

ЗАДАНИЯ ВТОРОГО ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Чужая алхимия

Традиционные и исторические названия веществ, существовавшие за рубежом, несколько отличаются от известных у нас. Предположим, что вы попали в старинную английскую лабораторию, где обнаружили 8 подписанных сосудов с бесцветными водными растворами индивидуальных соединений. После экспериментов с попарными сливаниями содержимого этих сосудов вам удалось составить таблицу всех наблюдаемых явлений (прочерк – отсутствие видимых изменений). (см. следующую страницу)

1. Определите формулу каждого из веществ.
2. Напишите уравнения всех проведенных реакций.
3. В одной из реакций в зависимости от соотношения реагентов могут получиться либо Tartar, либо tartarized Tartar. Какие вещества называли так?
4. Предположите, какой состав могут иметь: blue vitriol, red vitriol, acid vitriolated Tartar.
5. Перевод некоторых распространенных слов: acid – кислота, oil – масло, nitre – селитра, white – белый, blue – голубой, red – красный.

Задача 2

Комплексное мооядерное соединение **A** может быть получено следующим образом. Оксид **B** тёмно-красного цвета растворяют в воде и добавляют к раствору избыток 25%-ного раствора аммиака. При охлаждении к полученной смеси добавляют избыток 30%-ного раствора пероксида водорода, затем реакционную массу перемешивают при комнатной температуре. По окончании выделения кислорода основной продукт реакции **C** оранжевого цвета отфильтровывают. При охлаждении фильтрата выпадают коричневые кристаллы целевого продукта **A**.

Соединение **A** состоит из четырех элементов, содержит 30,54% аммиака и 38,32% кислорода по массе. Оно растворяется в воде с разложением (*реакция 1*), а также детонирует со вспышкой при небольшом нагревании (*реакция 2*). При разложении **A** образуется тёмно-зеленый порошок **D** и смесь трех газообразных продуктов. Охлаждением этой смеси до комнатной температуры можно приготовить раствор одного компонента в другом, окрашивающий лакмус в синий цвет.

Соединение **C** также бурно разлагается при нагревании (*реакция 3*), давая **D** и два газообразных продукта. Эту реакцию используют в широко известном демонстрационном опыте.

Задание:

1. Определите вещества **A** – **D**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнения *реакций 1 – 3*, *реакций образования A (реакция 4) и C (реакция 5)* из **B**.

3. Создатель координационной теории Альфред Вернер более 100 лет назад изучал соединение **A** и приписал центральному иону (ц.и.) неверную степень окисления (с.о.). По Вернеру выходило, что соединение должно быть диамагнитно, но, как показали сделанные позднее измерения, **A** обладает парамагнитными свойствами, причем ц.и. имеет два неспаренных электрона. Определите степень окисления ц.и. в соединении **A** при условии, что она больше двух (надо определить как истинную, так и приписанную Вернером с.о.). Кроме того, для соединения **A** приведите две структурные формулы: правильную и ту, которая соответствует представлениям Вернера (изомерию не учитывайте). Установите координационное число ц.и. в обоих структурах.

4. Комплекс **A** при действии соляной кислоты выделяет кислород и в зависимости от условий может давать либо соединение **E** (24,82 % металла по массе), либо соединение **F** (22,86 % металла по массе). При этом центральный ион переходит в свою наиболее устойчивую степень окисления. Определите состав **E** и **F**, ответ подтвердите расчетами. Напишите уравнения *реакций образования E (реакция 6) и F (реакция 7)* из **A**. Установите строение всех возможных изомеров **E** и **F** (изобразите структурные формулы), если известно, что водный раствор **F** хорошо проводит электрический ток, тогда как раствор **E** его практически не проводит. Объясните упомянутое различие в электропроводности, а также рассчитайте массу осадка, который получится при

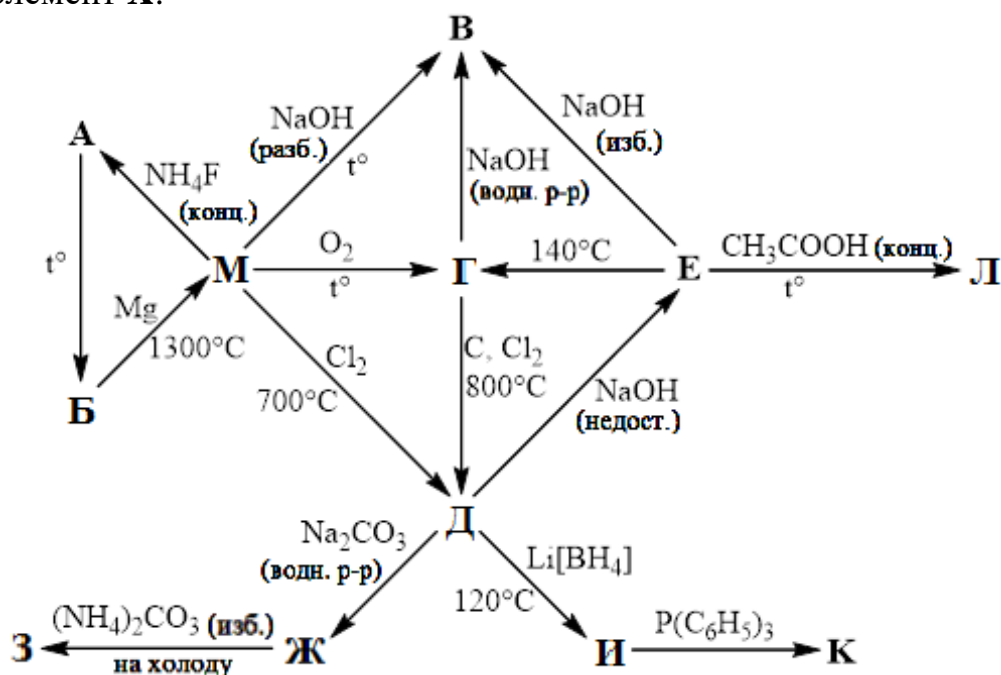
добавлении избытка раствора нитрата серебра к 10 мл 0,01 М растворов **Е** и **Г**?

Задача 3

Элемент **Х** был открыт французским химиком Луи Вокеленом в 1798 году. Растворимые соли этого элемента имеют сладкий вкус, поэтому **Х** сначала назвали «глицием» (от греч. γλυκός – сладкий). Затем ему дали новое название, произошедшее от минерала, в котором он был обнаружен. В 30-е гг. XX столетия элемент **Х** стал непосредственным «участником» открытия нейтронов. Было установлено, что бомбардировка **Х** α-частицами приводит к возникновению новых лучей, которые, как впоследствии оказалось, представляют собой поток нейтронов.

Металл **М**, образуемый элементом **Х**, впервые был получен в чистом виде немецким химиком Фридрихом Вёлером в 1828 году. Он является одним из самых легких металлов ($\rho = 1,86 \text{ г/см}^3$), имеющим среди них одну из самых высоких температур плавления ($T_{\text{пл}} = 1283 \text{ }^\circ\text{C}$). Этот металл применяется в качестве легирующей добавки к различным сплавам, в ракетостроении, также его используют в ядерной энергетике.

Ниже представлена схема превращений соединений, содержащих в своем составе элемент **Х**:



Дополнительно известно:

при прокаливании соединения **Е** при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ по реакции $\text{Е} \rightarrow \text{Г}$ потеря массы составляет 41,86% от массы исходной навески;

соединение **Ж** является основной солью;

1,55 г соединения **И** образуется при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в результате взаимодействия 3,25 г вещества **Д** и 1,77 г $\text{Li}[\text{BH}_4]$ в запаянной трубке;

соединение **К** является бинарным и представляет собой аморфное вещество белого цвета, быстро разлагающееся кислотами с выделением водорода;

молярная масса соединения **A** в 11 раз больше, чем молярная масса вещества **K**;

при кипячении вещества **E** с CH_3COOH образуется комплексное соединение **L**, содержащее 8,87 % элемента **X** по массе. В структуре **L** присутствует атом кислорода, связанный с четырьмя атомами элемента **X**, каждый из которых имеет координационное число 4.

Задания

Определите элемент **X** и металл **M**. Приведите название минерала, в котором был обнаружен этот элемент.

Напишите уравнение ядерной реакции, описанной в условии задачи.

Какое еще известное Вам вещество синтезировал Фридрих Вёлер в 1828 году?

Приведите формулы соединений **A – L**, состав **E, Г, И, К, Л** подтвердите расчетом.

Напишите уравнения всех реакций, приведенных на схеме (16 реакций).

Изобразите структурную формулу вещества **L**. Укажите, какие частицы являются комплексообразователями в нем, а какие – лигандами. Какую дентатность проявляют эти лиганды в данном соединении?

Задача 4

Так же, как есть шесть видов металлов, есть – я доказал это достоверными экспериментами... – шесть видов полуметаллов... Я имел счастье быть первооткрывателем нового полуметалла, ... который ранее путали с висмутом...

Из дневника Г. Брандта, 1741

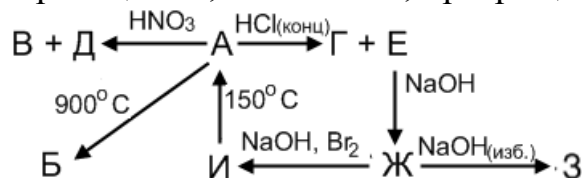
Соединения металла **X** известны человеку с глубокой древности. Еще древние египтяне, ассирийцы и вавилоняне обнаружили, что эти соединения окрашивают стекло в синий цвет, и такому стеклу нет соперников по прозрачности. Так, в гробнице Тутанхамона нашли много осколков стекла, содержащего элемент **X**. С 1800 года началось производство синей краски на основе соединений **X**.

Руды, содержащие **X**, по всем внешним признакам казались серебряными, однако выплавить драгоценный металл не удавалось. Хуже того, выплавка руд, содержащих **X**, нередко сопровождалась отравлениями горняков, что приписывалось проделкам злых горных духов, откуда и произошло название элемента. Сейчас известно, что отравления были обусловлены содержанием в минералах **X** элемента, при обжиге образующего летучий ядовитый оксид.

В 1735 году шведский минералог Георг Брандт сумел выделить из «нечистой руды» неизвестный ранее металл **X**.

Одним из наиболее устойчивых соединений **X** является бинарное тёмно–серое соединение **A** (73,44 % масс. **X**) образующееся при обжиге соответствующих руд. Нагревание **A** выше 900 °С приводит к потере 6,64 % массы, при этом образуется тёмно–зелёное вещество **B**. При действии на **A** концентрированной азотной кислотой выделяется бесцветный газ без запаха **B**,

хорошо поддерживающий горение, при действии же на **A** концентрированной соляной кислотой тоже выделяется газ, но желтовато-зеленый и с резким запахом **Г**. При действии кислот также образуются бледно-розовые растворы **Д** и **Е** соответственно. Если подействовать на любой из них щелочью, образуется розовый осадок **Ж**, растворяющийся в избытке щелочи с образованием тетраэдрического комплекса **З**. При действии на **Ж** бромом в щелочной среде образуется тёмно-коричневое нерастворимое в воде соединение **И**, при нагревании до 150 °С теряющее 26,97 % массы, превращаясь в **A**.



Определите элемент **X** и вещества **A–И**. Ответы подтвердите расчётами. Какую степень окисления имеет **X** в соединении **A**?

Составьте уравнения всех приведённых на схеме реакций.

Примесью какого элемента **Y** обусловлены отравления горняков? Ответить на этот вопрос Вам поможет расчёт состава минерала смальтин. Данный минерал является бинарным соединением с мольным отношением **X** : **Y** = 1 : 2 и содержит 28,23 % масс. **X**. Напишите реакцию, происходящую при обжиге данного соединения.

При окислении **E** кислородом в водном растворе аммиака с добавлением соляной кислоты возможно образование комплексных соединений – лутеосоли (22,06 % масс. **X**) и розеосоли (21,97 % масс. **X**).

Определите состав лутеосоли и розеосоли, напишите реакции их получения, дайте соединениям номенклатурные названия. Как вы думаете, в какие цвета окрашены данные комплексы?

При взаимодействии **E** с циклопентадиенилом натрия образуется интересное металлоорганическое соединение **K** с содержанием **X** 31,22 % по массе.

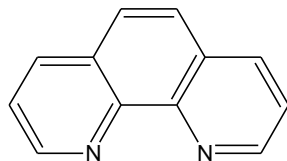
Напишите реакцию получения **K**. Изобразите структурную формулу данного соединения и предскажите его химические свойства (не менее двух реакций).

Задача 5

Разбирая шкаф со старыми реактивами, юный химик обнаружил там вскрытый полиэтиленовый пакет со светло-желтым твердым содержимым. Надпись на пакете крайне его смутила, так как она не соответствовала цвету содержимого. Химик решил выяснять, что же на самом деле находится в пакете.

Содержимое не обладает запахом, окрашивает пламя горелки в желтый цвет, а при растворении его в воде раствор заметно нагревается. Растворив 1,00 г содержимого пакета в 100 мл дистиллированной воды, химик получил слегка мутный раствор, который он отцентрифугировал, а полученный желтый осадок **A** прокалил (реакция 1), получив 0,0029 г сухого остатка **Б**. Юный химик растворил **Б** в избытке разбавленной азотной кислоты при нагревании

(реакция 2), получив **В**. Раствор **В** в воде дает ярко-красное окрашивание при взаимодействии с роданидом калия (реакция 3). Если подействовать на раствор **В** гидроксиламином (реакция 4), а затем орто-фенантролином (реакция 5, см. рис.), то раствор также окрасится в ярко-красный цвет за счет образования **Г**.



Структурная формула орто-фенантролина.

После описанных опытов юный химик приступил к анализу раствора, отфильтрованного с помощью центрифугирования. К 100 мл бесцветного раствора он добавил избыток раствора хлорида бария (реакция 6), получив при этом 0,591 г осадка **Д**, при растворении которого в избытке уксусной кислоты (реакция 7) выделился бесцветный газ **Е** с плотностью 1,964 г/л (н. у.).

Задания:

1. Что представляет собой содержимое пакета? Определите все упомянутые в задаче вещества **А** – **Е**. Приведите структурные формулы всех возможных изомеров соединения **Г**. Какую информацию о количественном составе содержимого пакета можно получить на основе численных данных задачи?

2. Напишите уравнения реакций 1 – 7.

3. После своих опытов юный химик продолжил разбирать шкаф и наткнулся на еще один такой же, но герметично закрытый пакет (названия веществ на этикетках идентичны). Увидев, что цвет содержимого второго пакета белый, химик догадался, как именно пожелтело «вещество» в первом пакете. Объясните, почему цвет содержимого пакетов различался. Почему содержимое пакетов нельзя хранить в стеклянной таре? Напишите уравнение происходящей при этом реакции.

Задача 6

А, **Б** и **В** – активные металлы, растворяются в воде с выделением легкого бесцветного газа **К** (реакция 1). **А**, **Б** и **В** растворяются в жидком аммиаке с образованием интенсивно окрашенного раствора.

Г – неактивный металл, растворяется в разбавленной азотной кислоте (реакция 2), при этом в растворе образуется неокрашенное вещество **Д**. Если к подкисленному раствору **Д** добавить раствор иодида калия, то выпадает желтый осадок вещества **Е** (реакция 3).

Металл **Г** в жидком аммиаке не растворяется, но растворяется в растворах металлов **А**, **Б** или **В** в жидком аммиаке, при этом цвет раствора меняется на зелёный, реакция протекает при низкой температуре в течение длительного времени.

В 1917 году был проведен эксперимент, в ходе которого через раствор металлов **А** и **Г** в жидком аммиаке пропускали электрический ток, используя электроды из металла **Г**.

За 12 часов электролиза при силе тока $I = 0,0035$ А масса анода увеличивается, а масса катода уменьшается на 0,7306 г. Удаление растворителя из этого раствора приводит к образованию тёмно-зеленого соединения, не имеющего постоянного состава, в вакууме оно легко теряет массу, переходя в серый порошок **Ж**. Предположительно, в этих процессах образуются индивидуальные вещества, однако их кристаллические структуры до настоящего времени не известны.

В 1998 году впервые установили структуру соединения **З**, которое получили по следующей методике: смесь 190 мг **В** и 2,27 г **Г** нагрели до 900 °С, затем медленно охладили расплав. **З** – тёмно-серое кристаллическое вещество, растворимое в жидком аммиаке.

В 2001 году удалось изучить структуру соединения **И**, которое было получено при взаимодействии 59,6 мг **Б** и 4,00 г **Г** в 30 мл жидкого аммиака (*реакция 4*). **И** теряет массу в вакууме, превращаясь в серый аморфный порошок чувствительный к кислороду и влаге воздуха, потеря массы составляет 13,25 %.

Дополнительная информация:

При добавлении к раствору 0,133 г **З** в жидком аммиаке небольшого избытка раствора **Е** в жидком аммиаке выделяется 0,150 г осадка **Г** (*реакция 5*).

Молярные отношения металлов в веществах **З** и **И** одинаковы и совпадает с таковым для **Ж**. При взаимодействии навесок **Ж**, **З**, **И** массой 0,5 г с водой выделяется 11,45 мл, 11,08 мл и 10,27 мл газа **К** (измерено при н.у.), соответственно.

Закон Фарадея: $m = \frac{I t M}{F z}$, где m – изменение массы электрода (г),

I – сила тока (А), t – время (с), $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея, M – молярная масса (г/моль), z – заряд иона (число электронов на один ион).

Задания:

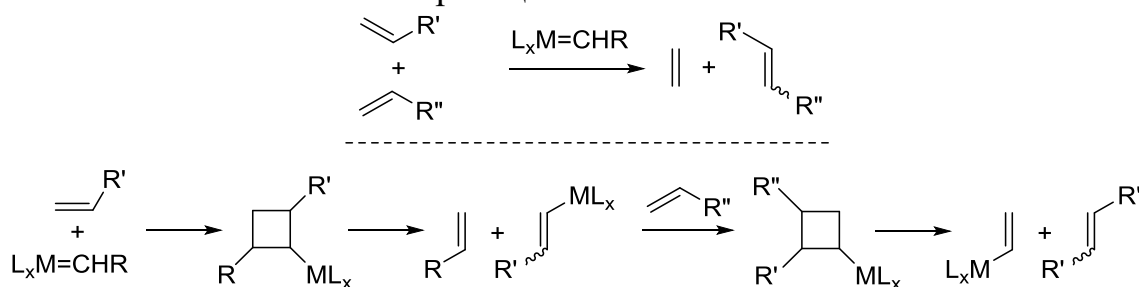
1. Определите вещества (**А** – **И**), ответ обоснуйте.
2. Состав **Ж**, **З**, **И** подтвердите расчетом.
3. Напишите уравнения реакций (1–5), реакция 1 – это реакция взаимодействия одного из металлов **А**, **Б** или **В** с водой. Напишите реакцию взаимодействия **З** с водой.
4. Соединения **З** и **И** имеют ионное строение, предложите состав катионов и аниона.
5. Что происходит при растворении металлов **А**, **Б** и **В** в жидком аммиаке, чем обусловлена окраска раствора?

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

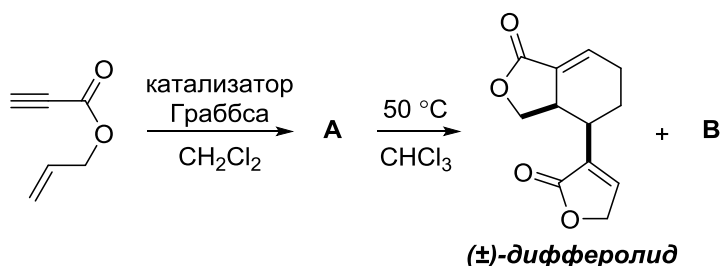
Задача 1

Новые реакции метатезиса

Реакция метатезиса алкенов, за разработку теоретических основ которой и эффективных катализаторов для ее осуществления И. Шовен, Р. Граббс и Р. Шрок получили в 2005 г. Нобелевскую премию, уже не раз была в задачах Всероссийской и Менделеевской олимпиад по химии. В упрощённом виде можно сказать, что реакция метатезиса алкенов протекает как формальное [2+2]-циклоприсоединение с последующим разложением циклобутана на два алкена. Реальный же механизм реакции показан ниже.

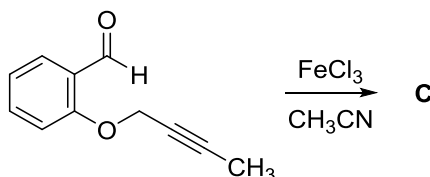


Реакция метатезиса алкенов была открыта в 1967 г., а в 1985 г. появился первый пример метатезиса с участием алкена и алкина, протекающего по аналогичному механизму. Эта реакция использовалась, например, в синтезе (\pm)-дифферолида, выделенного из культуры актиномицетов *Streptomyces aurantiogriseus*. Соединение **A** медленно димеризуется с образованием (\pm)-дифферолида и его структурного изомера **B** даже при стоянии при комнатной температуре, что позволило предположить, что дифферолид на самом деле не присутствует в указанной культуре, а является артефактом выделения:



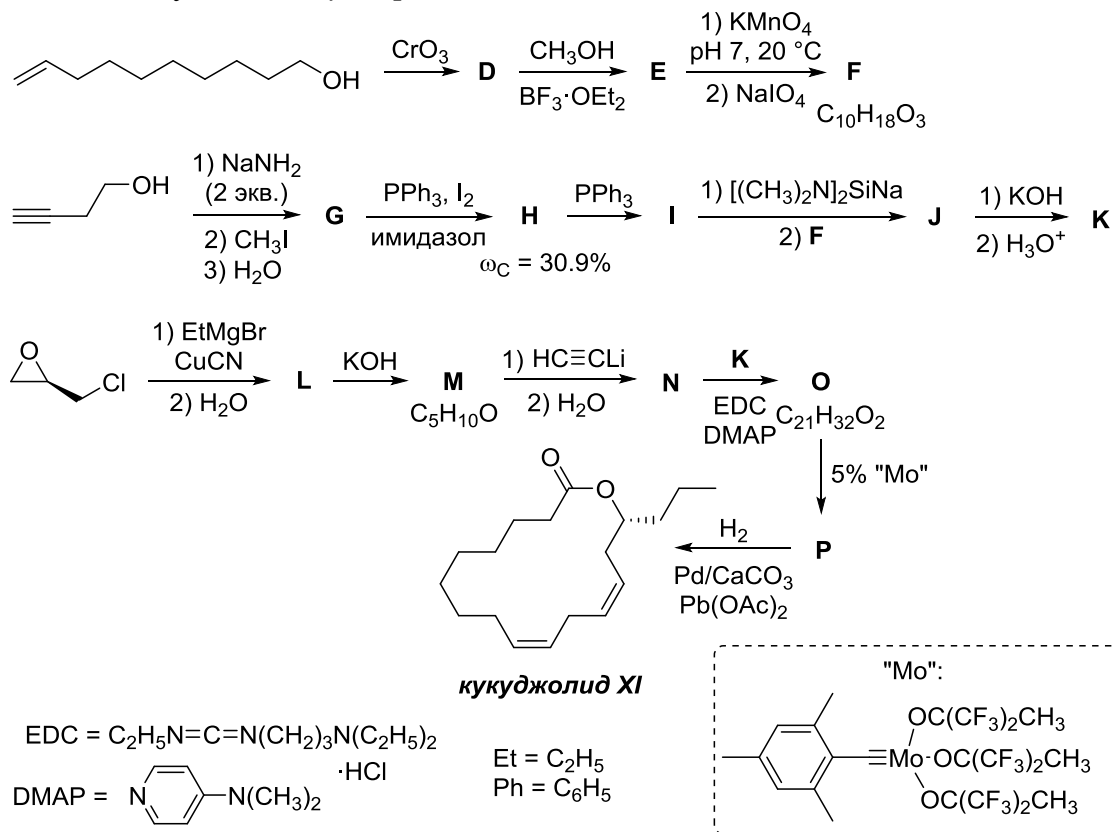
1. Напишите структурные формулы **A** и **B**.

Позднее было найдено, что в аналогичные реакции метатезиса вступают и другие типы соединений. Так, соединения железа катализируют реакцию метатезиса с участием алкинов и альдегидов.



2. Напишите структурную формулу продукта (**C**) внутримолекулярной реакции метатезиса 2-[(бут-2-ин-1-ил)окси]бензальдегида.

При всех достоинствах реакции метатезиса алкенов, у нее имеется и недостаток: во многих случаях образуются смеси *цис*- и *транс*-алкенов. Этого недостатка, очевидно, лишена реакция метатезиса алкинов. Продукт метатезиса алкинов можно далее селективно восстановить либо в *цис*-, либо в *транс*-алкен. Данный подход использовался недавно в синтезе **кукуджолида XI**, феромона суринамского мукоеда *Oryzaephilus surinamensis*.



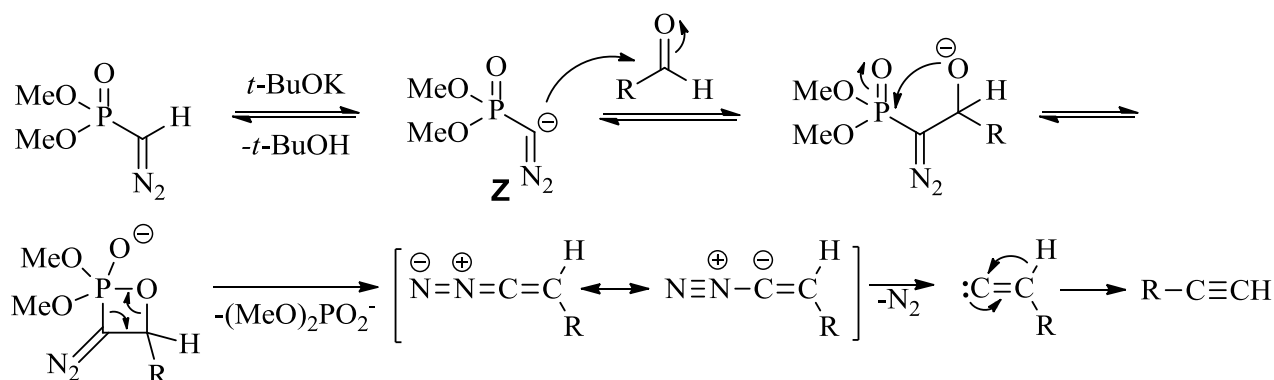
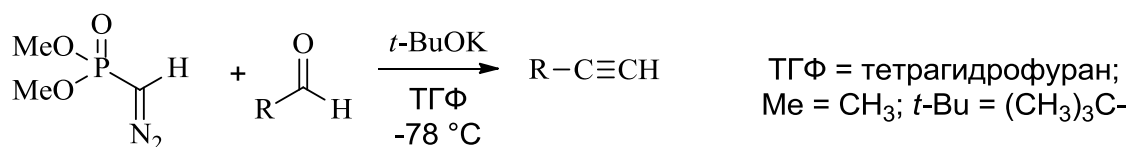
3. Напишите структурные формулы соединений **D – P**.

4. Укажите абсолютную конфигурацию хирального центра в **кукуджолиде XI**.

Задача 2

Реакция Сейферта–Гилберта

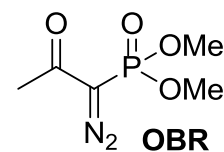
В современной органической химии одним из основных методов синтеза терминальных алкинов является реакция Сейферта–Гилберта, схема и механизм которой приведены ниже.



Недостатком реакции Сейферта–Гилберта является использование сильного основания *трет*-бутилата калия, что нередко приводит к протеканию побочных процессов.

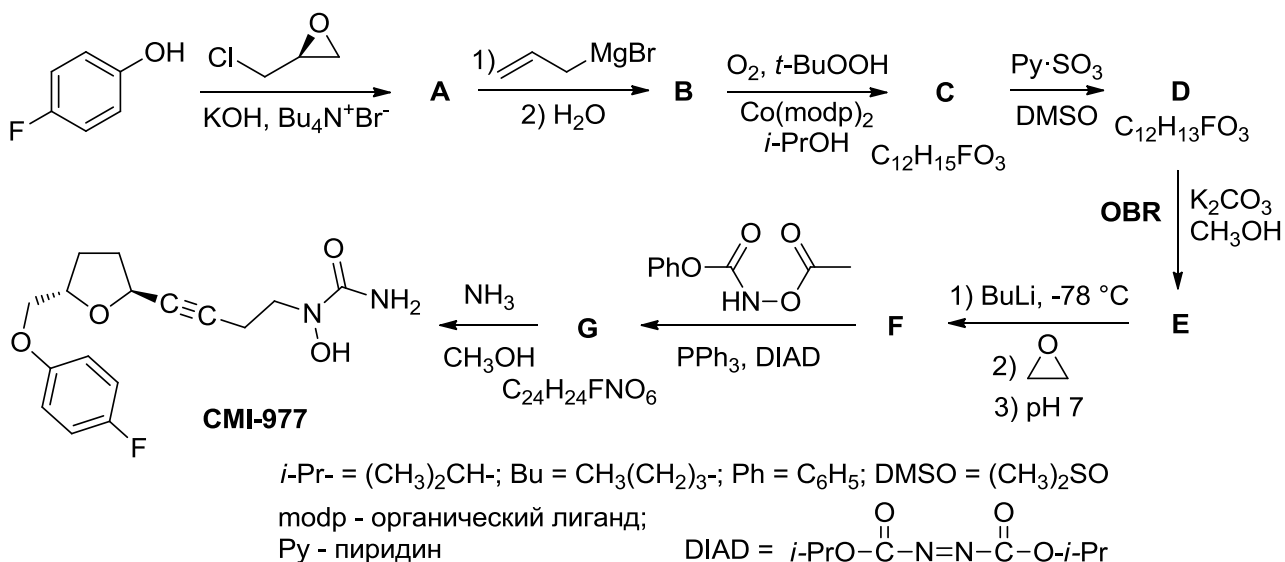
1. Предложите структуру возможного побочного продукта, образующегося из фенилуксусного альдегида в условиях реакции Сейферта–Гилберта.

Протекания побочных процессов можно избежать, если проводить реакцию Сейферта–Гилберта в модификации Охиры–Бестманна, когда анион **Z** генерируется *in situ* из диметил-1-диазо-2-оксипропилфосфоната (так называемого реагента Охиры–Бестманна, далее будем его обозначать как **OBR**) при действии карбоната калия в метаноле. Это позволяет свести к минимуму побочные процессы и достичь высоких выходов целевого алкина. Кроме того, в таких условиях реакцию можно проводить при комнатной температуре, а не при -78°C .



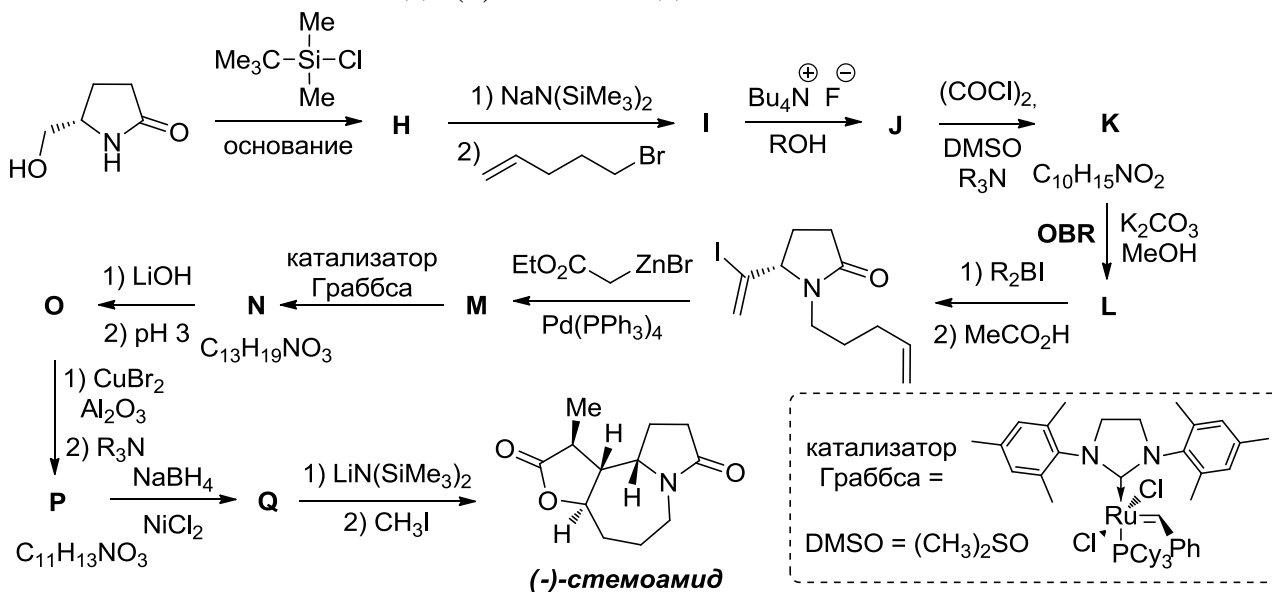
2. Предложите механизм образования аниона **Z** из реагента Охиры–Бестманна в условиях реакции.

В 2013 году бразильские учёные использовали реакцию Сейферта–Гилберта в модификации Охиры–Бестманна для синтеза вещества СМІ-977 – перспективного препарата для лечения хронической астмы. Ниже приведена зашифрованная схема этого синтеза.



3. Приведите структурные формулы соединений **A** – **G**. Учтите, что соединение **C** не восстанавливается алюмогидридом лития.

Другим примером использования реакции Сейферта–Гилберта в модификации Охиры–Бестманна является стереоселективный синтез содержащегося в применяемом в традиционной китайской медицине растения *Stemona tuberosa* алкалоида (–)-стеомоида.



4. Приведите структурные формулы соединений **H** – **Q**, учитывая, что **O** – бициклическое соединение, а **P** – трициклическое.

Задача 3

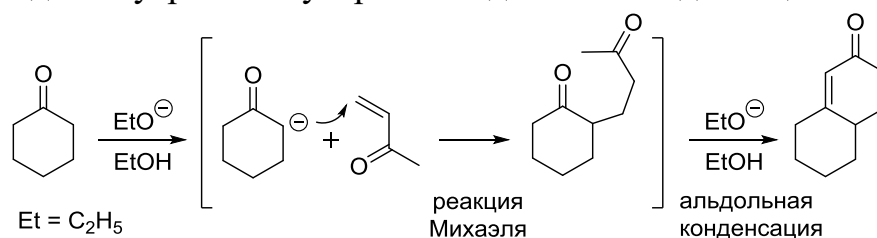
Нестареющее лекарственное средство – валериана

“Спокойствие, только спокойствие!”

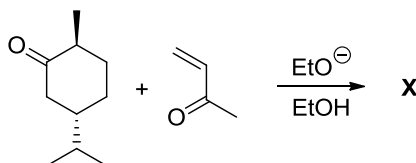
Карлсон

Последовательность превращений, получившая название аннелирование по Робинсону, играет важную роль в синтезе сложных полициклических, в том числе природных, соединений. Первая стадия этого процесса представляет

собой присоединение по Михаэлю енолят-иона к α,β -ненасыщенному кетону; далее происходит внутримолекулярная альдольная конденсация.

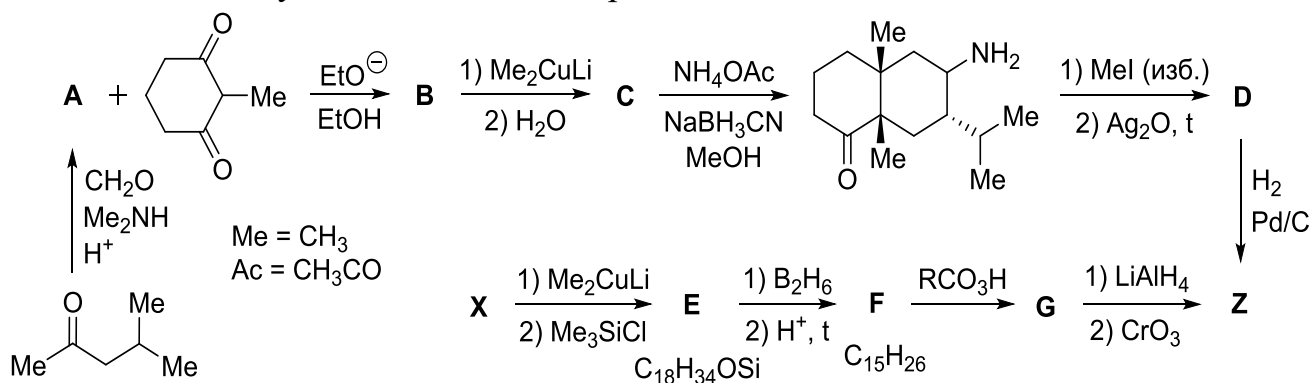


1. Для аннелирования винилметилкетона к ментону напишите структурную формулу продукта **X**, учитывая, что он содержит четвертичный атом углерода.



Вместо енона также можно использовать его синтетический эквивалент – аммонийную соль типа $R_3N^+CH_2CH_2C(O)R'$, которая в свою очередь может быть легко получена из кетона, амина и формальдегида по реакции Манниха.

Примером применения аннелирования по Робинсону является приведенный на схеме синтез сесквитерпена валеранона (**Z**), важного составляющего душистого масла валерианы.



2. Напишите структурные формулы **A – G** и **Z** учитывая, что в **Z** имеется три хиральных атома углерода.

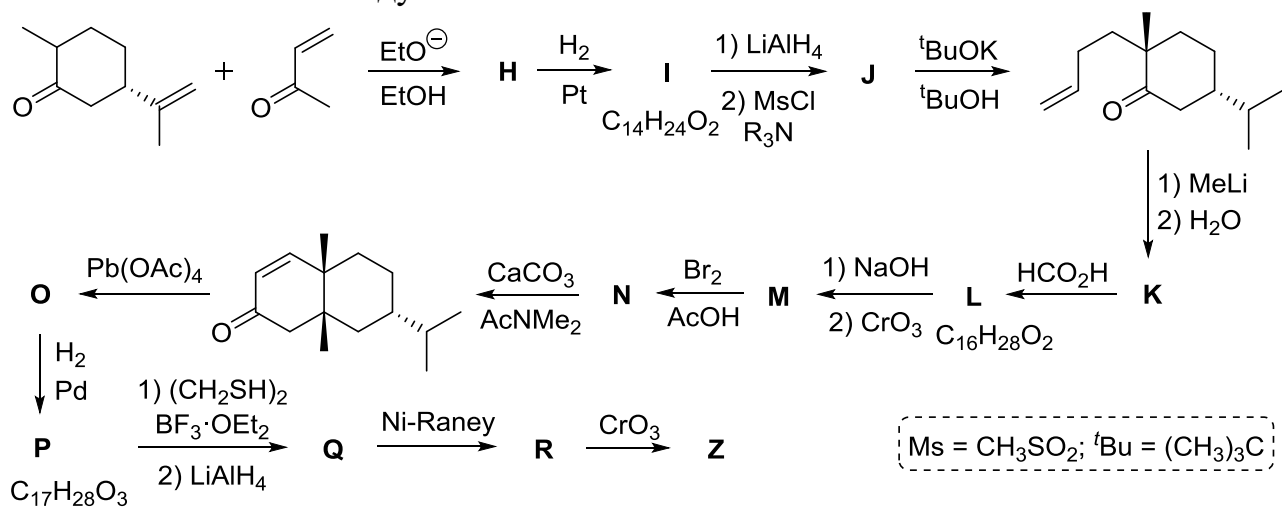
Валериана – это успокоительное средство, проверенное не одним поколением. Биологически активные компоненты, содержащиеся в каждой таблетке или капле настойки, воздействуют на центральную нервную систему, отлично справляясь с мигренью, бессонницей, вегетососудистой дистонией.

3. Препараты на основе валерианы продаются в разных формах. Так, выпускается настойка на 70 %-ном спирте (5,57 % по массе корня валерианы), таблетки, содержащие по 0,02 г экстракта валерианы, таблетки, содержащие измельченные корни валерианы и т.д. Взрослым назначают принимать по 20 - 30 капель настойки 3 – 4 раза в сутки за 20 – 30 минут до еды. Рассчитайте рекомендуемую дневную норму в пересчете на сухой корень валерианы. Оцените, какому количеству таблеток соответствует эта норма. Примите

плотность настойки $\rho = 0,920$ г/мл, а объем капли $V = 20$ мкл.

4. Для соединения **Z** укажите конфигурацию хиральных центров по *R,S*-номенклатуре.

На схеме ниже приведен один из первых синтезов валеранола, выполненный в 1986 году.



5. Напишите структурные формулы соединений **H–R**, учитывая, что соединение **L** содержит 2 шестичленных цикла, **Q** – 3 цикла, **O** является продуктом ацетоксилирования, а **J** содержит один атом серы.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Задача 1

Задача на Нобелевскую премию

Первой первичная структура природных белков была расшифрована для инсулина. Один из авторов расшифровки, Фредерик Сэнгер, в 1958 году был удостоен за это Нобелевской премии по химии.

Инсулин состоит из двух линейных полипептидных цепей, связанных двумя дисульфидными мостиками цистеиновых остатков $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$. Вам необходимо по данным, полученным Сэнгером и Томпсоном, расшифровать структуру цепи А, которая состоит из 21 аминокислотного остатка.

Инсулин был окислен надмуравьиной кислотой, при этом все дисульфидные мостики были разорваны, и цепь А была отделена от цепи В. Других структурных изменений боковых цепей аминокислот не произошло.

1. Запишите формулу боковой цепи цистеина после окисления.

После отделения полипептида А от В на основе отличия в растворимости, его подвергли гидролизу с использованием двух различных протеолитических (катализирующих гидролиз пептидной связи) ферментов. Из-за разницы в скоростях гидролиза связей с участием различных аминокислот различными ферментами были получены две смеси небольших пептидов. Эти смеси были разделены до индивидуальных пептидов с помощью бумажной хроматографии, и для каждого пептида было определено, какие аминокислоты входят в его состав, а также какая из них является N-концевой. Для определения N-концевой аминокислоты использовался 2,4-динитрофторбензол, который теперь называют реактивом Сэнгера.

2. Запишите схему реакции произвольного пептида с реактивом Сэнгера.

В таблице приведены составы некоторых пептидов, полученных после гидролиза в каждом из двух опытов. Учтите, что, за исключением N-концевых аминокислот, порядок следования остатков в пептидах из более чем двух аминокислот неизвестен, поэтому эти остатки приведены в квадратных скобках. Кроме того, остатки в квадратных скобках могут входить в пептид более одного раза. (Например, Asp [Gly, Val, Ser] может соответствовать пептидам Asp–Gly–Val–Ser, Asp–Ser–Ser–Val–Gly–Ser–Gly и другим. Cys означает окисленный остаток цистеина).

В отдельной таблице на основе данных полного гидролиза концентрированной соляной кислотой в течение 2 дней указано, сколько всего остатков каждой аминокислоты входит в полипептид А. Также авторами работы было установлено, что последовательность с N-конца цепи начинается фрагментом (N-конец)–Gly–Ile–Val–Glu–Glu.

Таблица 1

Опыт 1	Опыт 2
Glu [Cys, Asp, Tyr]	Glu [Cys, Ala]
Leu [Cys, Asp, Glu, Tyr]	Asp [Cys, Tyr]
Leu–Glu	Asp [Cys, Asp, Tyr]

Опыт 1	Опыт 2
Tyr [Glu, Leu]	Tyr-Cys
Ser-Leu	Gly [Cys, Glu, Val, Ile]
Ile-Val	Asp-Tyr
Cys-Cys	Glu [Asp, Tyr]
Gly [Cys, Glu, Ser, Ala, Val, Leu, Ile]	Tyr-Glu
Glu-Glu	Gly [Glu, Val, Ile]
Cys [Cys, Ala]	Ser [Tyr, Leu]
Cys-Ala	Cys-Asp
Val-Cys	Leu [Glu, Tyr]
Ser-Val	Ser [Glu, Tyr, Leu]
Glu-Cys	Ile [Glu, Val]

Таблица 2

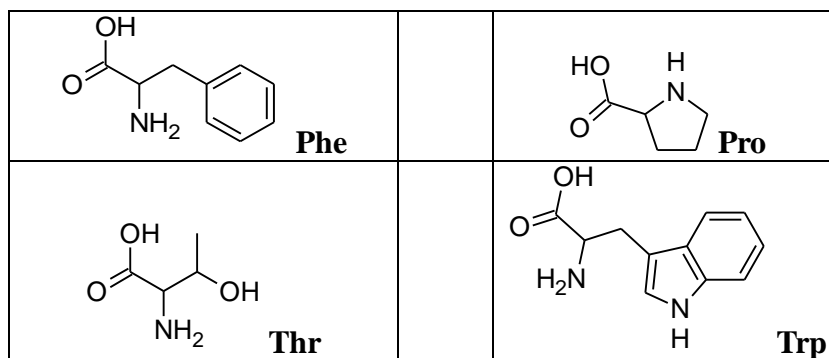
Остаток	Число остатков в цепи А
Cys	4
Asp	2
Glu	4
Ser	2
Gly	1
Ala	1
Tyr	2
Val	2
Leu	2
Ile	1

3. Установите полную аминокислотную последовательность цепи А инсулина.

4. На самом деле в цепи А инсулина не содержится одного из указанных выше в таблицах аминокислотных остатков, зато содержится два других (отсутствующих в таблицах), что невозможно было установить в данном эксперименте. Выберите эти два остатка из приведенных в таблице 3.

Таблица 3

<p>Chemical structure of Arginine (Arg): A side chain consisting of a methylene group attached to a nitrogen atom, which is further attached to a guanidino group. The main chain has a carboxyl group and an amino group.</p> <p>Arg</p>		<p>Chemical structure of Asparagine (Asn): A side chain consisting of a methylene group attached to an amide group. The main chain has a carboxyl group and an amino group.</p> <p>Asn</p>
<p>Chemical structure of Glutamine (Gln): A side chain consisting of two methylene groups attached to an amide group. The main chain has a carboxyl group and an amino group.</p> <p>Gln</p>		<p>Chemical structure of Histidine (His): A side chain consisting of a methylene group attached to an imidazole ring. The main chain has a carboxyl group and an amino group.</p> <p>His</p>
<p>Chemical structure of Lysine (Lys): A side chain consisting of four methylene groups attached to an amino group. The main chain has a carboxyl group and an amino group.</p> <p>Lys</p>		<p>Chemical structure of Methionine (Met): A side chain consisting of two methylene groups attached to a methylsulfanyl group. The main chain has a carboxyl group and an amino group.</p> <p>Met</p>

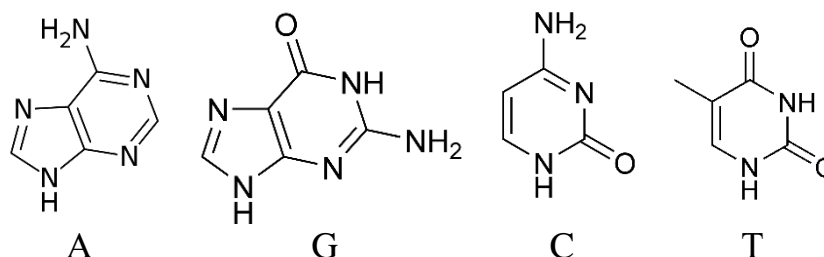


5. Фредерик Сэнгер был повторно удостоен Нобелевской премии по химии в 1980 году за создание метода, в котором используется, помимо прочего, 4 различных флуоресцентных органических красителя. Что позволяет делать этот метод?

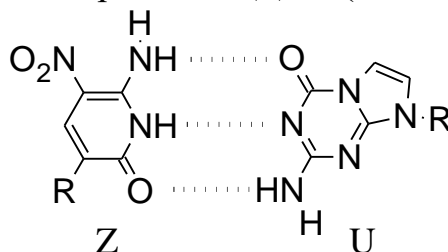
Задача 2

Синтетическая генетика

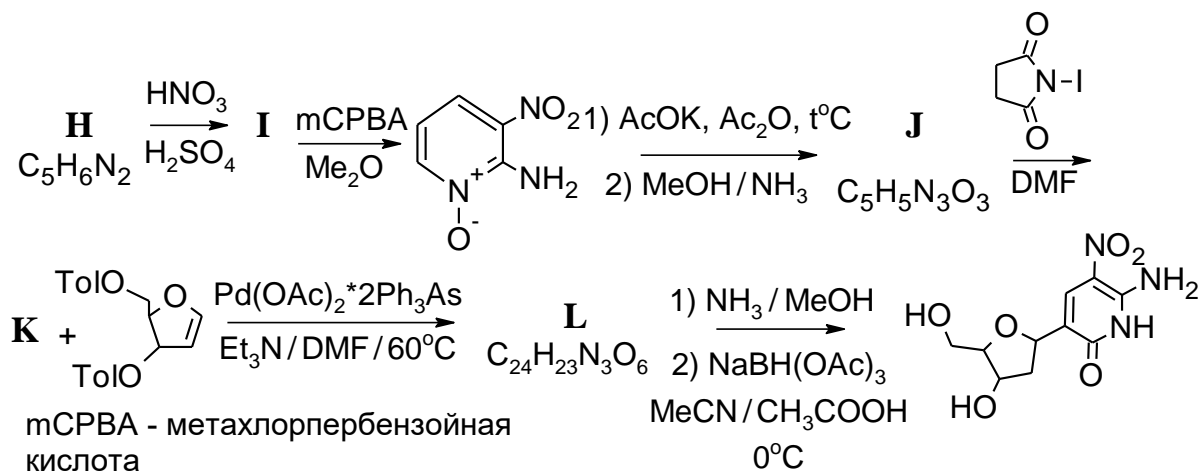
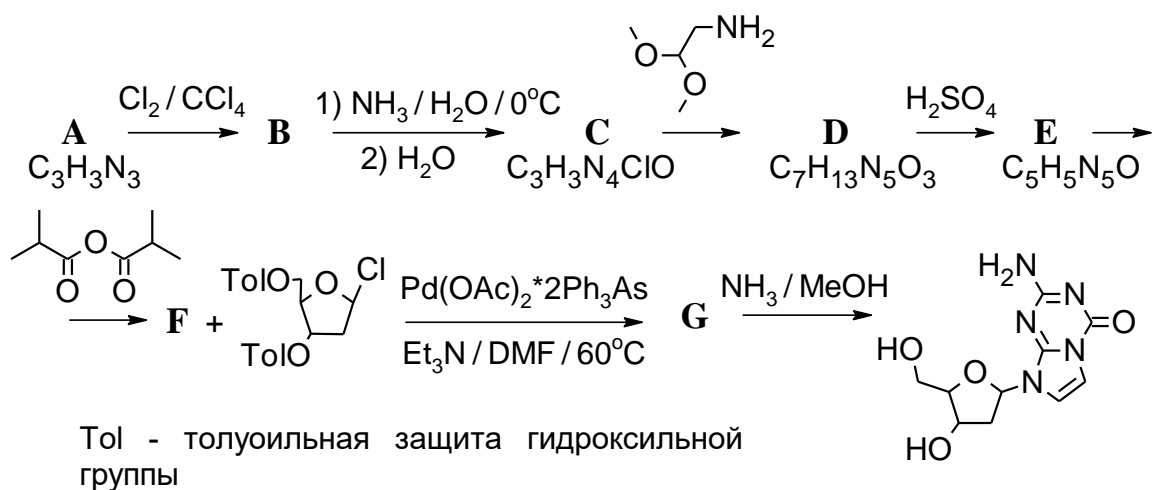
Давно известно, что молекула ДНК в живой клетке выполняет крайне важные функции – хранение, передача и использование генетической информации. Молекула ДНК, по своей сути, является полимером, мономером которого является нуклеотид. Нуклеотид, в свою очередь, состоит из остатка сахара (дезоксирибозы), остатка фосфорной кислоты и одного из четырех гетероциклических оснований – аденин (А), тимин (Т), гуанин (G), цитозин (С).



В живой клетке одноцепочечная ДНК практически не встречается, а в основном существует в виде двойной спирали, построенной по принципу комплементарности. Но не так давно химикам удалось пополнить уже существующие «генетические буквы» еще двумя – Z и U, которые также эффективно можно было бы встраивать в ДНК (R – остаток сахара).



Ниже приведен химический синтез новых нуклеотидов

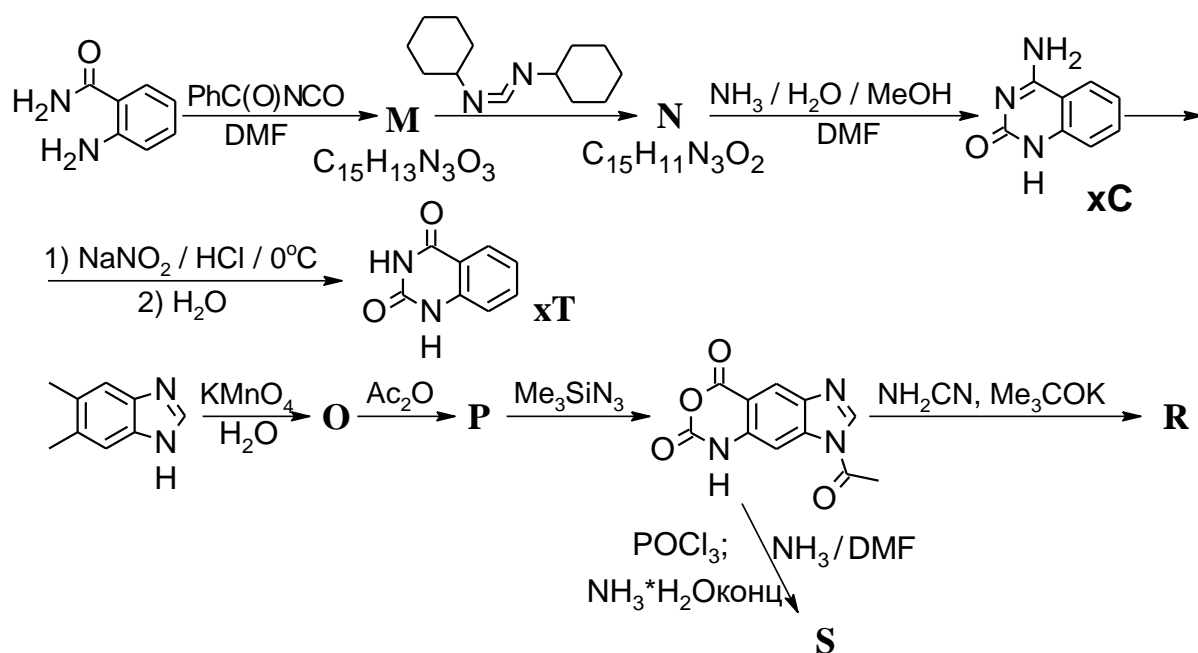


1. Расшифруйте приведенные выше схемы превращений, приведите структурные формулы веществ **A**–**L**, если **A** и **B** имеют ось симметрии третьего порядка.

Но на этом химики-синтетики не остановились. Были синтезирована так называемая *x*-ДНК (*x*-DNA), состоящая из *x*-аналогов азотистых оснований, *x*C, *x*T, *x*G и *x*A (в их ароматическую систему встроено бензольное кольцо, как показано на схеме ниже). Двухцепочечная *x*-ДНК обладает большим диаметром, что перспективно с точки зрения микроэлектроники на основе биополимеров.

2. Рассчитайте, на сколько ангстремов *x*-аналог азотистого основания «длиннее» обычного, если длина связи в бензоле – 1,4Å

3. Расшифруйте приведенную ниже схему синтеза *x*-аналогов азотистых оснований, приведите структурные формулы веществ **M**–**S**, если соединение **N** содержит группу –C≡N. Конечные вещества во второй цепочке – это *x*-нуклеотиды *x*A и *x*G, и нужно определить, какой нуклеотид зашифрован в букве **R**, а какой – в букве **S**.



Задача 3

Ферментативный катализ в полимерных везикулах

Обычно кинетику ферментативных реакций изучают в растворах микролитрового или миллилитрового объёма. Однако кинетические параметры реакций, протекающих в очень малых ограниченных объёмах, например, в клетках, мицеллах, везикулах, различных пористых материалах, иногда могут очень сильно отличаться. Хорошим примером является работа учёных из университета Твенте (Нидерланды), опубликованная в 2010 году в журнале *ChemPhysChem*. Они исследовали кинетику катализируемого ферментом химотрипсином гидролиза олигопептида *N*-сукцинил-аланил-аланил-фенилаланил-7-амидо-4-метилкумарина (АМС) в везикулах из блок-сополимера стирола и акриловой кислоты внешним диаметром 106 нм.

1. Рассчитайте внутренний объём такой везикулы, если толщина её стенок составляет 40 нм. Примите, что везикула имеет сферическую форму.

Для описания кинетики ферментативных реакций обычно используют уравнение Михаэлиса–Ментен

$$W = \frac{k_{cat} [E][S]}{K_M + [S]},$$

где W – скорость реакции, $[S]$ – концентрация субстрата (в данном случае АМС), $[E]$ – концентрация фермента (в данном случае химотрипсина), k_{cat} – количество оборотов фермента (константа, характеризующая скорость превращения фермент-субстратного комплекса в продукт реакции), K_M – константа Михаэлиса (константа, характеризующая эффективность связывания субстрата с ферментом). Для анализа экспериментальных данных удобно привести уравнение Михаэлиса–Ментен к зависимости $1/W$ от $1/[S]$ (двойные обратные координаты или координаты Лайнуивера–Бёрка).

2. Преобразуйте уравнение Михаэлиса–Ментен к зависимости $1/W$ от $1/[S]$.

В таблице приведены значения начальной скорости реакции гидролиза АМС химотрипсином при различных начальных концентрациях субстрата АМС и постоянной концентрации фермента 0,02 мкмоль/л. W_0 – скорость реакции в чистом растворе, а W_1 – скорость реакции в растворе, содержащем полимерные везикулы (внутри которых находится часть молекул субстрата и фермента).

[S], мкмоль/л	10	20	25	40	50	67	100
W_0 , мкмоль/(л×с)	0,035	0,051	0,059	0,074	0,078	0,085	0,099
W_1 , мкмоль/(л×с)	0,063	0,107	0,111	0,143	0,146	0,164	0,181

3. Постройте графики в двойных обратных координатах и с их помощью определите параметры k_{cat} и K_M для ферментативной реакции в чистом растворе и в растворе, содержащем полимерные везикулы.

Было измерено, что внутри везикул содержится 5,4 % от общего количества молекул субстрата и фермента, а остальные молекулы находятся в растворе. При этом внутренний объём везикул составляет только 0,037 % от общего объёма раствора.

4. Для растворов с общими концентрациями субстрата 10 и 50 мкмоль/л и концентрацией фермента 0,02 мкмоль/л рассчитайте концентрации субстрата и фермента *внутри везикул*. Сколько везикул содержится в 1 мл раствора? А сколько в 1 мл раствора содержится молекул фермента?

5. Используя результаты, полученные в п. 3 и 4, рассчитайте а) скорость реакции, протекающей *вне везикул, но в их присутствии* для концентраций субстрата и фермента, указанных в п. 4; б) параметры k_{cat} и K_M для ферментативной реакции *внутри полимерных везикул*, если наличие везикул никак не влияет на кинетические параметры реакции, протекающей *вне везикул*.

Для справки:

Формула для расчёта объёма шара: $V = 4\pi r^3/3$.

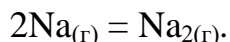
ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Утверждается, что образование молекулы из двух атомов в газовой фазе является экзотермическим процессом.

1. В какую сторону должно смещаться равновесие такой реакции при увеличении температуры?

Как пример рассмотрим реакцию образования молекул Na_2 в парах газообразного натрия:



В таблице представлены данные о равновесном парциальном давлении паров атомарного натрия и динатрия в зависимости от температуры над избытком расплавленного натрия:

Температура, К	800	1000	1200
Давление Na, атм	$8,21 \cdot 10^{-3}$	0,167	1,21
Давление Na_2 , атм	$6,82 \cdot 10^{-4}$	$2,54 \cdot 10^{-2}$	0,262

2. Рассчитайте мольные доли молекул динатрия в газовых смесях при данных температурах. В какую сторону смещается равновесие реакции образования молекулы Na_2 с ростом температуры в указанных условиях?

3. Рассчитайте константы равновесия реакции $2\text{Na}_{(г)} = \text{Na}_{2(г)}$ для приведенных температур. В какую сторону смещается равновесие этой реакции при увеличении температуры, если исходить из полученных значений констант равновесия?

Значения констант равновесия при нескольких температурах позволяют оценить энтальпию ($\Delta_r H^\circ$) и энтропию ($\Delta_r S^\circ$) реакции:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}.$$

4. Используя значения K_p при 800 и 1200 К, оцените энтальпию и энтропию реакции образования молекулы Na_2 . Объясните знаки энтальпии и энтропии реакции.

Небольшой кусочек натрия поместили в сосуд объемом 1,00 л и нагрели до 1000 К. Жидкого натрия при этой температуре не осталось.

5. Сколько граммов натрия нагрели до 1000 К, если известно, что парциальные давления совпали с табличными при этой температуре?

6. Рассчитайте парциальные давления натрия и димерного натрия в этом же сосуде с тем же количеством натрия при 1200 К. Как Вы думаете, почему эти значения отличаются от представленных в таблице?

7. Какова будет мольная доля динатрия при 1200 К в этом сосуде? Объясните с позиций принципа Ле Шателье, почему это значение отличается от рассчитанного Вами в пункте 2.

Задача 2

Молекулы сахаров имеют несколько хиральных центров и поворачивают угол поляризации пропущенного через их раствор поляризованного света на

угол, пропорциональный концентрации раствора c (выраженной в г/мл) и длине оптического пути l (длине кюветы, в которую помещен раствор, выраженной в дм):

$$\alpha = [\alpha] cl$$

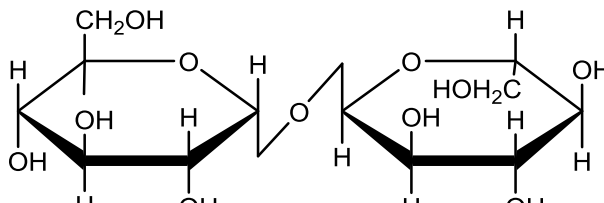
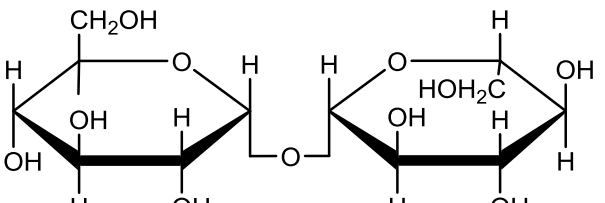
Величина удельного вращения $[\alpha]$, измеряемая при длине волны поляризованного света 589 нм, имеет определенное значение для каждой молекулы. Эти значения могут существенно отличаться даже в том случае, если изменить конфигурацию только одного хирального центра. Если раствор содержит несколько оптически активных веществ, то величины α от каждого из них суммируются: $\alpha = [\alpha]_1 c_1 l + [\alpha]_2 c_2 l + \dots$

Значение угла поворота плоскости поляризации можно измерять с помощью специального прибора – поляриметра. Все описанные ниже эксперименты проводятся в одной и той же кювете длиной 1 дм.

1. 3,00 г сахарозы растворили в 100 мл воды. Удельное вращение сахарозы при температуре 298 K $[\alpha] = 66,5^\circ$. На какой угол повернется плоскость поляризации света, прошедшего через кювету с этим раствором?

С помощью ферментов – гидролаз дисахариды могут быть полностью гидролизованы в течение менее чем одной минуты. При этом конфигурация всех хиральных центров сохраняется.

В экспериментах по изучению скорости взаимного превращения стереоизомеров (мутаротации) продукты такого гидролиза сразу же помещаются в поляриметрическую кювету. Ниже приведены значения угла вращения продуктов гидролиза α, α -трегалозы и α, β -трегалозы в растворах с одинаковой исходной концентрацией дисахарида 0,100 г/мл сразу после гидролиза, через 30 минут и после длительного выдерживания.

0,100 г/мл α, α -трегалоза		0,100 г/мл α, β -трегалоза	
			
t, мин	$\alpha, ^\circ$	t, мин	$\alpha, ^\circ$
0 (сразу после гидролиза)	11,8	0 (сразу после гидролиза)	6,89
30	8,12	30	6,10
∞ (после выдерживания)	5,55	∞ (после выдерживания)	5,55

2. Приведите формулы стереоизомеров, равновесие между которыми устанавливается в растворе. Для каждого из них определите величину удельного вращения.

3. Определите значение константы равновесия между стереоизомерами.

Для обратимых реакций 1 порядка $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$ справедливо следующее

уравнение:

$$(k_1 + k_{-1})t = \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x},$$

где k_1 и k_{-1} – константы скоростей прямой и обратной реакций, t – время от начала эксперимента, $[A]_0$ и $[B]_0$ – концентрации веществ А и В при $t = 0$, $x = [A]_0 - [A] = [B] - [B]_0$ – степень превращения, x_∞ – равновесная степень превращения.

4. Определите константы скорости прямой и обратной реакций взаимного превращения стереоизомеров.

Гидролиз сахаров можно осуществить и под действием кислот, но он протекает значительно медленнее. Подкисленный раствор α, α -трегалозы после выдерживания в течение 2 минут содержит, по данным хроматографии, помимо самой трегалозы, два стереоизомера в мольном соотношении 2,1 : 1.

5. Объясните этот результат и приведите механизм кислотного гидролиза.

6. Оцените, в каком соотношении будут присутствовать стереоизомеры, если вместо α, α -трегалозы взять α, β -трегалозу.

Задача 3

Твердый воздух

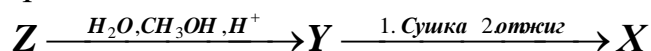
В таблице приведены показатели преломления (n) и плотности (ρ , г/см³) химических веществ, которые применяются в детекторах элементарных частиц. Качество работы детектора, основанного на свечении, вызванном заряженной частицей в оптической среде, зависит в первую очередь от прозрачности среды. В качестве среды при этом может использоваться твердое, жидкое или газообразное химическое вещество.

	C (алмаз)	Al ₂ O ₃ (тв.)	SiO ₂ (тв.)	H ₂ O (ж.)	N ₂ (г.)	CO ₂ (г.)	CF ₄ (г.)
$n - 1$	1,42	$7,69 \cdot 10^{-1}$	$5,25 \cdot 10^{-1}$	$3,33 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$4,88 \cdot 10^{-4}$
ρ	3,55	4,00	2,50				

1. Заполните таблицу недостающими данными. Считайте при этом, что давления газов N₂, CO₂ и CF₄ в детекторе равны, соответственно, 50, 10 и 1 атм, а $T = 273$ К.

Для решения многих физических задач возникла необходимость в твердом веществе со значениями показателя преломления $1,001 < n < 1,3$. Такое вещество было получено и названо аэрогелем или “твердым воздухом”. Структуру аэрогеля образуют сферические кластеры вещества X, соединенные в трехмерную сетку, поры которой заполнены воздухом.

2. Рассчитайте собственную плотность (г/см³) вещества X и установите его состав, зная, что это вещество присутствует в приведенной таблице. Для расчетов примите, что плотность аэрогеля составляет 0,191 г/см³, а объем пор на один грамм образца равен 4,84 см³/г.



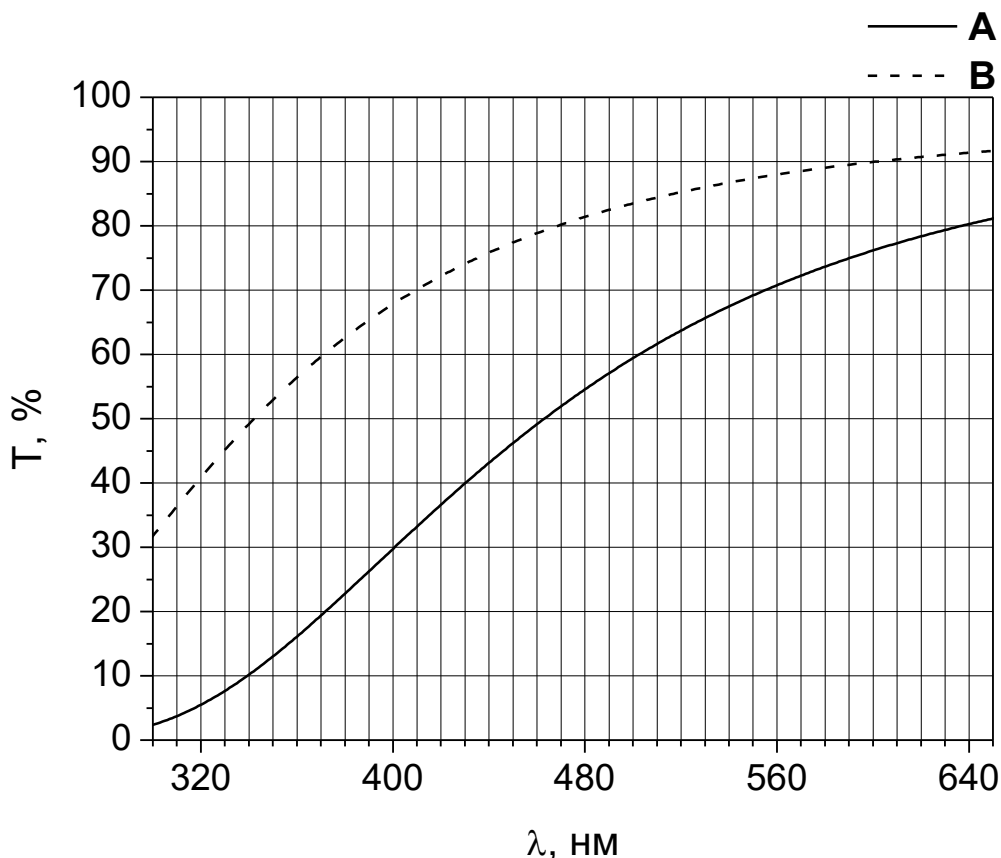
$$\omega_c = 31,6\% \quad \omega_o = 66,6\%$$

3. Установите состав соединений Y, Z и напишите уравнения реакций.

Производство аэрогеля обходится дорого, и массово его изготавливают лишь две лаборатории в мире. Вам предлагается установить характеристики двух образцов материала **A** и **B**. Аэрогель **A** представляет собой прямоугольный блок $a \times a \times 5$ см, изготовленный в Институте катализа СО РАН совместно с ИЯФ СО РАН (Новосибирск), а **B** – блок $b \times b \times 1$ см, полученный в лаборатории MEW (Япония). Причем в первом образце на поры приходится 94,1 % от общего объема аэрогеля, а во втором – 94,3 %.

4. Найдите n_A , n_B и геометрические параметры образцов (a , b), если известно, что показатель преломления аэрогеля связан с его плотностью следующей зависимостью $n_i = 1 + (n_X - 1) \cdot \rho_i / \rho_X$, где $i = A, B$, а массы образцов равны $m_A = 293$ г и $m_B = 17,3$ г.

5. Еще одной важной характеристикой аэрогеля является его пропускающая способность (T). Зависимость T от толщины образца (d), рассеяния на поверхности блока (A), прозрачности (C) и длины волны (λ) выражается формулой $T_i(\lambda) = A_i \cdot \exp(-C_i \cdot d_i / \lambda^4)$. Пользуясь приведенным графиком, оцените значения A_i и C_i (мкм⁴/см) для каждого из образцов **A** и **B**.



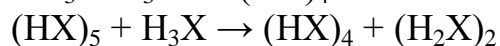
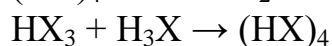
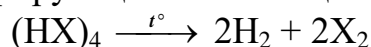
6. В 2015 году 14 июля на детекторе Большого адронного коллайдера был впервые открыт новый класс частиц, известный как пентакварки. В качестве одного из материалов на этом детекторе использовался один из таких аэрогелей. Предположите, какой из образцов (**A** или **B**) был выбран учеными в качестве счетчика для эксперимента? Свой ответ обоснуйте.

Задача 4

Химику Колбочкину после дружеской пирушки с коллегами приснился странный сон: как будто оказался он в Царстве потерянных равновесий. Должен он в этом царстве все в порядок привести, а для этого надо все химические равновесия назвать и их константы найти, чтоб ни одно равновесие потерянным не осталось.

В воде растворена соль состава $(\text{HX})_4$ (где X – некоторый элемент, H – водород), полученная при взаимодействии слабого основания (условно обозначим его B) с константой основности $K_b = 1,7 \cdot 10^{-5}$ и слабой кислоты (условно обозначим ее HA) с константой кислотности $K_a = 1,9 \cdot 10^{-5}$. Помогите Колбочкину — выполните следующие задания:

1. Рассмотрев нижеприведенные уравнения реакций с участием $(\text{HX})_4$, установите элемент X, перепишите все эти уравнения в явном виде и назовите фигурирующие в них вещества $(\text{HX})_4$, H_3X , HX_3 , $(\text{HX})_5$ и $(\text{H}_2\text{X})_2$:



Определите формулы кислоты HA и основания B, о которых шла речь в задании.

2. Обозначив формулу соли как $(\text{BH})^+\text{A}^-$, запишите все кислотно–основные равновесия в водном растворе катиона и аниона, образующих эту соль (напомним, что кислотно–основными называют взаимодействия, протекающие с переносом от частицы к частице иона водорода). Равновесия пишите в форме, когда рассматриваемый катион или анион находится в левой части.

3. Рассчитайте константы записанных Вами равновесий. При расчетах не забудьте, что концентрация воды в запись выражения константы кислотно–основного равновесия явно не входит. Константу автопротолиза воды K_w примите равной 10^{-14} . Упорядочьте рассчитанные константы в ряд по возрастанию их величины.

4. Пользуясь разумными приближениями, рассчитайте степени протекания соответствующих реакций (в долях) при исходных концентрациях всех ионов в левой части уравнения $c = 1 \text{ M}$ и запишите результаты под соответствующими константами.

5. В каждом случае определите (качественно), как влияет увеличение концентрации (c) на степень протекания реакции. Запишите результат под соответствующими степенями протекания (можно в виде знаков \uparrow , \downarrow или $-$, если при увеличении концентрации степень протекания увеличивается, уменьшается или практически не меняется соответственно).

6. Сравните ряд упорядоченных констант с рядом соответствующих степеней протекания. Можно ли сделать однозначный и математически точный вывод о том, что последовательность изменения степеней протекания при прочих равных условиях всегда определяется последовательностью изменения констант? Если нет, то в каких случаях это сделать можно? Ответ

аргументируйте.

7. Какое значение рН с точностью до целых имеет 0,1 М водный раствор соединения $(\text{NH})_4$?