

Девятый класс

Задача 9-1.

*“Открылось мне: в законах точных чисел,
В бушующей медлительной стихии –
Не я, не я – благие иерархии
Высокий свой запечатлели смысл.”
А.Белый “Искуситель”, 1908 г.*

В своем знаменитом учебнике химии (“Lehrbuch der Chemie” von J.J. Berzelius, Bd.2, Drezden und Leipzig, 1844, S. 381.) Берцелиус описывает состав соединений и свойства химического элемента, открытого в 1791 г. Уильямом Грегором (W. Gregor). В 1795 г. этот элемент был вновь открыт Клапротом и Менахином, которые попытались выделить простое вещество восстановлением его оксида углеродом при нагревании. В 1825 г. Берцелиус получил наиболее чистый препарат простого вещества металлотермией фторидного комплекса. Подробный анализ оксидов этого элемента был выполнен Генрихом Розе и Мозандером. Полученные ими результаты представлены в таблице.

Название оксида (Берцелиус)	Данные Розе		Данные Мозандера	
	% кислорода	% элемента	% кислорода	% элемента
.....oxyd	33,06	66,94	33,643	66,357
.....saure	39,71	60,29	40,338	59,662

1. Определите, о каком элементе идет речь.
2. Рассчитайте состав оксидов, приведите их формулы (попробуйте записать формулы, предложенные для них Берцелиусом).
3. Клапрот пытался получить простое вещество нагреванием смеси 100 ч.saure с 24 ч. порошкообразного углерода. Берцелиус назвал полученный продуктoxydul. Что могло входить в состав этого соединения? Запишите уравнение реакции.
4. Напишите уравнение реакции получения простого вещества по методу Берцелиуса.
5. Напишите уравнения реакций современного промышленного получения этого простого вещества (исходя изsaure).

Задача 9-2.

*“Кристаллизуются растворы
Сред колб, горелок и реторт...
Готово: порошок растерт...”
А.Белый, “Первое свидание”*

Около 400 мл безводного жидкого аммиака помещают в сосуд Дьюара из стекла пирекс емкостью 1 л. «Сухой лед» измельчают в порошок и постепенно, однако по воз-

возможности быстро, всыпают в жидкий аммиак. Твердую углекислоту продолжают добавлять до тех пор, пока жидкость не приобретет вязкую консистенцию. Избыток аммиака испаряется, а **к. а.** остается в виде бесформенной массы. Полученное вещество переносят в эксикатор, где оно находится при слегка пониженном давлении в течение 24 часов. В результате потери избытка аммиака и диссоциации некоторого количества **к. а.** вещество становится порошкообразным. Из 400 мл аммиака получают 200 – 300 г **к. а.** Данные анализа: найдено (% N) 35,3; 35,2.

К. а. получается в виде мелкокристаллического порошка, в незначительной степени летучего при комнатной температуре и полностью диссоциирующего при 59°C. Он легко растворим в воде, но в растворе или под действием влажного воздуха присоединяет воду, образуя ...(?).

Раствор **к. а.** можно отличить от раствора ...(?) путем добавления одной-двух капель растворимой соли кальция. В случае **к.а.** осадок выпадает лишь при стоянии или после нагревания (происходит ...(?)), вследствие чего выпадает осадок карбоната кальция).

(«Неорганические синтезы» сб.2, пер. с англ. Е.А.Терентьевой, под. ред. проф. Д.И.Рябчикова, 1951, М., И.л., стр. 84-86.)

1. Определите состав образующегося продукта (формула).
2. Напишите уравнение реакции получения **к.а.**
3. Каково строение **к.а.** (графическая формула).
4. К какому (каким) классу (классам) соединений Вы бы могли отнести **к.а.**?
5. Какие процессы могут происходить при нагревании **к.а.** (уравнения реакций, условия)?
6. Что происходит с **к.а.** при стоянии (и/или нагревании) в водном растворе? Напишите уравнения реакций.
7. Напишите уравнения реакций, происходящих при растворении **к.а.** в водном растворе щелочи.

Задача 9-3.

*“Давно все знаю наизусть.
Свершайся роковая сказка!”
А.Белый, “Я это знал”, 1908*

“Испытания. Наиболее частыми примесями к алюминию являются кремний и железо; Regensburger (Zeitschr. fur angewandte Chemie, 1891 г., стр. 360) дает следующий способ определения этих примесей: навеска от 2 до 4 гр., (смотря по качеству испытуемого препарата) алюминиевых стружек обрабатывается в объемистой платиновой чашке 13 - 25 гр. чистого едкого кали и 25 к. с. горячей воды; платиновая чашка на случай раз-

брызгивания, накрывается крышкой; для полного растворения следует к концу реакции несколько нагреть платиновую чашку. По охлаждению, крышку споласкивают соляной кислотой, нейтрализуют раствор (соляной кислотой) и испаряют его до-суха при постоянном помешивании. Прокаленный и взвешенный остаток пробуют обычным способом плавиковой кислотой на кремний.

Для определения железа 3 гр. алюминиевых стружек обрабатывают в полулитровой колбе 50 к. с. 40% едкого кали, к концу реакции колбу несколько нагревают, к раствору приливают 200 к. с. чистой разведенной серной кислоты уд. веса 1,16 (22,19%) и кипятят пока он не сделается прозрачным. По охлаждению раствор титруют хамелеоном.

Для исследования алюминия на содержание мышьяка, серы и фосфора, обрабатывают алюминий слабым раствором едкого натра или соляной кислотой. Выделяющийся водород не должен производить на бумаге, пропитанной азотнокислым серебром, ни желтого, ни черного пятна.”

(А.И. Коренблит, Химические реактивы, их приготовление, испытание и употребление, М., Типография М.М. Борисенко, 1902, стр. 28).

1. Определите содержание примесей в алюминии (% по массе), если исходная навеска для растворения в щелочи составляла 3,00 г в 50 к.с. 40% “едкого кали” (пл. 1,41 г/к.с.). Осадок, который образовался после добавления 200 к.с. разведенной серной кислоты, был отфильтрован, промыт и прокален до постоянной массы 0,192 г. Объем фильтрата был доведен до 500 к.с. На титрование аликвоты 50 к.с. пошло 2,10 к.с. 0,01 М “хамелеона”.

2. Напишите уравнения реакций, осуществленных при выполнении анализа, если общий объем газов, выделившихся при растворении 3,00 г навески в растворе “едкого кали”, составил 3,718 л (н.у.).

3. При исследовании алюминия на содержание мышьяка, серы и фосфора загрязненный алюминий растворяют в “растворе едкого натра или соляной кислоты”. Напишите уравнения реакций растворения загрязненного алюминия в обоих средах и уравнение реакции, приводящей к образованию черного пятна.

Задача 9-4.

“...в признание синтеза новых радиоактивных элементов.”

Нобелевская премия

И. Жолио-Кюри и Ж.Ф. Жолио. 1935 г.

Состав стабильных и наиболее долгоживущих нуклидов алюминия и его ближайших соседей.

Элемент	Al		Si				P			Cl		
Диапазон м.ч.	[22] – [31]		[24] – [34]				[26] – [36]			[31] – [41]		
Нуклид	²⁶ Al	²⁷ Al	²⁸ Si	²⁹ Si	³⁰ Si	³² Si	³¹ P	³² P	³³ P	³⁵ Cl	³⁶ Cl	³⁷ Cl
Содержание в природе, %	0	100	92,23	4,67	3,10	0	100	0	0	75,77	0	24,23
T _{1/2}	7,4·10 ⁵ лет	стаб.	стаб.	стаб.	стаб.	710 лет	таб.	14,23 дня	25,3 дня	стаб.	3,1·10 ⁵ лет	стаб.

И. Жолио-Кюри и Ж.Ф. Жолио, изучая взаимодействие веществ с альфа-частицами (ядрами атома гелия), установили, что при облучении металлического алюминия выделяются одновременно нейтроны и протоны, а при прекращении облучения, пластинка продолжает испускать позитроны (частицы с массой близкой к электрону, но имеющие противоположный по знаку заряд). Интенсивность испускания позитронов уменьшалась вдвое за 3,25 мин. При растворении алюминиевой мишени в соляной кислоте счетчик практически не фиксировал активности в образующемся растворе, но газообразные продукты растворения (собранные над водой) выделяли позитроны.

1. Какие продукты могли образоваться при облучении алюминия альфа-частицами (запишите уравнения ядерных реакций).

2. В результате распада нуклида какого элемента образуются позитроны? (Напишите уравнение ядерной реакции.)

3. Напишите уравнение реакции перехода радиоактивной формы в газовую фазу.

4. Алюминий можно растворить и в водном щелочном растворе (например, NaOH). Что могло бы при этом измениться в результатах эксперимента: объем выделившегося газа; радиоактивность раствора или газа; выводы о природе образующегося радиоактивного нуклида? Напишите уравнение реакции растворения облученного алюминия.

5. Оцените предельное время, затрачиваемое на процесс растворения мишени, чтобы активность уменьшилась не более, чем до 0,1% от исходной (радиохимическая чистота препарата).

(Учтите, что в ядерных реакциях, как правило, ядром поглощается только одна частица и испускается тоже одна частица.)

Задача 9-5.

“Золотое, старинное счастье –
Золотое руно!”

А.Белый “Золотое руно” 1903

“186. Хлорное золото. *Aurum chloratum*.

Приготовление. Кусочки золота растворяются в царской водке. Полученный раствор разбавляется водой и испытывается на содержание меди желтой кровяной солью. Если при этом получается *коричнево-красный осадок*, то это укажет на присутствие меди. Тогда раствор золота смешивается с избытком раствора железного купороса; при этом все золото восстанавливается и осаждается в виде буровато-черного порошка. Последний промывается несколько раз водою, растворяется в царской водке и раствор выпаривается до суха на водяной бане.

Свойства. Хлорное золото растворяется в воде, спирте и эфире. Растворы имеют желтый цвет; они разлагаются от действия света, причем выделяется металлическое золото. На организм они действуют ядовито. Соли закиси железа действуют на раствор хлорного золота восстанавливающим образом:.....

Щавелевая кислота при нагревании восстанавливает из AuCl_3 металлическое золото:.....

KNO и NaHO дают в растворе AuCl_3 *красновато-желтый осадок*, легко растворимый в избытке реактива. *Аммиак* производит желтый осадок (только в крепких растворах), известный под именем *гремучаго золота*. *Азотистокислый калий* (KNO_2) осаждает из сильно разведенных растворов хлорного золота металлическое золото.

Продажное хлорное золото. Продажные препараты содержат обыкновенно около 50% золота.”

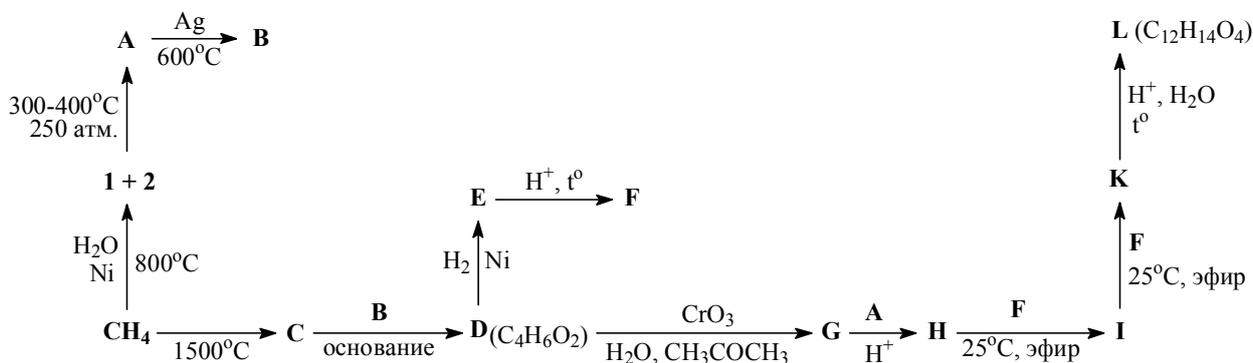
(А.И. Коренблит “Химические реактивы”, М., 1902, стр.296.)

1. “Продажные препараты содержат обыкновенно около 50% золота.” Каков химический состав “продажного хлорного золота”? (формула).
2. Какие частицы (фрагменты, ионы) можно выделить в “продажном хлориде золота”? Каково их геометрическое строение? (рисунок).
3. Напишите уравнения реакций:
 - а) растворения золота в царской водке;
 - б) качественного определения меди в золоте;
 - в) раствора золота с избытком железного купороса;
 - г) раствора золота со щавелевой кислотой ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$);
 - д) раствора золота со щелочью (по всем возможным стадиям протекания);
 - е) раствора золота с нитритом калия.

Десятый класс.

Задача 10-1.

Дана цепочка превращений



Метан при взаимодействии с водой на никелевом катализаторе при температуре 800°C дает смесь двух неорганических веществ (**1** и **2**), которые используют для получения соединения **A**. Соединение **L** дает три сигнала в спектре ЯМР¹H.

Установите вещества **1**, **2** и строение соединений **A-L**.

Задача 10-2.

*От перестановки слагаемых
сумма не изменяется.*

Химический факультет. Практикум. Строгий преподаватель дал задание получить вещество **A** трем студентам: Васе Васечкину, Пете Петечкину и заумнику Коле Колечкину.

После эксперимента в лабораторных журналах студентов читаем:

Вася:

- I приготовили раствор сульфата меди (30 г пентагидрата на 100 мл воды);
- II приготовили раствор карбоната натрия (18 г декагидрата на 100 мл воды);
- III к раствору сульфата меди прилили раствор карбоната натрия;
- IV наблюдаем образование голубого осадка и зеленой взвеси.

Петя:

- I приготовили раствор сульфата меди (30 г медного купороса на 100 мл воды);
- II приготовили раствор карбоната натрия (18 г соды на 100 мл воды);
- III к раствору карбоната натрия прилили раствор сульфата меди;
- IV образовался синий аморфный осадок, прокалывание которого на воздухе дает

черный порошок.

Коля:

- I в ступке тщательно смешали 30 г пентагидрата сульфата меди и 18 г декагидрата карбоната натрия;
- II полученную смесь растворили в горячей воде при сильном перемешивании;

- III в результате образовался зеленый аморфный осадок.
1. Что должны были получить студенты?
 2. Какие вещества у них в действительности могли образоваться?
 3. Почему, исходя из одних и тех же веществ, студенты получили разные продукты?
 4. Как называется природный минерал А?
 5. Предложите уравнения всех проведенных реакций.

Задача 10-3.

*«Теория цепных реакций – это теория «капризов» химического превращения»
Лауреат Нобелевской премии по химии
Н.Н.Семенов*

Для получения метилхлорида в реакционный сосуд объемом 1 литр поместили при нормальных условиях смесь равных объемов метана и хлора и подвергли её облучением слабым источником ультрафиолетового света (он поглощается только хлором). При хорошем теплоотводе реакция идёт в стационарном режиме, при котором скорость инициирования равна скорости обрыва цепи (обрыв происходит в результате рекомбинации атомов хлора). Энергия разрыва связей (кДж/моль): $\text{CH}_3\text{—H}$ 425, Cl—Cl 242, $\text{CH}_3\text{—Cl}$ 335, H—Cl 431.

6. Напишите полный механизм реакции образования метилхлорида и суммарное её уравнение.
7. Рассчитайте тепловой эффект реакции.
8. Объясните, почему источник ультрафиолетового излучения должен быть слабым.

Каждую секунду в реакционном сосуде расходуется 10^{17} молекул хлора. Когда в реакционный сосуд, не прекращая облучение, ввели 10^{16} молекул NO, реакция «закапризничала»: сначала она полностью остановилась, но через 5 минут возобновилась с прежней скоростью.

9. Объясните остановку реакции и её возобновление; запишите соответствующие уравнения реакций.
10. Определите среднюю длину цепи реакции в указанных условиях. Длиной цепи называется число молекул продукта реакции, образующихся в среднем на одну вновь возникающую активную частицу (в данной реакции – на один вновь образующийся атом хлора).
11. Определите, сколько квантов в секунду поглощается в реакционном сосуде.

Для получения молекул CCl_4 , меченных радионуклидом ^{36}Cl (период полураспада $t_{1/2} = 3,07 \cdot 10^5$ лет), провели УФ-облучение смеси метана с большим избытком хлора, содержащим небольшую примесь (значительно меньше 1 %) нуклида ^{36}Cl .

12. Запишите уравнения всех реакций (кроме тех, которые требовались в задании 1), приводящих к образованию CCl_4 . Каков средний состав меченой молекулы CCl_4 ?

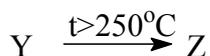
Для определения активности полученного вещества в 12-00 в счетчик Гейгера ввели 0,01 моль паров меченого CCl_4 и после прогревания блока питания прибора (на что ушло 30 минут) включили счетчик, который с 12-30 до 12-35 зафиксировал 2000 актов распада (при введении вещества внутрь счетчика он регистрирует все акты распада).

13. Сколько атомов ^{36}Cl распалось в счетчике с 12-00 до начала его работы?
14. Определите процентное содержание меченых молекул CCl_4 в полученном препарате.

Указание. Радиоактивный распад – процесс 1-го порядка, для которого константа скорости связана с периодом полураспада соотношением $k = \ln 2/t_{1/2} = 0,693/t_{1/2}$.

Задача 10-4.

Известны три основные модификации фосфора: белый (по цвету желтоватый), красный и черный. Эти модификации могут быть получены одна из другой по реакциям



Известны температуры плавления модификаций фосфора

$t_{\text{пл}}(\text{Р}_{\text{бел}}) = 44^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{Р}_{\text{кр}}) = 585\text{-}600^\circ\text{C}$, $t_{\text{пл}}(\text{Р}_{\text{черн}}) = 610^\circ\text{C}$. Плотность $\text{X} = 2,7 \text{ г/см}^3$,

Плотность $\text{Y} = 2,0\text{-}2,4 \text{ г/см}^3$. Плотность $\text{Z} = 1,82 \text{ г/см}^3$.

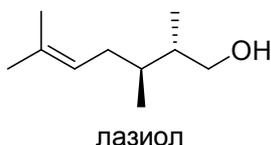
1. Соотнесите X , Y , Z с соответствующей модификацией фосфора. Ответ обоснуйте.
2. Какая модификация фосфора и почему выбрана за стандартное состояние ($Q_{\text{обр}} = 0$)? Ответ обоснуйте. Определите стандартную теплоту образования белого, красного и черного фосфора.
3. Какая модификация фосфора термодинамически наиболее устойчива? Ответ обоснуйте с помощью приведенных данных.
4. Температуры воспламенения модификаций фосфора $t_1 = 400^\circ\text{C}$, $t_2 = 250^\circ\text{C}$, $t_3 = 50^\circ\text{C}$. Соотнесите температуру воспламенения и модификацию фосфора. На основании приведенных в условии данных сделайте заключение о реакционной способности модификаций фосфора.
5. При взаимодействии Y с раствором хлорита натрия с последующей нейтрализацией NaOH до $\text{pH} = 5,6$ может быть выделен кристаллогидрат натриевой соли (A). При нагревании $50,00 \text{ г}$ осадка (A) до 250°C потеря массы составила $17,25 \text{ г}$. При осаждении из $50,00 \text{ г}$ соли (A) нитратом бария в осадок количественно выпадает $52,94 \text{ г}$ кристаллогидрата бариевой соли (B). Нагревание осадка (B) приводит к потере в массе $5,72 \text{ г}$. Из безводной соли путем обменной реакции с серной кислотой может быть вы-

делена четырехосновная кислота (С), плавящаяся при 73°C с разложением. Титрование кислоты (С) щелочью по метилоранжу и по фенолфталеину дает соотношение объема щелочи 1:2. Установите соединения А, В и С. *Напишите уравнения реакций.* Предложите структурную формулу кислоты (С). Напишите структурную формулу изомера кислоты (С).

Задача 10-5.

«Простите, у Вас бывает дежа вю?»
«Не знаю, но спрошу на кухне»
Из кинофильма «День сурка»

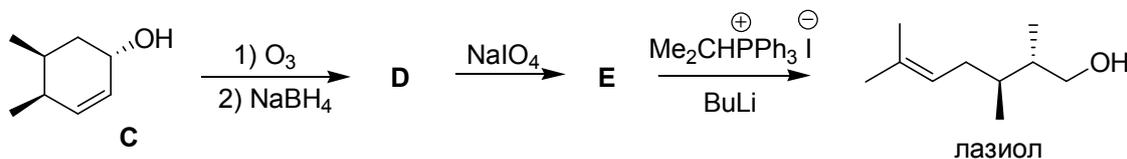
В 1990 г. Ллойд и сотр. выделили половой аттрактант муравьев *Lasius meridionalis*, названный ими лазиол.



Позже структура лазиола была однозначно доказана встречным синтезом, который также позволил установить абсолютную конфигурацию асимметрических центров (атомов углерода, имеющих четыре разных заместителя). На первой стадии цис-4,5-диметилциклогексен реагировал с мета-хлорпербензойной кислотой (mCPBA). При этом образуются два продукта А и В. Основной продукт А обработали хиральным основанием и получили оптически активное соединение С, изомерное соединениям А и В.

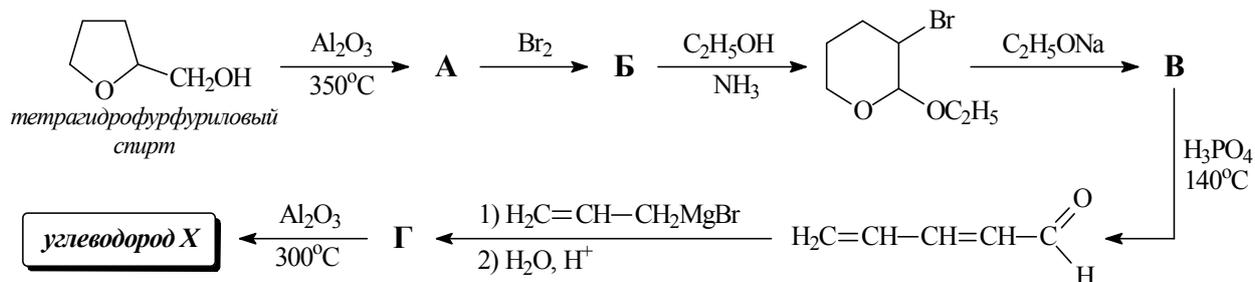


Дальнейшие трансформации вещества С показаны на схеме:



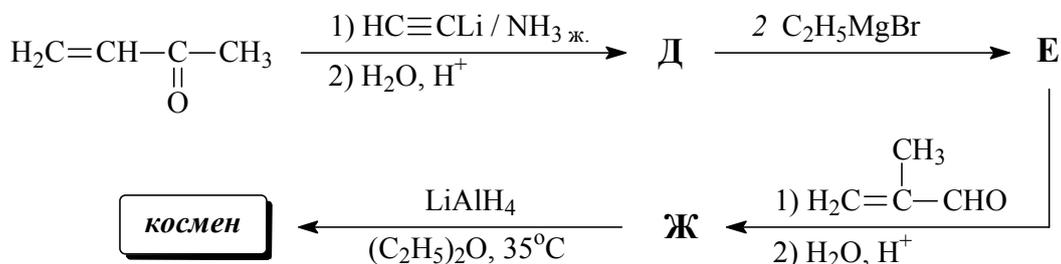
1. Приведите систематическое название лазиола по номенклатуре ИЮПАК. Укажите абсолютную конфигурацию хиральных центров в лазиоле, используя (R/S)-номенклатуру Кана-Ингольда-Прелога.
2. Напишите структурные формулы интермедиатов А, В, D.
3. Соединение E может существовать в виде трех таутомерных форм: двух ациклических и одной циклической (как и в случае молекул сахаров наблюдается кольчато-цепная таутомерия). Напишите структурные формулы этих таутомерных форм.

4. Если продукт озонирования соединения **C** обработать не борогидридом натрия, а цинком в уксусной кислоте или соединениями трехвалентного фосфора, образуется продукт **F**, для которого также характерна кольчато-цепная таутомерия. Напишите циклическую и ациклическую таутомерные формы соединения **F**.



Спектры поглощения в ультрафиолетовой области космена и углеводорода **X** действительно были схожи – оба представляют собой сопряженные тетраены. Однако спектральный анализ обоих соединений позволил сделать вывод о наличии в космене метильных групп, которые отсутствуют в углеводороде **X**.

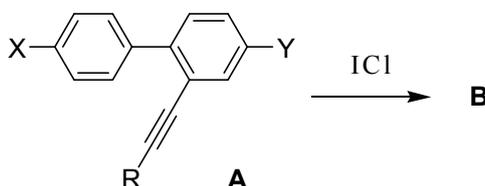
На основании этих исследований было предложено истинное строение космена, подтвержденное вскоре синтезом.



Приведите структурные формулы соединений **A – Ж**, углеводорода **X** и космена. Назовите углеводород **X** и космен по систематической (ИЮПАК) номенклатуре.

Задача 11-3.

В 2005 г. в *J. Org. Chem.* была опубликована статья, в которой авторы описали реакцию между хлоридом иода(I) и 2-этинилзамещенными бифенилами **A**. Образующиеся при этом вещества **B** в реакциях с бромом и другими электрофильными реагентами дают продукты замещения и не образуют продукты присоединения.



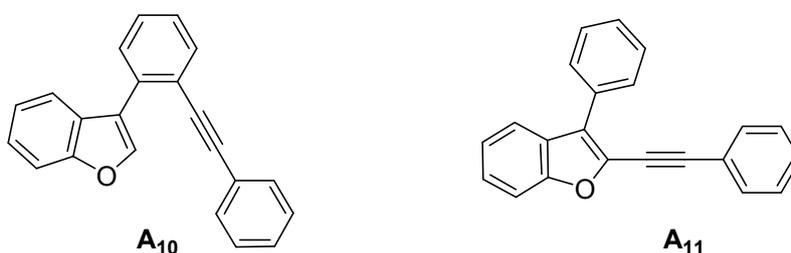
1. Напишите продукт **B₁** реакции между хлоридом иода(I) и соединением **A₁**, для которого $X = Y = H$, а $R = CH_2Si(CH_3)_3$, если известно, что содержание углерода в **B₁** равно 55,38%, а водорода 4,87%. ¹H ЯМР спектр соединения **B₁** содержит сигналы при 0,1 и 3,2 м.д., а также набор сигналов в области 7,5-8,7 м.д. в соотношении 9:2:8.

2. Расставьте в порядке уменьшения реакционной способности по отношению к ICl соединения **A₂-A₆**, для которых $X = Y = H$, а $R = 4-ZC_6H_4$ при $Z = H, CH_3, CO_2CH_3$,

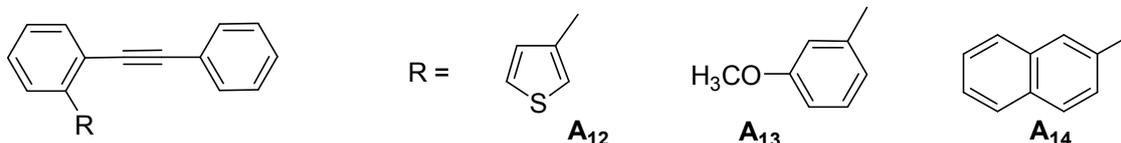
NO_2 и OCH_3 . В реакциях субстратов \mathbf{A}_5 ($Z = \text{NO}_2$) и \mathbf{A}_6 ($Z = \text{OCH}_3$) наряду с соединениями \mathbf{B} образуются побочные продукты \mathbf{C}_5 и \mathbf{C}_6 соответственно. Напишите их структурные формулы, если известно, что по данным элементного анализа содержание углерода в \mathbf{C}_5 и \mathbf{C}_6 равно 52,0% и 47,0% соответственно.

3. Расставьте в порядке увеличения реакционной способности соединения \mathbf{A}_7 ($X = Y = \text{H}$), \mathbf{A}_8 ($X = \text{NO}_2$, $Y = \text{H}$) и \mathbf{A}_9 ($X = \text{H}$, $Y = \text{NO}_2$), для каждого из которых $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$. В реакции одного из них образуется побочный продукт \mathbf{D} . Напишите структурную формулу \mathbf{D} .

4. Укажите, какой из изомерных субстратов (\mathbf{A}_{10} и \mathbf{A}_{11}) быстрее образует продукт \mathbf{B} в реакции с ICl .

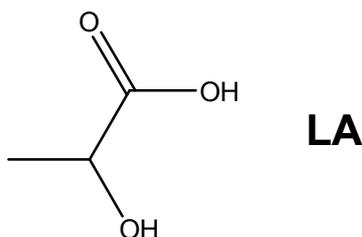


5. При реакции с хлоридом иода(I) соединения \mathbf{A}_{12} - \mathbf{A}_{14} могут образовывать изомерные продукты \mathbf{B} . Для каждого из этих соединений напишите основной продукт реакции.



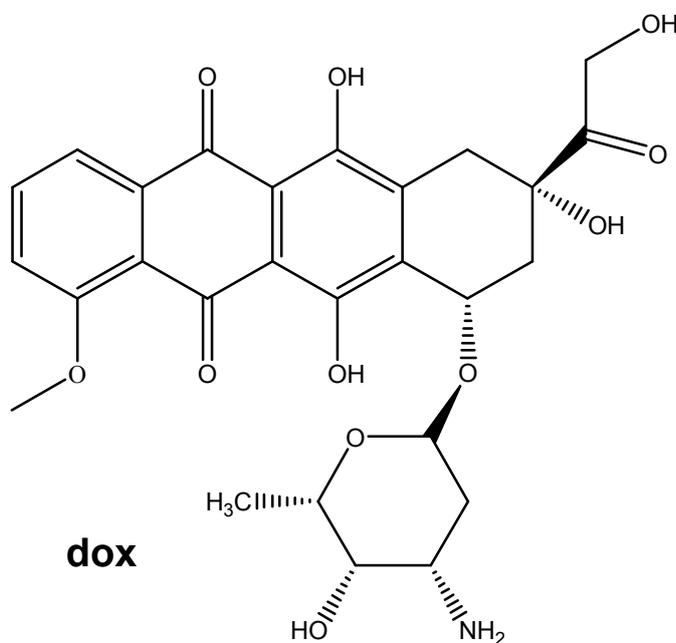
Задача 11-4.

Полимерные материалы в медицине используются для изготовления шлангов, зондов, перевязочных и шовных материалов, протезов, а также в качестве носителей лекарственных препаратов (антисептические противоожоговые покрытия, таблетки, капсулы). Всем требованиям, предъявляемым к носителям лекарств для внутреннего применения, удовлетворяют нетоксичные биоразлагаемые полимеры на основе молочной кислоты (LA).



Полимер $(\text{LA})_n$ может быть получен поликонденсацией молочной кислоты. Поликонденсация проводится в расплаве или растворе мономера в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. На определенной стадии процесса смесь вакуумируется (при этом нагревание не прекращают).

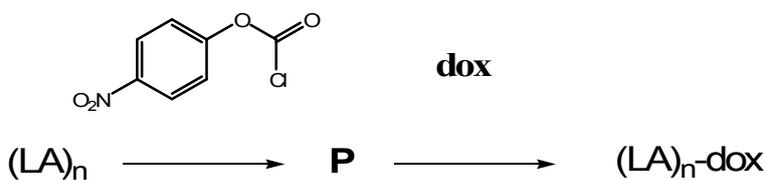
1. Запишите уравнение реакции поликонденсации молочной кислоты. В структуре полимера $(LA)_n$ выделите овалом функциональную группировку, которая наиболее легко расщепляется в организме ферментами. Какую роль в реакции поликонденсации играет *n*-толуолсульфокислота? Зачем смесь вакуумируют?
2. В результате поликонденсации могут образовываться линейные и циклические полимерные продукты. Запишите уравнения реакций их получения. Как влияет концентрация мономера в растворе на выход циклических продуктов (при неизменной глубине превращения)? Ответ поясните.
3. Как изменится средняя длина цепей полученного полимера при добавлении к реакционной смеси небольшого количества пропанола? Ответ поясните.
4. Какое вещество лучше растворимо в воде – молочная кислота или ее полимер? Ответ поясните.



Доксорубицин (**dox**) – широко используемый противоопухолевый препарат: Изменяя методику приготовления лекарственных форм, которые должны доставлять препарат к поврежденным тканям, можно управлять выделением действующего компонента препарата, дозируя его в течение длительного времени, что позволяет увеличить период между приемами лекарства. Если же необходимо максимальное быстрое действие лекарства, удобна форма, при

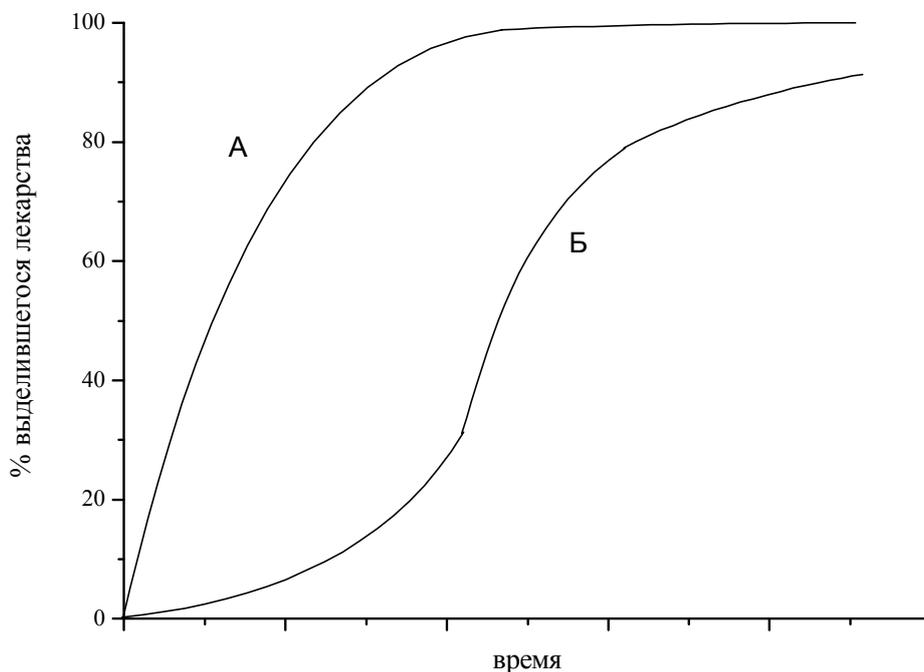
которой в организме быстро начинает действовать сразу весь препарат.

При изготовлении лекарственных форм доксорубицина используют полимеры молочной кислоты $(LA)_n$. Две лекарственные формы доксорубицина (1 и 2) представляют собой порошок из частиц размером 100-200 мкм. Частицы 1 получены из механической смеси полимера $(LA)_n$ и dox, а частицы 2 – из полимера $(LA)_n$, модифицированного по схеме:



5. Запишите уравнения реакций получения $(LA)_n\text{-dox}$ (укажите структуры **P** и $(LA)_n\text{-dox}$).

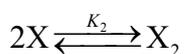
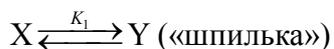
6. Ниже приведены кинетические зависимости выделения дох из лекарственных форм 1 и 2. Какая кривая (А или Б) соответствует форме 2? Ответ поясните.



Задача 11-5.

Конкурирующие равновесия в растворах олигонуклеотидов

Синтетические олигонуклеотиды, которые имеют комплементарные концы, способны образовывать в растворах различные циклические структуры. В растворе олигонуклеотида АААААА–СССССС–UUUUUU (А – аденин, С – цитозин, U – урацил) устанавливаются равновесия:



где X – линейная форма олигонуклеотида, Y – его циклическая форма, называемая «шпилькой», X₂ – циклический димер.

1. Объясните, как изменяются энтальпия и энтропия при образовании циклических структур? Определите знаки ΔH и ΔS реакций.
2. Запишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 . Как изменяются значения этих констант при нагревании? Объясните.

3. Константы равновесия K_1 и K_2 известны при двух температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	K_1	K_2, M^{-1}
25	0,86	$1,0 \cdot 10^{-2}$
37	0,51	$8,4 \cdot 10^{-3}$

Определите стандартные тепловые эффекты обеих реакций ΔH_1° и ΔH_2° .

4. Установите структуры (т.е. порядок соединения нуклеотидов в однобуквенных обозначениях) соединений Y и X₂, если известно, что общая энергия водородных связей между двумя комплементарными нуклеотидами в среднем равна 5,6 кДж/моль.

5. Рассмотрим соотношение между циклическими структурами Y и X₂, $[\text{Y}] / [\text{X}_2]$. Как изменяется это соотношение при: а) увеличении равновесной концентрации олигонуклеотида [X] при постоянной температуре; б) при нагревании (концентрация [X] – постоянна)?

Необходимые формулы:

1) $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$;

2) $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

Во всех расчетах принимаем, что ΔH и ΔS не зависят от температуры.