

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия	2
Физическая химия	7
Органическая химия	11
Химия и жизнь	18

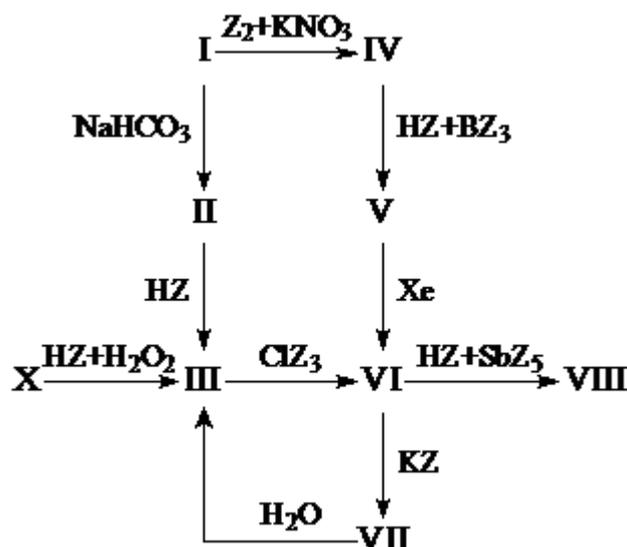
Дорогие участники!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Химия и жизнь». Каждая задача оценивается в 15 баллов. В Ваш актив будут зачтены *четыре (4) решенные Вами задачи с максимальным результатом*. Обязательное условие: участники из *9 классов* выбирают задачи не менее, чем из *двух (2) различных блоков*, из *10 классов* – не менее, чем из *трех (3) блоков*, из *11 классов* – не менее, чем из *четырёх (4) блоков*.

Желаем удачи!

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.



На схеме представлены соединения элемента X (I-VIII) и их превращения. Часть этих соединений содержит еще один неизвестный элемент Z, который входит и в состав некоторых реагентов (на схеме представлена их стехиометрия). Результаты анализа некоторых соединений на содержание элементов X и Z приведены в таблице:

В-во	Содержание, масс. %	
	X	Z
I	63,50	-
IV	48,38	34,08
VII	52,89	27,94
VIII	29,75	36,67

Дополнительно известно, что вещества III, V и VI бинарны и имеют одинаковый качественный состав, а соединение I хорошо растворимо в воде.

Вопросы.

1. Какие элементы зашифрованы под символами X и Z? Обоснуйте свой ответ.
2. Установите состав соединений I-VIII.
3. Соединение VIII имеет несколько непривычный состав, но вполне предсказуемое для этого состава строение. Изобразите строение этого вещества и назовите его по систематической номенклатуре.
4. Напишите уравнения всех представленных на схеме реакций.
5. Реакция VII с водой сопровождается выделением газа Y (будем надеяться, что у Вас так и получилось). Однако, практическое осуществление этой реакции, как правило,

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- приводит к тому, что газ **Y**, образующийся при гидролизе, обычно содержит в виде примеси ещё один газ **W**. Расшифруйте обозначение **W**. Напишите уравнение реакции **VII** с водой, в которой образуется этот примесный газ.
- При получении вещества **VII** по реакции **VI** с **KZ** может образовываться ещё одно соединение **IX**. Оно имеет тот же качественный состав, что и **VII**, но иной количественный состав. Приведите его формулу и предложите условия его преимущественного получения.
 - Как получить простое вещество **X** из соединения **III**, используя представленные на схеме реагенты? Предложите наиболее рациональную методику, напишите уравнения реакций.

Задача 2.

В 1898 г супруги М. и П. Кюри опубликовали сообщение о том, что в урановых рудах могут содержаться два новых химических элемента. Дальнейшие работы по выделению соединений этих элементов из отходов переработки урановых руд привели к получению граммовых количеств одного из этих элементов, определению параметров (атомной массы элемента, состава соединений) и были отмечены двумя нобелевскими премиями (по физике – 1903 г., по химии – 1911 г.). Второй элемент не был выделен в весовых количествах, и в диссертации М. Кюри ему отводилось всего две страницы текста. Свое название он получил «по названию родины одного из авторов» открытия.

Вопросы.

- Какие элементы были открыты М. и П. Кюри?
- Напишите уравнения ядерных реакций распада этих элементов с образованием стабильных нуклидов.
- Во сколько раз отличается содержание (мольное) этих элементов в урановых рудах, если периоды полураспада составляют 1600 лет и 138,4 дня?
- Напишите уравнения ядерных реакций образования этих элементов из природного урана.
- Основным способом получения нуклида (с $T_{1/2} = 138,4$ сут.) является нейтронное облучение нуклида соседнего с ним стабильного моноизотопного элемента. Напишите уравнение ядерных реакций такого получения. (Период полураспада ядер, образующихся после поглощения нейтрона, составляет 5,01 дня.)
- После облучения нейтронами мишень необходимо «охладить»: дать распасться образовавшимся промежуточным нуклидам. Через какое время (дни) после облучения ней-

- тронами можно приступать к работе по выделению целевого нуклида, исходя из остаточной активности равной 0,1% активности после облучения?
- Для данного элемента, нуклид которого характеризуется $T_{1/2} = 138,4$ сут., напишите электронную конфигурацию нейтрального атома в основном невозбужденном состоянии ($1s^2 \dots$).
 - На основании Периодического закона предскажите химические свойства этого элемента (свойства простого вещества, ожидаемые степени окисления, состав и строение оксидов, их гидратированные формы: кислотнo-основные и окислительно-восстановительные свойства). При предсказании опирайтесь на закономерности свойств элементов – ближайших соседей по таблице.
 - Простое вещество этого элемента при стандартных условиях кристаллизуется в примитивной кубической решетке (атомы располагаются только в вершинах куба) с параметром (ребро куба) 335,2 пм. Рассчитайте атомный радиус элемента (пм) и плотность простого вещества (г/см^3).

Задача 3.

Простое вещество **X** ($m=1,97\text{г}$) растворили в царской водке с образованием вещества **A**. К полученному раствору (содержащему **A**) при небольшом нагревании добавили твердый хлорид калия. Далее из раствора выделили оранжевые кристаллы вещества **Y** массой 5,06 г. Полученный **Y** растворили в воде, раствор довели до объема 1000 мл. К аликвоте полученного раствора ($V = 20,00$ мл) добавили избыток раствора KI. Единственным продуктом окислительно-восстановительной реакции при этом является иод, на титрование которого потребовалось 12,40 мл раствора 0,1M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Кристаллы **Y** массой 3,79 г подвергли термическому разложению при 116°C . При этом образовалась смесь газообразных продуктов объемом 0,521 л (в пересчете на н.у.) и вещество **Z**.

При охлаждении смеси до комнатной температуры ее объем уменьшился до 0,260 л (н.у.) и образовалась бесцветная жидкость. При гидролизе вещества **Y** и **Z** образуются вещество **X** и другие продукты.

Вопросы.

- Определите, о соединениях какого элемента идет речь.
- Определите вещества **X**, **Y**, **Z** и **A**. Ответ подтвердите расчетом.
- Напишите уравнения всех вышеупомянутых реакций.
- Предложите два способа получения вещества **Y**.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 4.

Параметры химических связей и некоторые свойства кислородных соединений азота представлены в таблице.

Соединение	Длины связей, Å		Дипольный момент, D	T _{пл.} , °C	T _{кип.} , °C
	N–O	N–N			
N ₂ O (1)	1,186	1,126	0,17	-91	-88,5
NO (2)	1,1503		0,16	-163,7	-151,7
NO ⁺ HSO ₄ ⁻ (3)	1,062				
NaNO ₂ (4)	1,236			271	
HNO ₂ (5)	1,18 1,43				
N ₂ O ₃ (6)	1,142 1,22	1,864		-101	-40 разл.
NO ₂ (7)	1,197		0,32		
N ₂ O ₄ (8)	1,21	1,75		-11,2	21
NaNO ₃ (9)	1,24			307	
N ₂ O ₅ (10)	1,154 1,24				33 возгон.

Вопросы.

- Для приведенных соединений определите степени окисления азота.
- Определите, какие из приведенных соединений являются радикалами (содержат неспаренные электроны).
- В твердом виде N₂O₅ является ионным соединением. Какие ионы входят в его состав?
- Для соединений азота (1-4, 8-10) подберите изоэлектронные аналоги с известным Вам строением. Определите в этих соединениях кратность связи азот – кислород, геометрическое строение частиц (графическая формула с указанием кратности связи азот – кислород, типа гибридизации центрального атома азота и приближенного валентного угла связи ONO или ONN). Ответ представьте в виде таблицы:

Соединение	Изоэлектронный аналог	Строение	Угол ONO, ONN	Тип гибрид.	Кратность связи N–O

5. На основе строения HNO_2 и HNO_3 предскажите силу данных кислот (приведите оценочное значение констант). Справочное значение для HNO_2 – $K_a = 4 \cdot 10^{-4}$, $pK_a = 3,4$. С чем может быть связано отличие оценочного значения от справочных данных?
6. К водному раствору нитрита натрия постепенно добавляется раствор сильной кислоты. Какие процессы могут при этом происходить? Запишите их в форме химических реакций.
7. Сухой нитрит натрия добавляется в концентрированную серную кислоту. Какие ионы будут находиться в полученном растворе? Что может происходить при добавлении металлической меди к полученному раствору?

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

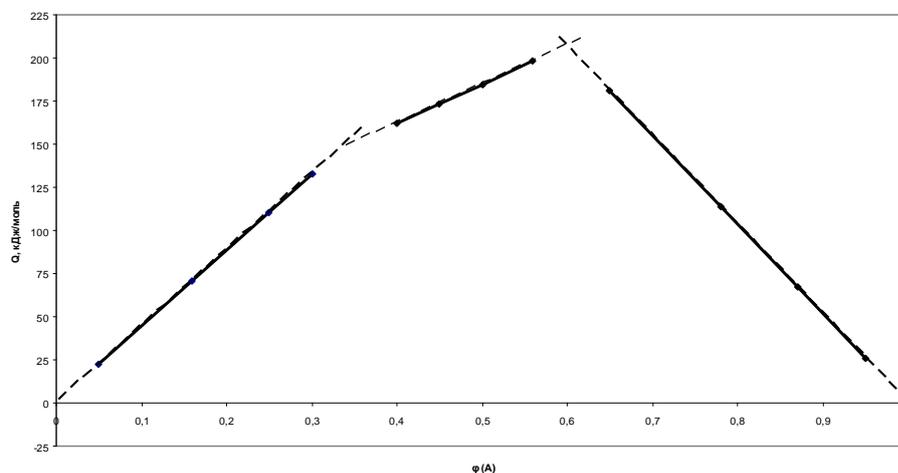
В ряде опытов брали смеси газов А и В в различных соотношениях, затем эти смеси нагревали. После уменьшения температуры измеряли объем *при 400 К* и давлении 1 атм. Исходный объем смесей был всегда одинаков. В таблице приведены результаты экспериментов:

№ опыта	1	2	3	4	5	6
$\varphi(A)$	0,05	0,16	0,25	0,3	0,4	0,45
КОЛ-ВО В-ВА, МОЛЬ	0,95	0,84	0,75	0,7	0,7	0,725
V конечной смеси, л	31,19	27,58	24,62	22,98	22,98	23,80
Q, кДж/моль	22,12	70,784	110,6	132,72	162,41	173,6175

№ опыта	7	8	9	10	11	12
$\varphi(A)$	0,5	0,56	0,65	0,78	0,87	0,95
КОЛ-ВО В-ВА, МОЛЬ	0,75	0,78	0,825	0,89	0,935	0,975
V конечной смеси, л	24,62	25,61	27,08	29,22	30,70	32,01
Q, кДж/моль	184,825	198,274	181,335	113,982	67,353	25,905

На рисунке приведен график зависимости теплового эффекта (кДж/моль) от объемной доли А с использованием метода экстраполяции.

Зависимость Q от об.доли А



1. Постройте график зависимости $V_k - \varphi(A)$, используя метод экстраполяции. Определите суммарное количество молей газообразных компонентов в исходной смеси, используя данные графика.
2. На основании положения точек излома графиков определите стехиометрические соотношения А и В, а также стехиометрические соотношения газообразных продуктов.
3. На основе графических данных по стехиометрии реакций определите неизвестные вещества А и В, если известно, что В может образовываться в природе в результате деятельности анаэробных бактерий, которые живут, в частности, в подземных гипсовых слоях.
4. Вычислите стандартную энтальпию наблюдаемых реакций (кДж/моль(В) при 400К). Считать энтальпию не зависящей от температуры.
5. Напишите термохимические уравнения реакций при $T = 400K$.
6. Сопоставьте тепловые эффекты реакций при температуре опыта и в стандартных условиях ($>$, $<$, $=$).
7. Укажите, какие продукты (в основном) образуются при пропускании смеси №9 до и после реакции через водный раствор NaOH.

Задача 2.

Два бромида

*«В то время как *n*-пропилбромид распадается по цепному механизму, для изопропилбромида наблюдается молекулярный распад непосредственно на *HBr* и пропилен».*

Академик Н. Н. Семёнов, нобелевская лекция, 11 декабря 1956 г.

Научный руководитель поручил Коле экспериментально определить полный механизм радикально-цепной реакции термического разложения *n*-пропилбромида ($PrBr$) на пропилен и бромоводород в газовой фазе и при этом подробно рассмотреть различные варианты механизма обрыва цепей.

Коля начал с того, что нашёл в справочнике энергии диссоциации связей (кДж/моль) в $PrBr$: для C–H: 416, 395, 418 (при движении от группы CH_3); для C–C: 338, 349 (в той же последовательности); для C–Br: 277.

Вопросы.

1. Напишите уравнение процесса инициирования этой реакции.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2. Образовавшиеся на стадии инициирования радикалы реагируют с исходным PrBr , отрывая от его молекул атомы водорода. Запишите уравнения этих реакций. Какой алкильный радикал (обозначим его R) преимущественно образуется в этих реакциях?

Указание: вспомните, каково строение промежуточного катиона в реакции присоединения HBr к пропилену по правилу Марковникова, и почему образуется именно он.

3. Указанный в п. 2 бромалкильный радикал распадается с отщеплением атома брома. В этой реакции продолжения цепи происходит регенерация активной частицы и образуется один из продуктов. Запишите уравнение соответствующей реакции. Атом брома затем участвует во второй реакции продолжения цепи, в которой также происходит регенерация активной частицы и образуется второй продукт.
4. Какой из двух радикалов, образовавшихся на стадии инициирования, продолжает цепь? Какова судьба второго радикала (который не участвует в реакциях продолжения цепи) и какое вещество из него образуется в его реакции с исходным PrBr ? Много ли этого вещества будет в продуктах реакции в случае длинных цепей?
5. Почему изопропилбромид не может распадаться по радикально-цепному механизму (см. эпиграф)?

Указание: согласно Н. Н. Семёнову, в изопропилбромиде самая слабая связь C-H у вторичного атома углерода, как и в n -пропилбромиде.

6. Коля решил изучить кинетику этой реакции самым простым методом – манометрическим. Нарисуйте (качественно) полученную им в эксперименте кинетическую кривую (т. е. кривую зависимости общего давления в системе от времени), а на её основе – кривую изменения парциального давления RBr в зависимости от времени.
7. Коля сумел легко ответить на предыдущие вопросы. Что же касается выбора одного из трёх возможных механизмов обрыва цепи: $\text{R} + \text{R} \rightarrow \text{R}_2$, $\text{Br} + \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$, $\text{R} + \text{Br} \rightarrow \text{RBr}$ (предполагается, что осуществляется только один из них), Коля решил определить его, не проводя больше никаких других экспериментов. Для этого он сначала по своей кинетической кривой рассчитал порядок реакции. Как Коля мог это сделать?
8. Определив порядок проведенной реакции, Коля проанализировал три возможные схемы цепного процесса (с разными механизмами обрыва цепей). Установите вслед за Колей порядок реакции для каждого из трёх возможных механизмов обрыва. Можно ли, определив экспериментально порядок реакции, однозначно установить, какой из трёх механизмов обрыва цепи имеет место?

Указания:

1. Обозначьте константу скорости инициирования $k_{ин.}$, две константы реакций продолжения цепи k_1 и k_2 , константы трёх возможных реакций обрыва цепей $k_{обр.1}$, $k_{обр.2}$ и $k_{обр.3}$.

2. В цепной реакции скорость инициирования равна скорости обрыва цепей, скорости двух стадий продолжения цепи равны друг другу, а скорость изменения концентрации активных частиц настолько мала, что ее можно приравнять нулю (см. задачу 10-4 первого теоретического тура).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

Литийорганические соединения имеют огромное препаративное значение в современной органической химии. Для их получения используют три основных метода. Первый представляет собой внедрение лития по связи C-X (где X обычно галоген). Например, *n*-бутиллитий получают обработкой литием раствора *n*-бутилиодида в гексане. Продукт образуется в виде сложного агрегата состава $(RLi)_6$.

Вопросы.

1. Как изменяется степень ассоциации алкиллитиевых соединений при переходе от углеводородных растворителей к эфирным (диэтиловый эфир, ТГФ)? Обоснуйте Ваш ответ.

При получении *n*-бутиллития по этой реакции в диэтиловом эфире выход ниже из-за побочного образования соединений **X**, **Y** и **Z** с содержанием углерода 85,7, 84,2 и 82,8% соответственно.

2. Напишите структурные формулы соединений **X**, **Y** и **Z**.

Второй способ получения литийорганических соединений заключается в обмене галогена на литий при взаимодействии $RNaI$ с избытком $R'Li$ (наибольшая эффективность достигается при использовании *трет*-бутиллития). Эта реакция с RI даже при $-78^\circ C$ протекает мгновенно, довольно быстро идет с бромидами, но не эффективна для большинства хлоридов.

К 2,32 г 2-фенилэтилиодида прибавили 19 мл 1 М раствора *трет*-бутиллития в диэтиловом эфире. Через несколько минут к реакционной смеси добавили избыток бензальдегида, а затем воду. Анализ смеси продуктов показал, что в ней присутствует только один спирт **W**.

3. а) Напишите структурную формулу спирта **W** и назовите его по номенклатуре ИЮПАК.

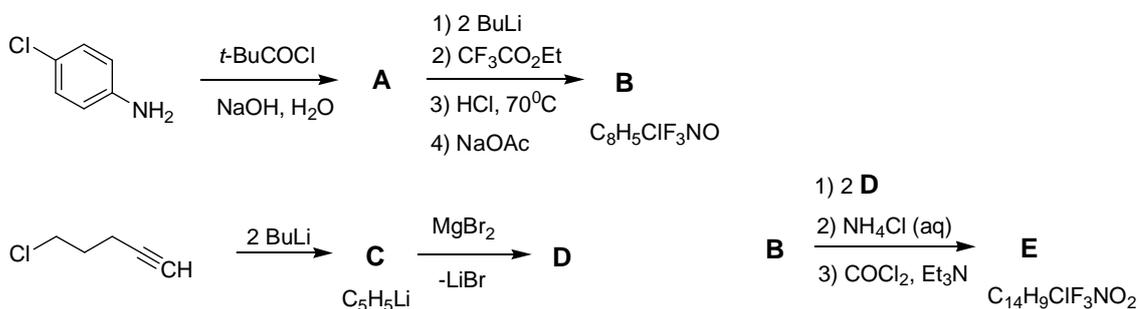
б) Укажите, какие еще продукты содержатся в реакционной смеси. Напишите все реакции, протекающие в ходе этого опыта.

в) Рассчитайте выход **W** (в граммах), полагая, что при добавлении бензальдегида RLi количественно превращается в спирт.

Третий способ синтеза литийорганических соединений – реакция между алкилли-тиевыми производными и соединениями, содержащими атом водорода с более высокой кислотностью. В реакцию легко вступают три- и диарилметаны, терминальные ацетилены и т.д. Однако уже толуол не реагирует с RLi несмотря на высокую стабильность анионов бензильного типа. В то же время бутиллитий депротонирует алкены, ароматические соединения и даже насыщенные углеводороды, если они содержат кислород, азот, серу и т.п.

4. Из анизола и ацетилхлорида в зависимости от условий проведения процесса можно получить либо *para*-, либо *ortho*-метоксиацетофенон, причем каждый изомер образуется с выходом 80-90%. Предложите методы получения этих метоксиацетофенонов, указав реагенты и условия проведения реакции.

В 1999 г. сотрудники фирм Merck и DuPont для лечения СПИДа разработали препарат Эфавиренц (**E**), ингибирующий обратную транскриптазу ВИЧ. Метод синтеза этого препарата основан на использовании литийорганических соединений.

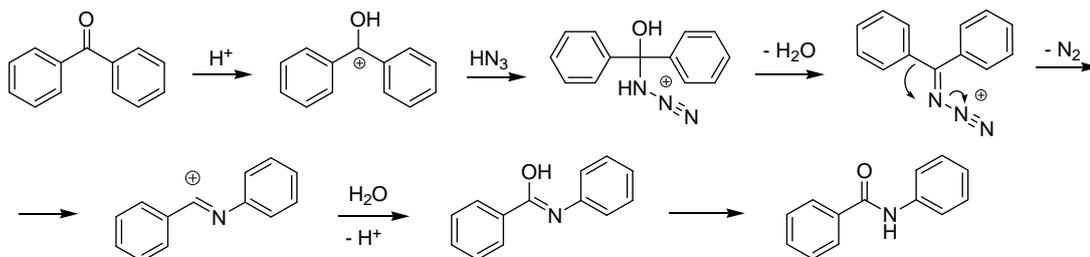


5. Изобразите структурные формулы соединений **A-E**, если известно, что ^1H ЯМР спектр соединения **E** не содержит сигналов в области 5-6,5 м.д.
6. Эфавиренц (**E**) может существовать в виде двух оптических изомеров, причем *S*-изомер данного соединения проявляет более высокую активность, чем *R*-изомер. Изобразите пространственную структуру *S*-изомера.

Задача 2.

В 1923 г. Шмидт нашел, что при добавлении серной кислоты к смеси бензофенона и азотистоводородной кислоты HN_3 образуется бензанилид. В реакцию Шмидта вступают кетоны, альдегиды и карбоновые кислоты. Механизм ее показан ниже для бензофенона:

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



В случае симметричных кетонов реакция Шмидта протекает однозначно, однако из несимметричных кетонов образуется смесь продуктов.

Вопросы.

1. Напишите продукты реакции Шмидта для 3-метилциклогексанона.

Газ, образующийся при нагревании 5,8 г *n*-гексановой кислоты с 1 эквивалентом HN_3 в присутствии серной кислоты, собрали, осушили и измерили его объем при стандартных условиях. При использовании в качестве осушителя концентрированной серной кислоты или оксида фосфора(V) объем оказался равным 2,24 л. Если же осушителем был твердый гидроксид калия, объем газа оказался в два раза меньше.

2. Напишите структурную формулу продукта реакции после нейтрализации и определите его выход (в граммах), считая, что реакция протекает полностью, побочные продукты не образуются.

Взаимодействие коричной кислоты ($C_6H_5CH=CHCOOH$) с одним эквивалентом HN_3 в присутствии H_2SO_4 дает продукт **Y**, содержащий 80% углерода и 6,67% водорода.

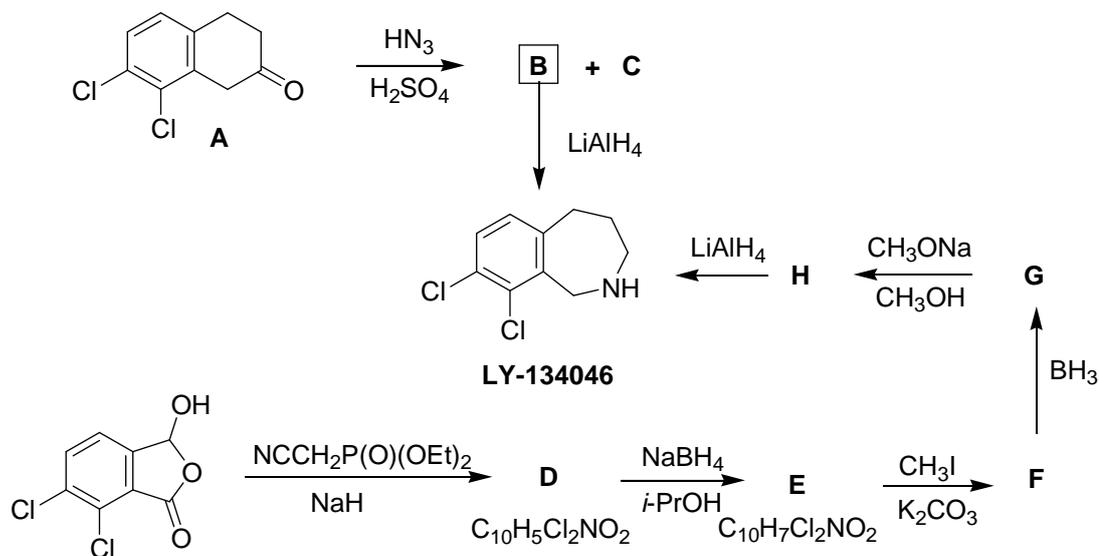
3. Напишите структурную формулу соединения **Y**.

При использовании в реакции Шмидта альдегидов $RCHO$ может образоваться как амид, так и соединение, не содержащее кислорода. Направление реакции зависит от группы R и количества добавленной серной кислоты. Так, в реакции бензальдегида в присутствии большого избытка серной кислоты образуется 50% амида **W** и 5% побочного продукта **Z**. Напротив, при небольшом количестве серной кислоты выход продукта **Z** равен 70%, а соединения **W** только 13%.

4. Напишите структурные формулы продуктов **W** и **Z**.

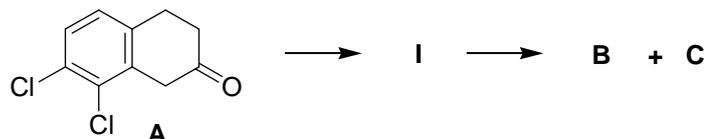
Перегруппировка Шмидта была ключевой стадией в одном из методов синтеза соединения LY-134046, являющегося ингибитором фермента *N*-метилтрансферазы. Недос-

таток этого метода – образование двух изомерных продуктов **B** и **C**, поэтому был разработан альтернативный способ получения LY-134046 (см. схему):



5. Расшифруйте схему и напишите структурные формулы соединений **B-H**.

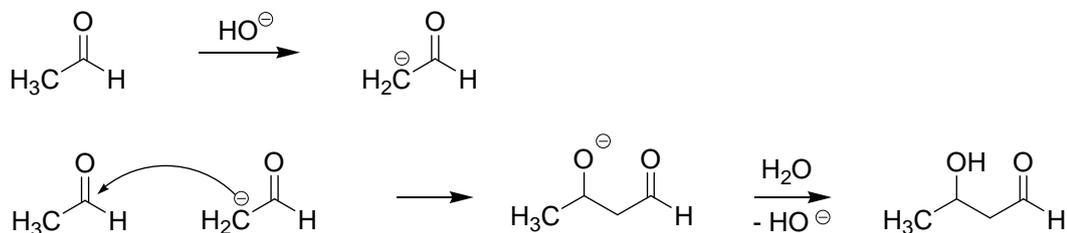
Превращение **A** в **B** и **C** можно осуществить и другим способом:



6. Напишите структурную формулу интермедиата **I** и уравнения соответствующих реакций с указанием реагентов и условий проведения реакции.

Задача 3.

При обработке основаниями альдегиды и кетоны вступают в реакцию альдольной конденсации, механизм которой показан ниже на примере уксусного альдегида.



При использовании двух разных альдегидов или кетонов обычно образуется смесь продуктов.

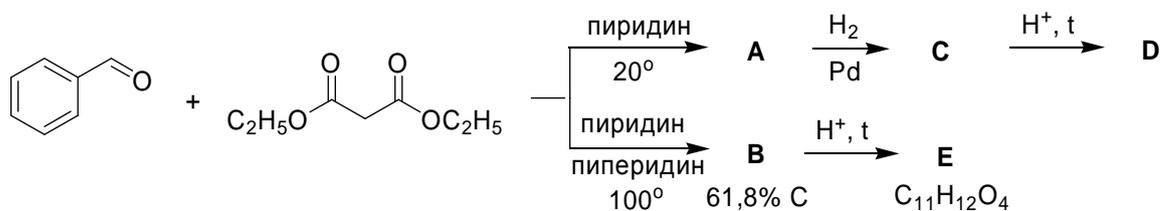
1. Напишите все возможные продукты альдольной конденсации между ацетоном (CH_3COCH_3) и циклобутаном, содержащие не более 8 атомов углерода.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

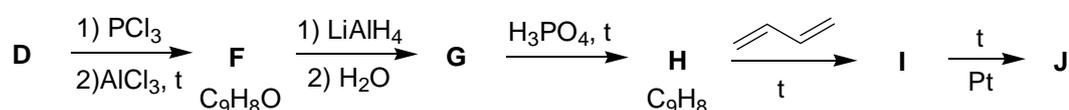
Однако возможны случаи, когда конденсация протекает селективно с образованием единственного продукта. Кроме того, в результате конденсации могут образовываться не только кетоспирты (альдоспирты).

2. В реакции конденсации между бензальдегидом и ацетоном с высоким выходом образуется продукт **X**, содержащий 82,2% углерода. Напишите его структурную формулу.

При взаимодействии бензальдегида с диэтиловым эфиром малоновой кислоты в зависимости от используемых температуры и катализатора образуется соединение **A** или соединение **B**. **A** содержит 67,7% C и 6,5% H, легко гидрируется при атмосферном давлении с образованием соединения **C**, которое при нагревании в присутствии кислоты выделяет газ и превращается в **D**. Соединение **B** не гидрируется при указанных условиях, а при нагревании в присутствии кислоты также с выделением газа превращается в соединение **E**.



Для соединения **D** осуществлена следующая цепь превращений:



При конденсации **F** с бензальдегидом в присутствии KOH образуется соединение **K** (87,3% C), которое при длительном нагревании (100°C, 2 дня) в присутствии слабого основания (NaHCO₃) димеризуется с образованием соединения **L**. Спектр ¹H ЯМР соединения **L** содержит сигналы от 18 ароматических атомов водорода и сигналы в сильном поле, соответствующие одной группе CH₂ и четырем группам CH.

3. Изобразите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L**.

Задача 4.

Терпены и терпеноиды имеют огромное значение в синтетической органической химии, активно используются в качестве душистых веществ и проявляют широкий ряд физиологической активности. Различные растения генерируют терпены с весьма различающейся структурой, в том числе:



Предшественником всех этих терпенов в природе является дифосфат гераниола (*транс*-3,7-диметил-2,6-октадиен-1-ола).

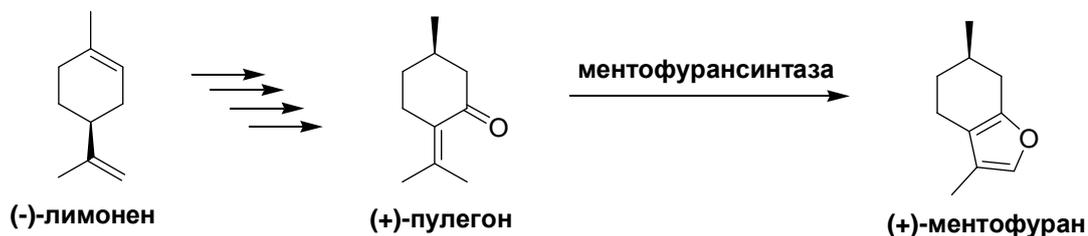
Вопросы.

1. Напишите схему превращения геранилдифосфата в данные терпены с указанием всех ключевых интермедиатов (как заряженных, так и нейтральных молекул).

Температуры кипения мирцена, лимонена и 3-изопропил-6-метиленциклогексена очень близки, что не позволяет разделить смесь этих соединений перегонкой.

2. Предложите химический способ выделения мирцена из этой смеси. Напишите уравнения соответствующих реакций.

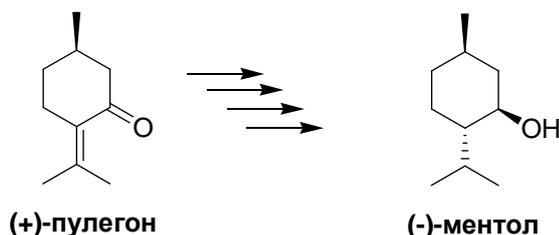
Биосинтез (+)-ментофурана из (-)-лимонена включает образование (+)-пулегона



В промышленности это превращение осуществляют реакцией пулегона с дымящей серной кислотой в уксусном ангидриде с образованием интермедиата, содержащего 56,1% углерода и 6,5% водорода, и термическим расщеплением этого интермедиата.

3. Напишите молекулярную и структурную формулы получающегося интермедиата.

Другое направление биотрансформации (+)-пулегона – образование (-)-ментола.



ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В эфирном масле мяты кроме (–)-ментола содержится немного (+)-неоментола. При нагревании с HI они образуют один и тот же углеводород **A**. При пропускании над оксидом меди при 230-240°C (–)-ментол превращается в соединение **B**, гидрирование которого над никелем Ренея дает ментол, неоментол и еще два диастереомера **B** и **Г**, не встречающихся в природе.

4. Напишите структурные формулы (+)-неоментола, соединений **A-Г**. Почему как биохимическое восстановление (+)-пулегона, так и его гидрирование приводят к преимущественному образованию (–)-ментола, а не его диастереомеров?

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ**Задача 1.**

"Сера применяется для очищения жилищ, так как многие держатся мнения, что запах и горение серы могут предохранить от всяких чародейств и прогнать нечистую силу".

Плиний Старший (23-79 гг. н.э.)

Сера является одним из макроэлементов живого мира, и была известна человеку еще в глубокой древности. Алхимики считали серу одним из трех начал, составляющих единую и неразрушимую первичную материю. С давних пор серой и ее соединениями лечили многие болезни, приписывая ей чудодейственные свойства. И в современной аптеке тоже можно найти немало количество препаратов на основе серы, использующихся, в первую очередь, как наружное средство для лечения кожных заболеваний. А прием внутрь порошкообразной серы способствует рассасыванию нарывов и фурункулов и действует как легкое слабительное.

Сера защищает от болезней не только людей, но и растения. Как ядохимикат, она хороша тем, что практически безвредна для человека, не накапливается в организме и легко удаляется с листьев и плодов растений обычной водой. Для лечения растений от мучнистой росы, парши, для защиты от клещей, губящих яблони и смородину, зеленую листву посыпают «серным цветом» или опрыскивают раствором «коллоидной серы», которая бывает в продаже в виде пасты с содержанием серы 35% («сульфарид»), и обычно упакована в банки или полиэтиленовые пакеты. Для опрыскивания растений берут около 50 г такой пасты на ведро воды; получается молочно-белая взвесь (суспензия) серы. Серными шашками окуривают виноградники, посеы хлопчатника и овощехранилища, уничтожая микроорганизмы, вызывающие грибковые заболевания, и насекомых-паразитов.

Для борьбы с клещами плодового сада и очистки коры деревьев от лишайников и мхов особенно эффективен известково-серный отвар (ИСО). Отвар готовят следующим образом. В эмалированном ведре или кастрюле подходящей емкости смешивают 1,5 кг гашеной извести с 1,5 л горячей воды, а потом добавляют небольшими порциями при перемешивании 2,4 кг порошка технической серы, которую можно приобрести вместе с известью в ближайшем хозмаге. Затем приливают еще 3,5 л горячей воды, и полученную смесь кипятят в течение двух часов под крышкой, получая около 6 л красного раствора ИСО. Готовый отвар хранят в плотно закрытых стеклянных, а лучше пластмассовых банках, заливая его сверху слоем машинного масла, чтобы приготовленный препарат не портился. В алюминиевой, оцинкованной и даже медной посуде ИСО хранить нельзя. Перед тем как слить отвар на хранение, ему дают остыть, а потом осторожно переливают в банки

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

(особенно надо беречь глаза и руки; лучше всего, если вы наденете резиновые перчатки и защитные очки). Перед использованием ИСО разбавляют водой; для опрыскивания берут стакан отвара на ведро воды. Разбавленный водой отвар следует использовать в течение нескольких часов.

Вопросы.

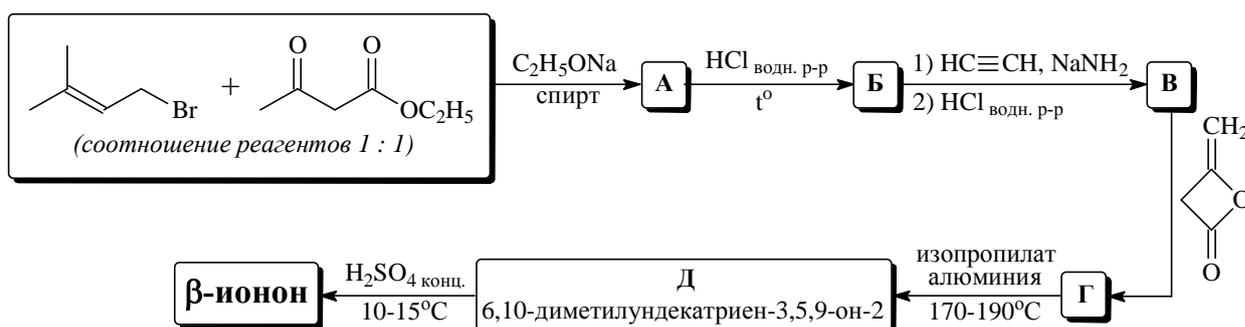
1. В соответствии с заветами Плиния Старшего при подготовке овощехранилищ к новому сезону грамотные хозяева проводят их окуривание. Тщательно заделав все щели, зажигают в металлическом или керамическом сосуде куски серы (200 г на каждые 100 м^3 обрабатываемого помещения), после чего быстро выходят наружу и плотно закрывают за собой дверь. Спустя 6-9 часов хранилище проветривают и ставят внутрь ящик с известью. Еще через сутки-двое помещение готово к эксплуатации. Рассчитайте концентрацию продукта горения серы в воздухе овощехранилища. Приведите решения для объемных и массовых %, условия примите нормальными. Зачем нужен ящик с известью, и какую известь лучше использовать, гашеную или негашеную? Ответы поясните уравнениями реакций.
2. Опишите процесс приготовления ИСО с помощью уравнений химических реакций. Рассчитайте молярные концентрации веществ, присутствующих в ИСО.
3. Если у Вас в саду нет места для костра, не хватает дров, или нет подходящей посуды, Вам рекомендуется приготовить «самосваривающийся» ИСО, что потребует больше времени (около 12 ч), зато позволит избежать процедуры кипячения раствора на костре. Какие «товары» и в каком количестве Вам следует приобрести в ближайшем хозяйственном магазине для приготовления того же объема «самосваривающегося» ИСО?
4. Зачем готовый ИСО заливают машинным маслом, и почему разбавленный отвар следует использовать в тот же день? Почему ИСО нельзя хранить в алюминиевой, оцинкованной и даже медной посуде? Напишите уравнения реакций, обосновывающие Ваши ответы.
5. В Лейденском папирусе (находится в музее г. Лейдена), найденном в начале позапрошлого века в гробнице египетского фараона и датированном III веком н.э., содержится рецепт «серной воды», весьма напоминающий процедуру приготовления нашего ИСО. Интересно, что этот папирус предназначен вовсе не для садовников, а является сборником рецептов «золотых дел мастера», сводящихся к подделке золотых и серебряных изделий. Как с помощью нашего замечательного ИСО можно превратить оловянное изделие в «золотое»? Какую выгоду мог извлечь этот мастер, прокипятив в ИСО настоящую серебряную статуэтку? Поясните свои ответы уравнениями реакций.

6. Если Вам срочно потребовался раствор «коллоидной серы», а в магазине, как на грех, учет или переучет, Вам снова поможет наш волшебный ИСО. Для этого 3 столовых ложки (60 мл) отвара разбавляют четырьмя литрами воды и понемногу при постоянном перемешивании добавляют к нему заранее приготовленный раствор двух столовых ложек (40 г) цинкового или железного купороса в, соответственно, 5 или 2,5 л воды. Получается взвесь желтоватого или бурого цвета. Как Вы думаете, почему железный купорос растворяют в меньшем объеме воды? Можно ли вместо купоросов использовать аккумуляторную серную кислоту? Какой ее объем ($\rho = 1,250 \text{ г/см}^3$, $\omega = 33,8 \text{ масс. \%}$) потребуется для реакции с 60 мл ИСО? В каком, примерно, объеме воды ее следует размешать перед добавлением к разбавленному четырьмя литрами воды раствору ИСО? Напишите уравнения всех описанных в этом пункте реакций.

Задача 2.

Каждый раз, заходя в продуктовый магазин, мы невольно останавливаем свой взгляд на ярких этикетках соков, морсов, йогуртов и других лакомств, так напоминающих нам о теплом лете и изобилии фруктов. Несмотря на все заверения рекламы о полностью натуральном происхождении этих продуктов, большинство из них все-таки содержат искусственные добавки. Какие же компоненты незаметно влияют на наши ощущения?

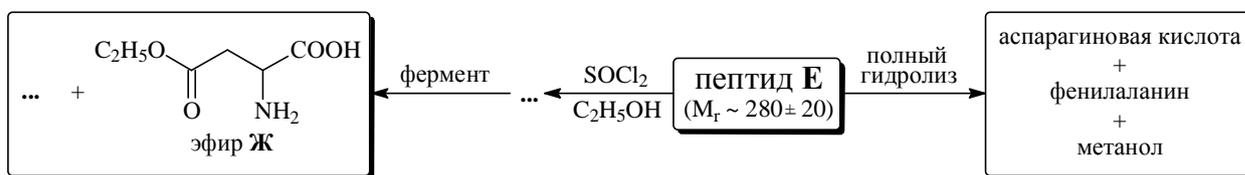
Чарующий аромат. Пожалуй, главное, что делает многие лакомства фруктовыми, – запах и оттенки вкуса, более сложные, чем просто "сладкий" и "кислый". К сожалению, вкус и особенно запах фруктов и ягод – это нечто эфемерное и трудносохраняемое. Поэтому в состав таких продуктов обычно добавляют синтетические ароматизаторы. Однако довольно сложно найти какое-либо одно вещество, обладающее нужным ароматом (даже в настоящих фруктах и ягодах запах обусловлен множеством соединений), поэтому для его воссоздания готовят ароматические смеси, порой даже идентичные натуральным. Один из компонентов таких смесей в ягодных ароматах (малина, земляника, клубника) – β -ионон, собственный запах которого напоминает запах фиалки. Ниже представлена схема его синтеза:



ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

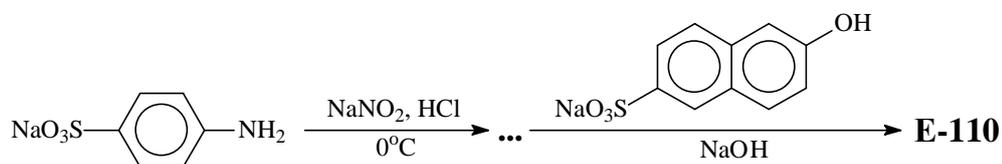
1. Изобразите структурные формулы соединений А–Д и β-иона.

Пленительная сладость. Фруктовые ароматы – это прекрасно. Однако для приятного вкуса все-таки необходимо добавить сахар или его заменители – синтетические подсластители. Последние, как правило, в десятки, сотни или тысячи раз слаще обычного сахара, поэтому их применение экономически очень выгодно. В качестве синтетического подсластителя большой популярностью пользуется пептид **Е**. При его полном гидролизе образуется эквимольная смесь аспарагиновой кислоты, фенилаланина и метанола. Определение молекулярной массы пептида **Е** дает примерную величину 280 ± 20 а.е.м. Если раствор пептида **Е** в этаноле обработать хлористым тионилем, получается соединение, гидролиз которого ферментами, разрушающими только пептидную связь, приводит к эфиру **Ж** и веществу, которое не обнаруживает кислых свойств.



- Определите структурную формулу **Е** (кратко поясните выбор именно этой структуры). Приведите тривиальное (торговое) название этого пептида.
- Одна молекула пептида **Е** "по сладости" заменяет ≈ 120 молекул сахарозы. Оцените, сколько граммов сахарозы заменяет 1 г пептида **Е**.

Сияние красок. Конечно, цвет продуктов можно обеспечить натуральными красителями, содержащимися в спелых фруктах и ягодах. Однако обычно для придания более привлекательного товарного вида к готовому продукту все же добавляют искусственные красители. Приведем схему синтеза одного из таких пищевых красителей (**Е-110**, "солнечный закат").



- Напишите уравнения всех представленных на схеме реакций. Уравнения реакций должны содержать все стехиометрические коэффициенты и продукты (для органических соединений, в том числе и для красителя **Е-110**, приведите структурные формулы).

И еще кое-что... Итак, продукт благоухает нежнейшим ароматом, имеет сладкий вкус и окрашен в почти "натуральный" цвет. Чего же еще не хватает? Обязательно добавляют антиоксиданты (вещества, которые защищают продукт от кислородного окисления

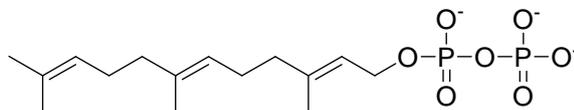
и, тем самым, повышают срок хранения) – чаще всего аскорбиновую кислоту. Не обходятся без регуляторов кислотности (для поддержания определенного интервала pH) – лимонной кислоты (иногда в смеси с ее трехзамещенной солью – цитратом натрия или калия). И, конечно же, консерванты (предохраняют продукт от действия бактерий и существенно увеличивающие срок его хранения) – могут естественным образом получаться при изготовлении продукта (как, например, молочная кислота в йогурте) либо искусственно добавляют соли бензойной кислоты.

- Изобразите структурные формулы кислот: а) аскорбиновой; б) лимонной; в) бензойной; г) молочной. Могут ли эти кислоты существовать в виде оптических изомеров?
- Напишите уравнения: а) реакции, отвечающей за антиоксидантные свойства аскорбиновой кислоты (мягкого окисления аскорбиновой кислоты кислородом воздуха); б) реакции, отражающее процесс образования молочной кислоты из глюкозы, например, при изготовлении йогурта.
- Известно, что у большинства фруктовых соков (апельсинового, грейпфрутового, яблочного) pH ~ 4. Определите, преимущественно в каких формах (молекулярной или ионных, и в каких именно ионных) при таком значении pH находятся кислоты: а) аскорбиновая; б) лимонная. Оцените соотношение этих форм.

Кислота	K_{a1}	K_{a2}	K_{a3}
Аскорбиновая	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	—
Лимонная	$7,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-7}$

Задача 3.

Фарнезил пирофосфат – важный метаболит в ряде внутриклеточных процессов.



Так, фарнезил пирофосфат участвует в синтезе дрожжами *Saccharomyces cerevisiae* **a2-фактора**. Этот додекапептид (12 аминокислотных остатков) включает остаток соединения **Z** (9,45% S и 67,22 % C по массе), образующегося в результате нескольких последовательных реакций модификации остатка цистеина в составе предшественника **a2-фактора**. Все реакции биосинтеза остатка **Z** катализируются трансферазами – ферментами, осуществляющими перенос атомов или групп атомов от донора к акцептору.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ



Масс-спектр **a2-фактора** содержит два основных пика с m/z 1630,1 и 1425,7. Обработка **a2-фактора** в мягких условиях щелочью (0.1 М NaOH, 45°C) приводит к менее гидрофобному пептиду, в масс-спектре которого содержится два пика с m/z 1616,1 и 1412,7.

В ходе приведенных выше аналитических процедур остатки канонических (т.е. входящих в состав белка в процессе трансляции) аминокислот и пептидные связи в составе **a2-фактора** остаются нетронутыми. ПМР-спектр **Z** содержит, наряду с мультиплетами, только пять синглетов с одинаковыми интегральными интенсивностями.

Вопросы.

1. Изобразите **Z** с учетом стереохимии. Обоснуйте свой выбор.
2. Укажите позицию (номер) остатка **Z** относительно *N*-конца **a2-фактора**.

Образец **a2-фактора** исследовали одним из методов масс-спектрометрии.

При анализе полученных спектров были получены суммарные молекулярные массы пар аминокислот, связанных пептидной связью (табл. 1)

Таблица 1

Пара аминокислот (нумерация с <i>N</i> -конца a2-фактора)	Суммарная молекулярная масса, г/моль
1-2	312,4
3-4	277,3
5-6	192,2
7-8	369,3
9-10	248,3
11-12	428,6

Также известно, что

- **a2-фактор** образован 11 различными аминокислотами (10 из которых канонические);
- одной из канонических аминокислот в составе **a2-фактора** является изолейцин;
- остатки дублирующейся аминокислоты связаны между собой пептидной связью;
- обработка **a2-фактора** трипсином (фермент, специфически гидролизующий связи, образованные карбоксильными группами остатков аргинина и лизина) приводит к образованию двух пептидов, один из которых является тетрапептидом.

В таблице 2 приведены названия, трехбуквенные обозначения и молекулярные массы канонических аминокислот.

Таблица 2.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

аминокислота	обозначение	М, г/моль	аминокислота	обозначение	М, г/моль
Аланин	Ala	89,098	Лейцин	Leu	131,174
Аргинин	Arg	174,202	Лизин	Lys	146,189
Аспарагин	Asn	132,119	Метионин	Met	149,207
Аспарагиновая кислота	Asp	133,104	Пролин	Pro	115,132
Валин	Val	117,147	Серин	Ser	105,093
Гистидин	His	155,156	Треонин	Thr	119,120
Глицин	Gly	75,067	Тирозин	Tyr	181,191
Глутамин	Gln	146,146	Триптофан	Trp	204,228
Глутаминовая кислота	Glu	147,130	Фенилаланин	Phe	165,191
Изолейцин	Ile	131,174	Цистеин	Cys	121,154

3. Укажите, позиции каких аминокислот методом масс-спектрометрии:
- невозможно определить ни при каких условиях;
 - можно определить только при наличии достаточно высокой разрешающей способности метода.
4. Определите брутто-аминокислотный состав **a2-фактора**. Ответ подтвердите расчетами.
5. Рассчитайте число пептидов, состав которых отвечает приведенным в условии данным.
- Объясните необходимость биосинтеза остатка **Z** в составе **a2 фактора**, если известно, что данный пептид взаимодействует с клеточными мембранами.