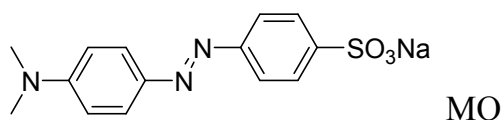


РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

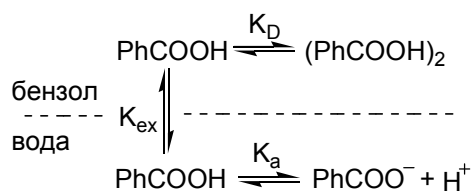
Для определения активного хлора в воде используют метод иодометрического титрования и титрования метиловым оранжевым (МО). В первом случае в 100 мл анализируемой воды вводят 0.5 г KI, ацетатный буфер с pH 4.5 и титруют выделившийся иод 0.005 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. При титровании с МО к 100 мл воды добавляют 2-3 капли 5 М HCl и титруют 0.005% раствором МО, который при этом обесцвечивается. Конечной точке титрования отвечает появление розовой окраски.



1. Как можно получить метиловый оранжевый, используя N,N-диметиланилин, сульфаниловую кислоту и неорганические реагенты? Приведите схемы соответствующих реакций.
2. Почему иодометрическое титрование проводят при pH 4.5, но не в сильноокислой или щелочной средах? Запишите уравнения побочных реакций.
3. Запишите уравнения реакций, протекающих при определении хлора по двум описанным методикам. Учтите, что на титрование аликвоты воды объемом 100 мл, содержащей 1 мг/л растворенного хлора, затрачивается 0.56 мл раствора тиосульфата или 4.61 мл раствора метилового оранжевого, а одним из продуктов взаимодействия МО с хлором является молекулярный азот.
4. Одна из этих двух методик используется для определения **свободного** активного хлора (суммарное содержание Cl_2 , HClO и ClO^- в пересчете на хлор), а другая – **суммарного** активного хлора (свободный хлор + так называемый хлораминовый хлор).
 - a. Какая из этих двух методик (иодометрическая или с МО) используется для определения свободного, а какая – суммарного хлора? Стандартный электродный потенциал системы «МО – продукты его окисления» больше такового для пары $\text{I}_2/2\text{I}^-$.
 - b. В виде каких соединений может присутствовать хлораминовый хлор? Запишите уравнения реакций, по которым они могут образоваться в неочищенной воде при ее хлорировании.
 - c. Выведите формулу для вычисления содержания (в мг/л) хлораминового хлора через объемы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и МО, пошедших на титрование двух разных аликвот, объемом 100 мл каждая, одной и той же пробы воды.

Задача 2

Бензойная кислота экстрагируется из водного раствора бензолом с константой экстракции K_{ex} . Константа диссоциации бензойной кислоты в водной фазе равна K_a . В органической фазе происходит образование димеров с константой димеризации K_D .



1. Изобразите структуру димера бензойной кислоты.
2. Приведите выражения для K_{ex} , K_a и K_D (используйте индекс "a" для водной фазы, индекс "o" – для органической).
3. Добавление каких из перечисленных веществ к водному раствору бензойной кислоты приведет к увеличению степени ее экстракции: H_2SO_4 , HCl , NaOH , H_2O ?

Для определения констант равновесия были проведены три опыта. Бензойную кислоту экстрагировали бензолом из 0.100 М водного раствора объемом $V_a = 100$ мл и измеряли pH водного раствора после экстракции. Результаты представлены в таблице.

Опыт	Объем бензола, V_0 , мл	pH водного раствора
1	0.00	2.61
2	50.0	2.73
3	100	2.80

4. Определите константы K_{ex} , K_a , K_D .
5. Рассчитайте степень экстракции бензойной кислоты равным объемом бензола (опыт 3). Если в п. 4 Вы не нашли значение какой-либо из констант, то для ответа на этот и следующие вопросы используйте значения для хлорбензойной кислоты: $K_a = 1.02 \cdot 10^{-4}$; $K_{ex} = 1.74$; $K_D = 2.23$.
6. В водный раствор предварительно добавили HCl до концентрации 0.1 М. Как изменится степень экстракции бензойной кислоты равным объемом бензола? Водный раствор объемом 100 мл содержит 0.100 М PhCOOH и 0.100 М HCl . Считайте, что HCl не экстрагируется бензолом.
7. Какой минимальный объем бензола необходим для экстрагирования 90% бензойной кислоты из водного раствора, содержащего 0.100 М HCl ?

Задача 3

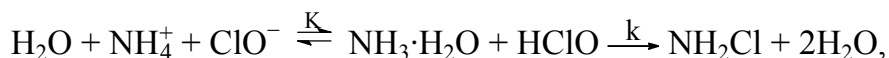
Аликвоту ($V_A = 10.00$ мл) раствора смеси гидроксида и карбоната калия (раствор А) оттитровали 0.1000 М раствором HCl с метиловым оранжевым (константа индикатора $10^{-4.4}$), при этом израсходовали $V_1 = 14.40$ мл титранта (титрование 1). На титрование такой же аликвоты раствора А с фенолфталеином (константа индикатора $10^{-8.6}$) затратили $V_2 = 12.15$ мл 0.1000 М HCl (титрование 2). Для угольной кислоты: $K_{a1} = 10^{-6.3}$, $K_{a2} = 10^{-10.3}$.

1. Запишите в ионном виде уравнения реакций, протекающих при титровании. Рассчитайте концентрации KOH и карбоната в растворе А.
2. Через 5.00 мл раствора А пропустили CO_2 и полученный раствор оттитровали соляной кислотой (0.1000 М) в присутствии фенолфталеина, затратив 2.08 мл титранта.
 - a) Каков состав раствора, полученного после пропускания CO_2 ?
 - b) Какое количество CO_2 поглотилось?
3. К 15.00 мл 0.1000 М HCl добавили 10.00 мл раствора А, полученный раствор прокипятили с обратным холодильником, охладили и дотитровали раствором А в присутствии метилового оранжевого. Сколько раствора А было затрачено на это титрование?
4. Аликвоту 0.1000 М HCl ($V_{\text{HCl}} = 10.00$ мл) быстро оттитровали раствором А в присутствии фенолфталеина. Какой объем титранта был затрачен? Приведите расчетную формулу. Растворимость CO_2 в воде при комнатной температуре составляет 0.045 М.

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Реакцию образования NH_2Cl можно описать двухстадийным механизмом



причем равновесие с константой K устанавливается быстро. Долгое время считалось, что наблюдаемая константа скорости (k_{H}) не зависит от pH и равна $k_{\text{H}}^0 = kK$, если использовать неподкисленные (естественные) растворы NH_4^+ и ClO^- . Однако использование подкисленных и подщелоченных растворов показало, что k_{H} зависит от концентрации H^+ (табл.).

pH	6	7	8	9	10	11
k_{H} , л/моль·мин	$2.11 \cdot 10^{-3}$	$1.89 \cdot 10^{-2}$	$8.94 \cdot 10^{-2}$	0.109	$3.25 \cdot 10^{-2}$	$3.89 \cdot 10^{-3}$

1. Выведите кинетическое уравнение, установите порядки по компонентам и покажите, что k_{H}^0 не зависит от pH. Учтите, что H_2O в кинетическое уравнение не входит.
2. Вычислите константы диссоциации NH_4^+ (K_{N}), HClO (K_{Cl}) и константу равновесия K , используя данные таблицы.

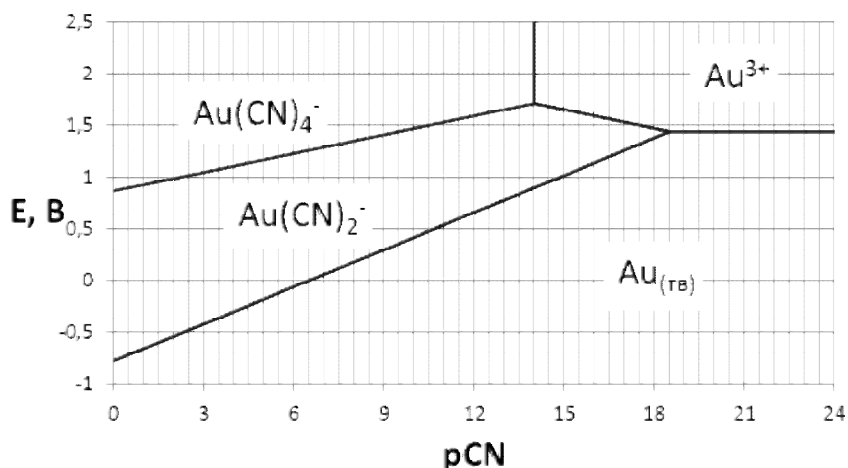
частица в растворе	NH_4^+	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	HClO	ClO^-	H^+	H_2O
ΔH_f^0 , кДж/моль	-133	-366	-121	-107	0	-286
S^0 , Дж/моль·К	111	179	146	42	0	70

3. С учетом констант диссоциации NH_4^+ и HClO выведите кинетическое уравнение и покажите, что k_{H} зависит от $[\text{H}^+]$, а порядок реакции не меняется.
4. Вычислите k для pH = 8 и 9 и покажите, что она не зависит от $[\text{H}^+]$.
5. Вычислите pH в равновесном растворе $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4^+ + \text{ClO}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{HClO}$ и значение k_{H} при этом pH (исходные концентрации одинаковы).
6. Изобразите графически $\lg k_{\text{H}} = f(\text{pH})$, установите pH, при котором $k_{\text{H}} = \max$, и вычислите это k_{H} .

Задача 2

Ясный ум дороже золота (народная пословица)

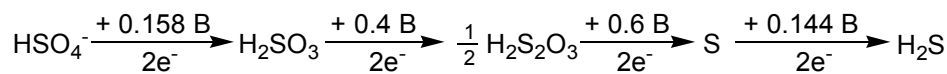
Русский ученый П.Р. Багратион предложил цианидный способ, позволяющий выделять золото даже из самых бедных руд: рудный концентрат обрабатывают при доступе воздуха раствором 0.001 М цианида калия, при этом золото переходит в раствор. На диаграмме отображены термодинамически преобладающие формы частиц при заданном редокс-потенциале E раствора (относительно стандартного водородного электрода) и концентрации цианида – $\lg[\text{CN}^-] = p\text{CN}$ при 298.15К. В равновесии на границах областей диаграммы концентрации двух смежных золото–содержащих частиц одинаковы и равны 1 М.



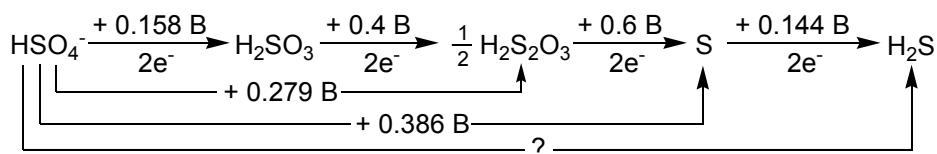
1. Почему граница $\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_4^-$ на диаграмме вертикальная? Отметить правильный вариант в листе ответов.
2. Рассчитайте общую константу устойчивости комплекса $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ из диаграммы.
3. Рассчитайте потенциал полуреакции $\text{Au}^{3+} + 2\text{CN}^- + 2e^- = \text{Au}(\text{CN})_2^-$ при равных концентрациях Au^{3+} и $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ (т.е. на границе $\text{Au}^{3+}/\text{Au}(\text{CN})_2^-$) при $p\text{CN} = 16$. Стандартный потенциал $E^0(\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+) = 1.41 \text{ В}$, $\beta_2(\text{Au}(\text{CN})_2^-) = 10^{38}$.
4. Запишите суммарное уравнение реакции перевода золота в раствор цианидным методом, зная, что оно окисляется до степени окисления +1, а раствор щелочной.
5. Из полученного раствора золото выделяют действием металла **X**. Рассчитайте, какие из металлов (Fe, Ni, Zn) могут восстановить комплекс золота до металла. Для этого сначала выразите редокс-потенциалы пар M^{n+}/M^0 как функцию от $[\text{CN}^-]$, считая концентрацию цианидных комплексов металлов равной 0.01 М. Логарифмы констант образования ($\lg\beta$): $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 43.9; $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, 16.9; $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$, 31.3. Потенциалы полуреакций восстановления ионов металлов E^0 , В: Fe^{3+}/Fe , -0.037 ; Zn^{2+}/Zn , -0.76 ; Ni^{2+}/Ni , -0.25 .
6. Определите, какой из трех предложенных металлов зашифрован как **X**, если он обеспечивает наибольшую движущую силу в реакции восстановления золота.

Задача 3

Диаграммы Латимера в компактном виде содержат информацию о стандартных редокс-потенциалах для разных форм элемента. Ниже представлена диаграмма Латимера для соединений серы при pH = 0 и 298K.

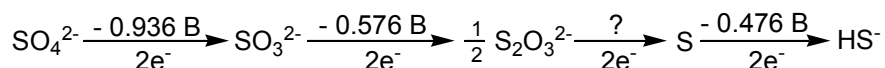


На диаграмме указаны стандартные потенциалы, например $E_{\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{SO}_3}^0 = +0.158 \text{ В}$, $E_{\text{H}_2\text{SO}_3/\frac{1}{2}\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3}^0 = +0.4 \text{ В}$ и т.д. Из диаграммы можно рассчитать потенциалы, связывающие любые формы.



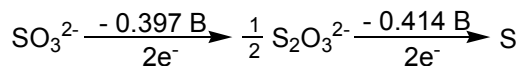
1. Напишите уравнения полуреакций восстановления HSO_4^- до H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$, S и H_2S в кислой среде.
2. Из значений потенциалов $E_{\text{HSO}_4^-/\text{S}}^0$ и $E_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}}^0$ рассчитайте $E_{\text{HSO}_4^-/\text{H}_2\text{S}}^0$.
3. Можно ли растворить Cu ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ В}$) в растворе H_2SO_4 с pH = 0 при 298K? Какой продукт восстановления H_2SO_4 преимущественно образуется?
4. Тиосерная кислота ($\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$) неустойчива в кислой среде. Для доказательства рассчитайте энергию Гиббса реакции диспропорционирования $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на S и H_2SO_3 .

В щелочной среде соли тиосерной кислоты намного более устойчивы. На стандартные потенциалы сильно влияет pH. Диаграмма Латимера при pH = 14:



5. Рассчитайте потенциал $E_{\frac{1}{2}\text{S}_2\text{O}_3^{2-}/\text{S}}^0$ при pH 14. $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$: $K_{a1} = 0.251$, $K_{a2} = 0.0191$.

В химическом классе лицея г. Ташкента в апреле 2008 г. был найден раствор в плотно закрытой колбе с подписью «1 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 mM NaOH , 05.09.2007». При pH = 11:



6. Рассчитайте концентрацию $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ в этом растворе после полного диспропорционирования.

РАЗДЕЛ III. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

При 12°C 100 мл суспензии 9.30 г неметалла **A** в воде окислили без выделения газа 9.10 г NaClO_2 , а непрореагировавший **A** удалили действием активированного угля массой 12 г; при этом увеличение массы угля составило 51.6%. Из полученного раствора действием NaOH при $\text{pH} = 11.0$ выделили соль **B**, при $\text{pH} = 5.0$ – соль **C**. Ионным обменом при 5°C на кислотной колонке из растворов солей можно выделить «дигидрат» **D**, при выдерживании которого над P_2O_5 можно получить кислоту **E** ($\text{pK}_1 = 2.2$, $\text{pK}_2 = 2.8$, $\text{pK}_3 = 7.3$, $\text{pK}_4 = 10$). У **E** даже при 5°C вначале медленно происходит изомеризация до кислоты **F**, а затем диспропорционирование до диполикислот **G** и **H**. В подкисленном растворе **E** гидролизуеться до монокислот **J** и **K**, причем **J** принадлежит к тому же ряду изополикислот, что и **G**, а **K** – что и **H**.

1. Напишите полуреакцию восстановления ClO_2^- . Расшифруйте неметалл **A**, вычислив его молярную массу.
2. Вычислите мольную долю (α) анионов кислоты **E** при $\text{pH} = 11.0$ и 5.0 и установите, какие из них входят в состав солей **B** и **C**.
3. Расшифруйте кислоту **E** и ее соли **B** и **C**, если соль **B** содержит 21.40% Na , при дегидратации теряет 41.86% H_2O без изменения ИК-спектра в области колебаний аниона, а соль **C** при дегидратации теряет 34.40% H_2O .
4. Приведите формулу «дигидрата» **D**, если в его составе такой же анион, что и в соли **C**, а в катионе углы H-O-H несколько отличаются от углов в молекуле воды и в ИК-спектре есть полоса $\nu = 1715 \text{ см}^{-1}$ (у H_2O $\nu = 1620\text{-}1660 \text{ см}^{-1}$).
5. Изобразите структурные формулы кислот **E** и **F**, если в спектре ЯМР ^1H у **E** один синглет (12 м.д.), у **F** – синглет (12 м.д.) и дублет (6.8 м.д.), а в спектре ЯМР ^{13}C средней соли кислоты **E** – один сигнал, а средней соли кислоты **F** – два сигнала с константами спин-спинового расщепления (J) 17 и 620 Гц. Учтите, что $J_{\text{A-A}} = 400\text{-}500 \text{ Гц}$, а $J_{\text{H-A=O}} = 500\text{-}750 \text{ Гц}$.
6. Напишите уравнения реакций и укажите формулы кислот **G**, **H**, **J** и **K**. В **G** и **J** степень окисления **A** больше, чем в **H** и **K**.
7. Изобразите структурные формулы **G**, **H**, **J** и **K**.

Задача 2

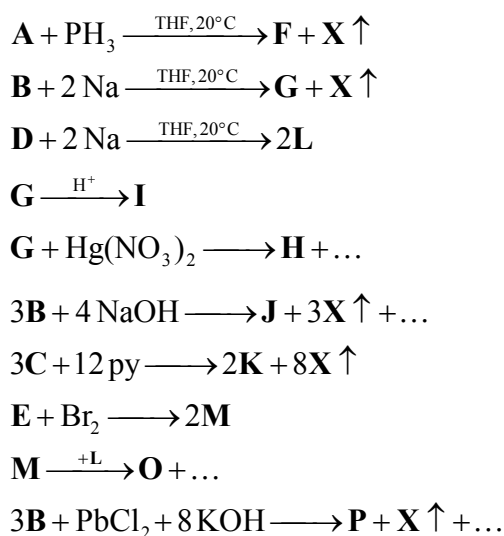
Синтез чистого **A** (бесцветная летучая жидкость, кипящая при 42°C), впервые осуществили в 1889 г. в результате прямого взаимодействия металла **Y** и бинарного газа **X** при 0°C. Получение данного соединения послужило толчком к активному изучению нового класса соединений. Позже в более жестких условиях были синтезированы аналоги с другими металлами: жидкий **B** и твердый **C**.

Как выяснилось, прямая реакция неприемлема для получения большинства представителей класса. Поэтому соединение **D** может быть получено из твердой соли **V** действием триэтилалюминия и газа **X** в присутствии хлорида алюминия, а соединение **E** – взаимодействием высшего оксида **W** и газа **X**.

	A	B	C	D	E	V	W
Молекулярная масса, г/моль	170.71	195.85	341.87	389.88	652.41	125.94	484.41
Содержание металла, %	34.39	28.52	34.48	28.18	57.08	43.62	76.88

1. Расшифруйте формулы **A – E**, **V**, **W**, **X**.

Для вышеописанных соединений характерны специфические реакции, описанные следующими схемами:



2. Расшифруйте цепочки, если известно, что **I** – псевдокислота, **K** содержит металл в двух различных степенях окисления и координационных окружениях. Массовая доля металла в анионе **J** равна 35.22%. Анион **P** имеет треугольное строение.

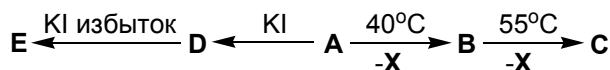
Соединения **A – E** склонны к образованию кластеров. Например, при взаимодействии **C** с хлороформом образуется соединение **Q**, не содержащее хлора. Состав **Q** можно представить в виде $\text{M}'_3\text{X}_9\text{L}'$, массовая доля M' 40.02%. При нагревании **C** образуется тетраэдрический кластер **R** с массовой долей металла 41.23%.

3. Из приведённых в листах ответов вариантов, выберите наиболее полное определение термина металлический кластер.

Приведите формулы соединений **Q** и **R**.

Задача 3

Нагревание 3.109 г белой соли **A** (бинарное вещество) при 40°C приводит к образованию 2.754 г соли **B** и выделению газа **X** желто-зеленого цвета с резким запахом. Дальнейшее нагревание соли **B** при 55°C приводит к образованию соли **C** массой 2.577 г и также выделению газа **X**. Соль **A** является довольно сильным окислителем и принимает участие в окислительно-восстановительной реакции с иодидом калия, в результате которой образуется черное соединение **D**, масса которого в 1.882 раза больше массы взятой соли **A**. Добавление к **D** избытка иодида калия приводит к протеканию окислительно-восстановительной реакции и образованию комплексной соли **E**, анион которой имеет идентичное строение аниону соли **B**.



1. Определите все зашифрованные вещества **A** – **E**, **X**, учитывая, что соли **A**, **B** и **C** содержат разные анионы.
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
3. Нарисуйте структурные формулы анионов солей **B** – **E**.

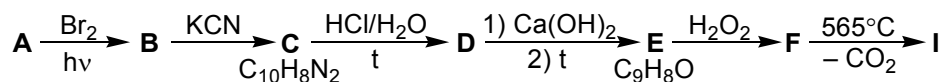
Качественной реакцией для определения металла соли **A** является реакция с карбонатом натрия, приводящая к образованию характерного красно-бурого осадка. Для количественного определения содержания металла можно использовать реакцию **A** с тиосульфатом натрия, а избыток тиосульфата оттитровать иодом.

4. Напишите уравнения качественного и количественного определения металла.
5. Приведите пример катиона, который может мешать определению металла в первом случае.

РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

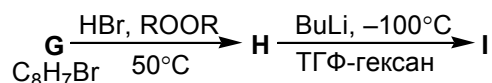
Задача 1

Из ароматического углеводорода **A** ($w_C = 90.6\%$) получили углеводород C_8H_8 (**I**), имеющий необычную структуру, согласно схеме:



1. Установите структурные формулы **A – F** и **I**, если в спектре ЯМР 1H **I** содержит три группы сигналов с соотношением интенсивностей 2:1:1.

Альтернативно **I** получают из **G** за счет последовательности реакций:

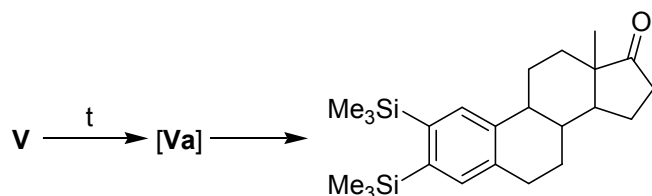


2. Напишите структурные формулы соединений **G** и **H**.

При нагревании **I** изомеризуется в соединение **Ia**, которое, несмотря на исключительную нестабильность, может быть выделено в виде аддукта реакции Дильса-Альдера с динитрилом fumarовой (*E*-бутендиовой) кислоты (образуется вещество **II**). В отсутствие таких «перехватчиков» **Ia** димеризуется с образованием двух типов димеров: **III** или **IV** (продукт реакции Дильса-Альдера).

3. Изобразите структурные формулы **Ia**, **II**, **III** и **IV**, если молекула вещества **IV** содержит один хиральный центр; при $0^\circ C$ в нейтральной среде **III** не реагирует с разбавленным раствором $KMnO_4$, но при нагревании с $KMnO_4$ в кислой среде образует тот же продукт, что и **I**.

Способность производных **I** изомеризоваться в нестабильный интермедиат, который участвует в реакции Дильса-Альдера, была с успехом использована в синтезе стероидной системы (Р. Фанк и К. Фольгардт, 1980):

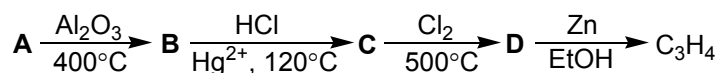


4. Установите строение **V** и **Va**, если **Va** – интермедиат той же природы, что и **Ia**.

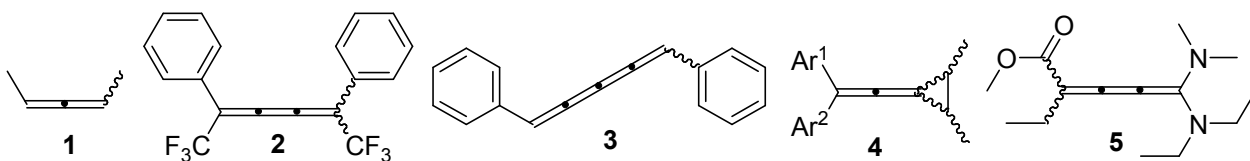
Задача 2

Кумулены – вещества, имеющие общую формулу $R^1R^2C(=C)_n=CR^3R^4$.

Простейший кумулен – аллен ($n = 1$) – можно получить по следующей схеме:



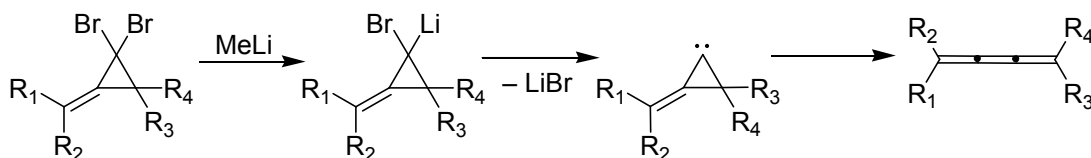
1. Напишите структуры соединений **A** – **D**, учитывая, что **A** – часто используемый растворитель (формула $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), а **B** способно образовывать соли с металлами.



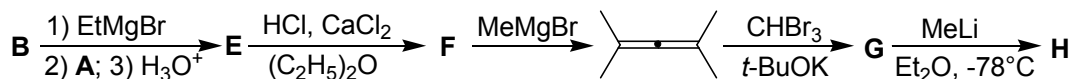
2. Для кумуленов, имеющих разное количество двойных связей, характерны геометрическая или оптическая изомерия. Какой тип изомерии реализуется для **1** – **4**.

3. Соединение **5** невозможно разделить на изомеры. Объясните данное явление, используя структурные формулы с учетом распределения электронной плотности.

Увеличить количество кумулированных двойных связей можно по схеме:

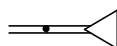


Ниже представлен синтез тетраметилзамещенных [2] и [3] кумуленов:

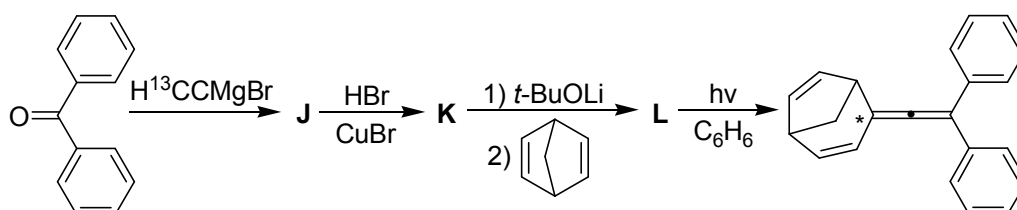


4. Напишите структурные формулы соединений **E** – **H**.

Производные винилиденциклопропана (ВДЦП) – реакционноспособные органические соединения, содержащие в себе фрагменты аллена и циклопропана, – широко применяются в органическом синтезе. Структурная формула ВДЦП:



Способность производных ВДЦП претерпевать скелетные перегруппировки под действием термических, фотохимических, каталитических, и других факторов, привлекает внимание как теоретиков, так и синтетиков. Особенно интересны механизмы данных перегруппировок. Ниже представлена схема синтеза одного из производных ВДЦП, соединения **M**, которое под действием света претерпевает скелетную перегруппировку и превращается в конечное соединение. Звездочкой помечен изотоп атома углерода ^{13}C .

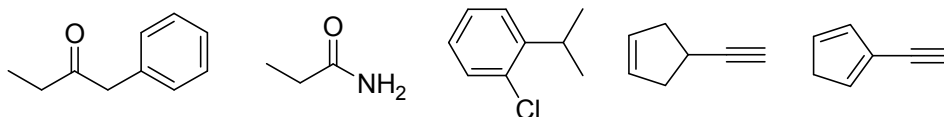


5. Напишите структурные формулы соединений **J** – **L**.

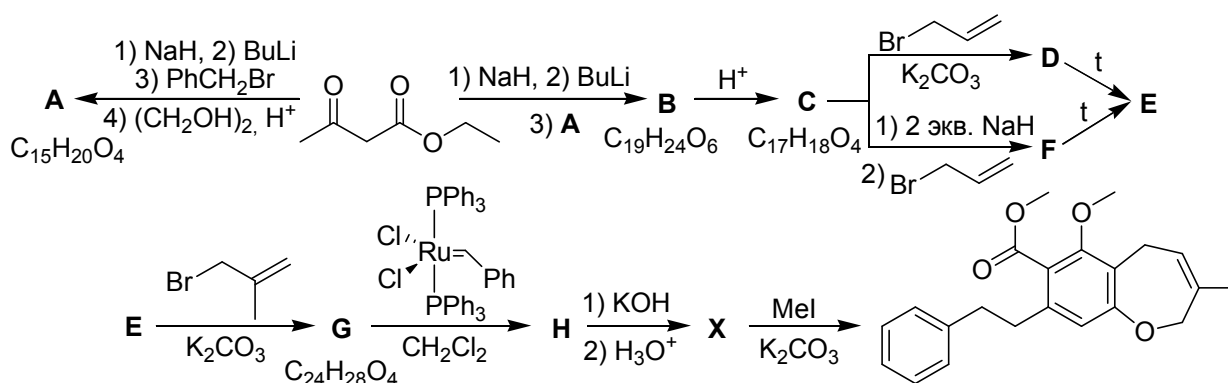
Задача 3

Конденсации относятся к числу важнейших реакций, так как они позволяют получить более сложный углеродный скелет. Конденсации часто инициируются основаниями; при этом генерируется анион, который реагирует с электрофилом.

1. Напишите анионы, образующиеся при действии NaH на следующие молекулы:



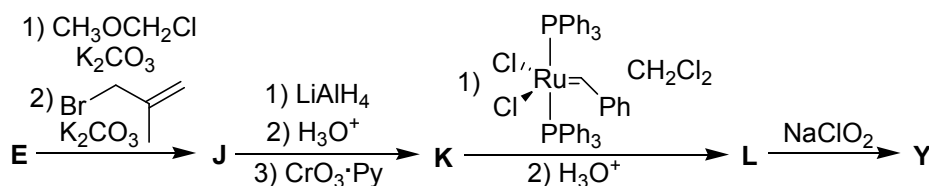
В последнее время для проведения реакций активно стали использовать дианионы, что позволило значительно расширить спектр возможных продуктов и синтезировать соединения, которые сложно было бы получить обычной конденсацией. Дианионы проявляют высокую региоселективность и реакционную способность, причем в реакцию с электрофилами вступает менее стабильный из двух анионных центров. Например, синтез природного соединения радуланина-Н (вещество **X**), проявляющего широкий спектр физиологической активности, трижды включает в себя стадии генерации дианиона (синтез **A**, **B** и **F**).



2. Напишите формулу дианиона ацетоуксусного эфира ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$).

3. Расшифруйте схему синтеза вещества **X**, учитывая, что: а) вещество **C** содержит 7 ароматических атомов водорода; б) для соединений **D** и **E** доказано наличие внутримолекулярной водородной связи, которой нет в **F**; в) **D** и **F** при нагревании легко превращаются в **E** в результате перегруппировки Кляйзена.

Из соединения **E** был получен радуланин-Е (**Y**), изомерный **X**.

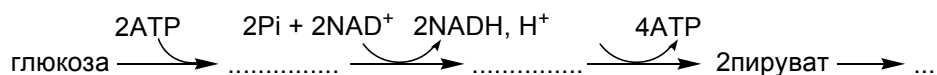


4. Напишите структурные формулы соединений **J** – **L** и **Y**.

РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

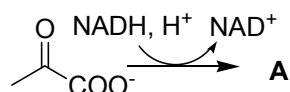
Основным направлением катаболизма углеводов является гликолиз, приводящий к пировиноградной кислоте ($\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H}$) или ее аниону (пирувату); где АТФ – аденозин-5'-трифосфат, NAD^+ и NADH – окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида, соответственно.



В анаэробных условиях гликолиз является первым этапом процесса брожения, сопровождающегося биосинтезом различных продуктов из пирувата.

1. Наиболее известно спиртовое брожение. Запишите уравнение реакции спиртового брожения глюкозы.
2. Оцените содержание глюкозы в вине, если исходное сусло содержало 25 г в 100 мл сахара, а дрожжи погибают при массовой доле спирта выше 12%. Плотности растворов – 1.0 г/см^3 .

В организме человека реализуется другой тип анаэробного превращения пирувата:

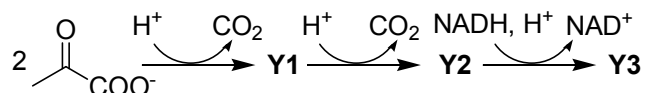


3. Установите А.
4. Полное окисление 1 моль глюкозы в присутствии O_2 приводит к образованию 38 моль АТФ. Во сколько раз этот процесс эффективнее превращения глюкозы в А?

Известны другие типы брожения. *E. coli* осуществляет процесс по уравнению:



У некоторых аэробных бактерий превращения пирувата приводят к симметричному продукту Y3 (содержит два стереоцентра) согласно схеме, на которой представлены уравнения реакций ([O] – окислитель, [H] – восстановитель):



5. Установите X1 и X2, если число атомов углерода в них одинаково.
6. Установите Y1 – Y3.
7. Запишите возможное суммарное уравнение брожения глюкозы в данном случае, если параллельно с Y3 образуется этанол.

Сивушные масла – побочный продукт спиртового брожения, основным компонентом которых выступает насыщенный спирт **Z** (C₅H₁₂O), образующийся из **W** (C₆H₁₃NO₂) по суммарному уравнению реакции (1). **K** и **L** – бинарные соединения.



8. Установите формулы **K** и **L**.
9. Установите, к какому классу веществ относится **W**, и предложите постадийный механизм биосинтеза **Z**. Образование **Z** из **W** протекает в три стадии.
10. ¹³C-ЯМР-спектр соединения **Z** содержит четыре сигнала. Установите структурные формулы **Z** и **W**.

Задача 2

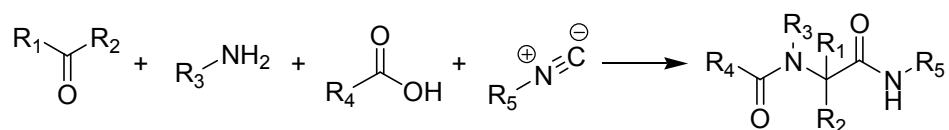
Полисахарид склероглюкан (SG) применяют для направленной доставки лекарств. Основная цепь SG построена из звеньев *D*-глюкозы, связанных между собой (1→3)-β-гликозидной связью. В каждом третьем звене цепи имеется заместитель – остаток *D*-глюкозы, присоединенный к основной цепи (1→6)-β-связью.

1. В структуре *D*-глюкозы, приведенной в листах ответов, укажите конфигурацию (*R*, *S*) всех асимметрических атомов углерода.
2. Изобразите *L*-глюкозу в проекции Фишера.
3. Приведите структурные формулы дисахаридов, составленных из звеньев *D*-глюкозы, соединенных а) (1→4)-α и б) (1→4)-β-связью. Для каждого из дисахаридов укажите, восстанавливающий он или нет. Если дисахарид восстанавливающий, приведите схему его реакции с Cu(OH)₂. Вы можете использовать любой из способов представления сахаров, приведенных в Листе ответов в вопросе 1.
4. Приведите структурные формулы а) мономерного звена основной цепи SG и б) минимального повторяющегося фрагмента SG.

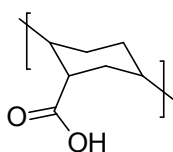
Введение в структуру SG ионогенных групп облегчает его связывание с заряженными молекулами, в том числе, лекарствами. SG сначала количественно окислили избытком H₅IO₆, затем количественно доокислили избытком HClO₄ и перевели в натриевую соль, содержание Na в полимере составило 6.37% по массе.

5. Приведите структурные формулы повторяющегося фрагмента SG после обработки а) H₅IO₆ и б) HClO₄. Структуры подтвердите расчетом содержания Na.

Нерастворимый в воде гель на основе SG высвобождает лекарство исключительно в месте введения, увеличивая эффективность его действия. Сшитый гель заряженного SG получают по реакции Уги.



6. Приведите структуру сшивки, образующейся в реакции Уги из карбоксилированного SG, формальдегида, циклогексилизоцианида и этилового эфира лизина (структура приведена в листе ответов, в реакцию вступают обе аминогруппы). SG изображайте как



В медицине важной характеристикой полимера является его молекулярная масса, характеризующая возможность его выведения из организма. Среднечисловая молекулярная масса M_N – отношение массы полимера к числу полимерных молекул.

7. Образец несшитого карбоксилированного SG подвергнут частичному гидролизу. Рассчитайте: а) общее количество (1→3) и (1→6) гликозидных связей в 1 молекуле исходного полимера ($M_N = 10^6$ г/моль); б) количество молекул, образующихся после расщепления 1% гликозидных связей из 1 молекулы исходного полимера; в) суммарную массу фрагментов, образующихся при гидролизе 1% гликозидных связей в 1 молекуле исходного полимера; г) M_N продукта гидролиза.
8. При какой степени гидролиза M_N полимера составит менее 5000 г/моль, и он будет выведен из организма?

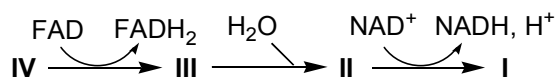
Задача 3

Важную роль в процессе обмена веществ играет вещество **I**. Его можно получить полным гидролизом **C**, которое получают обработкой этилатом натрия эквимольной смеси соединений **A** ($C_xH_yO_z$) и **B** ($C_nH_mO_{z/2}$).

1. Расшифруйте структурные формулы **A**, **B**, **C** и **I**, если:

- а) в спектре ПМР **A** имеется квадруплет (4H) и триплет (6H), а в спектре **B** – синглет (3H), триплет (3H) и квадруплет (2H); б) для **A** $\omega_C : \omega_H = 7.20$, а для **B** $\omega_C : \omega_H = 6.00$; в) в эквимольной смеси $m(\mathbf{A}) / m(\mathbf{B}) = 1.66$.

Добавление дикарбоновых кислот **II**, **III** или **IV** к суспензии мышечной ткани с полностью активными ферментами усиливает поглощение кислорода. Последовательность ферментативных реакций, происходящих при этом, такова:



NAD^+ и NADH – окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида, соответственно, FAD и FADH_2 – окисленная и восстановленная формы флавинадениндинуклеотида, соответственно.

Дигидроксилирование **III** разбавленным раствором KMnO_4 дает оптически активное соединение **D**.

2. Изобразите структурные формулы соединений **II** – **IV** и **D** с учетом стереохимии.

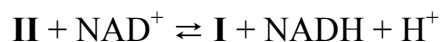
3. Ацетил-кофермент А (Ac-CoA) – жизненно важный метаболит. В листе ответов выберите классы соединений, превращающиеся в организме в Ac-CoA .

В митохондриях **I** вступает в альдольную конденсацию с Ac-CoA (ацетил связан с коферментом А тиоэфирной связью) с одновременным высвобождением CoA-SH . В результате образуется оптически неактивная трехосновная кислота **Va**, которая превращается в хиральный изомер **Vc** через промежуточное соединение **Vb**.

4. Напишите структурные формулы **Va** – **Vc**.

5. Выведите выражения для расчета мольных долей $\alpha = f([\text{H}^+], K_1, K_2, K_3)$ частиц в растворе трёхосновной кислоты H_3An (H_3An , H_2An^- , HAN^{2-} , An^{3-}) и рассчитайте значения этих мольных долей для раствора **Va** ($K_1 = 8.4 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 1.7 \cdot 10^{-5}$, $K_3 = 4.0 \cdot 10^{-7}$) внутри митохондрий (при pH 7). Укажите частицу, преобладающую в растворе в этих условиях.

6. Для реакции



вычислите ΔE^0 , ΔG^0 и K при 298K, если $E^0_{\text{I}, 2\text{H}^+/\text{II}} = 0.25 \text{ В}$ и $E^0_{\text{NAD}^+, \text{H}^+/\text{NADH}} = -0.11 \text{ В}$.

7. Рассчитайте концентрацию **I** в митохондриях, если $[\text{II}] = 0.20 \text{ мМ}$, а $[\text{NAD}^+]/[\text{NADH}] = 10$.

8. Оцените число молекул **I** в одной митохондрии (n_1). Примите, что митохондрия – сфера с радиусом 10^{-4} м .