиевая подсветка (англ. “Gaseous tritium light source”, GTLS) нашла широкое распространение, например, в подсветке аварийных выходов. Принцип их работы основывается на радиоактивном распаде трития: образовавшиеся в ходе этого электроны возбуждают атомы люминофора (вещество, содержащее фосфор), и когда атомы вещества-люминофора переходят обратно из возбужденного состояния в основное, они испускают свет. Период полураспада трития 12,36 лет.

- a)** Напишите реакцию радиоактивного распада трития (образуется изотоп He).
b) Какой порядок этой реакции? Почему?
c) После скольких периодов полураспада разложится 89% первоначального количества трития?
d) Рассчитайте константу радиоактивного распада трития. (7)

5. Мальчик, увлекающийся химией, решил исследовать свойства сока красной капусты в качестве индикатора кислотности и попросил для этого у своего учителя растворы с различными значениями pH. Учитель дал мальчику 0,10 М раствор соляной кислоты, буферный

раствор ацетата (рН = 4,76), концентрация ацетат-ионов в котором 0,10 М, и 0,10 М раствор аммиака. Затем мальчик приготовил 3 водных раствора сока красной капусты, каждый объемом в 100 мл. Все растворы были фиолетовыми. К раствору **1** мальчик добавил 10,0 мл раствора соляной кислоты, к раствору **2** 10,0 мл ацетатного буфера и к раствору **3** 10,0 мл аммиачного раствора. Раствор **1** стал красным, раствор **2** розовым, раствор **3** зеленым.

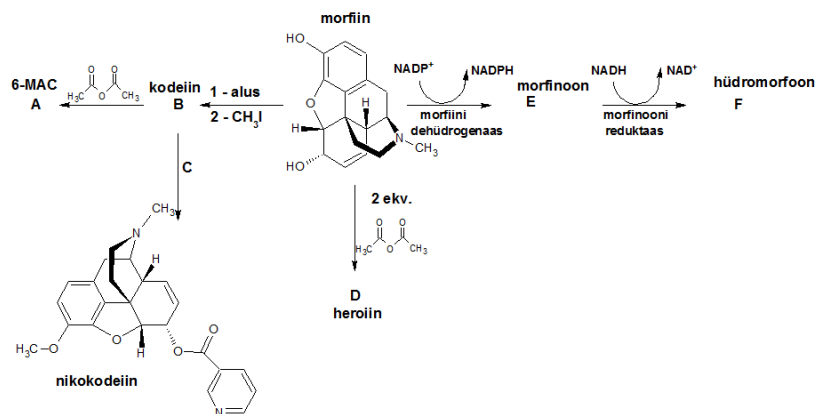
a) Найдите рН полученных растворов. $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9,25$; $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,76$

Мальчику не понравился розовый цвет раствора **2** и он решил сделать его красным, добавив 10,0 мл раствора **1**. Изменение цвета раствора **2** было едва заметным.

b) Покажите с помощью расчетов, почему добавление раствора **1** не поменяло цвета раствора **2**.

c) Сколько мл 0,10 М раствора соляной кислоты нужно добавить к раствору **3**, чтобы значение его рН стало 9,25? **(10)**

6. Морфин – это сильное болеутоляющее средство, содержащееся в опиуме (около 12%). В небольшом количестве (около 3%) в опиуме содержится также кодеин (вещество **B**). Кодеин можно синтезировать из морфина. При реакции кодеина с ангидридом уксусной кислоты образуется 6-МАС (вещество **A**) – в 4-5 раз более сильное болеутоляющее, чем морфин. При реакции кодеина с веществом **C** образуется никоткодеин. Если напрямую к морфину добавить 2 эквивалента ангидрида уксусной кислоты, образуется героин (вещество **D**) – известный наркотик на черном рынке. Из морфина можно получить другое болеутоляющее средство с похожей структурной формулой – гидромофин (вещество **F**). В качестве промежуточного соединения образуется морфинон (вещество **E**). При образовании морфинона из морфина реакция происходит у хирального атома углерода.



a) Определите вещества **A-F**.

b) Напишите тривиальное название **C**.

c) Как называется группа психоактивных веществ, к которой относятся все вещества, действующие на организм подобно с морфином образом? **(11)**