

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Береги зубы шмолоду

(Баба Яга)

Сказка ложь, да в ней намек, добрым молодцам урок

(она же)

Зубная эмаль состоит в основном из гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (молярная масса – 1004 г/моль). Целостность эмали поддерживается равновесием растворения-осаждения этого вещества, поскольку в слюне содержатся кальций и фосфор. Однако гидроксиапатиты очень чувствительны к изменению кислотности: при употреблении кислой пищи и напитков может наблюдаться так называемая эрозия зубов – небактериальное разрушение эмали.

Пусть в слюне содержится порядка 1 мМ ионов кальция и 3 мМ фосфора, который практически целиком находится в виде фосфатов, нормальный рН слюны равен примерно 7. Последовательные константы кислотности фосфорной кислоты: $7.1 \cdot 10^{-3}$, $6.2 \cdot 10^{-8}$, $5.0 \cdot 10^{-13}$. Ответьте на вопросы:

1. Какой анион фосфорной кислоты преобладает в слюне? Какова его молярная доля $\alpha = [\text{анион}] / c_{\text{PO}_4}$ (c_{PO_4} – общая концентрация всех форм фосфата)?
2. Оцените произведение растворимости гидроксиапатита K_s при данных условиях.
3. После того, как Вася выпил апельсинового сока, рН его слюны снизился до 4.0. Какая масса гидроксиапатита теоретически может перейти в раствор при длительном контакте зубов со слюной с такой кислотностью, если считать, что объем жидкости во рту составляет 10 мл?
4. Напиток «Кола» содержит фосфорную кислоту (160 мг/л в пересчете на фосфор), которая служит для создания нужной кислотности.
 - а. Рассчитайте рН такого напитка, считая, что он определяется только фосфорной кислотой.

Задача 2

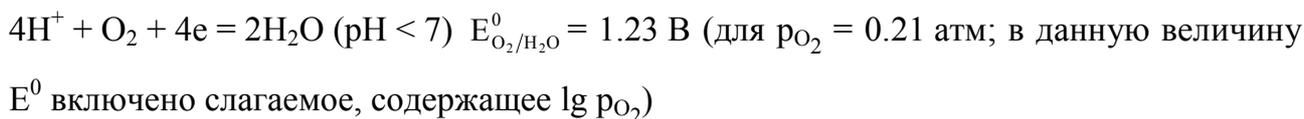
Окислительная способность иона тем выше, чем выше потенциал полуреакции его восстановления, который можно рассчитать по уравнению Нернста. Например, для полуреакции $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ потенциал равен:

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-][\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\prime 0} + \frac{0.059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}, \text{ где}$$

$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0$ – стандартный потенциал пары $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$, а $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\prime 0}$ – так называемый формальный потенциал, зависящий от pH.

1. Получите формулу зависимости формального потенциала $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^{\prime 0}$ от pH. В какой среде перманганат-ион более сильный окислитель?

Вода может выступать в качестве окислителя и восстановителя:



2. Будет ли KMnO_4 термодинамически устойчив в водном растворе с pH 6?

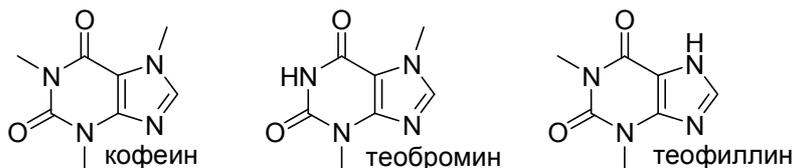
$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1.51 \text{ В.}$$

3. Для определения концентрации раствора соли Мора $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ использовали приготовленные несколько месяцев назад 0.100 н. растворы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (стабилен в растворе) и KMnO_4 . На титрование одинаковых аликвот соли Мора требуется 7.42 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 8.00 мл раствора KMnO_4 . Оцените истинную концентрацию KMnO_4 в растворе.

4. При потенциометрическом титровании строят зависимость потенциала электрода, погруженного в раствор, от объема добавленного окислителя или восстановителя. Кривая титрования железа(II) перманганатом приведена в листе ответов. При избытке Fe^{2+} потенциал электрода можно рассчитать, рассматривая только пару $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, а при избытке перманганата – только пару $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$. Титрование можно проводить без вольтметра в присутствии индикатора (например, дифениламина), который окисляется при определенном потенциале, изменяя цвет. Определите интервал, в котором должен находиться потенциал окисления индикатора при титровании Fe^{2+} перманганатом при pH 2, чтобы погрешность титрования не превышала 1%. $E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = 1.51 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 = 0.77 \text{ В}$.

Задача 3

В чайном листе содержатся алкалоиды – теобромин, теофиллин и кофеин:



Селективное определение алкалоидов основано на различном характере их взаимодействия с нитратом серебра: теобромин образует осадок бурого цвета, так называемое *теоброминное серебро* ($M = 287$ г/моль), теофиллин в присутствии аммиака – растворимое в воде *теофиллиновое серебро* ($M = 287$ г/моль), а с кофеином нитрат серебра не взаимодействует. В образец, содержащий все три алкалоида, добавили избыток аммиака и 20 мл 0.1 М раствора AgNO_3 . Выпавший осадок отфильтровали и высушили (масса осадка $m_1 = 0.0975$ г). На титрование избытка нитрата серебра в присутствии индикатора – железоаммониевых квасцов $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ – пошло 9.75 мл 0.104 М роданида натрия. Критерием окончания титрования служило образование красно-бурого продукта взаимодействия квасцов с роданидом.

1. Напишите реакции теофиллина с AgNO_3 , а также нитрата серебра и железоаммониевых квасцов с роданидом натрия.
2. Рассчитайте содержание теофиллина и теобромина в образце.

На практике для определения содержания алкалоидов в чае обычно используют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), качественной характеристикой вещества в котором является время удерживания (t_R), специфичное для каждого вещества, а количественной характеристикой, прямо пропорциональной концентрации вещества, – площадь хроматографического пика.

На хроматограмме образцов чая А и В выделялись 3 пика, соответствующие теобромину ($t_R = 5.47$ мин), теофиллину ($t_R = 4.15$ мин) и кофеину ($t_R = 11.15$ мин). В таблице приведены площади этих пиков S (условн. ед.) и пика стандартного раствора кофеина с концентрацией $c_{\text{кл}} = 0.05$ г/л. Вводимые объемы анализируемых растворов и стандарта одинаковы.

В-во	Теобромин (сорт А)	Теофиллин (сорт А)	Кофеин (сорт А)	Теобромин (сорт В)	Теофиллин (сорт В)	Кофеин (сорт В)	Кофеин (стандарт)
S	2.45	1.16	12.66	3.67	0.58	11.45	7.72

3. Определите концентрации кофеина, теобромина и теофиллина в образцах А и В, если общие концентрации алкалоидов составили $c_A = c_B = 5.93 \cdot 10^{-4}$ М.

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Заметное влияние на термодинамические свойства комплексных ионов переходных металлов в растворах и кристаллах оказывает *энергия стабилизации* полем лигандов ($E_{\text{стаб}}$). Эта величина определяется разностью энергий между *гипотетическим* комплексным ионом, в котором *все* электроны *равномерно* распределены по вырожденным d -орбиталям (сферически-симметричный ион), и ионом с реальным заселением орбиталей электронами (см. рисунок). Величина расщепления уровней Δ , приводящего к частичному снятию вырождения, зависит от химической природы лиганда, центрального иона и его степени окисления.

1. Напишите электронные конфигурации

а) атома Ni; б) свободного иона Ni^{2+} .

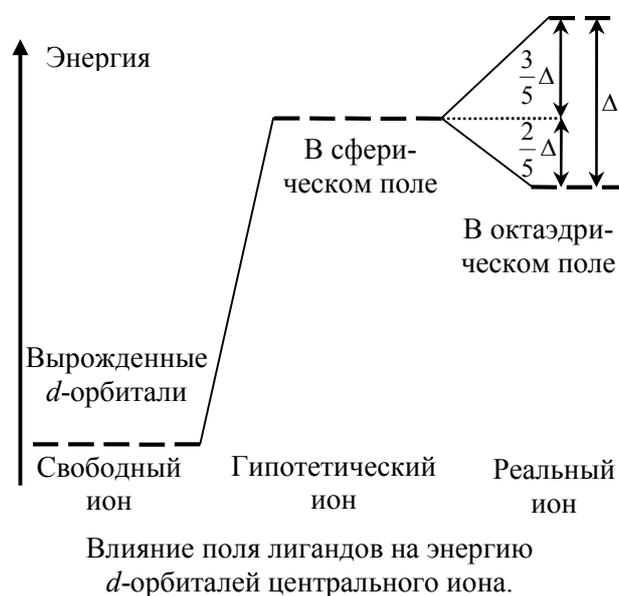
2. Напишите химическую формулу комплексного гидратированного иона Ni^{2+} с октаэдрической координацией лигандов.

3. Катион Tl^{3+} имеет конфигурацию $[\text{Ar}]3d^1$. Какова энергия стабилизации данного иона (в единицах Δ) при октаэдрическом окружении лигандами?

4. Выведите формулу для энергии стабилизации октаэдрического комплексного иона, выразив ее через параметр Δ . Считайте, что из общего числа n d -электронов иона m электронов занимают дважды вырожденные орбитали.

Влияние энергии стабилизации отчетливо проявляется в значениях энтальпии гидратации ($\Delta_{\text{гид}}H$) двухзарядных катионов согласно процессу $\text{M}^{2+}(\text{г.}) \rightarrow \text{M}^{2+}(\text{водн.})$. На рисунке в листе ответов приведена диаграмма для ряда ионов переходных металлов при температуре 298.15K. Нижняя (плавная) кривая отражает энтальпии гидратации, которые имели бы место *без* учета стабилизации полем лигандов.

5. Заполните пробел, имеющийся на рисунке для никеля. Параметр расщепления для лигандов H_2O $\Delta = 8500 \text{ см}^{-1}$. Указания: Поставьте в месте разрыва точку и укажите рядом с ней энергию гидратации. Ответ округлите до $1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Для справки: $1 \text{ см}^{-1} = 11.9627 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$.



Для ионов Mn^{2+} и Zn^{2+} точки на сплошной и пунктирной кривых совпадают, что означает нулевую энергию стабилизации.

6. Заполните электронами уровни энергии d -орбиталей (см. схемы в листе ответов) таким образом, чтобы указанный факт получил объяснение.

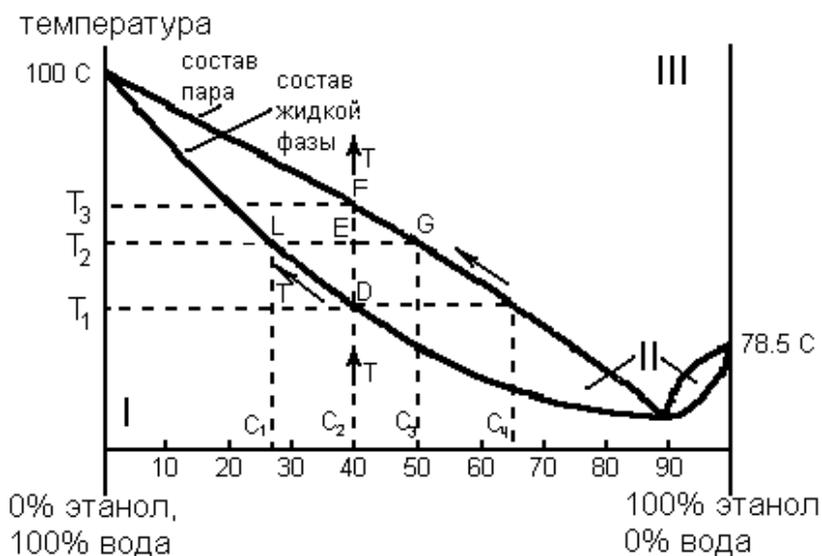
7. Чему равен полный спин комплексного иона в первом и втором случаях?

Задача 2

Этиловый спирт и вода могут смешиваться в любых соотношениях. Объем полученной смеси отличается от суммы объемов компонентов из-за их межмолекулярного взаимодействия, что необходимо учитывать в приготовлении смеси.

1. Нужно приготовить 1.000 л раствора, содержащего 40% по объему этилового спирта. Какие объемы воды и спирта необходимо взять, чтобы получить нужную смесь в нужном объеме? Справочные данные: плотность получаемого раствора $\rho_p = 0.946 \text{ г/см}^3$, плотность этанола $\rho_s = 0.789 \text{ г/см}^3$, плотность воды $\rho_v = 1.00 \text{ г/см}^3$.

Ниже приведена схематическая фазовая диаграмма системы спирт-вода.



По оси абсцисс откладывается состав раствора (*массовая доля спирта*). Область I соответствует жидкой фазе обоих компонентов, в II в равновесии находятся жидкая и газообразная фазы, в III только пар. Линии равновесия (жирные) соответствуют составу жидкой и газообразной фаз при определенной температуре. Если мы нагреваем раствор состава C_2 , то при температуре T_1 (точка D) начинает образовываться пар состава C_4 и остается жидкость состава близкого к C_2 . При дальнейшем нагревании (см. стрелки) состав пара стремится к составу исходной жидкости. Так при температуре T_2 (точка E) жидкость имеет состав C_1 , пар – C_3 (координаты точек L и

G). При T_3 (точка F) почти вся жидкость превратилась в пар состава C_2 .

2. Пар какого состава будет образовываться в начале кипения раствора состава C_1 ?

До какой температуры необходимо проводить нагрев, чтобы получить пар состава C_2 ?

3. Чему будет равна масса жидкой фазы при перегонке 100 г раствора, содержащего 40% этанола (по массе) при достижении точки E? Выведите формулу для расчета массовых долей жидкой и газообразной фаз через составы (массовые доли спирта) исходной смеси, жидкой фазы и газообразной фазы.

4. Какую массу 50% раствора можно получить однократной перегонкой 100 г 40% раствора? Используйте результат предыдущего пункта.

5. Смесь, содержащую 40% этанола и 60% воды по массе, упаривают наполовину. К оставшейся жидкости добавляют равное количество исходного раствора и снова упаривают наполовину. Как изменится состав смеси после однократного проведения такой операции? Возможно ли получение раствора с содержанием этанола не более 30% многократным проведением такой операции? Ответ обоснуйте.

Считайте, что при упаривании наполовину массовая доля спирта в паре примерно в 1.9 раз больше, чем в жидкой фазе.

Задача 3

Haim A. и Satin N. опубликовали в JACS ряд статей, посвященных изомеризации амбидентатного лиганда ABD^- , который, благодаря наличию двух донорных атомов **A** и **D**, существует в координационных соединениях в двух формах:



Кинетические данные изомеризации $[Cr(H_2O)_5ABD]^{2+}$ в растворе $HClO_4$ (таблица) показали, что наблюдаемая константа скорости (k) зависит от $[H^+]$:

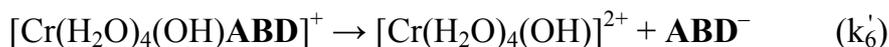
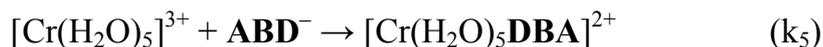
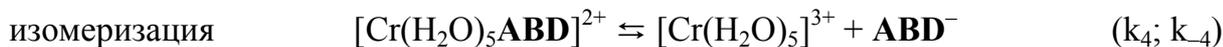
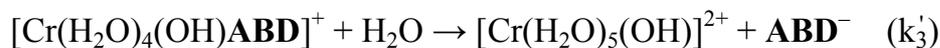
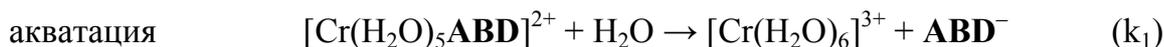
$$k = (k_a + k_i) + \frac{(k'_a + k'_i) \cdot K_a}{[H^+]},$$

где k_a и k'_a – константы скорости акватации (присоединение H_2O); k_i и k'_i – константы скорости изомеризации; K_a – константа гидролиза $[Cr(H_2O)_5ABD]^{2+}$.

$[H^+]$, моль/л	1.00	0.500	0.100	0.0500	0.0100
$k \cdot 10^5$, с	7.75	9.20	20.8	35.3	151
$C([Cr(H_2O)_5ABD]^{2+}) = C^0$	10^{-2}		10^{-2}		$5.00 \cdot 10^{-3}$
$A_{292 \text{ нм}}$	0.105		0.105		0.0525

Концентрацию $C([Cr(H_2O)_5DBA]^{2+})$ определяли при $\lambda = 292 \text{ нм}$; $l = 1 \text{ см}$ по уравнению $A_{292} = C \cdot \varepsilon \cdot l$ ($\varepsilon_{292} = 2.90 \cdot 10^3$). Объясняя выражение для k , авторы

предложили механизм, включающий два процесса, каждый из которых протекает по двум потокам с учетом или без учета гидролиза:



1. Расшифруйте атомы, если **A** и **B** из малых периодов, но из разных групп, имеют спин $S = 1$, **D** из II периода, а $M_A + 2M_B = 4M_D$. Изобразите структурные формулы лигандов ABD^- ($l_{A-B} = 1.68 \text{ \AA}$; $l_{B-D} = 1.16 \text{ \AA}$) и DBA^- ($l_{A-B} = 1.56 \text{ \AA}$; $l_{B-D} = 1.22 \text{ \AA}$). Назовите тип изомерии комплекса.

2. Вычислите для реакции изомеризации ΔH^0 , ΔS^0 и ΔG^0 ($T = 298\text{K}$).

3. Выведите формулу, связывающую степень изомеризации (α) и K_i (298K). Вычислите концентрации $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ABD}]^{2+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{DBA}]^{2+}$ в $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л растворе, считая, что идет только изомеризация.

4. Исходя из данных таблицы, вычислите величины $(k_a + k_i)$ и $K_a(k'_a + k'_i)$. Предложите координаты и путь нахождения этих величин из графика.

5. Вычислите концентрацию $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{DBA}]^{2+}$, считая содержание других ионов хрома пренебрежимо малым. Покажите, что соотношение этих концентраций не зависит от $[\text{H}^+]$.

6. Вычислите k_a , k_i , $K_a k'_a$ и $K_a k'_i$, если $\frac{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}]}{[[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{DBA}]^{2+}]} = \frac{k_a}{k_i} = \frac{k'_a}{k'_i}$

7. Учитывая, что $W_a = k_1 C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{ABD}]^{2+}) + k'_3 C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{ABD}]^+)$ и $W_i = k_5 C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}) C(\text{ABD}^-) + k_7 C([\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})]^{2+}) C(\text{ABD}^-)$, и используя метод стационарных концентраций, выведите кинетические уравнения акватации и изомеризации.

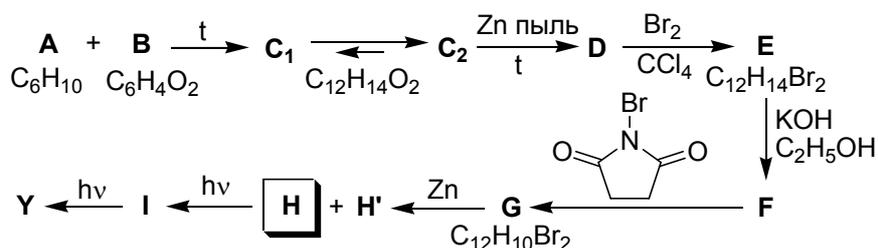
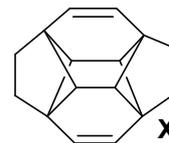
8. Покажите, что полученные кинетические уравнения соответствуют экспериментальному выражению k .

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

«Помню, фамилия лошадиная, а какая – из головы вышибло...»
А.П.Чехов «Лошадиная фамилия»

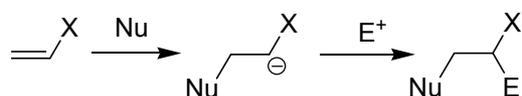
В 1967 году группа Вассермана фотоизомеризацией вещества **H** синтезировала молекулу **Y**. Ее решили назвать как производное углеводорода **X** (см. рис.), которому в свою очередь дали тривиальное название **экинэн** (от лат. *equus* – лошадь), так как: а) центральная часть молекулы **X** напоминает лошадь; б) Вассермана за его трудолюбие часто называли «Harry the Horse».



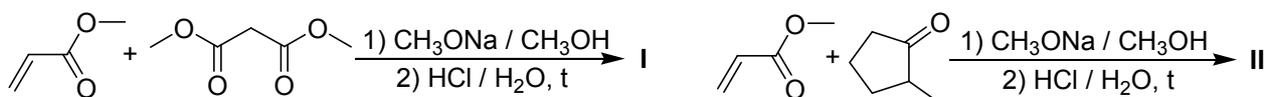
- Сколько циклов имеется в экинене?
- Напишите структурные формулы веществ **A** – **I** и **Y**, принимая во внимание, что:
 - вещество **A** – симметричный ациклический углеводород, который при восстановлении образует *n*-гексан; б) вещество **B** имеет один сигнал в спектре ЯМР ^1H и два в спектре ЯМР ^{13}C ; оно образуется окислением ароматического соединения, производным которого является вещество **C**₂, и используется как электрод сравнения; в) соединение **G** имеет 4 типа атомов водорода; г) углеводороды **H** и **H'** ($\omega_{\text{C}} = 93.5\%$) – пространственные изомеры, не имеющие хиральных атомов углерода, причем **H** имеет точку инверсии, а **H'** – плоскость симметрии; д) образование **Y** из **H** можно описать как две последовательные внутримолекулярные реакции Дильса-Альдера.
- Используя аналогичный подход, экинэн теоретически можно было бы получить фотоизомеризацией вещества **Z**. Напишите его структурную формулу.
- Какой катализатор используется для превращения **F** в **G**?

Задача 2

Реакция Михаэля – реакция, позволяющая создавать новые С–С связи сопряженным присоединением С-нуклеофила (Nu) и электрофила (E^+) к активированной двойной связи:

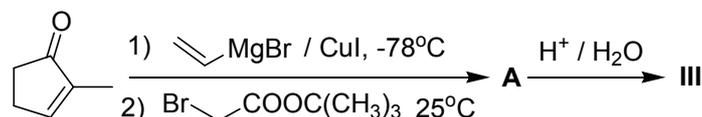


1. Напишите структурные формулы карбоновых кислот **I** и **II**, образующихся по реакции Михаэля в приведенных ниже реакциях, учитывая, что в обоих соединениях отсутствуют третичные атомы углерода:

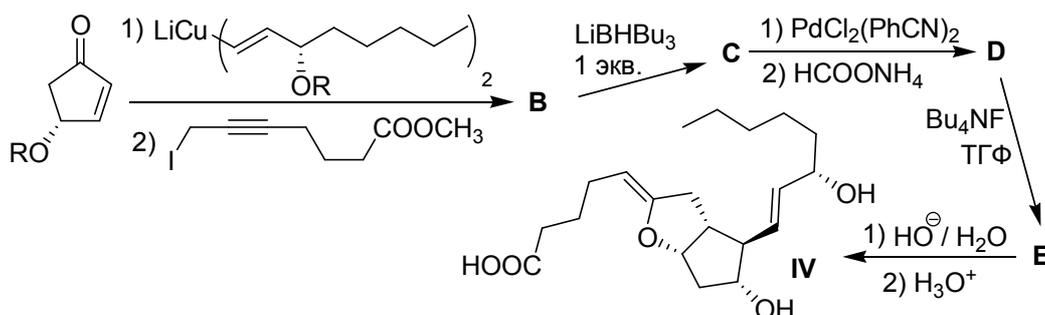


Использование С-электрофилов (E^+) дает возможность образования двух новых С-С связей и является примером тандемных последовательных превращений: присоединение по Михаэлю – α -алкилирование.

2. Проведите тандемное превращение для получения кислоты **III**. Учтите, что алкилирование на второй стадии протекает таким образом, чтобы алкилирующий агент подходил к нуклеофильному центру со стороны менее объемного заместителя у соседнего атома углерода (такой подход имеет меньшие стерические затруднения)

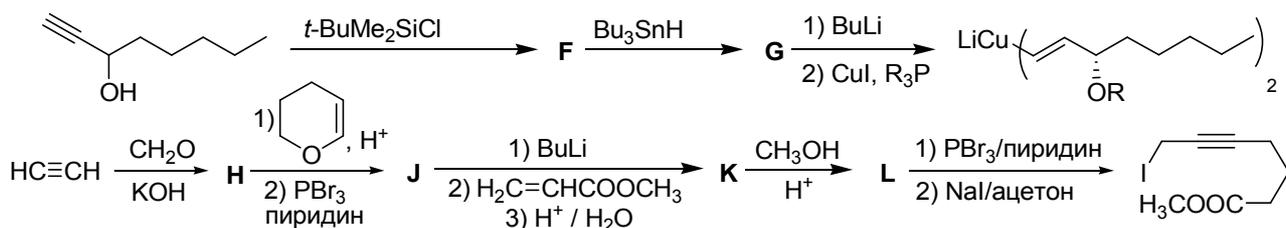


Выдающийся стратег органического синтеза Е. Кори использовал тандемный процесс «реакция Михаэля – α -алкилирование» как эффективный метод «сборки» сложных структур. Так, природный простагландин – простаглицлин (**IV**) получен по приведенной ниже схеме (объемный заместитель $R = t\text{-BuMe}_2\text{Si}$ – защитная группа, увеличивающая стереоселективность реакции):



3. Напишите структурные формулы соединений **B** – **E**. Укажите абсолютную конфигурацию для каждого из асимметричных атомов в **IV**.

Ниже приведена схема синтеза исходных «строительных блоков»:



4. Напишите структурные формулы веществ **F** – **L**.

Задача 3

Углеводород **X**, являющийся лигандом в комплексном соединении металла **M**, можно получить согласно следующей схеме:



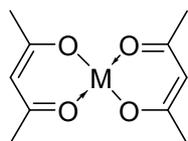
Вещества **A** – **D**, образующиеся из 4-хлорбутена-1 в результате [2+2]-димеризации – изомеры, причем только **C** может существовать в виде оптических изомеров. Соединение **D** является диастереомером **C**. При кипячении **X** с подкисленным раствором KMnO_4 единственным органическим продуктом реакции является янтарная кислота.

1. Напишите структурные формулы соединений **C** – **E** и **X**.

В промышленности **X** получают димеризацией симметричного углеводорода **Y** в присутствии никелевого катализатора. Другой симметричный углеводород **Z** также может при димеризации образовать **X**, если реакцию проводить в присутствии катализаторов реакции метатезиса, однако эта реакция не годится для промышленного производства как ввиду невысокого выхода, так и из-за существенно меньшей доступности **Z**.

2. Приведите структурные формулы **Y** и **Z**. Напишите структурные формулы других симметричных углеводородов, изомерных **Y** и **Z**.

Комплекс $[\text{MX}_n]$ получают при обработке $[\text{M}(\text{acac})_2]$ триэтилалюминием в присутствии **X**, где $[\text{M}(\text{acac})_2]$ – это ацетилацетонат металла:

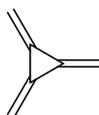


Дентатность лиганда **X** равна числу кратных связей в нем. В ходе синтеза координационное число **M** не изменилось. Реакция сопровождается выделением смеси газообразных продуктов и образованием в качестве побочного продукта комплекса **Q**, содержащего 10.6% Al и 56.7% C.

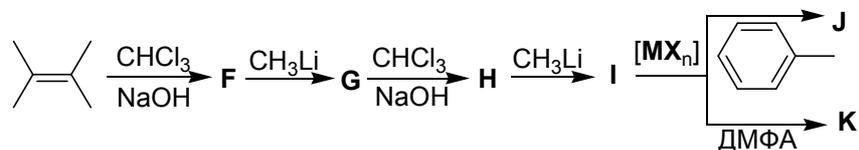
3. Чему равно число n ? Установите металл **M**, учитывая, что в комплексе $[\text{MX}_n]$ $\omega(\text{C}) = 69.9\%$. Изобразите строение $[\text{MX}_n]$.

4. Определите молекулярную формулу комплекса **Q**, напишите уравнение реакции.

Радиалены – интересные карбоциклические углеводороды, у которых каждый атом углерода из цикла имеет экзоциклическую двойную связь. Ниже представлен родоначальник этого класса соединений – [3]радиален:



При использовании $[MX_n]$ в качестве катализатора олигомеризацией углеводорода **I** были получены вещества **J** и **K**, принадлежащие к классу радиаленов:



5. Установите структурные формулы веществ **F** – **K**, если все они, кроме **H**, в спектре ЯМР 1H имеют по одному синглету, а соотношение молярных масс:

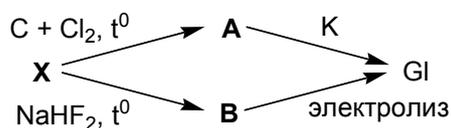
$$M_I : M_J : M_K = 1:2:3.$$

РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

После публикации статьи об обнаружении отличий в химических свойствах между оксидом **X** нового элемента и весьма распространённым в природе оксидом **Y** журналом «Annales de chimie» был предложен для нового элемента химический символ **Gl**, связанный со вкусовыми качествами растворов солей этого элемента.

Автором открытия новой «земли» указаны два различия оксидов **X** и **Y**: оксид **X**, в отличие от **Y** растворялся в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, но не образовывал квасцов с K_2SO_4 , будучи растворённым в разбавленной H_2SO_4 . Весьма грязный **Gl** впервые удалось получить 30 лет спустя после открытия, действием калия на хлорид (**A**), а в чистом виде получили еще через 70 лет электролизом смешанного фторида **Na** и **Gl** (**B**):



Долгое время считалось, что **Gl** и его аналог **M** (входящий в состав **Y**) имеют одинаковую валентность, в связи с чем $A_r(\text{Gl})$ справедливо оценивали в 13.8, что было препятствием на пути становления Периодического Закона, но уже в 1884 году авторы, указавшие на такой атомный вес пересмотрели валентность **Gl** в пользу современного значения, предсказанного Менделеевым.

1. Установите современный символ **Gl**, а также оксиды **X** и **Y**.
2. Приведите уравнения всех упомянутых в условии реакций.
3. Схема получения **Gl** изначально разработана для получения металла **M** из оксида **Y**: при электролизе соответствующего аналога **B** в расплав добавляют **Y**, а в качестве анода используют графит. Напишите уравнения с участием **Y**.
4. На основании экспериментов первооткрывателя можно оценить валентность **Gl**, выберите соответствия между реакциями и ограничениями на значения валентности.
5. Каковы на вкус соли **Gl** и стоит ли так определять их?

Задача 2

Металл **Me** образует много кластерных соединений, для оценки кратности связи (**N**) в которых Коттон предложил $\text{FSR} = \frac{\text{длина связи } l_{\text{Me-Me}} \text{ в соединении}}{\text{длина связи } l_{\text{Me-Me}} \text{ в металле}}$. Исходным веществом при синтезе кластеров служит черный MeCl_n , который получают с

выходом 92.00% из 28.80 г **Me** в реакции с Cl_2 , а в качестве примеси при этом образуется $(\text{MeCl}_2)_m$ ($w = 5.04\%$, желтого цвета). Из смеси ($m = 79.49$ г) отгоняют MeCl_n при температуре T в виде темно-красных паров, растворяют в тетрагидрофуране, добавляют фенилмагнийбромид и пропускают CO до образования 72.86 г бесцветных не содержащих хлор кристаллов **A**, в ИК-спектре которых наблюдается полоса $\nu = 1920 \text{ см}^{-1}$ ($\nu \text{ C}\equiv\text{O} \nu = 2145$, $\nu \text{ C}=\text{O} \nu \sim 1700 \text{ см}^{-1}$). Взаимодействием **A** с CH_3COOH получают желтые кристаллы ацетата **B**, которые с концентрированной HCl при 0°C дают бинарный анион **D** в красном растворе, а при 50°C – анион **E**.

Соединение	Цвет	w_{Me} , мас. %	$l_{\text{Me-Me}}$, Å	Магнитные свойства	ΔH_f^0 , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	S^0 , $\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
MeCl_n (тврд.)	черный	–	3.84	пара	–528	225
MeCl_n (пары)	темно-красный	–	нет	пара	–446	395
$(\text{MeCl}_2)_m$	желтый	–	2.70	диа	–	–
A	бесцвет.	–	~ 4	диа	–	–
B	желтый	44.86	2.11	диа	–	–
D	красный	40.34	2.13	диа	–	–
E	–	40.25	2.38	диа	–	–

1. Расшифруйте **Me**, MeCl_n и $(\text{MeCl}_2)_m$. Изобразите структурные формулы, если **Me** в $(\text{MeCl}_2)_m$ окружен четырьмя Cl в вершинах квадрата, при его обработке солью серебра только $1/3$ атомов Cl переходит в осадок, а при его растворении в бензоле получается 1 л раствора с концентрацией $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.
2. Оцените T разделения MeCl_n и $(\text{MeCl}_2)_m$.
3. Расшифруйте **A**, **B**, анионы **D** и **E**, заряды которых отличаются на единицу.
4. Заполните электронами фрагмент МО образования связи **Me-Me** для **B** и **D**.

Вычислите кратность связи N :
$$N = \frac{\sum e - \sum e^*}{2}$$
.

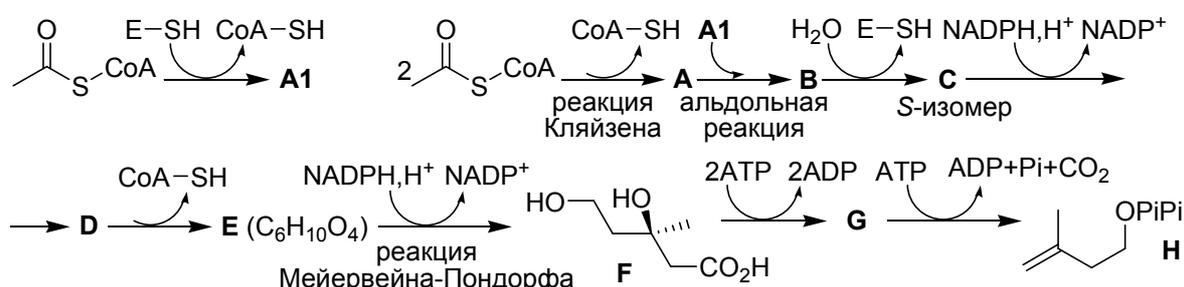
5. Рассчитайте FSR, если в металле $l_{\text{Me-Me}} = 2.78 \text{ Å}$ и укажите N .
6. Изобразите структурные формулы **A** – **E**, учтя что в **E** есть одна двухэлектронная трехцентровая связь.
7. Напишите уравнения реакций (в растворе – ионные).

РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

При чтении большинства книг по биохимии возникает впечатление, что их авторы являются яркими приверженцами витализма, противопоставляя реакции, протекающие в живых организмах, реакциям, осуществляемым в химической лаборатории. Между тем, биохимические превращения аналогичны классическим превращениям органических веществ, особенно если принять во внимание постоянство условий их протекания в клетках и наличие высокоспецифичных катализаторов – ферментов. Предлагаем убедиться в этом на примере биосинтетических превращений с участием веществ группы изопреноидов.

1. Основным путем синтеза изопреноидов из ацетил-кофермента А в живых организмах является мевалонатный, часть которого отражена на следующей схеме. Для ряда превращений указаны аналогичные реакции органических соединений. Приведите структуры зашифрованных веществ с указанием стереохимии, если известно, что **F** – мевалоновая кислота, а **G** содержит третичный гидроксил.



где E-SH – остаток белковой молекулы с активной тиольной группой, CoASH – кофермент А, NADPH и NADP⁺ – восстановленная и окисленная формы никотинамид-адениндинуклеотидфосфата, ATP и ADP – аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат, Pi – неорганический фосфат.

2. В живых клетках большинство превращений катализируется соответствующими ферментами, которые принято относить к одному из шести классов. В листе ответов укажите, к какому классу относятся ферменты, катализирующие образование **H** из ацетил-кофермента А, если известно, что в мевалонатном пути задействованы 4 из них: оксидоредуктазы (1), трансферазы (2), гидролазы (3), лиазы (4, катализируют образование или распад соединений с исчезновением или образованием двойной связи).

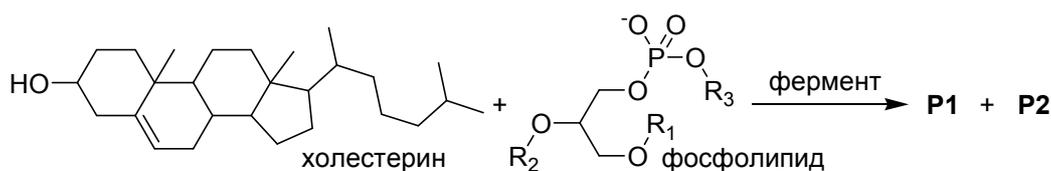
3. В организме **H** равновесно изомеризуется в **H1**, что можно обнаружить с помощью ПМР-спектроскопии. Установите строение **H1** и рассчитайте Δ_rG⁰(298) для

реакции **H** → **H1**, если в спектре **H1** присутствует два синглета в области около 1.9 м.д., тогда как в спектре **H** таковой лишь один, и его интенсивность составляет 19% от суммарной интенсивности первых.

4. Вещество **H1** является электрофилом и ключевым интермедиатом в синтезе высших изопреноидов. Изобразите структуры продуктов, образующихся при алкилировании веществом **H1** спирта ROH.

5. Серия реакций с участием **H** и **H1** приводит к холестерину. Последней стадией синтеза холестерина служит реакция восстановления метаболита **M** или **N**, уравнение которой: $M(N) + NADPH + H^+ \rightarrow \text{холестерин} + NADP^+$. Установите структуры метаболитов **M** и **N**, если восстановительный озонлиз **M** приводит к образованию, помимо прочих, продукта, содержащего два атома углерода, а в случае **N** – продукта с тремя атомами углерода.

Ферментативное образование важного метаболита холестерина **P1** (4.93% O по массе) протекает в плазме крови и может быть описано следующей схемой.



Фосфолипид ($C_{42}H_{80}NPO_8$), участвующий во взаимодействии, содержит остатки неразветвленных насыщенной (R_1) и ненасыщенной (R_2) жирных кислот, а также низкомолекулярного вещества (R_3). По сравнению с холестерином, **P1** значительно менее гидрофильное соединение; его восстановительный озонлиз ведет к образованию трех продуктов, включая соединения состава $C_3H_4O_2$ и $C_6H_{12}O$. R_3 содержит четвертичный атом азота.

6. Укажите структурные формулы соединений, образующих остатки $R_1 - R_3$, и соединения **P1**, если известно, что жирные кислоты в составе фосфолипида содержат не менее 16 атомов углерода.

Задача 2

Инсулин (**In**) – гормон поджелудочной железы, оказывающий многогранное влияние на обмен веществ. **In** состоит из двух полипептидных цепей (А и В), связанных двумя дисульфидными ($-S-S-$) мостиками, но не пептидными связями. **In** образуется из полипептида проинсулина (**pIn**), имеющего свободные N- и C-концевые аминокислоты, посредством ферментативного гидролиза двух пептидных связей; одновременно формируется эквимольное количество C-пептида.

1. Основываясь на представленной выше информации, предложите все возможные варианты взаиморасположения А-, В- и С-цепей в **pIn**.

Биосинтез **In** из **pIn** предполагает образование только двух изомерных промежуточных продуктов и ничего более.

2. Какие варианты, предложенные Вами в пункте 1, отвечают данному условию?

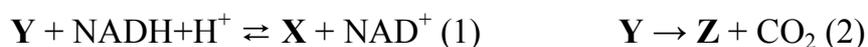
Инсулины млекопитающих не идентичны по аминокислотному составу. В таблице представлены данные по разнице молекулярных масс инсулинов человека и животных. Аланин (Ala, 89 г/моль); валин (Val, 117 г/моль); глицин (Gly, 75 г/моль); изолейцин (Ile, 131 г/моль); серин (Ser, 105 г/моль) закодированы буквами **D – H**. «?» – аминокислоты **D – H** и/или треонин (Thr, 119 г/моль).

инсулин	положение аминокислот				разница M_{In} (чел) – M_{In} (жив), г/моль
	в А-цепи			в В-цепи	
	8	9	10	30	
человек	Thr	E	G	Thr	0
корова	D	E	H	D	74
кролик	?	E	G	E	14
овца	D	F	?	?	74
свинья	Thr	?	G	D	30

3. Соотнесите аминокислоты с буквенными обозначениями **D – H**, если $M(G) > M(H)$. При ответе используйте трехбуквенные обозначения аминокислот.

4. Пара каких аминокислот располагается в **In** овцы на 10-й и 30-й позициях?

Кетоновые тела (**X**, **Y** и **Z**) – группа промежуточных продуктов обмена веществ, содержание которых в организме повышается, в частности, при декомпенсации сахарного диабета – болезни, обусловленной абсолютным или относительным дефицитом инсулина. Взаимопревращения веществ **X – Z** в организме человека могут быть представлены уравнениями реакций (1) и (2):



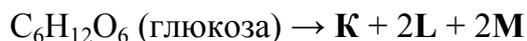
5. Предложите структуры **X – Z**, если **Z** содержит на 15.0% больше углерода (по массе), чем **Y**, а молекулярная масса **Z** находится в диапазоне 50 – 70 г/моль.

6. Взаимопревращение **X** и **Y** в организме обратимо. Выберите среди соединений, участвующих в реакции (1), только два, от соотношения концентраций которых в наибольшей степени зависит направление протекания данного процесса.

Определение кетоновых тел в головном мозгу пациентов с кетоацидотической комой (осложнение диабета) методом ПМР-спектроскопии основано на выявлении в спектре характеристических пиков: синглета (2.2 м.д.) и дублета (1.2 м.д.).

7. Каким типам протонов в соединениях **X**, **Y** и **Z** соответствуют указанные пики?

Жвачные животные в норме имеют повышенное содержание кетонового тела **Y** в плазме крови. **Y** синтезируется в печени из **K** (продукт брожения углеводов):

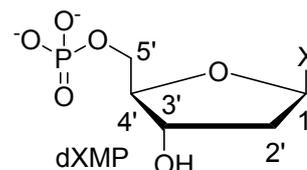


8. Установите все возможные молекулярные формулы соединений **K**, **L** и **M**, если молярное соотношение **C** : **O** в **K** и **L** составляет 2:1 и 1:2, соответственно.

9. Изобразите структуру соединения **K**, отвечающую всем условиям задачи.

Задача 3

ДНК состоит из остатков монофосфатдезоксинуклеотидов (dXMP), включающих азотистые основания **X** ($X = A, T, G, C$).



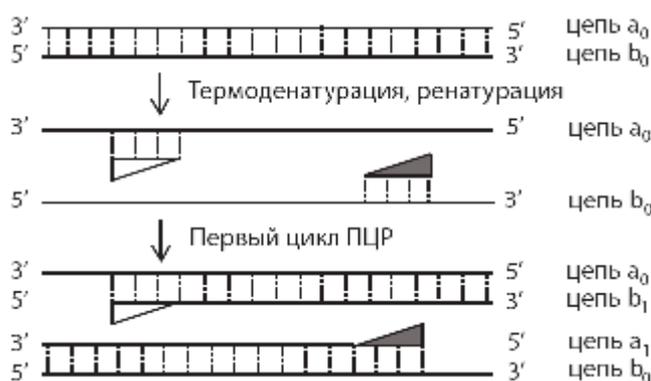
Благодаря водородным связям между азотистыми основаниями разных цепей ДНК существует в виде двухцепочечной спирали (дуплекса). Пары образуются по правилу комплементарности: $A=T$ (две связи) и $G\equiv C$ (три связи). Основная цепь ДНК состоит из чередующихся остатков dRib и ортофосфорной кислоты (P_i), при этом P_i является мостиком, образующим эфирные связи с 3'- и 5'-гидроксильными группами соседних остатков dRib.

1. а) На каком конце ДНК (3'- или 5'-) присутствует трифосфатная группа, если при синтезе ДНК в реакцию вступают трифосфатдезоксинуклеотиды (dXTP), а высвобождается пирофосфат?

б) Изобразите другой конец ДНК, приведя по одному остатку азотистого основания (обозначьте **X**) и dRib, а также требуемое количество остатков фосфата.

Полимеразная цепная реакция (ПЦР)

лежит в основе современных аналитических методов. ПЦР – это многократное удвоение молекул ДНК, при котором каждая из исходных цепей служит матрицей для синтеза новой цепи. Присоединение звеньев к растущей цепи



идет по правилу комплементарности под действием фермента ДНК-полимеразы от 5'-к 3'-концу растущей цепи (см. рис.). Для синтеза новой цепи необходимы затравки – олигонуклеотиды, комплементарные 3'-концу исходных цепей (обозначены треугольниками на рисунке). Удвоению могут подвергаться не только полноразмерные молекулы ДНК, но и их фрагменты: все зависит от участка, которому комплементарна затравка.

Стадии типичного ПЦР-теста таковы (первый цикл ПЦР изображен на рисунке):

- к определяемому образцу ДНК добавляют в избытке две затравки, комплементарные 3'-концам целевого фрагмента дуплекса;
- препарат ДНК подвергают термоденатурации (нагреванию, в результате чего цепи расходятся), а затем ренатурируют (охлаждают), при этом затравки присоединяются к цепям ДНК;
- вносят ДНК-полимеразу и избыток dXTP и синтезируют дочерние цепи.

Последующие циклы включают повторяющиеся термоденатурацию-ренатурацию и реакцию роста цепи. Цепи, у которых 3'-конец слева, обозначают **a**, у которых справа – **b**. Индекс указывает цикл ПЦР, в котором цепь образовалась.

2. Повышенное содержание каких азотистых оснований обуславливает более высокую температуру термоденатурации дуплекса?

3. Изобразите цепи ДНК, присутствующие в системе после 2-го и 3-го циклов ПЦР. Следите за длиной цепей и подписывайте их **a** или **b** с индексами.

4. Выведите общие формулы (после n циклов ПЦР) для:

- а) общего количества цепей ДНК в системе;
- б) количества цепей ДНК, ограниченных лишь с одной стороны;
- с) количества цепей ДНК, ограниченных с обеих сторон.

В ДНК может быть встроен чужеродный фрагмент. Правильный подбор затравок позволяет установить методом ПЦР, состоялось ли встраивание. Одна из затравок должна быть комплементарна участку цепи **a** перед вставкой.

5. В Листе ответов дорисуйте вторую затравку, если после 30 циклов ПЦР:

- а) при состоявшемся встраивании количество цепей, длина которых в точности равна сумме длин встраиваемого фрагмента и затравки к цепи **a**, составляет $2^{31} - 62$;
- б) в отсутствие встраивания общее число цепей равно 32, а их длина нерегулярна.