

Задача 4.

*“...чтобы стал он академик, знаменитый меж людей,
дай ему, отчизна, денег на лопаты и на клей -
черепки он будет клеить, взмыв над мертвою водой,
и историю лелеять на ладони молодой.”*

Бахыт Кенжеев

Около двадцати лет назад юный (в те времена) химик А.Б. в конце апреля уговорил своих родителей поехать в Новгород, который в те времена не было принято называть Великим. Когда они добрались до реки, А.Б. попросил остановить машину, спустился к воде и через несколько минут вернулся, радостно демонстрируя найденный небольшой темный предмет. Цель поездки была достигнута, и он был готов возвращаться домой.

Отмыв свою находку от загрязнений, А.Б. обнаружил, что она представляет собой диск (диаметр ~4,5 см, толщина ~0,5 см, вес ~90 г) темного цвета. Отделив от находки небольшой образец (2,00 г), А.Б. растворил его в 5 мл концентрированной азотной кислоты (65%, пл. 1,39 г/см³) и разбавил раствор до 100 мл (р-р I). Полученный раствор был оттитрован 0,2 М раствором NaOH, а также щелочь была оттитрована полученным раствором. Результаты титрования представлены в таблице.

V аликвоты, мл	10 мл р-ра I	50 мл NaOH
pH исходного раствора	~1	~12
V титранта до появления осадка, мл	16,6	2,1
pH появления осадка	~6	~12
V титранта окончания осаждения, мл	21,5	21,0
pH окончания осаждения	~10	~7
Масса осадка, г	0,276	0,534
Масса после прокаливания, г	0,215	0,452

1. Как называется река, на берегу которой произошло это событие?
2. Определите, из какого материала был сделан найденный предмет.
3. Установите состав осадков образующихся в процессе титрования.
4. Каково строение соединений, выпадающих в осадок?

5. Напишите уравнения реакций, используемых для анализа.

6. Каково было историческое назначение находки.

Задача 6.

*“Под часами круглыми, под крестом,
достоверно зная: заветный том
не прочтет никто. Да и не напишет.”*

Бахыт Кенжеев

К 60 мл 34%-ного раствора NaOH (пл. 1,37) было добавлено 0,3 г $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 15 г мочевины ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$). Полученная смесь была охлаждена до -7 — -5 °С и к ней добавлялся по каплям при интенсивном перемешивании охлажденный раствор, полученный при пропускании хлора в смесь 50 г льда, 50 мл воды и 25 г NaOH до увеличения массы последнего на 18 г. (Температура смеси в процессе добавления не должна была превышать 10 °С.) Полученную реакционную смесь медленно нагрели до 65 °С и охладили до комнатной температуры и постепенно (при интенсивном перемешивании и охлаждении) прибавили к 140 мл 50%-ной серной кислоты (пл. 1,395), при этом температура смеси не должна превышать 50 °С. При охлаждении раствора до 25 °С происходит кристаллизация целевого продукта. Оптимальный выход по этой методике составляет 23 г.

Навеска полученного вещества 1,00 г была растворена в воде, объем раствора доведен до 100 мл. Полученный раствор имеет pH ~3. На титрование аликвоты 10 мл подкисленного раствора расходуется 6,15 мл 0,1 М раствора перманганата калия. При добавлении к аликвоте 50 мл этого раствора избытка раствора хлорида бария образуется 0,897 г белого осадка.

1. Определите, какое вещество образуется в этом синтезе.
2. Напишите уравнения реакций, соответствующих синтезу и анализу соединения.
3. Рассчитайте растворимость полученного соединения в воде, если на титрование 5 г насыщенного раствора (при 25 °С) расходуется 10,2 мл 0,1 М KMnO_4 .
4. Какую роль, на Ваш взгляд, выполняет в этом синтезе сульфат марганца.
5. Рассчитайте выход полученного соединения (в % от теоретически возможного).

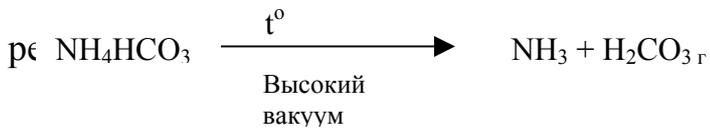
Задача 7.

Некий металл, практически не взаимодействующий с соляной кислотой, весьма охотно растворяется в кислоте плавиковой. Если к раствору **A**, полученному в результате взаимодействия 3,04 г этого металла с избытком последней, добавить небольшой избыток гидрокарбоната калия, можно получить 8,98 г белого осадка малорастворимого вещества **B** с содержанием калия 27,6 % (выход – 95,0 %). При перекристаллизации вещества **B** из воды некоторая часть его теряется, а сам раствор приобретает заметно кислую реакцию. При проведении этого процесса в стеклянной посуде ее поверхность становится матовой. Если перекристаллизовывать **B** из раствора фторида калия, то оно может загрязняться веществом **C**, а при высоких концентрациях KF в растворе из него выделяются практически чистые белые кристаллы соединения **C** с содержанием исходного металла 26,7 %.

1. Определите металл, вещества **A-C**, напишите уравнения реакций. Известно, что соединения **A-C** мономерны.
2. Почему этот металл, достаточно активно реагирующий со слабой плавиковой кислотой, не «хочет» реагировать с кислотой соляной? Как он будет себя вести в растворе азотной кислоты?
3. Опишите превращения, происходящие с веществом **B** в водном растворе.
4. Известно, что константа равновесия перехода **B** в **C** равна $5 \cdot 10^{-2}$, константа первой ступени аквагидратации **B** $2 \cdot 10^{-4}$, для насыщенного ($5 \cdot 10^{-2}$ М) раствора **B** $\text{pH} = 4,0$. Проведите оценку в этом растворе концентраций всех частиц, для которых у Вас имеются необходимые данные.

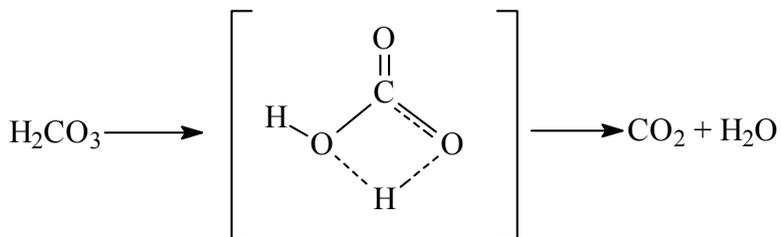
Задача 9.

Любой учебник химии гласит: «В свободном виде угольная кислота неустойчива, так как она легко разлагается с образованием CO_2 и H_2O ». Однако еще в 1987 году было показано существование и стабильность угольной кислоты, полученной по

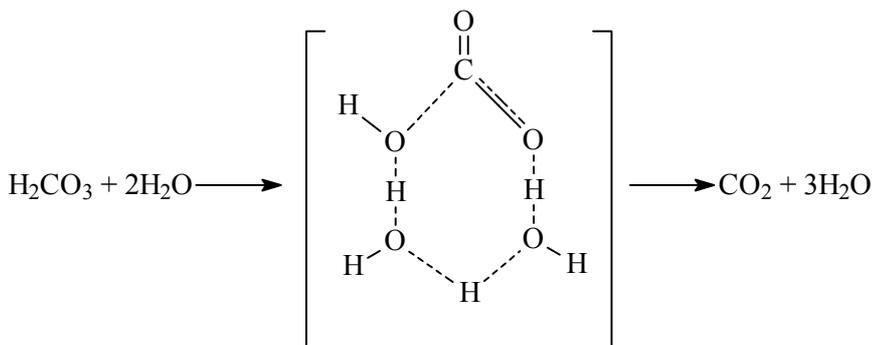


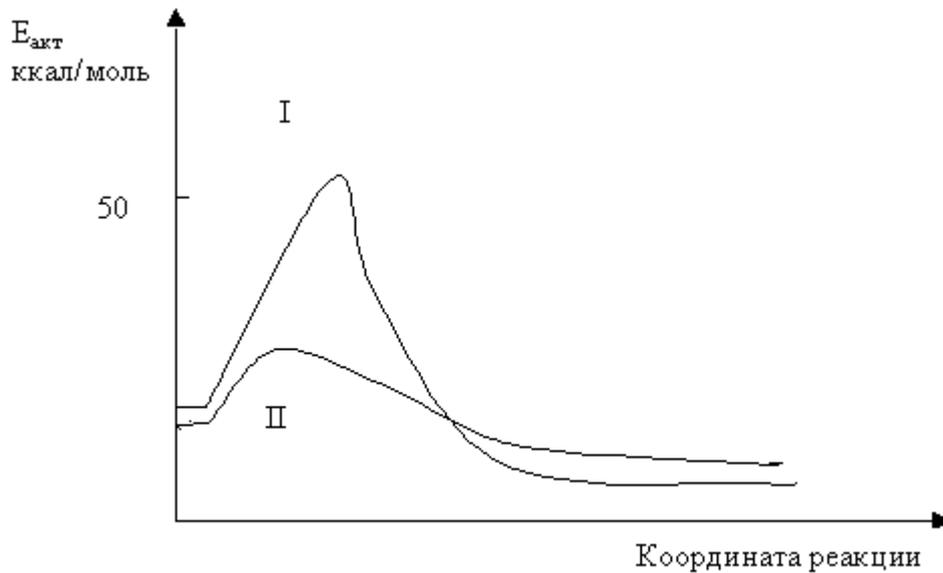
Причина высокой кинетической стабильности чистой H_2CO_3 и ее быстрого разложения в водном растворе заключается в различных механизмах реакций:

Механизм I: разложение безводной H_2CO_3



Механизм 2: Разложение H_2CO_3 в воде:





На рис. представлены энергетические диаграммы предлагаемых механизмов.

1. Установите, каким механизмам соответствуют кривые I и II.
2. Запишите кинетические уравнения для скоростей реакций разложения по механизмам 1 и 2.
3. Найдите период полураспада угольной кислоты в воде, если константа скорости этой реакции при 300 К равна $5,825 \cdot 10^{-3} \text{ сек.}^{-1}$.
4. Объясните, как и почему зависит скорость реакции разложения безводной угольной кислоты от времени протекания реакции. Изобразите график зависимости количества H_2CO_3 от времени для реакции разложения безводной угольной кислоты. Как называются такие реакции?
5. Кинетическая стабильность угольной кислоты столь велика, что ее можно перегнать при низкой температуре в вакууме. Объясните, почему плотность паров угольной кислоты по водороду при 195 К больше, чем 31.
6. Экзо- или эндотермическим процессом является реакция разложения угольной кислоты по механизму 2?

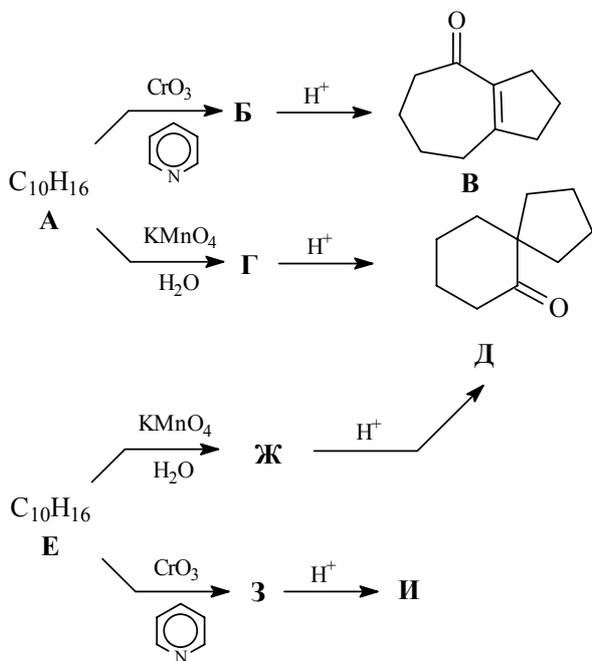
Задача 11.

Углеводород **A** ($C_{10}H_{16}$) под действием оксида хрома (VI) в пиридине превращается в соединение **Б**, которое в кислой среде превращается в кетон **В**.

При действии перманганата калия в нейтральной среде на углеводород **A**, образуется соединение **Г**, которое в кислой среде превращается в кетон **Д**.

Углеводород **Е** ($C_{10}H_{16}$), изомерный углеводороду **A** под действием нейтрального раствора перманганата калия дает соединение **Ж**, изомерное соединению **Г**. В кислой среде соединение **Ж** превращается в кетон **Д**.

Углеводород **Е** под действием оксида хрома (VI) в пиридине превращается в соединение **З**, которое в кислой среде превращается в кетон **И**, изомерный кетону **Д**.



1. Установите строение соединений **A**, **Б**, **Г**, **Е**, **Ж**, **З**, **И**.
2. Напишите схемы всех указанных превращений.

Задача 13.

All Altruists Gladly Make Gum In Gallon Tanks

В прошлом году Нобелевские премии отметили столетний юбилей. Первая премия по химии была вручена в 1901 г. замечательному голландскому физикохимику Я. Вант-Гоффу. Вторую премию (1902 г.) присудили величайшему немецкому химику-органику Эмилю Фишеру – выдающемуся учёному, автору эпохальных работ в области химии природных соединений, создателю целой научной школы.

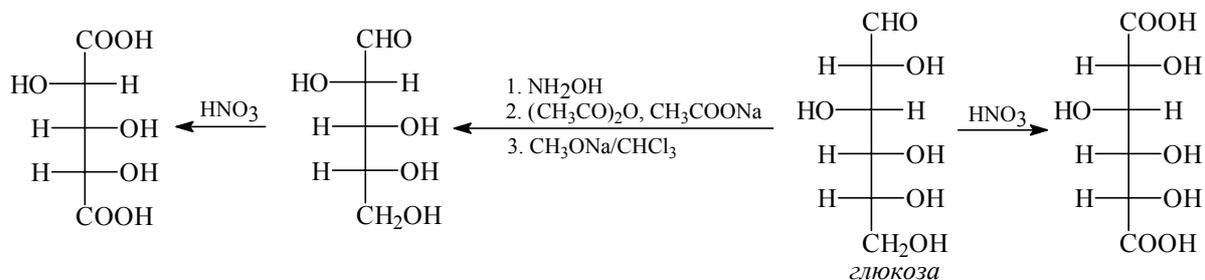
Всем Вам, конечно, известны проекции Фишера, с помощью которых так удобно изображать конфигурации углеродных атомов открытых форм сахаров. Вообще же, Э.Фишеру принадлежит очень большое число работ по химии углеводов. В частности, им были полностью установлены конфигурации 12 альдогексоз.

1. Сколько всего существует линейных *D* и *L* альдогексоз открытого ряда?
2. Конфигурацией какого атома определяется принадлежность сахара к *D*- или *L*-ряду?

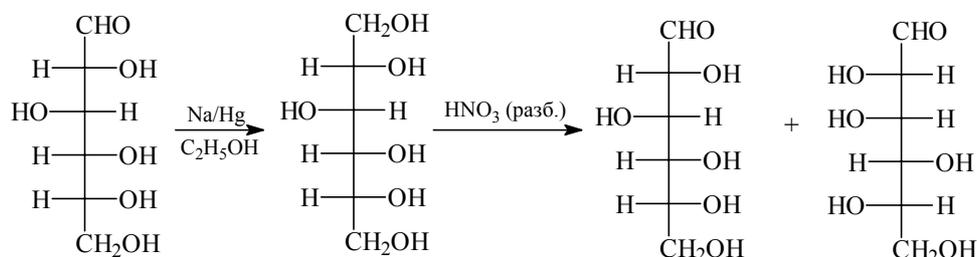
Для установления конфигурации сахаров могут быть использованы следующие реакции:

- 1) окисление альдогексоз до сахарных (дикарбоновых) кислот. При этом в зависимости от конфигурации исходной альдогексозы, получающаяся сахарная кислота может быть оптически активной (как в случае глюкозы), а может быть неактивной
- 2) укорачивание цепи на один атом углерода с последующим окислением альдопентозы в дикарбоновую кислоту, которая также может быть как оптически активной, так и неактивной. Обратим также внимание на то, что из некоторых альдогексоз получают одинаковые альдопентозы.

Реакции 1) и 2) проиллюстрированы на примере *D*- глюкозы:



3) восстановление альдогексоз в соответствующие шестиатомные спирты (во времена Фишера это восстановление проводили под действием амальгамы натрия) с последующим частичным окислением этих спиртов до альдогексоз. При этом в зависимости от структуры исходного соединения в результате последовательного восстановления и частичного окисления могут получаться либо две, либо одна альдогексоза. Приведём схему для D-глюкозы:



В таблице приведены результаты проведения реакций 1)-3) для 8 линейных альдогексоз D-ряда (обозначены цифрами).

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1)	+	+	+	-	+	+	+	-
2)	+(A)	+(B)	-(C)	+(A)	-(D)	+(B)	-(C)	-(D)
3)	2	2	2	2	2	1	1	2

1) – сахарная кислота

2) – кислота из соответствующей альдопентозы. Учтите, что из 8 рассматриваемых альдогексоз возможно образование только 4 альдопентоз (A, B, C, D)

3) – число альдогексоз после восстановления амальгамой натрия и последующего частичного окисления.

Примечание. “+” в ячейке таблицы, если вещество оптически активно, “-” – неактивно.

3. Исходя из данных таблицы, установите конфигурации открытых форм этих альдогексоз (приведите формулы в проекции Фишера и соотнесите их с обозначениями I-VIII из таблицы).

4. На примере D-глюкозы приведите формулы промежуточных соединений, образующихся при укорачивании цепи (реакция 2).

5. Какие из соединений I-VIII являются маннозой и галактозой?

Задача 14.

При испытании одного из первых наносекундных импульсных лазеров ($1 \text{ нс} = 10^{-9} \text{ с}$) был проведен такой опыт. Кристаллы иода нагрели в вакууме до $116,5^\circ\text{C}$ (на 3°C выше температуры плавления), когда давление паров над жидким иодом равно 100 мм рт.ст. ($1,33 \times 10^5 \text{ Па}$). Пары облучали короткими лазерными импульсами, следующими через 10 мкс ($1 \text{ мкс} = 10^{-6} \text{ с}$); каждый импульс создавал 10^{16} атомов иода в 1 см^3 . Для тримолекулярной рекомбинации атомов иода $\text{I} + \text{I} + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{I}_2$ константа скорости реакции 3-го порядка $k_{\text{III}} = 3 \times 10^{-30} \times \text{см}^6 \text{ с}^{-1}$. Константа равновесия термической диссоциации иода при температуре $116,5^\circ\text{C}$ $K = 1,1 \times 10^{-15} \text{ атм}$.

Вопросы и задания.

1. Почему для рекомбинации атомов иода необходима третья частица (в данном случае - молекула иода)?
2. Почему при медленном нагревании кристаллов иода на стеклянной пластинке не наблюдается их плавления?
3. Рассчитайте концентрацию молекулярного иода (молекул/ см^3) над жидким иодом при температуре опыта ($116,5^\circ\text{C}$).
4. Рассчитайте равновесную концентрацию атомарного иода ($[\text{I}]$, атом/ см^3) в результате термической диссоциации при температуре опыта.
5. Определите значение $[\text{I}]$ перед началом каждого импульса после установления стационарного режима (т.е. после бесконечно большого числа импульсов).
6. Постройте приблизительный (но в масштабе) график зависимости величины $[\text{I}]$ от времени от $t = 0$ до $t = 20 \text{ мкс}$ (до начала 3-го импульса). График подтвердите расчетом.

Указания. 1) Все газы считать идеальными. 2) Для бимолекулярной реакции $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ зависимость концентрации А от времени задается уравнением $1/[\text{A}] - 1/[\text{A}]_0 = 2k_{\text{II}}t$, где k_{II} – константа скорости реакции 2-го порядка, $[\text{A}]$ и $[\text{A}]_0$ - текущая и начальная концентрация вещества А.

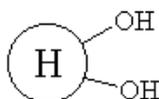
Задача 15

Иммобилизация ферментов

Иммобилизация (закрепление) ферментов используется для получения биологических катализаторов с новыми свойствами (повышенная стабильность и каталитическая активность, измененная субстратная специфичность и т.п.). В подавляющем большинстве случаев для этого в систему вводят новый компонент – носитель. Способы иммобилизации можно разделить на две группы: физические (без образования ковалентных связей фермент – носитель) и химические (с образованием ковалентных связей фермент – носитель).

Распространенным носителем являются полисахариды (целлюлоза, агароза, хитозан и прочие). Поскольку гидроксильные группы не способны быстро образовывать ковалентные связи с белком, полисахаридные носители необходимо сначала активировать. Активация заключается в химической модификации гидроксильных групп, находящихся на поверхности носителя, и приводит к появлению электрофильных групп, которые затем легко вступают в реакции с нуклеофильными группами на поверхности белка. Полисахариды очень часто активируют бромцианом (BrCN), в результате чего первоначально образуется производное А.

1. Приведите формулу промежуточного соединения А, полученного при обработке некоторого полисахарида недостатком бромциана, и название образовавшейся в нем функциональной группы. Используйте для носителя следующее обозначение:



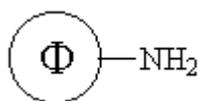
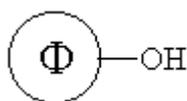
Производное А обладает очень высокой реакционной способностью и превращается в менее активное, но пригодное для последующего взаимодействия с белком соединение Б и непригодное для этой цели соединение В.

2. Приведите формулы производных Б и В и названия появившихся в них в ходе их образования из А функциональных групп. Учтите при этом, что процесс активации протекает в водном растворе, а гидроксильные группы носителя расположены близко друг к другу.

Нуклеофильные группы на поверхности белка, способные к взаимодействию с активированным носителем – это гидроксильные и аминокислотные боковые радикалы (SH-группы для взаимодействия с носителем не годятся).

3. Приведите формулы боковых радикалов канонических аминокислот, которые содержат в своем составе гидроксильные и аминокислотные группы. Приведите тривиальные названия этих аминокислот.

4. Приведите формулы продуктов взаимодействия производного Б с OH- и NH₂-группами фермента и названия образовавшихся функциональных групп, связывающих остатки носителя и фермента. Используйте следующие обозначения (если нужно, пририсовывайте к ферменту более одной OH- или NH₂-группы):



5. При иммобилизации сначала активируют носитель, а уже затем активированный носитель взаимодействует с белком. Какие побочные продукты могут образоваться в системе, если носитель, фермент и бромциан поместить в систему одновременно?

6. Для повышения эффективности иммобилизации бромциан иногда предварительно обрабатывают 1 эквивалентом триэтиламина. Это предпринимают для:

- I. Повышения реакционной способности активирующего агента**
- II. Понижения реакционной способности активирующего агента**
- III. Повышения выхода иммобилизованного фермента**
- IV. Предотвращения инактивации фермента при экстремальных значениях рН**
- V. Повышения значения рН, при котором оптимально проводить активацию**
- VI. Понижения значения рН, при котором оптимально проводить активацию**
- VII. Повышения электрофильности циановой группировки**
- VIII. Понижения электрофильности циановой группировки**
- IX. Повышения нуклеофильности циановой группировки**
- X. Понижения нуклеофильности циановой группировки**

Выберите из приведенных выше ответов правильные и укажите их номера в ответе

7. Приведите схемы реакции

А) бромциана с триэтиламином

Б) полисахаридного носителя с таким модифицированным активатором.

При связывании фермента с полисахаридным носителем, активированным BrCN, экспериментаторы стараются избегать значительного избытка фермента (по отношению к активированным группам) и длительного проведения данной реакции.

8. Объясните причины такого подбора условий. Проиллюстрируйте свои рассуждения примером реакции, возможной при несоблюдении данных условий.