

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Три поросенка полностью растворили неизвестный серебристо-белый металл X в теплой разбавленной азотной кислоте с выделением бесцветного, бурящего на воздухе, газа и образованием бесцветного раствора соли А (раствор соли А имеет нейтральную реакцию). Каждый из поросят испытал действие на раствор А нескольких простейших реагентов.

Ниф-Ниф:

Реагент	NaF	NaCl	NaBr	NaI
Наблюдения	Нет осадка	Белый осадок	Желтоватый осадок	Желтый осадок

Вывод: X-серебро, A=AgNO₃.

Нуф-Нуф:

Реагент	Na ₃ PO ₄	Na ₂ S	H ₂ S	KMnO ₄ , H ⁺
Наблюдения	Белый осадок	Черный осадок	Нет осадка	Обесцвечивание

Вывод: X-железо, A=Fe(NO₃)₂.

Получив противоречивые результаты, Ниф-Ниф и Нуф-Нуф долго спорили, кто же из них прав, и так расшумелись на весь лес, что разбудили волка, который мирно дремал под кустом. «Кто это там кричит?» – спросил злой и голодный волк и бросился в погоню за поросятами. Те со всех ног помчались к домику Наф-Нафа.

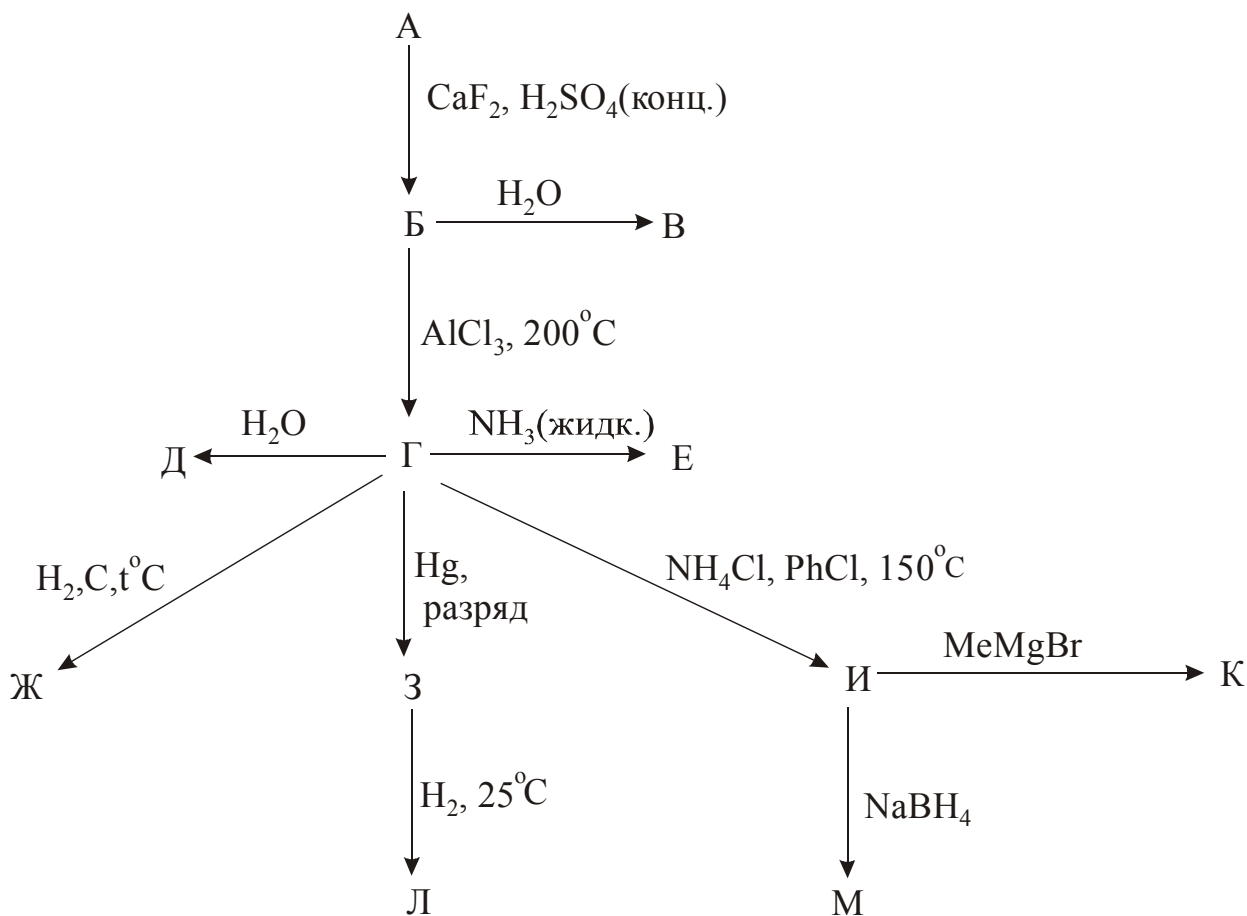
– Ну, погодите! - заорал волк, когда дверь домика захлопнулась прямо у него перед носом, – если вы не сможете идентифицировать металл X, то я уж до вас точно доберусь.

– Спокойно! – невозмутимо ответил Наф-Наф, – смотрите: раствор А не дает осадка со щелочью. Кроме того, если прокалить (выше 400°С) твердую (безводную) соль А, то потеря массы составит 20,3% от массы исходной навески.

Вопросы.

1. Помогите поросятам определить металл X и соединение А.
2. Напишите уравнения всех описанных в задаче реакций.
3. Где может использоваться металл X и его соединения? Назовите две области применения.
4. Что случится с волком или поросятами, если они не будут соблюдать технику безопасности при работе с металлом X и его соединениями?

Задача 2

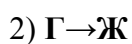
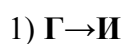


Me – метильный радикал CH_3 , Ph- фенильный радикал C_6H_5 .

- А является минералом элемента X, находящегося в 13 группе периодической таблицы Менделеева, и относится к классу солей, кристаллизующихся из водных растворов в виде гидратов. Элемент X входит в состав аниона. Этот минерал используют в аналитической химии при стандартизации растворов кислот. Массовая доля элемента X в соединении А = 0,1152.
- Твердость Ж выше твердости карборунда и приближается к твердости алмаза.
- Массовая доля элемента X в соединении З 0,1341.
- Молекула соединения И имеет ось симметрии 3 порядка.

Вопросы.

1. Определите элемент X, формулу и название минерала А.
2. Определите все вещества Б-М, представленные на схеме.
3. Изобразите структурные формулы для веществ: И, К, М.
4. Опишите пространственное строение молекул Л и З в газообразном состоянии.
5. Напишите уравнения следующих реакций:



Задача 3

А и **В** представляют собой индивидуальные бесцветные соли, растворимые в воде и являющиеся сильными окислителями. Известно, что как **А**, так и **В**, состоят из атомов трех элементов. Водные растворы соли **А** относительно устойчивы, в то время как растворы соли **В** начинают разлагаться уже при комнатной температуре. Для ускорения разложения растворы **А** и **В** прокипятили с обратным холодильником, при этом из раствора **А** выделился газ **Х**, из раствора **В** - смесь газов **Х** и **У** (оба газа не обладают ни цветом, ни запахом). Плотности **Х**, смеси **Х** и **У**, **У** соотносятся как 1:1,25:1,375. рН каждого раствора после кипячения заметно изменился, в одном случае сместившись в сильноокислую, в другом – в сильнощелочную область. Смешение прокипяченных растворов привело к образованию газа **У**. В конечном растворе после смешения осталась только хорошо известная каждому школьнику соль **С**. Раствор соли **С** имеет нейтральную реакцию. Из 4,05 г **А** и 2,97 г **В** (вещества взяты в эквимолярном соотношении) в итоге получилось 5,22 г **С**. В ходе экспериментов в пересчете на н.у. выделилось 168 мл **Х**, 504 мл смеси **Х** и **У**, 336 мл **У**. Известно, что соль **С** состоит из тех же трех элементов, что и соль **А**, и ни в одном из зашифрованных соединений не содержится водород.

В таблице приведено массовое содержание элементов 1-3 в **А** и **С**:

Соединение/Элемент	1	2	3
А	28,89%	23,70%	47,41%
С	44,83%	18,39%	36,78%

Вопросы.

1. Рассчитайте мольное отношение газов **Х** и **У** в смеси, выделившейся из раствора **В**. Установите газы **Х** и **У**, элементы **1-3**. Из каких элементов состоит вещество **В**?
2. Расшифруйте вещества **А**, **В** и **С**, назовите их, изобразите структурные формулы анионов солей.
3. Напишите уравнения реакций, описанных в условии.
4. Как можно получить соли **А** и **В**? Напишите уравнения реакций их получения, укажите условия.
5. Напишите уравнения реакций соли **А**: а) с концентрированной соляной кислотой; б) с подкисленным раствором сульфата марганца(II).

Задача 4

В таблице приведены свойства известных нуклидов свинца, тория и урана.

Нуклид	Атомная масса	Распространенность в природе, ат. %	Период полураспада, $T_{1/2}$	Тип и энергия распада, МэВ
$^{204}_{82}\text{Pb}$	203,973020	1,4	стабилен	
$^{205}_{82}\text{Pb}$	204,974458	0	$1,51 \cdot 10^7$ лет	ЭЗ(0,052): γ
$^{206}_{82}\text{Pb}$	205,974440	24,1	стабилен	
$^{207}_{82}\text{Pb}$	206,975872	22,1	стабилен	
$^{208}_{82}\text{Pb}$	207,976627	52,4	стабилен	
$^{210}_{82}\text{Pb}$	209,984163	Следы	22,3 года	$\beta^-(0,063)$ 81%: (0,061) 19%: γ
$^{214}_{82}\text{Pb}$	213,999798	Следы	26,8 часа	$\beta^-(1,032)$ 48%: (0,73) 52%: γ
$^{228}_{90}\text{Th}$	228,028715	Следы	1,913 года	$\alpha(5,520)$: γ
$^{229}_{90}\text{Th}$	229,031755	0	7300 лет	$\alpha(5,168)$: γ
$^{230}_{90}\text{Th}$	230,033127	Следы	75400 лет	$\alpha(4,771)$: γ
$^{231}_{90}\text{Th}$	231,036298	Следы	25,5 часа	$\beta^-(0,389)$: γ
$^{232}_{90}\text{Th}$	232,038054	100	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	$\alpha(4,081)$: γ
$^{234}_{90}\text{Th}$	234,036593	Следы	24,1 дня	$\beta^-(0,270)$: γ
$^{234}_{92}\text{U}$	234,040946	0,005	$2,45 \cdot 10^5$ лет	$\alpha(4,856)$: γ
$^{235}_{92}\text{U}$	235,043924	0,720	$7,04 \cdot 10^8$ лет	$\alpha(4,6793)$: γ
$^{236}_{92}\text{U}$	236,045562	0	$2,34 \cdot 10^7$ лет	$\alpha(4,569)$: γ
$^{238}_{92}\text{U}$	238,050784	99,275	$4,46 \cdot 10^9$ лет	$\alpha(4,039)$: γ

ЭЗ – электронный захват ядром электрона с 1s орбитали.

Вопросы.

1. Торий и уран не имеют стабильных нуклидов и распадаются (в несколько стадий) с образованием стабильных нуклидов свинца. При этом выделяются α -частицы, уносящие основную массу и β -частицы, компенсирующие только изменение заряда. Напишите суммарные уравнения реакций ядерных превращений природных нуклидов урана и тория.
2. Рассчитайте атомные массы свинца, тория и урана в природе.

3. Объясните, почему содержание в природной смеси ^{234}U составляет 0,005% ($T_{1/2} = 2,45 \cdot 10^5$ лет), а $^{236}\text{U} - 0\%$ (объяснение подтвердите расчетом).
4. Ф. Содди (нобелевский лауреат 1921 г. по химии: «за вклад в химию радиоактивных веществ и за проведенное им исследование природы и происхождения изотопов») в 1914 г. показал, что «обычный свинец фактически представляет собой смесь изотопов». Им были предприняты попытки определения атомной массы свинца, образующегося при распаде тория и урана. Для исследования были взяты минералы **торианит** (ThO_2) и **урановая смолка** (U_3O_8). Торианит был подвергнут восстановительному хлорированию ($\text{C} + \text{Cl}_2$) при 900°C . Возоогнаные продукты хлорирования были растворены в воде и сероводородом был осажден черный осадок, который был обожжен на воздухе до образования желтого порошка. При прокаливании точной навески полученного порошка в потоке чистого водорода при 600°C был получен темный остаток, масса которого позволяла рассчитать атомную массу свинца, выделенного из торианита.

Урановая смолка была растворена при нагревании с концентрированной азотной кислотой (уран в растворе находился в форме нитрата уранила). Из полученного раствора сероводородом осаждался черный осадок. Дальнейшие процедуры были аналогичными.

- а) Напишите уравнения реакций, используемых в этих процессах;
- б) Рассчитайте теоретические значения атомных масс свинца, выделенного из торианита и из урановой смолки (полагая, что весь свинец образовался только при распаде тория или урана).
- в) Рассчитайте теоретическое значение изменения массы (вес.%) при прокаливании желтого порошка в токе водорода (для препаратов, выделенных из торианита и урановой смолки).

Задача 5

“Один опыт я ставлю выше, чем тысячу мнений, рожденных только воображением”.
М. В. Ломоносов

В монографии М. Ситтига «А, его производство, свойства и применение» (Госатомиздат, Москва, 1961 г.) написано: “А и Б выдерживают сплавление, не реагируя; однако при температуре $300\text{--}360^\circ\text{C}$ может происходить реакция на поверхности”. Авторы задачи, несколько усомнившись в справедливости этого утверждения, провели блиц-опрос сотрудников Института неорганической химии. Ответ на вопрос, верите ли Вы в то, что можно сплавить простые вещества А и Б без химического взаимодействия, был исключительно отрицательным. Однако солидность издания (глава «Реакции А с неорганическими

веществами» содержит ссылки на 471 надежный источник) не позволила считать этот факт чьей-то фантазией, и было решено проверить его экспериментально.

В первом опыте проверяли, безопасно ли это вообще, не рванет ли в руках? На часовое стекло поместили тонкую стружку вещества **A** и небольшой избыток вещества **B**. При слабом нагревании **B** потихоньку улетучилось, но вещество **A** покрылось толстой белой коркой. Остатки на часовом стекле спокойно растворились в воде, показывая, что вещества **A** все же не осталось.

Во втором опыте взаимодействие проверили на бóльших количествах. На такое же часовое стекло положили большой кусочек вещества **A**, засыпали большим избытком вещества **B** и поставили стекло на горячую плитку под тягой. **B** улетело, даже не дождавшись, пока расплавится **A**. Оставшийся кусочек, покрытый белым налетом, бросили в воду. После этого стало ясно, что значительное количество **A** действительно не прореагировало при совместном нагревании с **B**.

Третий опыт проводили в пробирке, в которую поместили вещество **A**, большой избыток вещества **B**, закрыли пробкой и стали осторожно греть пробирку на плитке. При нагревании в пробирке **B** все-таки расплавилось, но, вот, что при этом произошло с **A**, заметить не удалось. Однако, добавив воды в эту пробирку, испытатели смогли однозначно утверждать, что, по крайней мере, часть вещества **A** выдержала сплавление с избытком **B** без химического взаимодействия.

Четвертый и пятый опыты проводили с точными навесками в запаянных ампулах. В ампулах содержалось по 0,5539 г **A** и по 3,056 г **B**. Первую ампулу (4-й опыт) нагревали при 400° С, вторую (5-й опыт) – при 150° С. Продукт, образовавшийся в 4-м опыте, спокойно растворился в воде с образованием прозрачного, практически бесцветного раствора. Раствор количественно перенесли в мерную колбу на 100,0 мл, довели до метки водой и определяли в нем содержание аниона **B**. Для этого к аликвотам (порциям или частям) раствора в 10,00 мл добавляли 1 мл $\text{NH}_3(\text{конц})$, медленно приливали по 50 мл 0,05 М раствора AgNO_3 (небольшой избыток) и отфильтровывали образовавшийся осадок. Средняя масса промытого и высушенного осадка составила 0,5656 г.

Содержимое второй ампулы внешне кардинально отличалось от содержимого первой. Тем не менее, оно также полностью растворилось в воде с образованием прозрачного, практически бесцветного раствора (правда, нельзя сказать, что растворение было спокойным). При определении содержания аниона **B** по методике, описанной для 4 опыта, средняя масса осадков в анализе проб из 5 опыта составила 0,5027 г.

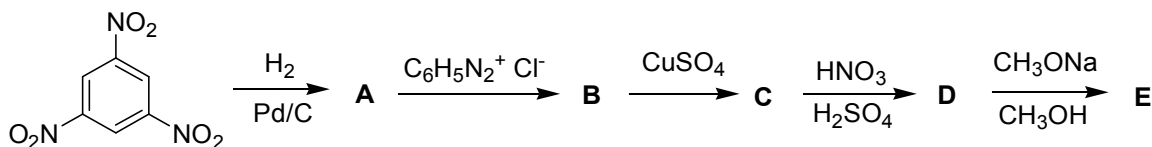
Вопросы.

1. Определите вещество **Б**, воспользовавшись данными химического анализа. Можно считать, что в 4 опыте **А** и **Б** прореагировали практически количественно с образованием индивидуального соединения **В**.
2. В опыте 2 вещество **Б** улетучилось без плавления, а в опыте 3 расплавилось. Попробуйте объяснить, почему так произошло? В каком случае (на стекле или в пробирке) температура была выше?
3. Как же все-таки называлась монография, описывающая столь неожиданный для ученых факт (ответ обоснуйте расчетом)? Приведите формулу **В** и формулы 3-4 веществ, содержащихся в толстой белой корке, оставшейся от 1-го опыта.
4. По каким признакам испытатели смогли «однозначно утверждать, что, по крайней мере, часть вещества **А** выдержала сплавление с избытком **Б** без химического взаимодействия»? Какой цвет имел раствор, полученный при добавлении воды в пробирку, в которой проводился 3-й опыт? Какое строение имеют частицы, обуславливающие этот цвет (изобразите геометрию с указанием значений валентных углов)? Напишите уравнения реакций, в ходе которых образовались эти частицы.
5. Укажите точно, в чем именно состоит внешнее отличие содержимого второй ампулы (опыт 5) от содержимого первой (опыт 4) после нагревания. Напишите уравнения реакций, прошедших при растворении в воде содержимого второй ампулы. Полученный раствор содержит частицы, отсутствующие в растворе продукта 4 опыта. Назовите их, опишите строение (геометрия, валентные углы), рассчитайте концентрацию этих частиц в мерной колбе в г/л.
6. Есть ещё одна гравиметрическая методика определения аниона **Б**. К анализируемому раствору медленно прибавляют разбавленный раствор PdCl_2 , подкисленный соляной кислотой, до прекращения выпадения осадка. Раствор с осадком оставляют стоять 24-48 ч, после чего отфильтровывают осадок, промывают, сушат при $90-95^\circ\text{C}$ в течение 1 ч и взвешивают. Однако, более точные результаты получаются, если этот осадок прокалить в атмосфере водорода, охладить, смочить спиртом, поджечь, а уже после выгорания спирта охладить и взвесить. Какие реакции лежат в основе этой методики? Какова будет теоретическая масса конечного продукта, если провести анализ аликвоты из 4 опыта по этой методике? Почему взвешивание первоначального осадка дает не очень точные результаты, и с какой целью конечный осадок обжигают в спирте?

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

В 1993 г. в журнале «Химия гетероциклических соединений» были описаны превращения, проведенные согласно следующей схеме:



Результаты элементного анализа соединений **B-E** приведены в таблице.

Соединение	Опыт 1			Опыт 2		
	% C	% H	% N	% C	% H	% N
B	66,22	4,79	28,99	66,06	4,81	29,13
C	67,02	3,54	29,44	67,38	3,51	29,11
D	41,46	1,25	29,87	41,18	1,18	30,02
E	32,78	2,21	57,61	32,92	2,29	57,49
F	42,36	2,98	14,08	42,53	3,05	14,21

Согласно спектрам ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N , в соединении **C** имеется три типа атомов водорода, 5 типов атомов углерода и два типа атомов азота, т.е. эти спектры содержат три, пять и два сигнала соответственно. На последней стадии наряду с **E** образуется органическое соединение **F**. Чтобы его удалить, растворитель отгоняли, остаток промывали хлороформом, растворяли в воде и осаждали продукт подкислением соляной кислотой до pH 3. Если спектр ЯМР ^{13}C соединения **E** записать при комнатной температуре, он содержит единственный сигнал, однако в спектре, записанном при низких температурах, присутствуют два сигнала. Это объясняется тем, что два таутомера соединения **E** быстро превращаются друг в друга при комнатной температуре, но при охлаждении этот процесс становится слишком медленным.

1. Напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**.
2. Напишите уравнение для обсуждаемого таутомерного равновесия.
3. Сколько сигналов должно быть в спектре ЯМР ^{15}N соединения **E** при комнатной температуре?

Студент П. решил синтезировать **E** по аналогичной схеме, модифицируя только первую стадию: он добавил к 1,3,5-тринитробензолу большой избыток железа и соляной кислоты и оставил реакционную смесь постоять подольше: «Чтобы наверняка все восста-

новилось». Через пару недель он выделил продукт реакции и обработал его избытком хлорида фенилдиазония. Полученный продукт он сдал на элементный анализ, а когда получил результаты, то удивился: с рассчитанными значениями достаточно хорошо совпало только содержание углерода (65,81%), содержание водорода (4,14%) было несколько ниже, а содержание азота отклонялось от ожидаемого очень сильно (19,21%). Однако посмотрев учебники, он понял свою ошибку.

4. Напишите структурную формулу соединения, полученного студентом П.

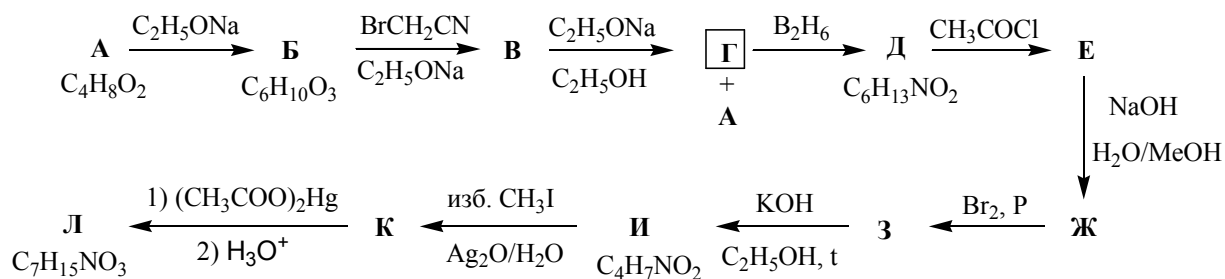
Задача 2

*«И растет ребенок там
Не по дням, а по часам»
А.С. Пушкин*

Для определения строения органических соединений наиболее информативным является метод спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), в первую очередь, на ядрах ^1H . Метод основан на том, что для каждого типа неэквивалентных атомов водорода имеется свой сигнал. Относительная интенсивность сигнала определяется числом атомов водорода данного типа. Этот сигнал проявляется в виде одной или нескольких линий, количество которых зависит от количества соседних атомов водорода другого типа. Например, спектр метил-*трет*-бутилового эфира $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ содержит два синглета (сигнала из одной линии) с относительной интенсивностью 1:3, поскольку группа CH_3O содержит три атома водорода одного типа, а группа $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ – 9 атомов водорода другого типа. Спектр 1,1,2-трихлорэтана $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ содержит два сигнала с относительной интенсивностью 1:2. Первый появляется в виде триплета (3 линии), поскольку атом водорода группы Cl_2CH взаимодействует с двумя атомами водорода группы CH_2Cl . Второй появляется в виде дублета (2 линии), поскольку два эквивалентных атома взаимодействуют с одним атомом водорода другого типа. В спектре 1,1-дихлорэтана $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CH}_3$ тоже два сигнала: дублет и квадруплет (4 линии) с интенсивностью 3:1. В более сложных случаях говорят, что сигнал проявляется в виде мультиплета. Так, в спектре 2-хлорбутана $\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CH}_3$ имеется 4 сигнала с относительной интенсивностью 3:1:2:3 – дублет, два мультиплета и триплет.

1. Укажите количество сигналов, их относительную интенсивность и мультиплетность в молекуле изооктана (эталонной характеристики бензинового топлива).

Карнитин – витамин роста (витамин В_Т). Он проявляет анаболическое действие, вызывая улучшение аппетита и увеличение массы тела. Ниже приведена схема его синтеза



2. Установите структурные формулы соединений А-Л, если известно, что в спектре ЯМР ^1H соединения А присутствует три сигнала (синглет, триплет и квадруплет), а в спектре ЯМР ^1H соединения Б имеется четыре сигнала: два синглета, триплет и квадруплет.

Задача 3

«В конце концов, все будет хорошо. А если пока не хорошо –

значит, ты просто еще не дошел до конца»

П. Коэльо

Органическое вещество А может взаимодействовать с изомерными веществами Б¹, Б², Б³ с образованием веществ В¹, В², В³ соответственно. При этом кроме В образуется только вода. Вещества А и Б¹⁻³ взаимодействуют с аммиачным раствором оксида серебра, причем из Б¹ и Б² образуются изомерные продукты окисления Г¹ и Г². Вещества Б¹ и Б² не взаимодействуют с водородом в присутствии катализатора, если реакцию проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении. Вещество Б³ в этих условиях превращается в соединения Д и Е, они оба могут реагировать с А с образованием, соответственно, продуктов Ж и З. В соединении Г¹ имеется только один тип атомов водорода. Вещество Е – бинарное. Остальные вещества состоят из трех элементов, содержание углерода и водорода приведено в таблице:

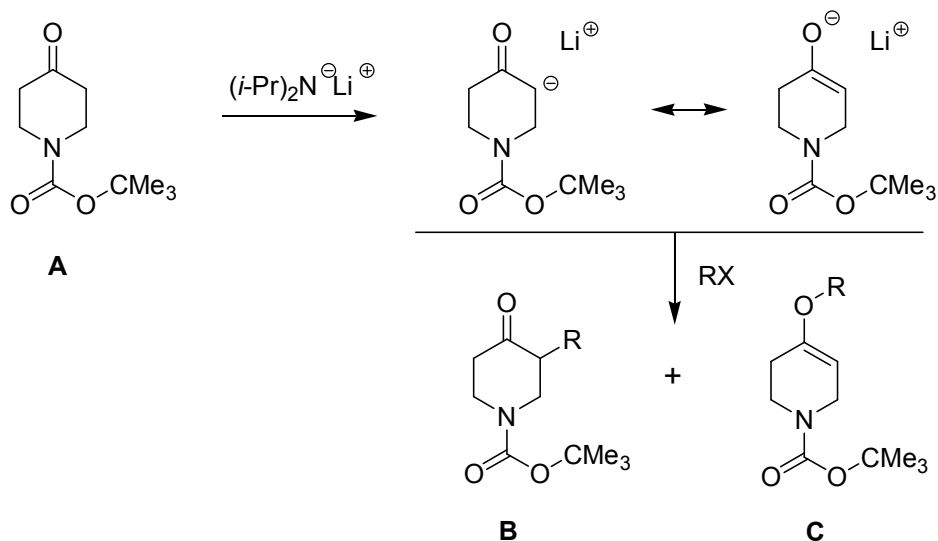
Вещество	$\omega(\text{C}),\%$	$\omega(\text{H}),\%$
А	79,25	5,66
Б ¹⁻³	66,67	7,41
В ¹⁻²	84,51	5,63
В ³	79,59	6,12
Г ¹⁻²	66,67	3,70
Д	77,42	7,53
Е	-	17,65
Ж	86,19	6,08
З	84,56	6,04

Вопросы.

1. Напишите структурные формулы неизвестных веществ и уравнения всех реакций, упомянутых в задаче.
2. Изобразите график зависимости скорости реакции образования **В**³ из **А** и **Б**³ от pH среды.
3. Не только **Б**³ можно превратить в **Д**, но и наоборот – **Д** легко превращается в **Б**³. Напишите уравнения реакций, которые нужно провести для превращения **Д** в **Б**³.

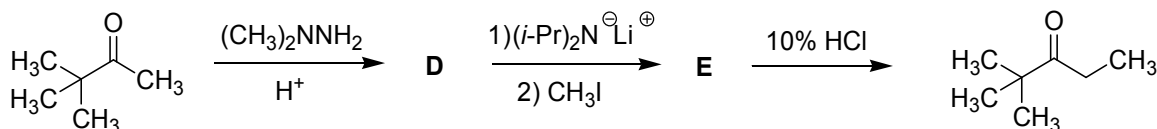
Задача 4

Енолят-ионы относятся к числу классических представителей амбидентных анионов – анионов с двумя различными реакционными центрами. При этом электрофилы с делокализованным положительным зарядом («мягкие» электрофилы) атакуют енолят-ионы преимущественно по «мягкому» атому углерода, а «жесткие» электрофилы взаимодействуют в основном с «жестким» атомом кислорода. На направление реакции влияют также строение енолят-иона, противоион и свойства растворителя. Например, при алкилировании енолята приведенного ниже кетона **А** могут образоваться в основном либо продукты типа **В**, либо продукты типа **С**.



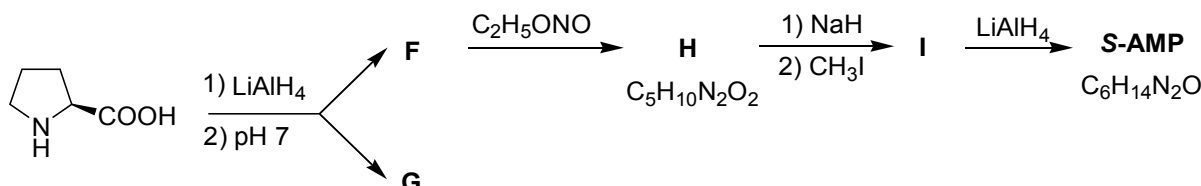
1. Укажите тип основного продукта (**В** или **С**) при алкилировании этого енолят-иона: а) метилиодидом CH_3I ; б) тетрафторборатом триметиллоксония $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$.

Депротонирование кетонов и альдегидов может сопровождаться протеканием альдольной конденсации. Поэтому в 1976 г. было предложено использовать для депротонирования и алкилирования не сами кетоны, а их производные согласно схеме:



2. Напишите структурные формулы соединений **D** и **E**.

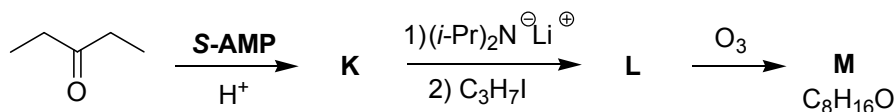
Особое значение этот подход имеет для стереоселективного алкилирования кетон, для чего было предложено использовать хиральные гидразины, обозначаемые **S-AMP** и **R-AMP**. На схеме ниже приведен синтез **S-AMP** из природного L-пролина.



Соединение **G** содержит 65,2% углерода, 10,9% водорода и 15,2% азота. При взаимодействии с гидридом натрия оно выделяет 2 моль H_2 на моль **G**.

3. Напишите структурные формулы соединений **F**, **G**, **H**, **I** и **S-AMP**.

Далее, используя **S-AMP**, было получено вещество **J** – феромон тревоги муравьев *Atta texana* – в виде единственного стереоизомера, имеющего *S*-конфигурацию асимметрического атома углерода.



4. Напишите структурные формулы соединений **K-M**.

Аналогичная последовательность реакций использовалась для превращения пропионового альдегида в соответствующий продукт **N**. При 20°C его раствор в хлороформе ($c = 0,15$ г/мл) вращает плоскополяризованный свет (угол вращения $+34,7^\circ$). Анализ продукта показал, что **N** образовался в виде смеси *S*- и *R*-энантиомеров с энантиомерным избытком *S*-изомера ee 94%. Энантиомерный избыток (ee) определяется согласно уравнению:

$$ee = \frac{\% \mathbf{X} - \% \mathbf{Y}}{\% \mathbf{X} + \% \mathbf{Y}}$$

где **X** – основной, а **Y** – минорный стереоизомер продукта.

5. Рассчитайте, содержание основного изомера (в мг и ммоль) в 0,5 г полученного продукта **N**.

В эксперименте с другими хиральными реагентами **N** был получен с преобладанием *R*-энантиомера с ee 57%.

6. Определите угол вращения плоскополяризованного света той же длины волны для раствора **N**, полученного в этой реакции, при условиях, идентичных приведенным выше (хлороформ, 20°C, $c = 0,15$ г/мл).

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача 1

Пептиды: синтез и определение последовательности аминокислот.

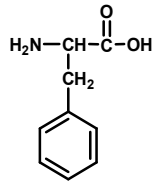
«Белки – это ключевые компоненты всех живых организмов...Если мы хотим понять и научиться контролировать то, что происходит в организме, мы должны прежде всего узнать состав, структуру и функции каждого отдельно взятого белка».

Брюс Меррифилд

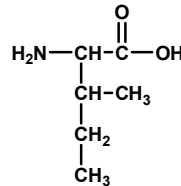
Пептидный синтез.

Пептиды заданного строения не удается получать прямой конденсацией α -аминокарбоновых кислот, так как уже при реакции двух разных α -аминокислот могут быть получены четыре различных дипептида.

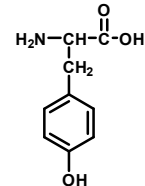
- Ниже приведены названия, структурные формулы и обозначения трех аминокислот. Изобразите трипептиды (слева изображается NH_2 -группа, а справа COOH), которые получатся при прямой конденсации эквимольной смеси этих трех аминокислот и содержат все три разные аминокислоты. Какие группы полученных пептидов могут быть заряженными в водных растворах при нейтральных значениях pH?



Фенилаланин (Phe)



Изолейцин (Ile)



Тирозин (Tyr)

Чтобы получить пептиды заданного строения, аминогруппу одной α -аминокислоты и карбоксильную группу другой аминокислоты необходимо временно блокировать защитными группами. Кроме того, требуется активация карбоксильной группы, которая должна вступить в образование пептидной связи, так как карбоновые кислоты обычно реагируют с аминами только с образованием солей.

Изящный метод синтеза пептидов был разработан Брюсом Меррифилдом (1962 г, Нобелевская премия по химии 1984 г) с использованием твердофазных носителей (схема). Для этого сополимер стирола и дивинилбензола, содержащий хлорметильные группы, помещают в колонку, и через колонку пропускают раствор соли N-(трет-бутилоксикарбонил)- α -аминокислоты, которая при этом ковалентно связывается с поверхностью носителя. После снятия защитной группы проводят конденсацию со второй N-защищенной аминокислотой с помощью дициклогексилкарбодиимида (ДЦК). Многократное повторение отдельных стадий пептидного синтеза позволяет получить пептид за-

данного строения, фиксированный на поверхности носителя. В заключение полученный пептид отщепляют от полимерной матрицы с помощью раствора бромоводорода в трифторуксусной кислоте.

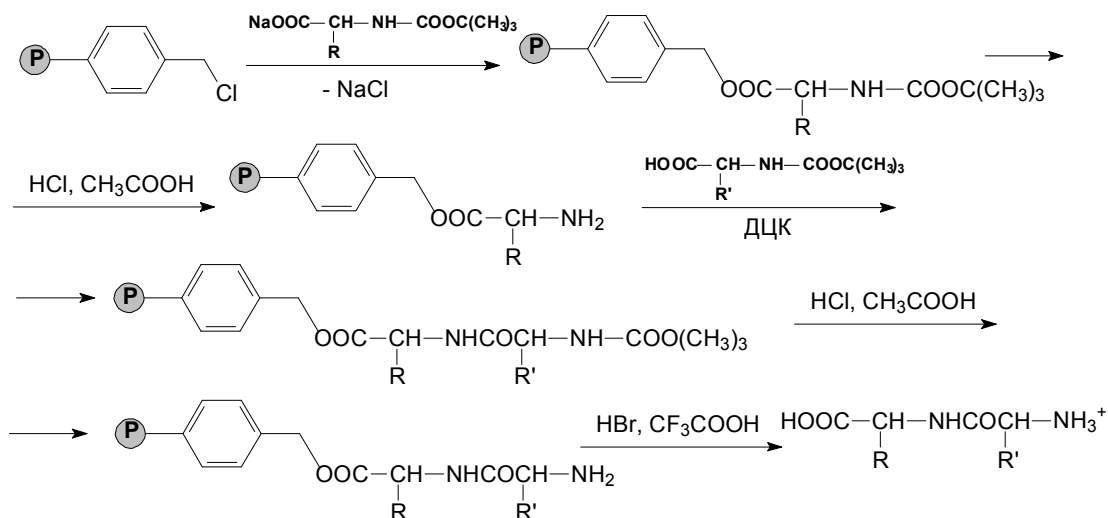


Схема твердофазного синтеза пептидов по Меррифилду.

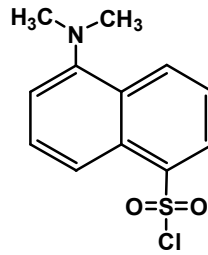
Определение последовательности аминокислот.

Метод определения первичной структуры белков и пептидов предложенный П. Эдманом в 1950 году основан на последовательном расщеплении пептидных связей (начиная с N-конца молекулы) действием фенилизотиоцианата (ФИТЦ, C₆H₅-N=C=S).

Реакция протекает в несколько стадий: сначала при pH 9 и температуре 40°C ФИТЦ реагирует с пептидом, образуя фенилтиокарбамоильное производное, затем при добавлении трифторуксусной кислоты происходит образование двух продуктов: производного 2-анилино-5-тиазолинона и пептида, укороченного на один остаток аминокислоты. Относительно неустойчивое производное (2-анилино-5-тиазолинон) непригодно для идентификации аминокислоты. Оно может быть превращено в изомерный 1-фенилимидазолидин (тиогидантоин) при слабом нагревании в кислой среде.

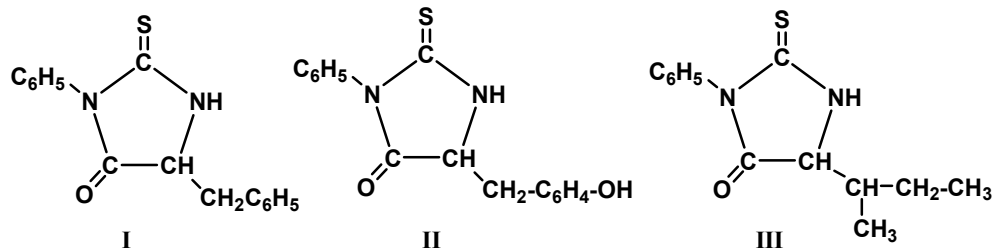
Анализ аминокислотной последовательности пептидов и белков этим методом проводят как вручную, так и в автоматическом режиме с помощью секвенатора. При работе вручную используют метод прямой идентификации тиогидантоиновых производных при помощи хроматографии, или метод Эдмана в сочетании с дансированием. Суть этого метода состоит в том, что после каждого цикла отщепления N-концевой аминокислоты в виде тиогидантоинового производного, вновь открывшуюся аминокислоту определяют при помощи реакции аликвоты пептида с избытком дансилхлорида (1-диметиламинонафталин-5-сульфохлорида) в щелочной среде (с последующим гидролизом

этого модифицированного пептида до аминокислот), затем оставшуюся часть пептида подвергают дальнейшему расщеплению по методу Эдмана.



Дансилхлорид

2. Напишите формулу трипептида и назовите его, если при его деградации по Эдману получены фенилтиогидантоиновые производные в следующей последовательности:



3. Приведите схему твердофазного синтеза (по методу Меррифилда) трипептида, определенного в задании 2, из соответствующих защищенных аминокислот и необходимых реагентов.
4. Напишите уравнения реакций, протекающие при последовательной деградации по Эдману трипептида, определенного в задании 2.
5. Каковы будут химические структуры веществ, получающихся после реакций:
- трипептида, определенного в задании 2 с избытком дансилхлорида;
 - дипептида, определенного в задании 4 с избытком дансилхлорида;
 - аминокислоты, полученной на второй стадии деградации по Эдману (см. задание 4) с дансилхлоридом.

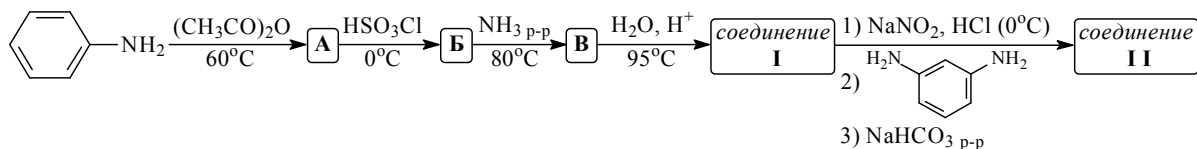
Задача 2

*Микробы появились на свет с изобретением микроскопа.
Михаил Генин.*

Антибиотики: жизнь против жизни?!

Настоями разных трав, предотвращающими нагноение ран, люди пользовались еще в глубокой древности, но о действующих началах этих лекарственных снадобий – химических соединениях, обладающих бактерицидными свойствами, мы узнали совсем недавно. Сейчас современную медицину невозможно представить без антибактериальных препаратов (антибиотиков) – тех самых соединений, которые нам выписывают врачи для предотвращения ужасных последствий размножения болезнетворных бактерий.

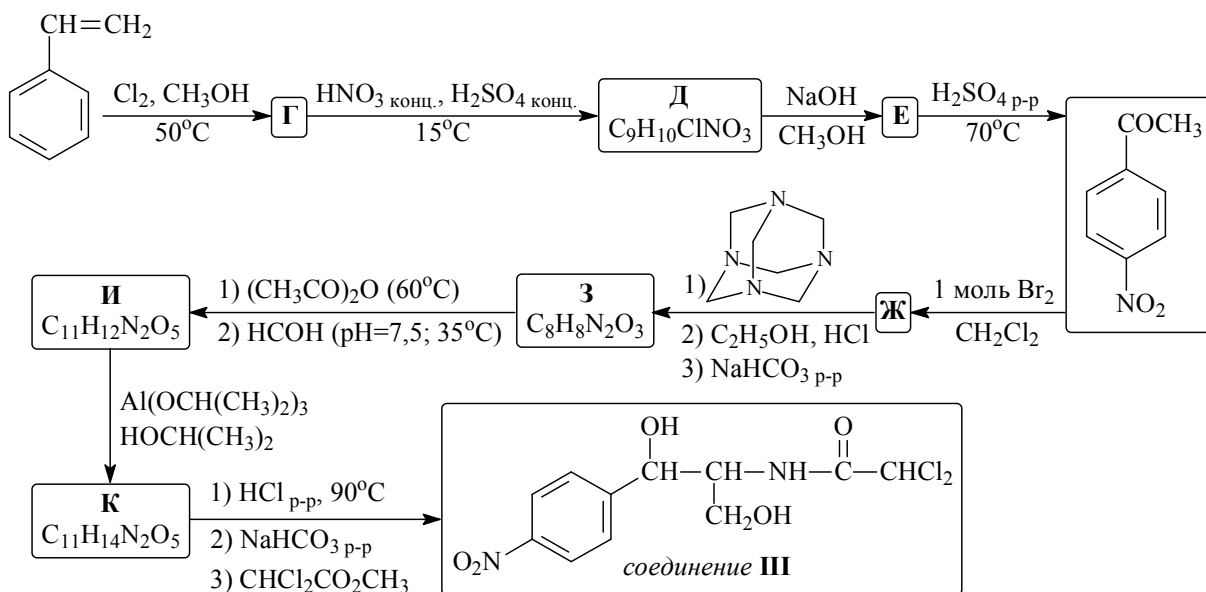
Начало эры химиотерапии бактериальных инфекций связано с довольно простым по химической структуре органическим соединением **I**. Антибактериальная активность **I** впервые была обнаружена на его производном **II**, применявшемся в то время в качестве красного красителя. В лаборатории соединения **I** и **II** можно получить по следующей схеме.



Вопросы.

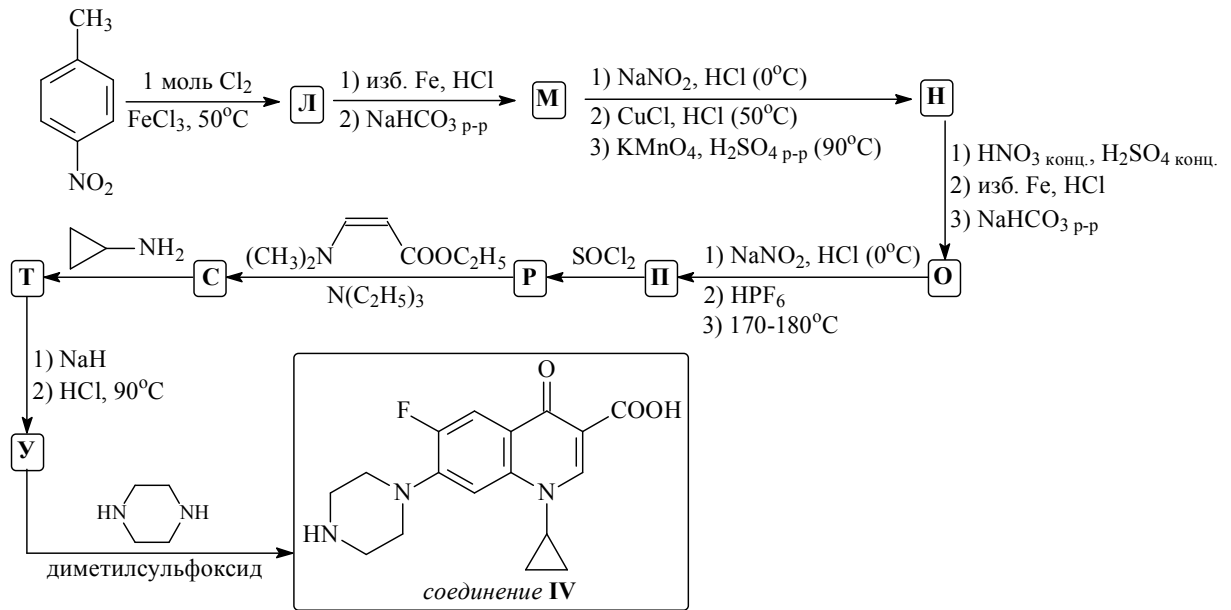
1. Приведите структурные формулы веществ **A-V**, соединений **I** и **II**.
2. Приведите тривиальные названия соединений **I** и **II**.
3. К какому классу антибиотиков относится соединение **I**? Кратко (2-3 предложения) поясните, на чем основан механизм его антибактериальной активности?

На самом деле, антибиотики существовали всегда – столько же, сколько существуют микроорганизмы. Бактерии и грибы вырабатывают специальные вещества для защиты своей территории обитания от конкурентов. Эти вещества смертельно опасны для врагов, но абсолютно безвредны для хозяина. Выделение антибиотиков из природных объектов – процесс весьма дорогостоящий, поэтому среди огромного разнообразия всех антибактериальных препаратов львиная их доля приходится на синтетические. Одним из таких синтезированных химиками антибиотиков является соединение **III** (впервые выделено из культур лучистого гриба *Streptomyces venezuelae*). Сейчас это вещество является действующим компонентом таких известных фармацевтических препаратов как левомецетин и синтомицин. Ниже приведена схема промышленного синтеза **III** из стирола.



4. Приведите структурные формулы веществ **G-K**.

Теперь настало время рассказать о принципиально новом классе сильнодействующих антибиотиков фторхинолонового ряда, не встречающихся в природе, без которых трудно представить современный арсенал антибактериальных химиотерапевтических средств. Антибиотики этого класса чрезвычайно эффективны, имеют широкий спектр действия, не токсичны и выводятся из организма в неизменном виде. Некоторые заболевания, ранее требовавшие госпитализации, теперь могут излечиваться после приема всего нескольких таблеток! Одним из наиболее известных препаратов этого класса является ципролет (ципрофлоксацин). Действующим компонентом этого лекарства является соединение **IV**, синтез которого можно осуществить по следующей схеме.



5. Приведите структурные формулы веществ **Л-У**.

Таким образом, благодаря последним достижениям синтетической химии сегодня мы достаточно надежно защищены от нашествия микробов, несмотря на их постоянные мутации и возникновение все новых, устойчивых к отдельным антибиотикам, штаммов микроорганизмов!

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Образование и разложение озона

Озон O_3 – весьма ядовитый газ. Его предельно допустимая концентрация в воздухе составляет 125 ppb (частей на миллиард).

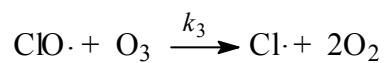
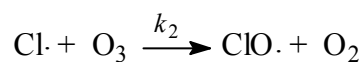
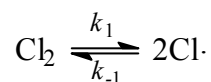
Вопросы.

1. Рассчитайте предельно допустимую молярную концентрацию (в моль/л) озона в воздухе при комнатной температуре ($25\text{ }^\circ\text{C}$) и атмосферном давлении (101,3 кПа).
2. В мегаполисах, загрязнённых выхлопными газами, содержащими NO, озон образуется на ярком солнечном свете. Напишите уравнения элементарных реакций, приводящих к образованию озона на свету.

Озон O_3 – неустойчивое соединение. В стратосфере он распадается под действием ультрафиолетового излучения. Распад ускоряется в присутствии монооксида азота NO. Ученые, открывшие механизмы образования и разложения озона в атмосфере, были удостоены Нобелевской премии по химии 1995 г.

3. Предложите механизм разложения озона под действием ультрафиолетового излучения, в котором NO играет роль катализатора.

Термический распад озона ускоряется в присутствии различных веществ, например хлора. Механизм реакции имеет вид:

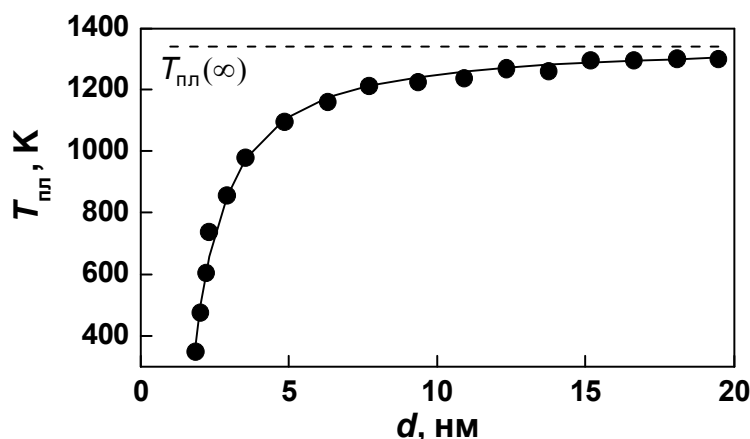


4. Считая, что скорость образования каждого из интермедиатов – $Cl\cdot$ и $ClO\cdot$ – равна скорости их расходования, выведите выражение для скорости разложения озона и определите: а) общий порядок реакции, б) порядок реакции по озону.
5. В одном опыте исходное давление озона было равно 10,0 Торр (мм рт. ст.), хлора – 1,0 Торр. Через 10 минут после начала реакции общее давление стало равно 13,5 Торр. Температура реакционной смеси постоянна.
 - а) Чему будет равно общее давление через 20 мин после начала реакции?
 - б) Чему будет равно общее давление через 10 мин после начала реакции, если исходное давление хлора равно 4,0 Торр, а все остальные условия – такие же, как и в первом опыте?

Задача 2

Размерный эффект в нанохимии

Многие физические и химические свойства наночастиц зависят от их размера – в этом состоит так называемый «размерный эффект». Одно из таких свойств – температура плавления. На рисунке приведена зависимость температуры плавления сферических наночастиц золота от их диаметра. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошная кривая рассчитана по теоретическому уравнению.



Вопросы.

1. Какое из приведенных ниже уравнений лучше всего описывает эту кривую? (r – радиус наночастицы, $T_{\text{пл}}(\infty)$ – температура плавления объемной фазы, C – положительная константа, $C \neq 1$). Объясните ваш выбор.

а) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 - \frac{C}{r}\right)$

б) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty) \left(1 + \frac{C}{r}\right)$

в) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty)(1 + Cr)$

г) $T_{\text{пл}}(r) = T_{\text{пл}}(\infty)(C - e^{-r})$

2. Измерили температуры плавления наночастиц с разными радиусами и получили следующие значения:

Радиус r , нм	$T_{\text{пл}}$, К
2,5	1080
5,0	1210

Рассчитайте температуру плавления обычного золота, $T_{\text{пл}}(\infty)$.

3. Отличие свойства нанофазы от свойства объемной фазы считается существенным, если оно составляет более 1%. При каком радиусе частиц золота их температура плав-

ления отличается от $T_{\text{пл}}$ объёмной фазы на 1%? Сколько атомов золота содержит такая наночастица?

4. Размерный эффект можно обосновать с помощью классической термодинамики. При температуре плавления молярные энергии Гиббса твёрдой и жидкой фазы равны:

$$G_{\text{ТВ}}(T_{\text{пл}}) = G_{\text{Ж}}(T_{\text{пл}}).$$

У сферических частиц радиуса r молярная энергия Гиббса больше, чем у объёмной фазы, благодаря избыточному поверхностному давлению:

$$G_{\text{ТВ}}(r) = G_{\text{ТВ}}(\infty) + p_{\text{изб}}V_{\text{м}} = G_{\text{ТВ}}(\infty) + \frac{2\sigma V_{\text{м}}}{r},$$

где σ – поверхностное натяжение на границе «твёрдая фаза – жидкость», $V_{\text{м}}$ – молярный объём твёрдого вещества. Используя эти соотношения, выведите зависимость температуры плавления наночастиц от их радиуса и рассчитайте поверхностное натяжение на границе «Au_{ТВ} – Au_Ж».

Необходимая информация:

Плотность золота: $\rho(\text{Au}) = 19,3 \text{ г/см}^3$.

Энтальпия плавления золота: $\Delta H_{\text{пл}}(\text{Au}) = 12,55 \text{ кДж/моль}$.

Объём шара радиуса r : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Зависимость энергии Гиббса от температуры: $G = H - TS$

(H – энтальпия, S – энтропия. Считаем, что они не зависят от температуры)

Задача 3

Фазовые состояния воды

На рисунке изображена фазовая диаграмма воды, описывающая равновесные состояния воды при различных температурах и давлениях. Масштаб по оси ординат – логарифмический.

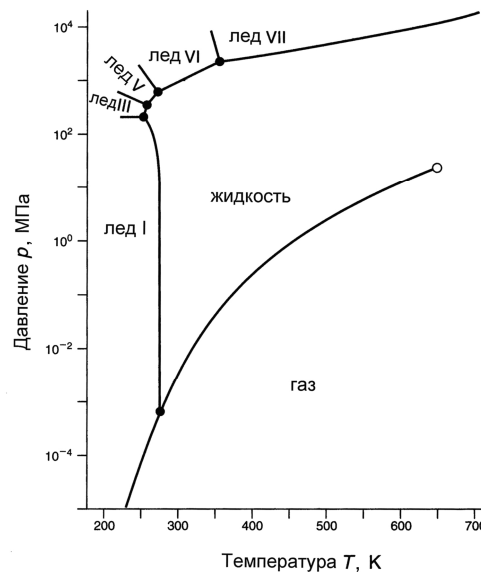


Рис. 1 Фазовая диаграмма воды в логарифмическом масштабе давлений

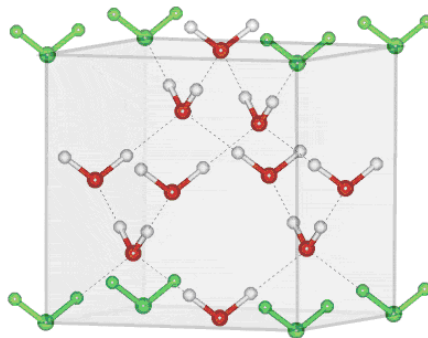
Используя диаграмму состояния, ответьте на следующие вопросы.

1. Как влияет увеличение давления на температуру кипения воды, температуру плавления обычного льда I, температуру плавления льда VII? Объясните ответ с помощью принципа Ле Шателье.
2. Опишите, что будет происходить с водяным паром, если увеличивать давление от 10 Па до 10 ГПа при температуре: а) 230 К, б) 400 К, в) 700 К.
3. Кривая плавления обычного льда описывается уравнением:

$$P(T) = 395,2 \cdot \left(1 - \left(\frac{T}{273,16} \right)^9 \right) \text{ МПа},$$

которое справедливо вплоть до давления 200 МПа. Рассчитайте минимальную температуру, при которой жидкая вода всё ещё представляет собой устойчивую фазу.

Кубический лёд Ic – метастабильная форма воды. Он образуется в результате конденсации водяного пара при низкой температуре. Элементарная ячейка имеет кубическую гранецентрированную структуру: молекулы воды находятся во всех вершинах куба, в серединах всех граней, и ещё 4 молекулы занимают тетраэдрические пустоты внутри ячейки:



Длина ребра ячейки – 0,636 нм.

4. Сколько молекул приходится на одну элементарную ячейку льда Ic? Рассчитайте плотность кубического льда. Будет ли он тонуть в воде или плавать на её поверхности?

В 2008 году космический зонд «Феникс» обнаружил воду на поверхности Марса:



Ночью на поверхности Марса температура составляет $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, днём поверхность может прогреваться до $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Атмосферное давление составляет 400 Па.

5. В каких равновесных агрегатных состояниях находится вода на Марсе днём и ночью?
6. Сравните две фотографии, сделанные с разницей в 4 дня, и объясните наблюдаемые отличия.