

**Задачи регионального тура олимпиады по химии 2014/2015 г.  
11 и 12 классы**

1. Бутановая (масляная кислота) - соединение с неприятным запахом, с горьким вкусом и оставляющее сладкое послевкусие, содержится в молоке (особенно козьем и овечьем), масле и сыре. Это вещество придает рвотной массе характерный неприятный запах.

**a)** В природе масляная кислота синтезируется из глюкозы ( $C_6H_{12}O_6$ ). Напишите уравнение реакции получения масляной кислоты из глюкозы, зная, что в данном процессе это единственное исходное вещество и что в реакции выделяются также и два газа.

**b)** Имеются данные, что в козьем сыре содержание масляной кислоты равно примерно 1,10 мг на один грамм сыра. Рассчитайте, сколько молекул глюкозы в этом случае необходимо для биосинтеза масляной кислоты, содержащейся в 100 г сыра.

**c)** Метилловый эфир масляной кислоты, в отличие от самой кислоты, имеет приятный яблочный запах. Предложите два соединения, относящихся к разным классам соединений, при взаимодействии которых с бутановой кислотой образуется соответствующий сложный метилловый эфир.

**d)** Предложите еще два способа, как можно нейтрализовать этот неприятный запах, не проводя реакции эстерификации бутановой кислоты.

**e)** Температура кипения бутановой кислоты равна 164 °С. Несмотря на то, что молекулярная масса метилбутаната выше, он кипит уже при 102 °С. Объясните, чем обусловлена такая разница в их температурах кипения. **(10)**

2. Аминокислоты являются составными частями белков, причем их порядок расположения в белках непосредственно определяется молекулой ДНК, являющейся носителем генетической программы. Большинство представленных в живых организмах аминокислот являются  $\alpha$ -аминокислотами. Простейший из них - глицин, в котором боковой группой является водород. Общий заряд аминокислот и образованных из них белков в различных частях организма зависит от заряда разных функциональных групп в соединении. Например, большинство карбоксильных групп, связанных с  $\alpha$ -углеродом в  $\alpha$ -аминокислотах, депротонированы ( $-COOH \rightarrow -COO^-$ ) при  $pH > 3$  и большинство аминогрупп, связанных с  $\alpha$ -углеродом депротонированы

( $-NH_3^+ \rightarrow -NH_2$ ) при  $pH > 11$ . Заряд боковых групп  $\alpha$ -аминокислот зависит от конкретной боковой группы. Боковая группа глутаминовой кислоты ( $-CH_2CH_2COOH$ ) депротонируется при  $pH > 4$ . Организму человека характерно значение  $pH$  в интервале 6-7,5, однако в желудке значение  $pH$  составляет 1,5-3,5.

**a)** Напишите реакцию образования дипептида из глицина и глутаминовой кислоты, используя структурные формулы (упрощенные, графические или полные). В данной реакции в образовании пептидной связи не принимает участия карбоксильная группа боковой группы глутаминовой кислоты.

**b)** Определите общие заряды глицина и образованного в вопросе **a)** соединения, если  $pH=1,5$ ; 3,5 и 7,3. Учитывайте, что участвующие в пептидной связи атомы азота не протонируются. **(9)**

3. В последнее десятилетие разработаны разные прототипы накопителей энергии. Одни из наиболее перспективных – жидкометаллические аккумуляторы, которые состоят из двух жидких металлов с разной плотностью, разделенных слоем электролита (рис. 1). Чем отрицательнее стандартный потенциал ( $E^0$ ) атома или иона, тем более сильным восстановителем он является. Изготовили аккумулятор, в котором объемы жидких металлов **A** и **B** равны. Количество молей более легкого элемента было в 1,21 раза больше, чем более тяжелого. Кроме того известно, что разность молярных масс этих двух металлов равна 97,45 г/моль.

**a)** Какие еще расплавленные соли, кроме  $KBr$ , можно использовать в жидкометаллических аккумуляторах (выберите из таблицы 1)?

**b)** Которая металлическая фаза служит в источнике тока анодом, которая – катодом?

**c)** Определите металлы **A** и **B**. Приведите соответствующие расчеты!

Рис. 1

<b>A</b>	• $\rho=1,58 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$
	• $E^0=-2,70 \text{ В}$
<b>KBr</b>	• $\rho=2,13 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$
<b>B</b>	• $\rho=6,53 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$
	• $E^0=+0,10 \text{ В}$

Таблица 1

формула	$\rho \text{ (г}\cdot\text{см}^{-3})$
NaF	1,95
NaCl	1,56
UF <sub>4</sub>	6,59
KI	2,45
KCl	1,53

**(10)**

4. Соль **X** издавна используют как нюхательную соль, а также в качестве пекарского порошка. С точки зрения химического состава соль **X** представляет собой смесь соли **A** (процентный состав по массе: 24,6% N; 8,8% H; 10,5% C; 56,1% O) и соли **B** (процентный состав по массе: 17,7% N; 6,3% H; 15,2% C; 60,8% O). Соль **A** нестабильна уже при комнатной температуре и легко превращается в соль **B**. Соль **B** разлагается при температуре выше 35 °С, образуя три бинарных соединения. Раньше соль **X** получали из рогов благородного оленя. Основным компонентом рогов является коллаген (белок с брутто-формулой  $C_{1015}H_{1544}N_{270}O_{315}S_{12}$ ).

a) Установите расчетами формулы веществ **A** и **B**; приведите названия соответствующих веществ.

b) Приведите уравнение термического разложения вещества **B**.

c) На каких свойствах соли **X** основано ее использование в качестве i) нюхательной соли, ii) пекарского порошка?

d) Допустим, что рога оленя содержат по массе 20% коллагена и что 40% содержащихся в коллагене атомов азота можно химически перевести в соль **X** с таким составом, в котором количества вещества солей **A** и **B** относятся как 1:1. Сколько граммов соли **X** в этом случае можно получить из одного рога весом 1 кг? (12)

5. Пурпурное вещество **A**, которое используют в органической химии в качестве окислителя, содержит переходный металл **X**. Восстанавливаясь в сильноокислой среде, **X** принимает 5 электронов и образуется ион **B**. Юный химик хотел убедиться в свойствах вещества **A** и для этого провел некоторые реакции. Сначала он прибавил в колбу 20 мл 5 М серной кислоты, 150 мл 16% раствора этандиовой кислоты и 12 ммоль вещества **A**. Реакционная смесь некоторое время пузырилась, но желаемого продукта не образовалось. Для следующего опыта ученик взял 40 мл 40 vol% водки ( $\rho(\text{этанол}) = 789,00 \text{ кг/м}^3$ ), прибавил к ней 420 ммоль вещества **A** и 120 мл 5 М серной кислоты. На этот раз реакция удалась и ученик получил кислое соединение **C** с выходом продукта 69%.

a) Напишите брутто-формулы и названия **A**, **X**, **B**, **C**.

b) Напишите полуреакцию восстановления **A** в кислой среде в ионном виде.

c) Напишите полные уравнения реакций, протекавших в обоих опытах, и расставьте коэффициенты.

d) Рассчитайте массу продукта **C**. (11)

6. Дигидроксилирование алкенов – важная реакция органического синтеза. Данную реакцию можно провести как с *cis*- (обе гидроксильные группы присоединяются к двойной связи с одной стороны), так и с *trans*- селективностью (одна гидроксильная группа присоединяется к двойной связи с одной стороны, другая – с другой).

a) Возможна ли в циклопентене *cis-trans* изомерия двойной связи? Почему?

b) Если циклопентен окислить с помощью  $OsO_4$ , происходит *cis*-дигидроксилирование. В реакции циклопентена с  $H_2O_2$  в кислой среде происходит *trans*-дигидроксилирование. Напишите уравнения этих двух реакций, покажите стереохимию у хиральных атомов углерода в молекулах продуктов.

c) Напишите схемы *cis*- и *trans*-дигидроксилирования 4-метилциклопент-1-ена. Для каждой реакции нарисуйте структуры всех возможных продуктов реакции, показав их стереохимию (включите пространственное воображение!). (8)