

Подготовительные задания

**45^{ая} Международная химическая олимпиада
(МХО-2013)**

Москва
Российская Федерация

Авторы задач**Московский государственный университет, Химический факультет**

А. Бачева
М. Беклемишев
А. Белов
А. Бендрышев
А. Беркович
Е. Будынина
С. Вацадзе
А. Гармаш
А. Гладилин
А. Дроздов
В. Еремин
Е. Карпушкин
М. Коробов
Е. Луковская
А. Мажуга
В. Теренин
И. Трушков
А. Жирнов

Башкирский государственный медицинский университет

Б. Гарифуллин

Национальный политехнический институт, Тулуза, Франция

Д. Кандаскалов

Казанский федеральный университет, Институт химии им. А.Бутлерова

И. Седов

От авторов**Дорогие друзья!**

Мы рады представить вам комплект тренировочных задач. Члены Научного комитета сделали все возможное, чтобы задачи получились интересными. Комплект охватывает все основные разделы современной химии. Все задачи могут быть решены путем применения базовых химических принципов даже в тех случаях, когда задача относится к теме повышенной сложности. Надеемся, что вы получите удовольствие от решенных задач и с пользой проведете время в работе над данным комплектом.

Благодарности

Мы хотим выразить свою признательность профессору А. Шевелькову, профессору В. Ненайденко и доценту Ю. Головко за ценные замечания и полезные предложения.

Искренне ваши,
члены Научного комитета МХО-2013

Содержание

<i>Физические константы, формулы и уравнения</i>	6
<i>Темы повышенной сложности</i>	7
<i>Теоретические задачи</i>	8
Задача 1. Оксид графита	8
Задача 2. Эффективность фотосинтеза	9
Задача 3. Аммиачные комплексы переходных металлов	10
Задача 4. Получение неорганического соединения	11
Задача 5. Неорганические цепи и циклы	11
Задача 6. Соединения переходного металла	12
Задача 7. Простое равновесие	13
Задача 8. Сульфат меди и его гидраты	13
Задача 9. TOF и TON	14
Задача 10. Кинетические загадки	18
Задача 11. Черный ящик	18
Задача 12. Хлорирование стиролов	19
Задача 13. Тяжелый и горячий лед	20
Задача 14. Окислительно-восстановительные реакции в фотосинтезе	21
Задача 15. Реакции комплексообразования в количественном анализе неорганических ионов	23
Задача 16. Реакция Малапрада	24
Задача 17. Анализ зеленого хромсодержащего пигмента	24
Задача 18. Химия фенола	25
Задача 19. Хризантемовая кислота	26
Задача 20. Гетероциклы	28
Задача 21. Циклобутаны	29
Задача 22. Введение в трансляцию	30
Задача 23. Интригующая трансляция	32
Задача 24. Необычные аминокислоты: поиск новых свойств	35
Задача 25. Бактерии: особенности метаболизма рода <i>Clostridium</i>	36
Задача 26. Анализ образования комплекса	38
Задача 27. Неорганические полимеры: полифосфаты и полисиликаты	40
<i>Экспериментальные задачи</i>	42
Задача 28. Определение меди и цинка комплексонометрическим титрованием	42
Задача 29. Кондуктометрическое определение нитрата аммония и азотной кислоты	44
Задача 30. Анализ ретардантов потенциометрическим титрованием	45

Задача 31. Образование двойной связи углерод-азот	47
Задача 32. Озозон глюкозы	49
Задача 33. Ацетон как защитный реагент	51
Задача 34. Определение молекулярно-массовых характеристик методом вискозиметрии	54
Задача 35. Кооперативные взаимодействия в растворах полимеров	56

Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро: $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ моль⁻¹

Универсальная газовая постоянная: $R = 8.3145$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹

Скорость света: $c = 2.9979 \times 10^8$ м·с⁻¹

Постоянная Планка: $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ Дж·с

Постоянная Фарадея: $F = 96485$ Кл·моль⁻¹

Стандартное давление: $p^\circ = 1$ бар = 10^5 Па

Нуль по шкале Цельсия, 273.15 К

1 нанометр (нм) = 10^{-9} м

1 электронвольт (эВ) = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96485 Дж·моль⁻¹

Энергия кванта света с длиной волны λ : $E = hc / \lambda$

Энергия моля фотонов: $E = hcN_A / \lambda$

Энергия Гиббса: $G = H - TS$

Соотношение между константой равновесия, стандартной ЭДС и стандартной энергией

$$\text{Гиббса: } K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$$

Уравнение Клапейрона для фазовых переходов: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$

Уравнение Клаузиуса-Клапейрона для фазовых переходов в газовую фазу: $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

Зависимость энергии Гиббса реакции от концентраций: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{прод}}}{c_{\text{реак}}}$

Зависимость электродного потенциала от концентраций: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ок}}}{c_{\text{ред}}}$

Темы повышенной сложности

Теоретические

1. Простые фазовые диаграммы, уравнения Клапейрона и Клаузиуса-Клапейрона, тройные точки.
2. Анализ кинетики сложных реакций с помощью квазистационарного и квазиравновесного приближений, механизмы каталитических реакций, определение порядка сложных реакций.
3. Соотношение между константой равновесия, ЭДС и стандартной энергией Гиббса; зависимость энергии Гиббса от состава реакционной смеси (изотерма химической реакции).
4. Биосинтез пептидов и белков: трансляция, генетический код, канонические аминокислоты, мРНК и тРНК, взаимодействием кодон-антикодон, аминоацил-тРНК-синтетазы.
5. Реакции моноциклических карбо- и гетероциклов, содержащих меньше 7 атомов углерода в цикле.
6. Окислительно-восстановительные реакции гидроксильной, кетонной и альдегидной групп.

Практические

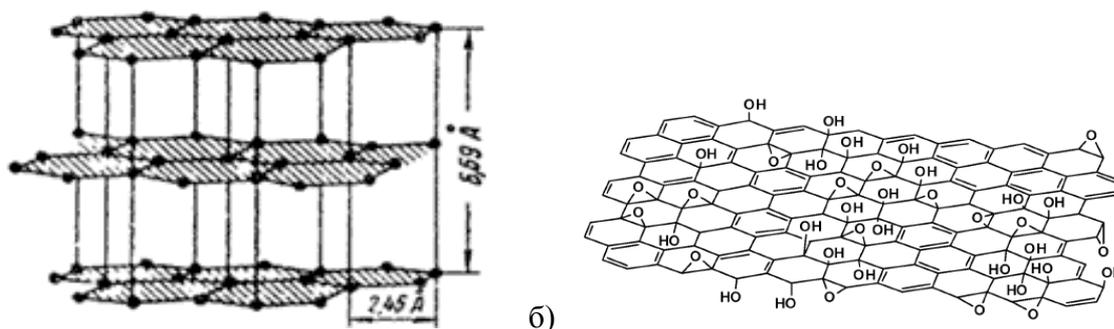
1. Кондуктометрия
2. Вискозиметрия

Школьники должны быть знакомы с базовыми синтетическими операциями: фильтрованием под вакуумом, высушиванием осадков, определением температуры плавления и экстракцией.

Теоретические задачи

Задача 1. Оксид графита

Оксид графита (GO) – соединение, которое образуется при обработке графита сильными окислителями. Углеродные слои в GO включают различные кислородсодержащие функциональные группы (рис. 1а). Брутто-формула GO – $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, где X и Y зависят от способа окисления. В последние годы GO привлекает внимание как возможный прекурсор графена – знаменитого двумерного углеродного наноматериала с уникальными электрическими свойствами. Разделение GO на слои позволяет получить листы GO атомной толщины (рис. 1б), восстановление которых дает графен.



а) Кристаллическая структура графита. GO сохраняет слоистую структуру графита, однако расстояние между слоями в нем почти в два раза больше, чем в графите (~12 Å против 6.69 Å), а часть атомов углерода окислена. б) Монослой GO в кристаллической решетке. Показаны различные кислородсодержащие функциональные группы. Абсолютное число групп и их соотношение зависит от конкретного метода синтеза.

1. Приведите два аргумента в пользу того, что GO – более предпочтительный прекурсор графена, чем графит. Каков, по вашему мнению, самый серьезный недостаток GO как прекурсора графена?

2. Простейшая модель листа GO (модель Хофмана) показана на рис. 2а. В ней предполагается, что при окислении графита образуется единственная функциональная группа ($-\text{O}-$). Рассчитайте X в формуле C_xO_x , если известно, что 25% атомов углерода в GO сохраняют sp^2 гибридизацию. Каково максимально возможное значение X в модели Хофмана?

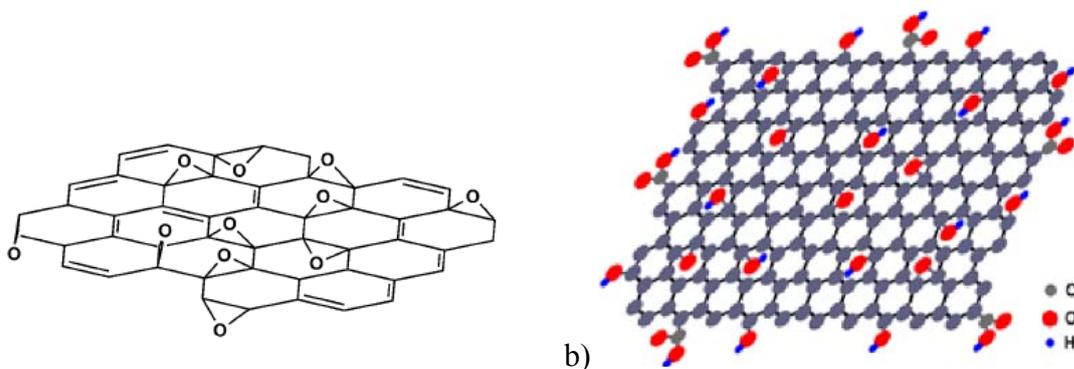


Рисунок 2. Структурная модель листа GO по (а) Хофману, (б) Лерфу-Клиновски

3. Современная модель листа GO (модель Лерфа-Клиновски) показана на рис. 2б. Назовите функциональные группы, изображенные на этом рисунке.

4. Пусть все слои в решетке GO одинаковы и построены в соответствии с моделью Лерфа-Клиновски (рис. 2б). Брутто-формула материала – $\text{C}_{\text{H}_{0,22}\text{O}_{0,46}}$. Оцените долю атомов углерода (в %), которые не были окислены. Приведите верхнюю и нижнюю границы для этого числа.

5. GO может поглощать воду между слоями – это одно из важнейших свойств данного материала. Адсорбция происходит благодаря образованию водородных связей между молекулами воды и функциональными группами GO (рис. 3). Пусть брутто-формула GO – $\text{C}_{\text{H}_{0,22}\text{O}_{0,46}}$. Какое максимальное число молекул воды может поглотить этот материал в расчете на один атом углерода? Какова брутто-формула соответствующего гидрата GO? Используйте модель Лерфа-Клиновски. Рассмотрите только типы связей, показанные на рис.3 (одна молекулы воды между двумя эпокси- и/или между двумя ОН группами).

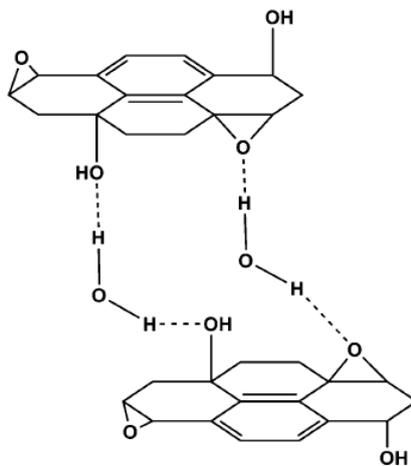
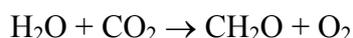


Рисунок 3. Возможные типы водородных связей между функциональными группами GO и молекулами воды

Задача 2. Эффективность фотосинтеза

Фотосинтез считается самым эффективным способом преобразования солнечной энергии. Проверим, так ли это. Рассмотрим суммарное уравнение фотосинтеза, осуществляемого зелеными растениями, в виде:



где CH_2O обозначает образующиеся углеводы. Хотя глюкоза не является основным органическим продуктом фотосинтеза, можно рассматривать CH_2O как $1/6$ (глюкоза). Используя приведенную ниже информацию, ответьте на следующие вопросы.

1. Рассчитайте стандартные энтальпию и энергию Гиббса приведенной выше реакции при 298 К. Считая, что источником энергии для нее служит только свет, определите минимальное число фотонов, необходимое для образования одной молекулы кислорода.
2. Стандартная энергия Гиббса соответствует стандартным парциальным давлениям всех газов (1 бар). В атмосфере среднее парциальное давление кислорода равно 0.21 бар, а диоксида углерода – $3 \cdot 10^{-4}$ бар. Рассчитайте энергию Гиббса фотосинтеза при этих условиях (температура 298 К).
3. В действительности образование одной молекулы кислорода зелеными растениями требует не менее 10 фотонов. Какой процент поглощенной солнечной энергии запасается в

виде энергии Гиббса? Это число можно рассматривать как критерий эффективности конверсии солнечной энергии.

4. Сколько фотонов поглотится, и сколько биомассы (в кг) и кислорода (в м³ при 25 °С и 1 атм) образуется:
 - а) в Москве в течение 10 дней проведения МХО;
 - б) на территории МГУ за время практического тура (5 часов)?
5. Какой процент поглощенной солнечной энергии превратится в химическую энергию:
 - а) в Москве;
 - б) в МГУ?

Это – другой количественный критерий эффективности фотосинтеза.

Справочная информация:

Средняя (за 24 ч) поглощенная энергия на единицу поверхности в летнее время в Москве – 150 Вт·м⁻²;

территория Москвы – 1070 км², доля площади с зелеными насаждениями – 18%;

территория МГУ на Ленинских горах – 1.7 км², доля площади с зелеными насаждениями – 54%;

зеленые растения используют ~10% доступной солнечной энергии (средняя длина волны света 680 нм)

Вещество	H ₂ O _(ж)	CO _{2(г)}	O _{2(г)}	C ₆ H ₁₂ O _{6(ТВ)}
Стандартная энтальпия сгорания, $\Delta_c H_{298}^\circ$, кДж·моль ⁻¹	–	–	–	–2805
Стандартная энтропия, S_{298}° , Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	70.0	213.8	205.2	209.2

Задача 3. Аммиачные комплексы переходных металлов

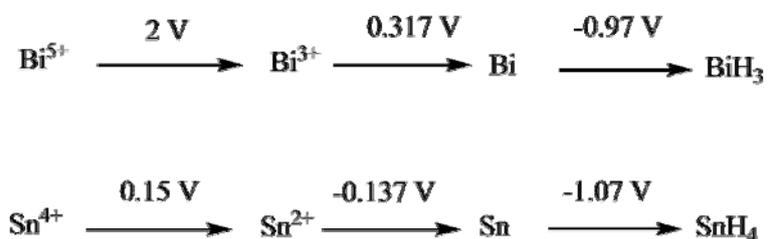
1. Синтез аммиачных комплексов хрома (III) обычно проводят, исходя из свежеприготовленного раствора соли хрома (II). Как получить такой раствор, имея в распоряжении металлический хром? Укажите условия проведения опыта.
2. В полученный раствор соли хрома (II) добавляют твердый хлорид аммония и раствор аммиака, а затем продувают воздух. Образуется осадок красного цвета, содержащий 28.75 масс.% N. Установите состав продукта, запишите уравнение реакции.
3. Какой окислитель вы можете предложить вместо кислорода для получения указанного выше продукта? Объясните.
4. Какой продукт образуется, если в предыдущем эксперименте сохранять реакционную смесь в инертной атмосфере, не продувая кислород? Напишите уравнение реакции.
5. Объясните, почему аммиакат хрома(III) нельзя получить, действуя на водный раствор соли хрома(III) избытком водного раствора аммиака?
6. Расположите гексааммины железа(II), хрома(III), рутения(II) в ряд по увеличению устойчивости к действию водных растворов кислот. Объясните.

7. Скорость кислотного гидролиза катиона $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ увеличивается с ростом кислотности среды. Предложите возможный механизм реакции и выведите кинетическое уравнение.

Задача 4. Получение неорганического соединения

Для получения вещества X осуществили следующие операции. Примерно 10 г медного купороса растворили в 80 мл воды, а затем добавили 4 мл концентрированной серной кислоты. В полученный раствор внесли 10 г олова и прокипятили до тех пор, пока раствор не обесцветился, а выделившаяся медь не покрылась серым налетом олова. Затем раствор отфильтровали, а к фильтрату добавили водный раствор аммиака до полного осаждения осадка. Осадок отделили и промыли водой до полного исчезновения запаха аммиака. Полученный осадок при перемешивании порциями вносили в азотную кислоту до насыщения раствора, постепенно повышая температуру смеси и прокипятив 2 мин. Когда прибавление было закончено, раствор профильтровали. При охлаждении из него выделились бесцветные кристаллы X массой 1.05 г. При нагревании они разлагаются со взрывом, это сопровождается потерей массы 17.49%. Образующийся твердый остаток представляет собой бинарное соединение, по составу совпадающее с распространенным минералом олова. Летучие продукты разложения при пропускании над безводным сульфатом меди (II) массой 1.00 г увеличивают его массу на 6.9%.

1. Определите состав вещества X.
2. Какое существенное дополнение необходимо ввести в методику, чтобы ее можно было воспроизвести?
3. Предскажите строение катиона в веществе X, если известно, что все атомы металла в нем эквивалентны.
4. Какие частицы образуются в растворе при действии на раствор X кислоты и щелочи?
5. Определите, что произойдет, если в 1 М раствор хлорида олова добавить 1 М раствор трихлорида висмута в 1 М соляной кислоте? Рассчитайте константу равновесия этой реакции. Для расчета воспользуйтесь приведенными ниже диаграммами Латимера.



Задача 5. Неорганические цепи и циклы

1. Взаимодействие тионилхлорида с азидом натрия при -30°C приводит к бесцветным кристаллам X, содержащим 36.4 масс.% хлора и представляющим собой циклические тримеры. Определите состав кристаллов. Запишите уравнение реакции.
2. Изобразите два пространственных изомера X.

3. При взаимодействии **X** с трифторидом сурьмы образуется бесцветная жидкость **Y**, 1.00 г которой дает с избытком водного раствора ацетата бария осадок массой 3.96 г. Установите формулу **Y**, изобразите его структуру и напишите уравнение реакции.
4. Вещество **Y** вступает в реакции замещения с типичными нуклеофилами. Установите формулу и изобразите структуру продукта взаимодействия **Y** с избытком метиламина.
5. Предложите формулы двух частиц (молекул или ионов), изоэлектронных **Y**, и изобразите их строение.
6. Одно из веществ, изоэлектронных **Y**, в присутствии следов воды превращается в полимер **Z**. Навеску **Z** массой 1.00 г растворили в воде и раствор добавили к избытку раствора ацетата бария, при этом образовался осадок массой 2.91 г. Определите формулу полимера **Z** и изобразите его строение.

Задача 6. Соединения переходного металла

Ниже приведены методики синтеза соединений переходного металла **X**.

«Раствор 2 г тончайшего порошка **A** в 50 мл 28%-ного раствора гидроксида натрия перемешивают в небольшой колбе Эрленмейера в течение 10 мин с 3,5 г тонкорастертого $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ до образования однородной светло-голубой кристаллической кашицеобразной массы. Реакционную колбу при этом хорошо охлаждают льдом. Затем реакционную смесь фильтруют с отсасыванием через охлаждаемый льдом стеклянный фильтр и вещество основательно промывают 28%-ным раствором гидроксида натрия, также охлажденного до 0 °С. Еще влажный препарат **B** быстро распределяют тонким слоем на новой глиняной тарелке и хранят в вакуумном эксикаторе без осушителя при 0 °С... Условия синтеза следует выбирать таким образом, чтобы по возможности исключить загрязнение препарата силикатами и алюминатами... В отсутствие воды и диоксида углерода небесно-голубые палочки хорошо закристаллизованной соли **B** устойчивы при 0 °С... Раствор соли **B** в 50%-ном растворе гидроксида калия окрашивается при разбавлении или при нагревании в травянисто-зеленый цвет; одновременно в осадок выпадает **C**.»

В чистом виде соль **D**, составляющую основу препарата **B**, получают так: «Для получения безводной соли **D** необходим полностью обезвоженный при 400 °С в серебряном тигле гидроксид натрия. Его смешивают с таким количеством **C**, чтобы отношение $\text{Na}:\text{X}$ составляло 3:1. Смесь нагревают до 800 °С в серебряной лодочке в токе кислорода со скоростью 100°/мин, а затем выдерживают при этой температуре в течение 5 ч. После этого продукт реакции... быстро охлаждают до комнатной температуры.» Соль **D** – темно-зеленое, с голубыми крапинками вещество, не взаимодействующее с CO_2 .

«10 г **A** и 30 г гидроксида калия в 50 мл воды кипятят в открытой колбе Эрленмейера на 250 мл до тех пор, пока раствор не окрасится в чисто зеленый цвет. К раствору добавляют воду до исходного объема раствора и ставят на лед. Выпавшие черно-зеленые с фиолетовым оттенком кристаллы **E** собирают на фильтре из йенского стекла, промывают при сильном отсасывании небольшим количеством 1 М раствора гидроксида калия и сушат над фосфорным ангидридом.» Полученное вещество **E** можно перекристаллизовать из разбавленного раствора KOH с последующим испарением растворителя под вакуумом.

1. Определите элемент **X** и формулы соединений **A-E**, если известно, что массовая доля натрия в **B** равна 18.1%, а массовые доли элемента **X** в **A**, **B**, **C**, **D** и **E** равны 34,8, 13,3, 63,2, 29,3 и 27,9% соответственно.
2. Напишите уравнения обсуждаемых в задаче реакций.

Задача 7. Простое равновесие

Газообразные вещества A_2 и B_2 смешали в мольном соотношении 2:1 в закрытом сосуде при температуре T_1 . После установления равновесия $A_2(g) + B_2(g) = 2AB(g)$ число гетероядерных молекул в газовой фазе оказалось равно общему числу гомоядерных молекул.

1. Рассчитайте константу равновесия K_1 для приведенной выше реакции.
2. Во сколько раз гетероядерных молекул будет больше при равновесии, чем гомоядерных, если исходные вещества смешать в равных количествах при температуре T_1 ?

Равновесную смесь, полученную из исходной смеси с соотношением реагентов $A_2 : B_2 = 2 : 1$ нагрели, так что константа равновесия уменьшилась в 2 раза: $K_2 = K_1 / 2$.

3. Сколько вещества B_2 (в процентах от исходного количества) надо добавить в реакционный сосуд, чтобы равновесные количества веществ A_2 и AB остались такими же, как при температуре T_1 ?

Рассмотрим выход реакции $\eta = n_{\text{eq}}(AB) / n_{\text{max}}(AB)$ как функцию исходного мольного соотношения $A_2 : B_2 = x : 1$ при некоторой фиксированной температуре (n_{max} – теоретически возможное количество продукта, рассчитанное по уравнению реакции). Ответьте на следующие вопросы качественно, не прибегая к расчетам равновесного состава.

4. При каком x выход будет иметь экстремальное значение (минимум или максимум)?
5. Чему равен выход при: а) $x \rightarrow \infty$; б) $x \rightarrow 0$?
6. Изобразите график функции $\eta(x)$.

Далее, рассмотрим мольное соотношение $A_2 : B_2 = x : 1$ при фиксированном общем давлении.

7. При каком x будет получено максимальное количество продукта AB ?

Задача 8. Сульфат меди и его гидраты

Британский художник Роджер Хайорнс полностью заполнил квартиру пересыщенным водным раствором сульфата меди. После удаления раствора на стенах, полу и потолке остались кристаллы гидрата.

1. Напишите формулу этих кристаллов.
2. Влажность внутри такой квартиры будет находиться на постоянно низком уровне. Используя уравнение Клапейрона-Клаузиуса, рассчитайте, при какой температуре она станет равна 35% (от давления насыщенного пара воды при той же температуре).

Сульфат меди часто используют в лабораториях в качестве осушителя, например, для получения абсолютного этилового спирта.

3. Ректификация водного раствора спирта позволяет



повысить его концентрацию не более чем до 95,5 % по массе. Это связано с тем, что:

- а) давления паров воды и спирта одинаковы
- б) мольные доли спирта в газовой и жидкой фазе одинаковы
- в) образуется прочный комплекс воды со спиртом
- г) спирт поглощает пары воды из воздуха

Выберите правильный ответ.

Для дальнейшей осушки в этиловый спирт насыпают безводный сульфат меди, через некоторое время декантируют спирт и насыпают новую порцию безводного сульфата меди. Эту операцию повторяют 2-3 раза, пока сульфат меди не перестанет синеть. Затем этанол фильтруют и перегоняют.

4. До какого минимального остаточного содержания воды (в массовых процентах) можно таким образом осушить спирт при комнатной температуре?

Два химика поспорили, при какой температуре – повышенной или пониженной – нужно проводить процедуру осушения, чтобы добиться меньшего содержания воды.

5. Рассчитайте значения минимального остаточного содержания воды, если осушать спирт при 0 °С и 40 °С.

Необходимые для расчетов данные о теплотах образования веществ и давлении насыщенного пара над ними приведены в таблице. Давление пара воды над ее разбавленным раствором в этаноле описывается уравнением $p = p_{\text{нас}} \gamma x$, где $p_{\text{нас}}$ – давление насыщенного пара воды, x – мольная доля воды, γ – коэффициент активности воды, который мало зависит от температуры и составляет 2.45.

	$\Delta_f H_{298}^\circ / (\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1})$	$p_{\text{нас}} / \text{Па при } 298\text{K}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-2277.4	1047
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-1688.7	576
$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-1084.4	107
CuSO_4	-770.4	
$\text{H}_2\text{O (ж)}$	-285.83	3200
$\text{H}_2\text{O (г)}$	-241.83	

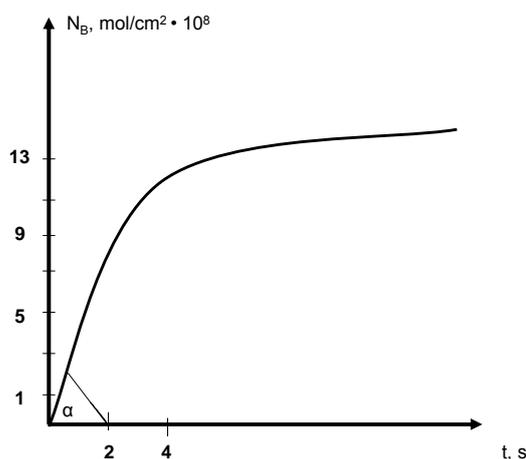
Задача 9. TOF и TON

TOF, частота оборотов, и *TON*, число оборотов – две величины, характеризующие качество катализатора. Согласно определению ИЮПАК, *TOF* – максимальное число молекул реагента, которые способны превратиться в продукт в единицу времени на одном каталитическом центре, а *TON* – число молекул (молей) реагента, которые превратятся в продукт на одном каталитическом центре (моле центров) за всё время работы катализатора, до того момента, когда он потеряет свою активность. *TON* характеризует устойчивость (долговечность) катализатора, а *TOF* – его максимальную производительность. Обратите внимание на слова «максимальное число» в определении *TOF*. Они очень важны!

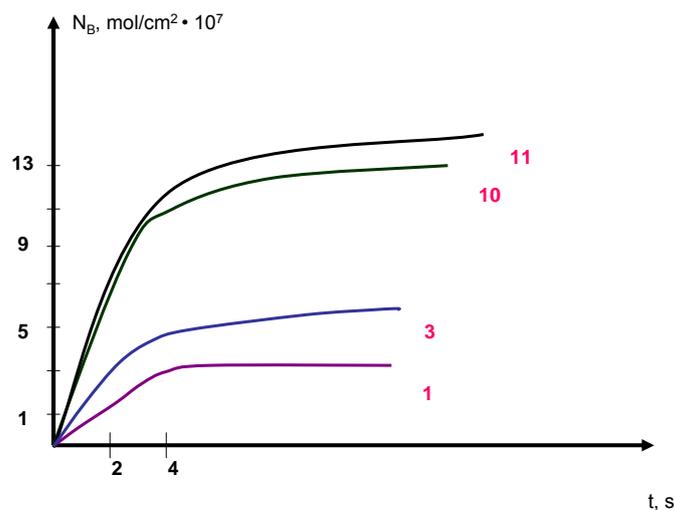


ТОФ и ТОН? Звучит, как имена двух клоунов в цирке

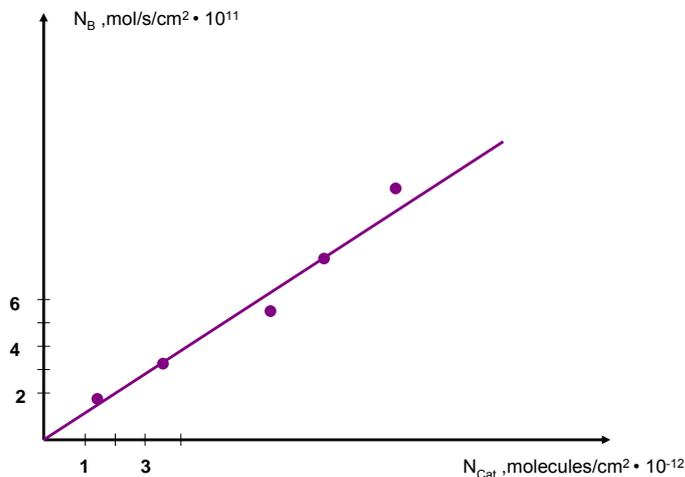
1. TON – величина безразмерная, а какую размерность имеет TOF ? Выведите формулу, связывающую TON и TOF .
2. Пусть в закрытой системе происходит каталитическая реакция $A_{(г)} + Cat_{(тв)} \rightarrow B_{(г)}$.
 - а) На рис. 1а приведена зависимость от времени количества молей B , образовавшихся на 1 см^2 поверхности катализатора. На 1 см^2 расположены 10^{15} каталитических центров. Оцените TOF катализатора.

Рисунок 1а. Зависимость количества продукта, N_B , от времени

- б) На рис. 1б приводятся зависимости от времени количества молей B , образовавшихся на 1 см^2 поверхности катализатора. Разные кривые соответствуют разным начальным давлениям реагента A . Эти давления (в условных единицах) обозначены цифрами. На 1 см^2 расположены 10^{15} каталитических центров. Рассчитайте TOF нашего катализатора. Катализатор проработал 40 минут, а потом испортился. Оцените TON .

Рисунок 1б. Зависимость количества продукта, N_B , от времени

3. а) Параметр TOF хорошо описывает работу нанесенных катализаторов. На инертную твердую подложку мы наносим (напыляем) тонкий слой атомов металла. Эти атомы и образуют каталитические центры. На рис. 2а приведена зависимость скорости реакции 1 от количества атомов металла, напыленных на 1 cm^2 подложки (атомы образуют только один слой). Рассчитайте TOF .

Рисунок 2а. Зависимость N_b от N_{Cat}

б) Российский ученый Н.И. Кобозев (1903-1974) показал, что зависимость N_B от N_{Cat} может иметь совершенно иной характер. На графике (рис. 2б) наблюдаются максимумы! Согласно теории Кобозева, в состав каталитического центра могут входить не один, а несколько (n) атомов металла. Максимальная скорость реакции наблюдается в том случае, когда на единице площади

$$\frac{\text{количество напыленных атомов}}{\text{количество каталитических центров}} = n$$

Из данных, приведенных на рис. 2б, рассчитайте n для нанесенного катализатора. TOF в точке максимума приведен в единицах системы СИ.

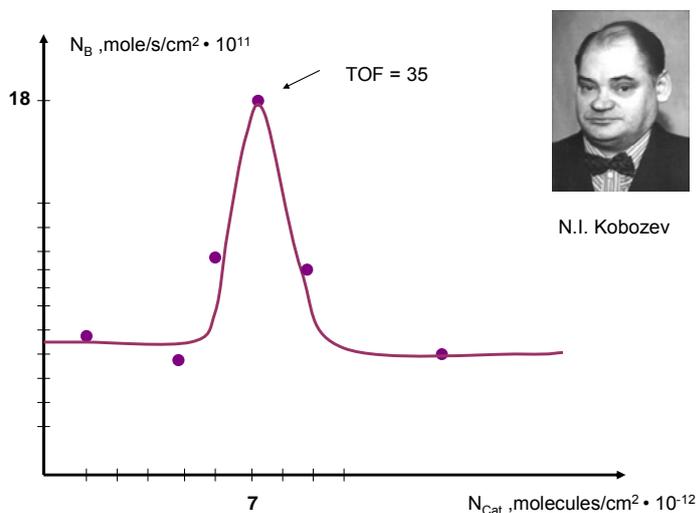


Рисунок 2б. Зависимость N_b от N_{Cat}

4. Большую известность получила работа Чена и соавторов (M. S. Chen and D. W. Goodman, Science, v.306, p.254, 2004), в которой исследовалась реакция окисления CO кислородом на атомах золота, напыленных на подложку из Mo-TiO_x:



На рис. 3а мы видим, как располагались атомы золота (красные и желтые шары) в эксперименте, где наблюдалась максимальная скорость каталитической реакции, r_1 {моль/см² с}. Если атомы золота образовывали монослой (рис. 3б), скорость реакции была в четыре раза меньше, $r_2 = \frac{1}{4} r_1$. Рассчитайте отношение TOF для атомов, находящихся в верхнем слое на рис. 3а (все красные шарики), к TOF для монослоя на рис. 3б (все желтые шарики). В последнем случае каждый открытый атом Au образует каталитический центр. Скорость каталитической реакции на каждом желтом шарике на рис. 3а и 3б одинакова, если этот каталитический центр доступен для реагентов, и равна 0, если центр заблокирован.

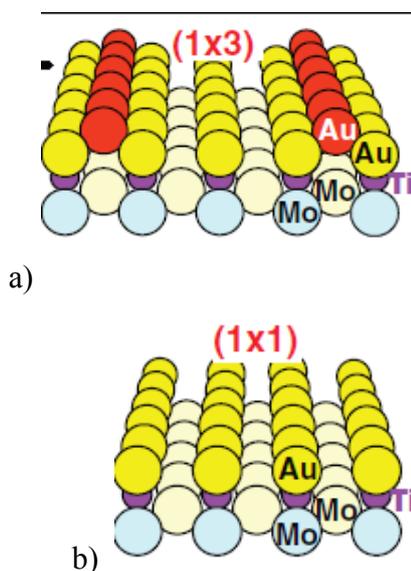


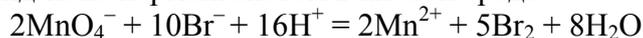
Рисунок 3. Структура золотого катализатора, нанесенного на подложку Mo-TiO₂.

а) Двухслойная структура; б) однослойная структура

Задача 10. Кинетические загадки

На основании кинетических данных предложите механизмы для приведенных ниже реакций. Докажите, что предложенные механизмы соответствуют кинетическим уравнениям. При анализе кинетики используйте разумные приближения.

1. Окисление бромид-иона перманганатом в кислой среде:



- а) при низких концентрациях Br^- и H^+

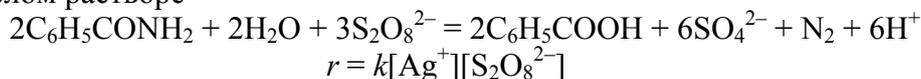
$$r = kc(\text{MnO}_4^-)c^2(\text{Br}^-)c^3(\text{H}^+)$$

- б) при низких концентрациях Br^- и H^+

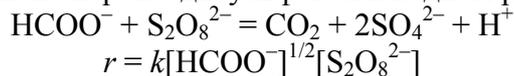
$$r = kc(\text{MnO}_4^-)c(\text{Br}^-)c(\text{H}^+)$$

где c – общая концентрация реагента. В обоих случаях $c(\text{MnO}_4^-) \ll c(\text{Br}^-), c(\text{H}^+)$.

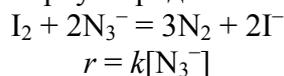
2. Окисление бензамида пероксодисульфатом в присутствии ионов Ag^+ в водно-уксусном кислом растворе



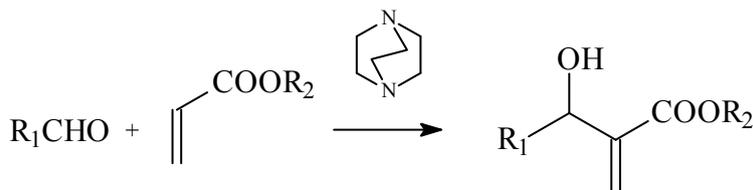
3. Окисление формиат-иона пероксодисульфатом в водном растворе



4. Окисление азид-иона иодом в сероуглероде

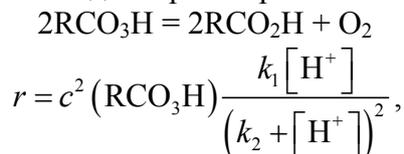


5. Конденсация альдегидов с эфирами акриловой кислоты в присутствии основания – 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (DABCO) в тетрагидрофуране



$$r = k[\text{альдегид}]^2[\text{эфир}][\text{DABCO}]$$

6. Разложение пероксокислот в водных растворах



где $c(\text{RCO}_3\text{H})$ – общая концентрация кислоты. Используйте такой факт: если в качестве реагента взять смесь обычной $\text{RCO}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ изотопнозамещенной пероксокислоты $\text{RCO}-^{18}\text{O}-^{18}\text{O}-\text{H}$, основными продуктами реакции будут $^{16}\text{O}_2$ и $^{18}\text{O}_2$.

Задача 11. Черный ящик

Вещество Р образуется из веществ X и Y в реакторе идеального перемешивания, который имеет два входа для растворов реагентов и один выход для образующегося раствора (все

растворы – жидкие). Оператор устройства может изменять потоки реагентов по своему желанию. Благодаря интенсивному перемешиванию, концентрация каждого вещества – одна и та же во всех частях реактора. В таблице приведены экспериментальные данные, полученные в данном реакторе.

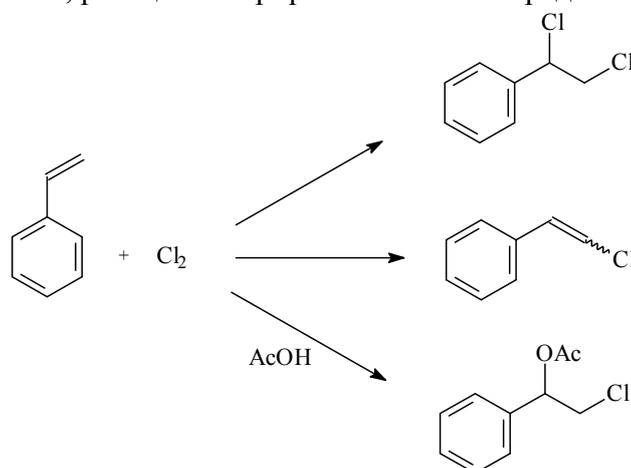
№ эксп	Входной поток растворов реагентов, м ³ /с		Концентрации реагентов во входном потоке, моль/м ³		Концентрации веществ в выходном потоке, моль/м ³		
	X	Y	X	Y	X	Y	P
1	0.0100	0.0100	1600	2100	299	48.2	501
2	0.0200	0.0100	1600	2100	732	30.9	335
3	0.0100	0.0200	1600	2100	8.87	351	524
4	0.0200	0.0200	1600	2100	308	66.6	492

Используя эти данные, получите всю возможную информацию о реакционной системе, например объем реактора, константу скорости реакции, кинетические порядки по веществам и т.д. Если сможете вывести кинетическое уравнение, предложите механизм, который совместим с этим уравнением.

Указание: поскольку реакция протекает в жидкой фазе, выходной поток равен сумме входных потоков.

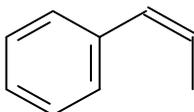
Задача 12. Хлорирование стиролов

Присоединение хлора к стиролу часто сопровождается образованием 2-хлорстирола. В некоторых растворителях наблюдается также продукт взаимодействия с растворителем. Например, реакция хлора со стиролом в уксусной кислоте приводит к 1-ацетокси-2-хлорпроизводному. В целом, реакцию хлорирования можно представить схемой:



Образование каждого продукта описывается одним и тем же кинетическим уравнением: реакция имеет первый порядок как по стиролу, так и по хлору.

Распределение продуктов, образовавшихся при хлорировании *цис*-1-фенилпропена



при 25°C, приведено в таблице.

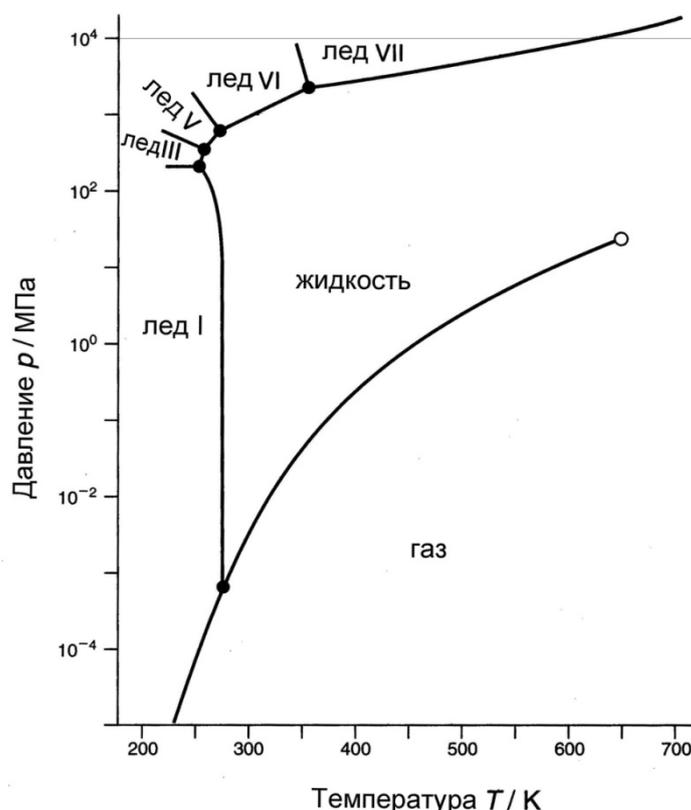
продукт	1,2-дихлор-	1-ацетоки-2-хлор-	2-хлор-

мольн. %	61	30	9
----------	----	----	---

1. Константа скорости суммарной реакции равна $1.45 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ при 25°C . Чему равны константы скорости для образования каждого из продуктов?
2. Продукты реакции можно разделить хроматографически. При использовании ахирального сорбента выделено 6 продуктов реакции *цис*-1-фенилпропена с хлором. Объясните этот факт. Сколько будет выделено продуктов с помощью хирального сорбента?

Задача 13. Тяжелый и горячий лед

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



Фазовая диаграмма воды в полулогарифмической шкале

Используя эту диаграмму и необходимые термодинамические уравнения, описывающие фазовые переходы, ответьте на следующие вопросы.

1. Как влияет увеличение давления на температуру кипения воды, температуру плавления обычного льда (лед I), температуру плавления льда V? Объясните ответ качественно, 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) 250 К, б) 400 К, в) 700 К?
3. Низшая возможная температура, при которой еще может существовать жидкая вода, достигается в тройной точке между водой, льдом I и льдом III. Давление в этой точке равно 210 МПа, оцените температуру тройной точки.

4. В равновесии с водой могут существовать разные формы льда. Считая, что теплота плавления для всех этих форм – примерно одна и та же, определите, какой из льдов имеет наибольшую плотность. Чему равна температура плавления этого льда при давлении 10 ГПа?
5. Самый плотный из льдов имеет кубическую кристаллическую решетку, в которой на одну элементарную ячейку приходится две молекулы воды. Длина ребра ячейки равна 0.335 нм. Рассчитайте плотность этого льда.
6. Оцените энтальпию плавления самого плотного льда.

Справочная информация:

плотности обычного льда и воды: 0.917 и 1.000 г/см³, соответственно;

энтальпия плавления обычного льда: +6010 Дж/моль;

тройная точка «вода – лед VI – лед VII»: давление 2200 МПа, температура 355 К.

Указание. Считайте, что плотности конденсированных фаз и энтальпии фазовых переходов не зависят от температуры и давления.

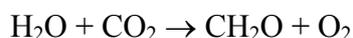
Задача 14. Окислительно-восстановительные реакции в фотосинтезе

Окислительно-восстановительные реакции составляют суть фотосинтеза. Одни из них происходят самопроизвольно, другие – только под действием света или за счет энергии сопряженных реакций. Первые называют экзоэргическими ($\Delta G < 0$), вторые – эндоэргическими ($\Delta G > 0$).

Каждая окислительно-восстановительная реакция состоит из двух сопряженных процессов (полуреакций) – окисления и восстановления. В фотосинтезе эти полуреакции часто разделены не только в пространстве, но и во времени. В живых организмах это достигается путем разбиения окислительно-восстановительных реакций на много стадий, включающих биоорганические вещества – ферменты, кофакторы и др.

Каждая полуреакция характеризуется стандартным окислительно-восстановительным (редокс) потенциалом E° , который соответствует концентрации каждой частицы в растворе 1 М и парциальному давлению каждого газообразного вещества 1 бар. Значения E° для некоторых полуреакций, участвующих в фотосинтезе, приведены в таблице. Биохимики обычно пересчитывают стандартный потенциал на рН 7.0 и обозначают его $E^{\circ'}$.

Суммарное уравнение фотосинтеза в зеленых растениях и водорослях имеет вид (задача 2):



Вода окисляется до O_2 , а диоксид углерода восстанавливается до углеводов. Первый процесс происходит под действием света и включает так называемые световые стадии, а второй состоит только из темновых стадий, а источником энергии для него служат экзоэргические реакции.

Полуреакция	Стандартный редокс-потенциал, E° (В)
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.14

Пластохинон + 2H ⁺ + 2e → Пластохинон·H ₂	0.52
Цитохром f(Fe ³⁺) + e → Цитохром f(Fe ²⁺)	0.365
NADP ⁺ + H ⁺ + 2e → NADP·H	-0.11
P680 ⁺ + e → P680	1.10
Хлорофилл ⁺ + e → Хлорофилл	0.78

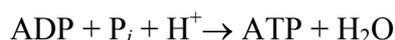
1. Рассчитайте стандартный биохимический редокс-потенциал для всех полуреакций, приведенных в таблице.

2. Используя ответы к задаче 2, определите E° и $E^{\circ\prime}$ для полуреакции восстановления CO₂ до CH₂O.

Некоторые бактерии превращают CO₂ в органические вещества, но не выделяют кислород. В этих организмах вместо воды при фотосинтезе окисляются другие вещества, например H₂S или H₂.

3. Напишите суммарное уравнение фотосинтеза в зеленых серобактериях, которые окисляют сероводород до серы. Выделите стадии окисления и восстановления. Рассчитайте стандартную энергию Гиббса суммарной реакции при 298 К. Считая, что источником энергии для этой реакции служит только свет, определите минимальное число фотонов (840 нм), необходимое для окисления одной молекулы сероводорода.

Световые стадии в зеленых растениях приводят к окислению воды, восстановлению NADP⁺ до NADP·H и образованию аденозинтрифосфата (АТФ) из аденозиндифосфата (АДФ) и HPO₄²⁻ (обозначение – P_i). Последняя реакция описывается уравнением:



4. Напишите суммарное уравнение световых стадий фотосинтеза в зеленых растениях.

В результате световых стадий энергия света переходит в химическую энергию, хранящуюся в АТФ и NADP·H. Эта энергия тратится затем в темновых стадиях, которые являются сильно эндоэргическими.

5. Рассчитайте энергию Гиббса суммарной реакции, характеризующей световые стадии фотосинтеза, если известно, что стандартная биохимическая энергия Гиббса для образования АТФ равна +30.5 кДж/моль.

Окислительно-восстановительные свойства молекул могут сильно меняться при электронном возбуждении. Молекула в возбужденном состоянии может быть одновременно и более сильным окислителем, и более сильным восстановителем, чем в основном состоянии.

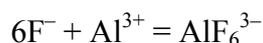
6. Объясните качественно этот эффект, рассмотрев процесс возбуждения как электронный переход с ВЗМО на НСМО.

Во всех известных фотосинтетических организмах возбужденные состояния – сильные восстановители.

7. Выведите уравнение, связывающее редокс-потенциал возбужденного состояния, редокс-потенциал основного состояния и энергию возбуждения $E_{ex} = h\nu$. Используя это уравнение, рассчитайте стандартный редокс-потенциал для процессов: $P680^+ + e \rightarrow P680^*$ ($\lambda_{ex} = 680$ нм) и хлорофилл⁺ + e → хлорофилл* ($\lambda_{ex} = 680$ нм), где звездочка обозначает возбужденное электронное состояние.

Задача 15. Реакции комплексообразования в количественном анализе неорганических ионов

Реакции комплексообразования часто используют для титриметрического определения различных ионов. Например, фторид-ионы дают устойчивый комплекс с катионами алюминия:



Водный раствор этого комплекса имеет нейтральную реакцию среды. Данная реакция может использоваться для прямого титрования фторидов, а также для косвенного определения других веществ.

В первом опыте образец, содержащий фторид-ионы, был нейтрализован по метиловому красному. В полученный раствор добавили NaCl до насыщения и нагрели его до 70–80°C. Раствор оттитровали 0.15 М AlCl₃ до перехода окраски от желтой к розовой.

1. Какой процесс обуславливает конечную точку титрования?
2. Почему нагревание раствора улучшает четкость определения конечной точки?
3. С какой целью добавляли NaCl?

Во втором опыте определяли содержание кальция в образце. Для этого к нему прибавили избыток NaCl, а также 0.500 г NaF. Полученный раствор оттитровали стандартным 0.1000 М раствором AlCl₃ в присутствии метилового красного, на что затрачено 10.25 мл титранта.

4. Какая операция (абсолютно необходимая для корректного определения!) пропущена в описании методики? (Сравните с методикой первого эксперимента.)
5. Запишите уравнения реакций, протекающих в описанном анализе.
6. Рассчитайте количество вещества кальция в образце.

Используя описанный подход, можно определять содержание кремниевой кислоты. К нейтрализованному коллоиду образца прибавили 0.5 г KF, а затем 10.00 мл 0.0994 М HCl (заведомый избыток). Полученную смесь затем оттитровали стандартной щелочью в присутствии метилового красного, на что потребовалось 5.50 мл 0.1000 М раствора NaOH.

7. Запишите химические реакции, на которых основан анализ. Кремниевую кислоту обозначайте формулой Si(OH)₄.
8. Какой индикатор следует использовать для нейтрализации образца кремниевой кислоты перед титрованием? (Величины pK_a индикаторов: метиловый красный – 5.1; феноловый красный – 8.0; тимолфталеин – 9.9.)

9. Рассчитайте количество вещества кремниевой кислоты в образце.

Задача 16. Реакция Малапрада

В результате окисления 1-(3,4,5-триметилфенил)бутандиола-2,3 избытком периодата натрия образуются 3,4,5-триметилфенилацетальдегид и ацетальдегид. Другие α -дионы, α -диоли и α -оксикарбонильные вещества также подвергаются подобному окислению (реакция Малапрада). Однако карбоксильные, сложноэфирные и изолированные альдегидные группы в таких условиях не окисляются.

1. Приведите структурные формулы органических продуктов реакции окисления периодатом глицерина и бутан-1,2-диола (смесь **A**).

2. Навеска смеси **A** ($m_A = 1.64$ г) была обработана избытком периодата. Образовавшийся альдегид был оттитрован подкисленным раствором перманганата калия. На это потребовалось $n_{Mn} = 0.14$ моль эквивалентов $KMnO_4$ (эквивалент перманганата калия в этой реакции равен $1/5 KMnO_4$). Запишите уравнение реакций подкисленного раствора перманганата калия с продуктами окисления смеси **A** периодатом. Определите молярный состав смеси **A**.

3. Навеску индивидуального вещества **B**, содержащего аминогруппу ($m_B = 105.0$ мг) растворили в воде и подкислили. К полученному раствору добавили избыток $NaIO_4$. После окончания реакции в полученной смеси были обнаружены $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль карбоксильных групп (в составе карбоновых кислот) и $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль ионов аммония, а на титрование продуктов окисления было затрачено $8.0 \cdot 10^{-3}$ моль эквивалентов MnO_4^- (в кислой среде). Определите возможную структуру **B**, если оно не является ни простым ни сложным эфиром. Предложите схему окисления **B** периодатом, используя в качестве примера одну из предложенных структур.

Задача 17. Анализ зеленого хромсодержащего пигмента

Пигмент Зеленый хром получают смешиванием хромата свинца(II) с гексацианоферратом(III) железа(II). Титриметрический анализ Зеленого хрома включает следующие стадии: точную навеску пигмента обрабатывают раствором карбоната натрия при нагревании, а затем фильтруют полученную смесь.

1. Запишите уравнение реакции, протекающей при обработке Зеленого хрома раствором карбоната натрия. Что остается на фильтре после фильтрования полученного раствора?

Для определения хромата используется иодометрия. К подкисленному раствору добавляется избыток KI и выделившийся иод титруется стандартизированным раствором $Na_2S_2O_3$ в присутствии крахмала в качестве индикатора.

2. Запишите уравнения реакций, протекающих при определении хрома описанным методом. Почему не рекомендуется проводить прямое титрование дихромата тиосульфатом?

Перед использованием раствор $Na_2S_2O_3$ должен быть стандартизирован. Стандартизация проводится с помощью стандартизованного раствора $K_2Cr_2O_7$ таким же методом, как описано выше. Если концентрация кислоты в растворе существенно превышает 0.4 М, реакция между дихроматом и иодидом индуцирует окисление иодида атмосферным кислородом.

3. Предложите схему такого процесса индукции окисления. Как будет влиять протекание этого процесса на стандартизацию тиосульфата?

Одна аликвота (10.00 мл из общего объема 50.0 мл) фильтрата, полученного после обработки образца Зеленого хрома карбонатом натрия была использована для иодометрического определения хромата описанным выше методом. На это было затрачено 5.01 мл 0.0485 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

4. Рассчитайте массу хромата свинца в образце (мг PbCrO_4).

При подкислении хроматы(VI) могут реагировать с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

5. Укажите, влияет ли протекание побочной реакции между хроматом и феррицианидом на результаты анализа.

Вторую аликвоту (10.00 мл из общего объема 50.0 мл) фильтрата смешали с 10.00 мл 0.0300 М раствора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, подкисленного H_2SO_4 до $[\text{H}^+] \cong 1 \text{ М}$, а затем оттитровали 0.00500 М раствором KMnO_4 . На это было затрачено 2.85 мл такого раствора.

6. Приведите уравнение реакции, протекающей при подкислении образца. Запишите уравнение реакции, протекающей при титровании образца перманганатом.

7. Рассчитайте количество турнбуллевой сини в образце (мг $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$).

Задача 18. Химия фенола

Фенол – ценный промышленный полупродукт, применяемый для синтеза различных материалов и соединений с полезными свойствами, поэтому его ежегодное производство составляет десятки тысяч тонн. Основной метод промышленного получения фенола включает в себя двухстадийный процесс. Сначала при нагревании сжимают смесь бензола **A** и пропена **B** в присутствии каталитических количеств кислоты. При этом в результате взаимодействия эквимольных количеств **A** и **B** образуется соединение **C**, которое при окислении кислородом воздуха и последующем подкислении образует два продукта: фенол и соединение **D** – также ценный промышленный продукт.

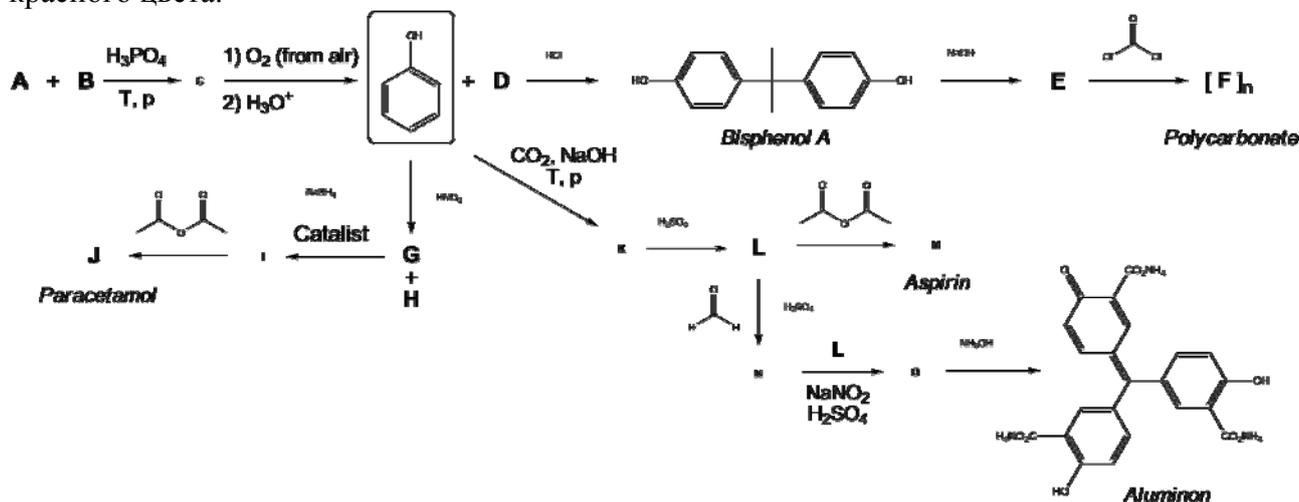
Использование фенола в синтезе полимеров, лекарственных средств и красителей иллюстрируют следующие примеры.

При взаимодействии фенола с соединением **D** в присутствии кислоты образуется бисфенол **A**, который впервые был синтезирован в 1891 году русским химиком Дианиным. Реакция бисфенола **A** с NaOH приводит к соединению **E**, которое при обработке фосгеном дает поликарбонат с мономерным звеном **F**.

В реакции фенола со смесью серной и азотной кислот образуются изомерные соединения **G** и **H**, которые можно разделить перегонкой с водяным паром. Молекула **G** имеет две плоскости симметрии: плоскость, в которой лежит молекула, и перпендикулярную ей плоскость, в то время как единственным элементом симметрии для **H** является плоскость молекулы. Из **G** в две стадии можно получить парацетамол **J**.

Аспирин **M** получают из фенола в три стадии. Сначала фенол в щелочных условиях обрабатывают при нагревании и под давлением углекислым газом и получают соединение **K**. Про **K** известно, что единственным элементом симметрии для его структуры является плоскость молекулы, а на подкисление **K** до соединения **L** требуется два эквивалента кислоты. Ацилированием **L** получают аспирин **M**.

Кроме того, из **L** можно получить краситель алюминон, который используют для количественного определения алюминия и некоторых других металлов. При обработке двух эквивалентов **L** формальдегидом в кислой среде получают соединение **N**. Добавление к **N** еще одного эквивалента **L** в присутствии NaNO_2 и серной кислоты приводит к образованию соединения **O**, которое при обработке раствором аммиака дает алюминон – соль темно-красного цвета.

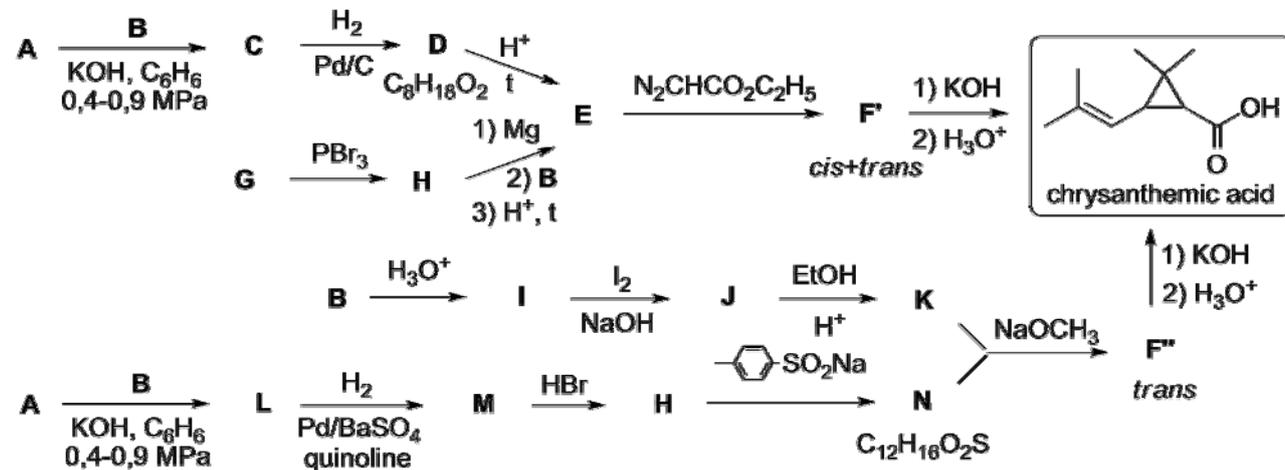


1. Приведите структурные формулы веществ **A-E** и **G-O**.
2. Запишите формулу мономерного звена **F**.

Задача 19. Хризантемовая кислота

Инсектициды – вещества для уничтожения, отпугивания или уменьшения ущерба мешающих нам насекомых. Использование инсектицидов является одним из основных факторов увеличения продуктивности сельского хозяйства в 20-м веке. Инсектициды также используются в медицине, промышленности и домашнем хозяйстве. Природные инсектициды, такие как никотин и сложные эфиры хризантемовой кислоты, образуются в растениях. В отличие от никотина сложные эфиры хризантемовой кислоты не являются токсичными для человека и других млекопитающих.

В настоящее время описано много методов синтеза хризантемовой кислоты. Два из них представлены ниже на схеме (первой стадией обоих методов является реакция, открытая в 1905 году русским химиком А. Фаворским).

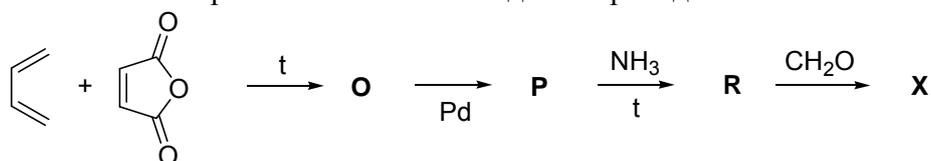


1. Напишите структурные формулы всех соединений, приведенных в этой схеме. Обратите внимание, что А является газообразным углеводородом с плотностью ниже, чем у воздуха, G является природным спиртом, F' представляет собой смесь изомеров, тогда как F'' образуется только в транс-форме.

Реакции, приведенные в схеме, приводят к хризантемовой кислоте в виде смеси стереоизомеров, в то время как природная хризантемовая кислота имеет (1R,3R)-конфигурацию.

2. Напишите структурную формулу природной хризантемовой кислоты.

Тетраметрин является ключевым веществом многих бытовых инсектицидов. Это соединение, принадлежащее к пиретроидам 1-го поколения, может быть получено путем этерификации хризантемовой кислоты спиртом X. Синтез последнего приведен ниже.



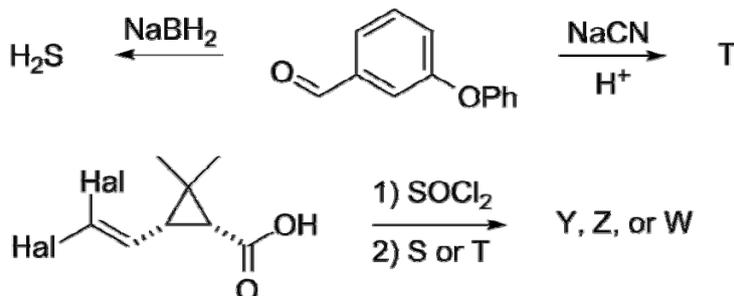
3. Запишите структурные формулы O-R и X. Обратите внимание, что превращение O в P это изомеризация с сохранением карбоциклического скелета, приводящая к наиболее стабильному изомеру.

Синтез тетраметрина завершается реакцией X с хризантемовой кислотой или некоторыми ее производными.

4. Какое из следующих производных кислот может легко образовывать сложные эфиры в реакции со спиртами?

- а) ангидрид; б) метиловый эфир; в) амид; г) гидразид.

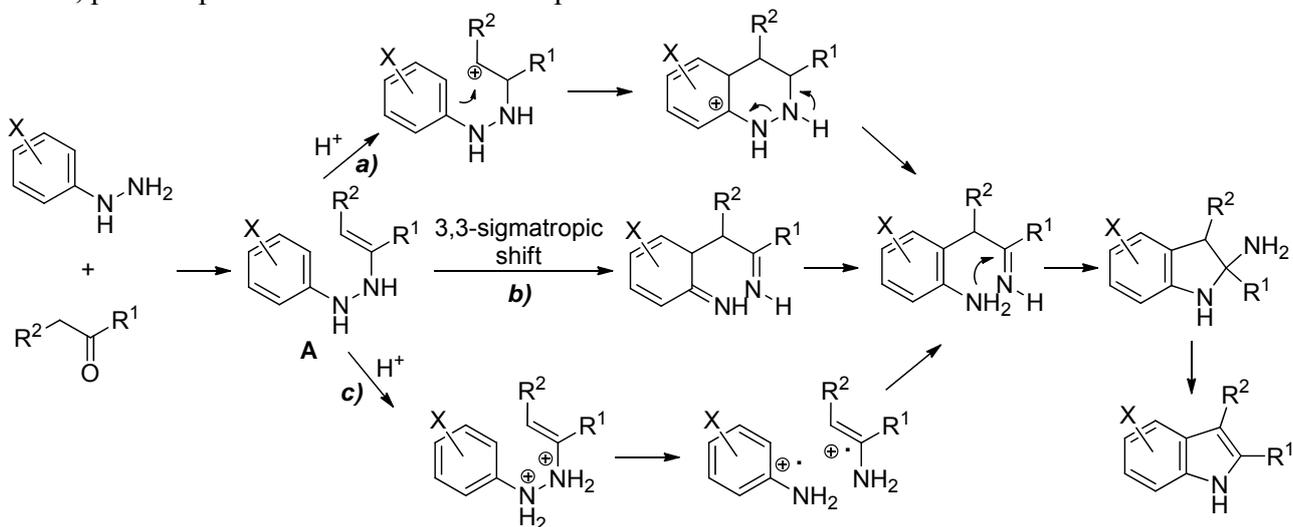
Пиретроиды 1-го поколения фотохимически неустойчивы, что стимулировало развитие новых типов пиретроидов (2-го и 3-го поколений). В частности, замена $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ -фрагмента в хризантемовой кислоте на $\text{CH}=\text{CHal}_2$ фрагмент увеличивает фотостабильность пиретроидов. Таким образом, были получены три соединения (цис-перметрин, Y, циперметрин, Z, и дельтаметрин, W) из *цис*-2-(2,2-дигаловинил)-3,3-диметилциклопропанкарбоновой-1 кислоты и 3-феноксибензальдегида согласно схеме ниже.



5. Напишите структурные формулы S, T, W, Y, Z. Обратите внимание, что содержание галогенов в W, Y, Z 31,6, 18,1 и 17,0 %, соответственно.

Задача 20. Гетероциклы

Уже более чем 150 лет химики очарованы пирролами и их бензаннелированными производными, индолами, благодаря высокому разнообразию их превращений и широкому спектру биологической активности. Синтез Фишера является классическим методом получения различных индолов исходя из арилгидразинов и кетонов. В течение долгого времени механизм этой реакции находился на стадии обсуждения, и три пути, приведенные ниже, рассматривались в качестве альтернативных.



1. Напишите механизм образования энгидразина А.

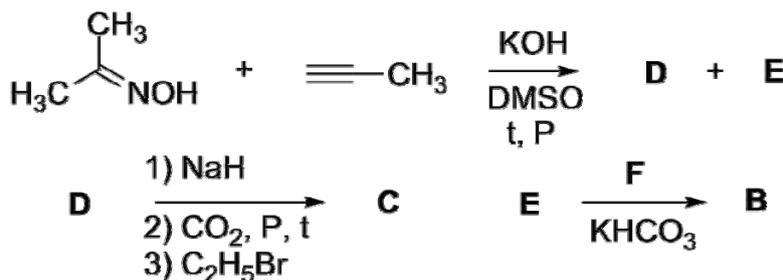
В 1970 г. русский ученый И. Грандберг исследовал реакцию N,N-диарилгидразинов Ar₁Ar₂NNH₂ с кетонами и обнаружил, что образуется смесь двух индолов в соотношении примерно 1:1, результат не зависит от природы заместителя (донор или акцептор) в арильной группе. Эти эксперименты однозначно доказали механизм синтеза индола по Фишеру.

2. Укажите механизм (a, b или c), доказанный И. Грандбергом.

Реакция Пааля-Кнорра аминов с 1,4-дикетонами является классическим синтезом ядра пиррола. Тем не менее, некоторые амины могут образовывать пиррольные кольца в реакции с 1,3-дикетонами. Таким образом, этиловый эфир глицина (аминоуксусной кислоты) дает производные пиррола В и С в кислотно-катализируемой реакции с гексан-2,5-дионом и катализируемой основанием реакции с пентан-2,4-дионом, соответственно.

3. Напишите структурные формулы В и С.

Русский химик Б. Трофимов с сотрудниками разработал метод синтеза пиррола из оксимов и алкинов. Таким образом, обработка смеси оксима ацетона и пропина KOH в ДМСО при нагревании приводит к пирролам D и E.

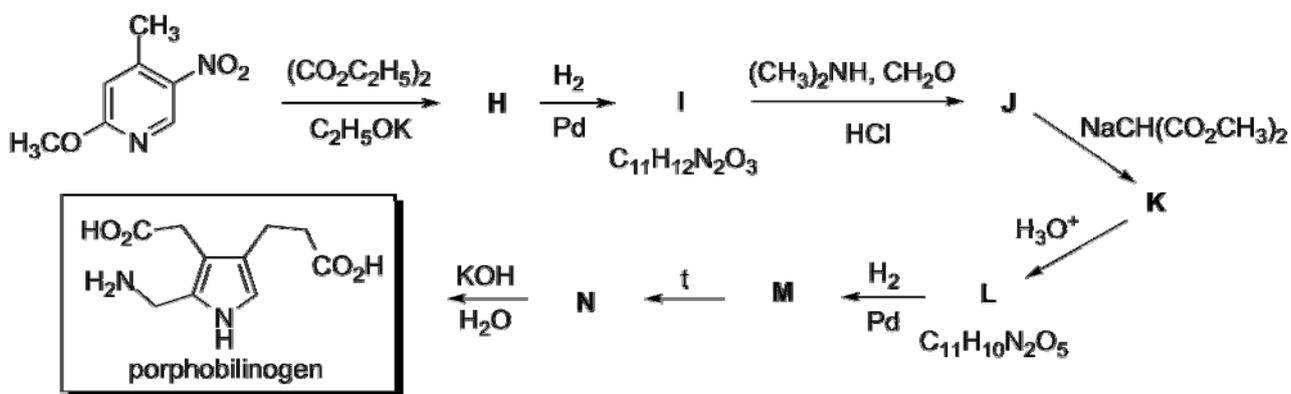


4. Напишите структурные формулы **D-F**. Обратите внимание, что содержание углерода в **F** составляет 28,7%.

Использование алкинов с электронно-акцепторными группами позволяет применять более мягкие условия реакции. Таким образом, ацетофеноноксим реагирует с этилпропиоатом с образованием единственного продукта **G** при обработке 4-(диметиламино)пиридином в толуоле под действием микроволнового облучения.

5. Напишите структурную формулу **G**.

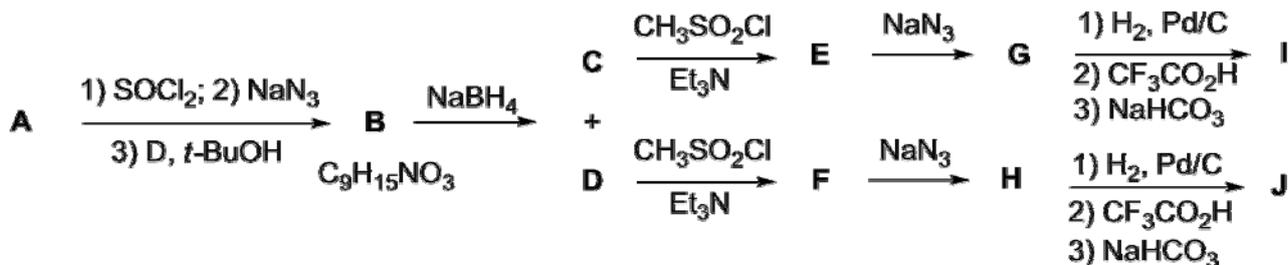
Пиррольный цикл является ключевым фрагментом многих биологически активных природных соединений, в том числе порфобилиногена, интермедиата в биосинтезе гема и хлорофилла. Это соединение было синтезировано в лаборатории в соответствии с данной схемой.



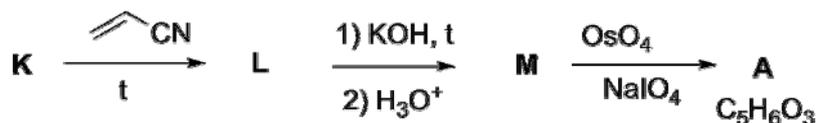
6. Расшифруйте схемы и напишите структурные формулы **H-N**.

Задача 21. Циклобутаны

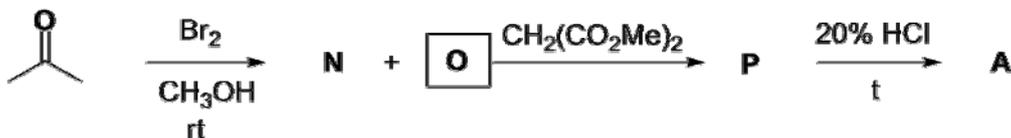
В 1894 году Эмиль Фишер предложил принцип "ключ-замок" для взаимодействия между лекарством и его молекулярной мишенью. Взаимодействие является эффективным только в случае веществ, имеющих строение комплементарное именно для данной молекулярной мишени. Согласно этой модели, потенциальный препарат должен принимать определенную конформацию с надлежащим расположением функциональных групп. Одним из способов достижения этой цели является ограничение конформационной подвижности молекул. Недавно украинские химики сообщили о синтезе конформационно жестких диаминов **I** и **J** в соответствии со схемой ниже.



Исходное соединение **A** было синтезировано впервые в 1958 году Дж. Робертсом и Ф.Ф. Касерио (авторы классических учебников по органической химии), в соответствии со схемой:



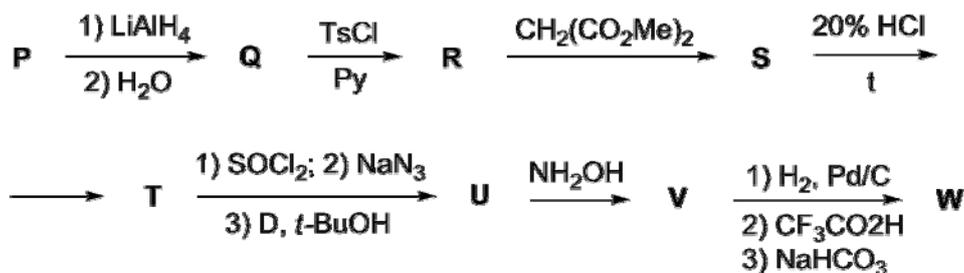
Другой метод синтеза А приведен ниже:



1. Расшифруйте схемы. Напишите структурные формулы соединений А-Р с учетом следующего:

- С и D изомеры; J имеет две плоскости симметрии;
- углеводород K имеет один тип атомов водорода; $\omega_{\text{H}} = 10.0\%$;
- N и O изомеры; $\omega_{\text{H}} = 3.8\%$; $\omega_{\text{C}} = 22.9\%$.

Исходя из P, было синтезировано очень интересное соединение W:



- Напишите структурные формулы Q-W.
- Можно ли соединение W расщепить на энантиомеры?

Задача 22. Введение в трансляцию

Биосинтез белков (трансляция) происходит на рибосомах, представляющих собой сложный многокомпонентный комплекс белков и рибонуклеиновых кислот. Для начала биосинтеза белка необходима сборка рибосомы из большой и малой субчастиц, а также матричной РНК (мРНК) (схема 1).

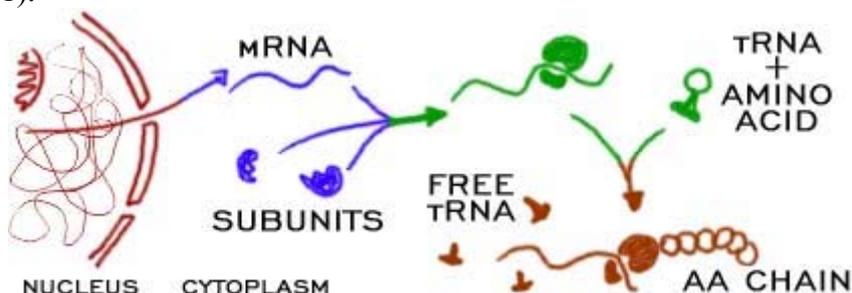


Схема 1. Общая схема трансляции белка в живой клетке (http://www.biology4kids.com/files/cell_ribos.html)

- Известно, что каждая аминокислота кодируется кодоном (последовательностью трех нуклеотидов) в мРНК. Исходя из того, что существуют 4 главных рибонуклеотида, сколько всего может быть кодонов? Все ли они кодируют аминокислоты?

2. Можно ли, зная аминокислотную последовательность белка, однозначно определить для него последовательность рибонуклеотидов мРНК?

В процессе биосинтеза белка аминокислоты на рибосому доставляет небольшая РНК, которая называется транспортной (тРНК). При этом каждой тРНК соответствует только один кодон.

3. Сколько различных тРНК могут приносить одну и ту же аминокислоту на рибосому? Рассмотрите на примере лейцина и метионина.

Чтобы тРНК доставила на рибосому аминокислоту, ее нужно ковалентно присоединить к тРНК. Эту реакцию катализирует фермент аминоацил-тРНК-синтетаза (АРСаза). В процессе присоединения расходуется одна молекула АТФ. Боковой радикал аминокислоты не участвует в образовании связи с тРНК.

4. Напишите уравнение(я) реакции(й), катализируемой(ых) АРСазой в процессе присоединения аминокислоты к тРНК. Какие группы аминокислоты и тРНК участвуют в превращениях?

5. Используя таблицу генетического кода, запишите аминокислотную последовательность олигопептидов:

а) считываемого с приведенной ниже мРНК

б) считываемого с приведенной ниже мРНК, если первый и последний нуклеотид С заменить на U

в) считываемого с приведенной ниже мРНК, если первый нуклеотид G заменить на С

г) считываемого с приведенной ниже мРНК, если предпоследний нуклеотид G заменить на U

5'AUGGAUCACGCCAUCAAUGUUGUCGGUUGGAGUGUGGAUACGUUGGAUGAUGGAA
CUGAAGCU3'.

6. Напишите нуклеотидную последовательность мРНК для пептида Met-Asp-Val-Asn-Ile-Pro-Glu-Tyr-Gly-Lys, используя следующие обозначения: N1/N2 - возможен любой из двух нуклеотидов, буква N - любой из 4-х. (N1 и N2 могут быть любыми из A, U, G, и C).

7. Молекулярная масса одной из АРСаз кишечной палочки составляет примерно 51 кДа. Оцените длину ее мРНК (в нм, с точностью до целых), если средняя молярная масса одной аминокислоты составляет 110 г/моль, а средняя длина одного рибонуклеотида 0,34 нм? Сколько времени требуется клетке на биосинтез этого белка, учитывая, что рибосома прочитывает 20 рибонуклеотидов в секунду?

Исследователи проводили синтез белка в бесклеточной системе, добавив в пробирку все необходимые компоненты – рибосомы, тРНК, АТФ, ГТФ, соли, аминокислоты, АРСазы, факторы трансляции, и т.д. В качестве матричной РНК был использован синтетический полирибонуклеотид, состоящий из аденина и цитозина в соотношении 1:5 (расположение нуклеотидов в последовательности случайное).

8. Какие аминокислоты и в каком соотношении будут находиться в составе белка, синтезированного в пробирке?

В структуре тРНК есть два ключевых фрагмента – ССА3' конец, к которому присоединяется аминокислота, и антикодон, который комплементарно взаимодействует с кодоном мРНК.

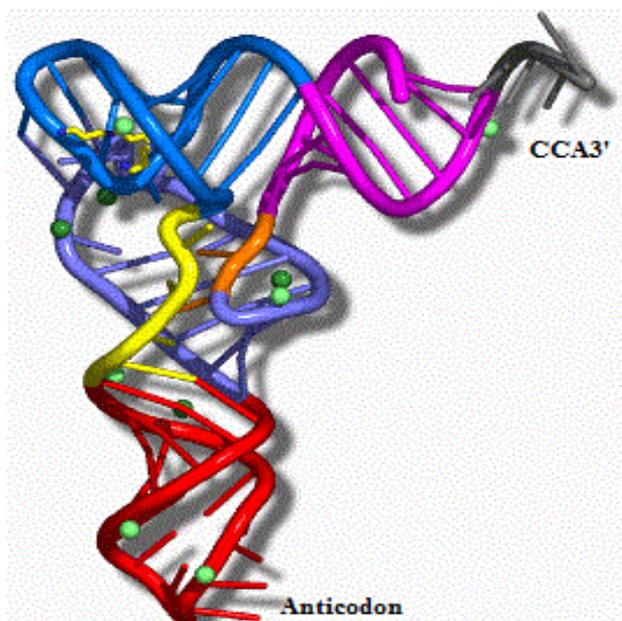


Рис. 2. Трехмерная структура тРНК

9. Мутантная тРНК^{Тур}, в антикодоне которой одно основание заменено таким образом, что эта тРНК узнает сериновый кодон вместо тирозинового, помещена в систему из пункта 8. Каким будет синтезируемый белок?

Специалист по химии белка сказал молекулярному генетику, что он нашел новую мутантную АРСазу, в которой глутаминовая кислота заменяется на гистидин. Молекулярный генетик удивился и отправил своего приятеля еще повозиться в лаборатории.

10. Почему молекулярный генетик выразил сомнения в возможности такой аминокислотной замены? Какая аминокислотная замена показалась бы молекулярному генетику более вероятной?

Задача 23. Интригующая трансляция

**Borrow trouble for yourself, if that's your nature,
but don't lend it to your neighbours**

Joseph Rudyard Kipling

Ациклический олигопептид **X** образован остатками двух протеиногенных (канонических, кодируемых) аминокислот **A** и **B**. Преобладающая в водном растворе при pH 4.7 ионная форма **X** состоит из 25 атомов.

1. Определите количество аминокислотных остатков в **X**. При решении используйте информацию, представленную в интернет-энциклопедии Википедия по электронному адресу: http://en.wikipedia.org/wiki/Proteinogenic_amino_acid (в том числе, примите во внимание указанные значения pK_a боковых групп аминокислот).

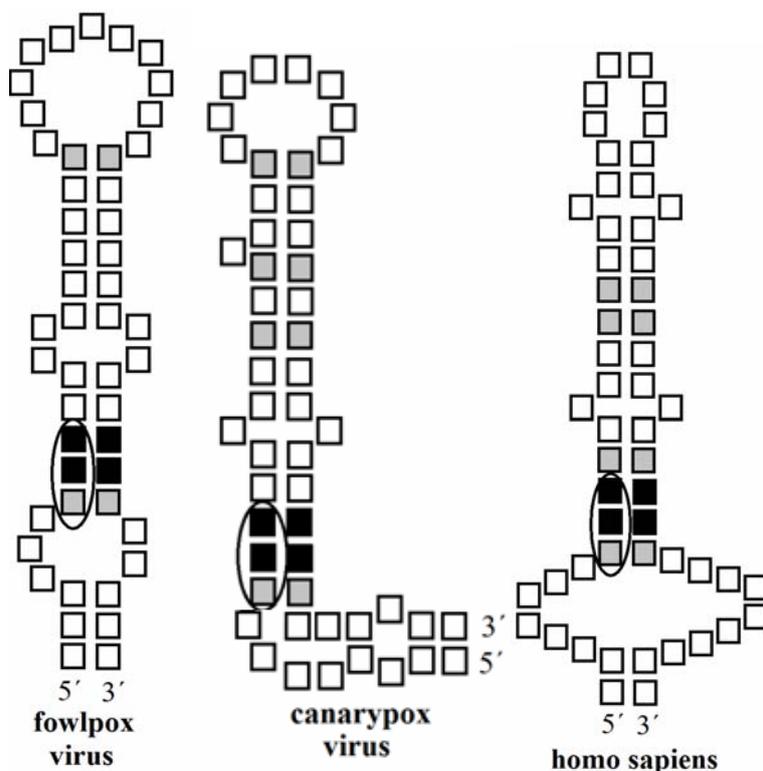
2. Какое число индивидуальных пептидов удовлетворяет представленному выше условию?

Сжигание образца **X** массой 1.000 г в избытке кислорода с последующим поглощением продуктов реакции избытком раствора гидроксида кальция приводит к образованию осадка массой 3.273 г. Количественное внесение отфильтрованного осадка в 10%-ную соляную кислоту приводит к выделению 0.496 л газа (н.у.).

3. Изобразите структуру **X** со стереохимией, приведя все необходимые расчеты. Укажите абсолютную конфигурацию (R или S) стереоцентров **X**.

4. Объясните, почему соединение **A**, в отличие от **B**, в виде свободной аминокислоты в живых клетках не обнаруживается.

Включение аминокислоты **A** в состав растущей полипептидной цепи в ходе процесса трансляции возможно только при наличии определенного структурного мотива (**Element X**) во вторичной структуре матричной рибонуклеиновой кислоты (мРНК). Искомая последовательность содержит около 60 нуклеотидов и имеет форму шпильки с двумя петлями. Ниже представлено схематичное изображение мотивов, определяющих синтез фрагментов фермента глутатионпероксидазы клеткой-хозяином, зараженной вирусами оспы птиц (*fowlpox virus*) и канареек (*canarypox virus*) семейства *Poxviridae*, а также человеческим организмом.



Каждый квадратик на рисунке скрывает под собой позицию одного нуклеотида, содержащего каноническое азотистое основание: аденин (A), гуанин (G), урацил (U) или цитозин (C). Между квадратиками, стоящими друг против друга, образуются водородные связи по принципу комплементарности азотистых оснований (согласно правилам Чаргаффа), за исключением:

- нуклеотидов, выделенных серым: водородные связи формируются между двумя пиримидиновыми основаниями, или A-C, или G-U;
- нуклеотидов, выделенных черным: водородные связи формируются между пуринами;
- нуклеотидов, находящихся посередине верхних петель и визуально располагающихся, вследствие особенностей репрезентации шпильки, близко друг к другу, но связанных ковалентными, а не водородными связями.

Овалом обведен триплет (кодон) мРНК, идентичный для всех трех последовательностей.

Ниже в произвольном порядке представлены нуклеотидные последовательности фрагментов мРНК, кодирующих структуру глутатионпероксидазы у представителей семейства *Poxviridae* и человека и содержащих шпилечный структурный мотив (**Element X**).

№	Нуклеотидная последовательность (5' → 3')
1	...GCUGCUAAUGAAGAAAUGACUAUAAAUAGAUGGGUCAUGCCUGACACGCAAAG...
2	..AGGCACUCAUGACGGCCUGCCUGCAAACCUGCUGGUGGGGCAGACCCGAAAAUCCAC..
3	...GACGAGAUAAUGAAGAAAUGGUCCUAAACAGAUGGGUCGUCCUGACACCCCGG...

5. Заполните квадратики в изображениях всех трех структур, используя однобуквенные обозначения нуклеотидов. Учтите, что последовательности даны с небольшим избытком, так что не все нуклеотиды войдут в паттерны, представленные на рисунке.

6. Изобразите с указанием водородных связей не-Уотстон-Криковскую пару гуанин-урацил, задействованную в структуре шпилечной организации мРНК.

7. Какова роль кодона, выделенного на рисунке овалом, в случае поксвирусов (но не человека), если следующий после него триплет определяет включение аминокислоты в состав того же самого растущего полипептида? Выберите только один ответ.

№	вариант
1	взаимодействует с транспортной РНК аминокислоты А
2	определяет терминацию биосинтеза указанных вирусных полипептидных цепей на рибосоме
3	носит исключительно структурный характер, формируя “ножку” для нижней петли
4	не способен к взаимодействию с аминоацил-тРНК: рибосома его пропускает и продолжает включение аминокислот со следующего кодона
5	рядовой кодон, не несущий какого-либо особого значения

РНК-содержащим вирусам свойственна высокая частота мутаций с целью приспособления к изменяющимся условиям среды обитания.

8. Для каждой из вирусных последовательностей предложите мутацию в виде замены одного нуклеотида на другой, которая предположительно не повлияет ни на процесс трансляции, ни на функционирование фермента глутатионпероксидазы. Используйте таблицу кодонов, размещенную по адресу: http://en.wikipedia.org/wiki/Genetic_code.

Задача 24. Необычные аминокислоты: поиск новых свойств

If you want it to be done, do yourself
Mr. Zorg, "Fifth Element"

Поиск природных соединений, обладающих антиканцерогенным действием, является одним из бурно развивающихся направлений современной науки. Результаты одного из исследований в данной сфере будут обсуждены ниже.

Для изучения механизма образования противоопухолевого вещества **X** из различных предшественников крысам перорально была введена смесь трех синтезированных в лаборатории соединений **A**, **B** и **C** (в дозах 63.5, 58.5 и 39.6 мкг на кг массы тела, соответственно). Вещества **A** и **B** – устойчивые α -аминокислоты, встречающиеся в природе; одна из них обнаруживается в составе белков. Информация о соединениях **A-C** представлена в таблице:

соединение	содержание по массе, %			количество элементов, образующих соединение	количество хиральных атомов
	С	Н	О		
A	31.09	5.74	16.57	пять	один
B	26.67	5.04	17.77	пять	один
C	9.24	3.10	входит в состав	четыре	нет

Также о соединениях **A-C** известно, что:

- их молекулярная масса составляют менее 250 г/моль;
- они содержат атомы С, Н, N и О в обычных (природных) изотопных соотношениях;
- для числа атомов азота справедливо неравенство: $N_{\text{азот}}(\mathbf{B}) \geq N_{\text{азот}}(\mathbf{A})$.

1. Рассмотрите все возможные варианты числа атомов азота в молекулах аминокислот **A** и **B** на предмет определения их элементного состава.
2. Если Вам не удалось определить, какие элементы образуют **A** и **B**, воспользуйтесь дополнительной подсказкой: число атомов азота в молекулах **A** и **B** идентично.
3. Изобразите все возможные структурные формулы **B** (без стереохимии).
4. Если Вы располагаете достаточным объемом информации, укажите конфигурацию хиральных центров в структурах, приведенных Вами в ответе на вопрос 3.

В ходе опыта через определенное время забирались образцы выдыхаемого воздуха подопытных животных. При анализе полученного материала, помимо других метаболитов, были обнаружены следующие вещества:

обнаруженное соединение	предшественник	плотность по H_2
A1	соединение A	53
B1	соединение B	53.5
C1	соединение C	56

5. Изобразите структурные формулы соединений **A1** и **B1**, если известно, что **A1** имеет только идентичные атомы водорода и не содержит π -связей.

Образование **C1** из **C** в организме крыс происходит в две ферментативные стадии: на первой в результате восстановления образуется интермедиат **X**, который на втором этапе метаболизируется в соединение **C1**.

6. Установите структуры соединений **C**, **C1** и антиканцерогенного метаболита **X**, если известно, что **C** не содержит связей С-О.

Образование **A1** и **B1** из исходных аминокислот также протекает в две стадии, последняя из которых катализируется тем же ферментом, что и задействован в биосинтезе соединения **C1**.

7. Установите окончательные структурные формулы соединений **A** и **B**.

8. Объясните, почему в эксперименте использовались именно такие массы веществ **A**, **B** и **C**, какие заявлены в условии.

Одна из исходных аминокислот, обнаруживаемая в составе белков, не имеет собственной транспортной РНК (тРНК).

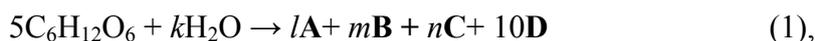
9. Укажите, какая аминокислота – **A** или **B** – обнаруживается в белках, и выберите из предложенных вариантов тот, который объясняет, каким образом это соединение входит в аминокислотную последовательность некоторых протеинов.

№	вариант
1	Соединение A , так как оно образуется в результате одностадийной пострансляционной модификации канонической аминокислоты
2	Соединение A , так как оно структурно схоже с одной из канонических аминокислот, что приводит к ошибочному введению остатка A в ходе трансляции
3	Соединение A , так как оно участвует в синтезе белка на рибосомах без образования аминоктил-тРНК
4	Соединение B , так как оно структурно схоже с одной из канонических аминокислот, что приводит к ошибочному введению остатка B в ходе трансляции
5	Соединение B , так как оно участвует в синтезе белка на рибосомах без образования аминоктил-тРНК

Задача 25. Бактерии: особенности метаболизма рода *Clostridium*

Imagination is more important than knowledge
Albert Einstein

В 1993 году группой исследователей было показано, что один из ацидогенных (кислотопродуцирующих) видов бактерий рода *Clostridium* при определенных условиях культивирования способен сбрасывать глюкозу согласно суммарному уравнению реакции:



где k , l , m и n – натуральные числа.

Известно, что **A** и **B** – предельные карбоновые кислоты неразветвленного строения, а **C** и **D** – газообразные при нормальных условиях вещества, не содержащие связей С-Н. Полученная смесь **C** и **D** имеет плотность по водороду 10.55.

1. Установите структурные формулы соединений **C** и **D**.

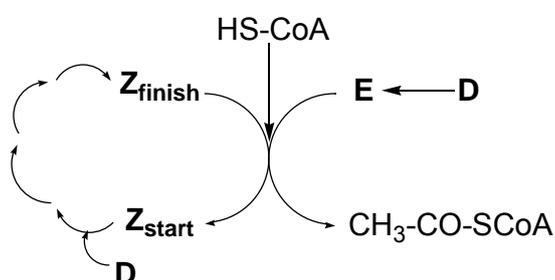
2. Математически покажите, что соединения **A** и **B** могут являться только монокарбоновыми кислотами.
3. Выберите из предложенных ниже соотношений те, которые могут соответствовать отношению коэффициентов карбоновых кислот ($l:m$) в уравнении реакции (1).

вариант	соотношение $l:m$
a.	1:1
b.	1:2
c.	1:3
d.	1:4
e.	1:5
f.	другое

Учтите, что процесс брожения подразумевает, что в ходе него образуются соединения, содержащие меньшее число атомов углерода в сравнении с исходным веществом.

4. На основании совокупности представленной выше информации изобразите структуры всех возможных карбоновых кислот, подходящих под **A** и **B**.

Бактерии рода *Clostridium* наряду с другими микроорганизмами, в частности относящимися к надцарству *Archaea*, способны синтезировать ацетил-КоА нетрадиционным путем – из соединения **D**. Образование ацетил-КоА сопряжено с циклическим метаболизмом производного (Z_{start}) одного из витаминов и протекает согласно следующей схеме (CoA-SH – кофермент А):



Известны мольные доли водорода и азота в соединениях Z_{start} и Z_{finish} (число атомов азота в молекулах Z_{start} и Z_{finish} одинаково):

соединение	χ (H), %	χ (N), %
Z_{start}	43.103	12.069
Z_{finish}	41.818	12.727

5. Определите общее число атомов в молекулах Z_{start} и Z_{finish} , если известно, что оно не превышает ста для каждого из соединений.

Еще в 1952 году было показано, что если бактерии вида *Clostridium thermoaceticum* культивировать в анаэробной среде в присутствии только нерадиоактивных изотопологов вещества **D** – соединений **D1** или **D2**, то могут образовываться изотопологи ацетил-КоА,

имеющие равные массовые доли азота (12.08%), без значимого биосинтеза немеченного ацетил-КоА ($M=809.6$ г/моль).

6. Установите формулы изотопологов **D1**, **D2** и соединения **E**, если для всех реагентов и продуктов в уравнении реакции образования ацетил-КоА коэффициенты равны единице.

При анализе транскрипта одного из видов клостридий была обнаружена небольшая (~100 нуклеотидов) кодирующая последовательность, содержащая исключительно гуанин и цитозин в эквимольном количестве (само расположение нуклеотидов случайное).

7. Каково соотношение различных аминокислотных остатков в составе олигопептида, кодируемого данной последовательностью? Выберите один правильный вариант:

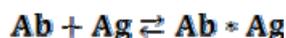
Вариант	Отношение	Вариант	Отношение
1	1:1:2	4	1:1:4:2
2	1:1:3	5	1:2:2:2:1
3	1:1:1:1	6	представленной информации недостаточно, чтобы дать однозначный ответ.

Один из белков, синтезируемых бактериями рода *Clostridium*, состоит из 238 аминокислотных остатков. Известна последовательность аминокислот в позициях с 230-й по 234-ю (от N-конца полипептида): Trp-His-Met-Glu-Tyr. В участке гена, соответствующей этой последовательности, произошла мутация, затрагивающая только один нуклеотид. В результате этого длина транскрибируемого белка составила 234 аминокислотных остатка, а последовательность остатков в позициях с 230-й по 234-ю стала: Trp-Thr-Tyr-Gly-Val.

8. Напишите единственно возможную исходную последовательность матричной РНК, кодирующей указанный фрагмент белка.

Задача 26. Анализ образования комплекса

Антитела (**Ab**) – это белки, способные избирательно обратимо связываться с антигенами (**Ag**, обычно белками или полисахаридами) с образованием так называемого иммунного комплекса (**Ab*Ag**), характеризующегося высоким значением (порядка 10^9), константы комплексообразования (связывания) K_b .



Несмотря на кажущуюся сложность биологических объектов, закономерности их функционирования можно анализировать, считая антитело комплексообразователем, а антиген – лигандом. Более того, специфическое связывание белков с другими лигандами (ингибиторы ферментов, липиды, ...) можно рассматривать аналогично.

1. Выразите K_b как функцию равновесных концентраций $[Ab]$, $[Ag]$, $[Ab*Ag]$ (считайте, что образуется комплекс $Ab*Ag$ состава 1:1).

Параметр \bar{n} характеризует среднее число молекул Ag , связанных с 1 молекулой Ab . В случае одного сайта связывания, $0 \leq \bar{n} \leq 1$.

2. Выразите \bar{n} как функцию K_b и равновесной концентрации свободного лиганда $[Ag]$ для простейшего случая единственного сайта связывания в молекуле Ab . Считайте, что K_b при связывании остается неизменной. Изобразите схематически график в координатах $\bar{n} - [Ag]$ (“кривую титрования” Ab лигандом Ag).

Богатую информацию можно получить, линеаризуя выражение константы связывания в нетривиальных координатах.

3. а) Изобразите данные эксперимента А (таблица ниже) в координатах $[Ab*Ag]/[Ag] - [Ab*Ag]$.

б) Выразите $[Ab*Ag]/[Ag]$ как функцию $[Ab*Ag]$.

в) Одна из точек в эксперименте А была определена некорректно. Обведите на графике эту выпадающую точку.

г) Как можно определить K_b из графических данных?

д) На том же графике изобразите схематически кривую связывания АДФ с другим лигандом с 10-кратным значением K_b (по сравнению с комплексом АДФ* Mg^{2+}).

Набор данных эксперимента А

АДФ дает комплекс с ионами Mg^{2+} состава 1:1 (единственный сайт связывания, один Mg^{2+} на сайт). K_b не зависит от \bar{n} . Общая концентрация АДФ постоянна и равна 80 μM .

Общая концентрация Mg^{2+} , μM	Концентрация связанного Mg^{2+} , μM
20.0	11.6
50.0	26.0
100	42.7
150	52.8
200	59.0
300	61.1
400	69.5

Некоторые антитела способны связывать только одну молекулу антигена, а некоторые – две и более. Максимальное число молекул Ag , способных связаться с одной молекулой Ab называется валентностью антитела.

4. а) Получите выражение для определения валентности Ab из анализа данных в координатах $[Ab*Ag]/[Ag] - [Ab*Ag]$.

б) Изобразите данные эксперимента В в указанных координатах. Определите валентность фермента.

Набор данных эксперимента В

Фермент связывается с ингибитором **I**, связывание в различных сайтах независимо, а K_b одна и та же. Общая концентрация фермента постоянна и равна 11 μM .

Общая концентрация I , μM	Концентрация свободного I , μM
5.2	2.3
10.4	4.95
15.6	7.95
20.8	11.3
31.2	18.9
41.6	27.4
62.4	45.8

Образец **Ab** часто содержит примеси белков, не способных связываться с **Ag**. Потому, известная «общая» концентрация **Ab** включает как активные антитела, так и нереакционноспособные белки.

5. а) Предложите способ определения реальной концентрации **Ab** из анализа данных в координатах $[\text{Ab} \cdot \text{Ag}] / [\text{Ag}] - [\text{Ab} \cdot \text{Ag}]$.
- б) Содержит ли образец АДФ из опыта А какие-либо инертные примеси?
- с) Почему невозможно однозначно определить долю примесей в образце фермента (опыт В)? Какое важное данное отсутствует?

Задача 27. Неорганические полимеры: полифосфаты и полисиликаты

Существует несколько химических элементов, атомы которых способны образовывать простые вещества, состоящие из длинных цепных молекул.

1. Приведите три примера элементов, атомы которых могут образовывать простые вещества с большими линейными (или близкими к линейным) молекулами (длиной более 10 атомов).

Немного известно простых веществ, состоящих из подобных длинных цепных молекул. Однако, атомы многих элементов способны образовывать гетероатомные цепные молекулы. Высокополимерные неорганические фосфаты могут служить примером таких цепей. Эти вещества представляют собой линейные полимерные молекулы, состоящие из остатков ортофосфорной кислоты. Одним из способов образования таких полимеров является реакция поликонденсации.

2. Запишите уравнение реакции конденсации образования дифосфата из ортофосфата в качестве исходного вещества.
3. В общем случае реакция поликонденсации является обратимой. Запишите выражение для константы равновесия реакции конденсации олигофосфатов, учитывая что полифосфаты

различной длины (включая мономер) кинетически неразличимы. Примите, что каждый (поли)фосфат ион, присутствующий в системе, содержит только один протон (т.е. может быть представлен в виде $P_iO_{3i}OH^{(i+1)-}$).

4. В схемах образования полифосфорных кислот приведенных ниже, выберите наиболее и наименее энергетически предпочтительную стадию. Примите во внимание, что связь P–O является макроэргической (например, ΔG° реакции гидролиза аденозинтрифосфата до аденозиндифосфата и неорганического фосфата составляет около -31 кДж/моль).

- i) конденсация H_3PO_4 в 1 М водном растворе при комнатной температуре.
- ii) конденсация H_3PO_4 в концентрированном растворе при комнатной температуре.
- iii) конденсация H_3PO_4 с дихлорофосфорной кислотой HPO_2Cl_2 при умеренной температуре.

Во многих случаях константа реакции конденсации очень мала для того, чтобы обеспечить образование высокомолекулярных продуктов. Некоторые реакции конденсации протекают очень быстро, что приводит к затруднению контроля над ними. Для того, чтобы преодолеть эти препятствия была разработана методика получения конденсированных продуктов в ходе реакции из соответствующих прекурсоров (реагентов).

5. Изобразите структурные формулы изомеров вещества состава $C_2Cl_3H_5Si$, не содержащих связи Si–H. Запишите схему конденсации этих соединений (в присутствии воды), приводящую к длинноцепочечным молекулам. Какие атомы формируют основную цепь получающихся полимеров?

6. Какие из изомеров соединения $C_2Cl_3H_5Si$ из пункта 5) приводят к полимерам, имеющим только линейное строение? Изобразите структуру конечного продукта конденсации с учетом того, что все реакции протекают до конца. Какие функциональные группы могут быть найдены в образующемся продукте в результате неполного протекания реакций гидратации или конденсации?

7. Запишите схему реакции, иллюстрирующую появление боковых цепей при конденсации иного изомера $C_2Cl_3H_5Si$ из пункта 5) (не выбранного в пункте 6).

Экспериментальные задачи

Задача 28. Определение меди и цинка комплексонометрическим титрованием

Сплавы можно обнаружить во многих вещах, с которыми мы сталкиваемся в повседневной жизни. Благодаря своим особым характеристикам (например, электропроводности, механической и коррозионной устойчивости), сплавы успешно применяются в различных областях, таких как авиастроение, строительство, электроника и ювелирное дело. По этой причине разработка методов анализа сплавов является чрезвычайно важной.

Латунь – это сплав меди с цинком, знакомый многим школьникам. В настоящем эксперименте будет выполнен анализ образца латуни методом комплексонометрического титрования с $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$. Поскольку константы устойчивости комплексов меди и цинка с EDTA близки, используется маскирование ионов Cu^{2+} другим комплексообразователем (тиосульфат-ионом). В первом титровании медь и цинк титруют $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ вместе. Во втором титровании в раствор добавляют тиосульфат натрия, который связывает ионы Cu^{2+} и, таким образом, позволяет титровать $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ только ионы цинка.

Реактивы:

- Образец латуни, ~250 мг на участника, *или*
- Раствор, содержащий примерно $1.5 \text{ г л}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ и $1 \text{ г л}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, который моделирует раствор, получаемый при растворении образца латуни
- Концентрированная азотная кислота, $w(\text{HNO}_3) \sim 70\%$
- Стандартизированный раствор $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ с концентрацией $0.0500 \text{ моль л}^{-1}$
- Раствор ацетатного буфера с pH 5.5–6.0 и концентрацией ацетата 0.1 моль л^{-1}
- Раствор тиосульфата натрия с $w(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \sim 10\%$
- Металлохромный индикатор 4-(2-пиридилазо)резорцин (PAR)¹, водный раствор с $w(\text{PAR}) = 0.1\%$

Вещество	Состояние	R-Ratings	S-Provisions
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Водный раствор	36 38	26
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Водный раствор		24 25
HNO_3	Водный раствор	8 35	23 26 36 45
$\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$	Водный раствор	36 37 38	26 37 39
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Водный раствор		24 25

Посуда и оборудование:

- Аналитические весы ($\pm 0.0001 \text{ г}$)
- Пробирка или стаканчик объемом 10 мл
- Плитка
- Мерная колба объемом 100 мл
- Бюретка на 25 или 50 мл
- Пипетки Мора объемом 2, 5 и 10 мл
- Плоскодонная колба объемом 100 мл – 3 шт.
- Градуированные цилиндры объемом 10 и 25 мл

¹ вместо PAR может использоваться 0.1% раствор индикатора ксиленолового оранжевого

А. Растворение латуни

- а) Определите точную массу образца латуни (~250 мг) и поместите его в стаканчик.
Примечание. Если у вас нет образца латуни известного состава, используйте раствор, который моделирует раствор, получаемый при растворении образца латуни.
- б) Осторожно добавьте 5 мл концентрированной азотной кислоты (эксперимент необходимо проводить по тягой, поскольку в процессе выделяется газообразный NO_2).
- в) Подогрейте стаканчик на плитке, чтобы ускорить растворение.
- г) После полного растворения образца выпарите раствор почти досуха для удаления большей части кислоты (избегайте нагрева твердых солей, поскольку в этом случае может происходить гидролиз. Если же гидролиз все же имел место, добавьте минимальное количество HCl для растворения осадка. Охладите стаканчик до комнатной температуры.
- е) Растворите содержимое стаканчика в дистиллированной воде, перенесите полученный раствор в мерную колбу объемом 100.00 мл и доведите объем раствора до метки.

В. Определение общего количества Cu^{2+} и Zn^{2+}

- ф) Перенесите 10.00 мл исследуемого раствора в плоскодонную колбу объемом 100 мл, добавьте 20 мл воды, 5 мл раствора ацетатного буфера и 3 капли раствора PAR. Смесь тщательно перемешайте.
- г) Титруйте содержимое колбы раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ концентрации $0.0500 \text{ моль л}^{-1}$ до тех пор, пока цвет индикатора PAR не изменится с сине-фиолетового на синий или желто-зеленый (при использовании индикатора ксиленолового оранжевого цвет изменяется с красного на зеленый). Повторите титрование необходимое число раз.

С. Определение Zn^{2+}

- h) Перенесите 10.00 мл исследуемого раствора в колбу Эрленмейера объемом 100 мл, добавьте 10 мл воды, 5 мл раствора ацетатного буфера, 2 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 3 капли раствора PAR. Смесь тщательно перемешайте.
- и) Титруйте содержимое колбы раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ концентрации $0.0500 \text{ моль л}^{-1}$ до тех пор, пока не произойдет изменения цвета с красного на желтый (в случае ксиленолового оранжевого изменение цветов будет таким же).

Д. Вычисление концентрации Cu^{2+}

- ж) Объем раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$, необходимого для титрования Cu^{2+} вычисляют как разность объемов, полученных в титровании в пунктах В и С.

Вопросы и анализ данных

1. Напишите уравнения химических реакций, которые протекают, когда:
 - Латунь растворяют в азотной кислоте;
 - Ионы меди и цинка титруют $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$;
2. Объясните, почему $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ маскирует ионы Cu^{2+} и приведите уравнение соответствующей химической реакции.
3. Почему pH титруемого раствора необходимо поддерживать равным 5–6?
4. Вычислите мольную долю $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$ при pH 6. EDTA – это слабая кислота со следующими константами кислотности: $K_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$, $K_3 = 6.9 \cdot 10^{-7}$, $K_4 = 5.5 \cdot 10^{-11}$.
5. Выведите формулы для расчета концентраций Cu^{2+} и Zn^{2+} в исследуемом растворе. Вычислите массовое соотношение Cu и Zn в сплаве.

Задача 29. Кондуктометрическое определение нитрата аммония и азотной кислоты

Кондуктометрическое титрование – разновидность титрования, в котором отслеживают изменение удельной электрической проводимости раствора при титранта. Точку эквивалентности в таком титровании определяют по изменению зависимости удельной электрической проводимости от концентрации ионов в растворе. Заметные изменения электрической проводимости главным образом обусловлены изменениями концентраций двух ионов с наибольшей подвижностью – ионов H^+ и OH^- . Данный метод может быть использован для титрования окрашенных растворов или суспензий, что невозможно при титровании с индикаторами. Измерение удельной электрической проводимости используется для определения точки эквивалентности.

Промышленное производство нитрата аммония включает реакцию нейтрализации аммиака азотной кислотой. Для установления остаточной концентрации азотной кислоты в растворе после реакции с аммиаком можно использовать кондуктометрическое титрование.

В настоящей работе Вы выполните кондуктометрическое титрование смеси азотной кислоты и нитрата аммония.

Реактивы:

Вещество	Состояние	R-Ratings	S-Provisions
HNO_3	Водный раствор, ~ 1 моль·л ⁻¹	24 25 34	23 26 36 37 39 45
$\text{NH}_3(\text{aq})$	Водный раствор, ~ 1 моль·л ⁻¹	10 23 34 37 41 50	23 24 25 26 36 37 39 45
$\text{NaOH}(\text{aq})$	Водный раствор, ~ 1 моль·л ⁻¹	35	26 37 39 45
NaCl	твердый, 0.6 г	-	24/25

Посуда и оборудование:

- Кондуктометр
- Аналитические весы (± 0.0001 г)
- Бюретка
- Пипетки Мора объемом 10, 15 и 25 мл
- Груша
- Магнитная мешалка
- Якорь для магнитной мешалки
- Мерные колбы объемом 100 мл – 5 шт.
- Стекланный стакан объемом 100 мл

Методика:

а) Поместите указанные в таблице объемы растворов аммиака и азотной кислоты в три мерных колбы объемом 100 мл. Доведите объем раствора в колбах до метки деионизированной водой и тщательно перемешайте содержимое.

Раствор	Объем раствора HNO_3 концентрации 1 моль·л ⁻¹ , мл	Объем раствора NH_3 концентрации 1 моль·л ⁻¹ , мл
A	10	15
B	10	10
C	20	10

б) С использованием пипетки Мора объемом 25 мл поместите 25.0 мл раствора А в стекланный стакан.

- с) Оттитруйте исследуемый раствор раствором NaOH известной концентрации (~1 М, определена точно) добавляя титрант порциями по 0.2 мл. После добавления каждой порции титранта перемешивайте раствор. Записывайте величину удельной электрической проводимости раствора только после того, как установится постоянное значение.
- д) Продолжайте титрование до тех пор, пока удельная электропроводность не начнет возрастать (добавьте несколько порций титранта, чтобы была возможность построить прямую на восходящем участке).
- е) Повторите шаги (b – d) для растворов **В** и **С**.
- ф) Перенесите по 20 мл раствора HNO_3 и 10 мл раствора NH_3 в мерные колбы **Д** и **Е**. Доведите объем растворов в колбах до метки и тщательно перемешайте. Объем раствора в колбе **Д** доводите до метки дистиллированной (а не деионизированной) водой, а в колбе **Е** – деионизированной водой, содержащей 0.6 г NaCl.
- г) Повторите шаги (b – d) для растворов **Д** и **Е**.

Вопросы и анализ данных

1. Приведите уравнения химических реакций, протекающих при добавлении титранта.
2. Изобразите кривую титрования в координатах “удельная электрическая проводимость – объем титранта” для всех исследованных растворов (**А** – **Е**). Сколько изломов следует ожидать на кривых титрования? Объясните полученные зависимости. В каких опытах и по какой причине кривые совпадают?
3. Проведите прямые линии на соответствующих участках кривых титрования. Найдите точки пересечения данных прямых.
4. Вычислите концентрацию азотной кислоты и соли аммония с использованием результатов из п. 3. Сравните свои результаты с ожидаемыми величинами.
5. С использованием полученных результатов, предскажите форму кривой титрования смеси гидроксида натрия и аммиака соляной кислотой.

Задача 30. Анализ ретардантов потенциометрическим титрованием

Целью настоящего эксперимента является определение состава смеси, моделирующей огнеупорный материал, содержащий $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4Cl . В начале образец будет растворен в HCl и оттитрован NaOH для того, чтобы определить количество фосфорной кислоты. Наилучшая точность в этом случае достигается при использовании потенциометрического титрования (значения pH определяют с помощью pH-метра). В общем случае на кривой титрования смеси соляной и фосфорной кислот щелочью наблюдаются две точки эквивалентности (точки перегиба на кривой титрования). Первая точка эквивалентности показывает общее количество соляной и фосфорной кислот, а вторая точка эквивалентности соответствует нейтрализации фосфорной кислоты по второй ступени. В данном эксперименте вторая точка эквивалентности наблюдаться не будет вследствие образования аммиачного буфера.

Для определения концентрации соли аммония будет использован формальдегидный метод. При реакции формальдегида с ионом аммония образуется катион гексаметилентетрааммония $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$, который обладает большей кислотностью, чем катион NH_4^+ . Для определения общего количества $(\text{CH}_2)_6(\text{NH}^+)_4$ необходимо выполнить еще одно потенциометрическое титрование, которое позволит вычислить общее количество гидрофосфата аммония и хлорида аммония в образце.

Константы диссоциации фосфорной кислоты: $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$, $K_{a3} = 5.0 \times 10^{-13}$.

Реактивы

- Смесь $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и NH_4Cl с массовым соотношением около 1:1
- Гидроксид натрия, 0.1 М NaOH (aq)
- Соляная кислота, 0.1 М HCl (aq)
- Формальдегид, 20 % CH_2O (aq)

Вещество	Состояние	R-Ratings	S-Provisions
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Твердое	36/37/38	26
NH_4Cl	Твердое	22 36	22
HCl	Жидкость	23 25 34 38	26 36 37 39 45
NaOH	Жидкость	35	26 37 39 45
CH_2O	Жидкость	23/24/25 34 40 43	1/2 26 36/37/39 45 51

Посуда и оборудование

- Аналитические весы (± 0.0001 г)
- Пипетка Мора объемом 10 мл
- Резиновая груша
- Бюретка объемом 25 мл
- Стакан объемом 100 мл
- Мерная колба объемом 100 мл
- Магнитная мешалка
- Якорь для магнитной мешалки
- pH-метр

А. Определение количества фосфата в виде фосфорной кислоты

- Взвесьте примерно 0.6 г исследуемой смеси и поместите навесу в мерную колбу объемом 100 мл. Растворите смесь в воде и доведите объем раствора до метки.
- С помощью пипетки Мора объемом 10 мл перенесите 10 мл приготовленного раствора в стакан объемом 100 мл. С помощью пипетки Мора объемом 10 мл добавьте 10 мл 0.1 М соляной кислоты (точная концентрация известна) и разбавьте раствор 20 мл дистиллированной воды. Поставьте стакан на магнитную мешалку и поместите в раствор якорь для магнитной мешалки.
- Выполняйте титрование образца 0.1 М раствором гидроксида натрия, добавляя его порциями по 0.5 мл до тех пор, пока pH не начнет возрастать. Продолжайте добавлять титрант порциями. Когда изменение pH при добавлении каждой порции значительно уменьшится, продолжайте титрование, увеличив объем порции. Записывайте объем добавленного раствора гидроксида натрия и pH в каждой точке.
- Повторите титрование необходимое число раз.

В. Определение общего количества солей аммония

- Приготовьте 20 %-й водный раствор формальдегида, не содержащий примеси муравьиной кислоты. При необходимости нейтрализуйте раствор гидроксидом натрия. Для определения необходимого для нейтрализации количества NaOH используйте титрование в присутствии фенолфталеина.

- f) С помощью пипетки Мора объемом 10 мл перенесите 10 мл исследуемого раствора в стакан объемом 100 мл. Добавьте 5 мл раствора формальдегида и подождите 2 мин.
- g) Поставьте стакан на магнитную мешалку и поместите в раствор якорь для магнитной мешалки. Оттитруйте образец 0.1 М раствором гидроксида натрия при постоянном перемешивании, как описано в части А.
- h) Повторите титрование необходимое число раз.

Вопросы и анализ данных

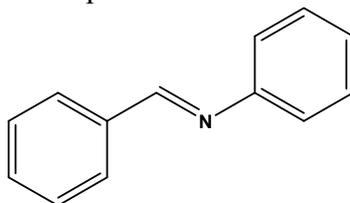
- Сколько точек эквивалентности будет наблюдаться при титровании смеси H_3PO_4 и HCl ?
- Можно ли использовать индикатор для определения концентраций соляной и фосфорной кислот в их смеси?
- Приведите уравнения реакций всех протекающих реакций.
- Постройте графики зависимостей pH , $\Delta\text{pH}/\Delta V$ и $\Delta^2\text{pH}/\Delta V^2$ от добавленного объема титранта и определите из них точки эквивалентности. Почему на кривой титрования соляной и фосфорной кислот в присутствии ионов аммония наблюдается только одна точка эквивалентности?
- Вычислите массовую долю (а) гидрофосфата аммония и (б) хлорида аммония в исследованном образце.

Задача 31. Образование двойной связи углерод-азот

Имины (азотистые аналоги карбонильных соединений) образуются при реакции первичных аминов с альдегидами или кетонами в подходящих условиях. С точки зрения механизма аминогруппа атакует карбонильную с образованием интермедиата. Его последующая дегидратация приводит к имину.

Образование ими́на подобно биологическим процессам – его скорость максимальна в нейтральной среде. Многие природные процессы идут с образованием иминов. Тремя яркими примерами являются: синтез аминокислот из кетокислот, трансминирование α -аминокислот и механизм зрения. Два первых процесса включают образование ими́на из аминокислоты и витамина B_6 (в форме пиридоксала). Превращение энергии света в электрические импульсы в нашей зрительной системе сопряжено с *цис-транс*-фотоизомеризацией полиена ретиналя (является альдегидом), который ковалентно связан с белком (амин) ими́нной связью. Имины также играют важную роль в органическом синтезе как промежуточные вещества в так называемом процессе “восстановительного аминирования” – реакции, позволяющей напрямую превращать карбонильные соединения в амины.

В данной задаче Вам предстоит синтезировать анилиновое производное бензальдегида (I).



Реактивы

Вещество	Состояние	Р-коды	S-коды
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$, Анилин	ж	23/24/25 40 41 43 48/23/24/25 50 68	26 27 36/37/39 45 46 61
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$, Бензальдегид	ж	22	2 24

C ₂ H ₆ O, Этанол, 96% водный раствор	ж	11	2 7 16
----------------------------------------------------------------	---	----	--------

Оборудование

- Магнитная мешалка с подогревом и якорем
- стакан, 25 мл
- Круглодонная двугорлая колба, 50 мл
- Обратный холодильник
- Штатив с лапками и зажимами
- Капельная воронка
- Делительная воронка
- Колба Бунзена
- Фильтр Шотта
- Водоструйный насос
- Весы аналитические (± 0.001 г)
- Капилляр (2-3 шт.)
- Трубка для набивки капилляров
- Прибор для измерения температуры плавления
- Стеклянная палочка
- Ледяная баня

Методика

N-[(*E*)-Фенилметиле]анилин

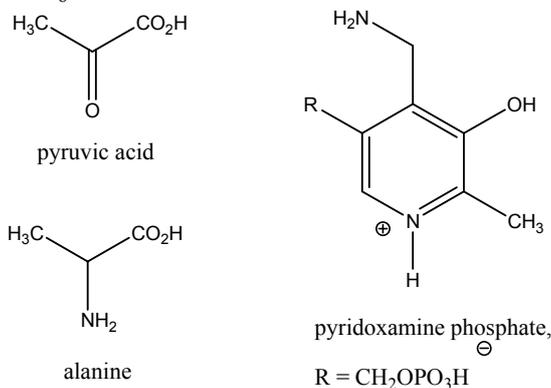
Двугорлую колбу закрепите на магнитной мешалке, вставьте обратный холодильник и поместите в нее 0,42 г свежеперегнанного бензальдегида. В капельную воронку налейте 0,37 г свежеперегнанного анилина и вставьте воронку во второе горло колбы. Медленно при интенсивном перемешивании прикапайте анилин. Почти сразу начинается выпадение желтого осадка, реакционная смесь разогревается. После окончания прикапывания перемешивайте 15 минут. В стакан налейте 3 мл 96% этилового спирта. Реакционную смесь из двугорлой колбы перенесите в стакан с этиловым спиртом, колбу сполосните еще 1 мл спирта и добавьте в стакан. Поставьте стакан в емкость со льдом на 10 минут. Размешайте осадок шпателем и перенесите его на фильтр Шотта. Включите водоструйный насос, присоедините шланг к отводу колбы для фильтрования и отфильтруйте осадок. После того, как маточный раствор перестанет капать в колбу, отсоедините вакуумный шланг и снимите фильтр. Сполосните маточником реакционную колбу, соберите прибор, перенесите остатки осадка на фильтр и подсоедините вакуумный шланг. Хорошо отожмите осадок от маточника палочкой. После прекращения стекания маточного раствора, отсоедините вакуумный шланг. Оставьте несколько кристалликов полученного вещества для определения температуры плавления.

Определение температуры плавления

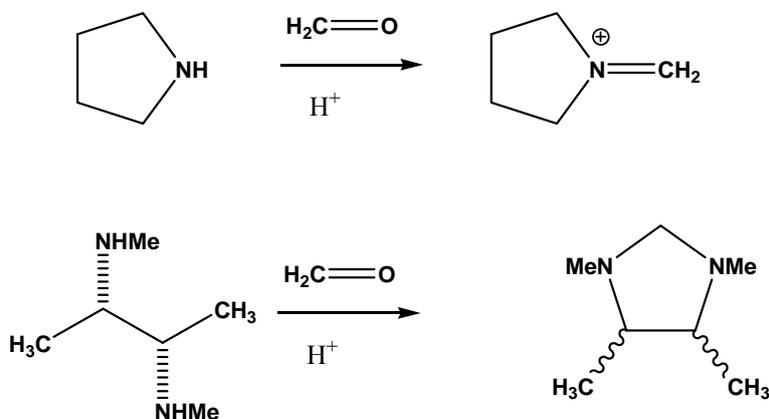
Температуру плавления необходимо определять в заполненном веществом капилляре. Для того чтобы заполнить капилляр полученным Вами веществом, возьмите запаянный с одного конца стеклянный капилляр, его открытый конец погрузите в вещество, и набранное в верхний конец вещество стряхните на дно капилляра, бросая его несколько раз через стеклянную трубку, установленную на жесткую поверхность. Поместите набитый капилляр в аппарат для определения температуры плавления и получите значение.

Вопросы

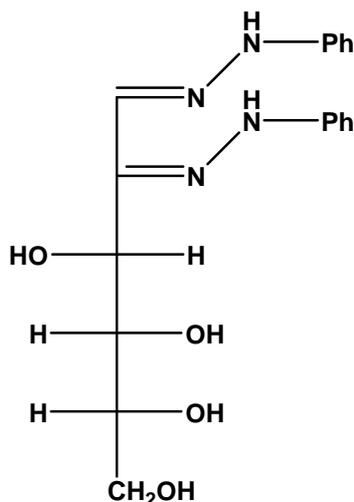
1. Приведите механизм реакции образования имина. Как следует назвать ее интермедиат? Какая из стадий будет лимитирующей при низких, а какая при высоких рН?
2. В чем сходства и различия в механизмах образования имина и ацеталя?
3. Приведите механизм превращения пировиноградной кислоты в аланин, катализируемого витамином В₆.



4. Приведите механизм восстановительного аминирования циклогексанона диметиламином в присутствии цианоборогидрида натрия, приводящего к N,N-диметилциклогексиламину.
5. Предложите механизм для двух нижеприведенных реакций. Изобразите продукт второй реакции с верной стереохимией.

**Задача 32. Озозон глюкозы**

Углеводы занимают центральное место в биомолекулярной химии. В то же время анализ углеводов и их производных зачастую затруднен из-за образования ими сиропов без определенной точки плавления. Сложная стереохимия углеводов также не упрощает их исследование. В 1880-х немецкий химик Эмиль Фишер обнаружил, что нагревание некоторых моносахаридов с избытком фенилгидразина приводит к образованию кристаллических продуктов, которые он назвал “озонами”. Различные фенилозаны существуют в виде различных кристаллов и образуются из исходных сахаров с разными скоростями. Кристалличность облегчает их идентификацию, тогда как потеря хиральности у атома углерода в положении 2 имеет огромное значение для установления стереохимии моносахаридов. В данной задаче Вам предстоит получить продукт реакции фенилгидразина с D-глюкозой (I).



Реактивы

Вещество	Состояние	R-коды	S-коды
$C_6H_{12}O_6$, D-Глюкоза	тв	-	-
$C_6H_8N_2$, Фенилгидразин	ж	23/24/25 43 45 48/23/24/25 68	45 53
$C_2H_4O_2$, Уксусная кислота, 50% раствор	р-р	10 35	23 26 45
C_2H_6O , Этанол, 96% раствор	р-р	11	2 7 16

Оборудование

- Магнитная мешалка с подогревом и якорем
- Водяная баня
- Круглодонная колба, 50 мл
- Обратный холодильник
- Штатив с лапками и зажимами
- Колба Бунзена
- Фильтр Шотта
- Водоструйный насос
- Весы аналитические (± 0.001 г)
- Пипетконабиратель
- Капилляр (2-3 шт.)
- Трубка для набивки капилляров
- Прибор для измерения температуры плавления
- Стеклянная палочка

Методика

Оозон D-глюкозы

Закрепите круглодонную колбу в лапке штатива и внесите в нее 200 мг глюкозы, 4 мл воды, 400 мг свежеперегнанного основания фенилгидразина (**осторожно, яд!**), 0.4 мл 50%-ной уксусной кислоты. Присоедините к колбе обратный холодильник и нагревайте реакционную смесь на кипящей водяной бане (следите за уровнем воды в бане) при перемешивании с помощью магнита. Через 5 мин начинает выпадать желтый осадок оозона. Реакционную смесь продолжайте нагревать в течение 1 ч, после чего снимите круглодонную колбу с

водяной бани, отсоедините обратный холодильник и медленно охладите реакционную смесь до комнатной температуры.

Размешайте осадок в колбе шпателем и перенесите его на фильтр Шотта. Включите водоструйный насос, присоедините шланг к отводу колбы для фильтрования и отфильтруйте осадок. После того, как маточный раствор перестанет капать в колбу, отсоедините вакуумный шланг и снимите фильтр. Сполосните маточником реакционную колбу, перенесите остатки осадка на фильтр и подсоедините вакуумный шланг. После прекращения стекания маточного раствора, отсоедините вакуумный шланг. Добавьте 3 мл этилового спирта к осадку, находящемуся на фильтре, перемешайте палочкой, присоедините вакуумный шланг, хорошо отожмите осадок от маточника палочкой. Процедуру промывания осадка спиртом повторите еще раз. Для сушки вещества оставьте его на фильтре в течение 10 минут под вакуумом. Взвесьте продукт и рассчитайте его выход.

Оставьте несколько кристалликов полученного вещества для определения температуры плавления.

Определение температуры плавления

Определите температуру плавления как описано в Задаче 31.

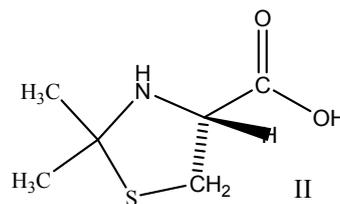
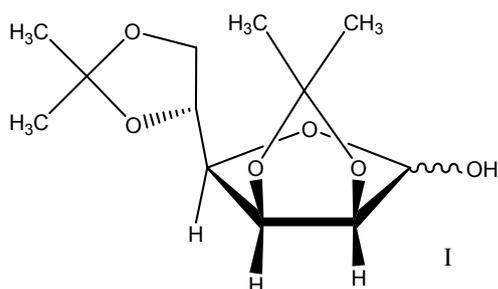
Вопросы

1. Уравняйте реакцию между *D*-глюкозой и фенилгидразином. Каковы другие ее продукты?
2. Какой из реагентов взят в недостатке?
3. Что за вещество образуется при реакции глюкозы с равным количеством фенилгидразина в мягких условиях?
4. Приведите структуры озазонов *D*-глюкозы, *D*-маннозы и *D*-фруктозы. Что можно сказать о стереохимии исходных сахаров?
5. Одинаковые ли озазоны образуются из сахаров в каждой из нижеприведенных пар?
 - a) *D*-глюкоза и *L*-глюкоза
 - b) *D*-аллоза и *D*-талоза
 - c) *D*-галактоза и *D*-талоза
 - d) *D*-рибоза и *D*-аллоза

Задача 33. Ацетон как защитный реагент

Защитные группы играют важную роль в современном органическом синтезе, позволяя оберегать реакционноспособные X-H группы ($X = O, N, S$) от взаимодействия с преимущественно нуклеофилами и окислителями. В свою очередь, защитные группы впоследствии легко удаляются под действием специфических агентов в мягких условиях. Ацетон, известный как растворитель, также широко используется в синтезе как защитная группа. Он реагирует с широким спектром веществ, содержащих гидроксильные, amino и тиольные группы, давая в зависимости от числа и расположения нуклеофильных групп X-H полукетали или кетали (или же их N- и S-аналоги). В форме кеталей (гетерокеталей) ацетоновый фрагмент входит в состав пятичленных насыщенных 1,3-дигетероциклов в защищаемой молекуле.

В данной задаче Вам предстоит синтезировать ацетоновые производные углевода *D*-маннозы (I) и α -аминокислоты *L*-цистеина (II).

**Реактивы**

Вещество	Состояние	R-коды	S-коды
$C_6H_{12}O_6$, D-Манноза	тв	-	28
I_2	тв	20/21 50	23 25 61
$CH_3C(O)CH_3$	ж	11 36 66 67	2 9 16 26
$Na_2S_2O_3$	р-р	-	24/25
$CHCl_3$	ж	22 38 40 48/20/22	2 36/37
Na_2SO_4	тв	-	-
$C_3H_8NO_2S$, L-цистеина гидрохлорид	тв	22 36/37/38	25 26 36/37/39
$C_9H_6O_4$, Нингидрин	р-р	22 36/37/38	26 28A 37/39
C_4H_9OH , n-бутанол	ж	10 22 37/38 41 67	2 7/9 13 26 37/39 46
CH_3COONa	р-р	-	-

Раствор для нингидринной пробы (0.3 % нингидрин в n-бутаноле, содержащем 3% ацетата натрия)

Оборудование

- Магнитная мешалка с подогревом и якорем
- стакан, 50/100 мл (2 шт.)
- Круглодонная колба, 50 мл
- Обратный холодильник
- Штатив с лапками и зажимами
- Термометр
- Капельная воронка
- Делительная воронка
- Колба Бунзена
- Фильтр Шотта (2 шт.)
- Роторный испаритель
- Водоструйный насос
- Весы аналитические (± 0.001 г)
- Пипетконабиратель
- Капилляр (2-3 шт.)
- Трубка для набивки капилляров
- Прибор для измерения температуры плавления
- Фильтровальная бумага
- Стеклопалочка
- Ледяная баня

Методика

А. Защита D-маннозы ацетоном

Поставьте стакан на магнитную мешалку и зафиксируйте его с помощью металлического кольца, закрепленного на штативе. Внесите в стакан 200 мг маннозы, 60 мг кристаллического иода и 12 мл безводного ацетона. Поместите в стакан термометр, закрепленный в лапке штатива, так, чтобы он был погружен в реакционную смесь. Нагрейте смесь до 35°C и перемешивайте около 30 минут. После полного растворения маннозы выключите нагревание и охладите смесь до комнатной температуры. Над стаканом закрепите в металлическом кольце капельную воронку (проследите, чтобы кран воронки был закрыт – положение параллельно поверхности стола). Поместите в капельную воронку разбавленный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. К светло-коричневой реакционной смеси добавляйте по каплям при перемешивании $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания. Добавьте 10 мл воды. Перенесите раствор в делительную воронку (проследите, чтобы кран был закрыт), закрепленную в металлическом кольце. Добавьте 10 мл хлороформа в делительную воронку, заткните горлышко пробкой. Возьмите воронку в руки, расположите её носиком вверх и направьте его от себя. Встряхните воронку и приоткройте кран, чтобы выпустить воздух, закройте кран. Повторите процедуру 3 раза. Поместите воронку обратно в кольцо и подождите, пока водный и органический слой отделятся друг от друга. Спустите органический слой в стакан, водный слой оставьте в воронке. Снова добавьте 10 мл хлороформа и повторите процедуру экстракции. Объединенные органические вытяжки поместите в стакан и добавьте прокаленный Na_2SO_4 . Поставьте стакан на магнитную мешалку, закрепите, поместите внутрь якорь и перемешивайте раствор в течение 15 минут. Отфильтруйте осушитель через фильтр Шотта, фильтрат упарьте на роторном испарителе². Определите массу полученного белого осадка и рассчитайте выход. Возьмите несколько кристалликов полученного вещества для определения температуры плавления.

В. Модификация L-цистеина ацетоном

Закрепите круглодонную колбу в лапке штатива и внесите в нее 100 мг гидрохлорида L-цистеина в 2 мл безводного ацетона. Присоедините к колбе обратный холодильник и нагревайте суспензию до кипения. Цистеин быстро растворится и после растворения начнется выпадение твердого вещества. Поддерживайте кипение реакционной смеси в течение 30 минут, после чего отсоедините обратный холодильник и охладите реакционную смесь в бане со льдом. Размешайте осадок в колбе шпателем и перенесите его на фильтр Шотта. Включите водоструйный насос, присоедините шланг к отводу колбы для фильтрования и отфильтруйте осадок. После того, как маточный раствор перестанет капать в колбу, отсоедините вакуумный шланг и снимите фильтр. Сполосните маточником реакционную колбу, вставьте фильтр обратно, перенесите остатки осадка на фильтр и подсоедините вакуумный шланг. После прекращения стекания маточного раствора, отсоедините вакуумный шланг. Добавьте 1 мл безводного ацетона к осадку, находящемуся на фильтре, перемешайте палочкой, присоедините вакуумный шланг, хорошо отожмите осадок от маточника палочкой. Для сушки вещества оставьте его на фильтре на 10 минут под вакуумом.

Оставьте несколько кристалликов полученного вещества для определения температуры плавления.

Тестовая реакция

Для проверки завершенности реакции цистеина с ацетоном проведите следующую пробу.

²Операция может быть выполнена лаборантом. Участникам не обязательно уметь пользоваться роторным испарителем.

Нингидринная проба. Несколько мг полученного продукта растворяют в смеси ацетон/вода, сразу же капают полученный раствор на фильтровальную бумагу и на то же пятно капают нингидринный реагент. Фильтровальную бумагу слегка нагревают. Проведите аналогичный тест с исходным цистеином и сравните результаты.

Определение температуры плавления

Определите температуру плавления как описано в Задаче 31.

Вопросы

1. Приведите механизм образования 1,3-диоксолановой системы из ацетона и 1,2-диола. Какой катализ – кислотой или основанием – следует использовать и почему?
2. Изобразите формулы продуктов реакции ацетона с *транс*- и *цис*-циклогександиолом-1,2. Какой из продуктов термодинамически более выгоден?
3. Базируясь на ответе на вопрос 2, приведите продукт реакции ацетона с *D*-маннозой с указанием стереохимии. Обратите внимание на взаиморасположение вицинальных гидроксильных групп в углеводе. Почему исходная пиранозная форма (шестичленный цикл) превращается в фуранозную (пятичленный)? Как реализуется такое превращение у углеводов?
4. Какие реагенты и условия следует использовать для удаления защитных групп с диацетонида маннозы?
5. Приведите механизм образования продукта в реакции цистеина с ацетоном. Объясните роль соляной кислоты.
6. Приведите механизм реакции и укажите продукты для взаимодействия цистеина с нингидрином. Какое вещество обуславливает окраску реакционной смеси.

Задача 34. Определение молекулярно-массовых характеристик методом вискозиметрии

Вязкостью называют сопротивление жидкости течению. Количественно вязкость характеризуют коэффициентами динамической или кинетической вязкости. Чем больше коэффициент вязкости, тем больше жидкость сопротивляется течению. В связи с этим коэффициент вязкости можно определить по скорости вытекания жидкости из тонкого капилляра.

Вязкость растворов низкомолекулярных веществ практически не зависит от их концентрации. Напротив, вязкость растворов полимеров зависит от неё. Соответственно, по времени истечения раствора полимера из капилляра можно определить его концентрацию.

Для разбавленных растворов полимера приведенная вязкость η_{red} и концентрация полимера c (в г/мл) связаны соотношением:

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{t_0 c}$$

где t и t_0 времена истечения раствора и чистого растворителя соответственно.

Если экстраполировать линейную зависимость приведённой вязкости к нулевой концентрации полимера, то можно определить так называемую «характеристическую вязкость» $[\eta]$:

$$\eta_{red}(c) = [\eta] + kc.$$

Характеристическая вязкость определяется как природой полимера, так и природой растворителя. В целом, она связана с молекулярной массой полимера M следующим соотношением (уравнение Марка-Куна-Хаувинка):

$$[\eta] = KM^a$$

Показатель степени a в этом уравнении увеличивается с увеличением степени набухания макромолекулярного клубка в растворе. Степень же набухания, в свою очередь, зависит от сродства растворителя к полимеру. Чем больше это сродство, тем более набухшей в растворе является макромолекула.

Обычно образец полимера является полидисперсным, то есть содержит в своём составе макромолекулы с различной молекулярной массой. В связи с этим полимер нельзя охарактеризовать каким-либо одним значением молекулярной массы, а используют средние значения (в зависимости от способа усреднения). Экспериментально находя значение характеристической вязкости и решая уравнение Марка-Куна-Хаувинка (при известных литературных значениях K и a), определяют средневязкостную молекулярную массу M_v .

Степень полидисперсности полимера можно оценить по отношению средневязкостных молекулярных масс, полученных в растворителях с различными значениями a .

В данной задаче Вам предлагается оценить степень полидисперсности образца полистирола при помощи капиллярной вискозиметрии с использованием двух растворителей, толуола ($K = 0.017$ мл/г, $a = 0.69$) и метилэтилкетона ($K = 0.039$ мл/г, $a = 0.57$). Константы приведены для 25 °С.

Реактивы

Вещество	Состояние	Р-коды	S-коды
$(C_8H_8)_n$, полистирол со среднечисловой молекулярной массой около 100000	р-р, 10 г/л	-	-
C_7H_8 , толуол	ж	11 38 48/20 63 65 67	2 29 36/37 46 62
C_4H_8O , метилэтилкетон	ж	11 36 66 67	2 9 16

Оборудование

- Капиллярный вискозиметр (желательно Уббелоде)
- Мерный цилиндр, 10 мл
- 10 стеклянных баночек, 20 мл
- Мерная пипетка, 5 мл
- секундомер

Методика

- а) Приготовьте растворы полистирола в толуоле и метилэтилкетоне (диапазон концентраций 1 – 10 г/л).
- б) Измерьте время истечения растворителя (толуол) в вискозиметре Уббелоде (каждое

значение получить по 3 измерениям).

с) Измерьте время истечения растворов полимера в толуоле в вискозиметре Уббелодде (каждое значение получить по 3 измерениям).

d) Заполните таблицу ниже.

e) Повторить шаги b) – d) для растворов в метилэтилкетоне.

Концентрация полимера c , г/л	Время истечения t , с	$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\frac{\eta_{sp}}{c}$, л/г
10				

Вопросы и обработка результатов

- Для каждого исследованного раствора рассчитайте относительную, удельную и приведенную вязкость.
- Изобразите графики зависимости приведенной вязкости от концентрации полистирола для каждого растворителя.
- На графиках из пункта 2 проведите прямые линии.
- Из пересечения с осью ординат определите характеристическую вязкость растворов полистирола в обоих растворителях.
- Используя уравнение Марка-Куна-Хаувинка, определите средневязкостную молекулярную массу M_v образца полистирола.
- Оцените индекс полидисперсности.

Задача 35. Кооперативные взаимодействия в растворах полимеров

Взаимодействие между макромолекулами в растворе лежит в основе многих процессов, происходящих в живых организмах, например, при организации ДНК в форме двойной спирали. Образование подобного рода надмолекулярных комплексов объясняется существенным выигрышем в энтропии. Экспериментально это явление можно наблюдать с помощью простейшей модели на примере взаимодействия полиметакриловой кислоты и полиэтиленгликоля.

Реактивы

Вещество	Состояние	R-коды	S-коды
$(C_4H_6O_2)_n$, полиметакриловая кислота (РМАА) с молекулярной массой около 30000	водный раствор, 2 г/л	-	-
$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$, полиэтиленгликоль	водный раствор, 1 г/л	-	-

(PEG) с молекулярной массой 1000, 2000, 3000, 6000			
деионизованная вода	ж	-	-

Оборудование

- Капиллярный вискозиметр (желательно Уббелоде)
- Мерный цилиндр, 10 мл
- 10 стеклянных баночек, 20 мл
- Мерная пипетка, 5 мл
- Секундомер
- Термостат

Методика

- а) Приготовьте раствор РМАА с концентрацией 1 г/л разбавлением исходного раствора.
- б) Приготовьте смеси исходного раствора РМАА с исходными растворами PEG различной молекулярной массы в объемном соотношении 1:1 (всего 4).
- в) Измерьте время истечения воды при 25°C из вискозиметра Уббелоде (повторить трижды)
- г) Измерьте время истечения приготовленного раствора РМАА и всех смесей при 25°C (повторить трижды).
- д) Заполните нижеприведенную таблицу.
- е) Повторите шаги в)-д) при 40°C.

Состав	T, °C	Время истечения, с	Удельная вязкость раствора
Вода	25		
РМАА, 1 г/л	25		
РМАА+PEG-1000	25		
РМАА+PEG-2000	25		
РМАА+PEG-3000	25		
РМАА+PEG-6000	25		
Вода	40		
РМАА, 1 г/л	40		
РМАА+PEG-1000	40		
РМАА+PEG-2000	40		
РМАА+PEG-3000	40		
РМАА+PEG-6000	40		

Вопросы и обработка результатов

1. Рассчитайте удельную вязкость для каждого из исследованных образцов (пояснение дано в Задаче 34).
2. Изобразите график зависимости удельной вязкости от молекулярной массы PEG при каждой температуре.
3. Объясните вид зависимостей вязкости от молекулярной массы PEG и температуры.

