Константы

Число Авогадро, N_A	6.022×10^{23} моль$^{-1}$
Элементарный заряд, e	1.602×10^{-19} Кл
Универсальная газовая постоянная, R	8.314 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$
Постоянная Фарадея, F	96 485 Кл моль$^{-1}$
Постоянная Планка, h	6.626×10^{-34} Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_{\text{К}} = T_{\circ\text{C}} + 273.15$
Ангстрем, Å	1×10^{-10} м
пико, п	1 пм $= 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	1 нм $= 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	1 мкм $= 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Содержание

Регламент олимпиады **3**

Задача №1. Заряженная термохимия (9%) **5**

Задача №2. Заряженная аналитика (8%) **6**

Задача №3. Кристаллические решетки (9%) **7**

Задача №4. Пожелтевшая угадайка (8%) **8**

Задача №5. Ювенильный Гормон (9%) **9**

Задача №6. Когда-то давно… (9%) **11**

Задача №7. Сильный, но победимый (9%) **13**

Задача №8. Задача про простое советское средство читать далее… (9%) **15**

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2026 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **титульной странице** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко** и **разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы** измерения **(ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0** баллов, даже если ответ правильный.

Справочные значения ИК-колебаний функциональных групп

Колебательный режим	$\sigma(см^{-1})$	**Интенсивность**
спирт −OH (растяжение)	3600 – 3200	высокая
N−H (растяжение)	3500 – 3350	высокая
≡C−H (растяжение)	3300	высокая
=C−H (растяжение)	3100 – 3000	низкая
C−H (растяжение)	2950 – 2840	низкая
C≡N (растяжение)	2250	высокая
C≡C (растяжение)	2260 – 2100	различная
C=O (растяжение)	1850 – 1690	высокая
алкен C=C (растяжение)	1680 – 1600	низкая
ароматический C=C (растяжение)	1600 – 1400	низкая
CH_2 (изгиб)	1480 – 1440	средняя
CH_3 (изгиб)	1465 – 1440; 1390 – 1365	средняя
C−O−C (растяжение)	1250 – 1050 (несколько)	высокая
C−OH (растяжение)	1200 – 1020	высокая

Задача №1. Заряженная термохимия

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	Всего	Вес
1	3	3	3	3	3	2	2	20	9

При описании химической связи выделяют ковалентную и ионную составляющие, которые можно оценить по отдельности. Преобладание той или иной зависит от природы образующих связь атомов. При этом ковалентная составляющая ($E_{ков}$) всегда оказывается меньше, а ионная ($E_{ион}$) – больше экспериментального значения энергии связи ($E_{св}$).

1. В какой двухатомной молекуле в наибольшей степени преобладает ионная составляющая?

Энергию $E_{ков}$ в двухатомной молекуле XY можно оценить, используя значения энергий связи в соответствующих гомоядерных молекулах X_2 и Y_2. Для этого существуют два подхода:

1) основанный на среднем арифметическом: $E_{ков} = \frac{E_{св}(X{-}X) + E_{св}(Y{-}Y)}{2}$

2) основанный на среднем геометрическом: $E_{ков} = \sqrt{E_{св}(X{-}X) \times E_{св}(Y{-}Y)}$

Ниже приведены экспериментальные значения энергий связи для некоторых молекул в газовой фазе:

Молекула	H_2	Na_2	I_2	NaH	HI
$E_{св}$, кДж моль$^{-1}$	433	77	151	219	299

2. Определите диапазон значений $E_{св}$(X–X) (в кДж моль$^{-1}$), для которого разница между значениями $E_{ков}$(X–H), рассчитанными двумя способами, будет меньше 20 кДж моль$^{-1}$.
3. Какой из двух способов расчёта $E_{ков}$ даёт неразумную оценку для одной из молекул в приведённой выше таблице? Ответ подтвердите расчетом.

Сравним теоретически молекулу HI, в которой связь была бы чисто ковалентной, с реальной молекулой.

4. Рассчитайте изменение энтальпии в процессе превращения реальной молекулы HI в теоретическую «чисто ковалентную», используя **оба** подхода для расчёта $E_{ков}$.

Энергию $E_{ион}$ можно оценить из энергии электростатического притяжения двух точечных зарядов q_1 и q_2:

$$E_{ион} = k \times \frac{|q_1 q_2|}{r},$$

где $k = 8.988 \times 10^9$ Н м^2 Кл$^{-2}$, r - расстояние между зарядами.

Для образования ионной структуры необходимо ионизировать атомы, что требует значительных затрат энергии. При этом теоретически можно ожидать различные варианты разделения зарядов, например для иодоводорода: H^+I^- и H^-I^+. Для оценки их относительной стабильности можно использовать значения энергии ионизации (I, ΔH реакции $X \longrightarrow X^+ + e^-$) и сродства к электрону (A_e, ΔH реакции $X + e^- \longrightarrow X^-$) атомов:

Атом	H	I
I, кДж моль$^{-1}$	1312	1008
A_e, кДж моль$^{-1}$	-73	-295

5. Рассчитайте энтальпию перехода одной ионной формы в другую ($H^+I^- \longrightarrow H^-I^+$). Считайте длину связи одинаковой для обеих форм.

Предположим, что реальная молекула HI превращается молекулу H^+I^-, в которой связь – исключительно ионная.

6. Рассчитайте изменение энтальпии в этом процессе, если равновесная длина связи в HI равна 161 пм, а величина элементарного заряда $e = 1.602 \times 10^{-19}$ Кл.

Истинную энергию связи $E_{св}$ можно оценить по формуле:

$$E_{св} = \alpha E_{ион} + (1 - \alpha) E_{ков}$$

где α – степень ионности связи (изменяется от 0 до 1). Для оценки α можно использовать концепцию парциального заряда и считать его по модулю равным α. Например, у иодоводорода в газовой фазе они составляют $H^{0.08+}I^{0.08-}$. Их можно рассчитать из дипольного момента (μ) молекулы:

$$\mu = q \times l,$$

где q – заряд в Кл, l – длина связи в м.

Дипольный момент измеряется в Дебаях (Д) (Д = 3.34×10^{-30} Кл м). В газообразном NaCl эта величина составляет 8.97 Д.

7. Рассчитайте парциальные заряды на каждом из атомов в молекуле NaCl, если длина связи Na–Cl равна 2.36 Å.

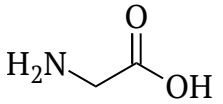
8. С помощью упомянутой формулы рассчитайте $E_{св}$ в молекуле HI. Для расчёта используйте $E_{ков}$, вычисленную на основе среднего арифметического.

Задача №2. Заряженная аналитика

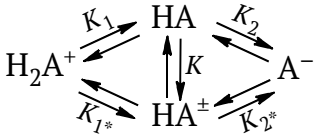
2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего	Вес(%)
1	2	1	5	3	2	6	20	8

Нейтральные формы аминокислот могут быть как незаряженными (HA), так и цвиттер-ионными ($HA^{\pm}$). Соотношение между ними зависит от природы растворителя и самой аминокислоты.

1. Изобразите структурную формулу нейтральной формы глицина (см. рис.) в виде цвиттер-иона.



В растворе аминокислоты, не содержащей активных в кислотно-основных равновесиях заместителей, устанавливаются следующие равновесия:



Константа K соответствует реакции $HA \rightleftarrows HA^{\pm}$. Остальные константы записываются для процессов диссоциации с образованием H^+.

2. Сравните величины K (>, <, =) для:

   (a) аминокислоты в воде и этаноле (C_2H_5OH);

   (b) аминокислоты в газовой фазе и в воде.

3. Выведите два разных выражения для константы K через K_1, K_{1*} и K_2, K_{2*}.

При определении экспериментальных константа кислотности K_{a1} и K_{a2} концентрация нейтральной формы учитывается в них как сумма [HA] и [$HA^{\pm}$]. Поэтому напрямую измерить константу K невозможно. Для этого нужно отдельно определить пары констант K_1 и K_{1*} либо K_2 и K_{2*}.

С этой целью можно воспользоваться приближением о том, что константы равновесия с участием одних и тех же функциональных групп, например $–NH_2$ и –COOH, можно считать равными для молекул со схожей структурой.

4. Получите выражения, связывающие экспериментальные константы кислотности K_{a1}, K_{a2} с константами равновесия отдельных стадий диссоциации, представленных на схеме выше. Как можно упростить эти выражения для водного раствора, в котором K >> 1?

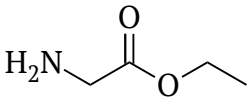
5. С какими двумя органическими молекулами, содержащими не более 8 атомов, можно сравнить константы, соответствующие незаряженной форме (K_1, K_2)?

Примерную оценку K можно получить, если представить процесс превращения незаряженной формы в цвиттер-ионную как последовательную диссоциацию карбоксильной группы и протонирование аминогруппы. При этом для оценки констант равновесия этих стадий можно использовать табличные значения констант кислотности самой аминокислоты.

6. Пользуясь этим приближением, оцените значение K в водном растворе фенилаланина (pK_{a1} = 2.20, pK_{a2} = 9.09).

Из-за наличия электростатического взаимодействия в цвиттер-ионной форме различие между константами для одних и тех же функциональных групп велико, поэтому такой подход далёк от истины. Для более точного вычисления можно «запретить» молекуле находиться в одной из форм путём её модификации.

В одном из таких экспериментов приготовили 50 мл 0.1 М раствора этилового эфира глицина (см. рис.), к которому добавили 50 мл 0.1 М раствора HCl. pH получившегося раствора оказался равен 4.54.



7. Какой из величин K_1, K_{1*}, K_2, K_{2*}, K приблизительно равна константа кислотности, получаемая в ходе эксперимента? Используя её значение, найдите величины тех констант, которые можно определить, исходя из неё и известных констант для глицина (pK_{a1} = 2.34, pK_{a2} = 9.87).

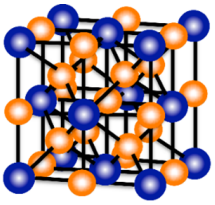
Задача №3. Кристаллические решетки

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего	Вес
6	3	17	2	4	6	3	4	45	9

В гранецентрированной кубической (ГЦК) структуре существуют октаэдрические и тетраэдрические пустоты. Характер их заполнения атомами определяет тип кристаллической решётки.

1. Укажите, какие пустоты и в какой степени они заполняются в структурах типа сфалерита (ZnS), галита (NaCl) и флюорита (CaF_2)?

Один из возможных вариантов заполнения пустот (см рис.), соответствует структурному типу (в зависимости от расположения катионов и анионов) интерметаллида **X** или галогенида **Y**.



Соединение **X** неустойчиво: самовоспламеняется на воздухе с образованием смеси оксидов **A** и **B**, бурно разлагается в воде, а при сплавлении с **Y** образует галогенид **C** и металл **K**. Причём по этой реакции из 420 мг **X** образуется 764 мг **K**.

Характеристики некоторых соединений приведены в таблице:

Соединение	**X**	**A**	**C**
Структурный тип	**X**	Анти-CaF_2	NaCl
ρ, г см$^{-3}$	5.10	2.01	2.64
a, Å	?	4.62	4.03
r(аниона), Å	?	1.42	1.33

Известно, что вещества **X**, **A** и **C** содержат металл **L**, а **X** и **B** – металл **K**.

2. Определите соотношение элементов в соединении **X**. Какова доля заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот в его структуре?

3. Установите формулы неизвестных соединений и запишите уравнения трёх упомянутых реакций.

В соединении **X** существует два типа связей **K–L**, и ионный радиус **K** можно рассчитать двумя способами.

4. Определите координационное число **K** в структуре **X**.
5. Исходя из данных о соединениях **A** и **C**, рассчитайте ионный радиус **L** в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении.
6. Рассчитайте ионный радиус **K** в соединении **X** двумя способами. Считайте, что во всех соединениях радиусы анионов и катионов одинаковы для данного типа координации.

Приближение о равенстве радиусов в различных соединениях не даёт адекватный результат, поскольку он не соответствует важнейшему условию стабильности ионной структуры – отсутствие непосредственных контактов между одноимённо заряженными ионами.

7. Рассчитайте максимальное значение радиуса **K** в структуре **X**, соответствующее условию стабильности.

Тому же способу заполнения пустот, что и в **X**, соответствуют и некоторые трёхэлементные соединения, например, интерметаллид **Z**. Параметры его элементарной ячейки: $\rho = 6.59$ г см$^{-3}$, $a = 5.95$ Å. Массовые доли металлов: 60.81%, 26.28%, 12.91%. Известно, что каждый элемент занимает только один тип позиций в структуре.

8. Определите состав соединения **Z**.

Задача №4. Пожелтевшая угадайка

4.1	4.2	4.3	4.4	Всего	Вес(%)
16	16	2	2	36	8

При восстановлении цинком в соляной кислоте раствора соли **G**, окрашивающей пламя в желтый цвет, выделяется газ **A** ***(реакция 1)***. Для получения 1.00 л **A** (при 25°C и 1 атм) согласно стехиометрии реакции требуется 17.33 г гидрата соли **G**, содержащего 12 молекул воды в формульной единице. Из-за частичного разложения газ **A** выделяется с примесью газа $\mathbf{A_1}$, плотность которого выше плотности **A** чуть меньше, чем в 2 раза (при одних и тех же условиях).

При пропускании газа **A** через раствор нитрата серебра образуется чёрный осадок **B** ***(реакция 2)***. К полученному раствору прилили гидроксид натрия, чтобы довести pH до слабощелочного и разделили его на три части.

К первой части прилили раствор нитрата серебра – выпал жёлтый осадок **C** ***(реакция 3)***.

Ко второй части раствора прилили соляную кислоту и раствор тиосульфата натрия – выпал жёлтый осадок **D** ***(реакция 4)***. Сплавлением **D** с карбонатом натрия, серой и углём можно получить растворимую в воде жёлтую соль **E** ***(реакция 5)***. При добавлении к её раствору концентрированной соляной кислоты можно получить осадок **F** ***(реакция 6)***, который разлагается при нагревании ***(реакция 7)***.

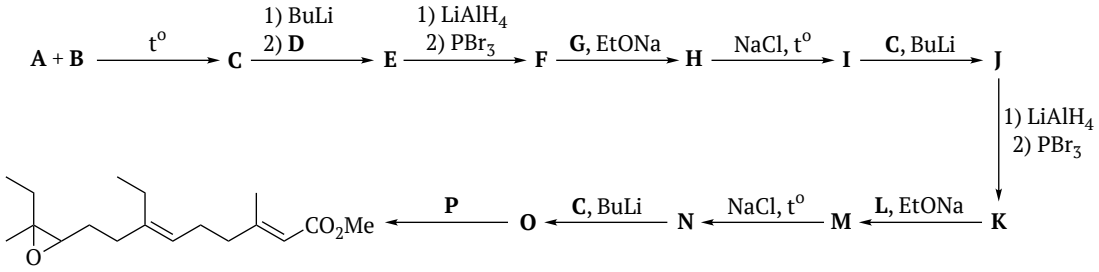
При электролизе последней части раствора в щелочной среде образуется соль **G** ***(реакция 8)***.

1. Определите формулы **A**, $\mathbf{A_1}$, **B** – **G**.
2. Запишите уравнения ***реакций 1 – 8***.
3. Какую форму имеют молекулы газа **A**?
4. Изобразите структуру молекулы $\mathbf{A_1}$ с учетом геометрии (можете объяснить геометрию словами).

Задача №5. Ювенильный Гормон

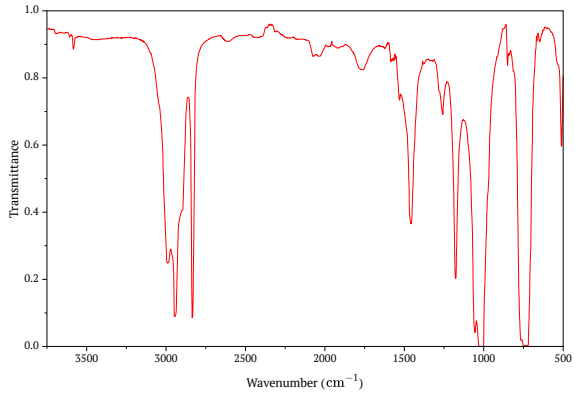
Всего	Вес(%)
32	9

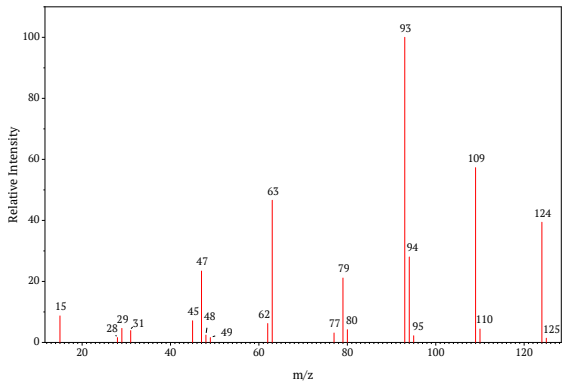
Ювенильный гормон – гормон насекомых, регулирующий их рост и развитие – представляет собой природный сесквитерпеновый изопреноид с относительно простой, но в то же время интересной структурой. Первый полный синтез ювенильного гормона был осуществлен Дэммом, Тростом и Рёллером в университете штата Висконсин (США). Ниже представлена схема полноги синтеза:



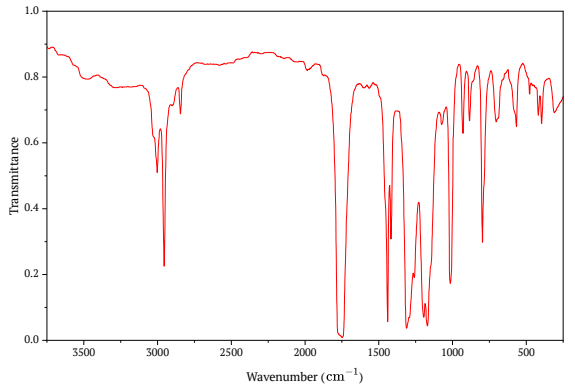
1. Расшифруйте схему синтеза, изобразив структурные формулы веществ **A** – **P**. Для некоторых веществ известны следующие ИК-спектроскопические и масс-спектрометрические данные:

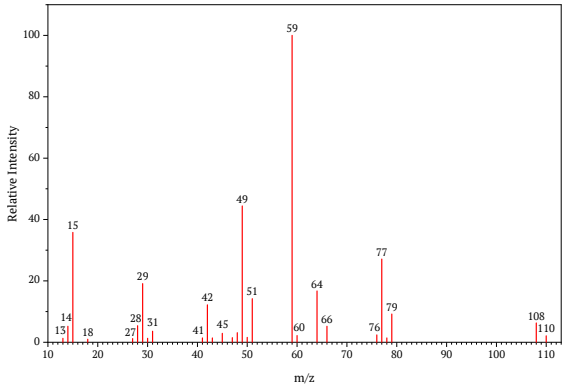
ИК и EI-MS спектры вещества **A**:



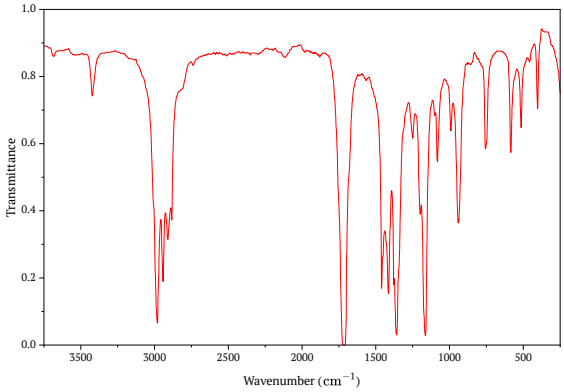


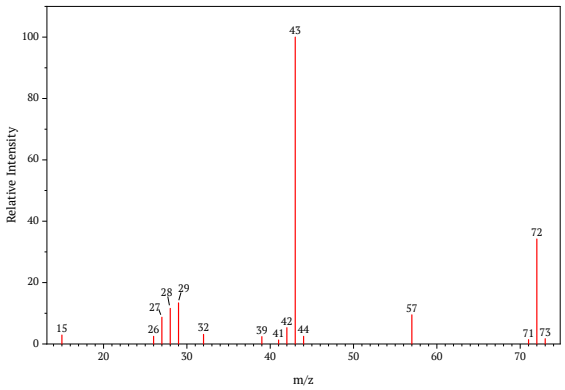
ИК и EI-MS спектры вещества **B**:



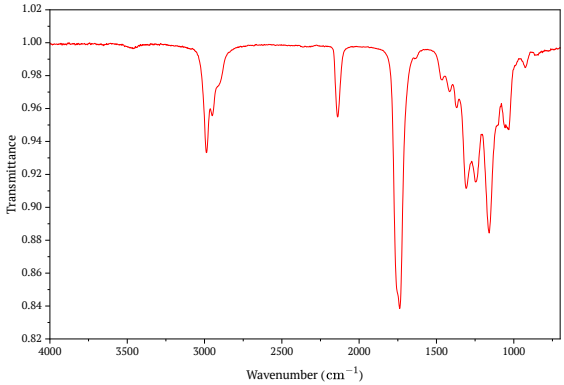


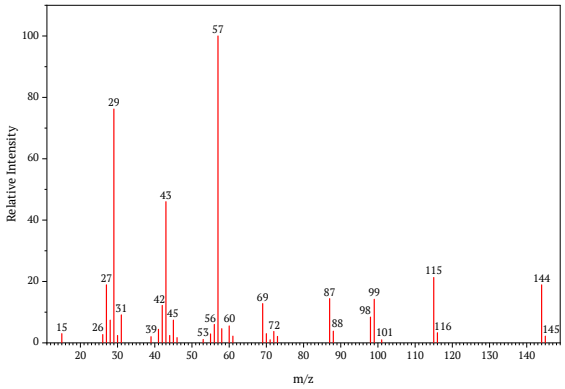
ИК и EI-MS спектры вещества **D**:



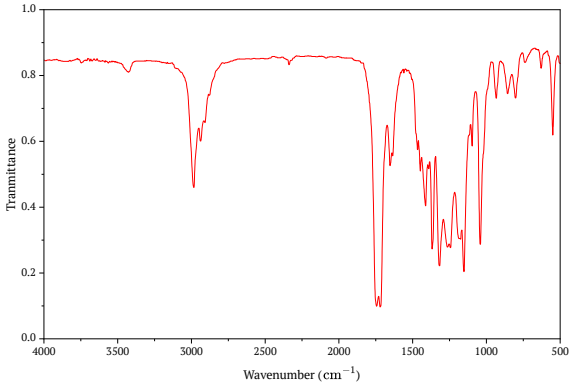


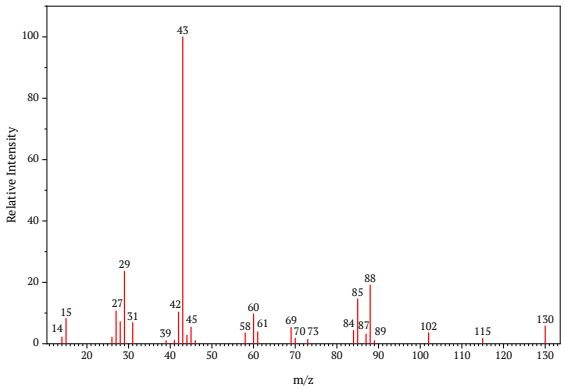
ИК и EI-MS спектры вещества **G**:



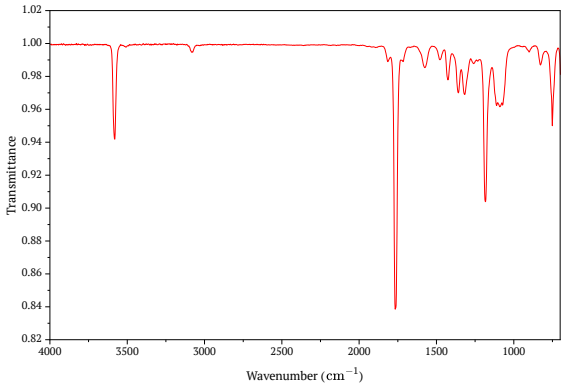


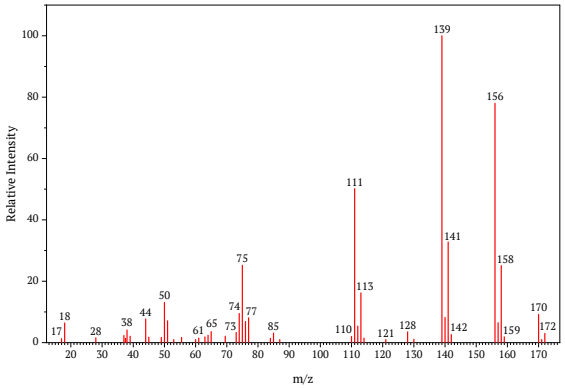
ИК и EI-MS спектры вещества **L**:





ИК и EI-MS спектры вещества **P**:





Задача №6. Когда-то давно...

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего	Вес
4	4	2	9	9	2	3	12	45	9

Внимание: в данной задаче потребуется использование линейки, так как часть вопросов связана с анализом диаграмм. Если линейки под рукой нет — допускается аккуратная работа «на глаз».

Железо с древнейших времен играло огромную роль в жизни человека. Из него изготавливали оружие, инструменты и элементы доспехов. Однако далеко не каждый кузнец мог создавать по-настоящему прочные клинки: одни мечи гнулись как ложка, другие ломались быстрее, чем заканчивался поединок.

В старинных хрониках упоминается мастер-кузнец и алхимик Абильмансур. В отличие от большинства кузнецов, он не ограничивался ударами молота и решил разобраться почему железо иногда ведёт себя так странно.

Не зная современной металлургии, Абильмансур проводил бесконечные эксперименты: нагревал железо, охлаждал его в воде, в масле, в песке, иногда просто забывал его в печи на ночь (что, как ни странно, тоже давало интересные результаты).

Со временем он заметил, что при нагревании железа в присутствии углерода образуется особое вещество, свойства которого сильно отличаются от свойств чистого железа.

1. Известно, что массовая доля углерода в этом неизвестном соединении составляет 6.69 мас.%, а само соединение состоит только из атомов железа и углерода. Определите формулу неизвестного соединения и приведите его тривиальное название.

Однажды Абильмансур наткнулся на фрагмент древнего манускрипта другого учёного (имя которого, к сожалению, не сохранилось). В манускрипте была изображена странная диаграмма, описывающая поведение сплава железа и углерода. Диаграмма приведена ниже:

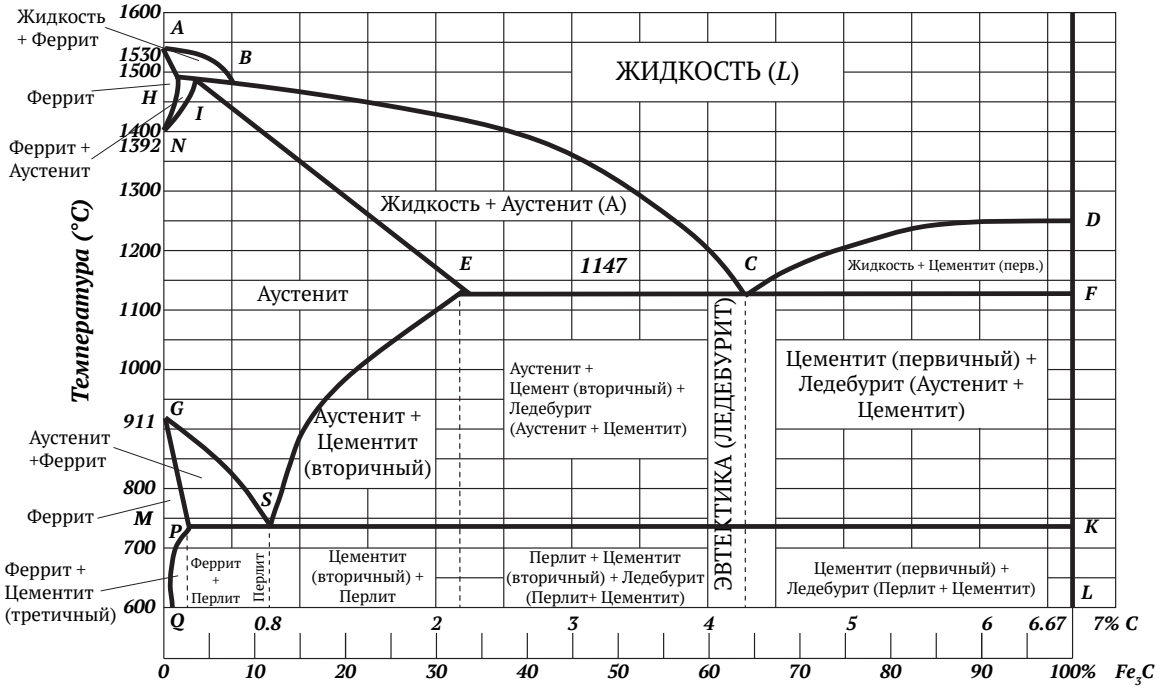


Рис. 1: Фазовая диаграмма сплавов железа и углерода

Изучая эту диаграмму, Абильмансур заметил, что при определенном составе температура плавления сплава минимальна, что значительно облегчает получение жидкого металла в условиях кузницы.

2. Используя фазовую диаграмму (Рис. 1), определите массовую долю углерода в сплаве с минимальной температурой плавления и температуру, при которой этот сплав начинает плавится.

Получив жидкий сплав, Абильмансур продолжил свои эксперименты и начал изучать, как структура стали меняется при охлаждении. Особый интерес у него вызвал сплав с содержанием 0.76 мас.% C. Нагрев его до 900 °C, Абильмансур получил полностью аустенитную структуру, после чего медленно охладил сплав ниже 727 °C.

3. Какие микроструктуры древний химик наблюдал после полного охлаждения?

4. Определите массовые доли образовавшихся микроструктур. Для оценки состава чистых фаз используйте границы стабильности их смеси (правая граница соответствует одной фазе, левая – другой).

Воодушевившись успехом, Абильмансур решил продолжить эксперименты. На этот раз он приготовил сплав с содержанием 0.40 мас.% C и нагрел его до 750 °C, где, согласно загадочной диаграмме, сплав должен состоять из аустенита и феррита.

5. Определите массовые доли феррита и аустенита при 750 °C.

Как и любой хороший экспериментатор, Абильмансур начал задаваться вопросом о том, что произойдет если охладить сталь не медленно, а быстро. Для проверки этой идеи он нагрел сталь до 900 °C, после чего быстро охладил ее до 600 °C и оставил при этой температуре.

Современные исследования показывают, что конверсия аустенита при таких условиях зависит от времени t (в секундах) и может быть описано уравнением Аврами:

$$X = 1 - e^{-0.002t^2}$$

где X — доля аустенита перешедшего в другую фазу.

6. Определите долю аустенита, НЕ перешедшего в другую фазу, через 10 секунд.

7. Сколько времени потребуется, чтобы 90% аустенита перешло в другую фазу?

Продолжая свои исследования, Абильмансур решил изучить как быстро происходят превращения аустенита в другие микроструктуры. Для этого он провел многочисленные эксперименты и наблюдал за изменениями структуры со временем. Сопоставив результаты своих экспериментов, Абильмансур смог построить диаграмму, показывающую зависимость скорости превращения аустенита от температуры. Полученная им диаграмма представлена ниже:

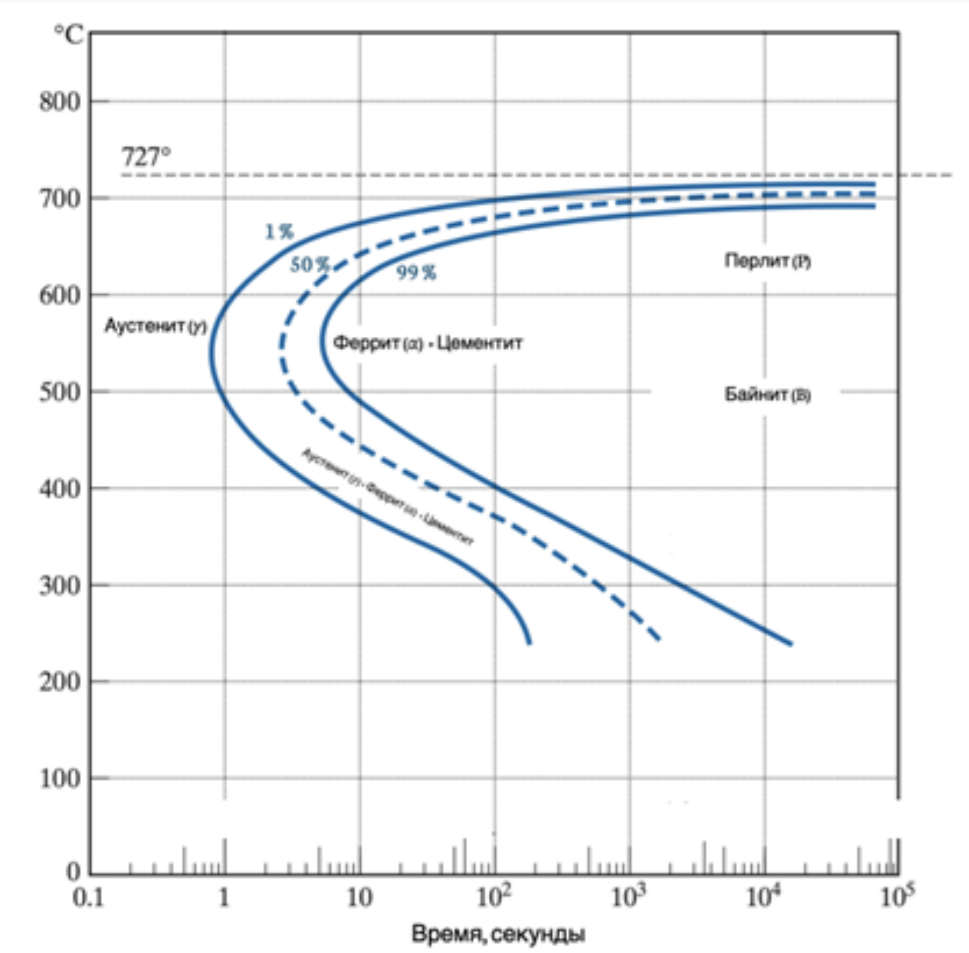


Рис. 2: Фазовая диаграмма кинетики переходов сплавов железа и углерода

8. К удивлению Абильмансура, оказалось, что превращение аустенита происходит быстрее всего около 550 °C, тогда как при более высоких и более низких температурах процесс идет медленнее. Объясните, почему скорость превращения максимальна при данной температуре.

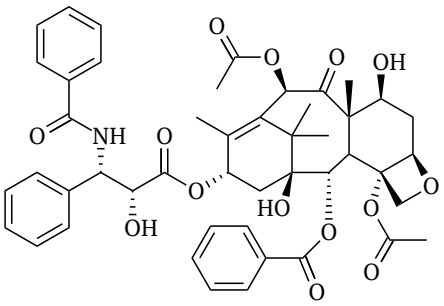
Задача №7. Сильный, но победимый

7.1	7.2	7.3	Всего	Вес(%)
1	2	18	21	9

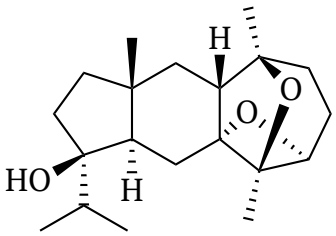
Рак – одно из древнейших заболеваний, известных человечеству. Первый задокументированный случай упоминается около 1600 г. до н.э., однако название «рак» появилось гораздо позже, и закрепилось оно благодаря Гиппократу.

1. Почему злокачественные опухолевые образования получили название «рак»? Объясните свою версию.

Одним из подходов лечения рака является химиотерапия, которая заключается в приеме токсичных препаратов. Химиотерапия находится в постоянном поиске соединений эффективных к опухолевым и не чувствительным к здоровым клеткам, а также способы удешевления извлечения и производства веществ. Порой поиск аналогов приводит к синтетическому прорыву химиков-синтетиков, так, диктиоксетан, имеющий в структуре фрагмент 2,7-диоксабицикло[2,2,1]гептана, схож по строению с применяемым на сегодня препаратом для лечения рака молочной железы, легких, матки и др. паклитакселом (действующее вещество).



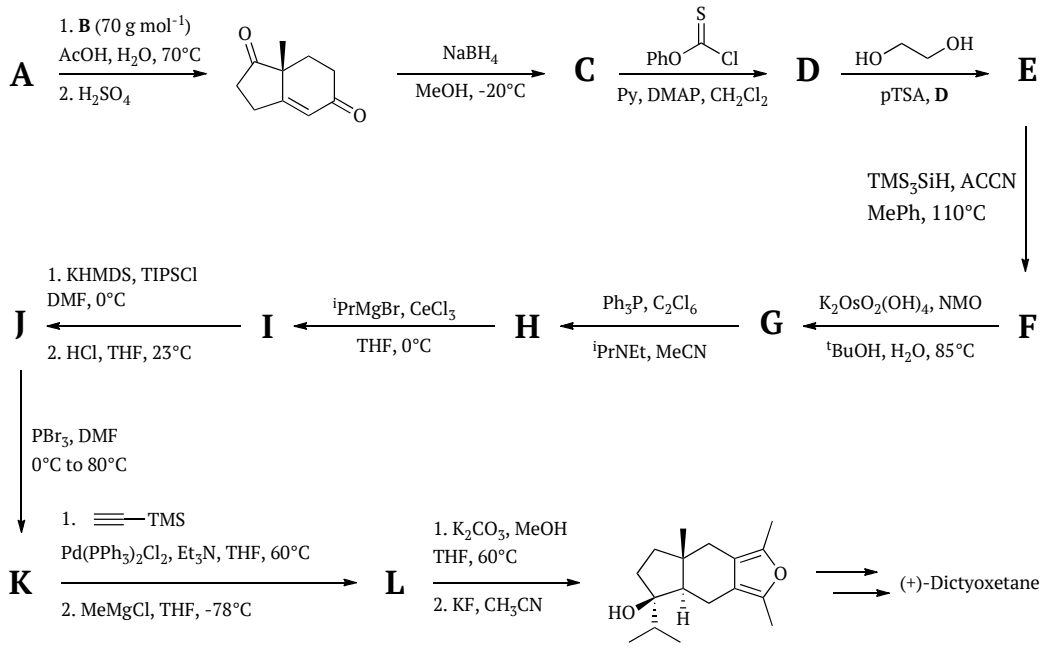
Paclitaxel



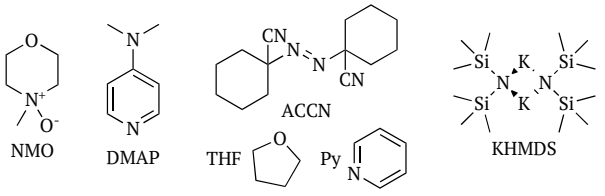
(+)-Dictyoxetane

2. Чем структурно схожи представленные молекулы и почему корректно сравнивать представленные соединения по биологическим свойствам?

Несмотря на первую попытку синтеза в 2016 году лишь в 2022 году группой ученых из Великобритании был предложен асимметрический путь синтеза (+)-диктиоксетана:



Me = CH_3	Ac = $CH_3C(O)$
Et = C_2H_5	DMF = $HC(O)N(CH_3)_2$
iPr = $(CH_3)_2CH$	TMS = $(CH_3)_3Si$
Bu = $(CH_3)_3C$	TIPS = iPr_3S
Ph = C_6H_5	pTSA = p-$CH_3C_6H_4SO_3H$



3. Приведите структурные формулы зашифрованных веществ **A**-**L** с учётом стереохимии, если известно что:

- хиральные центры в молекуле **C** имеют одинаковую абсолютную конфигурацию;
- реакция **J** ⟶ **K** включает две стадии, на одной из которых протекает превращение аналогичному в реакции Вильсмейера-Хаака.

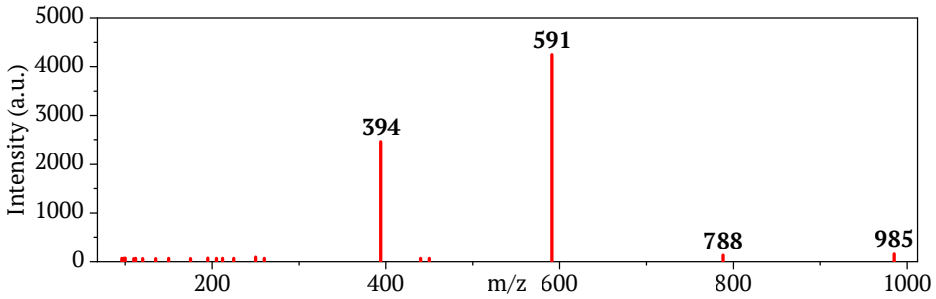
Задача №8. Задача про простое советское средство читать далее...

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Всего	Вес(%)
1.5	3	0.5	0.5	4.5	1.5	11.5	9

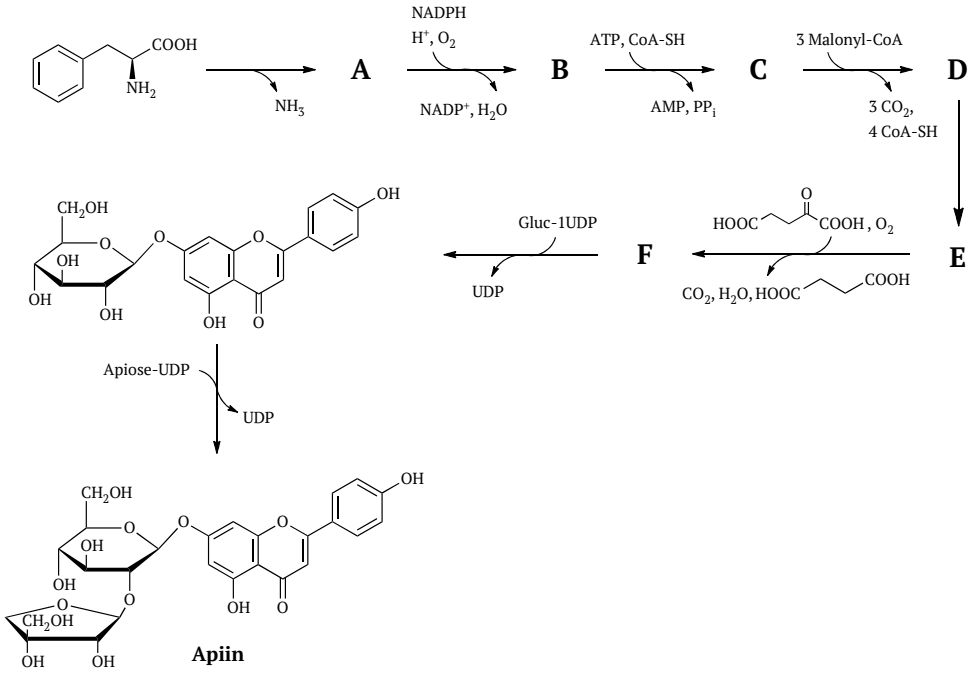
Мал золотник, да дорог.
Русская народная пословица

По данным ВОЗ в 2022 году онкология была выявлена у 20 миллионов человек, и примерно половина из этих пациентов умерла от рака или его последствий. Хуже всего, что проблема с каждым годом будет только усугубляться – так к 2050 году прогнозируется более 35 миллионов новых случаев в год. Поэтому методы лечения онкологических заболеваний представляют собой передовую задачу медицины. Одним из перспективных методов терапии является таргетированная доставка лекарства наночастицами элемента **X**.

1. Перед вами представлены результаты масс-спектрометрометрии некоторых нанокластеров, состоящих из элемента **X**. Определите элемент **X**. Сколько атомов неизвестного элемента содержится в каждом из нанокластеров, сигналы которых отображены на спектрограмме?



Для синтеза наночастиц **X** используют множество методов, среди которых выделяется восстановление комплекса **Y** (ω(**X**) = 0.5797) с помощью биоорганических соединений, выделенных из природного сырья. Одним из перспективных восстановителей служит **Apiin**, который синтезируется в побегах Петрушки кудрявой (*Petroselinum crispum*) по схеме, изображенной ниже. Преимуществом **Apiin** является также то, что он способен стабилизировать получающиеся частицы, образуя комплексы с ионами и поверхностным слоем **X**.

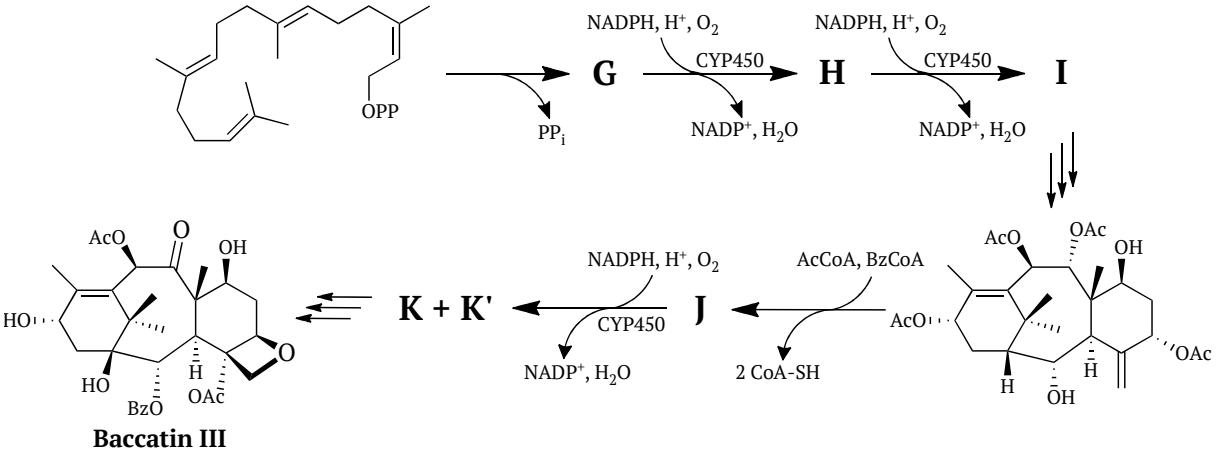


2. Установите структуры **A**–**F**, если известно, что только вещество **D** имеет в своем составе 2 цикла.

3. Какую роль выполняет α-**KG** на стадии **E** ⟶ **F**?

4. Изобразите структуру однозарядного комплекса иона **X** с **Apiin**, указывая геометрию (гликозидный фрагмент обозначьте как **R1**).

Если после курса **CYT-6091** не проявилась положительная динамика, может использоваться дополнительное вещество, разрушающее клетки опухоли. Одним из самых популярных вариантов такого препарата является **Paclitaxel**, один из методов получения которого заключается в полусинтетическом пути — в качестве прекурсора для химического синтеза выступает **Baccatin III**, выделяемый из растений рода Тисовых (*Taxaceae*), который, в свою очередь, синтезируется из геранилгеранил пирофосфата по следующей схеме.



Baccatin III

5. Установите структуры (учитывая стереохимию) соединений **G**-**K**, **K‘**. Дополнительно известно:

   - Замыкание циклов происходит на двух указанных стадиях.
   - На стадии **H** ⟶ **I** реакция идет по вторичному аллильному атому углерода с меньшими стерическими препятствиями.
   - **H**, в отличие от **G**, имеет в спектре NMR ^{1}H высокого разрешения на один синглет меньше.
   - **K‘** является побочным продуктом синтеза **K** и имеет меньший гетероцикл чем **K**.

6. Механизм превращения **J** в **K** и **K‘** проходит по схеме ниже. Определите структуры интермедиатов $\mathbf{K_1}$, $\mathbf{K_2}$, $\mathbf{K‘_1}$, также на них покажите направление изменения электронной плотности. Активную часть фермента и сокращения изображайте как показано на схеме.

