

Задача 1

Мочекаменная болезнь является распространенным заболеванием. Известные в медицине камни характеризуются разнообразным химическим составом. Чаще всего они представляют собой кальциевые соли **A1** и **B1** многоосновных кислот **A** и **B**.

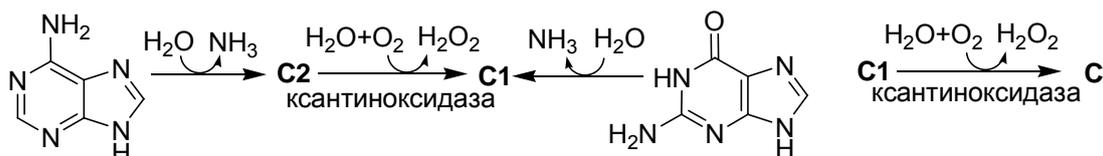
Для нейтрализации раствора, содержащего 1.00 г **A**, в присутствии фенолфталеина было затрачено 44.4 мл 0.5 М раствора КОН. Аналогичный опыт для раствора **B** потребовал 40.8 мл 0.5 М раствора КОН. На дериватограмме (зависимости изменения массы образца от температуры при прокаливании) **A1**, содержащего 1.37% N по массе, присутствуют три ярко выраженных пика, а высокотемпературный остаток составляет 38.4% от массы исходной навески. **B1** содержит 23.3% Ca по массе и взаимодействует с растворами как кислот, так и щелочей.

1. Установите **A**, **A1**, **B** и **B1**. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Для растворения камней, образованных **A1** и **B1**, применяются препараты на основе цитратов натрия и калия.

2. Отметьте в листе ответов правильное утверждение относительно терапии цитратами мочекаменной болезни.

Вещество **C** является важным продуктом азотистого обмена. Нарушение метаболизма **C** приводит к образованию камней на его основе. Биосинтез **C** из аденина и гуанина протекает согласно схеме:



3. Установите структуры **C**, **C1** и **C2**, если окисление не затрагивает атомов азота.

Камни другого типа образуются при нарушении почечной фильтрации α-аминокислоты **D**. 1000 мг вещества такого камня сожгли, а продукты полного сгорания пропустили через избыток известковой воды, что привело к образованию 3500 мг белого осадка и осталось 101.4 мл газа (20°C, 100 кПа).

4. Приведите структуру **D** с указанием стереохимии.

5. Нормальный pH мочи около 7. Выберите в листе ответов график, характеризующий зависимость растворимости данной аминокислоты от pH. Дайте рекомендации по предотвращению образования указанных камней.

Задача 2

Многие реакции между твердыми неорганическими веществами протекают с участием газовой фазы. Контроль давления низкомолекулярного реагента позволяет управлять качественным составом продуктов реакции. Одним из методов химического контроля давления O_2 в реакторе служит использование «геттеров» – смесей на основе оксидов (также смесей металл – оксид), обратимо превращающихся друг в друга в заданных условиях и тем самым позволяющих достигать фиксированного давления O_2 .

1. Напишите уравнение реакции разложения Fe_2O_3 до Fe_3O_4 .
2. Для веществ, присутствующих в реакционной смеси в виде индивидуальных фаз константа равновесия (K_p) может быть записана через парциальные давления находящихся в равновесии газов, принимающих участие в реакции. Приведите выражение для константы равновесия реакции, записанной вами в п. 1. От каких факторов зависит давление в запаянной ампуле, содержащей Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ?
3. Используя термодинамические данные для соответствующих оксидов, рассчитайте парциальное давление кислорода над равновесной смесью этих оксидов при $700^\circ C$ (индекс m означает мольное значение величины).

Вещество	Fe_2O_3	Fe_3O_4	O_2
ΔH_f^0 , кДж/моль	-824.29	-1118.44	0
S_m^0 , Дж/моль·К	87.45	146.45	205.02
$C_{p,m}$, Дж/моль·К	103.77	143.52	29.29

Для расчета используйте следующие термодинамические соотношения:

$$\Delta H_f(T) = \Delta H_f(T^0) + \Delta C_{p,r}(T - T^0) \quad S_m(T) = S_m(T^0) + C_{p,m} \ln(T/T^0)$$

$$\Delta G_r(T) = \Delta H_r(T) - T \Delta S_r(T) \quad \ln K_p = -\Delta G_r(T) / RT$$

где T – температура (К), $T^0 = 298$ К, $R = 8.314$ Дж / (К · моль).

4. Предложите по одному способу получения каждого из оксидов: FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3 из доступных реагентов, не являющихся оксидами железа.
5. 10^3 м³ CO_2 при н.у. пропустили через трубку, содержащую последовательно: (1) слой смеси оксидов Fe_3O_4 и Fe_2O_3 и (2) I_2O_5 . После того, как ток газа прекратился, образец (2), содержащий I_2 и I_2O_5 , поместили в 0.5 М раствор $NaHCO_3$. Иод оттитровали $Na_2S_2O_3$, его количество в образце (2) составило $2 \cdot 10^{-4}$ моль. K_p реакции окисления CO до CO_2 равна $9.502 \cdot 10^{-47} \text{ Па}^{1/2}$. Напишите уравнения проведенных

реакций. Оцените давление O_2 над смесью оксидов железа, если давление CO_2 в трубке 1 атм.

Задача 3

При изучении реакции многоосновной кислоты **A** ($C < 10$ M) и щелочи $F_{(т)}$ в водной (I) и водно-спиртовой (II) средах методом калориметрии были получены похожие зависимости $Q = f(Z)$, где Q – количество теплоты в кДж на моль **A**; $Z = \nu_F / \nu_A$. Эти зависимости можно представить в виде трех линейных участков по мере роста Z : I ($Q_{I-1} = 144 \cdot Z$; $Q_{I-2} = 10 + 124 \cdot Z$; $Q_{I-3} = 110 + 24 \cdot Z$) и II ($Q_{II-1} = 136 \cdot Z$; $Q_{II-2} = 6 + 124 \cdot Z$; $Q_{II-3} = 98 + 32 \cdot Z$). Если в изучаемый раствор поместить резистор ($R = 100$ Ом) и пропускать ток силой $I = 0.1$ А в течение $\tau = 127.5$ с, то только температура повысится на $\Delta t = 0.03^\circ C$. Справочные данные ΔH_f^0 , кДж/моль: -1288 (**A**); -985 (**F**); -543 (катион щелочи **F**); -1277 (апротонный анион кислоты **A**); -286 (H_2O); $Q = I^2 \cdot R \cdot \tau$. Считайте, что ΔH_f^0 в средах I и II одинаковы, а **A** и **F** в среде II практически не диссоциируют.

1. Изобразите графики зависимости $\Delta H^0 = f(Z)$ в интервале $Z = 0 \div 1.5$. Объясните различие в значениях ΔH^0 в разных средах, если растворимость солей в среде I $S_I > 10^{-3}$ M, а в среде II $S_{II} \ll 10^{-3}$ M.
2. Расшифруйте **A** и **F**, если при полной нейтрализации 100.0 мл 0.1200 н **A** 0.4445 г **F** образуется 0.6203 г осадка соли **B**.
3. Расшифруйте соли **G** и **D**, которые могут образоваться наряду с **B**, если $M_G : M_D = 1.465 : 1.000$, а при их прокаливании выделение H_2O происходит в две стадии. Напишите уравнения реакций, протекающих при прокаливании.
4. Укажите и подтвердите расчетом значения Z , при которых образуются индивидуальные соединения. Напишите уравнения реакций в ионно-молекулярной форме.
5. Вычислите ΔH_f^0 солей **B**, **G**, **D** и анионов кислоты **A**.
6. Вычислите состав осадка (мол. %) в среде II, если в результате реакции вещества **A** количеством 10^{-4} моль температура увеличилась на $0.02^\circ C$.
7. На рисунке из п. 1 укажите пунктиром ход зависимостей $\Delta H^0 = f(Z)$ при $Z > 1.5$, если других соединений не образуется.

Задача 4

Почти 35 лет назад была опубликована принципиальная схема трех взаимосвязанных процессов, в которых участвуют три простых и четыре сложных

вещества. Практическая реализация данной схемы, позволила бы получать весьма ценное для энергетики простое вещество в промышленных масштабах:



Подобные схемы были известны и ранее, но для их реализации требовались значительно более высокие температуры. Реакция (3) протекает в жидкой фазе, а реакция (2) – в газовой. Как прямая, так и обратная реакции имеют второй порядок.

1. Установите, какими буквами зашифрованы три простых вещества.
2. Массовая доля кислорода в **D**, состоящем из трёх химических элементов, в 1.152 раза больше, чем в **A**. **B** находится при н.у. в твердом состоянии, а при нагревании возгоняется, образуя пары темной окраски. Нагревание **A** и **D** с цинковой пылью в щелочном растворе приводит к выделению газа с характерным резким запахом. Установите формулы веществ **A** – **G**.
3. Приведите уравнения реакций (1), (2), (3).
4. Укажите вещество, для получения которого была разработана приведённая схема процессов. Предложите три способа получения этого вещества в промышленных масштабах в настоящее время.

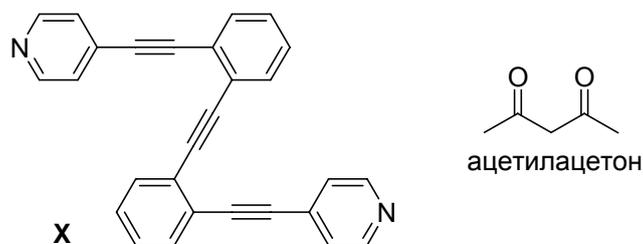
Результаты изучения реакции (2) в вакуумированном сосуде объемом 5.00 дм³ приведены в таблице.

Время, с		0	20	200	2500	3000
Количество E (моль) при температуре	700 К	0.853	0.846	0.793	0.675	0.675
	720 К	0.802	0.788	0.694	0.631	0.631

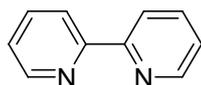
5. Чему равна константа равновесия реакции (2) при 700 К?
6. Рассчитайте изменение стандартной энтальпии и энтропии в реакции (2).
7. Вычислите средние скорости реакции (2) при 700 К и 720 К за первые 20 секунд.
8. Рассчитайте энергию активации прямой реакции (2).

Задача 5

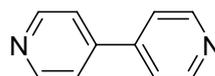
Наряду с обычными полимерами существуют так называемые координационные полимеры, в которых полимерная цепь образуется с участием координационных связей металл-лиганд. Такие полимеры образуются, например, при взаимодействии вещества **X** с ацетилацетонатом никеля Ni(acac)₂ или с HgBr₂.



- Нарисуйте мономерное звено координационных полимеров $X \cdot HgBr_2$ и $X \cdot Ni(acac)_2$ с указанием полиэдра, образуемого лигандами вокруг атома металла.
- Образуют ли координационные полимеры: а) 2,2'-бипиридил; б) 4,4'-бипиридил?



2,2'-бипиридил



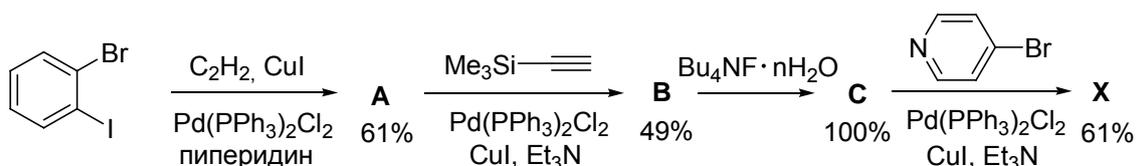
4,4'-бипиридил

Метанольный раствор гексафторацетилацетоната меди (II) вылили на поверхность раствора **X** в хлороформе. При этом образовался координационный полимер в виде зеленых пластинок. По данным элементного анализа продукт содержал 47.92% углерода, 6.50% меди и 1.96% водорода.

- Напишите молекулярную формулу полученного соединения.

Для получения соединения **X** используется реакция Сонагашира, заключающаяся во взаимодействии арилгалогенида $ArHal$ с терминальным ацетиленом $HC\equiv CR$ в присутствии основания и каталитических количеств солей меди (I) и комплексов палладия (II). При этом реакционная способность арилгалогенидов тем выше, чем слабее связь $C-Hal$.

- Расшифруйте приведенную ниже схему синтеза соединения **X**.

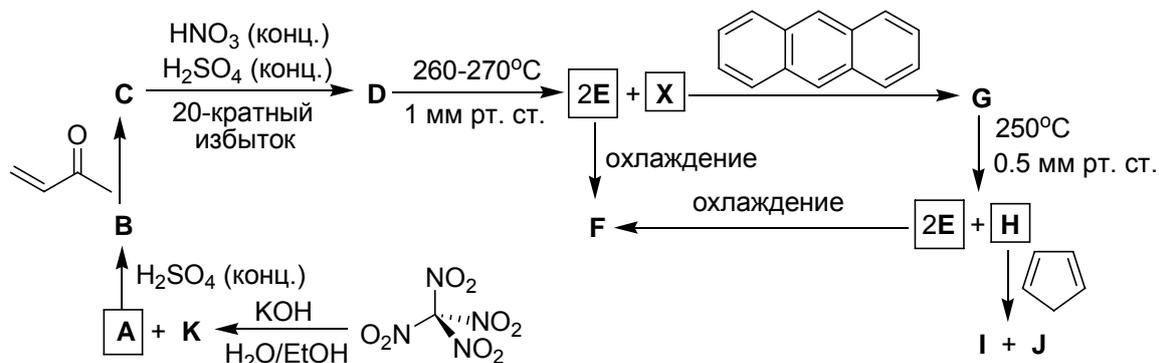


- Рассчитайте какую массу полимерного продукта, можно получить из 113.2 г *орто*-бромидбензола, если образование координационного полимера между **X** и $HgBr_2$ протекает с выходом 64%.

Задача 6

В 80-х годах XX века было синтезировано реакционноспособное соединение **X**. Предшественник **X** – вещество **D** – получают в четыре стадии, исходя из тетранитрометана. Взаимодействие $C(NO_2)_4$ с KOH приводит к **A** и **K**. Вещество **A** при добавлении H_2SO_4 (конц.) превращается в соединение **B**, которое, взаимодействуя с метилвинилкетонам, дает **C** состава $C_5H_7N_3O_7$. Деструктивное нитрование **C** избытком смеси концентрированных азотной и серной кислот дает **D**, которое содержит атомы углерода одного типа, не

содержит атомов водорода и имеет молекулярную массу 300. Вакуумный пиролиз **D** (270°C, 1 мм рт. ст.) приводит к **X**, сублимирующемуся в виде зеленовато-желтых кристаллов, и выделению бурого газа **E**, который при охлаждении конденсируется в бесцветную жидкость **F**. Взаимодействие **X** с антраценом приводит к симметричному соединению **G**, которое при нагревании в вакууме отщепляет **E** с образованием желтых кристаллов **H**. Реакция циклопентадиена с **H** дает изомерные продукты **I** и **J**.



1. Расшифруйте приведенную схему. Нарисуйте структурные формулы **A** – **J** и **X**.
2. Предложите способ получения **K** из **E**.
3. Расположите в ряд стабильности анионов нитрометан, динитрометан и тринитрометан, напишите уравнение кислотно-основного равновесия для нитрометана в воде и рассчитайте значение pH для 1 М раствора, если pKa нитрометана 10.2. Приведите резонансные структуры аниона нитрометана.

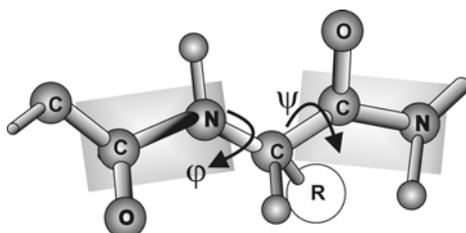
Задача 7

При окислении 1-фенилбутан-2,3-диола избытком периодата натрия образуются ацетальдегид и фенилацетальдегид. Другие 1,2-диоли и 1,2-дионы окисляются периодатом аналогично (реакция Малапрада). Карбоксильная, сложноэфирная и альдегидная группы в этих условиях не окисляются.

1. Смесь глицерина и 1,2-пропиленгликоля (смесь **A**) обработали периодатом натрия. Приведите структурные формулы образовавшихся органических соединений.
2. Навеску смеси **A** массой $m_A = 1.5$ г ввели в реакцию с избытком периодата, после чего оттитровали альдегидные группы перманганатом калия в кислой среде, затратив $n_{\text{Mn}} = 0.14$ моль эквивалентов KMnO_4 ($1/5 \text{ KMnO}_4$). Напишите уравнения реакций перманганата калия в кислой среде с соединениями, образовавшимися при обработке смеси **A** периодатом натрия. Определите мольный состав смеси **A**.
3. Навеску индивидуального соединения **B**, содержащего аминогруппу ($m_B = 105$ мг), растворили в воде, подкислили и добавили избыток NaIO_4 . После завершения реакции

в смеси нашли $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль карбоксильных групп (в составе карбоновых кислот) и $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль ионов аммония, а на перманганатометрическое титрование затратили $6.0 \cdot 10^{-3}$ моль эквивалентов MnO_4^- . Определите возможные структуры вещества **В**, если оно не является эфиром. Приведите схему окисления **В** периодатом на примере одной из структур.

Задача 8



Пептидную цепь можно представить как совокупность подвижно соединенных плоских фрагментов. В плоскости одного такого фрагмента лежат атом C_α аминокислотного остатка, атомы C, O, N, и H пептидной связи и атом C_α следующего остатка. Вращение вокруг связей C(O)–N невозможно. Гибкость полипептидной цепи обеспечивается вращением вокруг простых связей N– C_α и C_α –C, при этом меняются двугранные углы ϕ и ψ . Когда пептидная цепь полностью вытянута, и все амидные группировки полипептида лежат в одной плоскости, углы ϕ и ψ принимаются равными -180° . Они увеличиваются при вращении в направлениях, показанных на рисунке стрелками, и находятся в интервале от -180° до $+180^\circ$.

1. Нарисуйте резонансные формы дипептида *L*-аланил-*L*-аланина, объясняющие плоское строение амидной связи и невозможность вращения вокруг связи C(O)–N.
2. Из таблицы в листе ответов выберите аминокислоту, для которой разница в энергии между *цис*- и *транс*-изомерами амидной связи минимальна.
3. Вычислите среднюю разницу в энергии *транс*- и *цис*-изомеров амидной связи, если 0.36% из проанализированных амидных связей белков находятся в *цис*-конфигурации. Примите, что белки синтезируются при температуре 37.15°C в условиях термодинамического контроля.

Из-за стерических затруднений в реальных структурах возможна лишь некоторая часть комбинаций (ϕ , ψ). Стереохимию аминокислотных остатков в полипептидах можно описывать с помощью карт Рамачандрана. Это двумерные диаграммы, по координатам которых отложены значения углов ϕ и ψ (см. Лист ответов). Для каждой пары углов (ϕ , ψ) любого дипептида можно рассчитать

значение потенциальной энергии. Откладывая эти значения на диаграмме, получим поверхность, по рельефу которой можно предсказать конформацию дипептидного фрагмента: выгодным конформациям соответствует впадина.

В случае полипептида на одну диаграмму наносят точки, соответствующие оптимальным конформациям каждого из дипептидных фрагментов. Это удобно: на одном графике при этом собрана информация о том, какие структурные элементы преобладают в молекуле (например, точки вблизи $\varphi = -60^\circ$, $\psi = -50^\circ$ соответствуют дипептидам, включенным в правые α -спирали). Конформацию макромолекулы можно определить, например, из данных рентгеновского анализа или компьютерного моделирования.

4. Укажите, какому из трех дипептидных фрагментов (*L*-Ala–*L*-Ala, *L*-Gly–*L*-Gly, *L*-Pro–*L*-Pro) соответствует каждая из приведенных в листе ответов карт Рамачандрана.

5. Какие из аминокислот (Ala, Lys, Asp, Val, Gly, Pro) наиболее вероятно будут располагаться в молекуле белка в месте резкого поворота цепи?

Правая α -спираль один из важнейших структурных элементов белков и полипептидов. На один полный оборот спирали приходится 3.6 аминокислотных остатка. Структура спирали стабилизирована системой водородных связей. На стабильность спиральной конформации могут влиять стерические затруднения, электростатические и гидрофобные взаимодействия.

6. Поли-*D*-аланин образует зеркально симметричную левую α -спираль (редко встречается в природных белках). Какие значения (φ , ψ) характерны для нее?

7. Укажите, как строение полипептидной цепи влияет на стабильность α -спиральной конформации при $\text{pH} = 7$. Для этого заполните таблицу в Листе ответов.

Учтите, что: А) ряд правильных ответов в таблице уже дан;

В) При $\text{pH} 7$ боковые группы Lys и Asp почти полностью ионизированы.

