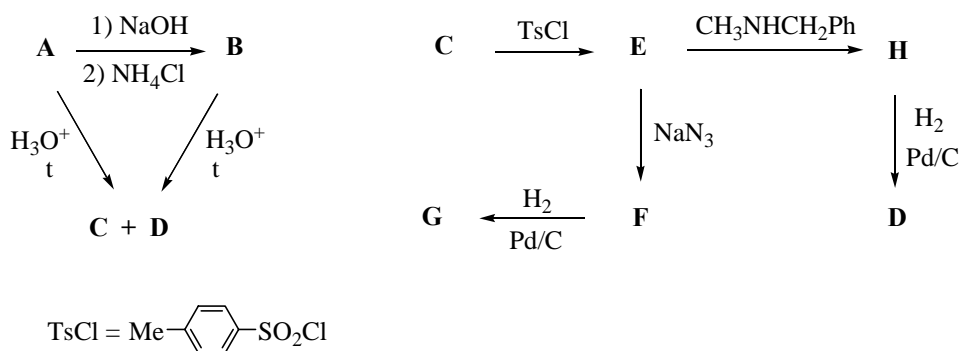


## Задача 1

1. Раствор иода (5.00 мл 0.0200 М раствора  $I_2$  в присутствии иодида калия) оттитровали 0.0100 М раствором тиосульфата натрия (раствор **A**). Запишите уравнение реакции титрования. Какой объем раствора **A** потребовался для достижения конечной точки титрования?
2. Аликвоту раствора **A** (10.00 мл) оттитровали 0.0800 М раствором перманганата калия в щелочной среде. На титрование пошло 10.00 мл раствора перманганата. Запишите уравнение реакции титрования.
3. Аликвоту 10.00 мл раствора смеси сульфита и тиосульфата натрия (раствор **B**) оттитровали иодом (0.0200 М  $I_2$ ). Было израсходовано 20.00 мл раствора иода. Запишите уравнение реакции, в которую вступает сульфит-ион при титровании.
4. Такую же алиkvоту раствора **B** (10.00 мл) оттитровали перманганатом (0.0800 М) в щелочной среде, причем было израсходовано 21.25 мл титранта. Запишите уравнение реакции, в которую вступает сульфит-ион при титровании перманганатом. Из результатов титрований иодом и перманганатом рассчитайте молярные концентрации сульфита и тиосульфата (каждого в отдельности) в растворе **B**. Приведите формулы, использованные Вами для расчета концентраций.

## Задача 2

В 2002 г. из грибов *Halosarpheia sp.*, растущих на деревьях в мангровых зарослях Таиланда, было выделено вещество **A**, проявляющее инсектицидные и фитотоксические свойства и получившее название энниатин В. Методом масс-спектрометрии определили, что его молекулярная масса равна 639. Известно, что **A** не взаимодействует с водным раствором гидрокарбоната натрия, но вступает в реакции, показанные на схеме:



**G** – незаменимая природная  $\alpha$ -аминокислота; соединения **C** и **D** образуются в мольном соотношении 1:1.

1. Напишите общую формулу незаменимых природных аминокислот, учитывая конфигурацию хирального центра.
2. Расшифруйте схему превращения **C** в **D** и **G** в общем виде, обозначая неизвестный заместитель (заместители) как R.
3. Определите структуры веществ **A - H**.

### Задача 3

При получении хлорида металла  $\text{Me}_a\text{Cl}_n$ , в 2.80 г жидкого **A** при  $80^\circ\text{C}$  растворили твердый  $\text{Me}_a\text{Cl}_{n+2}$  до мольного соотношения 1:1. При повышении температуры до  $170^\circ\text{C}$  произошла кристаллизация 16.92 г единственного продукта реакции  $\text{Me}_a\text{Cl}_n$ , диамагнитного (не содержащего неспаренных электронов) и не содержащего связи **Me–Me**. При растворении  $\text{Me}_a\text{Cl}_n$  в  $\text{H}_2\text{O}$  образуется  $\text{H}_2$ , осадок смеси **A** и **B**, раствор  $\text{Me}_a\text{Cl}_{n+2}$  с переменным, в зависимости от температуры и количества  $\text{H}_2\text{O}$ , соотношением компонентов. При растворении **B** (диамагнитный; 49.8 мас.% **Me**; 25.3% **Cl**; **H** и **O**) в  $\text{NaOH}$  выделяется  $\text{H}_2$  и образуется раствор бинарной соли **C** и комплексной – **D**.

1. Определите металл и состав хлоридов, напишите уравнение реакции синтеза  $\text{Me}_a\text{Cl}_n$ , если  $n/a \leq 2$ .
2. Определите **B** и напишите уравнение реакции его с  $\text{NaOH}$ , если степень окисления **Me** в **B** такая же, как и в  $\text{Me}_a\text{Cl}_n$ .
3. Объясните причину различного соотношения компонентов в реакции  $\text{Me}_a\text{Cl}_n$  с  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от условий её проведения.
4. Укажите тип кристаллической решетки, частицы в её узлах и степени окисления **Me** в хлоридах и в **B**.
5. Докажите диамагнитность всех приведенных в условии соединений металла **Me**.

## Задача 4

На химические превращения полимеров, в отличие от их низкомолекулярных аналогов, могут оказывать влияние конфигурационные эффекты, такие как эффект соседа. Этот эффект заключается в изменении кинетики и механизма реакции с низкомолекулярным реагентом из-за различного химического окружения реагирующей функциональной группы в начале реакции и по мере ее протекания. Пусть исходный полимер имеет некоторые функциональные группы **A**, способные превращаться в группы **B** в присутствии избытка низкомолекулярного реагента по схеме:

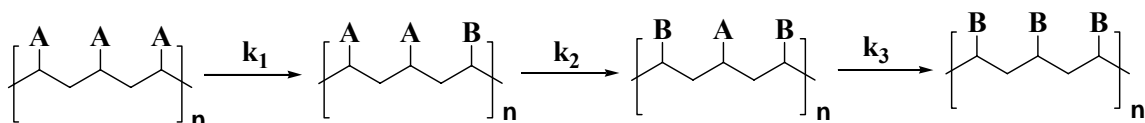


Схема 1.

Тогда в промежуточном продукте реакции можно выделить три типа звеньев **A**:

1. имеющие двух соседей **A** (**AAA**), концентрация таких звеньев  $C_1$ ;
2. имеющие одного соседа **A** и одного соседа **B** (**AAB**), их концентрация  $C_2$ ;
3. имеющие двух соседей **B** (**BAВ**), их концентрация  $C_3$ .

Общее кинетическое уравнение будет иметь вид:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_1 + k_2 C_2 + k_3 C_3, \text{ где } C_A = C_1 + C_2 + C_3$$

Рассмотрим соотношения констант:

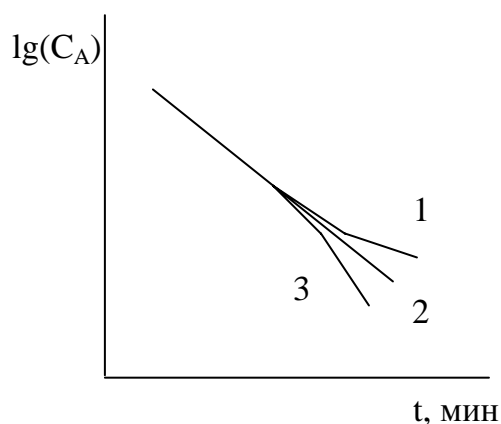
- 1)  $k_1 = k_2 = k_3$  – эффект соседа отсутствует;
- 2)  $k_1 < k_2 < k_3$  – ускоряющий эффект соседа;
- 3)  $k_1 > k_2 > k_3$  – замедляющий эффект соседа;

1. Какое процентное соотношение фрагментов **AA**, **AB** и **BB** следует ожидать для случая, когда эффект соседа отсутствует, если реакция прошла на 50% (то есть половина групп **A** превратилась в группы **B**)?

При исследовании одного и того же химического превращения трех близких по строению полимеров были получены кинетические зависимости (рис.1).

2. Укажите, с каким эффектом соседа происходит превращение каждого из полимеров.

Рассмотрим две реакции, одна из которых протекает с ускоряющим (1), а другая – с замедляющим (2) эффектом соседа, причем обе реакции подчиняются схеме 1.



**Рис. 1.** Зависимость концентрации исходных функциональных групп ( $C_A$ ) от времени.

3. Какие из приведенных в Таблице 1 в листе ответов последовательностей будут преобладать в случаях (1) и (2) при различных степенях конверсии? Заполните Таблицу 1.

При радикальном хлорировании 20.0 г полиэтилена было получено 44.6 г полимера X.

4. Определите и изобразите структурную формулу продукта X.

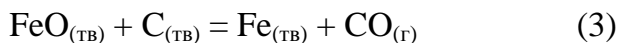
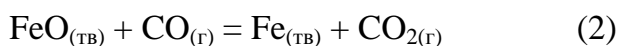
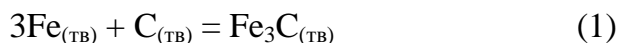
5. 1) При какой степени конверсии в реакции радикального хлорирования полиэтилена образуется полимер X?

2) С каким эффектом соседа протекает реакция образования полимера X?

6. Изобразите структурную формулу продукта Y для случая, когда степень конверсии в реакции радикального хлорирования полиэтилена равна 50% (при сохранении того же эффекта соседа, что и при образовании X).

### Задача 5

На заключительной стадии доменного процесса чугуна образуется в результате реакций:



Соединение	FeO	CO	CO <sub>2</sub>	Fe	C	Fe <sub>3</sub> C
$\Delta H_f^\circ$ , кДж/моль	-266	-110	-393	0	0	31
$S_f^\circ$ , Дж/(моль·К)	57	198	214	24	6	101

1. Установите содержание Fe<sub>3</sub>C (масс. и мол. %) в чугуне, представляющем эвтектическую смесь Fe<sub>3</sub>C и Fe, если её элементный анализ показал 4.2 масс. % C.

2. Приведите реакции, протекающие на первых стадиях доменного процесса с участием руды  $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$  и кокса  $\text{C}_{(\text{ТВ})}$ .

3. Вычислите энергию Гиббса и константы равновесия реакций (1-3):

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT\ln K_p$$

4. Считая, что  $\Delta H$  и  $\Delta S$  не зависят от температуры, оцените температуры самопроизвольного протекания реакций (1-3).

5. Установите температуру  $T$ , при которой содержание  $\text{CO}_2$  в отработанном газе составляет  $1.05 \cdot 10^{-2}$  об.%, а общее давление равно 1 атм.

6. Укажите реакцию, которая преимущественно протекает при температуре  $T$ . Вычислите степень превращения ( $\alpha$ )  $\text{FeO}$  в  $\text{Fe}$  по этой реакции, если  $p(\text{CO}) + p(\text{CO}_2) = 1$  атм.

7. Как изменится  $\alpha$  при повышении  $T$ ?

## Задача 6

Общепризнанным механизмом биосинтеза белка является матричный, когда в процессе трансляции присоединение того или иного аминокислотного остатка кодируется триплетом нуклеотидов в составе информационной РНК.

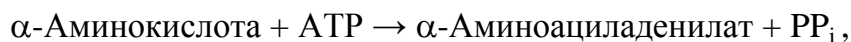
Однако для ряда олигопептидов обнаружен не связанный с нуклеиновыми кислотами альтернативный путь синтеза, включающий набор последовательных ферментативных реакций. Так, ферментный комплекс штамма *Bacillus brevis* обеспечивает наработку циклического декапептида - антибиотика грамицидина S. Анализ грамицидина показал присутствие в его составе равных количеств следующих  $\alpha$ -аминокислот:

Аминокислота	L-валин	L-лейцин	L-орнитин	L-пролин	D-фенилаланин
Обозначение	Val	Leu	Orn	Pro	D-Phe
$M$ , г/моль	117	131	132	115	165

Биосинтез начинается с рацемизации L-фенилаланина (2-амино-3-фенилпропановой кислоты).

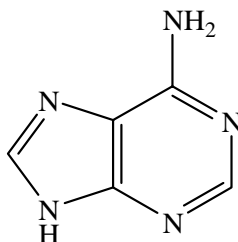
1. Приведите формулы обеих стереоизомерных форм фенилаланина в проекции Фишера и укажите для каждого изомера абсолютную конфигурацию при  $\text{C}_{\alpha}$ -углеродном атоме.

Следующим шагом является активация аминокислот, которая реализуется путем взаимодействия с аденозинтрифосфатом (АТФ) по схеме:



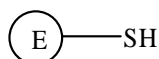
где  $\text{PP}_i$  – неорганический пирофосфат.

2. Изобразите формулу аминокациладенилата, используя приведенную ниже формулу аденина.



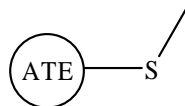
На следующем этапе аминокацильная группа переносится на тиольную группу остатка цистеина, входящего в состав фермента, катализирующего данную реакцию.

3. Приведите реакцию, протекающую на данной стадии. Для свободного фермента используйте обозначение:



Далее аминокацильный остаток переносится на тиольную группу аминокацилпроводящего белка. После этого протекает реакция сочетания двух различных активированных остатков, связанных с молекулами аминокацилпроводящего белка.

4. Приведите схему образования пептидной связи. Для заместителей при  $\alpha$ -углеродных атомах используйте обозначения  $R_1$  и  $R_2$ , а для аминокацилпроводящего белка:



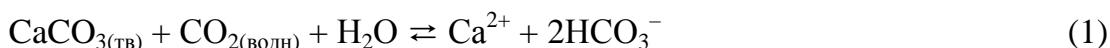
После ряда реакций, описанных в вопросе 4, на заключительном этапе два идентичных пентапептида конденсируются по типу «голова к хвосту», образуя грамицидин S.

5. Установите структуру грамицидина S, если среди продуктов его частичного гидролиза обнаружены фрагменты с молекулярными массами 278, 262 и 245, а в наилегчайшем из всех возможных дипептидном осколке N-концевой аминокислотой является пролин. Для изображения структуры грамицидина S используйте

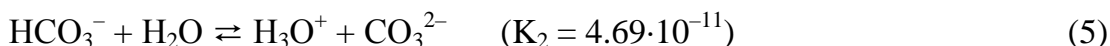
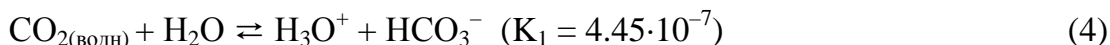
трехбуквенные обозначения аминокислот. Учтите, что при изображении циклических пептидов движение от N-конца к C-концу аминокислотных остатков осуществляется по часовой стрелке.

## Задача 7

Повышенное содержание кальция в природных водах, проходящих через слой известняка, объясняется растворением последнего согласно следующему уравнению:



Этот процесс обратим и контролируется рядом конкурирующих равновесий (2-5) с соответствующими константами (ПР(CaCO<sub>3</sub>), K(CO<sub>2</sub>), K<sub>1</sub> и K<sub>2</sub>):

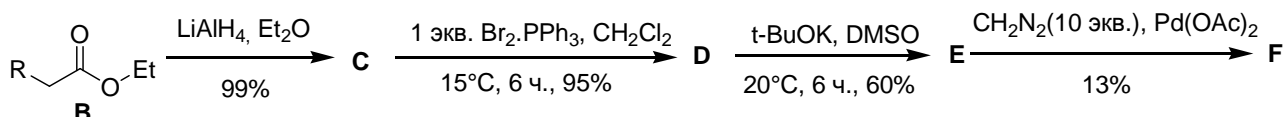


1. Приведите выражение для расчета константы равновесия (K) реакции растворения известняка (1) и рассчитайте ее значение.
2. Выведите формулу расчета концентрации кальция при известном парциальном давлении диоксида углерода в воздухе. Вычислите концентрацию кальция (в моль/л) при парциальном давлении диоксида углерода  $p(\text{CO}_2) = 3.66 \cdot 10^{-4}$  атм.
3. Содержание кальция в воде реки Дон составляет 80 мг/л. Каково парциальное давление диоксида углерода (в атм) в воздухе бассейна Дона?
4. Какой объем соляной кислоты с концентрацией 0.09132 моль/л потребуется для титрования 100 мл такой воды?
5. Какой индикатор из предложенного ниже списка (пикриновая кислота, метиловый оранжевый, фенолфталеин, *n*-нитрофенол) следует использовать при таком титровании?

## Задача 8

В 2001 году в институте органической химии университета Геттингена (Германия) при участии сотрудников университета Санкт-Петербурга (Россия) был впервые синтезирован труднодоступный углеводород **A**, имеющий симметрию тетраэдра.

На приведенной схеме представлены несколько стадий выполненного синтеза:



В процессе однократной обработки **E** диазометаном в присутствии ацетата палладия образуется только **F** с низким выходом, трехкратное повторение процесса повышает выход **F** до 80%, одновременно образуется **A** с выходом 10%. Только шестикратное повторение данной операции позволяет получить **A** с почти количественным (92%) выходом. Соединение **F** может быть получено также с выходами 9 – 30% при обработке **E** шестью эквивалентами  $\text{CH}_2\text{I}_2/\text{AlMe}_3$ .

При восстановлении **A** водородом над  $\text{PtO}_2$  с количественным выходом образуется соединение **G**.

Спектры ЯМР некоторых полученных соединений:

**A**  $^1\text{H}$  2 сигнала (0.15-0.23 и 0.36-0.46 м.д.)

$^{13}\text{C}$  3 сигнала

**E**  $^1\text{H}$  3 группы сигналов (0.27-0.37, 0.78-0.87 и 5.09-5.59 м.д.; соотношение интенсивностей 4:1:3)

$^{13}\text{C}$  5 сигналов

**F**  $^1\text{H}$  3 группы сигналов (0.25-0.36, 0.54-0.60 и 5.04-5.47 м.д.; соотношение интенсивностей 4:1:1)

$^{13}\text{C}$  5 сигналов

**G**  $^1\text{H}$  2 сигнала (1.04, 2.23 м.д.; соотношение интенсивностей 6:1)

$^{13}\text{C}$  3 сигнала

1. Установите структуру углеводородного заместителя **R** в соединении **B**.
2. Напишите структуры соединений **A**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G**.