

Одиннадцатый класс**Задача 11-1**

160 лет назад, в 1857 году, российским химиком Л.Н. Шишковым были синтезированы новые вещества **А** и **Б**. Шишковым **Б** получено реакцией **А** со смесью азотной и серной кислот (*реакция 1*). **А** может быть получено из кислоты **В** при ее декарбоксилировании.

Вещество **А** – одноосновная кислота средней силы ($pK_a = 0,17$). 2,00 г **А** растворили в воде и объем раствора довели до 100,00 мл (**раствор 1**). Аликвоту полученного раствора **объемом 10,00 мл** оттитровали стандартизированным раствором гидроксида натрия, объем щелочи, пошедший на титрование, составил в среднем 4,69 мл. При этом на титрование 10,00 мл этого раствора гидроксида натрия пошло 20,99 мл соляной кислоты с концентрацией 0,1345 М.

1. Определите концентрацию гидроксида натрия в растворе-титранте (далее в задаче для титрования используется этот раствор гидроксида натрия)
2. Вычислите молярную массу **А**.
3. Рассчитайте рН **раствора 1** и степень диссоциации кислоты в нём.

Вещество **Б** представляет собой бесцветную маслянистую жидкость (плотность 1,639 г/мл), которая кипит без разложения при температуре 125,7°C и давлении 101325Па (плотность паров в этих условиях составляет 5,99 г/л).

При гидролизе 1,00 мл **Б** в 100 мл теплой воды образуется газ легче воздуха, а в растворе остается только азотная кислота (*реакция 2*). Объем этого раствора довели до 250 мл, на титрование аликвоты этого раствора объемом 10 мл пошло 4,74 мл стандартизированного раствора гидроксида натрия.

Б объемом 5,00 мл растворили в концентрированном растворе гидроксида калия (*реакция 3*), после завершения реакции объем полученного раствора довели до 250 мл (**раствор 2**).

К порции **раствора 2** объемом 5,00 мл добавили концентрированный раствор соляной кислоты. При этом выделялось большое количество газовой смеси бурого цвета (*реакции 4а и 4б*). Эта смесь при пропускании в баритовую воду дает белый растворимый в кислотах осадок, масса которого после

просушки составляет 0,165 г.

Если к порции **раствора 2** добавить разбавленный раствор соляной кислоты до кислой среды, а затем избыток твердого йодида калия, то раствор приобретает интенсивную коричневую окраску (*реакция 5*). Из раствора при этом выделялся бесцветный бинарный газ с плотностью, близкой к плотности воздуха.

4. Определите вещества **A** и **B**, если известно, что **B** состоит только из трех элементов. Состав подтвердите расчетом. Назовите эти вещества.

5. Запишите уравнения *реакций 1 – 5*.

6. Нарисуйте структурную формулу **B**.

Кислота **A** и анион кислоты A^- обладают интересной электронной структурой. Было выяснено, что существует два таутомера **A**, один из которых содержит внутримолекулярную водородную связь, и две резонансные структуры A^- .

7. Нарисуйте структурные формулы таутомеров **A** и резонансных структур A^- . Какие из них являются плоскими?

Задача 11-2

Минералы Y_1 , Y_2 и Y_3 состоят из четырёх одинаковых элементов и представляют собой прозрачные негигроскопичные кристаллы. При нагревании выше 200 °С все они превращаются в вещество **X**, также встречающееся в природе в виде минерала.

При растворении 10 г Y_1 и 10 г Y_3 в 100 г воды образуется раствор вещества **X** с массовой долей 10 %.

Насыщенный при 25 °С раствор вещества **X** можно приготовить, постепенно растворяя 26,75 г Y_2 небольшими порциями в 100 г воды. При смешении получившегося раствора с избытком водного раствора хлорида бария образуется 29,125 г белого осадка, который не растворим ни в щелочах, ни в кислотах.

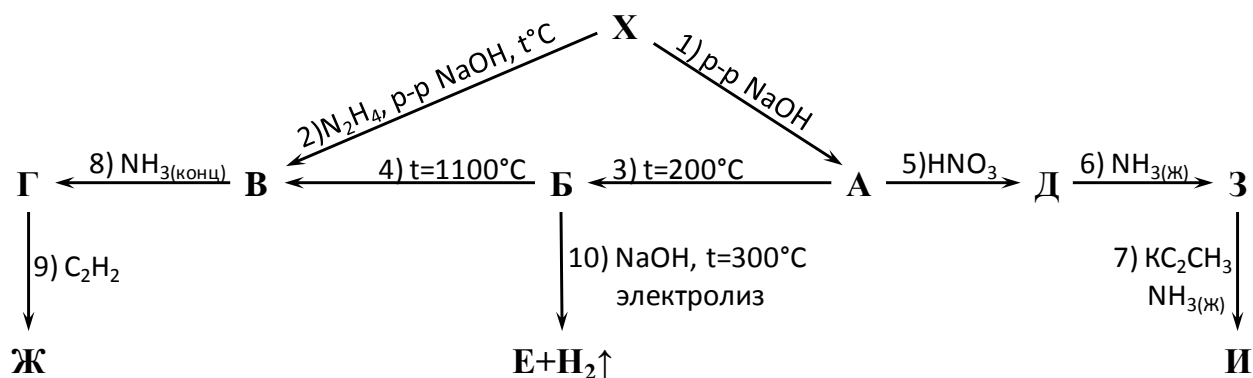
Y_2 можно получить из Y_1 осторожным нагреванием до 63 °С. При этом

масса твёрдого остатка после этого составляет 85,60 % от исходной.

1. Определите состав перечисленных в тексте задачи минералов.

2. Какую окраску имеют минералы $Y_1 - Y_3$ и вещество X ? Обоснуйте сделанное предположение.

Ниже приведена схема превращений, в которых принимает участие вещество X :



Вещества A, B, B нерастворимы в воде. Вещество $Ж$ после высушивания теряет 10,59 % своей массы и становится склонными к детонации при незначительном нагревании или механическом воздействии. При взаимодействии 1,840 г Z с 1,126 г $KC\equiv CCH_3$ раствор становится зеленым, а после удаления растворителя и некоторых продуктов реакции в вакууме, остается 0,738 г желтого I . При растворении 0,01 моль E в разбавленной серной кислоте выделяется 112 мл (н.у.) бесцветного газа, поддерживающего горение.

3. Определите формулы веществ $E, Ж, Z$ и I . Напишите уравнения всех упомянутых в схеме реакций (10 реакций).

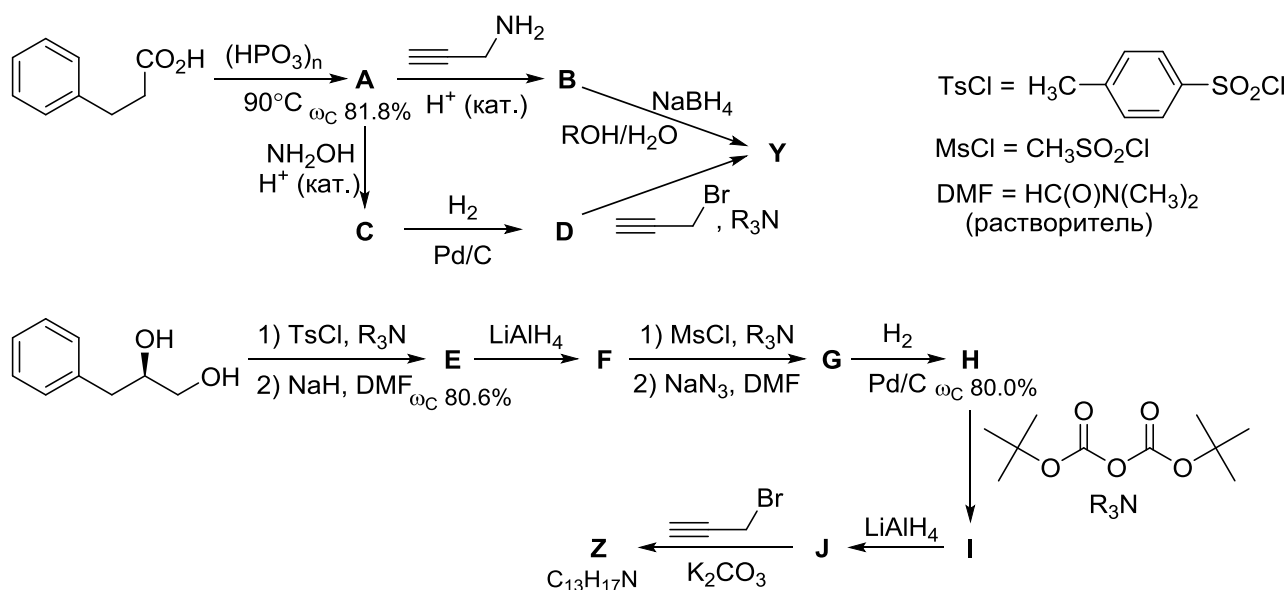
Задача 11-3

Болезнь Паркинсона является одним из наиболее распространённых неврологических заболеваний, которым страдает около 1% людей старше 60 лет. Характерными симптомами этой болезни являются мышечная ригидность, тремор, низкая двигательная активность и др. Болезнь Паркинсона вызвана прогрессирующей гибелью нейронов, вырабатывающих нейромедиатор

дофамин (2-(3,4-дигидроксифенил)этиламин). В настоящее время болезнь Паркинсона является неизлечимой, однако существует ряд лекарств, облегчающих её симптомы. Наиболее распространённым антипаркинсоническим препаратом является «леводопа», действующим веществом которого является *L*- α -аминокислота **X**, которая в организме превращается в дофамин в результате реакции декарбоксилирования.

1. Приведите структурные формулы дофамина и соединения **X** (с указанием конфигурации хиральных центров).

Другим подходом к лечению болезни Паркинсона является использование препаратов, которые подавляют активность ферментов, расщепляющих дофамин. К таким препаратам относятся разагилин (**Y**) и селегилин (**Z**), ингибирующие фермент моноаминоксидазу типа Б (МАО-Б). Ниже приведены схемы синтеза этих соединений (для **Y** приведён синтез рацемической смеси энантиомеров).

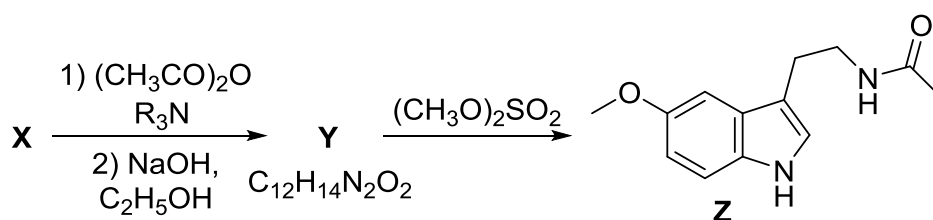


2. Приведите структурные формулы соединений **A–J**, **Y** и **Z**. Для соединений **E–J** и **Z** укажите стереохимию хиральных центров (при отсутствии стереохимии каждая структура оценивается с понижающим коэффициентом).

Задача 11-4**Здоровый сон и отличное настроение**

*Единство и борьба противоположностей
Энгельс, один из законов диалектики*

Регуляцию сна и биоритмов человека в зависимости от уровня освещённости обеспечивает заметное изменение концентрации гормона мелатонина (**Z**) в крови в течение суток. В организме человека мелатонин под действием ферментов синтезируется из серотонина (**X**), который в свою очередь образуется из аминокислоты триптофана в двухстадийном процессе под действием ферментов гидроксилазы и декарбоксилазы. Однако мелатонин может быть получен из серотонина и химическим путем по приведенной ниже схеме.



Серотонин является нейромедиатором и отвечает за многие функции в организме, в том числе за эмоции, познавательную активность, творческое мышление и двигательную систему. Дефицит серотонина приводит к появлению усталости и нарушает выработку мелатонина, что в свою очередь ухудшает качество сна. Для нормализации суточных ритмов мелатонин используется как лекарственный препарат и может приниматься в таблетках для облегчения засыпания и в качестве антидепрессанта.

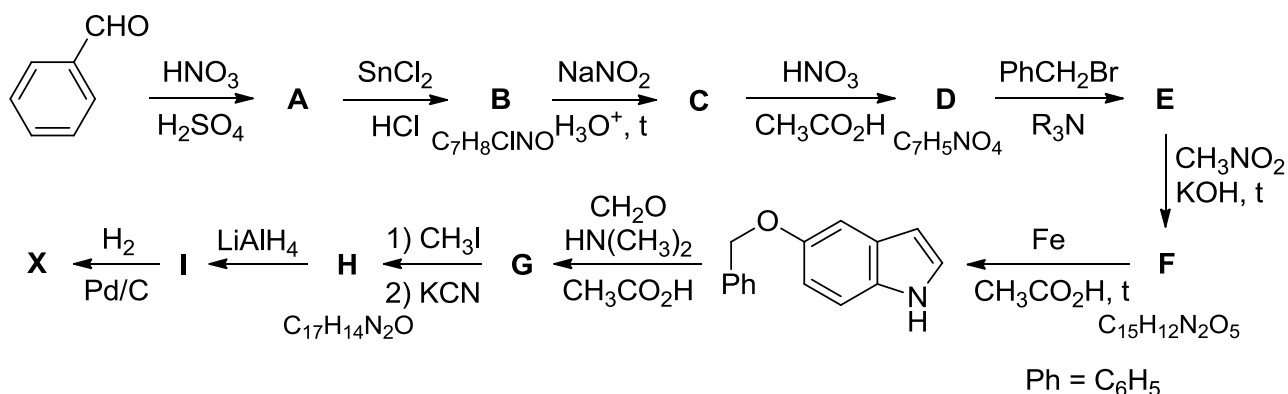
1. Какие вещества называют ферментами? Чем они отличаются от промышленных катализаторов?

2. Приведите структурные формулы серотонина **X** и вещества **Y**.

3. Превращение **X** в **Y** представляет собой двухстадийный процесс, поскольку при действии на **X** избытком уксусного ангидрида (что необходимо для обеспечения полной конверсии **X**) наряду с **Y** образуются и другие вещества, которые при обработке щелочью превращаются в **Y**. Приведите

структурную формулу одного из таких побочных веществ.

Ниже представлена схема превращений, иллюстрирующая химический способ получения серотонина **X** из бензальдегида.



4. Известно, что стадия превращения **E** в **F** представляет собой разновидность альдольно-кетоновой конденсации, а **G** образуется в результате аминометилирования. Расшифруйте схему превращений и напишите структурные формулы продуктов **A–I**.

Задача 11-5

Восстановление углекислого газа водородом – одна из самых изучаемых реакций в газовой фазе. Ее активно исследуют, надеясь уменьшить парниковый эффект углекислого газа и научиться производить дешевое топливо из воздуха. Для получения полезных продуктов реакции в относительно мягких условиях используют разнообразные гетерогенные катализаторы, например наночастицы платиновых металлов, нанесённые на инертную подложку.

В одном из экспериментов смесь CO₂ и H₂, взятых в различных соотношениях, нагревали в камере постоянного объема до 350 °С в присутствии Rh катализатора. Катализатор представлял собой кубики металла размером 37 нм, нанесенные на поверхность Al₂O₃. В этих условиях протекают только две конкурирующие реакции – одна с изменением числа молекул (продукт **I**), другая – без (продукт **II**).

1. Напишите уравнения обеих реакций, если известно, что все продукты легче воздуха.

Некоторые результаты экспериментов представлены в таблице

№ эксп.	Температура, К	Начальное давление, атм		Давление через 5 мин, атм	
		$p_0(\text{CO}_2)$	$p_0(\text{H}_2)$	Общее	$p(\text{H}_2\text{O})$
1	623	0.20	1.00	1.08	0.16
2	623	0.20	1.50	1.52	
3	623	0.10	0.50	0.56	
4	663	0.20	1.00	0.90	

2. Селективность катализатора по отношению к продукту можно определить как долю реагента, превратившегося в этот продукт, от общего количества израсходованного реагента. Найдите парциальные давления продуктов **I** и **II** в первом опыте и рассчитайте селективность катализатора по отношению к **I**.

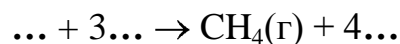
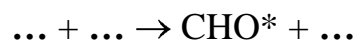
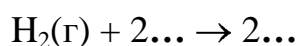
3. Определите кинетические порядки по реагентам в реакции 1, т. е. коэффициенты x и y в выражении для средней скорости реакции:

$$r = \frac{\Delta p_{\text{I}}}{\Delta t} = k p_{\text{CO}_2}^x p_{\text{H}_2}^y$$

Рассчитайте энергию активации реакции образования **I**.

4. При освещении селективность катализатора резко возрастает: скорость образования продукта **I** увеличивается в 10 раз при температуре 623 К, тогда как скорость образования продукта **II** практически не меняется. Оцените энергию активации фотокаталитической реакции образования **I**.

5. Механизм образования **I** можно описать упрощенной схемой:



Все стехиометрические коэффициенты указаны, не все реакции элементарны. Заполните пропущенные места (свободный активный центр на поверхности катализатора обозначьте (*), любую частицу X на поверхности – X*).

6. Наночастицы катализатора приготовили из 12 мг кристаллогидрата хлорида родия $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и нанесли на оксид алюминия общей поверхностью 10 м^2 . Рассчитайте удельную поверхность наночастиц родия (в $\text{м}^2/\text{г}$, поверхность соприкосновения с подложкой не учитывайте). Считая, что катализатор распределен по подложке равномерно, оцените, во сколько раз среднее расстояние между частицами катализатора на подложке больше размера самих частиц?

Справочные данные:

Плотность родия 12.4 г/см^3 .

Уравнение Аррениуса: $\ln k(T) = \text{const} - \frac{E_a}{RT}$