**Задание 1. «COVID-19».**

В 2020 году человечество столкнулось с новой атакой вирусов – пандемией COVID-19. Стоит отметить, что к этой пандемии мир был более подготовлен, чем к предыдущим: современные технологии позволили быстро обеспечить функционирование большинства организаций в формате онлайн. На фронте борьбы с пандемией в апреле 2020 года оказались больницы, аптеки, клинично-диагностические лаборатории, а также производители диагностических тест-систем на SARS-Cov-2 (возбудителя COVID-19).

Для диагностики COVID-19 активно используется полимеразная цепная реакция, так называемый метод ПЦР. Этот метод позволяет определить даже небольшие количества вируса в организме человека, поскольку в результате реакции многократно увеличивается концентрация молекул, несущих генетическую информацию об организме вируса – ДНК или РНК.

Геном коронавируса SARS-Cov-2 сформирован одноцепочечной молекулой рибонуклеиновой кислоты (РНК). Основой молекул РНК, в свою очередь, являются последовательно соединенные нуклеотиды. В последовательность РНК входят 4 типа нуклеотидов, которые отличаются друг от друга строением входящих в их состав азотистых оснований. Для простоты эти нуклеотиды обозначают буквами А, Г, Ц и У, которые соответствуют первым буквам названий соответствующих азотистых оснований.

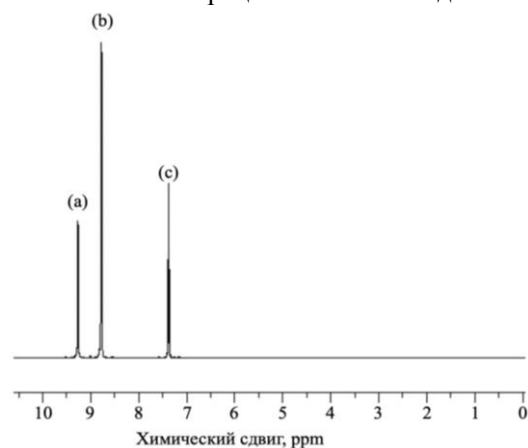
1. Напишите названия азотистых оснований, входящих в состав последовательности РНК.

Известно, что азотистые основания Ц и У являются производными одного и того же гетероциклического соединения X состава  $C_4N_2H_4$ . Дополнительно известно, что молекула X является плоской, а в ЯМР-спектре ( $^1H$ ) этого соединения обнаруживаются 3 типа сигналов с соотношениями интенсивностей 1 : 1 : 2.

2. Изобразите структурную формулу и напишите название вещества X.

Каждый сигнал ЯМР-спектра соответствует определенному типу протонов. Протоны с большей электронной дефицитностью (кислотностью) характеризуются большей величиной химического сдвига. Справа приведен спектр ЯМР  $^1H$  соединения X, каждый из сигналов в котором обозначен буквами (a, b и c).

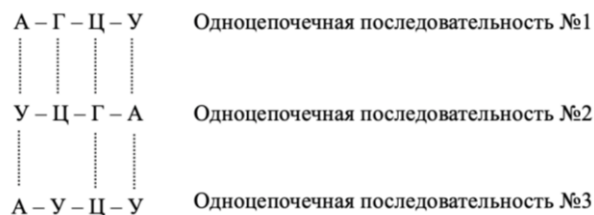
3. Основываясь на строении гетероциклического соединения X, соотнесите сигналы (a), (b) и (c) с протонами в составе его молекулы. В качестве ответа приведите структурную формулу X, в которой над каждым протоном укажите обозначение соответствующего сигнала в спектре.



Одним из уникальных свойств нуклеотидов является их комплементарность (взаимное соответствие). Согласно принципу комплементарности, каждое из четырех азотистых оснований способно образовывать водородные связи только с одним из оставшихся трех. В случае молекул РНК комплементарными являются пары Г – Ц и А – У.

4. Дайте определение водородной связи. С атомами каких элементов способен образовывать данный тип связи атом водорода? Приведите 3 примера.

Благодаря комплементарности, цепочка (последовательность нуклеотидов) молекулы ДНК или РНК способна соединяться со второй комплементарной ей последовательностью, тем самым образуя двуцепочечные структуры. Таким образом, приведенные на схеме справа последовательности №1 и №2 комплементарны, поскольку каждому нуклеотиду из последовательности №1 соответствует комплементарный нуклеотид (тот, с которым он способен образовывать водородную связь) в последовательности №2. С другой стороны, последовательность №3 не комплементарна №2, поскольку в №3 нет нуклеотида, комплементарного Ц.



5. Составьте последовательность нуклеотидов, комплементарную цепи А–У–У–Г–А–Ц–А–А–Г–У–Ц–Ц–Ц–У–А–Г–Г–А.

Ответ представьте в виде последовательности букв, соединенных знаком «←».

Как уже упоминалось выше, в результате полимеразной цепной реакции концентрация РНК или ДНК многократно увеличивается. В этой реакции специальный фермент – полимеразы – собирает цепь (№ 2) из нуклеотидов, комплементарную исходной последовательности (№ 1). Для того, чтобы полимеразы начала сборку комплементарной последовательности с нужного фрагмента ДНК или РНК, в реакцию добавляют искусственно синтезированную

последовательность нуклеотидов – праймер. Праймер комплементарен фрагменту РНК или ДНК, с которого полимеразе нужно начать собирать последовательность. Как правило, праймер состоит из 16-30 нуклеотидов.

6. Рассчитайте вероятность того, что праймер из 20 нуклеотидов, комплементарный фрагменту РНК вируса SARS-Cov-2, будет комплементарен какому-либо участку РНК человека. Для оценки считайте, что каждый из четырех нуклеотидов встречается в геноме человека одинаковое количество раз, размер генома человека составляет  $10^9$  нуклеотидов и в момент оценки полностью представлен молекулами РНК.

Полимеразную цепную реакцию проводят в буферном растворе. В таблице приведен состав одного из часто применяемых для этой цели буферных растворов (БР).

Компонент	Трис	MgCl <sub>2</sub>	KCl	Раствор «TWEEN 20»
Концентрация	0,5 М	15 ммоль/л	0,5 М	1 об. %

7. Дайте определение понятию «буферный раствор». Рассчитайте массу раствора «TWEEN 20» и массы навесок Трис (C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>), MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O и KCl, необходимые для приготовления 500 мл раствора БР. Плотность раствора «TWEEN-20» составляет 1,108 г/см<sup>3</sup>.

8. Расшифруйте аббревиатуру COVID-19.

## Задание 2. «Поможет ли «А» в борьбе с SARS-CoV-2?».

Впервые водный раствор А был получен французским химиком Л.Ж. Тенаром в 1818 г. Такой раствор при комнатной температуре медленно самопроизвольно разлагается с образованием бесцветного газа. Чистое вещество А было получено только в 1894 г. Р. Вольфенштейно, и представляет собой бесцветную жидкость, неустойчивую при повышенной температуре. Замерзает А при немного меньшей температуре, чем температура замерзания воды (при -0,41°С), но если быстро охладить чистую А, она переохлаждается и превращается в прозрачную стеклообразную массу. Кипит А при более высокой температуре, чем обычная вода (при 150,2°С). На коже чистый А и его концентрированные растворы оставляют белые пятна и вызывают ощущение жгучей боли из-за сильного химического ожога. Тем не менее, в виде 3% водного раствора вещество А свободно продается в аптеках и его можно обнаружить во многих домашних аптечках.



1. Определите вещество А. К какому классу неорганических веществ оно относится? Опишите геометрическое строение А (фигура, валентные углы). Полярна ли эта молекула, и почему? Как Вы думаете, с чем связана столь высокая температура кипения А?

2. Вещество А обычно поставляется компаниями в виде 30-50% водных растворов. Для каких целей используется основная часть производимого в мире вещества А? Сколько литров медицинского 3% раствора А ( $\rho=1,009$  г/см<sup>3</sup>) можно приготовить из 1 л 30% водного раствора А ( $\rho=1,112$  г/см<sup>3</sup>)?

Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) в целях борьбы с распространением коронавируса рекомендует использовать А вместе со спиртом и глицерином для производства антисептиков для рук и чистки поверхностей. Рекомендованная ВОЗ дозировка в массовых процентах составляет: этанол 73%, глицерин 2%, А 0,143%.

3. Какой объем 96% этилового спирта ( $\rho=0,8014$  г/см<sup>3</sup>), воды, 98% глицерина ( $\rho=1,2558$  г/см<sup>3</sup>) и 30% вещества А необходимо взять для приготовления 100 г антисептика для рук для домашнего использования? Для каких целей в раствор антисептика добавляют глицерин? Можно ли вместо этилового спирта использовать для получения антисептика алкогольный напиток «Водка»?

Разложение водных растворов вещества А [реакция 1], самопроизвольно проходящее достаточно медленно и спокойно, в присутствии ряда катализаторов протекает довольно быстро и бурно.

4. Приведите примеры двух веществ (формулы или названия), которые можно добавить к раствору А для его каталитического разложения. Напишите уравнение реакции разложения А [1] и укажите две причины видимого бурного протекания реакции. Предложите два вещества, которые, наоборот, могут стабилизировать раствор А.

5. Рассчитайте тепловой эффект реакции [1], если известно, что теплоты образования воды и вещества А равны 285,8 и 187,8 кДж/моль соответственно. Полагая, что все тепло израсходуется только на нагрев раствора, рассчитайте изменение температуры 3% водного раствора А в результате быстрого и полного протекания этой реакции. Примите, что тепловой эффект реакции не зависит от температуры и что теплоёмкость раствора равна теплоёмкости воды (4,18 Дж/(г·К)).

6. Вещество А не только само разлагается, но и легко реагирует со многими другими веществами. Опишите видимые изменения (если их нет отметьте это) и напишите уравнения реакций его взаимодействия с: а) PbS<sub>тв.</sub> [2]; б) MnSO<sub>4</sub>, KOH<sub>р-р</sub> [3]; в) SO<sub>2</sub> водн. [4]; г) CrCl<sub>3</sub>, KOH<sub>р-р</sub> [5]; д) FeCl<sub>2</sub>, HCl<sub>р-р</sub> [6]; е) MnO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub> разб. [7].

7. Реакция А с водным раствором свежеперекристаллизованного KMnO<sub>4</sub> [8] сначала протекает крайне медленно, затем заметно ускоряется. Напишите уравнение реакции, поясните факт ее значительного ускорения со временем. Какое название имеет этот известный демонстрационный опыт?

На практикуме по неорганической химии студент добавил к раствору А разбавленной серной кислоты, а затем раствор KI. Бесцветный раствор мгновенно окрасился в желто-бурый цвет [9], а на дне появился темный осадок. К полученной смеси он добавил слабополярный органический растворитель толуол и встряхнул пробирку. После того, как жидкости расслоились, органическая фаза оказалась окрашена в красивый фиолетовый цвет, осадок исчез, а водный раствор побледнел. Тогда он добавил в пробирку порошка KI и снова потряс смесь в пробирке. Интенсивность окраски органической фазы заметно уменьшилась [10], а водной – снова увеличилась.

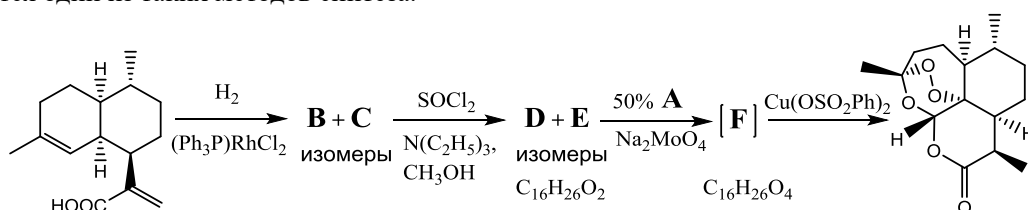
8. Напишите уравнения реакций [9-10], поясните наблюдаемые изменения окраски.

Вещество **A** может стать источником получения соединений со схожей с ним структурой. Известно, что при добавлении к щелочному (с KOH) раствору хромата калия 30% раствора вещества **A** происходит медленное выпадение осадка красного цвета [11]. После добавления к полученному раствору диэтилового эфира и разбавленной серной кислоты эфирный слой окрашивается в фиолетовый цвет [12]. Через некоторое время наблюдается исчезновение окраски органической фазы, а водный раствор приобретает зеленый цвет [13]. Добавление к водному раствору гидроксида натрия приводит к образованию серо-зеленого студенистого осадка [14], растворяющегося в избытке щелочи [15].

9. Напишите уравнения реакций [11-15].

10. В органической химии известны структурные аналоги вещества **A**. Около 30% всех полимеров синтезируются с их использованием в качестве инициаторов полимеризации. Как Вы думаете, для какого типа полимеризации будет характерно использование подобных соединений?

Другой важной областью применения структурных аналогов **A** являются лекарственные антипаразитарные препараты. В 1971 г. из листьев однолетней полыни был выделен препарат артемизинин, обуславливающий лечебное действие этого растения, которое в течение двух тысячелетий применяется традиционной китайской медициной для лечения малярии. В 2015 г. за это открытие была присвоена Нобелевская премия по медицине и физиологии. Однако в полыни содержание вещества составляет всего 0,3%. Полусинтетические методы синтеза артемизинина из доступных биосинтетических предшественников, таких как артемизининовая кислота, привлекают куда большее внимание как экономически выгодные, экологичные и высокоэффективные. На приведенной схеме Вам предлагается один из таких методов синтеза.



11. Изобразите структурные формулы органических веществ **B-F**. Известно, что соединение **F** содержит два шестичленных цикла.

### Задание 3. «Концентрированная соляная кислота».

*«Соляная кислота – раствор хлороводорода в воде, бесцветная едкая жидкость с острым запахом; концентрированная кислота на воздухе “дымит”».*

Большая Советская энциклопедия.

Студент 1 курса факультета естественных наук НГУ Игорь В. выполнял курсовую работу в Институте неорганической химии СО РАН. Для исследований ему потребовался раствор соляной кислоты с концентрацией 3 моль/л (3 М). В ящике для кислот, имевшемся в лаборатории, он обнаружил литровую бутылку, наполовину заполненную концентрированной соляной кислотой ГОСТ 14261-77. По справочнику, массовая доля хлороводорода в такой кислоте должна находиться в интервале 35-38 %, а ее плотность при 20 °С должна составлять 1,174-1,185 г/см<sup>3</sup>, соответственно.

1. Вычислите интервал молярных концентраций хлороводорода в концентрированной соляной кислоте, соответствующей ГОСТу 14261-77.

2. Рассчитайте минимальный и максимальный объемы концентрированной соляной кислоты ГОСТ 14261-77, которые требуется взять для приготовления 250 мл 3 М HCl.

Проведя нехитрые расчеты, Игорь подумал немного, отмерил 62,5 мл HCl<sub>конц.</sub>, перенес в мерную колбу объемом 250 мл и долил дистиллированной воды до отметки на колбе. После тщательного перемешивания и охлаждения до 20 °С плотность полученного раствора составила 1,045 г/см<sup>3</sup>.

В Интернете Игорь нашел таблицу соответствия плотностей и массовых долей растворов соляной кислоты, выдержка из которой предлагается и Вашему вниманию:

Концентрация HCl, %	6	8	10	12	14
Плотность р-ра, г/см <sup>3</sup>	1,028	1,038	1,047	1,057	1,068

3. Полагая, что в узком интервале плотность раствора линейно зависит от его концентрации, определите массовую долю HCl в приготовленном Игорем растворе (с точностью до сотых долей процента). Вычислите молярную концентрацию полученной Игорем соляной кислоты (с точностью до сотых).

4. Какова была молярная концентрация концентрированной соляной кислоты, имевшейся в лаборатории? Как Вы думаете, почему это значение оказалось меньше, чем положено по ГОСТу?

Концентрированная соляная кислота – жидкость довольно агрессивная, и легко реагирует с самыми разными классами неорганических и органических соединений.

5. Какие из перечисленных веществ реагируют с концентрированной соляной кислотой: оксид углерода(II), медь, цинк, сульфид железа(II), оксид меди(II), оксид свинца(II, IV) (свинцовый сурик), оксид железа(II, III) (железная окалина), аммиак, кислород, фтор, сера, диоксид кремния, бром, азотная кислота, серная кислота, сульфат калия,

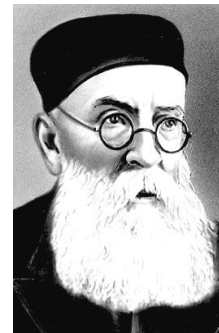


ИНХ СО РАН

бромид натрия, азот, диоксид марганца, карбонат кальция, перекись водорода (конц.), оксид фосфора(V), бутин-1, пропилен, пентан, этиламин, трет-бутанол, фенол, диэтиловый эфир, бензол? Если не реагируют, обязательно укажите это; если реагируют, тоже укажите и напишите уравнения химических реакций.

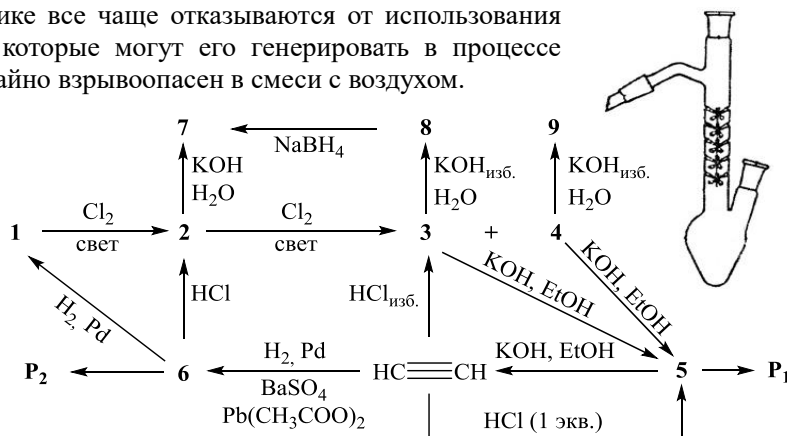
#### Задание 4. «Такой простой и сложный ацетилен».

В 2020 г исполнилось 160 лет со дня рождения великого русского ученого в области органической химии – Фаворского Алексея Евграфовича (1860–1945 гг.). Несколько реакций, открытых Фаворским, носят его имя. Кроме того, им была разработана колба, которая названа в его честь и используется в лабораторной практике до сих пор. Научно-исследовательский Иркутский институт химии Сибирского отделения Российской академии наук (РАН) носит его имя. А.Е. Фаворский стоял у истоков и был первым директором Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва). В ходе своей научной деятельности А.Е. Фаворский исследовал изомерные превращения непредельных углеводородов. Работы А.Е. Фаворского и его многочисленных учеников в этой области стали основой для промышленного синтеза каучука в СССР.

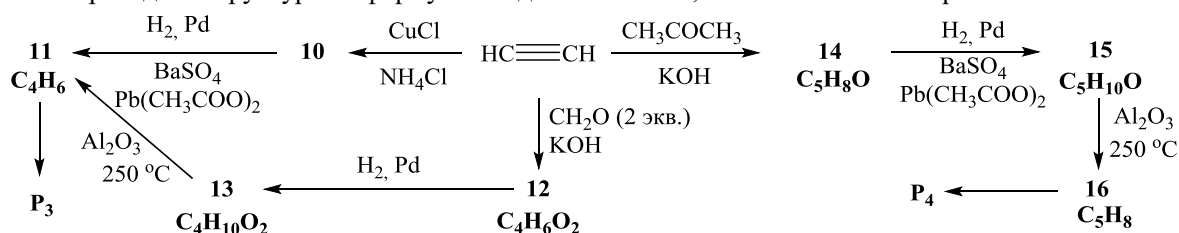


Одним из направлений работы Фаворского являлась химия ацетиленов и галогенпроизводных. Ацетилен является важнейшим продуктом промышленной химии и находит применение во многих областях. Однако, в лабораторной практике все чаще отказываются от использования газообразного ацетилена в пользу соединений, которые могут его генерировать в процессе реакции. Это связано с тем, что ацетилен чрезвычайно взрывоопасен в смеси с воздухом.

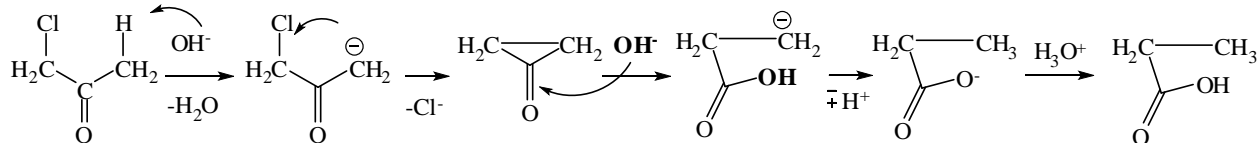
1. Изобразите структурные формулы соединений 1-9, приведенных на схеме справа. Дополнительно известно, что соединения 3 и 4 являются изомерами. Как показано на схеме, их смесь можно получить хлорированием соединения 2. Обратите внимание, что под действием водной щелочи из изомера 3 получается соединение 8, а из изомера 4 образуется вещество 9. А вот в избытке спиртовой щелочи как из изомера 3, так и из 4 получается ацетилен.



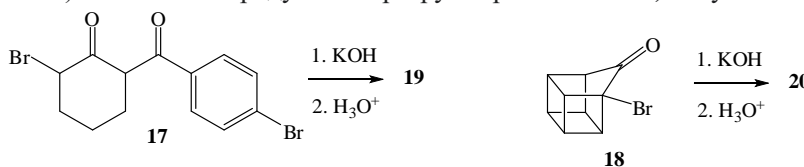
2. Из ацетилена в промышленности получают много важных соединений. В 1905 г. Фаворским была открыта реакция присоединения ацетилена к карбонильным соединениям в присутствии оснований (KOH, NaNH<sub>2</sub>). Терминальные (R-C≡CH) алкины проявляют кислотные свойства, например, при взаимодействии ацетилена с натрием или амидом натрия образуется ацетиленид натрия (HC≡CNa), который является как основанием, так и нуклеофилом. Приведите структурные формулы соединений 10-16, показанных на изображенной ниже схеме.



3. В 1894 г. Фаворским была открыта перегруппировка галогензамещенных кетонов в производные карбоновых кислот. Механизм данной перегруппировки приведен ниже.



Данная реакция широко используется в синтетической практике. Например, она являлась одной из ключевых стадий получения ингибитора диацилглицерол-ацилтрансферазы I и кубана. На основе описанного выше механизма перегруппировки Фаворского приведите структурные формулы промежуточных циклопропановых интермедиатов (2 соединения) и конечных продуктов перегруппировок 19 и 20, полученных из бромкетонов 17 и 18.



4. Из веществ 5, 6, 11, 16 в промышленности получают полимеры, которые широко используются в быту (P<sub>1</sub> – P<sub>4</sub>). Приведите структурные формулы полимеров P<sub>1</sub> – P<sub>4</sub>. Изобразите структурные формулы веществ, получающихся в результате восстановительной обработки продуктов озонолиза полимеров P<sub>3</sub> и P<sub>4</sub>.