

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

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

Вещество **A** – одноосновная кислота средней силы ($pK_a = 0,17$). 2,00 г **A** 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 **A**.
3. Рассчитайте pH *раствора 1* и степень диссоциации кислоты в нём.

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

При гидролизе 1,00 мл **B** 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.

B **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 четырех одинаковых элементов и представляют собой прозрачные негигроскопичные кристаллы. При нагревании выше 200 °C 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 °C 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.

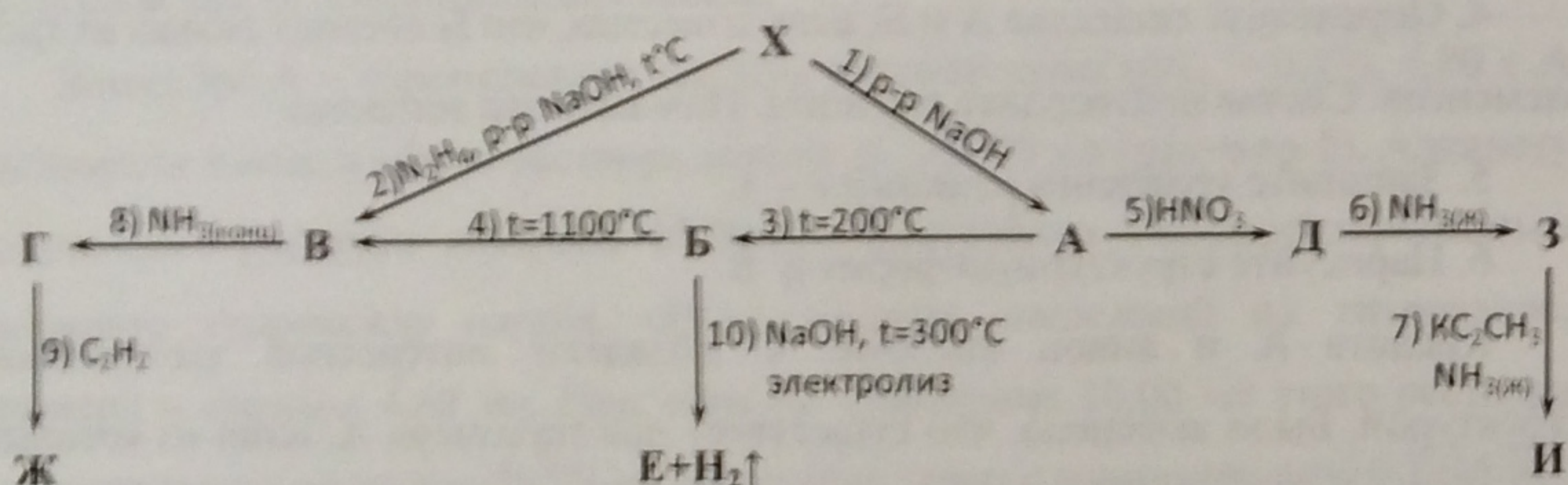
Y_2 можно получить из Y_1 осторожным нагреванием до 63 °C. При этом

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, V 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).

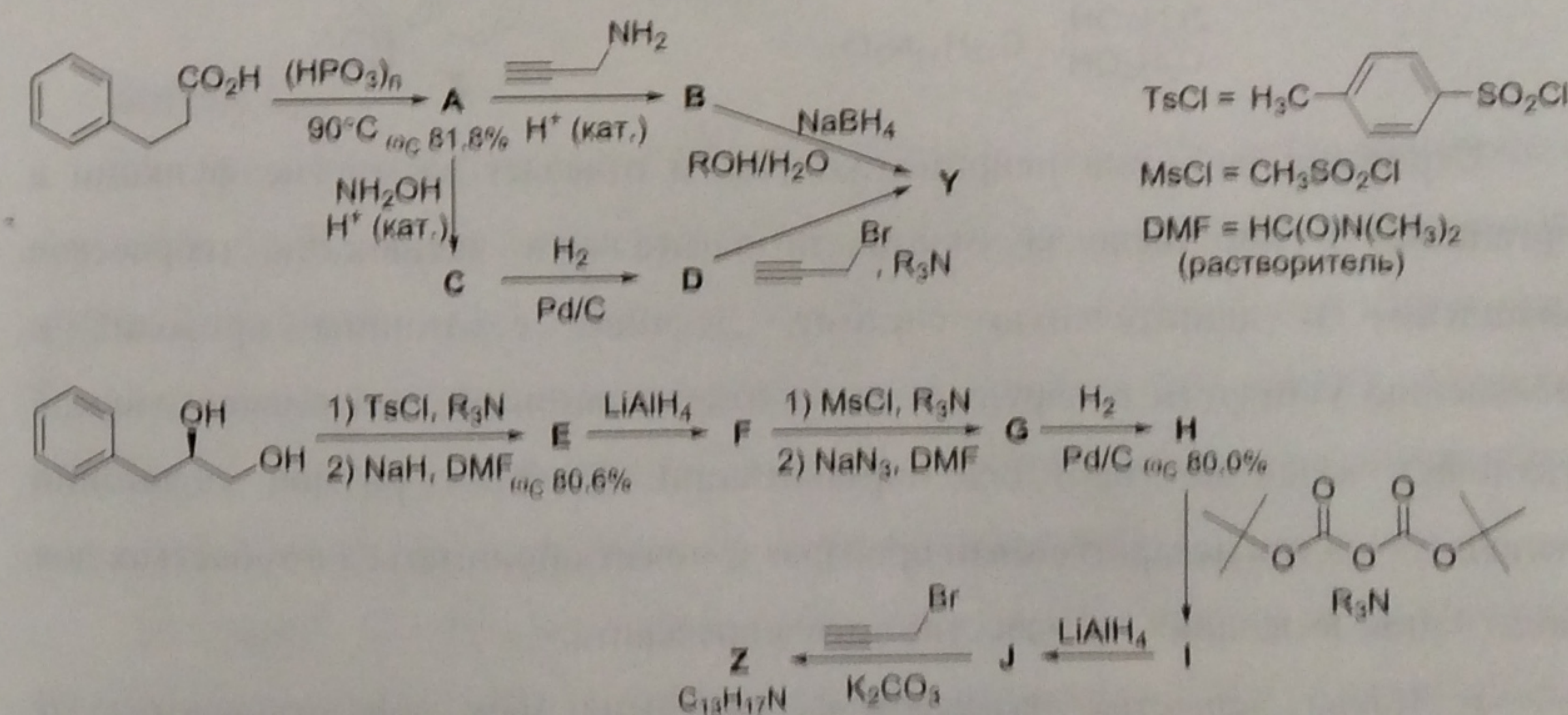
Задача 11-3

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).



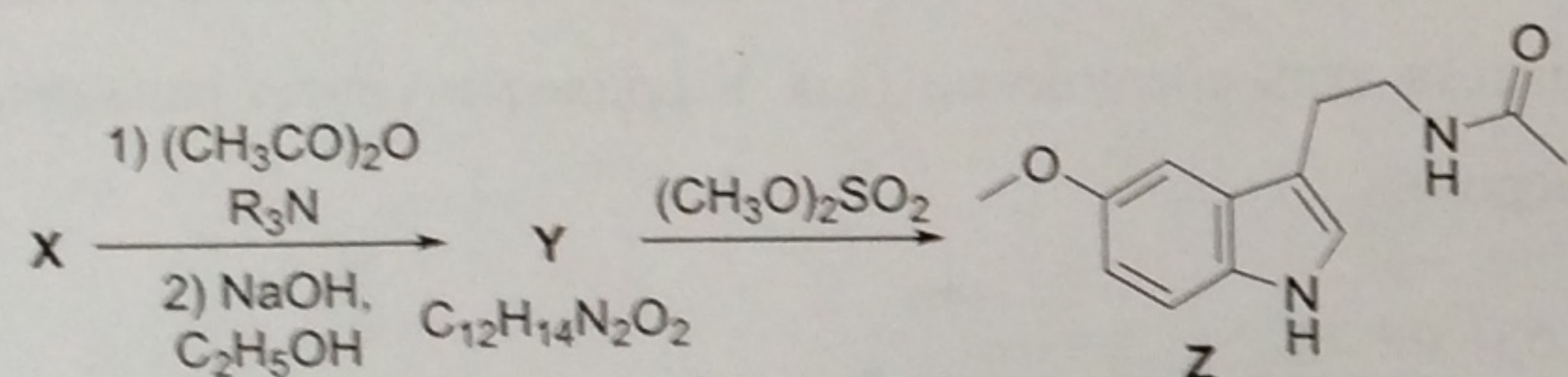
2. Приведите структурные формулы соединений $A-J, Y$ и Z . Для соединений $E-J$ и Z укажите стереохимию хиральных центров (при отсутствии стереохимии каждая структура оценивается с понижающим коэффициентом).

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.

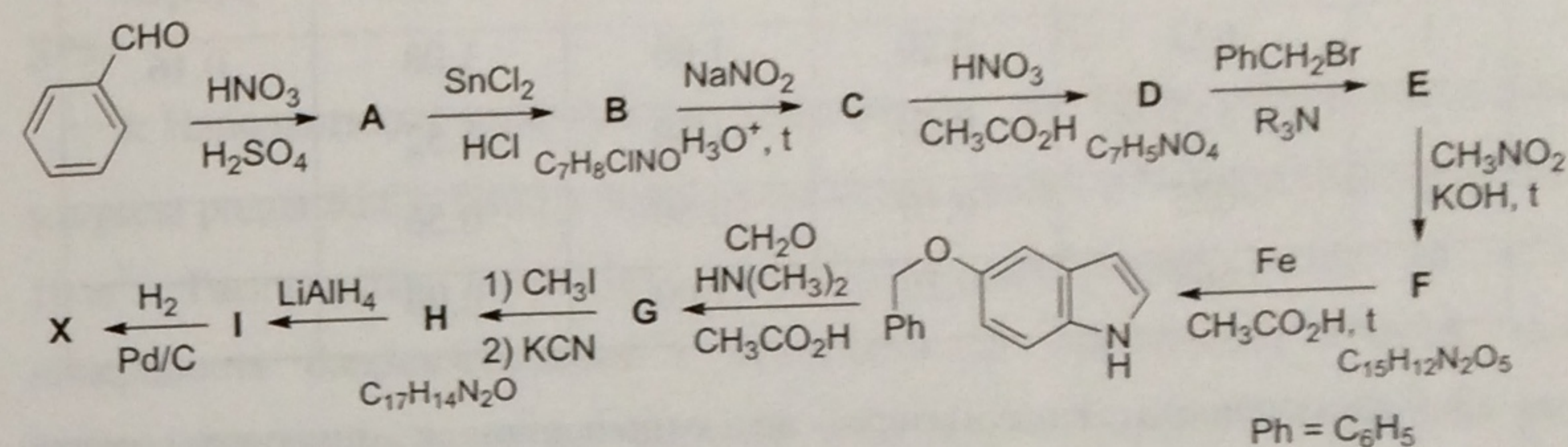


Серотонин является нейромедиатором и отвечает за многие функции в организме, в том числе за эмоции, познавательную активность, творческое мышление и двигательную систему. Дефицит серотонина приводит к появлению усталости и нарушает выработку мелатонина, что в свою очередь ухудшает качество сна. Для нормализации 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 аминотетирования. 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 °C 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.

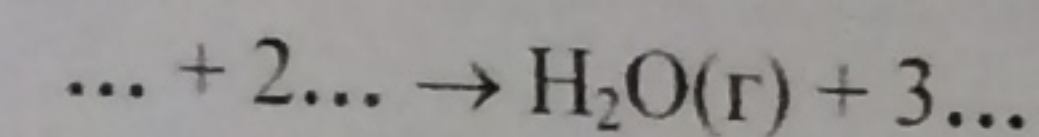
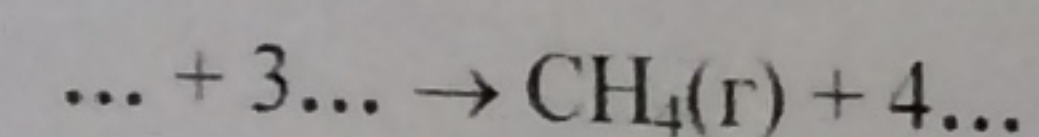
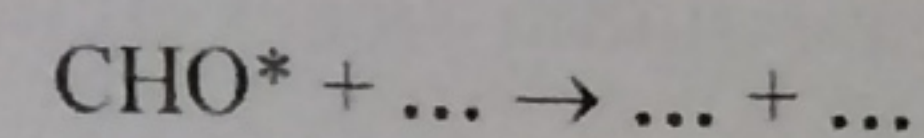
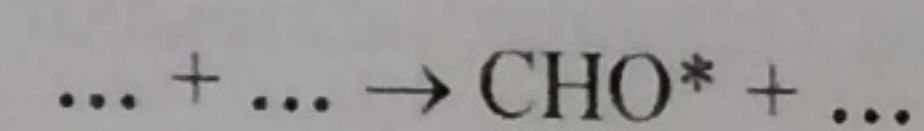
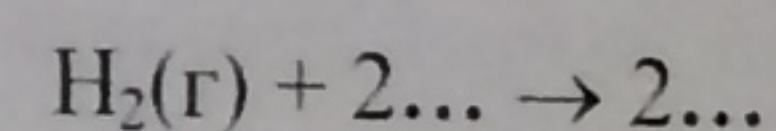
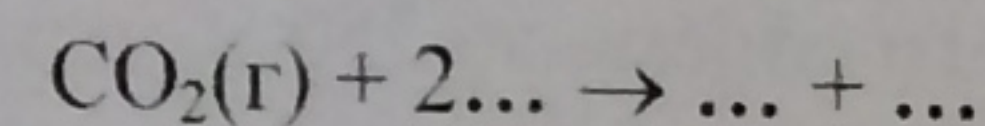
3. Определите кинетические порядки по реагентам в реакции I, т. е. коэффициенты x и y в выражении для средней скорости реакции:

$$r = \frac{\Delta p_1}{\Delta t} = k p_{\text{CO}_2}^x p_{\text{H}_2}^y$$

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 $12.4 \text{ г}/\text{см}^3$.

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