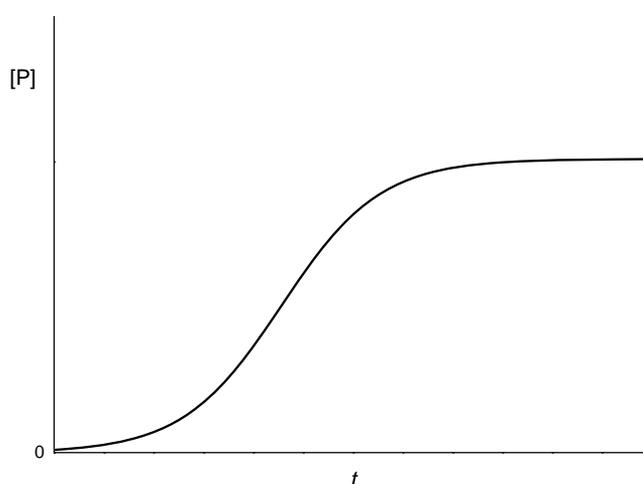


Химия и жизнь**Задача 1. (автор - В. В. Еремин)**

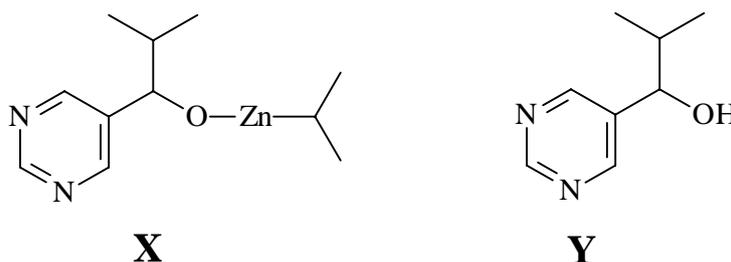
1. По закону действующих масс, скорость элементарной реакции прямо пропорциональна произведению концентраций реагирующих веществ:

$$r = k[A][P]$$

В начале реакции, когда мало продукта P, и в конце, когда мало реагента A, скорость реакции близка к нулю. Максимальное значение скорости автокаталитической реакции достигается где-то в середине процесса, когда P уже много, а A еще израсходован не полностью. Таким образом, кривая зависимости концентрации продукта от времени имеет перегиб, характерный для автокаталитических процессов:



2. Аналогично реактиву Гриньяра, диизопропилцинк присоединяется по карбонильной группе. При последующем гидролизе образуется вторичный спирт:



3. В результате реакции образовалось $120,9 + 5,7 - (29,4 + 1,1) = 96,1$ мг спиртов **Y**, что соответствует $96,1/152 = 0,63$ ммоль. В реакцию вступило 1,2 ммоль диизопропилцинка и 1,0 ммоль (108 мг) альдегида; в недостатке – альдегид. Общий выход спиртов **Y** составляет $0,63/1 = 0,63$, или 63%.

Энантиомерный избыток можно рассчитывать не только по молям, но и по массе, так как Y_1 и Y_2 – изомеры.

$$\text{а) ЭИ} = \frac{29.4 - 1.1}{29.4 + 1.1} = 0.928 = 92.8\%$$

$$\text{б) ЭИ} = \frac{120.9 - 5.7}{120.9 + 5.7} = 0.910 = 91.0\%$$

в) Массы вновь образовавшихся спиртов: $120,9 - 29,4 = 91,5$ мг Y_1 , $5,7 - 1,1 = 4,6$ г Y_2 .

$$\text{ЭИ} = \frac{91.5 - 4.6}{91.5 + 4.6} = 0.904 = 90.4\%$$

4. Пусть в исходной смеси содержалось x ммоль Y_1 и $(1 - x)$ ммоль Y_2 . По условию,

$$\frac{x - (1 - x)}{x + (1 - x)} = 0.40,$$

откуда $x = 0,70$; $(1 - x) = 0,30$

В первой реакции получится $0,70^2 / (0,70^2 + 0,30^2) = 0,84$ ммоль Y_1 и $(1 - 0,84) = 0,16$ ммоль Y_2 , что с учетом состава катализатора составит $1,54$ ммоль Y_1 и $0,46$ ммоль Y_2 .

Энантиомерный избыток увеличится до

$$\frac{1.54 - 0.46}{1.54 + 0.46} = 0.54 = 54\%$$

Результаты последующих синтезов рассчитываются аналогично. Представим их в виде таблицы:

Номер реакции	Было до реакции, ммоль		Образовалось, ммоль		Стало, ммоль		ЭИ Y_1 , %
	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	Y_1	Y_2	
2	1,54	0,46	$\frac{1.54^2}{1.54^2 + 0.46^2} = 0,92$	$1 - 0,92 = 0,08$	2,46	0,54	64
3	2,46	0,54	$\frac{2.46^2}{2.46^2 + 0.54^2} = 0,954$	$1 - 0,954 = 0,046$	3,41	0,59	71
4	3,41	0,59	$\frac{3.41^2}{3.41^2 + 0.59^2} = 0,97$	$1 - 0,97 = 0,03$	4,38	0,62	75
5	4,38	0,62	$\frac{4.38^2}{4.38^2 + 0.62^2} = 0,98$	$1 - 0,98 = 0,02$	5,36	0,64	79
6	5,36	0,64	$\frac{5.36^2}{5.36^2 + 0.64^2} = 0,99$	$1 - 0,99 = 0,01$	6,35	0,65	81

5. Начиная с 7-й реакции изомер Y_2 уже практически не образуется, поэтому на каждой стадии в смесь продуктов просто добавляется по 1 ммолью Y_1 . Его общее количество в конечной смеси с ЭИ = 0,99 можно найти из уравнения:

$$\frac{y - 0.65}{y + 0.65} = 0.99,$$

откуда $y = 129,35$ ммоль. Для достижения такого количества потребуется 130 реакций, что занимает $130 \times 3 = 390$ суток, то есть примерно один год. Для сравнения: биохимическая эволюция длится сотни миллионов лет.

Ответы.

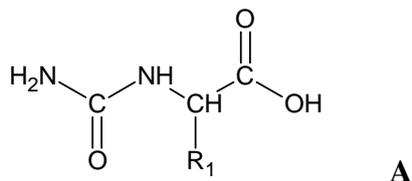
3. Выход – 63%. ЭИ: а) 92,8%; б) 91,0%; в) 90,4%.

4. а) 54%; б) 71%.

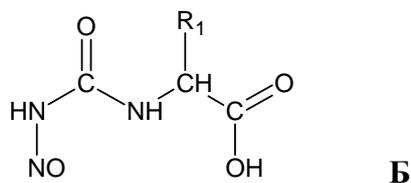
5. Один год.

Задача 2. (автор – А.В. Бачева)

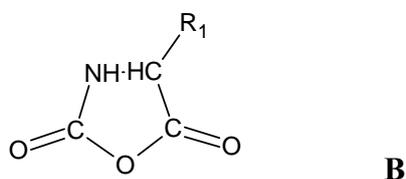
1. Превращение аминокислоты (предполагается, что в составе первичного океана присутствовали растворенные аминокислоты) в вещество **A** происходит под действием цианат-иона. Эта реакция протекает при pH 5-12 (оптимальное значение pH 8), при этом время полупревращения составляет 10 часов при 25°C. Вещество **A** – *N*-карбамоил- α -аминокислота:



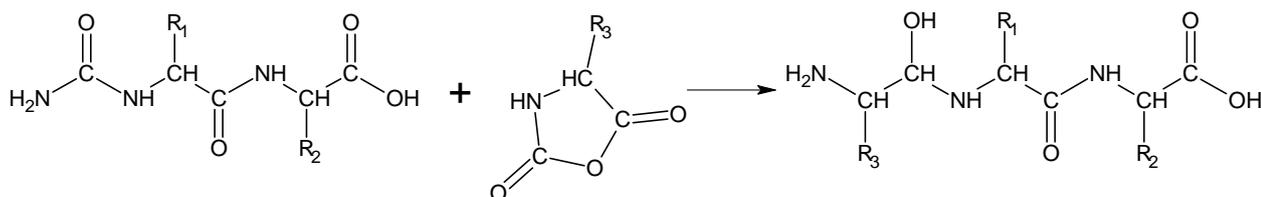
После испарения воды во время отлива происходит концентрирование *N*-карбамоил- α -аминокислот, после чего реализуется следующий шаг – нитрозирование *N*-карбамоил- α -аминокислот атмосферным NO_x (образующимся либо по реакции $\text{NO} + \text{O}_2$, либо по реакции $\text{NO} + \text{NO}_2$, входящими в состав окислительной атмосферы). Промежуточное соединение, получающееся после элиминирования азотистой кислоты, представляет собой вещество **B** – *N'*-нитрозо-*N*-карбамоил- α -аминокислота:



N-Нитрозопроизводные монозамещенных аминов обычно неустойчивы. Так и соединение **B**, едва образовавшись, отщепляет молекулы азота и воды приводит к образованию ангидрида *N*-(карбокси)аминокислоты (вещество **B**). Эта реакция быстро (время полупревращения 5 мин при 25°C) и количественно протекает в конденсированной фазе (жидкость/твердое вещество):

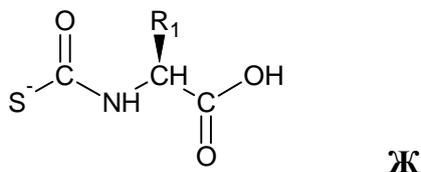


4. Превращение *N*-карбамоилпептида (вещества **E**) (удлинение цепи) в полимер происходит по следующей схеме:

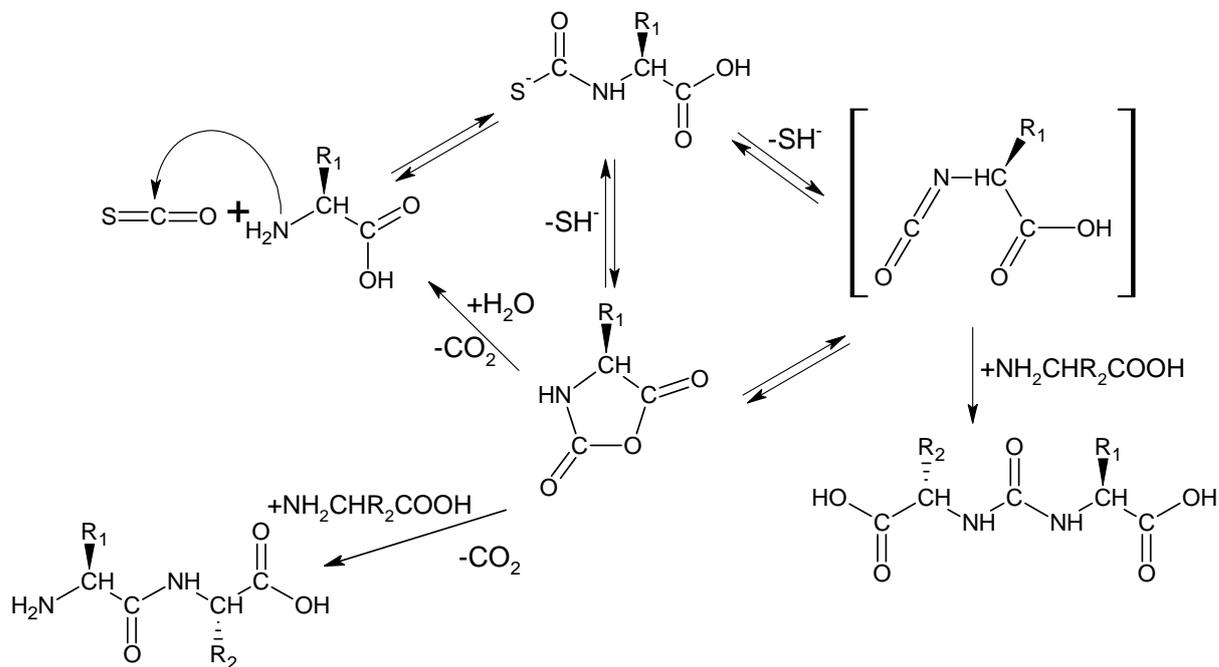


5. Ответ – да. При образовании и последующей полимеризации *N*-карбоксиангидридов не происходит рацемизации, т.е. конфигурация α -атома углерода сохраняется; вещество остается оптически активным.

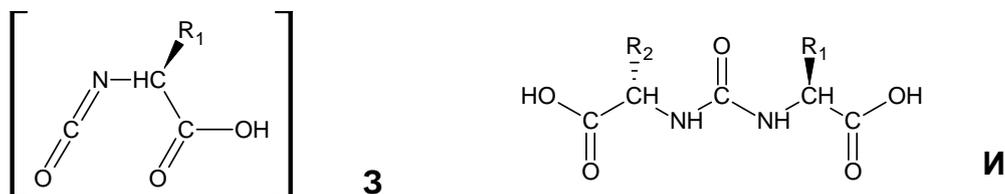
6. Аминокислота при реакции с COS дает соответствующий тиокарбамат аминокислоты:



Внутримолекулярная циклизация **Ж** снова приводит к веществу **B**, то есть к ангидриду *N*-(карбокси)аминокислоты, или ангидриду Лейхса. Весьма любопытным является образование вещества **И**, производного мочевины. Методом ЯМР было доказано присутствие в реакционной смеси этого вещества (правда в следовых количествах):



Итак,

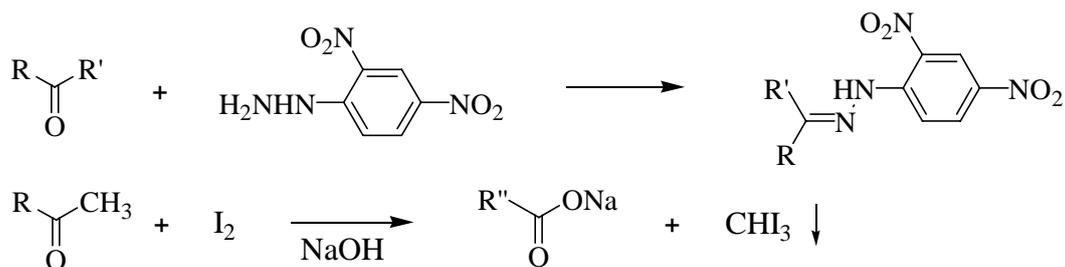


7. У вещества **Д** есть 2 ионизируемые группы: аминогруппа и карбоксильная группа. При рН 2 карбоксильная группа незаряжена, аминогруппа заряжена положительно, вещество движется к катоду. При рН 7 заряды амино- и карбоксильной групп скомпенсированы, вещество остается на старте. При рН 12 аминогруппа незаряжена, карбоксильная группа заряжена отрицательно, вещество движется к аноду.

У вещества **И** есть 2 карбоксильные группы. При рН = 2 обе карбоксильные группы незаряжены, вещество остается на старте. При рН = 7 карбоксильные группы заряжены отрицательно, вещество движется к аноду. При рН = 12 ситуация принципиально не отличается от рН = 7, и вещество движется к аноду.

Задача 3. (автор – И. В. Трушков)

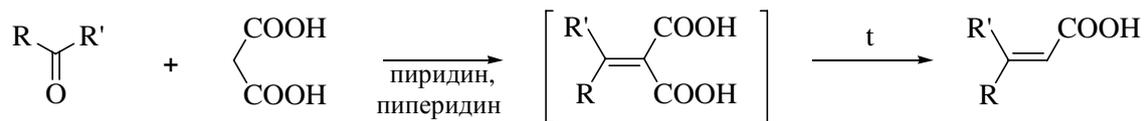
1. Образование желтого осадка с 2,4-динитрофенилгидразином – качественная реакция на присутствие карбонильной группы. Образование желтого осадка при взаимодействии «вещества королевы» с иодом и щелочью представляет собой «иодоформный тест» – качественную реакцию на присутствие группы CH_3COR .



Титрование **QS** раствором щелочи говорит о присутствии кислотных групп. В среднем на титрование $(138 : 3) = 46$ мг **QS** потребовалось 24,97 мл 0,01 н раствора NaOH, т.е. $\approx 0,025 \times 0,01 \approx 0,00025$ моль (0,25 ммоль). В случае одноосновной кислоты RCOOH это означает, что 46 мг вещества составляют 0,25 ммоль. Тогда $M_{\text{QS}} \approx 0,046 / 0,00025 \approx 184$. Для двухосновной кислоты HOOC-R-COOH молекулярная масса должна быть в 2 раза меньше, т.е. 92 и т.д. Элементный анализ показывает, что отношение C:H в молекуле **QS** равно: а) $(65,48/12):8,79 = 1:1,66 = 5:8$; б) $(65,3/12):8,9 = 1:1,64 = 5:8$. При этом доля остальных атомов в молекуле составляет $\approx 26\%$. Однако мы установили, что молекула **QS** содержит как минимум 3 атома кислорода, что делает невозможной формулу $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_{3+n}\text{X}_m$. Формула $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_{3+n}\text{X}_m$ не согласуется с результатами титрования (максимальная молекулярная масса 184). Однако условиям реакции удовлетворяет формула $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$ ($M_{\text{QS}} = 184$; 65,2% углерода, 8,7% водорода, 26% кислорода, что согласуется с результатами элементного анализа в рамках точности эксперимента).

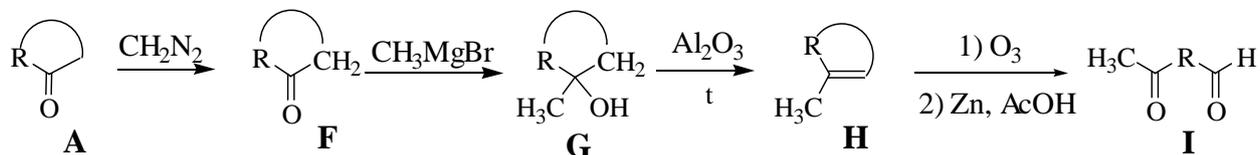
2. Рассмотрим схему синтеза **QS**. Превращение **Н** в **И** представляет собой восстановительное озонирование алкена. Поскольку при этом образуется единственный продукт, можно сделать вывод, что **Н** представляет собой либо симметрично замещенный диен (образование 2 моль **И** из 1

моль **H**), либо циклоалкен. Образование **I** из **E** может представлять собой либо восстановление алкина в алкен, либо восстановление ацилхлорида в альдегид. Поскольку **E** образуется в результате обработки **D** оксалилхлоридом, более вероятным представляется второй вариант. Действительно, конечный продукт **QS** (одноосновная кислота) образуется при нагревании **I** с малоновой кислотой в присутствии пиридина и пиперидина, а это - типичные условия проведения конденсации карбонильных соединений с соединениями, имеющими две акцепторных группы при одном атоме углерода (реакции Кневенагеля).



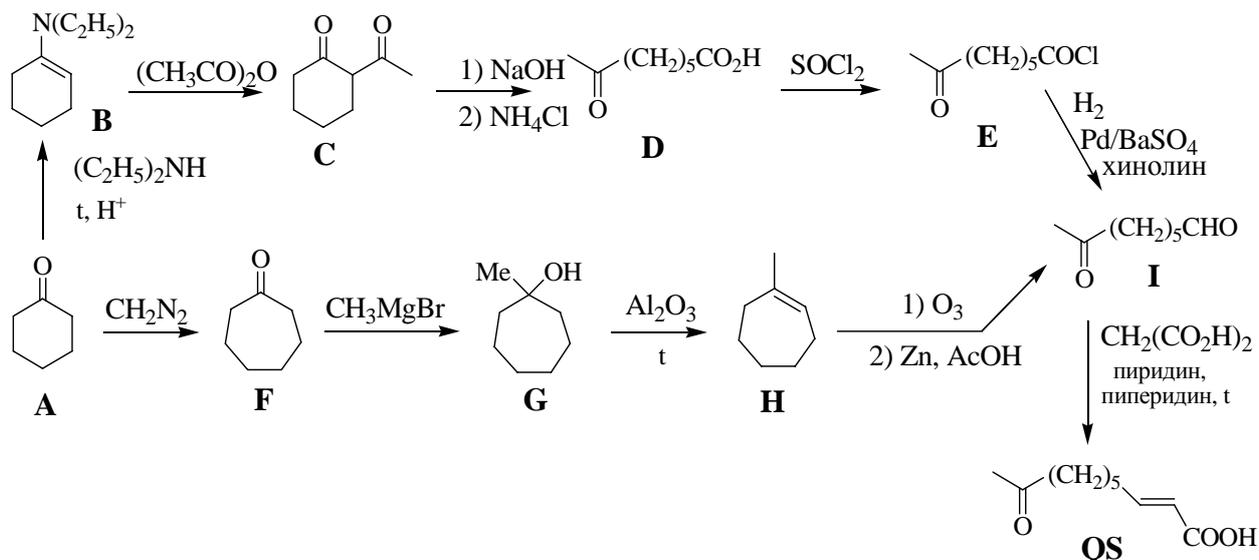
Значит, молекула **QS** содержит фрагменты $-\text{C}=\text{CH}-\text{COOH}$ и $\text{CH}_3\text{CO}-$. Следовательно, масса остатка равна 71, что соответствует фрагменту C_5H_{11} , т.е. мы имеем дело с насыщенным углеводородным фрагментом (или фрагментами).

Итак, при восстановительном озонировании образуется соединение, содержащее группы $\text{CH}_3\text{CO}-$ и $-\text{CHO}$. Отсюда можно сделать вывод, что происходит расщепление 1-метилциклоалкена. Последний образуется в результате дегидратации (**G** → **H**) спирта, получаемого по реакции Гриньяра между циклоалканоном **F** и CH_3MgBr . Поскольку фрагменты $\text{CH}_3\text{CO}-$ и $-\text{CHO}$ связывает насыщенная углеводородная цепочка C_5H_{10} , превращение **A** → **F** представляет собой не реакцию циклопропанирования, а процесс расширения цикла:

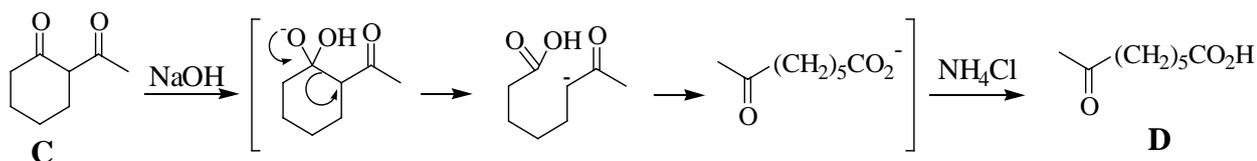


При этом нужно отметить, что группа C_5H_{10} должна быть симметричной, иначе реакция **A** с диазометаном давала бы не один, а два продукта. То же самое справедливо для процесса дегидратации: образование единственного продукта означает, что фрагмент $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{CH}_2-$ в спирте **G** также является симметричным. Этим условиям удовлетворяет только неразветвленная цепь $-(\text{CH}_2)_5-$. Таким образом, **F** – циклогептанон (суберон), а **A** – циклогексанон. Действительно, оба этих соединения являются дешевыми коммерчески доступными реагентами. (Хотя **I** может образоваться также из диметилциклотетрадекадиена, указанные ограничения отбрасывают также возможность того, что соединением **F** может быть циклотетрадекадион, гидроксциклотетрадеканон или циклотетрадеценон). Рассмотрим остальные превращения на схеме. Кислотно-катализируемая реакция циклогексанона с диэтиламино приводит к образованию енамина. Последний ацилируют с образованием 2-ацетилциклогексанона. Под действием щелочи это соединение подвергается «кислотному расщеплению» (расщеплению с

образованием соли кислоты). Превращение кислоты в хлорангидрид и его восстановление уже обсуждалось выше. Таким образом, схема синтеза выглядит так:



3. Реакция начинается с атаки гидроксид-иона по карбонильной группе. Образовавшийся тетраэдрический интермедиат расщепляется с образованием енолят-иона, который подвергается внутримолекулярному переносу протона, давая анион кислоты **D**:

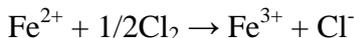
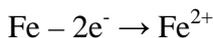
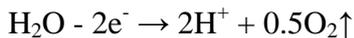
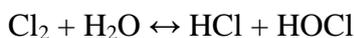


Очевидно, гидроксид-ион может атаковать и вторую карбонильную группу; аналогичная последовательность стадий будет приводить к образованию циклогексанона и ацетат-иона.

Задача 4. (автор – С.А.Серяков)

1. Уравнения реакций, происходящих в ходе электролиза в разных секциях раствора:

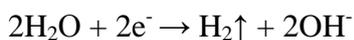
Анодная



(желтый цвет обусловлен присутствующими ионами Fe^{3+} , HOCl и Cl_2 , а запах – хлором)

Затем происходит накопление H^+ в количестве, равном $2[\text{SO}_4^{2-}]$.

Катодная





Затем происходит накопление OH^- в количестве, равном $\{[\text{Na}^+] + [\text{K}^+]\}$.

Холщовый мешочек выполняет роль мембраны (диафрагмы), сдерживающей потоки ионов навстречу друг другу. После отключения от сети состав **МВ** и **ЖВ** начинает выравниваться тем медленнее, чем плотнее мешочек. **МВ** содержит растворенный хлор, H^+ , HOCl , Fe^{3+} , Fe^{2+} , SO_4^{2-} и Cl^- . **ЖВ** содержит слабый раствор щелочи и остаточные количества других ионов.

2. **ЖВ** – жидкость, имеющая $\text{pH} > 7$, поэтому она должна скапливаться у катода. Следовательно, в мешочке анод.

3. В ротовой полости щелочная среда создается гораздо более слабыми основаниями, чем щелочь (**ЖВ**). Последняя вызывает набухание ткани, выстилающей внутренние покровы слизистых. Рецепторы реагируют на это как на сухость в ротовой полости и жажду. Компот (и тем более, яблочный уксус) проявляют кислотные свойства. Кислота нейтрализует щелочь, нормализуя величину pH .

4. а) Молярная концентрация ионов в использованной воде:

Ион	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
с, мМ	0,116	0,025	0,20	0,05	0,4508	0,047	0,096

На аноде будет происходить окисление хлорид-ионов до Cl_2 , его концентрирование в прианодном пространстве и последующее окисление до HOCl . Среди всех хлорных кислот это соединение проявляет наибольшую активность в отношении бактерий (наиболее эффективный окислитель) при умеренных значениях pH . Требуемое количество (мМ) электричества (при 100% выходе по току для этих процессов):

$$N_{\text{Ан}} = 2 \times [\text{Cl}^-] = 2 \times 0,096 = 0,192 \text{ мМ.}$$

$$\text{Тогда } Q = N \times F = 1,92 \times 10^{-4} \text{ моль} \times 96500 \text{ Кл/моль} = 18,53 \text{ Кл.}$$

$$\text{При силе тока } 0,3 \text{ А, } t = Q/I = 18,53 \text{ Кл}/0,3 \text{ А} = 61,8 \text{ с} \approx 1 \text{ мин } 2 \text{ с.}$$

б) В процессе окисления хлора в прианодном пространстве, в прикатодном пространстве происходит осаждение карбоната кальция (как менее растворимого по сравнению с карбонатом магния), причем 1 моль электричества соответствует 1 моль OH^- ($\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^- + 1/2\text{H}_2$) или 1 моль CO_3^{2-} , образовавшегося по реакции: $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$ ($\text{CO}_3^{2-} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow$). Таким образом, может осадиться не более 0,192 мМ CaCO_3 . Масса осадка составит $m \approx 100 \text{ г/моль} \times 0,192 \text{ мМ} = 19,2 \text{ мг.}$

в) Максимальные значения этих величин будут достигнуты при $[\text{OH}^-] = 2 \times ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+])$ и $[\text{H}^+] = 4 \times [\text{SO}_4^{2-}]$, соответственно.

$$\text{pH}_i = 14 + \lg\{2 \times (0,116 + 0,025) \times 10^{-3}\} = 10,45.$$

$$\text{pOH}_{ii} = 14 + \lg\{4 \times 0,094 \times 10^{-3}\} = 10,58.$$

Если участник вел расчет без учета концентрирования ионов, результат оценивается без штрафных баллов.

5. а) Деятельность бактерий, живущих в ротовой полости, часто является причиной зубной боли, **МВ** их успешно уничтожает. Недостаток самолечения – разрушение зубной эмали кислотой. б) Боль в желудке может быть связана с чрезмерной секрецией HCl и чувствительности желудочной стенки к H^+ , **ЖВ** – нейтрализует кислоту. Недостаток – такое лечение устраняет не причину болезни, а следствие, кроме того, рост pH среды в желудке благоприятен для развития бактерий.