

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1

«Соли и соляные спирты (*salus spiritus*) разделяются на кислые, щелочные и средние. Кислые проявляют себя вкусом, щелочные вспениваются с кислотами, кислые окрашивают фиалковый сироп в красный цвет, щелочные же - в зеленый. Средние соли – те, которые получают смешением кислых и щелочных солей». (М.В.Ломоносов. Полное собрание сочинений, т.2, §113)

Ниже приведен список веществ (водные растворы):

NaCl	NH ₃	Na ₂ SO ₄	HCl	NaNO ₃	H ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃
HNO ₃	NaHSO ₄	NaHCO ₃	NH ₄ NO ₃	NH ₄ Cl	NH ₄ HSO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄

Вопросы.

1. Из предложенного списка выберите «соляные спирты», в соответствии с определением Ломоносова: «летучие компоненты солей, выделяющиеся при нагревании», напишите по одной реакции их получения, используя соответствующие соли данного набора.
2. Разделите «соляные спирты» на кислые и щелочные.
3. Возможно ли (на Ваш взгляд) существование средних «соляных спиртов»? Если да, то приведите пример их получения из набора веществ, представленных в списке (уравнения химических реакций).
4. Из приведенного списка выберите примеры кислых, щелочных и средних солей, в соответствии с определением Ломоносова (ответ поясните).
5. Напишите уравнение реакции получения средней соли, исходя из смешения кислой и щелочной соли, выбирая реагенты из приведенного списка.

Задача 9-2

«Купорос имеет три вида: первый из них зеленого бледноватого цвету, вкусом кисел и несколько сладковат и просто называется сапожным купоросом; второй цветом очень синь, вкусом кисел и горьковат и называется кипрским, венгерским или турецким купоросом; третий имеет цвет белый и очень редко находится. Все сии купоросы дают от себя через перегонку из реторты безмерно кислую жидкую материю, которая называется купоросным спиртом или купоросною крепкой водкой. ... Оставшаяся после перегонки материя в реторте из всех трех купоросов разная. После перегонки бледноватого зеленого купороса остается ...темно-бурая, ноздреватая и крупная земля.... Вместо упомянутых

металлов белый купорос содержит в себе некоторую желтоватую землю...Поташ с купоросным спиртом кипит и крепко с ним соединяется, равно как с серным. А чтобы поташ удовольствоваться так, чтобы кипеть перестал, к тому надобно больше купоросного, нежели серного спирту. В одном фунте купоросу содержится 36 золотников *земли*, 12 золотников густого спирта, 48 золотников воды.

Ежели в воду, в которой синий ... купорос был распущен, положить железный гвоздь, который не заржавел, тогда кислые частицы купоросного спирта станут помалу разъедать железо, а на место железных частиц сядут... из распущенного синего купоросу, отчего гвоздь покраснеет...» (М.В. Ломоносов «Первые основания горной науки.» ПСС, т.2, §34, стр.388)

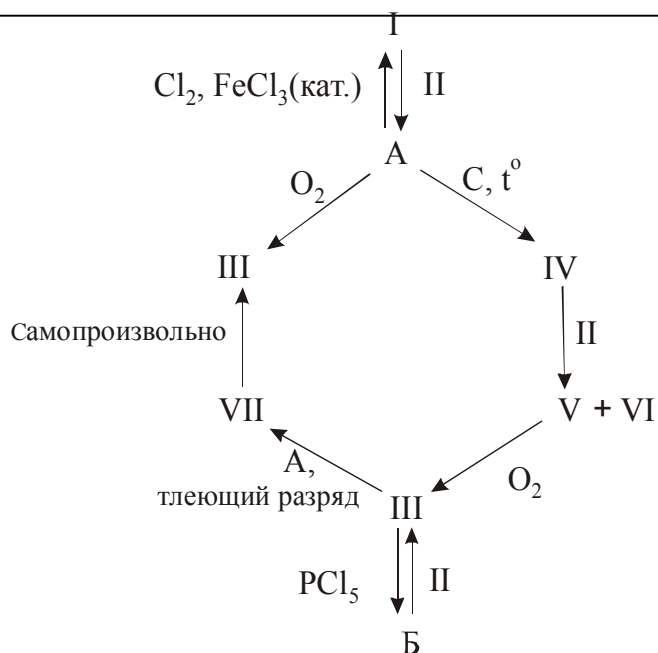
(1 фунт = 96 золотников = 0,4095 кг)

Вопросы.

1. Определите состав купоросов (формулы), учитывая, что при прокаливании (выше 700 °С) потеря массы составляет для «сапожного купороса» - 71,3 %, для «кипрского купороса» - 68,1 %, а для «белого купороса» - 71,7 % (подтвердите расчетом). Напишите уравнения реакций термического разложения для всех купоросов. Зеленый и белый купоросы содержат одинаковое количество кристаллизационной воды на формулу.
2. Определите концентрацию (массовую долю (в %)) купоросных спиртов, если сконденсировать (при 0 °С) все летучие продукты.
3. Что происходит с железным гвоздем в растворе «синего купороса»? (запишите уравнение реакции).
4. Определите, для каких купоросов и по каким параметрам приблизительные результаты анализа Ломоносова наиболее хорошо согласуются с современными данными.
5. «Поташ с купоросным спиртом **кипит** и крепко с ним соединяется, равно как с серным. А чтобы поташ удовольствоваться так, чтобы кипеть перестал, к тому надобно больше купоросного, нежели серного спирту.» Напишите уравнения реакций поташа с «купоросным спиртом» с «кипением» и без «кипения».

Задача 9-3

На приведенной схеме каждое из бинарных веществ **I-VII** имеет формулу XY_2 , где X и Y – произвольные элементы.



- Простое вещество **A** встречается в природе в самородном состоянии, для извлечения его из пластов используют перегретые пары вещества **II** под давлением.
- При комнатной температуре **A** твердое вещество, **Б, I, II** и **IV** – жидкие вещества, **III, V, VI, VII** – газы.

Вопросы.

1. Определите все вещества **A, Б, I-VII**, зашифрованные на схеме.
2. Приведите все уравнения реакций по данной схеме.

Задача 9-4

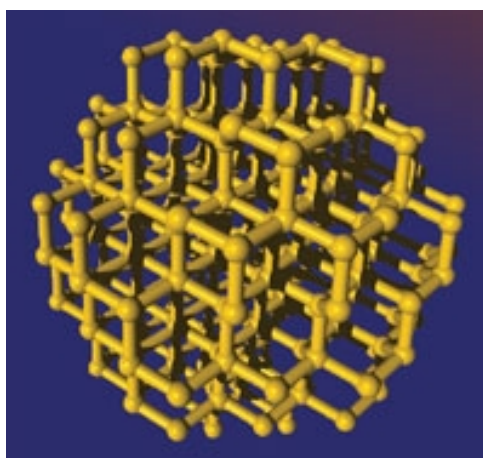
Бинарные соединения (соединения, состоящие из двух элементов) **A - Г** имеют одинаковый качественный состав. Некоторые сведения об этих соединениях представлены в таблице.

	A	Б	В	Г
Массовое содержание элемента X	8,08	14,96	26,03	34,54
Цвет	Бронзово-зеленый	Белый	Темно-коричневый	Бурый
$T_{пл}, ^\circ C$	Разлагается > 120	435	690	Разлагается
Растворимость	Разлагается с образованием раствора Б и темного осадка	Растворим: 172 г на 100 г воды	Разлагается с образованием раствора Б и выделением O_2	Разлагается с образованием раствора Б и выделением O_2

Аналоги соединения **Б**, которые содержат элементы, расположенные в той же подгруппе периодической системы, что и **X**, напротив, плохо растворимы в воде и широко используются в качественном анализе.

Вопросы.

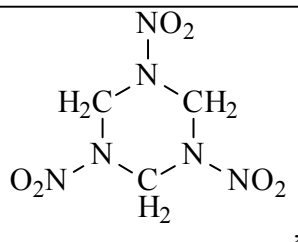
1. Определите состав соединений А – Г (формулы).
2. Напишите уравнения реакций, происходящих при растворении в воде А-Г и при нагревании соединений А и Г.
3. Предложите способы получения А – Г (в форме химических реакций) и обоснуйте условия их проведения.
4. О каких аналогах соединения Б идет речь? В чем их можно растворить?

Задача 9-5**Наноалмазы**

Алмазы нанометрового размера – новый перспективный материал. Получают его, главным образом, детонационным синтезом. Этот способ был изобретен в Советском Союзе ещё до наступления эры нанотехнологий. При детонации некоторых взрывчатых веществ, содержащих углерод, происходит их разложение. В эпицентре взрыва температура составляет более 3000 °С, а давление – более 200 тысяч атмосфер. В этих условиях образовавшийся при разложении углерод превращается в порошок, содержащий смесь алмаза и графита. За время взрыва ($10^{-7} - 10^{-8}$ с) крупные кристаллы алмаза не успевают сформироваться, поэтому большинство кристаллов представляют собой наночастицы. Для удаления графита полученную смесь нагревают со смесью концентрированных азотной и серной кислот.

Вопросы.

1. Напишите уравнение реакции разложения гексогена



если известно, что среди продуктов реакции – углерод, азот и вода.

2. Напишите уравнения реакций графита с концентрированными азотной и серной кислотами.

В результате детонационного синтеза получена смесь наноалмазов, в которой преимущественно содержатся частицы, состоящие из 275 атомов углерода.

3. Оцените диаметр наноалмаза, содержащего 275 атомов, считая, что он имеет форму шара.

Вследствие малых размеров наноалмазов многие их свойства отличаются от свойств обычных алмазов. Так, при комнатной температуре обычный алмаз – эндотермическое ($Q_{\text{обр}} = -1,8$ кДж/моль), а алмаз с диаметром частиц 5 нм – экзотермическое вещество ($Q_{\text{обр}} = +4,0$ кДж/моль).

4. Рассчитайте теплоту сгорания обычного алмаза и наноалмаза, если известно, что теплота сгорания графита составляет 393,5 кДж/моль.
5. Одно из применений наноалмазов связано с их хорошими адсорбционными свойствами. Считая, что наноалмаз состоит только из сферических частиц диаметром 5 нм, оцените удельную поверхность материала (в м²/г).

Плотность алмаза: $\rho = 3,52$ г/см³.

Объём шара радиуса r : $V_{\text{шара}} = \frac{4}{3}\pi r^3$. Поверхность сферы радиуса r : $S_{\text{сферы}} = 4\pi r^2$.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1

В печатных трудах Товия Ловица, замечательного русского химика (1757–1804), приводятся многочисленные методики синтеза важнейших химических реактивов. Откроем наугад одну из его работ и прочитаем:

«Способ получения пересыщенной виннокупоросной соли. В стеклянной колбе смешиваются 7 частей купоросного масла с таким же количеством чистой воды. К горячей смеси прибавляются 4 части чистой постоянной растительной щелочи. Когда всё это смешано, и раствор остывает, пересыщенная виннокупоросная соль соединяется в большие ромбические кристаллы...

... 8 унций пересыщенной виннокупоросной соли в глиняном сосуде держал на слабом огне, чтобы она освободилась от кристаллизационной воды. При этом вес соли уменьшился на 4 драхмы...».

Вопросы.

1. Что такое купоросное масло, постоянная растительная щелочь и пересыщенная виннокупоросная соль? Приведите их современные химические формулы. Что происходит с кристаллами пересыщенной виннокупоросной соли при нагревании? Приведите уравнения реакций. Для справок: 1 аптекарская унция = 8 драхам = 29,9 г.

«Способ получения листовой виннокаменной соли. К растительной щелочной соли понемногу добавляют винный уксус до прекращения вскипания раствора. После выпаривания полученные кристаллы плавят на железной сковороде и охлаждают...».

2. Что такое растительная щелочная соль, винный уксус и листовая виннокаменная соль? Приведите их химические формулы.

«Для получения ледяного уксуса я к 6 гранам листовой виннокаменной соли примешивал при нагревании по одному грану пересыщенной виннокупоросной соли до тех пор, пока с прибавлением последнего грана не обнаруживалось никакого уксусного запаха. Я установил, что 6 гран листовой виннокаменной соли требуют 8 гран пересыщенной купоросной соли».

3. Составьте уравнение реакции и установите, какая масса пересыщенной купоросной соли фигурирует в рецепте Ловица?

«18 февраля 1789 г. я из 27 унций совершенно сухого *Soda acetosa* с помощью 18 унций крепчайшей купоросной кислоты извлёк дистилляцией 13 унций уксуса крепо-

стью 32 градуса (наибольшая концентрация, которую дальше уже невозможно поднять никакими средствами, 54 градуса)».

4. Оцените практический выход уксусной кислоты в этом опыте Ловица.

Задача 10-2

*«Подделка билетов Банка России преследуется по закону»
Надпись на денежных купюрах*

На лекции, посвященной химии металла 11 группы **X**, был показан опыт, демонстрирующий плохую растворимость одного из соединений **X**. Для этого были смешаны желтый раствор вещества **A**, содержащего **X**, с бесцветным раствором вещества **B**. Как и ожидалось, выпал желтый осадок **Y**. После окончания лекции молодой лаборант решил регенерировать **X** из оставшегося осадка **Y**. Для этого он поместил **Y** в коническую колбу, добавил подкисленный серной кислотой раствор соли Мора и нагрел до 80 °С. Каково же было его удивление, когда вместо темно-коричневого осадка металла выпал белый осадок **C**, а раствор приобрел грязно-зеленую окраску! Масса **C** составила 92,1 % от массы **Y**, в то время как по расчетам лаборанта масса **X** должна составлять 41,7 % от массы **Y**. Не веря своим глазам, лаборант перечитал еще раз методику и, ничего не поняв, обратился за помощью к знакомому профессору. Увидев результат его неудавшегося эксперимента, профессор заулыбался: «Ну, это легко объяснимо: поскольку металл **X** и его соединения являются дорогими реагентами, демонстрационные опыты проводятся с более доступными соединениями».

Вопросы.

1. Химии какого элемента (**X**) была посвящена лекция? Какие соединения (**A**, **B**, **Y**) соответствуют демонстрационным опытам по химии элемента **X**?
2. Что за вещества (**A**, **B**, **Y**) участвовали в реальном эксперименте? Каков состав осадка **C** (подтвердите расчетом)?
3. В каждом случае напишите уравнения всех реакций, предполагаемых для элемента **X** и происходящих в реальных демонстрационных экспериментах.

Задача 10-3

«Все могут короли...»

За окном нещадно палило солнце, вся прогрессивная общественность Академгородка отправилась на пляж, а молодые специалисты Коля с Таней уныло готовили лабораторию к рейду комиссии по технике безопасности. Коля наводил порядок в шкафчике с неорганическими солями и обнаружил банку, на которой черным маркером было написано «*Cl*», а все остальное стерлось. «Забавно», – подумал он, взяв в руки банку, содержа-

щую добрых полкило бесцветного кристаллического вещества. «Однако попадет ведь от комиссии, а выбрасывать жалко», – решил Коля и понес банку к весам.

Отвесив 1,00 г этого вещества, он легко растворил его в 10,0 мл воды. «Тоже мне, проблема», – пробубнил себе под нос Николай, добавляя к 1,0 мл раствора крепкий раствор нитрата серебра. «Да-а, а все-таки проблема», – сказал он уже громче, глядя на кристально прозрачный раствор полученной смеси. «А мы тебя так», – рассердился Коля, унес раствор под тягу, и добавил к новой пробе раствора равный объем концентрированной соляной кислоты. «Ты бы лучше щелочи налил», – со смехом сказала Таня, наблюдая за тем, как он нюхает раствор, тщетно пытаясь обнаружить хоть какой-нибудь признак реакции. «Все мы умные», – вспыхнул Коля, но каплю крепкой калиевой щелочи к третьей пробе раствора (те же 1,0 мл) все же добавил. «То-то же», – обрадовался он, и взял стаканчик в руки, чтобы лучше рассмотреть образовавшийся белый осадок, но тут же вернул стакан под тягу, так как запах из него резко ударил в нос, вышибая почву из-под ног. «Танюха, оказывается, и от тебя бывает польза», – тем не менее, удовлетворенно произнес Коля, наблюдая за посинением влажной лакмусовой бумажки, поднесенной к стаканчику. «Соль-то, поди, двойная», – попыталась подсказать Коле уязвленная Татьяна, но тот, обрадованный удачей, казалось, уже не слушал ее и продолжал свои эксперименты, только теперь уже с сухой солью из банки.

Сначала он просто погрел несколько кристалликов на кончике шпателя в пламени газовой горелки. Через некоторое время кристаллы с потрескиванием разлетелись в разные стороны. Тогда, надев защитные очки, Николай поместил около 0,5 г кристаллов в пробирку и стал нагревать ее. Когда пробирка прогрелась, кристаллы вдруг начали с шипением и свечением разлагаться. На дне пробирки ничего не осталось, пробирка заполнилась зеленоватым газом с едким запахом, а сверху сконденсировались капельки бесцветной жидкости. Завороженная, Таня молча наблюдала за происходящим, широко распахнув свои огромные глаза. «Сама ты двойная», – вернул ее к действительности довольный Коля, вернулся к третьей пробе раствора с осадком, добавил к нему избыток калиевой щелочи и отфильтровал осадок на взвешенном стеклянном фильтре. «Коль, а Коль, что это было-то», – приставала Татьяна, но он молча промывал осадок спиртом и эфиром, насвистывая мелодию некогда популярной песенки Аллы Пугачевой. Высушив осадок под вакуумом, он взвесил фильтр с осадком (масса осадка составила 0,118 г), быстро посчитал что-то в лабораторном журнале и, торжествуя, посмотрев на Таню, приклеил на баночку этикетку с правильной формулой и названием вещества.

Вопросы.

1. Что именно могло показаться Коле забавным, когда он взял в руки банку? Предложите 2 варианта ответа. За что, однако, должно было попасть Коле от комиссии по технике безопасности?
2. На что рассчитывал Коля, добавляя к раствору соли раствор нитрата серебра? Как он вначале собирался решить эту «тоже мне проблему»?
3. Зачем он добавлял ко второй пробе соляную кислоту и нюхал полученный раствор?
4. Чему обрадовался Коля после эксперимента со щелочью, и почему Таня решила, что соль двойная?
5. Какие газ и жидкость экспериментаторы наблюдали в пробирке по окончании реакции разложения? Почему Николай после этого уверенно отмел гипотезу о двойной соли? Даже если Вы пока не расшифровали неизвестную соль, назовите один ион, который точно входит в состав отфильтрованного Колей осадка.
6. Определите и Вы правильную формулу вещества и дайте ему название. Напишите уравнения проведенных Колей реакций. Подтвердите расчетом состав осадка, соответствующий указанной в тексте массе 0,118 г.

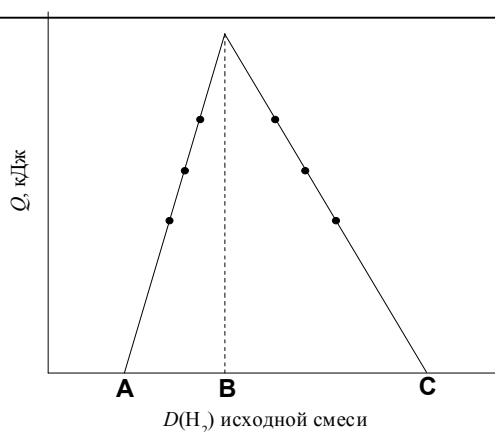
Задача 10-4**Термохимическое исследование взаимодействия двух газов**

При проведении термохимических исследований взаимодействия двух газов были получены следующие данные:

№ эксперимента	1	2	3	4	5	6
Плотность исходной смеси, $D(\text{H}_2)$	14,30	14,40	14,50	15,00	15,20	15,40
Выделилось теплоты на 1 л (н. у.) исх. смеси, кДж	3,79	5,05	6,32	6,32	5,05	3,79

Вопросы.

1. Определите, какие газы были использованы в эксперименте.
Указание. Решение рекомендуется провести графически. Для этого на выданной вам миллиметровой бумаге постройте график зависимости количества выделившейся теплоты от плотности исходной смеси (рекомендуемые пределы по оси ординат 0 – 9).



Через точки на графике проведите прямые и экстраполируйте их до пересечения друг с другом и с осью абсцисс. Из точки пересечения прямых опустите перпендикуляр на ось абсцисс. Точка пересечения прямых соответствует максимальному количеству выделенной теплоты при стехиометрическом соотношении реагентов. Точки **A** и **C** соответствуют плотностям чистых компонентов, а точка **B** – плотности стехиометрической смеси.

2. Напишите уравнение протекающей реакции.
3. Рассчитайте тепловой эффект протекающей реакции.
4. Напишите по одному уравнению реакций, с помощью которых можно получить исходные газы в лабораторных условиях с высоким выходом.

Задача 10-5

Смесь изомерных бромалканов, содержащих 74,1 % брома по массе, обработали избытком амида натрия. Образовавшуюся смесь газообразных продуктов (**A**) пропустили через избыток нагретого аммиачного раствора оксида серебра. При этом образовалось 32,2 г осадка (**B**). Газ, прошедший через раствор, осушили над P_2O_5 и сконденсировали при $-78\text{ }^\circ\text{C}$, получив 24,3 г жидкости, которую поместили в предварительно вакуумированный автоклав объемом 3 л. В автоклав добавили этилен, после чего нагрели содержимое до $30\text{ }^\circ\text{C}$. При этом давление в автоклаве стало равным 0,5036 МПа. Автоклав нагрели до $160\text{ }^\circ\text{C}$ и выдерживали при этой температуре до установления постоянного давления, которое оказалось равным 0,360 МПа (при измерениях давления все содержимое автоклава находилось в газовой фазе). Смесь охладили до $20\text{ }^\circ\text{C}$. Анализ продукта показал, что он состоит из двух новых веществ **B** и **Г**.

Вопросы.

1. Определите молекулярную формулу бромалканов, образующих исходную смесь.
2. Укажите, сколько изомеров могло существовать в исходной смеси бромалканов.
3. Напишите структурную формулу **B**.

-
4. Укажите интервал возможного содержания в исходной смеси каждого из изомерных бромалканов при условии, что обработка смеси **В** и **Г** подкисленным раствором перманганата калия: а) сопровождается, б) не сопровождается выделением CO_2 . Для обоих случаев укажите качественный и количественный состав смеси **А**, а также приведите структурные формулы соединений **В** и **Г**.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

В воде растворили 2,91 г дигидрата ацетата кальция. Полученный раствор смешали с эквимольным количеством (3,51 г) соли X, не содержащей кристаллизационной воды. При этом выпал белый кристаллический осадок A массой 5,16 г, в котором на долю безводной соли приходится 79,07 %.

Вопросы.

1. Определите вещества X и A.
2. Напишите уравнение реакции, происходящей при смешении.
3. К раствору вещества X прилили раствор нитрата серебра и несколько капель раствора аммиака. Опишите наблюдаемые явления. С какой целью был добавлен раствор аммиака?
4. К раствору вещества X по каплям прибавили раствор карбоната натрия. Что наблюдается?
5. Напишите реакции, которые протекают при добавлении к раствору X сначала по каплям (недостаток), потом избытка раствора гидроксида кальция.
6. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Задача 11-2

«Все могут короли...»

За окном нещадно палило солнце, вся прогрессивная общественность Академгородка отправилась на пляж, а молодые специалисты Коля с Таней уныло готовили лабораторию к рейду комиссии по технике безопасности. Коля наводил порядок в шкафчике с неорганическими солями и обнаружил банку, на которой черным маркером было написано «Cl», а все остальное стерлось. «Забавно», – подумал он, взяв в руки банку, содержащую добрых полкило бесцветного кристаллического вещества. «Однако попадет ведь от комиссии, а выбрасывать жалко», – решил Коля и понес банку к весам.

Отвесив 1,00 г этого вещества, он легко растворил его в 10,0 мл воды. «Тоже мне, проблема», – пробубнил себе под нос Николай, добавляя к 1,0 мл раствора крепкий раствор нитрата серебра. «Да-а, а все-таки проблема», – сказал он уже громче, глядя на кристально прозрачный раствор полученной смеси. «А мы тебя так», – рассердился Коля, унес раствор под тягу, и добавил к новой пробе раствора равный объем концентрированной соляной кислоты. «Ты бы лучше щелочи налил», – со смехом сказала Таня, наблюдая

за тем, как он нюхает раствор, тщетно пытаясь обнаружить хоть какой-нибудь признак реакции. «Все мы умные», – вспыхнул Коля, но каплю крепкой калиевой щелочи к третьей пробе раствора (те же 1,0 мл) все же добавил. «То-то же», – обрадовался он, и взял стаканчик в руки, чтобы лучше рассмотреть образовавшийся белый осадок, но тут же вернул стакан под тягу, так как запах из него резко ударил в нос, вышибая почву из-под ног. «Танюха, оказывается, и от тебя бывает польза», – тем не менее, удовлетворенно произнес Коля, наблюдая за посинением влажной лакмусовой бумажки, поднесенной к стаканчику. «Соль-то, поди, двойная», – попыталась подсказать Коле уязвленная Татьяна, но тот, обрадованный удачей, казалось, уже не слушал ее и продолжал свои эксперименты, только теперь уже с сухой солью из банки.

Сначала он просто погрел несколько кристалликов на кончике шпателя в пламени газовой горелки. Через некоторое время кристаллы с потрескиванием разлетелись в разные стороны. Тогда, надев защитные очки, Николай поместил около 0,5 г кристаллов в пробирку и стал нагревать ее. Когда пробирка прогрелась, кристаллы вдруг начали с шипением и свечением разлагаться. На дне пробирки ничего не осталось, пробирка заполнилась зеленоватым газом с едким запахом, а сверху сконденсировались капельки бесцветной жидкости. Завороженная, Таня молча наблюдала за происходящим, широко распахнув свои огромные глаза. «Сама ты двойная», – вернул ее к действительности довольный Коля, вернулся к третьей пробе раствора с осадком, добавил к нему избыток калиевой щелочи и отфильтровал осадок на взвешенном стеклянном фильтре. «Коль, а Коль, что это было-то», – приставала Татьяна, но он молча промывал осадок спиртом и эфиром, насвистывая мелодию некогда популярной песенки Аллы Пугачевой. Высушив осадок под вакуумом, он взвесил фильтр с осадком (масса осадка составила 0,118 г), быстро посчитал что-то в лабораторном журнале и, торжествующе посмотрев на Таню, приклеил на баночку этикетку с правильной формулой и названием вещества.

Вопросы.

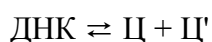
1. Что именно могло показаться Коле забавным, когда он взял в руки банку? Предложите 2 варианта ответа. За что, однако, должно было попасть Коле от комиссии по технике безопасности?
2. На что рассчитывал Коля, добавляя к раствору соли раствор нитрата серебра? Как он вначале собирался решить эту «тоже мне проблему»?
3. Зачем он добавлял ко второй пробе соляную кислоту и нюхал полученный раствор?
4. Чему обрадовался Коля после эксперимента со щелочью, и почему Таня решила, что соль двойная?

5. Какие газ и жидкость экспериментаторы наблюдали в пробирке по окончании реакции разложения? Почему Николай после этого уверенно отмел гипотезу о двойной соли? Даже если Вы пока не расшифровали неизвестную соль, назовите один ион, который точно входит в состав отфильтрованного Колей осадка.
6. Определите и Вы правильную формулу вещества и дайте ему название. Напишите уравнения проведенных им реакций. Подтвердите расчетом состав осадка, соответствующий указанной в тексте массе 0,118 г.

Задача 11-3

Физическая химия ДНК

Известно, что молекулы ДНК представляют собой комплементарные двойные спирали, соединенные посредством водородных связей и стэкинг-взаимодействий¹. При нагревании или изменении pH эти связи разрываются и происходит *денатурация* – молекулы ДНК распадаются на две одиночные цепи (Ц и Ц'), при этом все ковалентные связи в цепях сохраняются:



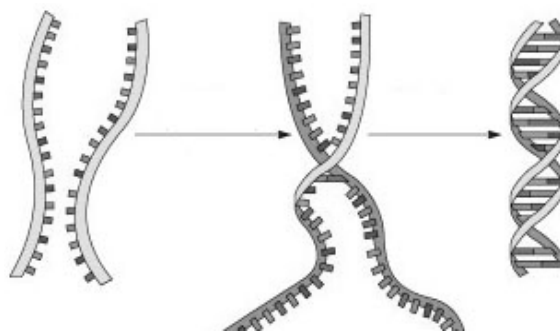
Обычно этот процесс происходит в узком температурном интервале, поэтому его по-другому называют *плавлением*. Температуру плавления ДНК определяют как температуру, при которой распалась половина молекул ДНК.

1. Выделяется или поглощается теплота при денатурации? Увеличивается или уменьшается энтропия (мера неупорядоченности)? Кратко объясните.
2. Запишите выражение для константы равновесия денатурации ДНК и найдите её значение при температуре плавления, если начальная концентрация ДНК в растворе составляла C_0 .
3. Скорость денатурации увеличивается в 2 раза при нагревании от 37 до 38,5 °C. Рассчитайте энергию активации денатурации. (Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса: $\ln k(T) = \text{const} - \frac{E_A}{RT}$).

Обратный денатурации процесс объединения двух цепей в двойную спираль называют *ренатурацией*. Она происходит в две стадии. Первая стадия – нуклеация (зацепление), когда две отдельные нити зацепляются друг за друга путем образования водородных связей между двумя основаниями. Вторая стадия – «застёгивание молнии», на которой

¹ Перекрывание π -электронных облаков ароматических колец, находящихся друг под другом.

образуются водородные связи между всеми остальными парами оснований и формируется двойная спираль.



- Какой кинетический порядок имеет каждая стадия ренатурации?
- Эксперимент показал, что ренатурация ДНК – реакция второго порядка. Какая из двух стадий лимитирует скорость всей реакции? Объясните.
- Как вы думаете, для какой из двух цепей константа скорости ренатурации с комплементарной цепью будет больше – для той, которая составлена из одинаковых оснований или той, в которой нет повторяющихся последовательностей оснований? Кратко объясните.

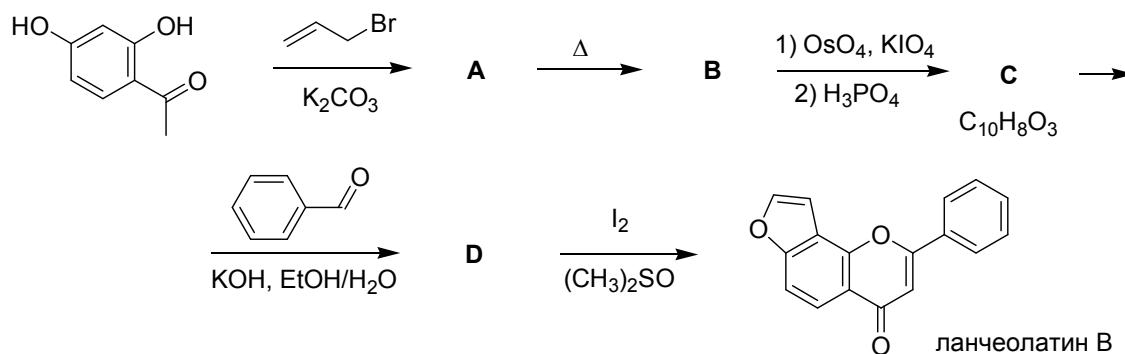
Задача 11-4

В 1912 г. Людвиг Кляйзен обнаружил, что нагревание *O*-аллилфенолов приводит к их перегруппировке в 2-аллилфенолы. Эта перегруппировка, названная его именем, была первым примером класса [3,3]-сигматропных перегруппировок:



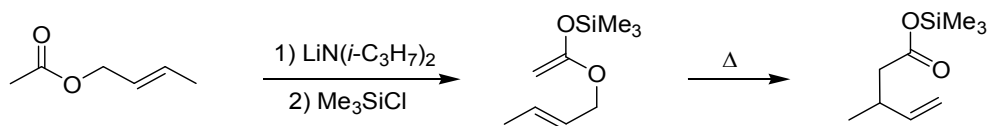
Она использовалась, например, для синтеза антимикробного агента ланцеолатина

В:

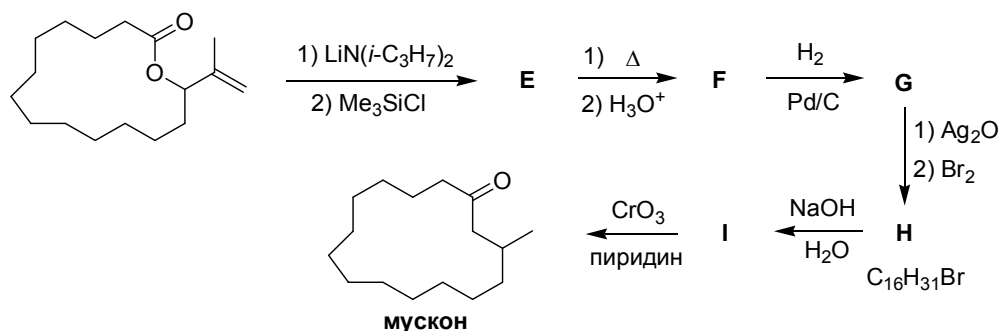


- Расшифруйте приведенную схему (напишите структурные формулы соединений **A-D**).

Позднее были разработаны разновидности перегруппировки Кляйзена, при которых фрагмент аллилвинилового эфира генерируется *in situ*. Так, аллиловые эфиры карбоновых кислот вступают в перегруппировку при последовательной обработке диизопропиламином лития и триметилхлорсиланом с последующим нагреванием:



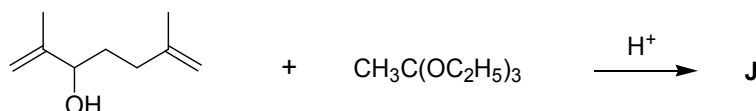
Эта перегруппировка использовалась недавно в синтезе рацемического мускона. Последние стадии этого синтеза приведены на схеме:



2. Напишите структурные формулы соединений E – I.

Другая разновидность перегруппировки Кляйзена протекает при обработке аллиловых спиртов ортоэфирами в присутствии кислотных катализаторов.

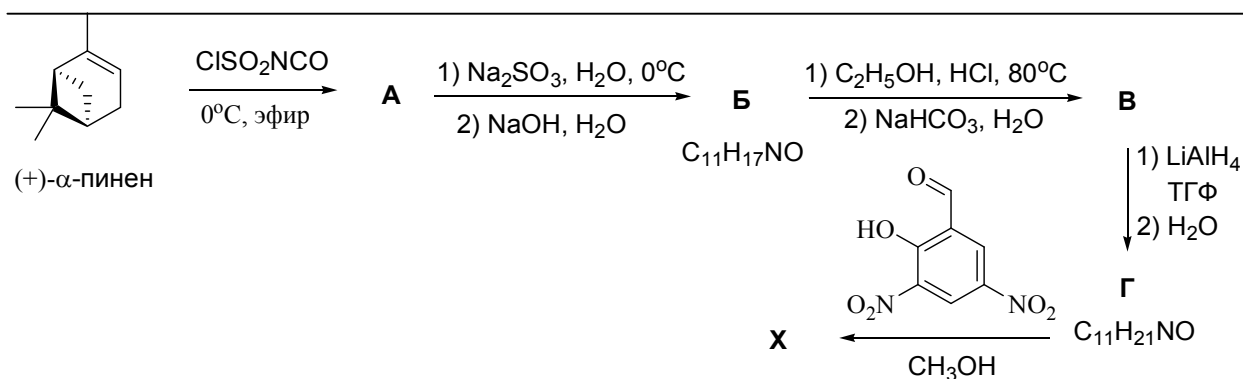
3. Напишите структурную формулу продукта, образующегося при взаимодействии триэтилортоацетата и 3-гидрокси-2,6-диметилгепта-1,6-диена.



Задача 11-5

«Чеснок да лук – от семи недуг»
Русская пословица

Давно известно, что с приходом холодов, в период высокого риска заболеваемости «простудой» рекомендуется употреблять в больших количествах лук и чеснок. Основными компонентами этих «народных целителей», обладающих антимикробным действием, являются оптически активные сульфоксиды. Химики научились синтезировать эти вещества в результате асимметрического окисления соответствующих сульфидов. Установлено, что активным интермедиатом в этих реакциях является пероксокомплекс состава $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{X}')]]$, где X' – депротонированная форма оптически активного соединения X . Соединение X получает из (+)- α -пинена, который выделяют из природного сырья, согласно следующей схеме:



Известно, что взаимодействие (+)- α -пинена с хлорсульфонилизоцианатом (ClSO_2NCO) проводят в сухом (безводном) диэтиловом эфире при пониженной температуре (первая стадия указанной схемы), в результате чего образуется неустойчивый продукт **A**, который при температуре -78°C можно выделить в индивидуальном состоянии.

Вопросы.

1. К какому классу соединений относится пинен? Из какого природного сырья его получают?
2. Объясните, почему взаимодействие пинена с хлорсульфонилизоцианатом обязательно проводят в **сухом** эфире и **при охлаждении**. Напишите уравнение реакции полного гидролиза хлорсульфонилизоцианата.
3. Изобразите структурные формулы интермедиата **A**, соединений **B**, **B** и **Г**.
4. Соединение **X** при комнатной температуре представляет собой равновесную смесь двух таутомеров, в структуре одного из которых содержится на один шестичленный цикл больше, чем в структуре другого. Приведите структурные формулы этих двух таутомеров.
5. Известно, что в структуре комплекса $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{X}')]$ нет связей металл-углерод, а координационное число ванадия равно 6. Установите дентатность лиганда **X'** в этом комплексе и напишите структурную формулу этого комплекса.