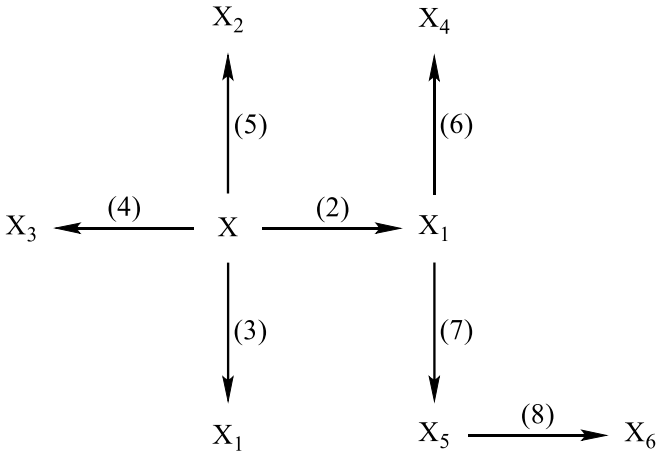
Приступая к выполнению заданий, вы подтверждаете, что профиль и класс в заданиях соответствует сведениям, указанным вами при регистрации.

Время выполнения заданий – 240 минут
Максимальное количество баллов – 100.
Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений

Задача 1

Элемент **M** входящий в состав вещества **X** известен человечеству еще с древних времен, но был выделен в чистом виде всего лишь в первой половине 19 века. Изделия из него использовали вместо медалей и украшений. Впервые в чистом виде был получен в 1825 году Хансом Эрстедом действием амальгамой калия на хлорид элемента **M** (*Реакция 1*), но в промышленности данный метод не устоялся так как он был очень трудоемким и дорогостоящим. На сегодняшний день абсолютно каждый человек сталкивается с элементом **M** в повседневной жизни.



При воздействии на вещество **X** карбонатами (*Реакция 2*) или аммиачным раствором (*Реакция 3*) происходит выделение одинакового основного продукта, но при воздействии щелочного раствора (*Реакция 4*) на **X** видимых признаков реакции не происходит. При воздействии нитратом серебра (*Реакция 5*) образуется осадок, напоминающий белые хлопья. $\mathbf{X_1}$ способен взаимодействовать с соляной кислотой (*Реакция 6*), а так же с избыточным количеством углерода в присутствии кислорода (*Реакция 7*). Данную реакцию проводят в два этапа, сначала $\mathbf{X_1}$ нагревают до 600°C, а далее до 2542°C в ходе которой происходит образование двух газообразных продуктов с мольным соотношением 29:2 и плотностью по воздуху 0,963. *Реакцию 8* широко используют с середины 19 века по сей день, как один из методов получения металлов, а также широко использовался в промышленности и индустриализации.

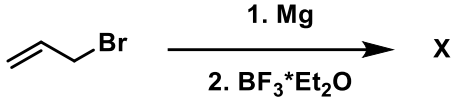
1. Определить элемент M
2. Написать все реакции 1-7.
3. Рассчётно подтвердить элемент **M**.
4. Дать тривиальное название сухой смеси, которая вступает в *Реакцию 8*.

5. Написать самую распространенный вариант *Реакции 8*, объяснить ее особенность и почему она повсеместно применима.

Задача 2. ***Раз Борашек… Два Борашек… Три Борашек…***

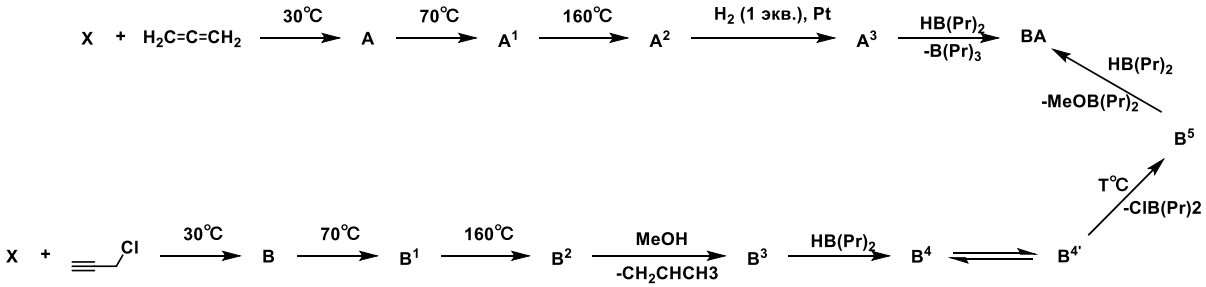
В 1971 году российскими химиками была синтезирована молекула **BA**. Она отличается высокой реакционной способностью, изящным и симметричным строением.

Основным реагентом для получения **BA** служит высокореакционный прекурсор **X**, который самовоспламеняется на воздухе.

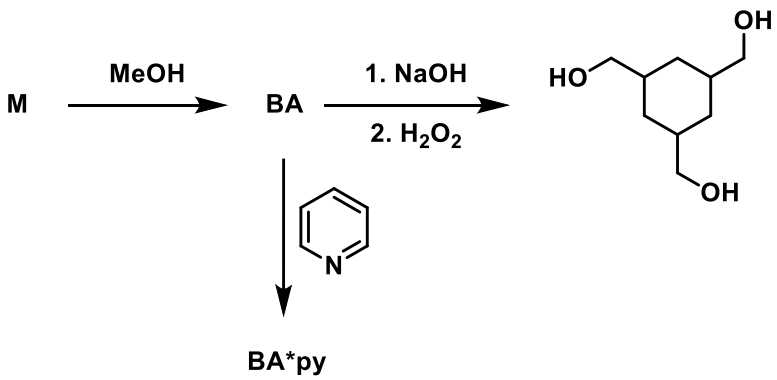


Были предложены два синтетических пути к молекуле **BA** — через пропаргилхлорид или через аллен. Механизм реакции **X** как с алленом, так и с пропаргилхлоридом одинаков и протекает через шестичленное переходное состояние. Известно, что мольное соотношение реагентов и вещества **X** составляет 1:1. Механизмы образования промежуточных продуктов **A1 (B1)** и **A2 (B2)** различаются, однако пути образования **A (B)** и **A1 (B1)** идентичны.

При изучении присоединения дипропилборана к **B3** было обнаружено образование двух продуктов — **B4** и **B4'**. В первые сутки основным продуктом являлось вещество **B4**, однако после выдерживания смеси при комнатной температуре в течение четырёх дней в колбе оставался только один изомер — **B4'**. При эллиминировании **B4'** полученный продукт **B5** очень похож на вещество **A3**.



Было установлено, что продукт **BA** обладает исключительной реакционной способностью и высоким сродством к образованию комплексов. Это подтверждается температурами плавления: для **BA** — 80°C, а для его комплекса с пиридином **BA*Py** — 161 °C. При взаимодействии с метанолом происходит присоединение с разрывом одной из связей в молекуле **BA**.



1. Определить продукт **X** и **BA.**
2. Определить все продукты **A** и **B.**
3. Написать механизм образования продуктов **A** и **B2.**
4. Объяснить высокую реакционную способность продукта **BA,** написать реакцию взаимодействия с пиридином и метанолом, а также геометрию какой частицы может напоминать вещество **BA.**

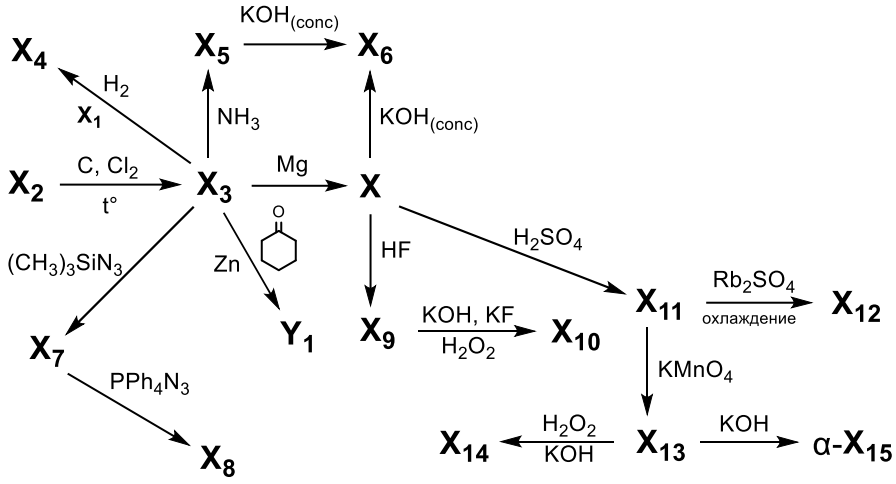
Задача 3. ***По воле Божьей***



«… был отцом семерых дочерей,
Рождённых Плейоной весёлых детей.
Всходили плеяды над Чудо-горой,
Как звёзды, им боги дивились порой.»

Элемент **X** был открыт английским священником Грегором в XVIII веке. В своём приходе он нашёл черный песок, навеску 1 г которого растворил в избытке соляной кислоты, при этом выпал осадок массой 0,54 г. Остаток был отфильтрован и растворён в серной кислоте, в результате выпало 0,035 г кремнезёма. Нейтрализованный сернокислый раствор был упарен до остатка с выходом реакции 91,1%. Полученный оксид $\mathbf{X_1}$ при сплавлении с карбонатом калия выделяет 0,1288 л углекислого газа (н.у.).

1. Определите элемент **X** и его оксид $\mathbf{X_1}$. В состав каких известных памятников входит данный элемент? Укажите не менее трёх сфер применения его соединений.

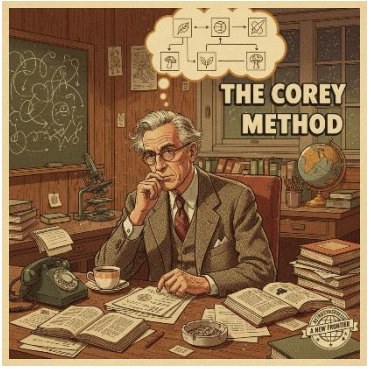


Химические свойства элемента и его соединений представлены на схеме выше. Дополнительно известно, что

- Вещества состава $\mathbf{X_i}$ содержат **X**;
- В соединении $\mathbf{X_2}$ w(**X**) = 31,6%, а также дополнительно известно, что в его состав входит другой металл из того же периода;
- Атомная доля азота в молекуле $\mathbf{X_8}$ равна 16,51, а массовая доля 25,77%;
- КЧ комплексообразователя в $\mathbf{X_{10}}$ соответствует 7, а в $\mathbf{X_{14}}$ — 8.

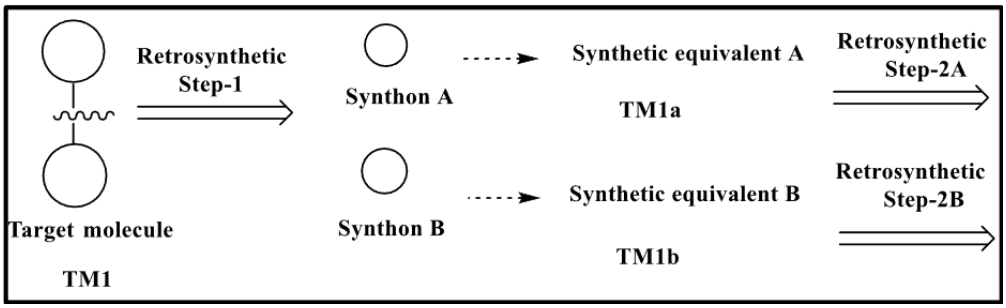
2. Расшифруйте соединения $\mathbf{X_1}$-$\mathbf{X_{15}}$ и $\mathbf{Y_1}$, ответы подтвердите расчётом, где это необходимо. Какой распространённый метод очистки используют для очистки при получении **X**?
3. Приведите уравнения реакций 1-10. Изобразите процесс самопроизвольного перехода α-$\mathbf{X_{15}}$ в β-$\mathbf{X_{15}}$ и укажите его название.

Задача 4. ***Retro и AI***

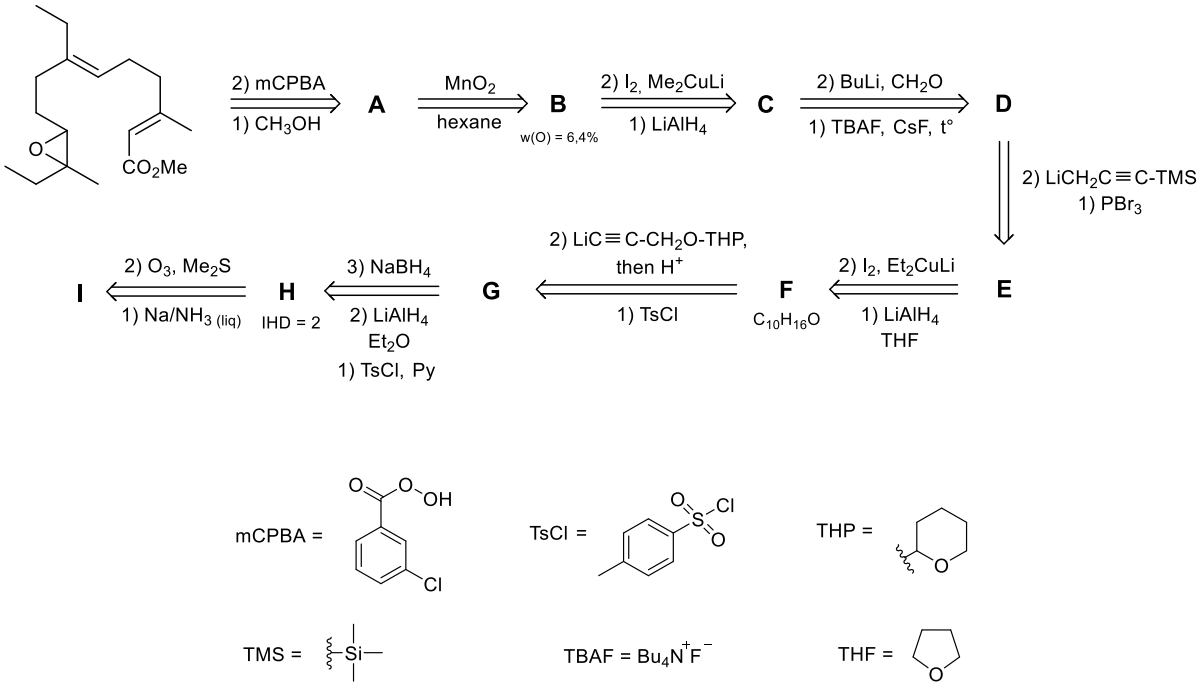


Одним из важнейших инструментов планирования органического синтеза является ретросинтетический анализ. За разработку данного метода американский химик Элиас Кори был удостоен Нобелевской премии по химии в 1990 году.

Концепция ретросинтеза заключается в разбиении исходной структуры на более простые, из которых можно синтезировать продукт путём уже известных химических реакций. Такие преобразования повторяются до тех пор, пока в качестве реагентов не будут получены коммерчески доступные вещества, имеющиеся в органической лаборатории. Полученные итерации фиксируются, и выстраивается цепочка полного синтеза исходной структуры. Используемые реакции и превращения обозначаются ретросинтетическими стрелками (⇒, т.е. «сделано из») и оптимизируются для достижения максимального выхода продукта в минимальное количество стадий для сокращения потерь.



Первый стереоспецифический синтез ювенильного гормона бабочки *Hyalophora cecropia* стал возможен благодаря специально разработанной методологии ретроанализа. Подобные синтезы биологически активных соединений насекомых позволяют провести широкий спектр биоисследований и разработать новые экологически безопасные инсектициды. Ниже приведена схема ретросинтетического анализа описанного гормона:



1. Определите вещества **A-I**, зашифрованные в схеме.



Развитие машинного обучения и искусственного интеллекта в химии привело к их активной интеграции в синтетическое планирование. В результате кооперации программирования и химии были разработаны программы на основе обучаемых моделей и нейросетей, помогающих в квантово-химических расчётах, молекулярном дизайне и докинге, интерпретации спектров и предсказании физических свойств веществ. Подобные софты успешно используются Высшей школой экономики и институтами РАН в научно-исследовательской деятельности.

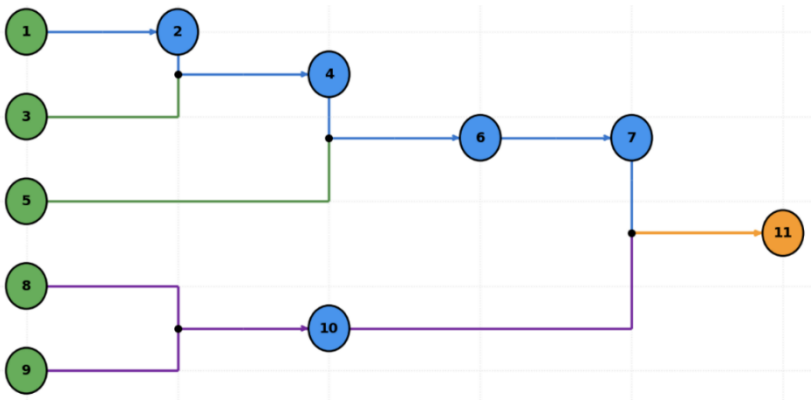
Планирование органического синтеза — сложная задача даже для многих нейросетей, которыми так любят пользоваться школьники. Однако искусственная модель не обладает творческим мышлением и химической интуицией, плохо строит причинно-следственные связи для прогнозирования процессов и является языковой моделью, а не графической.

«Я — не решатель, а умный ассистент.» (с) Всемилюбимая нейросеть.

Для создания первой программы для ретросинтеза LHASA группе Элиаса Кори пришлось решить целый спектр проблем. LHASA была революционной для своего времени, однако её базы данных были скудными и содержали ошибки, из-за чего на смену пришли более совершенные алгоритмы. Одним из таких является AiZynthFinder — программа с открытым исходным кодом, основанная на алгоритме поиска по дереву Монте-Карло (MCTS).

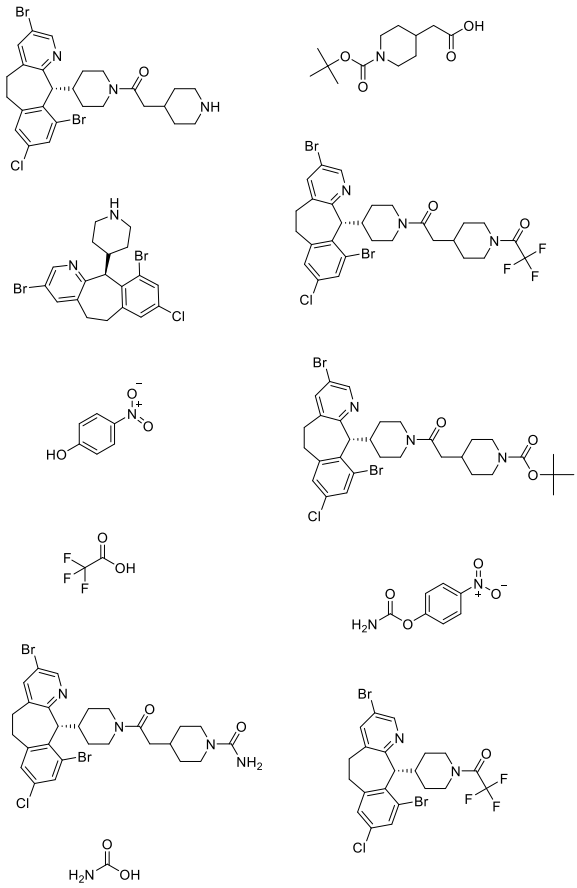
Лекарственный препарат «Зокинви» с действующим веществом лонафарниб является одним из самых дорогих в мире. «Зокинви» используется для лечения прогерии — ускоренного старения клеток с преждевременной смертью. Космическая стоимость препарата объясняется не только редкостью заболевания, но и сложностью синтеза лонафарниба, который был получен лишь недавно.

Программе AiZynthFinder было предложено провести ретросинтетический анализ таргетируемой молекулы (лонафарниба), однако при установке был повреждён модуль сопоставления формулы вывода и узлов графовой модели (дерева). В результате была сформирована следующая графовая сеть, а все молекулы, включая исходные, перемешались в хаотичном порядке:



2. Соотнесите номера узлов графовой сети с органическими структурами, которые должны располагаться на их месте.

Список структур:



Подсказка: трифторметильная группа -CF_3 есть в составе двух реагентов.

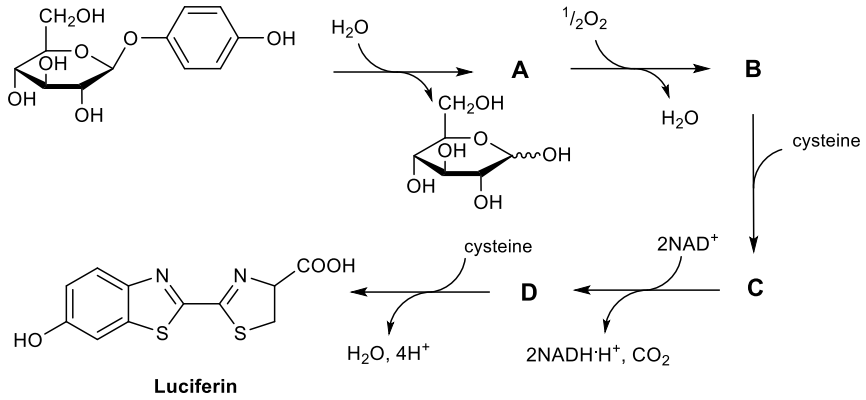
Задача 5. ***Светлячок***



Светляки — удивительные создания, особенностью которых является наличие лантернов — специальных органов свечения, расположенных на брюшке. Биолюминесценция (свечение) играет важную роль не только в коммуникации насекомых, но и является апосематическим предупреждающим сигналом для хищников «Не ешь меня: я ядовит». На вкус светлячки действительно неприятны из-за содержания в них буфаноелидов аналогичных яду некоторых жаб.

В лантернах насекомого, также называемых фотофорами, при свечении происходит ферментативная реакция окисления люциферина (класс органических светоизлучающих веществ) кислородом при участии люциферазы (фермент). Люцифераза светлячков используется в криминалистике, а сам фермент применяется в медицине — в частности, для определения наличия АТФ или магния.

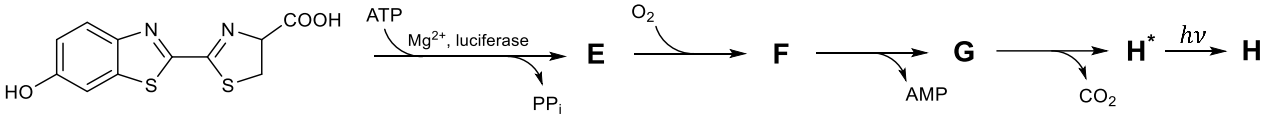
Биолюминесценция является предметом активного изучения. Хотя выделить общие признаки в строении различных люциферинов не представляется возможным, многие из них синтезируются из биогенных аминокислот. Был предложен следующий биосинтез люциферина:



Известно, что первая и вторая стадия катализируются ферментами гидролаза и оксидаза соответственно, на третьей стадии происходит нуклеофильная атака, а вещество **D** содержит 2 цикла. Последняя стадия плохо изучена и, по-видимому, протекает через разрыв связи аминогруппы с остальной молекулой цистеина.

1. Приведите структуры соединений **A-D** и цистеина.
2. Зная структуру люциферина, укажите число стереоцентров в нём и нарисуйте все R/S изомеры, подписав их.

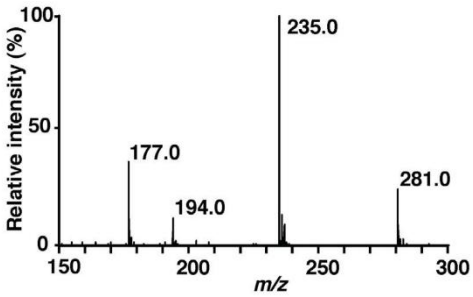
Свет возникает в ходе окисления люциферина, которое можно представить в несколько стадий. При участии Mg^{2+} и фермента люциферазы происходит взаимодействие с АТФ, которая распадается на неорганический фосфат. Далее при участии оксидазы образуется пероксид на месте хирального центра, который замыкается в диокситанон с отщеплением АМФ. Полученный оксилюциферин релаксирует в стационарное состояние, испуская фотон света.

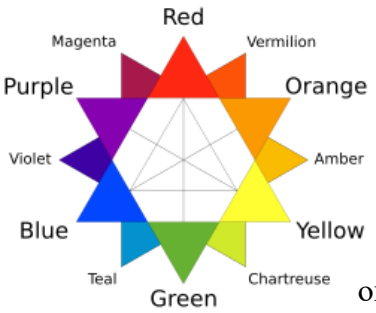


3. Изобразите строение веществ **E-H**.

Важным методом анализа полученного продукта служит масс-спектрометрия, имеющая множество разновидностей. Искусственно полученный люциферин светлячка очистили и сняли масс-спектр с помощью метода LC-ESI-TOF-MS. В результате ускорения движения ионов с одинаковым зарядом в электрическом поле происходит фрагментация исходной молекулы с образованием ионных обломков с известным соотношением *m/z*.

4. Исходя из данных масс-спектра, определите какие фрагменты люциферина могут соответствовать полученным сигналам. Что представляет собой частица с сигналом *m/z* равным 281? Какие ещё сигналы могут присутствовать в данном спектре в области низкомолекулярных значений?





Светлячки излучают «холодный свет» в видимом человеку спектре (λ = 400-700 нм). Насекомое вида *Phausis reticulata* испускает свет с длиной волны λ = 560 нм.

5. Рассчитайте количество энергии, выделяющейся в ходе реакции биолюминесценции. Используя цветовое колесо, определите, каким цветом светят лантерны *Phausis reticulata*.

6. Реакция окисления люциферина сопровождается выделением 300 кДж/моль теплоты. В реакции биолюменисценции было израсходовано n = 2,0 × 10^{-7} моль люциферина, измеренный полный световой выход составил $N_{фот.}$= 1,1 × 10^{17} фотонов. Рассчитайте квантовый выход и коэффициент полезного действия процесса свечения светляка.

Дополнительная информация:

- $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
- Постоянная Планка: $h = 6{,}626 \times 10^{-34}$ *Дж*с,* скорость света $c = 3 \times 10^{8}$ *м/с*
- Квантовый выход: $\Phi = \frac{N_{\text{фотонов}}}{N_{\text{молекул}}}$
- КПД: $\mu = \frac{E_{\text{света}}}{Q_{\text{реакции}}}$

Задача 6

Углеводород **I** состава C_6H_6 является важным полупродуктом в органическом синтезе. Самые известные примеры – синтез на его основе металлоценов и металлоорганических катализаторов полимеризации непредельных соединений.

I синтезируют в одну стадию, действуя на **II** (C_5H_4O)) реактивом **III**. Реакции подобного типа были открыты Г.Виттигом в 1954 году, а реактив **III** был назван его именем. К открытию реакции Виттига был причастен стажер его лаборатории, будущий академик О.М.Нефедов, создатель в 1990 г. системы непрерывного химического образования Российской академии наук.

Реактив **III**, являясь сильным основанием, реагирует с HBr и CH_3Br, образуя соли **IV** и **V**, соответственно. Элементный анализ **III**, **IV** и **V** дает следующие результаты:

	P (фосфор)	**X**	**Y**
III	34,44%	53,33%	12,22%
IV	18,13%	28,07%	7,02%
V	16,76%	32,43%	7,57%

1. Определите **X**, **Y**, а также простейшие формулы **III**, **IV**, **V**.
2. Приведите структурные формулы **I–V**, если известно, что в протонном спектре ЯМР соединения **II** имеется 2 пика.
3. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
4. Предложите механизм образования **I** из **II** и изобразите структуры всех соединений в нем.
5. Как регенерировать **III** из **IV**?

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1,008																		2 He 4,0026
2	3 Li 6,941	4 Be 9,0122												5 B 10,811	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180
3	11 Na 22,990	12 Mg 24,305												13 Al 26,982	14 Si 28,086	15 P 30,974	16 S 32,066	17 Cl 35,453	18 Ar 39,948
4	19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956		22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,39	31 Ga 69,723	32 Ge 72,61	33 As 74,922	34 Se 78,96	35 Br 79,904	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906		40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,94	43 Tc 98,906	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,75	52 Te 127,60	53 I 126,91	54 Xe 131,29
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	*	72 Hf 178,49	73 Ta 180,9	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,20	83 Bi 208,98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	**	104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]

*	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97
* *	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ РЯД НАПРЯЖЕНИЙ МЕТАЛЛОВ

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Pb, *(H)*, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

РАСТВОРИМОСТЬ СОЛЕЙ, КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ

анион / катион	OH^-	NO_3^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-	S^{2-}	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}	CO_3^{2-}	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	CH_3COO^-	$C_2O_4^{2-}$
H^+		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
NH_4^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	–	Р	Р
Li^+	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Р	Р	М	Р	М	Р	Р
Na^+, K^+	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р
Ag^+	–	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	М	Н	–	Н	Р	Н
Mg^{2+}	Н	Р	Н	Р	Р	Р	–	М	Р	М	М	Н	Р	М
Ca^{2+}	М	Р	Н	Р	Р	Р	–	Н	М	Н	Н	Н	Р	Н
Ba^{2+}	Р	Р	М	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н
Mn^{2+}	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	Н	Н	Р	М
Fe^{2+}	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	–	Н	Р	М
Co^{2+}	Н	Р	Р	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	–	Н	Р	Н
Cu^{2+}	Н	Р	Р	Р	Р	–	Н	–	Р	–	–	Н	Р	Н
Zn^{2+}	Н	Р	Н	Р	Р	Р	Н	Н	Р	Н	–	Н	Р	Н
Pb^{2+}	Н	Р	М	М	М	М	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Р	Н
Hg^{2+}	–	Р	–	Р	М	Н	Н	–	Р	–	–	–	Р	Н
Fe^{3+}	Н	Р	Р	Р	Р	–	–	–	Р	–	–	Н	Р	–
Al^{3+}	Н	Р	Р	Р	Р	Р	–	–	Р	–	–	Н	Р	Н
Cr^{3+}	Н	Р	Р	Р	Р	Р	–	–	Р	–	–	Н	Р	–

Р: растворимо, **М:** малорастворимо (< 0,1 М), **Н:** нерастворимо (< 10^{-3} М), **–:** не образуется в водном растворе либо данные отсутствуют