

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Неорганические соединения **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H** состоят из металла **X** и неметалла **Y** (содержание металла приведено в таблице). Все они – твёрдые вещества.

Таблица 1 Содержание металла в соединениях **B–H**

Вещество	$\omega(X)$, %	Цвет
B	89,26	бледно-жёлтый
C	94,32	коричнево-красный
D	80,60	золотисто-коричневый
E	98,31	бронзовый
F	97,08	фиолетовый
G	96,14	тёмно-зелёный
H	96,82	фиолетово-голубой

A взаимодействует с газом **M** ($D_{\text{возд.}} = 0,9655$), при этом выделяется газ **N** ($D_{\text{азот}} = 1,1429$) и образуется вещество **K**, масса которого составляет 90,06 % от исходной навески **A**. Если растворить **K** в воде и добавить хлорную кислоту, то выделяется газ **L** и выпадает осадок **T**.

1. Определите зашифрованные буквами вещества.
2. Напишите уравнения реакций.
3. Будут ли соединения **B**, **C** и **D** реагировать с газом **L**? Напишите уравнения соответствующих реакций.
4. Как получают соединения **A**, **B**, **C** и **D**?
5. Каким образом был открыт элемент **X**?

Задача 11-2

Юный химик Юра Б., разбирая старый захламлённый шкаф, на полке с простыми и бинарными веществами нашёл четыре красивых банки без этикеток, в которых находились вещества различных оттенков красного цвета. «А где же этикетки?» – с досадой подумал будущий учёный. «Не выкидывать же – значит нужно узнать, что это?» – проблеснула мысль у Юры.

Будучи аккуратным и педантичным молодым человеком, Юра подписал банки буквами латинского алфавита от **A** до **D**, а все свои действия последовательно записал в лабораторный журнал. Вот, что можно там найти:

Вещество А. Вещество красновато-коричневое. Небольшое количество вещества растворили в концентрированной азотной кислоте при небольшом нагревании. Наблюдали выделение бурого газа и образование прозрачного раствора **A1**. 0,1 М раствором гидроксида натрия рН раствора довели до 10. К части полученного раствора добавили нитрат серебра – выпал жёлтый осадок. К другой части раствора добавили несколько капель молибденовой жидкости – выпал яркий жёлтый осадок. Ура! Загадка №1 решена.

Вещество В. Вещество насыщенно красно-оранжевого цвета и высокой плотности. Вещество обработали азотной кислотой. Выделение газа не наблюдалось. В результате получили прозрачный раствор и тяжёлый коричневый осадок. Осадок отфильтровали. К фильтрату по каплям приливали 10 %-ный раствор соляную кислоту. В результате выпал белый осадок, который растворяется в концентрированной соляной кислоте. На коричневый осадок подействовали концентрированной соляной кислотой – выделился противный зеленоватый газ. Небольшое количество коричневого осадка прокалили – опять получили В. Всё понятно!

Вещество С. Вещество светло-красное, рассыпчатое. Небольшое количество вещества обработали азотной кислотой – выделился бурый газ, образовался бесцветный раствор **C1** и выпал белый осадок **C2**. Осадок отфильтровали. Фильтрат **C1** даёт белый осадок при добавлении раствора хлорида бария. Осадок **C2** растворяется в концентрированной соляной кислоте. Если к осадку **C2** добавить цинка и соляной кислоты, то выделяется неприятно пахнущий газ, который разлагается с образованием серого зеркала. Вопрос решён!

Вещество D. Вещество киноварно-красного цвета. Небольшое количество вещества растворили в азотной кислоте – выделился бурый газ, образовался бесцветный раствор **D1**. Через полученный раствор **D1** пропустили SO_2 – опять образовалось киноварно-красное вещество **D**. Что же это может быть?

Попробуйте и Вы разгадать, что юный химик Юра нашёл в шкафу.

Вопросы.

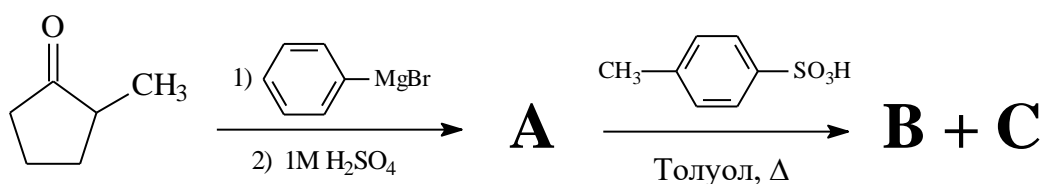
1. Определите вещество **A**. Напишите уравнения реакций, которые помогли Юре определить вещество **A**. Что наблюдал бы Юра, если раствор, полученный после растворения вещества **A**, не был бы доведён до рН 10? Что такое молибденовая жидкость?
2. Определите вещество **B**. Напишите уравнения реакций. Какова степень окисления металла в данном соединении?
3. Определите вещество **C**. Какова роль цинка и соляной кислоты? Напишите уравнения реакций.

4. Определение вещества **D** вызвало трудности у Юры. Что может являться веществом **D**?
 Напишите уравнения реакций. Как можно подтвердить Ваше предположение?

Задача 11-3

Правило Зайцева – термодинамический или кинетический контроль?

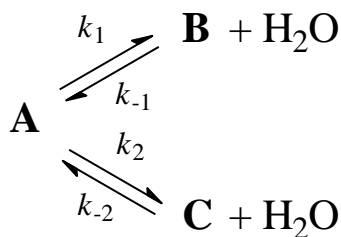
Смесь изомерных несимметричных алкенов – **B** и **C** – получена в результате превращений:



B – менее замещённый алкен.

1. Изобразите структуры веществ **A**, **B** и **C** (без стереохимии).

Вторую стадию – обратимую каталитическую дегидратацию вещества **A** – можно описать с помощью кинетической схемы:



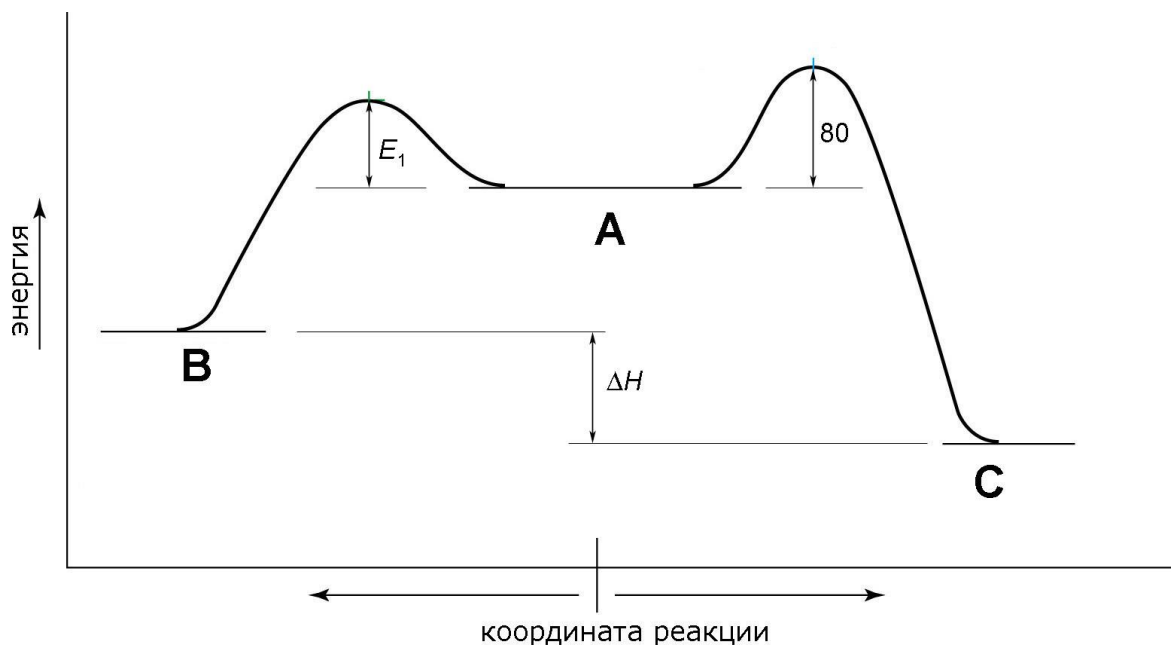
2. Найдите связь между константой равновесия K_1 реакции $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ и константами скорости отдельных стадий.

3. Используя кинетический закон действующих масс, выразите скорости образования веществ **B** и **C** через концентрации участвующих в реакции веществ. Определите, чему равно отношение $[\text{B}] / [\text{C}]$: а) в начале реакции, когда обратными реакциями можно пренебречь; б) в конце реакции, когда устанавливается равновесие между реагентом и продуктами.

4. При 60°C в начале реакции содержание **B** в смеси изомеров составляет 55%, а через 2 ч, когда состав смеси перестаёт меняться, доля **B** снижается до 9%. Какой принцип –

кинетический или термодинамический – определяет в данном случае правило Зайцева для преимущественного образования несимметричных алкенов? Кратко объясните.

5. При 70 °С содержание **В** в начале и в конце реакции составляет 50 % и 11 % соответственно. Определите, чему равны значения E_1 и ΔH (в кДж/моль) на изображённой ниже энергетической диаграмме.



Необходимые уравнения:

Зависимость константы скорости от температуры: $\ln k = \text{const} - E/RT$.

Зависимость константы равновесия от температуры: $\ln K = \text{const} - \Delta H/RT$.

Задача 11-4

В органических соединениях связи углерод-углерод и углерод-гетероатом являются ковалентными полярными или (в случае симметричных молекул типа R–R) ковалентными неполярными. Электроны, образующие ковалентную полярную связь, неравномерно распределяются между атомами: более электроотрицательный атом удерживает электроны лучше, чем менее электроотрицательный. Поэтому в метилгалогенидах атом углерода несёт частичный положительный заряд, а в метиллитии и других соединениях со связью H_3C –металл, – частичный отрицательный заряд. Первое металлоорганическое соединение со связью C–металл было получено в 1849 г. Э. Франклендом, который пытался удалить атом иода из этилиодида цинком, но получил бесцветную жидкость, которая бурно реагировала с водой.

1. Напишите структурную формулу соединения, полученного Франклендом, если известно, что массовое содержание углерода в нём составляет 38,9 %.

С тех пор реакции металлоорганических соединений активно изучались в Германии Э. Франклендом, во Франции Ф. Барбье, а в России школой Бутлерова. Так, в 1874 г. А. Зайцев и Е. Вагнер писали: «Действием цинка на смесь иодистого этила с муравьиным этиловым эфиром мы получили ...<X>».

2. Напишите структурную формулу X, если известно, что это соединение содержит 68,2 % углерода и 13,6 % водорода (по массе).

Чуть ранее Франкленд изучал реакцию избытка диэтилцинка с диэтиловым эфиром щавелевой кислоты и нашёл, что после гашения реакционной смеси водой образуется соединение Y, содержащее 60,0 % углерода и 10,0 % водорода.

3. Напишите структурную формулу соединения Y.

На основании этих и других данных был сделан вывод, что цинкорганические соединения проявляют высокую селективность, реагируя с альдегидами, кетонами и активированными сложными эфирами, но не реагируя с обычными сложными эфирами. Ученик Барбье, В. Гриньяр предложил использовать вместо цинка магний. Получаемые магнийорганические соединения (реактивы Гриньяра) существенно активнее и реагируют со всеми типами соединений, содержащих связь C=O. Например, при взаимодействии галогеналкана A, содержащего 22,0 % углерода по массе и имеющего в масс-спектре пик молекулярного иона в виде двух сигналов с интенсивностью 1 : 1, с магнием в эфире получили раствор соединения B, содержание водорода в котором равно 3,75 %. Раствор разделили на две равные части и ввели в реакцию с CO₂. При этом половину раствора медленно вылили на «сухой» лёд и после нейтрализации получили вещество C. Ко второй половине раствора медленно добавили «сухой» лёд, а после гидролиза выделили вещество D. При обработке 3,7 г C одним эквивалентом B выделилось 1,12 л газа (н. у.). При обработке D раствором B и последующем гидролизе образуется соединение E. Вещества D и E можно получить и из C следующим способом. Вещество A обрабатывают водным раствором NaOH, получая вещество F, которое при кипячении с C в присутствии каталитических количеств H₂SO₄ даёт вещество G. Обработка G одним эквивалентом B приводит к образованию D, а двумя эквивалентами – к E.

4. Напишите структурные формулы соединений A–G.

Задача 11-5

Принципы ферментативного катализа. Трипсин

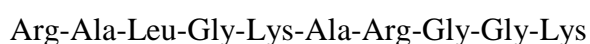
Ферменты – это белки, которые представляют собой высокоэффективные специфические катализаторы химических реакций, протекающих в живой клетке. Между ферментативным и химическим катализом принципиальных различий нет, химические механизмы реакций, лежащих в их основе, сходны. Для упрощения полагают, что с субстратом (веществом, которое превращается) взаимодействует не весь фермент, а только его активный центр – часть белковой молекулы, часто расположенная на поверхности фермента, и иногда имеющая форму щели или впадины. Активный центр состоит из зоны связывания субстрата и собственно зоны катализа. Зона связывания ответственна за выбор субстрата, его закрепление и правильную ориентацию относительно каталитического центра. При этом субстрат взаимодействует с ферментом за счёт разного типа нековалентных взаимодействий, а именно электростатических, Ван-дер-Ваальсовых, водородных и др. Функциональные группы аминокислот каталитического центра непосредственно участвуют в превращении субстрата.

1. а) За счёт изменения каких параметров реакции (температура, энергия активации, давление, путь реакции, объём) катализатор увеличивает скорость реакции? **б)** Для реакции разложения пероксида водорода рассчитайте, во сколько раз эффективность (увеличение скорости реакции) фермента каталазы больше, чем мелкодисперсной платины, если энергия активации:

без катализатора	18 ккал/моль
катализируемая платиной	12 ккал/моль
катализируемая ферментом	5,6 ккал/моль

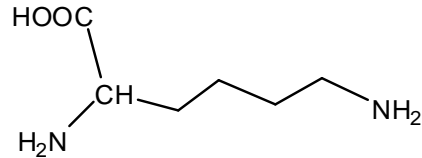
Уравнение Аррениуса для константы скорости реакции $k = A \cdot \exp(-E_A/RT)$. 1 ккал = 4,184 Дж. Считать, что температура равна 300 К, $R = 8,31$ Дж/(моль·К) и что для одной и той же реакции значение параметра A одинаково. Написать уравнение реакции.

Трипсин – это фермент, катализирующий гидролиз пептидных связей в белках. Он гидролизует связи, образованные карбоксильной группой аминокислот лизина (Lys) и аргинина (Arg). Дан небольшой пептид (запись по номенклатурным правилам осуществляется от N-конца пептида к его C-концу):



2. а) Напишите все пептиды, которые получаются из данного пептида при его частичном гидролизе трипсином. **б)** Как можно добиться того, чтобы гидролиз прошёл не полностью?

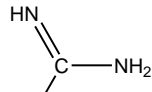
Лизин в боковом радикале содержит аминогруппу:



3. Если боковую аминогруппу лизина модифицировать, например ацилировать, будет ли трипсин гидролизовать связи в пептидах после модифицированного лизина? Почему?

4. Напишите продукты реакции аминокислоты лизина со следующими реагентами:

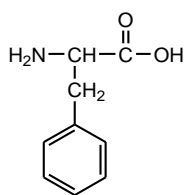
а) 2,4-динитрофторбензол, б) R-C(O)H, в) малеиновый ангидрид (в щелочной среде),



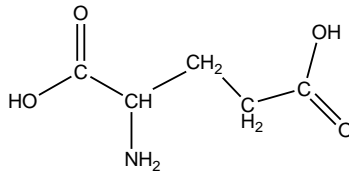
г) C₂H₅-S-CO-CF₃, д) KNCO, е) H₃C-O

5. Сколько пептидов получится из пептида, указанного в вопросе 2, при модификации всех лизинов 2,4-динитрофторбензолом и последующем неполном гидролизе трипсином?

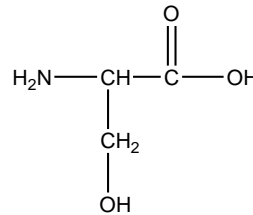
6. Перечислите те аминокислоты из указанных ниже, которые могут входить в зону связывания трипсина. Обоснуйте своё предположение.



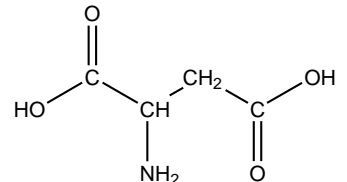
Фенилаланин



Глутаминовая
кислота



Серин



Аспарагиновая
кислота

7. Расшифруйте вещества А, В и С в цепочке превращений, если известно, что в составе вещества А ω(C) = 71,64 %, и оно даёт реакцию серебряного зеркала, реакция получения вещества А протекала в мягких условиях, а борную кислоту используют для стабилизации вещества В.

