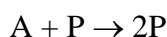


**ХИМИЯ И ЖИЗНЬ.****Задача 1**

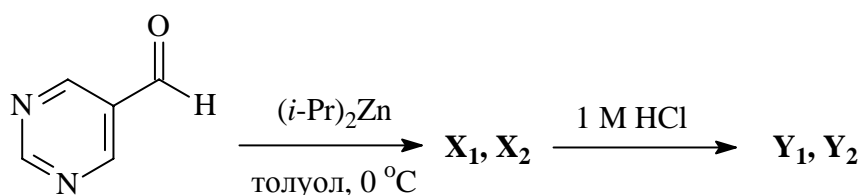
Для природных соединений характерна оптическая изомерия: почти все природные аминокислоты имеют L-конфигурацию, а сахара – D-конфигурацию. Одно из объяснений этого странного явления природы основано на идее хирального автокатализа, согласно которой оптически активные продукты некоторых реакций могут быть катализаторами своего собственного образования: чем больше одного из оптических изомеров находится в смеси, тем быстрее идет его дальнейший синтез.

1. Простейшая схема автокатализа описывается уравнением:



Для этой схемы напишите выражение, описывающее зависимость скорости реакции от концентраций реагентов. Изобразите (качественно) график зависимости концентрации продукта P от времени. Примите, что в начале реакции концентрация P мала, хотя и отлична от 0.

Первая в истории реакция хирального автокатализа была открыта в начале 1990-х годов. При взаимодействии пиримидин-5-карбальдегида с диизопропилцинком в толуоле образуется смесь энантиомеров  $X_1$  и  $X_2$ , которая при последующем кислотном гидролизе превращается в смесь энантиомерных спиртов  $Y_1$  и  $Y_2$ :



2. Изобразите структурные формулы любого энантиомера X и любого энантиомера Y (без стереохимической информации).

Оказалось, что присутствие в исходной смеси небольшого количества одного из продуктов ( $Y_1$  или  $Y_2$ ) селективно ускоряет последующее образование именно этого энантиомера, что приводит к энантиомерному обогащению смеси продуктов. Если в смеси двух энантиомеров содержится  $a$  молей одного изомера и  $b$  молей другого ( $a > b$ ), то энантиомерный избыток (ЭИ) первого изомера определяется так:

$$\text{ЭИ} = \frac{a - b}{a + b} \cdot 100\%$$

В одном из опытов к толуольному раствору, содержащему 1.2 ммоль  $(i\text{-Pr})_2\text{Zn}$ , 29,4 мг  $Y_1$  и 1,1 мг  $Y_2$ , добавили 108 мг пиримидин-5-карбальдегида и после ряда процедур выделили продукт, содержащий 120,9 мг  $Y_1$  и 5,7 мг  $Y_2$ .

3. Рассчитайте общий выход реакции по обоим энантиомерам (без учета исходного катализатора), а также энантиомерный избыток  $Y_1$ : а) в исходном катализаторе, б) во всей

полученной смеси, в) во вновь образовавшемся продукте реакции, без учета исходного катализатора.

Энантиомерный избыток энантиомера можно увеличить, если провести ряд последовательных синтезов, каждый раз добавляя реагенты к уже имеющимся продуктам. Предположим, что при каждом синтезе выходы двух энантиомеров относятся друг к другу как квадраты их количеств, имеющих в смеси к началу синтеза. Пусть к катализатору, содержащему 1 ммоль смеси  $Y_1$  и  $Y_2$  с энантиомерным избытком  $Y_1$  40%, каждый раз добавляют по 1 ммоль альдегида и диизопропилцинк.

4. Считая, что реагенты количественно превращаются в продукты, определите энантиомерный избыток  $Y_1$  в смеси после: а) одной реакции, б) трех реакций.

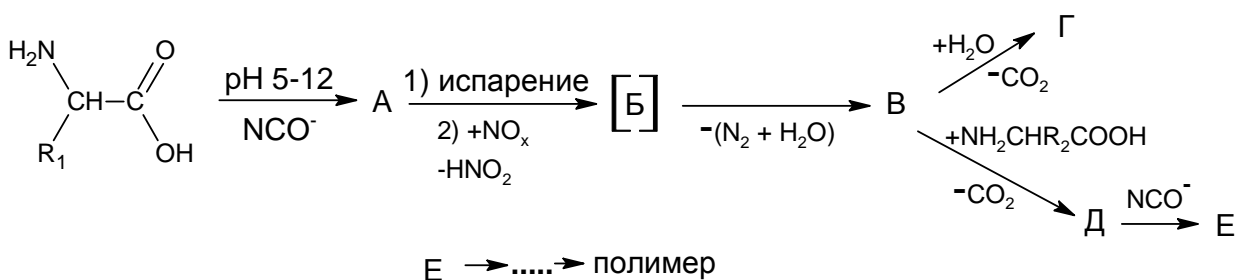
5. Каждая реакция занимает около 3 суток. Сколько примерно времени потребуется, чтобы увеличить энантиомерный избыток до 99%?

### Задача 2

*«И создал Господь Бог человека из праха земного, и вдунул в лице его дыхание жизни, и стал человек душою живою.»*

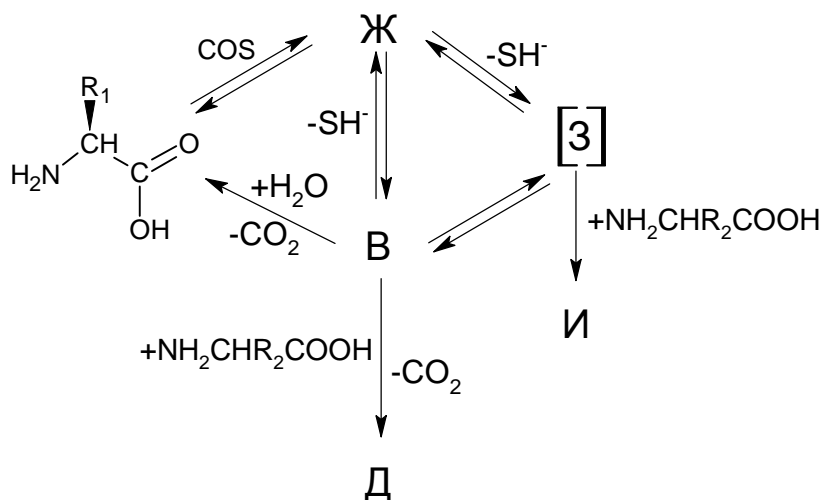
*Книга Бытия, 2,7*

Вопрос о происхождении жизни на Земле до сих пор не имеет однозначного ответа. Существует множество теорий, пытающихся объяснить образование первых органических молекул в первичном океане. И главной загадкой является, конечно, появление первых полимерных молекул. В одной из таких теорий предложена схема синтеза **биополимеров** (названная первичной помпой) на стыке первичных океана и суши из растворенных веществ. Ниже приведена гипотетическая схема получения прообразов первых биополимеров:



Другое

предположение основано на том, что в те далекие времена в атмосфере существовал карбонилсульфид, вулканический газ, который также мог принимать участие в образовании полимерных веществ. Интересно, что и в этой схеме ключевым является вещество **В**. Ниже приведена экспериментально доказанная схема получения полимерных веществ в растворе, через который пропускали газообразный COS.



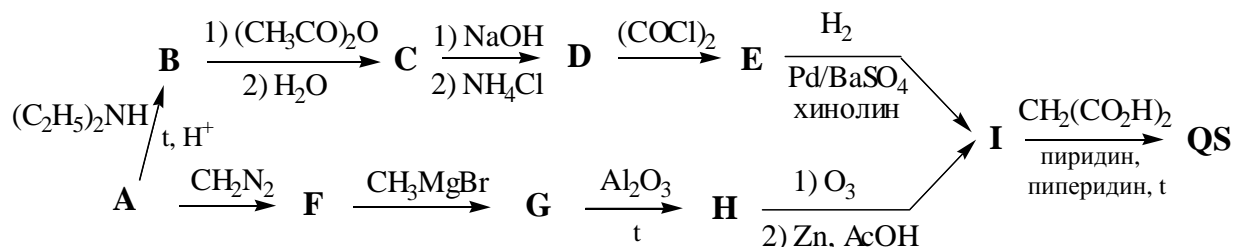
Кроме того, вещество **B** можно получить в лабораторных условиях. Впервые о синтезе и последующей поликонденсации веществ такого типа сообщил Г. Лейхс 100 лет назад (в 1906 году), то есть тогда, когда науки о полимерах еще и не существовало!

1. Напишите структурные формулы веществ **A-E** (первая схема).
2. Грубо разбив шкалу pH на три области – кислую, нейтральную и щелочную–, отметьте, в какой области значений pH получают вещества **Г** и **Д**. Обоснуйте свое предположение.
3. Может ли вещество **Е** подвергаться такому же превращению, как и вещество **A**? Если да, напишите схему реакции.
4. Напишите схему превращения вещества **Е** в полимер.
5. Сохранится ли конфигурация  $\alpha$ -атома углерода в результате превращения исходной аминокислоты в вещество **Д**?
6. Напишите структурные формулы веществ **Ж-И** (вторая схема). Для вещества **И** укажите абсолютную конфигурацию при условии, что конфигурации  $\alpha$ -атомов углерода первой и второй аминокислот совпадают.
7. Продукты **Д** и **И** подвергли электрофоретическому разделению на бумаге. Примерно посередине длинной полосы специальной бумаги проводится линия, на которую наносятся исследуемые вещества. Затем бумага смачивается и помещается в камеру для бумажного фореа, после чего включается электрический ток, и молекулы движутся под действием электрического поля. Каково будет поведение веществ **Д** и **И**, если:
  - а) электрофорез проводят в буфере с pH 2?
  - б) электрофорез проводят в буфере с pH 7?
  - в) электрофорез проводят в буфере с pH 12?

### Задача 3

*«Важней всего погода в доме,  
а все иное – суета...»  
Из песни*

Насекомые поддерживают «погоду в доме» химическими веществами. С их помощью насекомые передают друг другу, что, где и как они должны делать. Более того, строгая иерархия в пчелином рое также поддерживается «химическим оружием»: чтобы другие пчелы не могли размножаться, пчелиная матка выделяет специальное соединение, называемое «веществом королевы» («Queen substance», **QS**). Было найдено, что при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином оно образует осадок желтого цвета. Другой желтый осадок образуется при обработке раствора **QS** иодом и щелочью. Раствор 138 мг выделенного «вещества королевы» разделили на три равные части и титровали 0,01 М NaOH. На нейтрализацию потребовалось 24,9, 25,1 и 24,9 мл раствора щелочи. Два независимых синтеза **QS** (см. схему) из доступных соединений **A** и **F**, одно из которых можно превратить в другое действием diazometана, подтвердили предложенную структуру «вещества королевы». В результате элементного анализа **QS**, полученного двумя путями, содержание углерода в нем было определено как 65,48% и 65,3%, а водорода: 8,79% и 8,9%.



1. Объясните проведенные качественные реакции и результаты титрования, приведя соответствующие реакции и расчеты.
2. Расшифруйте схему и установите структуры соединений **A-I** и **QS**.
3. Напишите возможный механизм превращения **C** в **D** и укажите побочную реакцию, которая может протекать на этой стадии (все остальные стадии протекают однозначно).

#### Задача 4

*«Есть одна любовь – та, что здесь и сейчас  
Есть другая – та, что всегда;  
Есть вода, которую пьют, чтобы жить,  
И есть живая вода.»  
Nautilus Pompilius, «Живая вода»*

#### Рецепт приготовления «живой воды»:

К выпрямителю тока подключают две стальные пластины, одну из них помещают в холщовый мешочек, после чего обе пластины погружают в стеклянную банку объемом 1 л, заполненную водой. Когда мешочек, в который помещена пластина, заполнится водой, выпрямитель подключают к сети. Через раствор пропускают ток в течение 3 минут. В холщовом мешочке образуется «мертвая вода» (далее **МВ**), в остальной части банки – «живая

вода» (далее **ЖВ**). (Г. З. Минеджян, Сборник по народной медицине и нетрадиционным способам лечения, с. 317-319)

**ЖВ** имеет  $pH = 10,3$ , в емкости, где она была получена, виден белый осадок. **МВ** – окрашена в слабо-желтый цвет, имеет резкий запах и  $pH = 4,3$ . Состав воды, использованной для электролиза, приведен в таблице:

Ион	$Na^+$	$K^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$HCO_3^-$	$SO_4^{2-}$	$Cl^-$
С, мг/л	2,66	0,97	8,0	1,2	27,5	4,5	3,4

После перечисления способов применения **МВ** и **ЖВ**, автор методики приводит примечание: *При употреблении **ЖВ** часто возникает жажда, ее следует утолять компотом или чаем с добавлением яблочного уксуса.*

1. Какие химические реакции протекают в процессе приготовления **МВ** и **ЖВ**? Сделайте предположения о качественном составе **МВ** и **ЖВ**. Какова роль холщового мешка? Какие компоненты **МВ** обуславливают её цвет и запах.

2. Какой из электродов (катод или анод) находится в холщовом мешочке?

3. Поясните примечание автора.

4. а) Оцените минимальное время электролиза воды (приведенного состава), после которого будет получаться **МВ**, проявляющая наибольшую активность в отношении болезнетворных бактерий, считая для токообразующей реакции выход по току 100%.

б) Оцените массу белого осадка, образующегося при этом.

в) Определите максимально возможные значения: i)  $pH$  **ЖВ**, ii)  $pOH$  **МВ**.

Для простоты считайте, что объем как катодного, так и анодного растворов равен 0,5 л. Изменением объема раствора во время электролиза пренебречь.  $I = 0,3$  А,  $F = 96500$  Кл/моль.

5. Объясните действие жидкостей в рекомендуемых автором процедурах:

а) При зубных болях полезно полоскать ротовую полость 10 -15 минут **МВ**.

б) При болях в желудке – выпить полстакана **ЖВ**.

Какие недостатки имеют эти рекомендации?