

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1

В воде растворили 2,91 г дигидрата ацетата кальция. Полученный раствор смешали с эквимольным количеством (3,51 г) соли X, не содержащей кристаллизационной воды. При этом выпал белый кристаллический осадок А массой 5,16 г, в котором на долю безводной соли приходится 79,07 %.

Вопросы.

1. Определите вещества X и А.
2. Напишите уравнение реакции, происходящей при смешении.
3. К раствору вещества X прилили раствор нитрата серебра и несколько капель раствора аммиака. Опишите наблюдаемые явления. С какой целью был добавлен раствор аммиака?
4. К раствору вещества X по каплям прибавили раствор карбоната натрия. Что наблюдается?
5. Напишите реакции, которые протекают при добавлении к раствору X сначала по каплям (недостаток), потом избытка раствора гидроксида кальция.
6. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Задача 11-2

«Все могут короли...»

За окном нещадно палило солнце, вся прогрессивная общественность Академгородка отправилась на пляж, а молодые специалисты Коля с Таней уныло готовили лабораторию к рейду комиссии по технике безопасности. Коля наводил порядок в шкафчике с неорганическими солями и обнаружил банку, на которой черным маркером было написано «Cl», а все остальное стерлось. «Забавно», – подумал он, взяв в руки банку, содержащую добрых полкило бесцветного кристаллического вещества. «Однако попадет ведь от комиссии, а выбрасывать жалко», – решил Коля и понес банку к весам.

Отвесив 1,00 г этого вещества, он легко растворил его в 10,0 мл воды. «Тоже мне, проблема», – пробубнил себе под нос Николай, добавляя к 1,0 мл раствора крепкий раствор нитрата серебра. «Да-а, а все-таки проблема», – сказал он уже громче, глядя на кристально прозрачный раствор полученной смеси. «А мы тебя так», – рассердился Коля, унес раствор под тягу, и добавил к новой пробе раствора равный объем концентрированной соляной кислоты. «Ты бы лучше щелочи налил», – со смехом сказала Таня, наблюдая

за тем, как он нюхает раствор, тщетно пытаясь обнаружить хоть какой-нибудь признак реакции. «Все мы умные», – вспыхнул Коля, но каплю крепкой калиевой щелочи к третьей пробе раствора (те же 1,0 мл) все же добавил. «То-то же», – обрадовался он, и взял стаканчик в руки, чтобы лучше рассмотреть образовавшийся белый осадок, но тут же вернул стакан под тягу, так как запах из него резко ударил в нос, вышибая почву из-под ног. «Танюха, оказывается, и от тебя бывает польза», – тем не менее, удовлетворенно произнес Коля, наблюдая за посинением влажной лакмусовой бумажки, поднесенной к стаканчику. «Соль-то, поди, двойная», – попыталась подсказать Коле уязвленная Татьяна, но тот, обрадованный удачей, казалось, уже не слушал ее и продолжал свои эксперименты, только теперь уже с сухой солью из банки.

Сначала он просто погрел несколько кристалликов на кончике шпателя в пламени газовой горелки. Через некоторое время кристаллы с потрескиванием разлетелись в разные стороны. Тогда, надев защитные очки, Николай поместил около 0,5 г кристаллов в пробирку и стал нагревать ее. Когда пробирка прогрелась, кристаллы вдруг начали с шипением и свечением разлагаться. На дне пробирки ничего не осталось, пробирка заполнилась зеленоватым газом с едким запахом, а сверху сконденсировались капельки бесцветной жидкости. Завороженная, Таня молча наблюдала за происходящим, широко распахнув свои огромные глаза. «Сама ты двойная», – вернул ее к действительности довольный Коля, вернулся к третьей пробе раствора с осадком, добавил к нему избыток калиевой щелочи и отфильтровал осадок на взвешенном стеклянном фильтре. «Коль, а Коль, что это было-то», – приставала Татьяна, но он молча промывал осадок спиртом и эфиром, насвистывая мелодию некогда популярной песенки Аллы Пугачевой. Высушив осадок под вакуумом, он взвесил фильтр с осадком (масса осадка составила 0,118 г), быстро посчитал что-то в лабораторном журнале и, торжествующе посмотрев на Таню, приклеил на баночку этикетку с правильной формулой и названием вещества.

Вопросы.

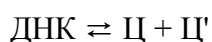
1. Что именно могло показаться Коле забавным, когда он взял в руки банку? Предложите 2 варианта ответа. За что, однако, должно было попасть Коле от комиссии по технике безопасности?
2. На что рассчитывал Коля, добавляя к раствору соли раствор нитрата серебра? Как он вначале собирался решить эту «тоже мне проблему»?
3. Зачем он добавлял ко второй пробе соляную кислоту и нюхал полученный раствор?
4. Чему обрадовался Коля после эксперимента со щелочью, и почему Таня решила, что соль двойная?

5. Какие газ и жидкость экспериментаторы наблюдали в пробирке по окончании реакции разложения? Почему Николай после этого уверенно отмел гипотезу о двойной соли? Даже если Вы пока не расшифровали неизвестную соль, назовите один ион, который точно входит в состав отфильтрованного Колей осадка.
6. Определите и Вы правильную формулу вещества и дайте ему название. Напишите уравнения проведенных им реакций. Подтвердите расчетом состав осадка, соответствующий указанной в тексте массе 0,118 г.

Задача 11-3

Физическая химия ДНК

Известно, что молекулы ДНК представляют собой комплементарные двойные спирали, соединенные посредством водородных связей и стэкинг-взаимодействий¹. При нагревании или изменении pH эти связи разрываются и происходит *денатурация* – молекулы ДНК распадаются на две одиночные цепи (Ц и Ц'), при этом все ковалентные связи в цепях сохраняются:



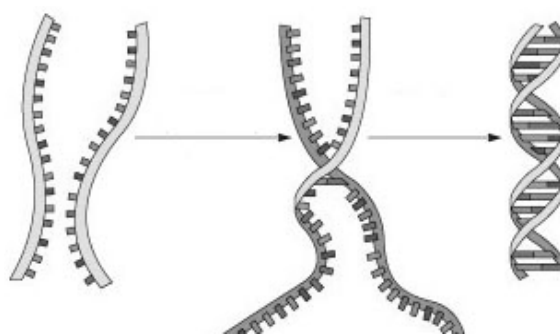
Обычно этот процесс происходит в узком температурном интервале, поэтому его по-другому называют *плавлением*. Температуру плавления ДНК определяют как температуру, при которой распалась половина молекул ДНК.

1. Выделяется или поглощается теплота при денатурации? Увеличивается или уменьшается энтропия (мера неупорядоченности)? Кратко объясните.
2. Запишите выражение для константы равновесия денатурации ДНК и найдите её значение при температуре плавления, если начальная концентрация ДНК в растворе составляла C_0 .
3. Скорость денатурации увеличивается в 2 раза при нагревании от 37 до 38,5 °С. Рассчитайте энергию активации денатурации. (Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением Аррениуса: $\ln k(T) = \text{const} - \frac{E_A}{RT}$).

Обратный денатурации процесс объединения двух цепей в двойную спираль называют *ренатурацией*. Она происходит в две стадии. Первая стадия – нуклеация (зацепление), когда две отдельные нити зацепляются друг за друга путем образования водородных связей между двумя основаниями. Вторая стадия – «застёгивание молнии», на которой

¹ Перекрывание π -электронных облаков ароматических колец, находящихся друг под другом.

образуются водородные связи между всеми остальными парами оснований и формируется двойная спираль.



- Какой кинетический порядок имеет каждая стадия ренатурации?
- Эксперимент показал, что ренатурация ДНК – реакция второго порядка. Какая из двух стадий лимитирует скорость всей реакции? Объясните.
- Как вы думаете, для какой из двух цепей константа скорости ренатурации с комплементарной цепью будет больше – для той, которая составлена из одинаковых оснований или той, в которой нет повторяющихся последовательностей оснований? Кратко объясните.

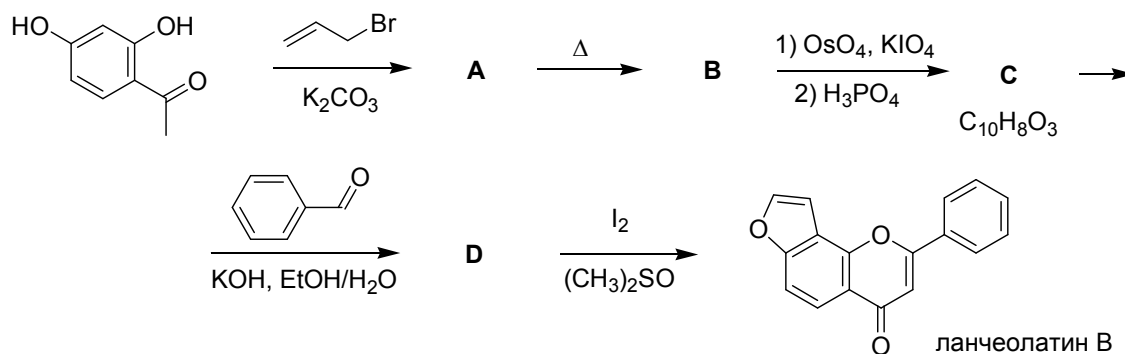
Задача 11-4

В 1912 г. Людвиг Кляйзен обнаружил, что нагревание *O*-аллилфенолов приводит к их перегруппировке в 2-аллилфенолы. Эта перегруппировка, названная его именем, была первым примером класса [3,3]-сигматропных перегруппировок:



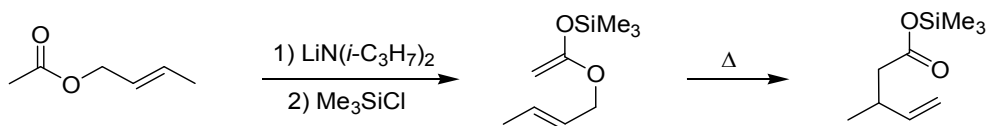
Она использовалась, например, для синтеза антимикробного агента ланцеолатина

В:

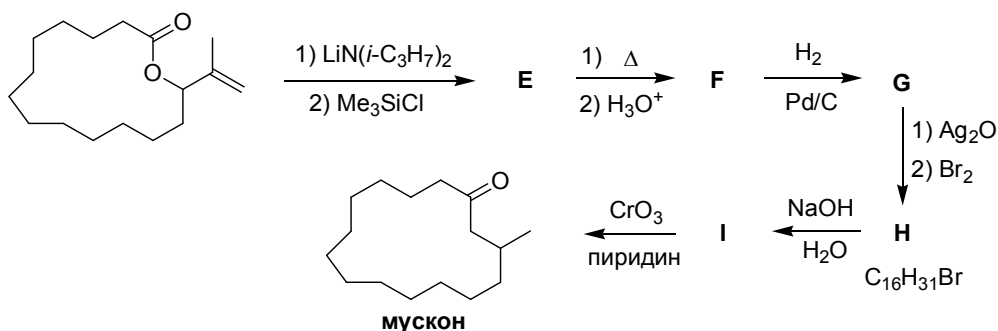


- Расшифруйте приведенную схему (напишите структурные формулы соединений **A-D**).

Позднее были разработаны разновидности перегруппировки Кляйзена, при которых фрагмент аллилвинилового эфира генерируется *in situ*. Так, аллиловые эфиры карбоновых кислот вступают в перегруппировку при последовательной обработке диизопропиламином лития и триметилхлорсиланом с последующим нагреванием:



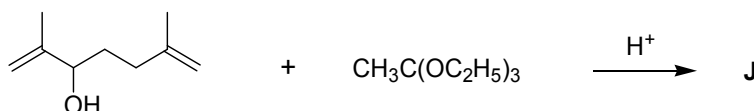
Эта перегруппировка использовалась недавно в синтезе рацемического мускона. Последние стадии этого синтеза приведены на схеме:



2. Напишите структурные формулы соединений E – I.

Другая разновидность перегруппировки Кляйзена протекает при обработке аллиловых спиртов ортоэфирами в присутствии кислотных катализаторов.

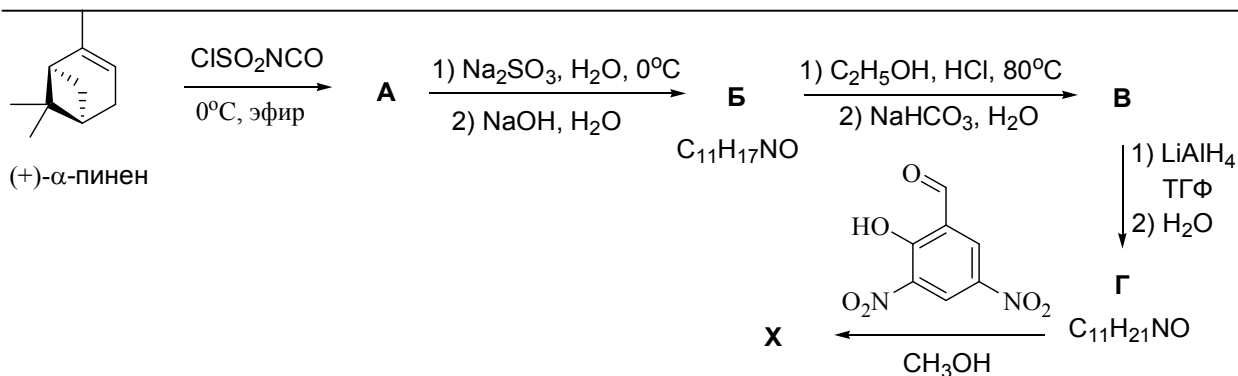
3. Напишите структурную формулу продукта, образующегося при взаимодействии триэтилортоацетата и 3-гидрокси-2,6-диметилгепта-1,6-диена.



Задача 11-5

«Чеснок да лук – от семи недуг»
Русская пословица

Давно известно, что с приходом холодов, в период высокого риска заболеваемости «простудой» рекомендуется употреблять в больших количествах лук и чеснок. Основными компонентами этих «народных целителей», обладающих антимикробным действием, являются оптически активные сульфоксиды. Химики научились синтезировать эти вещества в результате асимметрического окисления соответствующих сульфидов. Установлено, что активным интермедиатом в этих реакциях является пероксокомплекс состава $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{X}')]]$, где X' – депротонированная форма оптически активного соединения X . Соединение X получает из (+)- α -пинена, который выделяют из природного сырья, согласно следующей схеме:



Известно, что взаимодействие (+)- α -пинена с хлорсульфонилизоцианатом (ClSO_2NCO) проводят в сухом (безводном) диэтиловом эфире при пониженной температуре (первая стадия указанной схемы), в результате чего образуется неустойчивый продукт **A**, который при температуре -78°C можно выделить в индивидуальном состоянии.

Вопросы.

1. К какому классу соединений относится пинен? Из какого природного сырья его получают?
2. Объясните, почему взаимодействие пинена с хлорсульфонилизоцианатом обязательно проводят в **сухом** эфире и **при охлаждении**. Напишите уравнение реакции полного гидролиза хлорсульфонилизоцианата.
3. Изобразите структурные формулы интермедиата **A**, соединений **B**, **C** и **D**.
4. Соединение **X** при комнатной температуре представляет собой равновесную смесь двух таутомеров, в структуре одного из которых содержится на один шестичленный цикл больше, чем в структуре другого. Приведите структурные формулы этих двух таутомеров.
5. Известно, что в структуре комплекса $[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{X}')]$ нет связей металл-углерод, а координационное число ванадия равно 6. Установите дентатность лиганда **X'** в этом комплексе и напишите структурную формулу этого комплекса.