

Задача 1.

В 1774 г. Карл Шееле, действуя кислотой на пиролюзит, выделил некоторый газ, оказавшийся простым веществом, содержащим элемент А. Этот же газ (хотя и другим способом) в том же самом году получил и Дж. Пристли.

1. Что за простое вещество выделил К.Шееле?
2. Известно, что массовая доля элемента А в соединении его с цезием 19,39%, а в соединении с водородом 94,12%. Установите формулы этих соединений.
3. В соответствии с каким уравнением взаимодействуют друг с другом цезиевое и водородное соединение элемента А?
4. Какая кислота использовалась в опытах К. Шееле? Запишите уравнение реакции этой кислоты с пиролюзитом.

5. На банках с пиролюзитом часто пишут “перекись марганца”. Насколько это соответствует действительности? Приведите примеры двух оксидов, аналогичных по составу пиролюзиту, и двух пероксидов с таким же составом.

Задача 2.

Одну из своих вселенных Создатель решил ради интереса устроить более сложно, чем ту, в которой мы живем. Он связал орбитальное движение электрона с его спином, слегка изменив квантовое уравнение движения электрона. В этой вселенной квантовые числа электронов подчиняются таким же правилам, как и в нашей, с единственным отличием: спин электрона с орбитальным квантовым числом l равен $s = (l + 1) / 2$. Принцип Паули выполняется для любого спина.

1. Чему равен спин электрона на s -, p -, d -орбиталях в этой вселенной? Сколько электронов может находиться на одной s -, p - и d -орбитали?
2. Сколько элементов включает второй период Периодической системы в этой вселенной?
3. Напишите электронные конфигурации внешнего уровня для аналогов щелочных металлов и галогенов. Определите максимальную степень окисления галогенов.
4. Напишите электронную конфигурацию 6-го элемента Периодической системы и на основании этой конфигурации установите формулу высшего водородного соединения этого элемента.
5. Начиная с какого элемента электронные конфигурации будут отличаться от тех, которые существуют в нашей Вселенной?
6. Как называется квантовое уравнение движения электрона в нашей Вселенной?

Задача 3.

В книге известного русского ученого Германа Генриховича Гесса «Основания чистой химии» (5-е изд., 1840 г.) можно найти следующие строки:

“Водная окись ацетила (I) есть безцвѣтная прозрачная жидкость: отн. в. ея = 0,79. Она кипитъ при 21,8°, имѣетъ запахъ удушливый. Всего замѣчательнѣе то, что она образуетъ съ аммиакомъ бѣлые кристаллы (II), состоящіе изъ 1 ат. окиси ацетила и одного ат. аммиака. Посему ея должно принимать за кислоту и называть *ацетилистою кислотою*.

Если чистую ацетилистую кислоту оставить на нѣкоторое время при температурѣ 0°, то она застываетъ. При +2° она превращается опять въ жидкость (III); но жидкость эта съ водою уже не смѣшивается, она кипитъ при +94°, не соединяется болѣе съ аммиакомъ, и не разлагается отъ дѣйствія щелочей. Пары ея сдѣлались тяжелѣе, ибо въ 1 об. паровъ обеихъ жидкостей содержится

Ацетилист. кисл. измѣненной жидкости

Углерода	1 объемъ	3 объема
Водорода	2 объема	6 объемовъ
Кислорода	½	1½ объема.”

1. Напишите структурные формулы соединений I, II и III, упомянутых в книге Г.Г. Гесса «Основания чистой химии», с позиции современных представлений органической химии.
2. «Ацетилистая кислота» является одним из крупнотоннажных продуктов современной химической промышленности. Приведите схемы трех реакций промышленных процессов ее получения с указанием условий.
3. Приведите три технологических процесса, в которых она используется в качестве исходного вещества, с указанием условий.

Примечание: Поскольку текст приведен дословно, букву «Ѣ» следует читать как «е», «отн. в. ея» как «ее удельный вес», а буква «ъ» — не читается.

Задача 4.

При прокаливании навески широко распространенного в природе неорганического вещества в атмосфере водорода образуется 1.822 г воды, а в остатке остается 4.285 г металла. При прокаливании такой же навески в атмосфере СО выделяется 2.265 л (н.у.) углекислого газа, и остается такое же, как и в первом случае, количество металла.

Определите формулу неизвестного неорганического соединения и напишите уравнения протекающих реакций.

Задача 5.

При действии хлора на углеводород **A** было получено только два монохлорпроизводных **B** и **C**, содержащих 29,5% хлора.

1. Установите структурные формулы веществ **A**, **B** и **C**.
2. Вычислите, в каком соотношении образуются **B** и **C**, если относительные скорости замещения при первичном, вторичном и третичном атомах углерода относятся как 1:4:5.
3. Могут ли вещества **A**, **B** и **C** быть разделены на оптические антиподы?
4. Если какое-либо из этих веществ может быть разделено на стереоизомеры, предложите химический метод разделения и напишите уравнения соответствующей последовательности превращений, используя при написании схем проекционные формулы Фишера.

5. Предложите схему кратчайшего пути синтеза **A** из этанола и неорганических реагентов. Укажите условия проведения этих реакций (нагревание, действие света, катализатор, инициатор, повышенное или пониженное давление, растворитель).

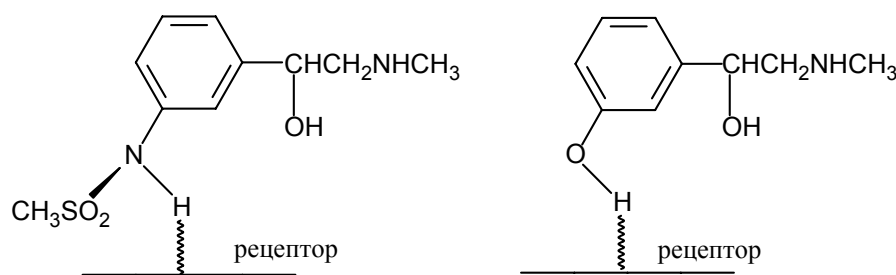
Задача 6.

Раствор иода в веществе **A** ($C_4H_{10}O$) при действии раствора КОН выделяет осадок **B**, содержащий 96,7% иода. При пропускании смеси паров **A** с кислородом над нагретой медной проволокой образуется соединение **C** (C_4H_8O). Взаимодействие **C** с винилацетиленом в присутствии порошкообразного едкого кали (среда — эфир, $0-5^\circ C$) приводит к образованию вещества **D** ($C_8H_{12}O$). Реакция **D** с растворами серной кислоты в зависимости от условий (концентрация кислоты, наличие растворителя и катализатора, температура) протекает по разным направлениям. Так, действие 50%-ной серной кислоты ($60^\circ C$, 4 ч) на **D** приводит к образованию **E** (C_8H_{10}), существующего в виде смеси двух геометрических изомеров **E**₁ и **E**₂. Действие на **D** разбавленной серной кислоты в ацетоне в присутствии $HgSO_4$ приводит к образованию двух структурных изомеров **F** и **G** ($C_8H_{12}O$), каждое из которых также существует в виде геометрических изомеров (**F**₁, **F**₂ и **G**₁, **G**₂). В то же время нагревание **D** с 10%-ной серной кислотой ($60^\circ C$, 6 ч) в присутствии солей ртути дает соединение **H** ($C_8H_{14}O_2$). В ИК-спектре **H** имеются полосы поглощения, соответствующие колебаниям связей C—H ($3000 - 2800\text{ см}^{-1}$), C—O (1200 см^{-1}) и C=O (1705 см^{-1}).

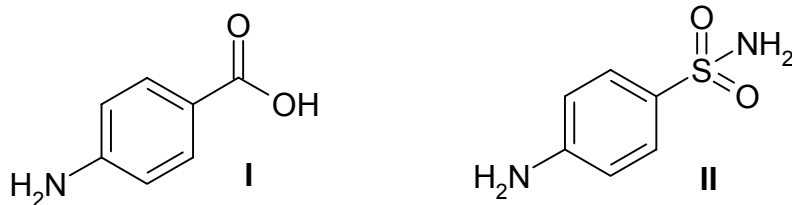
Напишите структурные формулы соединений **A–H**.

Задача 7.

Биоизостерами (или биоизостерными аналогами) называются соединения различной (отличающейся друг от друга) структуры, однако проявляющие однотипную физиологическую активность. Например, биоизостерными аналогами являются фенольные и сульфониламидные производные фенилэтанолamines (веществ, воздействующих на адренорецепторы). Основанием такой аналогии является практически одинаковая кислотность фенольной и сульфониламидной групп. Кроме того, NH-фрагмент сульфониламидной группы способен связываться с рецептором, как это показано на рисунке, практически также эффективно, как и OH-группа фенольных этаноламинов.



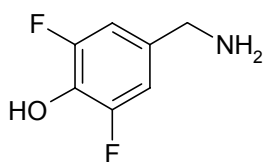
Широко известными биоизостерами являются также *p*-аминобензойная кислота (**I**) и белый стрептоцид (**II**):



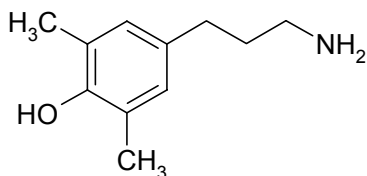
В настоящее время метод, использующий «биоизостерную аналогию», широко применяется для направленного поиска новых лекарственных препаратов. При этом новая химическая структура «конструируется» на основе известного физиологически активного вещества, в котором часть молекулы специальным образом видоизменяется. В таком превращении важно учитывать следующие параметры исходной молекулы и ее биоизостерного аналога: **«размер» молекул, расстояние между функциональными группами, а также их кислотно-основные свойства.**

Основным эндогенным тормозным медиатором в центральной нервной системе животных и человека (веществом с “успокаивающим” действием) является гамма-аминомасляная кислота (ГАМК). Она присутствует практически во всех нервных клетках. В настоящее время проводится интенсивный поиск веществ, способных заменить ГАМК. Одним из подходов в таких исследованиях является поиск биоизостерных аналогов ГАМК.

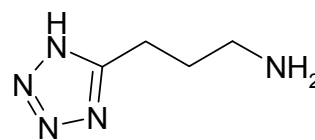
1. Приведите структурную формулу гамма-аминомасляной кислоты.
2. Ниже приведены шесть структур, три из них представляют собой биоизостеры по отношению к ГАМК. Укажите, какие именно и обоснуйте свой выбор. Какие свойства выбранных Вами молекул определяют их биоизостерность по отношению к гамма-аминомасляной кислоте?



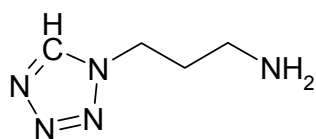
A



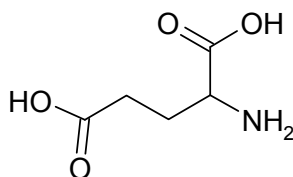
B



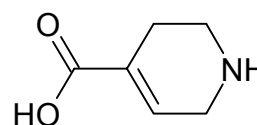
C



D



E



F

3. Почему оставшиеся три структуры не являются биоизостерами по отношению к гамма-аминомасляной кислоте?
4. Как влияют заместители в бензольных кольцах структур **A** и **B** на кислотно-основные свойства молекул?

Задача 8.

Для анализа смеси Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и NaCl навеску смеси массой 0.7371 г растворили в воде, добавили 20.00 мл стандартного раствора HCl (0.2000 М), прокипятили и провели титрование, на которое пошло 8.24 мл стандартного раствора NaOH (0.1016 М) с индикатором фенолфталеином, имеющим $pT = 9$ (первое титрование).

Другую навеску той же смеси массой 0.6418 г прокалили при 800°C , растворили в воде, добавили 50.00 мл стандартного раствора HCl (0.2000 М), прокипятили и оттитровали 14.72 мл стандартного раствора NaOH (0.1016 М) с тем же индикатором (второе титрование).

1. Напишите уравнения всех реакций, протекающих в ходе анализа.
2. Рассчитайте массовые доли (%) компонентов в смеси.