

19 – 29 июля, 2018
Братислава, СЛОВАКИЯ
Прага, ЧЕШСКАЯ РЕСПУБЛИКА

www.50icho.eu

ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ: ТЕОРИЯ



50^{ая} МХО 2018

Международная Химическая Олимпиада
СЛОВАКИЯ & ЧЕШСКАЯ РЕСПУБЛИКА

[Назад к истокам](#)

Перевод: задачи 1-27 – В.В.Еремин, химический факультет МГУ,
задача 28 – А.К.Гладилин, химический факультет МГУ.



Содержание

Введение.....	3
Темы повышенной сложности	4
Физические константы, формулы и уравнения.....	5
Периодическая таблица элементов	7
Видимый спектр.....	8
Задача 1. Синтез циановодорода.....	9
Задача 2. Термохимия ракетного топлива.....	9
Задача 3. ВИЧ протеаза.....	11
Задача 4. Энантиоселективное гидрирование	13
Задача 5. Сверхбыстрые реакции	14
Задача 6. Кинетические изотопные эффекты.....	15
Задача 7. Дизайн фотоэлектрохимического элемента.....	16
Задача 8. Топливные элементы	19
Задача 9. Кислотно-основные равновесия в крови	20
Задача 10: Емкость ионного обмена катионообменных смол	21
Задача 11. Сильные и слабые катионообменные смолы	21
Задача 12: Экстракция уранила	22
Задача 13. Определение активного хлора в коммерческих продуктах	24
Задача 14. Химические элементы в фейерверках	24
Задача 15. Цвета комплексных соединений	25
Задача 16. Химия железа	27
Задача 17. Цианидные и фторидные комплексы марганца.....	31
Задача 18. Лиса и журавль	33
Задача 19. Структуры твердых веществ.....	35
Задача 20. Циклобутаны.....	37
Задача 21. Фторсодержащие радиотрейсеры	37
Задача 22. Где литий?	39
Задача 23. Синтез эремофилона	40
Задача 24. Кругом корица	41
Задача 25. Все пути ведут к капролактаму	44
Задача 26. Полимеризация с раскрытием цикла (ПРЦ).....	45
Задача 27. Зонипорид	48
Задача 28. Нуклеиновые кислоты	51



Введение

Мы рады предложить вам Подготовительные Задачи к 50^й Международной Химической Олимпиаде. Эти задачи помогут участникам и менторам лучше подготовиться к Олимпиаде. Задачи охватывают широкий круг проблем современной химии. Они основаны на программе средней школы, но включают также 6 тем повышенной сложности в теоретической части и две темы повышенной сложности в экспериментальной части. По нашему опыту, каждую из этих тем можно объяснить хорошо подготовленным учащимся за 2-3 часа.

Решения этих задач будут доступны на сайте Олимпиады с 1^{го} июня 2018. Мы будем рады вашим комментариям, замечаниям и вопросам по Подготовительным задачам, присылайте их по адресу info@50icho.eu.

Мы желаем вам удовольствия от решения задач и ждем вас в июле в Братиславе и Праге.

Благодарности

Хотим поблагодарить всех авторов за их самоотверженную работу по составлению Подготовительных задач и задач самой Олимпиады. Мы также благодарны рецензентам за ценные замечания и предложения.

Братислава и Прага, 30 января 2018

От имени Научного комитета,
Петра Менова и Мартин Путала



Темы повышенной сложности

1. *Термодинамика*: связь константы равновесия и стандартной энергии Гиббса, уравнение изобары Вант-Гоффа, кислотно-основные равновесия.
2. *Кинетика*: интегральное кинетическое уравнение для реакций первого и второго порядков, период полураспада, уравнение Аррениуса, релаксационные методы в химической кинетике, кинетические изотопные эффекты
3. *Электрохимия*: электрохимические цепи, уравнение Нернста, диаграммы Латимера, Фроста и Пурбэ
4. *Неорганические комплексы*: теория кристаллического поля
5. *Стереохимия*: органическая стереохимия, диастереоселективные реакции
6. *ДНК и РНК*: нуклеиновые основания, водородные связи между основаниями и их термодинамика

Примечания

Следующие темы, встречающиеся в подготовительных задачах, НЕ БУДУТ использованы в олимпиадных задачах:

- перегруппировка Кляйзена
- химия *N*-оксидов
- изображение механизмов с помощью изогнутых стрелок
- использование электронных таблиц
- решение кубических уравнений

Химия полимеров будет рассматриваться только с позиций органической химии.

Биохимия нуклеиновых кислот не выйдет за пределы того, что рассмотрено в Подготовительных задачах.

Число значащих цифр в ответе не оценивается, если это не оговорено особо.



Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро: $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль⁻¹

Универсальная газовая постоянная: $R = 8.314$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹

Скорость света: $c = 2.998 \times 10^8$ м·с⁻¹

Постоянная Планка: $h = 6.626 \times 10^{-34}$ Дж·с

Постоянная Фарадея: $F = 9.6485 \times 10^4$ Кл·моль⁻¹

Стандартное давление: $p^\circ = 1$ бар = 10^5 Па

Нормальное атмосферное давление: $p_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^5$ Па

Ноль по шкале Цельсия: 273.15 К

Масса электрона: $m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ кг

1 Å = 10^{-10} м

1 эВ = 1.602×10^{-19} Дж

1 а.е.м. = 1.6605×10^{-27} кг

Уравнение идеального газа: $pV = nRT$

Первый закон термодинамики: $\Delta U = q + W$

Мощность электрического устройства: $P = UI$, где U – напряжение, I – сила тока

Энтальпия: $H = U + pV$

Энергия Гиббса: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

$$\text{Для реакции } aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{cell}}^\circ$$

Изменение энтропии: $\Delta S = \frac{q_{\text{обр}}}{T}$, где $q_{\text{обр}}$ – теплота обратимого процесса

Теплота нагревания при постоянной мольной теплоемкости (c_m): $\Delta q = nc_m \Delta T$

Уравнение изобары Вант-Гоффа: $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \Rightarrow \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Уравнение Гендерсона-Хассельбальха: $pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]}$

Уравнение Нернста: $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

Энергия фотона: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Закон Ламберта-Бера: $A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl$

Колебательная частота (волновое число, в см⁻¹): $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$



Приведенная масса μ молекулы AX:
$$\mu = \frac{m_A \cdot m_X}{m_A + m_X}$$

Интегральные кинетические уравнения:

0-й порядок: $[A] = [A]_0 - kt$

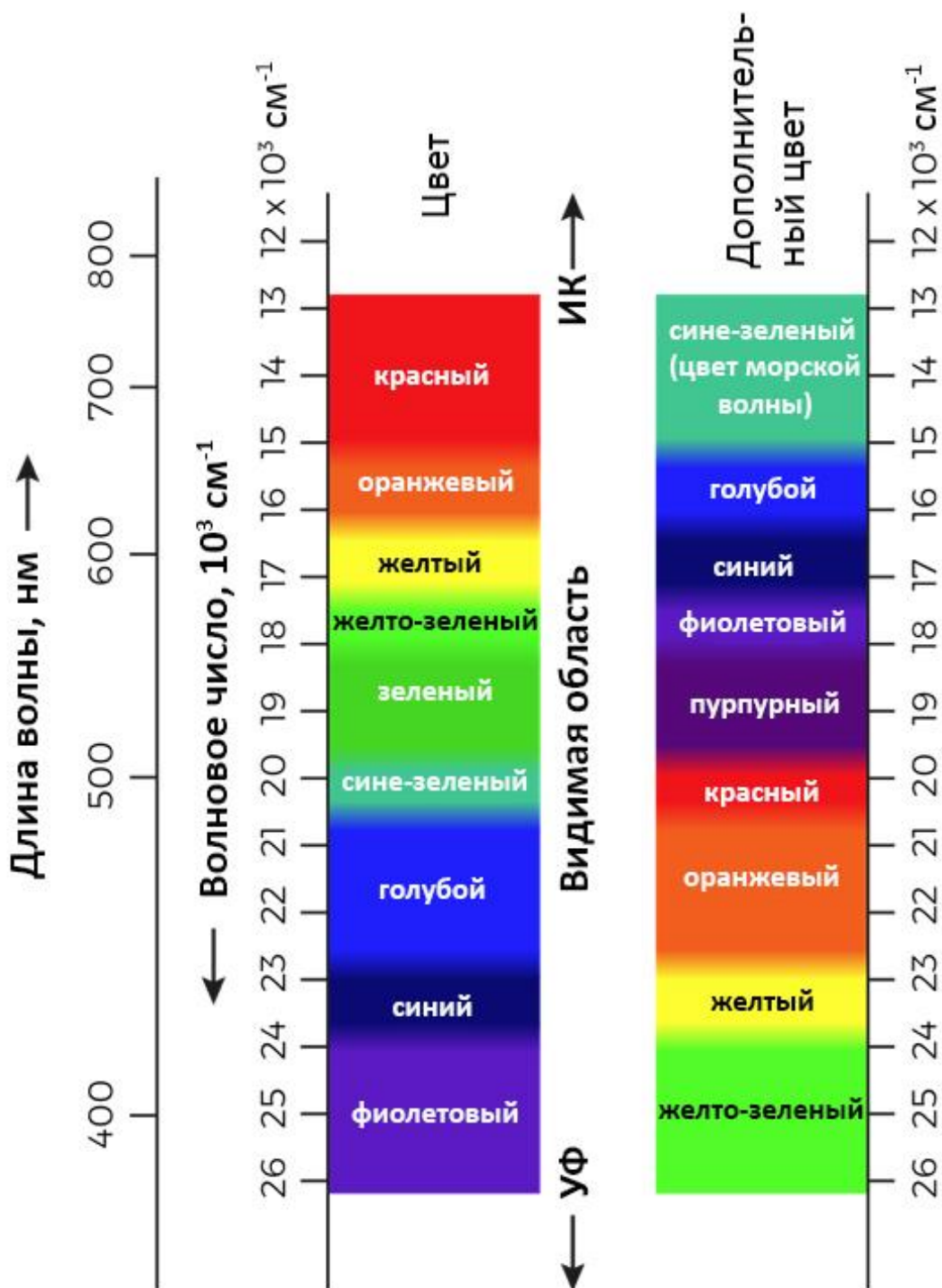
1-й порядок: $\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$

2-й порядок: $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Уравнение Аррениуса: $k = Ae^{-E_a/RT}$



Видимый спектр





Задача 1. Синтез циановодорода

Циановодород (HCN) – бесцветная жидкость с характерным запахом миндаля. Его получают из различных смесей, содержащих атомы водорода, азота и углерода, при этом затрачивается достаточное количество энергии. В настоящее время экономически оправданными являются только процессы с участием углеводородов и аммиака. Два основных способа получения HCN:

- Процесс BMA фирмы Degussa: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{NH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{HCN}(\text{г}) + 3 \text{H}_2(\text{г})$
- Процесс Андрусова: $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{NH}_3(\text{г}) + 3/2 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{HCN}(\text{г}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

Оба процесса протекают при температурах выше 1 000 °С и при давлении, близком к стандартному. В обоих используются специальные платиновые катализаторы.

- 1.1 Рассчитайте изменение энтальпии $\Delta_r H_m$ при 1 500 К для реакций, происходящих в процессах Degussa (BMA) и Андрусова. Используйте энтальпии образования $\Delta_f H_m$ из приведенной ниже таблицы.

Соединение	$\Delta_f H_m(1\ 500\ \text{К}), \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{г})$	-90.3
$\text{NH}_3(\text{г})$	-56.3
$\text{HCN}(\text{г})$	129.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	-250.1
$\text{H}_2(\text{г})$	0
$\text{O}_2(\text{г})$	0

- 1.2 Какой процесс (Degussa или Андрусова) требует постоянного нагревания для поддержания температуры реактора 1 500 К? Почему?
- 1.3 Рассчитайте значения константы равновесия K реакции, которая происходит в процессе Degussa (BMA), при температурах 1 500 К и 1 600 К. Стандартное изменение энергии Гиббса для этой реакции при 1 500 К равно $\Delta_r G_m(1\ 500\ \text{К}) = -112.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Примите, что энтальпия реакции является постоянной в интервале температур от 1 500 К до 1 600 К. Соответствует ли результат принципу Ле Шателье?
- 1.4 Используя принцип Ле Шателье, предскажите, увеличивается или уменьшается константа равновесия K реакции в процессе Андрусова при нагревании от 1 500 К до 1 600 К.

Задача 2. Термохимия ракетного топлива

Многие ракетные двигатели, которые применяются в космических аппаратах для вывода их на орбиту, используют в качестве топлива простые азотсодержащие соединения. Типичное ракетное топливо – метилгидразин или 1,1-диметилгидразин (он же – несимметричный диметилгидразин) в комбинации с окислителем – диоксидом азота или дымящей азотной кислотой. Несмотря на относительно высокую токсичность этих



производных гидразина, они обладают многими достоинствами, которые делают их наиболее подходящими для ракетных двигателей космических аппаратов. Во-первых, все производные гидразина образуют самовоспламеняющиеся смеси с диоксидом азота, что позволяет обойтись без системы зажигания в двигателе. Во-вторых, температуры плавления метилгидразина и 1,1-диметилгидразина достаточно низкие, поэтому они остаются жидкими даже при экстремальных условиях.

Для исследования термохимических свойств некоторых производных гидразина были проведены следующие калориметрические эксперименты. Образцы жидких гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина массой 1 г каждый сожгли в адиабатическом бомбовом калориметре постоянного объема в стехиометрическом количестве кислорода. Начальная температура калориметра во всех экспериментах составляла 298.15 К, после сжигания она поднялась на 8.25 К, 12.55 К и 14.76 К соответственно. С помощью калибровки была определена теплоемкость калориметра: $2.04 \text{ кДж}\cdot\text{К}^{-1}$.

- 2.1 Считая, что при сжигании гидразина и его производных образуются молекулярный азот, водяной пар и, в случае метилпроизводных, углекислый газ при 298.15 К и 101 325 Па, рассчитайте энтальпии сгорания реагентов при этих условиях. Считайте все газы идеальными и не учитывайте различие между энтальпией и внутренней энергией всех конденсированных фаз.
- 2.2 Рассчитайте энтальпию сгорания каждого топлива в тетраоксиде диазота при 298.15 К и 101 325 Па (образуется водяной пар). Все топлива считайте жидкими, а тетраоксид диазота – газообразным. Используйте стандартные энтальпии образования газообразной воды ($-241.83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$), углекислого газа ($-393.52 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и тетраоксида диазота ($9.08 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Для определения энтропии соединений, участвующих в этих реакциях, провели тщательные калориметрические измерения в диапазоне температур от абсолютного нуля до комнатной. С их помощью на основе 3-го закона термодинамики были рассчитаны стандартные мольные энтропии веществ при 298.15 К и 101 325 Па:

Вещество	$S^\circ,$ $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	Вещество	$S^\circ,$ $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
N_2H_4 (ж)	121.92	N_2 (г)	191.61
$\text{CH}_3\text{N}_2\text{H}_3$ (ж)	166.35	CO_2 (г)	213.79
$(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ (ж)	199.60	H_2O (ж)	69.95
N_2O_4 (г)	209.46		

- 2.3 Рассчитайте стандартные энергии Гиббса трех реакций горения в тетраоксиде диазота, в каждом случае найдите константу равновесия и оцените степень превращения из стехиометрической смеси при 101 325 Па и 298.15 К. В этих расчетах воду считайте жидкой. Мольная энтальпия испарения воды при 298.15 К равна $40.65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.
- 2.4 Как влияют температура и давление на равновесие в этих реакциях? Другими словами, увеличится или уменьшится степень превращения при увеличении температуры и давления?
- 2.5 Смешали по одному моллю каждого из трех топлив. Считая, что теплообмен с окружающей средой отсутствует, определите температуру пламени при реакции этой смеси с $3.75 \text{ моль } \text{N}_2\text{O}_4$. Все реагенты до реакции находились при температуре 298.15 К.



К в жидком состоянии. Можно считать, что реакция формально протекает при 298.15 К, а выделяющаяся теплота (энтальпия) расходуется на нагревание газообразных продуктов реакции (включая водяной пар) до температуры пламени. Используйте приведенные ниже изобарные теплоемкости, считая их не зависящими от температуры.

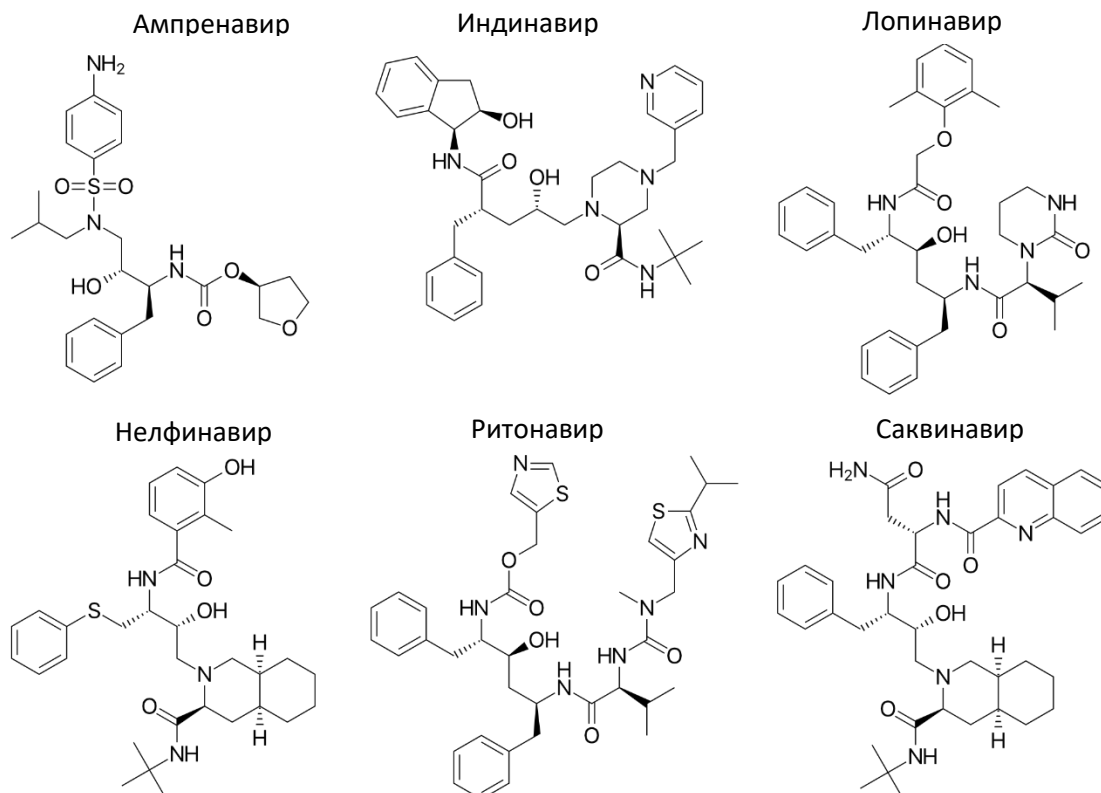
Вещество	$C_p,$ Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹
N ₂ (г)	35.26
CO ₂ (г)	59.83
H ₂ O (г)	52.29

- 2.6 Сравните полученное значение с аналогичной температурой для сгорания чистого жидкого 1,1-диметилгидразина в атмосфере кислорода.
- 2.7 Критическая температура кислорода равна 154.6 К, а температура плавления 1,1-диметилгидразина 216.0 К. Существует ли температурный интервал, в котором данную смесь топлива с окислителем можно было бы использовать в жидкостном ракетном двигателе?
- 2.8 Объясните чрезвычайно высокую термодинамическую эффективность ракетных двигателей по сравнению с паровым двигателем или двигателем Дизеля. Приведите количественный аргумент.

Задача 3. ВИЧ протеаза

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) – это ретровирус, который вызывает синдром приобретенного иммунодефицита (СПИД). СПИД – это состояние, при котором повреждение иммунной системы прогрессирует, и это приводит к тому, что безвредные для здорового организма инфекции становятся опасными для жизни. Жизненный цикл ВИЧ зависит от фермента ВИЧ-1 протеазы. Поскольку этот фермент играет ключевую роль в репликации вируса, ВИЧ-1 протеаза – основной объект для терапии вируса. Разрабатываются лекарственные средства, способные ингибировать действие фермента. Ингибитор ВИЧ-1 протеазы связывается с активным центром фермента сильнее, чем субстрат, снижая активность фермента. В отсутствие активной ВИЧ-1 протеазы частицы вируса не формируются в инфекционных вирионах.

Некоторые ингибиторы ВИЧ-1 протеазы используются как лекарства для терапии ВИЧ. В 2003 году было проведено подробное термодинамическое и кинетическое исследование семи ингибиторов ВИЧ-1 протеазы (см. *J. Mol. Recognit.* DOI: 10.1002/jmr.655). Молекулярные структуры шести из них приведены ниже.



Для измерения сродства этих соединений к ВИЧ-1 протеазе были определены константы диссоциации K_D комплексов протеаза-ингибитор в интервале температур от 5 °C до 35 °C в одних и тех же для всех ингибиторов условиях, включая pH. Полученные значения K_D в единицах нМ, т.е. 10^{-9} моль·дм⁻³, приведены в таблице.

Температура °C	Ампренавир	Индинавир	Лопинавир	Нелфинавир	Ритонавир	Саквинавир
5	1.39	3.99	0.145	6.83	2.57	0.391
15	1.18	2.28	0.113	5.99	1.24	0.320
25	0.725	1.68	0.101	3.67	0.831	0.297
35	0.759	1.60	0.0842	2.83	0.720	0.245

- 3.1 Какое соединение сильнее всего связывается с белком при 35 °C?
- 3.2 Рассчитайте стандартную энергию Гиббса связывания (т.е. ассоциации) каждого соединения при каждой температуре. Используйте электронные таблицы.
- 3.3 Используя температурную зависимость константы равновесия, рассчитайте стандартную энтальпию и энтропию связывания каждого ингибитора. Считайте, что в интервале 5–35 °C энтальпии и энтропии не зависят от температуры.

Константы скорости диссоциации k_D (в единицах 10^{-3} c^{-1}) комплексов протеаза-ингибитор для каждого вещества были измерены при двух температурах. Результаты приведены в таблице:



Температура °C	Ампренавир	Индинавир	Лопинавир	Нелфинавир	Ритонавир	Саквинавир
5	1.85	1.88	0.506	0.912	1.93	0.146
25	4.76	3.44	0.654	2.17	2.59	0.425

- 3.4 Укажите ингибитор с наименьшей скоростью диссоциации комплекса при 25 °C.
- 3.5 Рассчитайте константу скорости ассоциации (связывания) с протеазой для каждого ингибитора при 25 °C. У какого ингибитора скорость связывания наибольшая?
- 3.6 Рассчитайте энергию активации ΔG^\ddagger (т.е., E_a) диссоциации лопинавира, а также ингибиторов из пп. 3.4 и 3.5. Считайте, что в указанном интервале температур энергия активации – постоянная.
- 3.7 Являются ли ингибитор с наибольшей энергией активации диссоциации и ингибитор из п. 3.1, сильнее всего связывающийся с белком, одним и тем же веществом? Вопрос можно обобщить: как связаны между собой сила связывания, выражаемая константой диссоциации, и скорость диссоциации, выражаемая соответствующей энергией активации?

Задача 4. Энантиселективное гидрирование

Гидрирование ацетофенона с хиральным катализатором (**R**)-CAT (2 мол.%) при –40 °C в течение 8 часов дает кристаллическое вещество, (*R*)-1-фенилэтанол-1, с 70%-м выходом и 90%-м энантиомерным избытком (ee). Удельное вращение продукта $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ (с 1.00, EtOH).

- 4.1 Изобразите структуру продукта.
- 4.2 Константа скорости реакции образования (*R*)-продукта $k_R = 2.5 \times 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ при –40 °C. Чему равна константа скорости k_S реакции образования (*S*)-продукта при той же температуре?
- 4.3 Энергия активации реакции образования (*S*)-продукта $E_a(S) = 80 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Определите энергию активации $E_a(R)$ образования (*R*)-продукта, считая, что предэкспоненциальные множители обеих реакций одинаковы.
- 4.4 Какая температура необходима, чтобы достичь 99% ee? Почему эта температура не подходит для реакции?
- 4.5 Определите удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$ (с 1.00, EtOH) продукта, если реакцию проводить при 0 °C и использовать (**S**)-CAT (4 мол.%), являющийся энантиомером (**R**)-CAT. Для измерения используется такой же прибор с той же кюветой, что и в случае (**R**)-CAT.
- 4.6 Каким образом можно увеличить оптическую чистоту продукта после реакции?

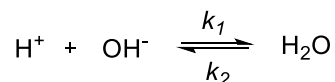


Задача 5. Сверхбыстрые реакции

Скорость истинных реакций нейтрализации оказалась неизмеримо высокой.
Учебник по химической физике, Eucken, 1949

Основная трудность при изучении сверхбыстрых реакций заключается в смешивании реагентов. Элегантный способ решения этой проблемы основан на использовании релаксационных методов.

Нейтрализация – отличный пример сверхбыстрой реакции:

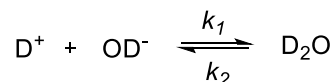


Здесь k_1 и k_2 – константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно. Средняя энтальпия реакции равна $-49.65 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в диапазоне температур 298–373 К. Плотность воды $1.000 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

5.1 Вода имеет $\text{pH} = 7.00$ при 298 К. Рассчитайте кажущуюся константу равновесия $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$ реакции нейтрализации. Определите изменение энтропии в этой реакции.

5.2 Оцените pH кипящей воды ($T = 373 \text{ К}$).

Тяжелая вода участвует в аналогичной реакции нейтрализации, однако она диссоциирует хуже, чем легкая вода при такой же температуре: $K_w(\text{D}_2\text{O}) = 1.35 \times 10^{-15}$ при 298 К.



5.3 Чему равно pD тяжелой воды при 298 К?

5.4 Запишите кинетическое уравнение для изменения концентрации D_2O через концентрации D^+ , OD^- и D_2O .

Состав равновесной системы зависит от температуры. При внешнем воздействии, например, с помощью очень быстрого теплового импульса, равновесие нарушается, а после окончания воздействия система релаксирует к новому равновесному составу. Релаксацию можно описать с помощью величины x , характеризующей отклонение текущих концентраций от равновесных:

$$x = [\text{D}_2\text{O}]_{\text{eq}} - [\text{D}_2\text{O}] = [\text{OD}^-] - [\text{OD}^-]_{\text{eq}} = [\text{D}^+] - [\text{D}^+]_{\text{eq}}$$

5.5 Выразите скорость изменения $\frac{dx}{dt}$ через величину x . Приведите и точное уравнение, и уравнение в линейном приближении.

Решение приближенного уравнения, выведенного в п. 5.5, имеет вид:

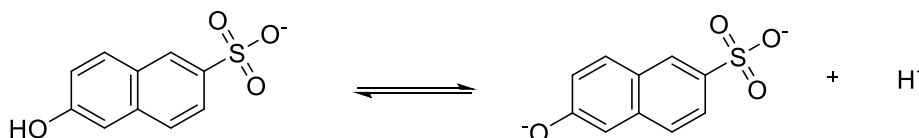
$$x = x(0) \times \exp(-t \times (k_1[\text{D}^+]_{\text{eq}} + k_1[\text{OD}^-]_{\text{eq}} + k_2))$$

где $x(0)$ – отклонение от равновесия в момент действия возбуждения.

5.6 Для тяжелой воды при 298 К время релаксации (время, за которое отклонение от равновесия уменьшается в e раз) $\tau = 162 \text{ мкс}$. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций. Плотность тяжелой воды $\rho = 1.107 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, молярная масса $M = 20.03 \text{ г/моль}$.



Сверхбыстрые реакции можно также запускать, резко изменяя pH среды. Сверхбыстрый лазерный импульс может вызывать скачок pH в системе с так называемыми фотокислотами. У этих веществ кислотно-основные свойства резко различаются в основном и возбужденном электронных состояниях. Например, pK_a 6-гидроксинафталин-2-сульфоната равен 9.12 в основном состоянии и 1.66 в возбужденном.



5.7 1 см³ раствора 6-гидроксинафталин-2-сульфоната с концентрацией 5.0×10^{-3} моль·дм⁻³ облучили светом с длиной волны 297 нм. Поглотилось 2.228×10^{-3} Дж энергии. Рассчитайте pH до и после облучения. Автопротолизом воды можно пренебречь в обоих случаях.

Примечание. Стандартное состояние в растворе $c_0 = 1$ моль·дм⁻³. Примите, что все коэффициенты активности $\gamma_i = 1$. Кубическое уравнение можно решать любым удобным способом, в том числе и с помощью математических пакетов.

Задача 6. Кинетические изотопные эффекты

Различные изотопы любого элемента подчиняются одним и тем же химическим принципам, однако, из-за различия в массах их динамические свойства могут отличаться. Кинетическим изотопным эффектом называют явление, когда изотопно замещенные молекулы вступают в реакцию с разными скоростями. Это явление было впервые рассмотрено в 1933 году Эйрингом и Поляни, и с того времени кинетические изотопные эффекты позволили получить детальную информацию о многих органических и биохимических реакциях.

Колебательные моды молекул квантованы. Для описания валентных колебаний можно использовать модель гармонического осциллятора, в которой энергия колебаний имеет вид:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu,$$

где $v = 0, 1, 2, \dots$ – колебательное квантовое число, ν – частота колебаний, которая связана с силовой константой k и приведенной массой μ :

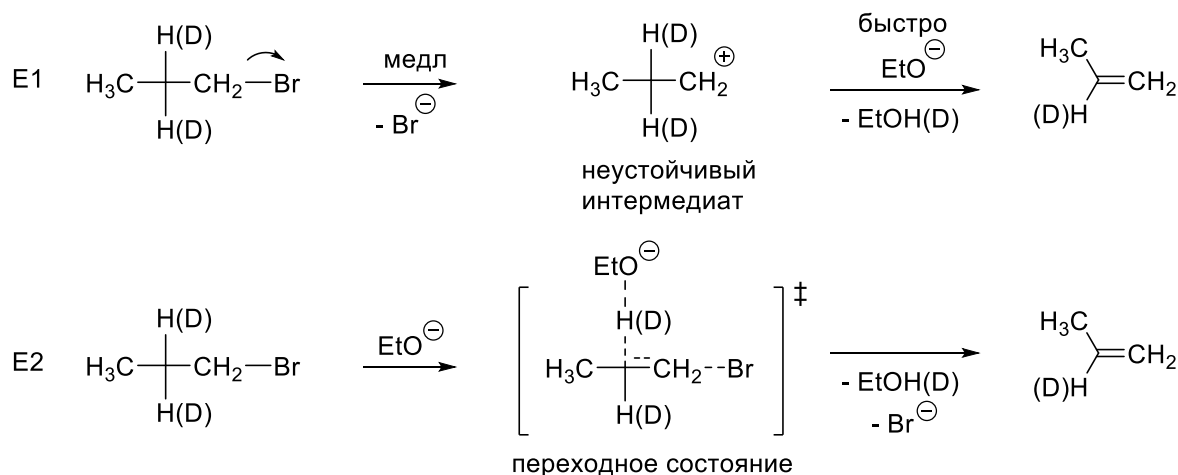
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}.$$

Примечание: в этой задаче округляйте атомные массы изотопов до целых, если не указано иное.

6.1 Рассмотрим обычную двухатомную молекулу ¹NF. Рассчитайте ее колебательную частоту (в см⁻¹) и энергии первых двух колебательных уровней (в Дж). Силовая постоянная $k = 968$ кг·с⁻².



- 6.2 Изотопное замещение не влияет на поверхность потенциальной энергии молекулы, следовательно, k остается той же самой. Зная колебательную частоту ${}^1\text{H}^{\text{A}}\text{X}$ ($2\,439.0\text{ см}^{-1}$) и ${}^2\text{D}^{\text{A}+2}\text{X}$ ($1\,734.8\text{ см}^{-1}$), определите элемент X.
- 6.3 Основной вклад в кинетический изотопный эффект вносит энергия нулевых колебаний. Если предположить, что колебание с участием изотопнозамещенного атома в переходном состоянии отсутствует, а реагент находится в основном колебательном состоянии, то различие в энергиях активации вызвано только разницей в энергии нулевых колебаний. Частоты колебаний C–H и C–D равны $2\,900\text{ см}^{-1}$ и $2\,100\text{ см}^{-1}$, соответственно. Рассчитайте отношение констант скорости $k(\text{C–H})/k(\text{C–D})$ для разрыва связи C–H/D при 300 K.
- 6.4 Кинетические изотопные эффекты помогают определить лимитирующую стадию многих механизмов. Для образования пропена из 1-бромпропана и 1-бром-2,2-дидейтеропропана в щелочной среде кинетический изотопный эффект $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 6.5$. По какому механизму – E1 или E2 – протекает реакция? E1 включает две стадии: образование карбокатиона и последующее отщепление H^+ . E2 происходит в одну стадию: отщепление галогена и соседнего водорода происходит одновременно.



- 6.5 Рассмотрим образование алкена из 2-бром-3,3-дидейтеро-2-метилбутана и его более легкого изотополога 2-бром-2-метилбутана при нагревании в этаноле. Насколько значительным будет кинетический изотопный эффект в этой реакции?

Задача 7. Дизайн фотоэлектрохимического элемента

Одна из основных задач для технологий будущего – максимальное использование возобновляемых источников энергии: солнца, ветра, гидростанций, геотермальных источников и биомассы. Хотя они представляют собой чистые и богатые источники энергии, у них есть свои недостатки: они не являются непрерывными, что в первую очередь относится к солнечной энергии. Солнце не светит круглосуточно. Проблема решается путем запасаания энергии в устойчивой и доступной форме, например в виде химических связей.

Система хранения химической энергии существует в природе, это – фотосинтез. Растения используют солнечный свет для создания топлива (углеводов) из воды и углекислого газа. Однако, для этого им требуются плодородная почва, вода и благоприятный климат. С

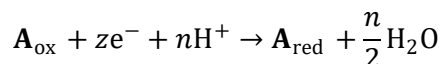


другой стороны, искусственные фотосинтетические системы лишены этих ограничений и способны производить топливо с более высокой плотностью энергии, например, водород. Фотоэлектрохимическое (ФЭХ) разложение воды – это энергоемкий, но сложный процесс. В этой задаче вы познакомитесь с элементами фотоэлектрохимии.

7.1 У каких из приведенных ниже полуреакций электродный потенциал зависит от pH?

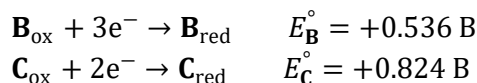
- a) $\text{Br}_2 + e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$
- b) $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c) $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- d) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- e) $2\text{CO}_2 + 2e^- \rightarrow (\text{COO})_2^{2-}$
- f) $2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightarrow \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- g) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$
- h) $\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

7.2 Используя уравнение Нернста и считая, что $[\text{A}_{\text{ox}}] = [\text{A}_{\text{red}}]$, выведите формулу для зависимости электродного потенциала приведенной реакции от pH:



Каков характер этой зависимости (логарифмический, экспоненциальный, квадратичный и т.д.)?

7.3 Рассмотрим две возможные полуреакции, протекающие в одном растворе:



- a) Какая из них будет протекать при $p = 1$ атм, $T = 298.15$ К? Будет ли **B** окислять **C** или наоборот? Напишите полное уравнение реакции между **B** и **C** в этих условиях.
 - b) Определите стандартную эдс реакции.
 - c) Рассчитайте константу равновесия реакции.
- 7.4 Рассмотрим далее следующую электрохимическую систему: в охлажденной ячейке возможны две реакции, одна из них с участием ионов водорода, а другая – нет.



- a) Приведенные значения относятся к $\text{pH} = 0$ и $T = 262$ К. Единственный изменяемый параметр в этой системе – pH раствора. Запишите зависимость потенциала pH-зависимой полуреакции (в милливольтках) от pH.
- b) Постройте график зависимости потенциала от pH в диапазоне от 0 до 13 для обеих полуреакций.
- c) Найдите значение pH, при котором константа равновесия окисления вещества **E** равна $K = 2.56 \times 10^5$.
- d) Покажите на графике область значений pH, где **D** будет окислять **E**.

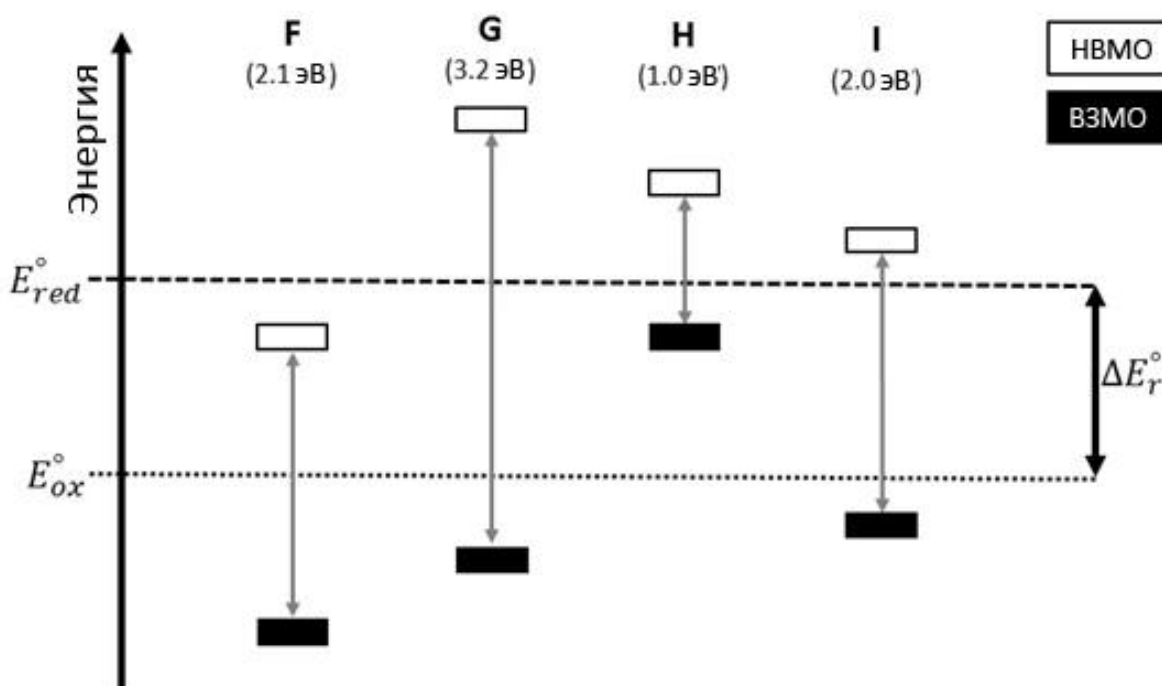


7.5 Металлическая пластина размерами $5 \times 10 \times 0.5$ мм полностью погружена в раствор объемом 10 см^3 , содержащий соединение золота с концентрацией $c(\text{Au}^{3+}) = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$. Сколько времени потребуется на то, чтобы покрыть пластину золотой пленкой массой 5 мг? Считайте, что на поверхности осаждается только золото ($M_{\text{Au}} = 197 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), побочных реакций нет, контакты с электродом занимают пренебрежимо малую долю поверхности, а сила тока постоянна в течение всего процесса и равна 25 мА.

После того, как поверхность электрода покрыта высокопроводящей и инертной золотой пленкой, можно добавить фотокатализатор. Для ФЭХ приложений хорошо подходят металл-оксидные полупроводники благодаря их химической устойчивости в водной среде. Отличным фотокатализатором зарекомендовал себя диоксид титана. Это – полупроводник *n*-типа, его можно использовать в качестве материала для фотоанода. Общий механизм фотореакций, протекающих на облучаемых светом полупроводниках *n*-типа, в упрощенном виде выглядит так. Поверхность полупроводника поглощает фотон с достаточной энергией (и соответствующей длиной волны), за счет этой энергии электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую вакантную (НВМО), оставляя за собой положительно заряженную дырку (h^+). Под действием внешнего электрического поля возбужденные электроны двигаются через раствор к против-электроду, где участвуют в полуреакции восстановления, тогда как фотогенерируемая дырка участвует в полуреакции окисления. Наблюдаемый поток электронов называют фототоком.

Обозначим E_g разность между уровнями энергии НВМО и ВЗМО. Это – минимально возможная энергия (максимальная длина волны) возбуждающего света. Оптимальный фотокатализатор для окислительно-восстановительной реакции должен удовлетворять двум условиям: 1) значение E_g полупроводника должно быть строго больше эдс реакции; 2) уровень энергии ВЗМО должен быть ниже потенциала полуреакции окисления, а уровень энергии НВМО должен быть выше потенциала полуреакции восстановления.

7.6 На схеме ниже приведены уровни энергии ВЗМО и НВМО четырех материалов (F–I), указанные относительно потенциалов изучаемой реакции.





- a) Какие материалы можно использовать в качестве фотокатализаторов данной реакции?
- b) Рассчитайте максимальную длину волны излучения (в нм), необходимого для возбуждения электронов в этих материалах. Определите, подходит ли для этого УФ и/или видимый свет.

Задача 8. Топливные элементы

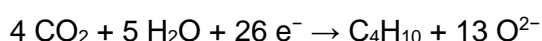
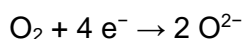
Рассмотрим классический водородный топливный элемент с пористыми электродами. Электроды проницаемы для газов, а катод также для жидкой воды. На катод поступает кислород, а на анод – водород. Образующуюся воду удаляют из катодного пространства. Электроды разделены проводящей мембраной, пропускающей только ионы H^+ . Такой источник тока, в котором происходит перенос электронов через цепь с участием электродов и перенос протонов через мембрану, – довольно эффективно использует реакцию между водородом и кислородом. Будем считать все газы идеальными, все вещества находятся при температуре 298 К и стандартном давлении 1 бар.

- 8.1 Определите стандартную эдс описанного элемента при температуре 298 К и парциальных давлениях водорода и кислорода по 1 бар. Считайте, что вода образуется в жидком состоянии.
- 8.2 Определите стандартную эдс описанного элемента при температуре 298 К и давлениях газов по 1 бар, если вода образуется в газообразном состоянии.
- 8.3 Рассчитайте идеальный кпд (то есть, отношение максимально возможной работы к затраченной теплоте) обоих топливных элементов при температурах (a) 298 К и (b) 373 К. Считайте, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

Похожий по конструкции топливный элемент работает на бутане и кислороде.

- 8.4 Напишите для этого элемента уравнения катодной и анодной полуреакций.
- 8.5 Рассчитайте эдс бутано-кислородного элемента. Считайте, что бутан подается на электрод при температуре 298 К и давлении 1 бар, а кислород находится при давлении 1 бар. Вода образуется в жидком состоянии.
- 8.6 Рассчитайте идеальный кпд бутано-кислородного топливного элемента.

В другом бутановом топливном элементе используется оксидный электролит с кислородной проводимостью. В этом элементе происходят полуреакции:



- 8.7 Определите стандартную эдс данного элемента.

Еще один элемент в качестве топлива использует метанол. Эдс такого элемента равна 1.21 В при температуре 298 К и уменьшается на 10 мВ при 373 К.

- 8.8 Запишите уравнения катодной и анодной полуреакций, а также суммарное уравнение реакции, протекающей в метанольном топливном элементе с кислотным электролитом.



- 8.9 Запишите уравнение Нернста для эдс элемента. Выберите подходящие стандартные состояния для реагентов и продуктов.
- 8.10 Рассчитайте стандартную энтальпию и энтропию реакции, протекающей в метанольном топливном элементе, считая, что коэффициенты в уравнении реакции – минимальные натуральные числа.
- Указание:* используйте уравнение Вант-Гоффа.

Справочные данные:

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = -286 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ(\text{H}_2(\text{г})) = 131 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = -242 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ(\text{O}_2(\text{г})) = 205 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) = -393 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ(\text{C}(\text{тв})) = 6 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})) = -126 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ(\text{CO}_2(\text{г})) = 214 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = 70 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{г})) = -17 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$
$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{г})) = 189 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	

Задача 9. Кислотно-основные равновесия в крови

Кислотно-основной гомеостаз – одна из самых жестко регулируемых систем в живых организмах. Устойчивость pH крови обеспечивается буферными системами. Одним из важнейших является гидрокарбонатный буфер, компоненты которого регулируются легкими и почками.

- 9.1 Ежедневно в человеческом организме образуется около 60 ммоль кислот, которые попадают в 6 дм³ крови. Для простоты примем, что бикарбонатный буфер крови – закрытая для газа система с исходным pH = 7.4. Парциальное давление углекислого газа $p(\text{CO}_2) = 5.3 \text{ кПа}$. Найдите pH при 37 °С, считая, что указанная выше кислотная нагрузка попадает в гидрокарбонатный буфер при физиологических условиях.
- 9.2 Однако, более правильно считать кровь открытой системой, находящейся под постоянным парциальным давлением CO_2 , регулируемым с помощью дыхания. Найдите конечный pH гидрокарбонатного буфера при тех же условиях, что и в п. 9.1, считая, что $p(\text{CO}_2)$ не меняется при добавлении кислот. Попадает ли полученное значение pH в физиологическую область? Объясните, почему.
- 9.3 При операциях на сердце используют гипотермию, чтобы избежать повреждения мозга и замедлить метаболизм. Найдите pH при 20 °С (в условиях гипотермии), считая, что $p(\text{CO}_2)$ и концентрация гидрокарбоната остаются неизменными.

Необходимость регуляции pH и его поддержания в узком интервале можно продемонстрировать влиянием кислотности на другие физиологические процессы, в частности, перенос кислорода красными кровяными клетками, содержащими гемоглобин. При понижении pH сродство гемоглобина к кислороду уменьшается.

- 9.4 При физической нагрузке pH в мышцах уменьшается благодаря анаэробному метаболизму. С другой стороны, в легких CO_2 удаляется из кровотока. Как эти процессы влияют на перенос кислорода гемоглобином?



Необходимые данные:

Константы кислотности растворенного углекислого газа: $pK_a(37\text{ }^\circ\text{C}) = 6.1$, $pK_a(25\text{ }^\circ\text{C}) = 6.35$

Энтальпия испарения: $\Delta H_{\text{vap}}(\text{CO}_2, \text{ кровь}) = 19.95 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

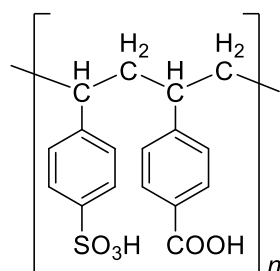
Константа Генри для CO_2 в крови при $37\text{ }^\circ\text{C}$: $H^{cp}(\text{CO}_2, 37\text{ }^\circ\text{C}, \text{ кровь}) = 2.3 \times 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{Па}^{-1}$

Считайте газ идеальным, а $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0$.

Задача 10: Емкость ионного обмена катионообменных смол

Ионообменные смолы – это пористые материалы, обычно используемые в виде мелких гранул, на поверхности которых имеются функциональные группы, способные к ионному обмену. Ионы из раствора связываются поверхностью, а ионы с поверхности переходят в раствор. Например, связывание катионов из морской воды сопровождается выделением в раствор эквивалентного количества ионов водорода, изначально входящих в состав сульфокислотных групп на поверхности катионообменной смолы.

В качестве примера рассмотрим катионообменную смолу катекс **A**. Поскольку n очень велико, концевыми группами при последующих расчетах можно пренебречь.



Структура катекса **A**.

10.1 Рассчитайте массовые доли серы и углерода.

10.2 Рассчитайте теоретическую емкость ионного обмена Q_m отдельно для групп SO_3H (сильный катекс) и COOH (слабый катекс) в ммоль \cdot г $^{-1}$ сухого катекса.

10.3 Рассчитайте общую теоретическую емкость ионного обмена $Q_{m,\text{общ}}$, в ммоль \cdot г $^{-1}$.

Часто ионообменные смолы разбухают при гидратации, т.е. объем гранул значительно изменяется из-за гидратации высокополярных ионообменных функциональных групп.

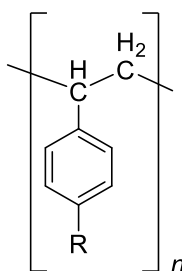
10.4 Рассчитайте общую емкость ионного обмена, $Q_{v,\text{общ}}$, в ммоль \cdot см $^{-3}$ набухшей смолы. Отношение объема пустот к общему объему $\varepsilon = 0.48$, плотность набухшей смолы $\rho = 1.28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, а отношение массы воды к массе смолы $w = 0.45$.

Задача 11. Сильные и слабые катионообменные смолы

Общая емкость катионного обмена катекса **B** была измерена экспериментально следующим способом. Образец набухшего катекса объемом 4 см^3 промыли избытком раствора хлорида натрия, чтобы получить смолу с катионами натрия на всех катионообменных центрах. После этого все несвязанные катионы натрия удалили



промытием водой. Затем колонку промыли раствором уксусной кислоты, весь вышедший из колонки раствор собрали в мерную колбу объемом 1000 см^3 , долили водой до метки и получили раствор А. При этом ионы H^+ были связаны со всеми слабыми обменными центрами и с некоторыми сильными центрами. Затем колонку промыли водой для удаления избытка уксусной кислоты. На следующем этапе колонку промыли нейтральным раствором MgSO_4 и вышедший из колонки раствор собрали в мерную колбу объемом 500 см^3 , долили воду до метки и получили раствор В. В этом случае Mg^{2+} был связан со всеми сильными центрами обмена.



Структура катекса **В** ($\text{R} = \text{H}, \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}$).

Количество ионов натрия в 100 см^3 раствора А было определено потенциометрически с помощью натрий-селективного электрода; измеренный потенциал $E_1 = -0.2313 \text{ В}$. В растворах с концентрациями ионов натрия $c(\text{Na}^+) = 10.0 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $c(\text{Na}^+) = 0.100 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ потенциалы были равны $E_2 = -0.2283 \text{ В}$ и $E_3 = -0.3466 \text{ В}$, соответственно.

Тем же способом было определено количество ионов натрия в 100 см^3 раствора В. В этом случае потенциал электрода составил $E_4 = -0.2534 \text{ В}$. Концентрацию ионов водорода в 100 см^3 раствора В определили методом кислотно-основного титрования. Объем использованного раствора гидроксида натрия с концентрацией $c = 0.1000 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ в точке эквивалентности составил 12.50 см^3 .

Все потенциалы были измерены при температуре 298 К .

Указание: для определения концентрации ионов натрия используйте уравнение $E = k + S \lg[\text{Na}^+]$, где E – потенциал ионселективного электрода, k и S – константы.

11.1 Рассчитайте емкость ионного обмена катекса, Q_V , по сульфогруппам и карбоксильным группам, соответственно. Результаты выразите в $\text{ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$.

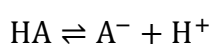
11.2 Рассчитайте общую емкость ионного обмена, $Q_{V,\text{общ}}$, в $\text{ммоль} \cdot \text{см}^{-3}$.

Задача 12: Экстракция уранила

Ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота (ДЕНПА) используется для экстракции уранил-ионов из водного раствора в органическую фазу. Экстракцию уранила в водно-керосиновой смеси называют “Дарех процессом”.

ДЕНПА (НА):

- слабая кислота, которая частично диссоциирована в водном растворе с константой диссоциации



$$K_{a,\text{НА}} = \frac{[\text{A}^-]_{\text{aq}} \times [\text{H}^+]_{\text{aq}}}{[\text{НА}]_{\text{aq}}} = 3.16 \times 10^{-4}$$



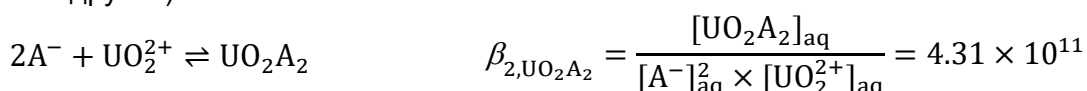
- экстрагируется в керосин с коэффициентом распределения

$$K_{D,HA} = \frac{[HA]_{org}}{[HA]_{aq}} = 1.89 \times 10^2$$

- в неполярных органических растворителях образует димер за счет водородных связей, константа димеризации



- в ионизированной форме в водных растворах образует нейтральное соединение с уранил-ионом в отношении 2:1 (*примечание*: в реальных системах состав может быть другим).



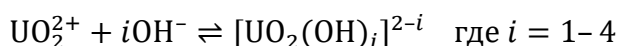
Нейтральное соединение экстрагируется в керосин с коэффициентом распределения

$$K_{D,UO_2A_2} = \frac{[UO_2A_2]_{org}}{[UO_2A_2]_{aq}} = 1.69 \times 10^2$$

Примите, что:

- концентрации ДЕНРА до экстракции равны: $c_{HA,org,0} = 0.500$ моль·дм⁻³ и $c_{HA,aq,0} = 0.000$ моль·дм⁻³;
- $c_{UO_2^{2+}} \ll c_{HA}$, следовательно, можно пренебречь концентрацией UO_2A_2 в материальном балансе по НА как в водной, так и в органической фазе;
- отношение объемов органической и водной фазы, $V_{org}/V_{aq} = 1.00$.

Уранил-ионы также образуют гидроксокомплексы:



$$\beta_{i,[UO_2(OH)_i]} = \frac{[UO_2(OH)_i]^{2-i}_{aq}}{[UO_2^{2+}]_{aq} \times [OH^-]_{aq}^i}$$

Примечание: для простоты квадратные скобки в обозначении комплекса в числителе были опущены.

логарифмы общих констант устойчивости равны: $\lg \beta_1 = 10.5$, $\lg \beta_2 = 21.2$, $\lg \beta_3 = 28.1$, $\lg \beta_4 = 31.5$.

- 12.1 Рассчитайте степень экстракции уранил-ионов из азотнокислого раствора с концентрацией $c_{HNO_3} = 2.00 \times 10^{-2}$ моль·дм⁻³.

Указание: сначала рассчитайте концентрацию ДЕНРА в органической фазе после установления равновесия с водной фазой, т.е. найдите $[HA]_{org}$. Для этого используйте материальный баланс по НА. Учитывайте различные формы ДЕНРА в обеих фазах.

- 12.2 Рассчитайте степень экстракции уранил-ионов из раствора гидроксида натрия с концентрацией $c_{NaOH} = 2.00 \times 10^{-4}$ моль·дм⁻³.

Указание: используйте ту же процедуру, что и в п. 12.1.

В обоих случаях учитывайте только перечисленные выше равновесия.



Задача 13. Определение активного хлора в коммерческих продуктах

Традиционные чешские и словацкие отбеливающие и дезинфицирующие средства включают коммерчески доступный раствор, называемый "SAVO". Свойства подобных растворов обычно характеризуют содержанием активного (свободного) хлора. Для определения активного хлора к образцу добавляют избыток иодида калия и титруют выделяющийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия.

- 13.1 Запишите уравнения реакции (i) между хлором и водой с образованием продуктов **A** и **B** и реакции (ii) между гипохлоритом натрия и водой с образованием продуктов **A** и **C**. Какая форма **A** преобладает в щелочном растворе?
- 13.2 Коммерческий SAVO содержит $22.4 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$ активного хлора. Чему равна молярная концентрация гипохлорита натрия в SAVO?
- 13.3 Для количественного определения гипохлорита натрия 10.00 см^3 SAVO (плотность $1.070 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) количественно перенесли в мерную колбу на 250 см^3 , разбавили водой до метки и перемешали раствор. Аликвоту раствора объемом 10.00 см^3 перенесли в колбу для титрования и разбавили примерно 50 см^3 дистиллированной воды. После добавления 5 г иодида калия выделившийся иод оттитровали до точки эквивалентности 10.15 см^3 стандартного раствора тиосульфата натрия с концентрацией $0.0503 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$. Рассчитайте массовую долю гипохлорита натрия в исходном SAVO.

Задача 14. Химические элементы в фейерверках

Пиротехнические составы, используемые для фейерверков, содержат неорганические элементы в составе горючего, окислителей или добавок. Типичное горючее – порошок металла, а типичные окислители – перхлораты, хлораты, нитраты щелочных, щелочноземельных или некоторых переходных металлов. Все эти вещества легко определить в аналитической лаборатории.

- 14.1 Объясните принципы качественного анализа ионов с использованием пламени для определения натрия, бария и лития в водном растворе. Какой цвет придает пламени каждый из этих ионов?

Ионы щелочноземельных и переходных металлов можно определить комплексонометрическим титрованием с ЭДТА, которая является слабой кислотой: $pK_{a1} = 2.00$, $pK_{a2} = 2.67$, $pK_{a3} = 6.16$ и $pK_{a4} = 10.26$.

- 14.2 Изобразите структуру комплекса металл-ЭДТА. Какие формы ЭДТА, доля которых превышает 0.5% от общего количества ЭДТА, имеются в растворе с $pH = 10$?

Определение ионов кальция, стронция и бария с помощью ЭДТА часто проводят в присутствии аммиачного буфера, который поддерживает pH раствора около 10.

- 14.3 Что входит в состав аммиачного буфера? Зачем для этих реакций нужен щелочной pH ?



Горючая смесь, используемая в фейерверках, содержит цинк, магний, свинец. Других многозарядных ионов в ней нет. Анализ смеси проводили в три стадии:

- i. Навеску (0.8472 г) растворили в воде и добавили избыток цианида, чтобы замаскировать цинк. Полученную смесь титровали раствором ЭДТА с концентрацией $0.01983 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$, до достижения точки эквивалентности потребовалось $V_1 = 35.90 \text{ см}^3$ раствора.
- ii. Затем добавили 2,3-димеркаптопропанол-1 (DMP) и выделившуюся ЭДТА оттитровали до точки эквивалентности 12.80 см^3 стандартного раствора Mg^{2+} с концентрацией $0.01087 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$.
- iii. Наконец, добавили формальдегид для демаскировки ионов цинка, которые оттитровали до точки эквивалентности с помощью $V_2 = 24.10 \text{ см}^3$ раствора ЭДТА с концентрацией $0.01983 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$.

14.4 Напишите ионные уравнения маскировки и демаскировки ионов цинка.

14.5 Объясните, зачем добавили DMP.

14.6 Рассчитайте массу (в мг) каждого из трех элементов в 1 г горючей смеси.

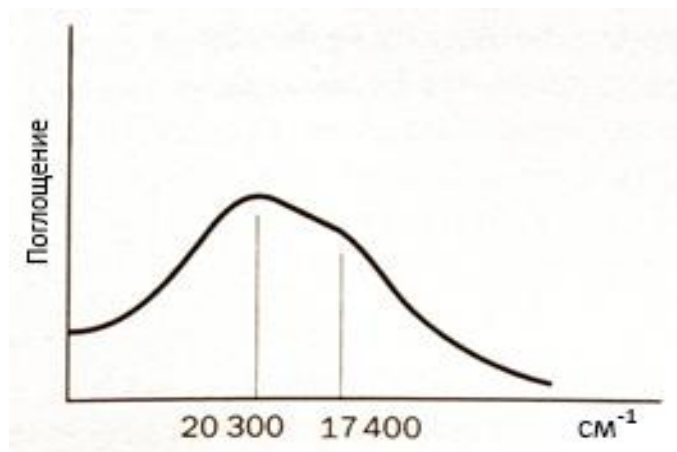
14.7 10.00 см^3 раствора Ca^{2+} с концентрацией $0.0500 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ смешали с 50.00 см^3 раствора ЭДТА с концентрацией $0.0400 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ в мерной колбе на 100 см^3 , pH раствора довели до 6 и разбавили раствор до метки дистиллированной водой. Рассчитайте концентрацию свободных ионов Ca^{2+} в растворе. Десятичный логарифм константы устойчивости комплекса Ca^{2+} с ЭДТА равен 10.61. Учитывайте только те равновесия, которые были упомянуты выше.

Задача 15. Цвета комплексных соединений

Комплексные соединения переходных металлов часто окрашены благодаря тому, что поглощают свет в видимом диапазоне. В этой задаче мы рассмотрим некоторые примеры, в которых поглощение вызвано d-d переходами.

Комплекс титана

Титанометрия – аналитический метод, в котором используется титрование раствором хлорида титана(III), имеющим сине-фиолетовую окраску. Цвет раствора обусловлен частицами $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, имеющими октаэдрическое строение. В спектре поглощения наблюдается широкая полоса с максимумом $20\,300 \text{ см}^{-1}$:



15.1 Изобразите на приведенных ниже схемах электронную конфигурацию основного и возбужденного состояния иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

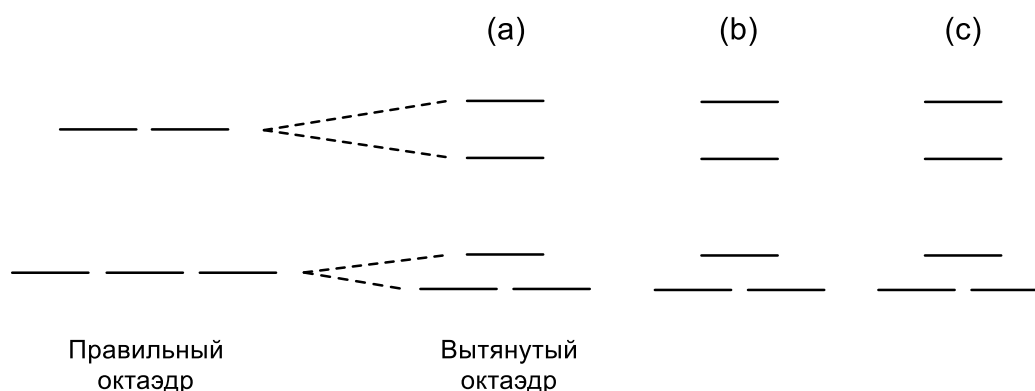


15.2 Предскажите цвет комплекса. Считайте, что поглощается свет с энергией (волновым числом) $20\,300\text{ см}^{-1}$.

15.3 В действительности, в спектре есть вторая полоса поглощения, которая выглядит как плечо при $17\,400\text{ см}^{-1}$. Объясните цвет комплекса с учетом всего реального спектра.

Наличие двух полос в спектре объясняется тем, что $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ – не правильный октаэдр, а вытянутый октаэдр. Это удлинение вызывает дополнительное расщепление d-подуровня.

15.4 Используя приведенные ниже схемы, запишите электронную конфигурацию основного (a) и возбужденных состояний (b) и (c) иона $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.



Комплексы кобальта

$\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ – один из редких примеров высокоспиновых комплексов кобальта(III). Фторирование хлорида кобальта(II) дает фторид кобальта(III) (реакция 1), при взаимодействии которого с фторидом калия образуется комплекс $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ (реакция 2). Реакцию проводят в безводной среде (HF), так как фторид кобальта(III) окисляет воду (реакция 3).



15.5 Запишите уравнения реакций (1) – (3).

Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ образуется при пропускании воздуха через аммиачный раствор хлорида кобальта(II) и хлорида аммония (реакция 4) в присутствии катализатора – активированного угля.

15.6 Запишите уравнение реакции (4).

15.7 Комплекс $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ иногда называют лютео хлоридом (от лат. *luteo* – желтый). Он имеет две полосы в спектре поглощения с максимумами $21\,050\text{ см}^{-1}$ и $29\,400\text{ см}^{-1}$ в видимой и ближней УФ части спектра. Предскажите цвет комплекса.

15.8 Объясните, почему комплекс $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ – высокоспиновый и парамагнитный, а $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ – низкоспиновый и диамагнитный.

Высокоспиновые комплексы с конфигурацией d^6 имеют спектры, аналогичные конфигурации d^1 . Ион $[\text{CoF}_6]^{3-}$ имеет форму вытянутого октаэдра.

15.9 Изобразите электронную конфигурацию основного и двух возбужденных состояний $[\text{CoF}_6]^{3-}$, если известно, что суммарный спин при возбуждении не меняется.

15.10 Максимумы полос поглощения, соответствующие переходам в эти состояния, характеризуются волновыми числами $11\,400\text{ см}^{-1}$ и $14\,500\text{ см}^{-1}$. Предскажите цвет иона $[\text{CoF}_6]^{3-}$.

Задача 16. Химия железа

Железо – один из важнейших элементов периодической системы. В этой задаче мы рассмотрим некоторые аспекты химии железа с точки зрения физической химии.

Рассмотрим возможные степени окисления железа.

16.1 Изобразите диаграмму Латимера для железа (рН 0), используя стандартные редокс-потенциалы: $E^\circ(\text{FeO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{Fe}^{3+}) = 1.90\text{ В}$, $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{ В}$, $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44\text{ В}$. Рассчитайте также редокс-потенциалы пар $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}$ и Fe^{3+}/Fe и добавьте их к диаграмме.

16.2 Определите вольт-эквиваленты для индивидуальных степеней окисления железа и постройте диаграмму Фроста. Предскажите, будут ли FeO_4^{2-} и Fe^{2+} реагировать между собой при рН = 0.

Для графического анализа окислительно-восстановительных (и кислотно-основных) равновесий также используют диаграммы Пурбе. Они включают зависимости отдельных потенциалов от рН. Рассмотрим эти диаграммы более подробно.

Примем для простоты, что активности равны концентрациям (хотя это и не всегда верно). Потенциалы будем измерять в вольтах. В обозначениях катионов не будем указывать молекулы воды в координационной сфере, т.е. Fe^{2+} обозначает $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{OH})]^{+}$ обозначает $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{+}$ и т.д. Тогда, например, $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ – это не твердый гидроксид железа(III), а растворенный нейтральный комплекс $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

Каждая линия на диаграмме Пурбе соответствует условию, что активности (концентрации) обеих частиц, участвующих в реакции, равны.

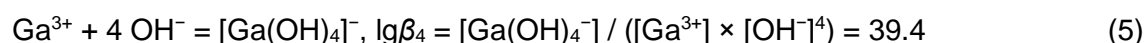
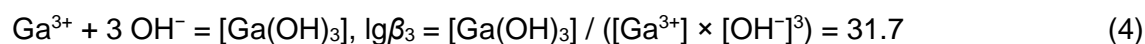
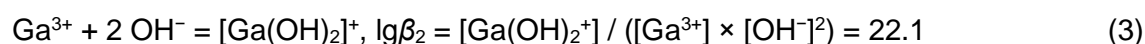
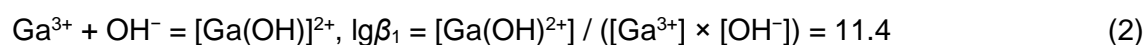


- (a) Если реакция – только окислительно-восстановительная, то ионы водорода в ней не участвуют, тогда соответствующая линия на диаграмме – горизонтальная (рис. 1а). Типичный пример – пара Tl^+/Tl с $E^\circ = -0.34$ В (в диапазоне рН от 0 до 12; в более щелочных растворах образуются гидроксокомплексы). Прямая описывается уравнением (1).

линия a: потенциал, при котором активности/концентрации Tl^+ и $Tl(тв)$ равны, т.е. $a(Tl,тв) / [Tl^+] = 1$:

$$(Tl^+/Tl): E = E^\circ - (0.059 / 1) \lg(a(Tl,тв) / [Tl^+]) = -0.34 - 0 = -0.34 \text{ В} \quad (1)$$

- (b) Если реакция – только кислотно-основная, без изменения степеней окисления, то линия на диаграмме – вертикальная (рис. 1b). Например, последовательный гидролиз иона Ga^{3+} происходит по 4-м ступеням с соответствующими константами устойчивости гидроксокомплексов, уравнения (2–5).



Уравнения (6-9) для соответствующих линий приведены ниже:

линия b: рН, при котором концентрации Ga^{3+} и $[Ga(OH)]^{2+}$ равны, т.е. $pH = pK_a$ для диссоциации $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ с образованием $[Ga(H_2O)_5OH]^{2+}$:

$$(Ga^{3+}/[Ga(OH)]^{2+}): pH = pK_w - \lg\beta_1 = 14.0 - 11.4 = 2.6; \quad (6)$$

и аналогично:

линия c: $([Ga(OH)]^{2+} / [Ga(OH)_2]^+)$:

$$pH = pK_w - \lg\beta_2 + \lg\beta_1 = 14.0 - 22.1 + 11.4 = 3.3 \quad (7)$$

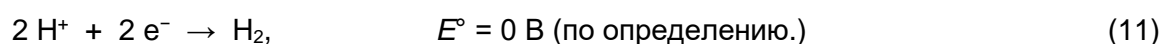
линия d: $([Ga(OH)_2]^+ / [Ga(OH)_3])$:

$$pH = pK_w - \lg\beta_3 + \lg\beta_2 = 14.0 - 31.7 + 22.1 = 4.4 \quad (8)$$

линия e: $([Ga(OH)_3] / [Ga(OH)_4]^{-})$:

$$pH = pK_w - \lg\beta_4 + \lg\beta_3 = 14.0 - 39.4 + 31.7 = 6.3 \quad (9)$$

- (c) Если реакция включает и кислотно-основное, и окислительно-восстановительное равновесия, то соответствующая ей линия будет наклонной. Пример – восстановление молекулярного кислорода (10) и иона водорода (11), показанные на рис. 1с. Линии *f* (уравнение (12)) и *g* (уравнение (13)) параллельны, так как имеют одинаковый наклон. Они определяют область устойчивости воды к восстановлению до $H_2(г)$ и окислению до $O_2(г)$.



линия f ($O_2, H^+/H_2O$):

$$E = E^\circ - (0.059 / 4) \times \lg[a^2(H_2O,ж) / (a(O_2,г) \times [H^+]^4)] = 1.23 - 0.059 \times pH \quad (12)$$

линия g (H^+/H_2):



$$E = E^\circ - (0.059 / 2) \times \lg[a(\text{H}_2, \text{r}) / [\text{H}^+]^2] = -0.059 \times \text{pH} \quad (13)$$

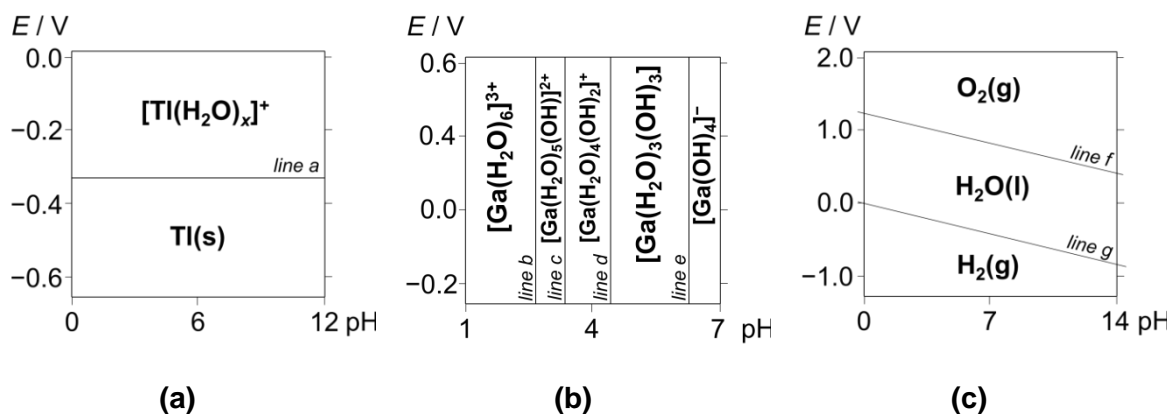


Рисунок 1. Диаграммы Пурбе для систем: **(a)** Ti^+/Ti , **(b)** $\text{Ga}^{3+}/[\text{Ga}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ и **(c)** $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$

Вернемся к химии железа.

16.3 Построение диаграммы Пурбе для всех форм железа – непростая задача. Результат в упрощенном виде для металлического железа и растворенных в воде частиц, содержащих железо, в диапазоне pH от 0 до 14 представлен на рис. 2.

- Линии делят диаграмму на много зон. Определите, какая частица наиболее устойчива в каждой зоне, и впишите соответствующие формулы на диаграмму.
- Используя данные из п. 16.1 и Таблицы 1, выведите и запишите условия, которые определяют горизонтальные линии 11 и 17 и вертикальные линии 2 и 5.
- Выведите уравнение, описывающее линию 6, и определите координаты [pH, E] ее пересечений с линиями 2 и 7.
- Феррат(VI)-анион – более сильный окислитель, чем молекулярный кислород (сравните линию f на рис. 1с с областью устойчивости феррата на рис. 2), и поэтому устойчив только в сильнощелочной среде, в которой потенциалы $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeO}_4^{2-}/[\text{Fe}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ сравнимы по величине. В обычных растворах феррат неустойчив и окисляет воду до кислорода. Предложите способ получения феррат-иона и напишите соответствующее уравнение реакции.

Таблица 1: Общие константы устойчивости β_n гидроксокомплексов железа(II) и (III).

	$\log \beta_n (\text{Fe}^{2+} + n \text{OH}^-)$	$\log \beta_n (\text{Fe}^{3+} + n \text{OH}^-)$
$n = 1$	4.5	11.8
$n = 2$	–	22.3
$n = 3$	–	30.0
$n = 4$	–	34.4

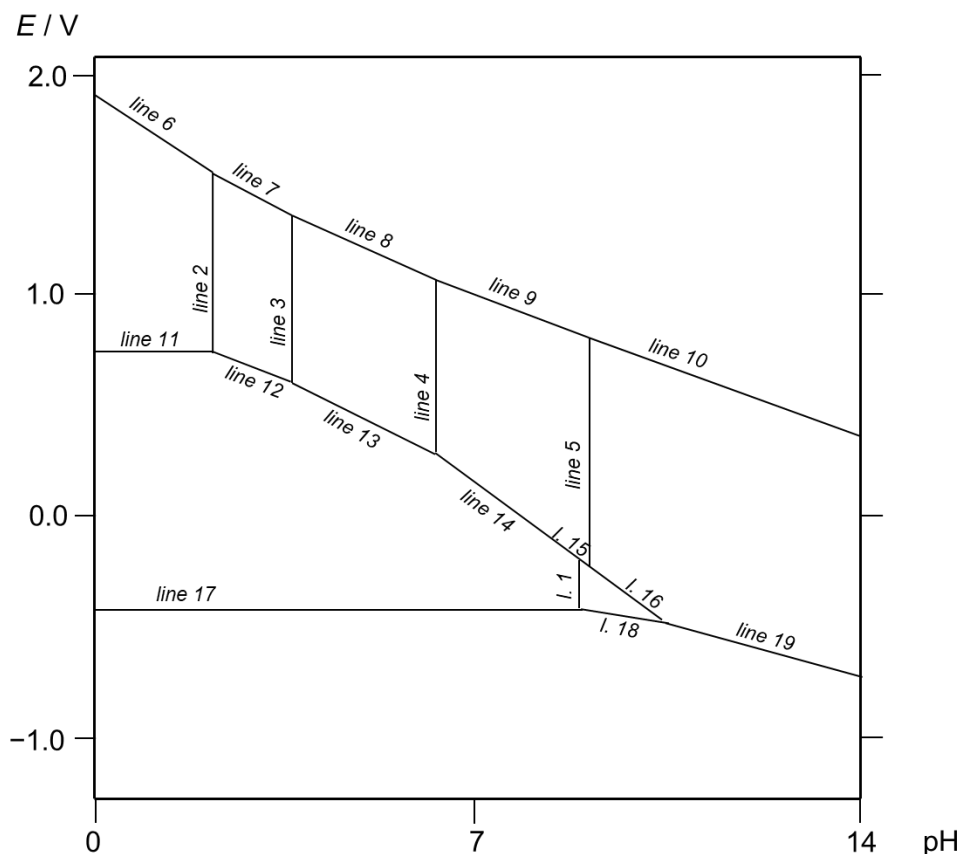


Рисунок 2. Диаграмма Пурбе для металлического железа и растворенных в воде частиц, содержащих железо

Известно, что соединения трехвалентного железа гидролизуются сильнее, чем двухвалентного.

16.4 Рассмотрите все частицы на диаграмме Пурбе (рис. 2) с точки зрения размера иона и поверхностной плотности заряда и объясните, какие лиганды лучше связываются с каждым ионом металла (Fe^{2+} , Fe^{3+} и гипотетическим Fe^{6+}).

Термодинамические, кинетические, спектроскопические и магнитные свойства тесно связаны с электронным строением. Поскольку железо – переходный металл, для него удобно использовать теорию кристаллического поля и теорию поля лигандов. Для определения электронной конфигурации можно использовать качественный спектрохимический ряд лигандов.

16.5 Определите магнитное состояние (высоко- или низкоспиновое) следующих частиц: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. В приближении O_h симметрии, рассчитайте ЭСКП и выразите результат через энергию расщепления Δ_o и энергию спаривания электронов P .

16.6 На рис. 3 изображены УФ-видимые спектры оранжево-коричневого FeCl_3 , содержащего катион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, и наносuspензии берлинской лазури (которую можно записать как $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$). Поставьте в соответствие каждому веществу свой спектр.

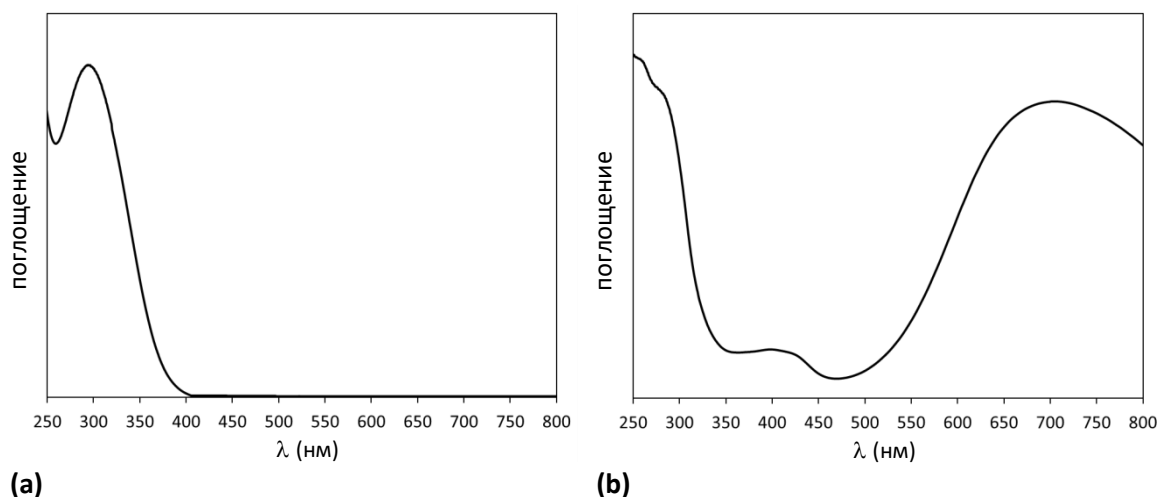


Рисунок 3. Спектры FeCl_3 и $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (в неизвестном порядке)

Задача 17. Цианидные и фторидные комплексы марганца

В первом ряду переходных металлов марганец имеет наибольшее число степеней окисления. В этой задаче рассмотрены синтез и электронная структура цианидных и фторидных комплексов марганца в степенях окисления от +1 до +4.

Степень окисления +1

Металлический марганец медленно реагирует с водой, но хорошо растворяется в 2 М растворе NaCN в отсутствие кислорода с образованием бесцветного диамагнитного $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ (реакция 1).

17.1. Напишите уравнение реакции (1).

17.2 Изобразите диаграмму расщепления d-подуровня для аниона и заполните ее электронами.

Степень окисления +2

Исходными веществами для синтеза комплексов служат растворимые соли марганца(II) (хлорид, нитрат, сульфат). $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ в отсутствие кислорода реагирует с избытком CN^- с образованием синего раствора, содержащего ион $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, который, по данным измерения магнитного момента, имеет один неспаренный электрон.

17.3 Ион $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$ можно рассматривать как высокоспиновый гексааква-комплекс. Изобразите диаграмму расщепления d-подуровня, заполните ее электронами и определите число неспаренных электронов.

17.4 Изобразите диаграмму расщепления d-подуровня для $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ и заполните ее электронами.



Степень окисления +3

Красный ион $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ – редкий пример низкоспинового комплекса марганца(III). Его можно получить тремя способами:

- i. Барботирование воздуха через раствор соли марганца(II) в присутствии избытка цианида (*реакция 2*).
- ii. Окисление $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ 3%-м раствором перекиси водорода (*реакция 3*).
- iii. Окисление хлорида марганца(II) азотной кислотой в присутствии избытка фосфорной кислоты (образуется NO) (*реакция 4*). Выпадающий зеленовато-серый осадок отфильтровывают и растворяют в растворе цианида при 80 °C (*реакция 5*, протекает без изменения степеней окисления).

17.5 Запишите уравнения реакций (2)–(5), уравнения (2) и (3) – в ионном виде.

17.6 Изобразите диаграмму расщепления d-подуровня для $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ и заполните ее электронами.

Фиолетовый комплекс $\text{K}_3[\text{MnF}_6]$ можно получить растворением диоксида марганца в водном растворе KHF_2 (*реакция 6*).

17.7 Запишите уравнение реакции (6).

Известны и другие фторидные комплексы марганца(III) с казалось бы отличными от 6 координационными числами, например: $\text{Na}_2[\text{MnF}_5]$, $\text{Cs}[\text{MnF}_4]$. На самом деле, в обоих комплексах координационное число марганца равно 6. Октаэдры $[\text{MnF}_6]^{\text{oct}}$ в структуре этих солей соединены между собой фторидными мостиками.

17.8 Изобразите диаграмму расщепления d-подуровня $[\text{MnF}_6]^{3-}$ и заполните ее электронами.

17.9 Предскажите структуру анионных 1D-цепочек в $\text{Na}_2[\text{MnF}_5]$.

17.10 Предскажите структуру анионных 2D-слоев в $\text{Cs}[\text{MnF}_4]$.

Степень окисления +4

Окисление иона $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ нитрозилхлоридом дает ион $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$. Под действием солнечного света происходит восстановительный фотолиз иона с образованием тетраэдрического иона $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$.

17.11 Изобразите диаграмму расщепления d-подуровня для $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ и заполните ее электронами.

17.12 Все обычные тетраэдрические комплексы являются высокоспиновыми. Почему? Изобразите диаграмму расщепления d-подуровня для $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ и заполните ее электронами.

Желтый фторидный комплекс $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ образуется при восстановлении KMnO_4 перекисью водорода в присутствии KHF_2 и HF (*реакция 7*).

17.13 Запишите уравнение реакции (7).

17.14 Электронная структура $[\text{MnF}_6]^{2-}$ аналогична электронной структуре $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$. Почему?

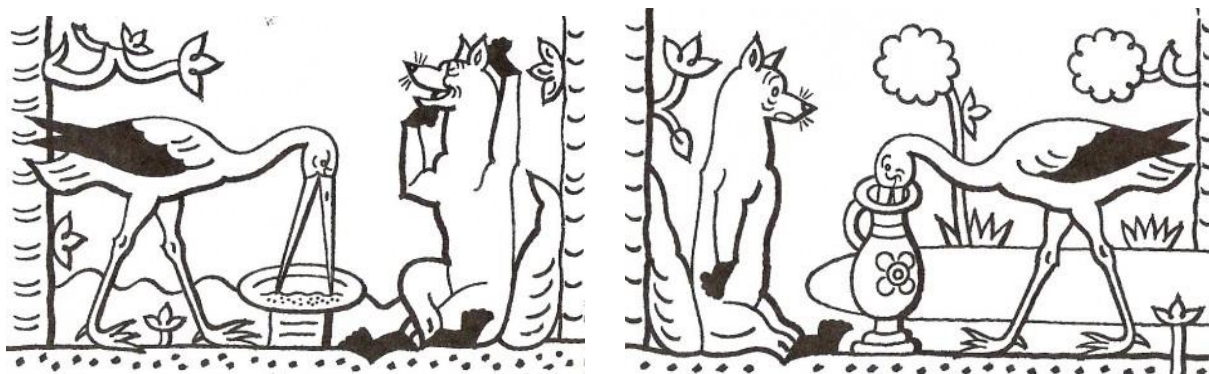


Интересно, что комплекс $K_2[MnF_6]$ можно использовать для получения фтора, не прибегая к электролизу. При нагревании он реагирует с SbF_5 с образованием $K[SbF_6]$, MnF_2 и фтора (реакция 8).

17.15 Запишите уравнение реакции (8).

Задача 18. Лиса и журавль

Однажды лиса пригласила журавля на обед и, желая позабавиться, угостила его только супом, который налила в мелкую тарелку. Сама лиса легко вылакала суп, а журавль со своим длинным клювом так и остался голодным. Но он не стал жаловаться, а пригласил лису с ответным визитом. На следующий день уже лиса пришла к журавлю на обед. На этот раз суп подали в сосуде с очень узким горлом. Журавль легко доставал еду клювом, а лисе оставалось только облизывать горлышко сосуда. Так она и ушла несолоно хлебавши.



У этой известной сказки мог бы быть совсем другой конец:

Однако, лиса была очень умная и нашла выход из положения. Она огляделась вокруг и обнаружила много мелкой гальки. Лиса собрала гальку и стала бросать камешки в сосуд. Журавль в растерянности смотрел на нее до тех пор, пока на поверхности не появился суп. Тогда лиса улыбнулась и сказала: “Теперь и я поем”, и принялась за суп.

Для того, чтобы у лисы это получилось, необходим определенный минимальный объем супа. Этот объем зависит от общего объема камешков, которые уместились в сосуде, а последний определяется размером камешков и способом их укладки.

Используем простую геометрическую модель:

- Сосуд представляет собой идеальный цилиндр диаметром 10.0 см и высотой 50.0 см.
- Галька представляет собой идеально сферические твердые камни.
- Все камни имеют одинаковый диаметр.
- Шары упакованы плотно, поэтому они могут касаться друг друга.
- Суп в первом приближении представляет собой чистую воду.



- Все камни находятся полностью внутри сосуда (т.е., ни одна часть ни одного камня не высовывается наружу).

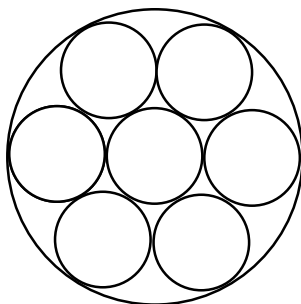
Крупные камни

Возьмем шары радиусом $r = 5$ см.

- 18.1 Рассчитайте максимально возможное число шаров в цилиндре.
- 18.2 Рассчитайте долю объема цилиндра (в %), занятого этими шарами.
- 18.3 Рассчитайте объем пустот (в см^3) между шарами, который мог быть заполнен водой.

Галька

Рассмотрим ситуацию, когда 7 шаров в первом (нижнем) слое вписаны в цилиндр:

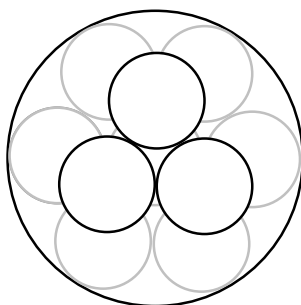


- 18.4 Чему равен радиус шара (в см)?

В последующих вопросах считайте, что все слои повторяют расположение шаров в нижнем слое.

- 18.5 Рассчитайте максимально возможное число слоев в цилиндре при таком расположении.
- 18.6 Рассчитайте максимально возможное число шаров в цилиндре.
- 18.7 Рассчитайте долю объема цилиндра (в %), занятого этими шарами.
- 18.8 Рассчитайте объем пустот (в см^3) между шарами, который может быть заполнен водой.

В последующих вопросах считайте, что все четные слои состоят из трех шаров, а все нечетные повторяют расположение шаров в нижнем слое:



- 18.9 Рассчитайте максимально возможное число слоев в цилиндре при таком расположении.



- 18.10 Рассчитайте максимально возможное число шаров в цилиндре.
- 18.11 Рассчитайте долю объема цилиндра (в %), занятого этими шарами.
- 18.12 Рассчитайте объем пустот (в см^3) между шарами, который может быть заполнен водой.

Песок

Рассмотрим очень маленькие сферические частицы, диаметр которых на порядки меньше диаметра цилиндра ($r \rightarrow 0$).

- 18.13 Рассчитайте предельное значение доли объема цилиндра (в %), занятого этими частицами.
- 18.14 Рассчитайте объем, который может быть заполнен водой.

Задача 19. Структуры твердых веществ

Структурный тип хлорида натрия NaCl – один из базовых типов для ионных соединений. Кубическая элементарная ячейка показана на рис. 1. Постоянная решетки NaCl равна $a = 5.64 \text{ \AA}$, радиус иона натрия $r(\text{Na}^+) = 1.16 \text{ \AA}$.

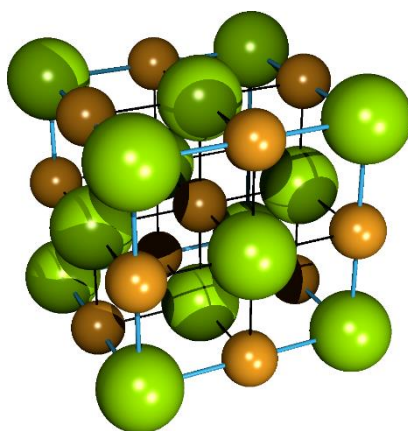


Рисунок 1. Элементарная ячейка NaCl. Na^+ – желтый, Cl^- – зеленый

- 19.1 Рассчитайте радиус хлорид-иона, $r(\text{Cl}^-)$.

Хлорид калия KCl имеет решетку такого же типа. Плотность твердого вещества $\rho(\text{KCl}) = 1.98 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

- 19.2 Рассчитайте радиус иона калия $r(\text{K}^+)$.

Структуру ионного соединения можно предсказать, основываясь на относительных размерах катиона и аниона, поскольку отношение r_+/r_- определяет, какие пустоты в анионной подрешетке могут быть заняты катионом.

- 19.3 Ионный радиус лития $r(\text{Li}^+) = 0.90 \text{ \AA}$. Предскажите, имеет ли LiCl такой же тип решетки, что и NaCl, или нет.

Некоторые ионные соединения, содержащие двухзарядные ионы, также имеют структурный тип NaCl, например галенит PbS. Для него постоянная решетки $a = 5.94 \text{ \AA}$.



19.4 Найдите плотность галенита.

Ионы серебра(I) могут замещать ионы свинца(II) в структуре PbS, поэтому галенит оказывается важной серебряной рудой. Сохранение электронейтральности кристалла при понижении общего положительного заряда катионов компенсируется понижением числа отрицательных ионов, т.е. появлением вакансий. Состав такой фазы можно выразить общей формулой $Pb_{1-x}Ag_xS_y$.

19.5 Выразите y через x .

Образец галенита, в котором часть ионов свинца(II) замещена ионами серебра(I) с появлением вакансий сульфид-ионов, имеет плотность $7.21 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$. Постоянная решетки $a = 5.88 \text{ \AA}$.

19.6 Рассчитайте стехиометрический коэффициент x для этого образца.

Цинковая обманка (сфалерит, ZnS) кристаллизуется в другом структурном типе, который тесно связан со структурой алмаза. Обе структуры показаны на рис. 2.

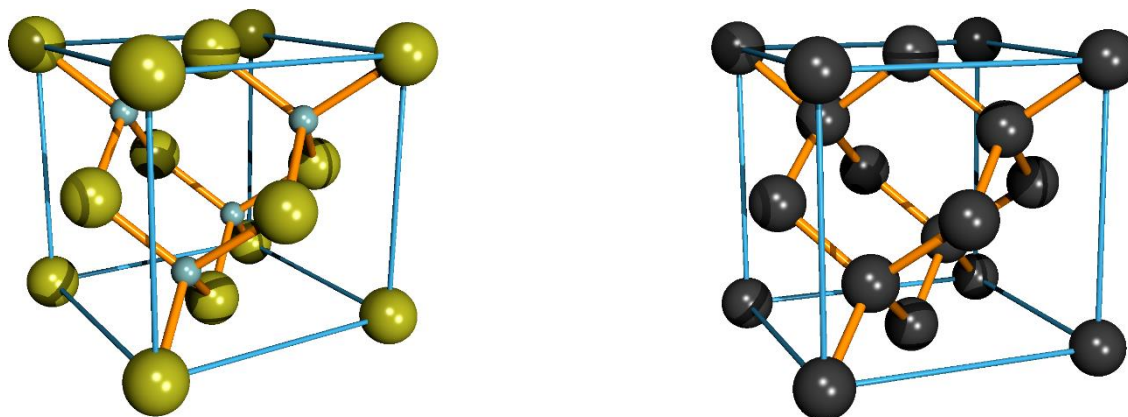


Рисунок 2. (а) Элементарная ячейка сфалерита. (b) Элементарная ячейка алмаза
 Zn^{2+} – серый, S^{2-} – желто-зеленый

19.7 Сколько формульных единиц ZnS содержит одна ячейка сфалерита?

Более тяжелые элементы IV группы (или группы 14), кремний и германий, также имеют кристаллическую структуру алмаза. Металлический радиус германия $r(\text{Ge}) = 1.23 \text{ \AA}$.

19.8 Рассчитайте плотность твердого германия.

Германий, как и кремний, – полупроводник. Он используется в электронике, но, как и кремний, очень хрупок, поэтому в некоторых практических приложениях вместо германия используется изоэлектронный ему арсенид галлия, GaAs. Это соединение является полупроводником типа III–V (бинарное соединение элементов групп III и V) и имеет структуру сфалерита. Постоянные решетки Ge и GaAs очень близки, $a(\text{GaAs}) = 5.65 \text{ \AA}$. Аналогичное соединение GaP также имеет структуру сфалерита, но меньшую элементарную ячейку, $a(\text{GaP}) = 5.45 \text{ \AA}$.

19.9 Рассчитайте разность между радиусами атомов P и As в соединениях с галлием (GaP и GaAs).

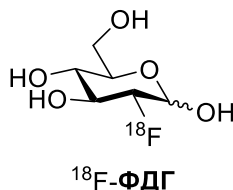


Задача 20. Циклобутаны

- 20.1 Изобразите структуры всех возможных замещенных циклобутанов состава C_7H_{14} , включая энантиомеры.
- 20.2 В структурах из п. 20.1 отметьте звездочкой все асимметрические атомы углерода.
- 20.3 Укажите все соединения из п. 20.1, которые НЕ проявляют оптической активности.
- 20.4 Укажите все пары энантиомеров из п. 20.1.

Задача 21. Фторсодержащие радиотрейсеры

Фтордезоксиглюкоза, точнее содержащий ^{18}F изотопмер 2-деокси-2-[^{18}F]фтордезоксиглюкоза (^{18}F -ФДГ) – соединение, которое используют при диагностике рака методом позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). В этом методе пациенту вводят раствор радиотрейсера, молекулы которого накапливаются в злокачественных клетках. При радиоактивном распаде меченого атома образуется позитрон, который аннигилирует с ближайшим электроном. При этом образуются два противоположно направленных γ -фотона, которые и детектируются. Этот метод позволяет выявить локализацию опухоли с высокой чувствительностью и пространственным разрешением.

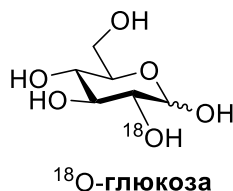


- 21.1 Изотоп ^{18}F синтезируют с помощью бомбардировки протонами. Какой нуклид используют для этого?

Поскольку количество ^{18}F -ФДГ, необходимое для ПЭТ, очень мало, его дозу измеряют не в молях на литр, а в единицах радиоактивности.

- 21.2 Сколько молей ^{18}F -ФДГ соответствует одной дозе 300 МБк ($3 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$)? Период полураспада ^{18}F равен 109.771 мин.

Предположим, что все молекулы ^{18}F -ФДГ при распаде дают ^{18}O -глюкозу, которая в конечном итоге превращается в организме в углекислый газ и воду



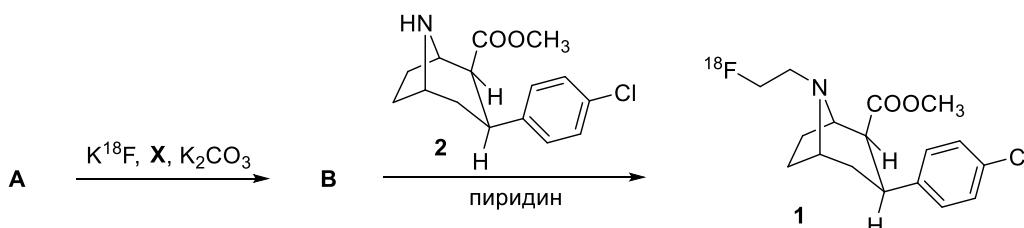
- 21.3 Теплота сгорания глюкозы равна $2800 \text{ кДж моль}^{-1}$. В какой момент времени химическая энергия, запасенная в ^{18}O -глюкозе, образовавшейся из ^{18}F -ФДГ, будет равна полной энергии γ -фотонов, которые впоследствии образуются при распаде оставшейся ^{18}F -ФДГ? Другими словами, в какой момент окисление всей уже полученной ^{18}O -глюкозы до CO_2 и H_2O может дать столько же энергии, сколько радиоактивный распад всей оставшейся ^{18}F -ФДГ?



^{18}F -ФДГ – не единственный меченый фтором трейсер. Соединение **1** – радиоактивный трейсер, который используют в диагностике болезни Паркинсона (БП). Молекула **1** связывается с дофаминовым транспортером (DAT), мембранным белком в составе нейронов, выделяющих дофамин. Дегенерация этого класса нейронов и служит причиной БП. Следовательно, визуализация нервных клеток, вырабатывающих DAT, позволит точнее диагностировать нейродегенеративные заболевания.

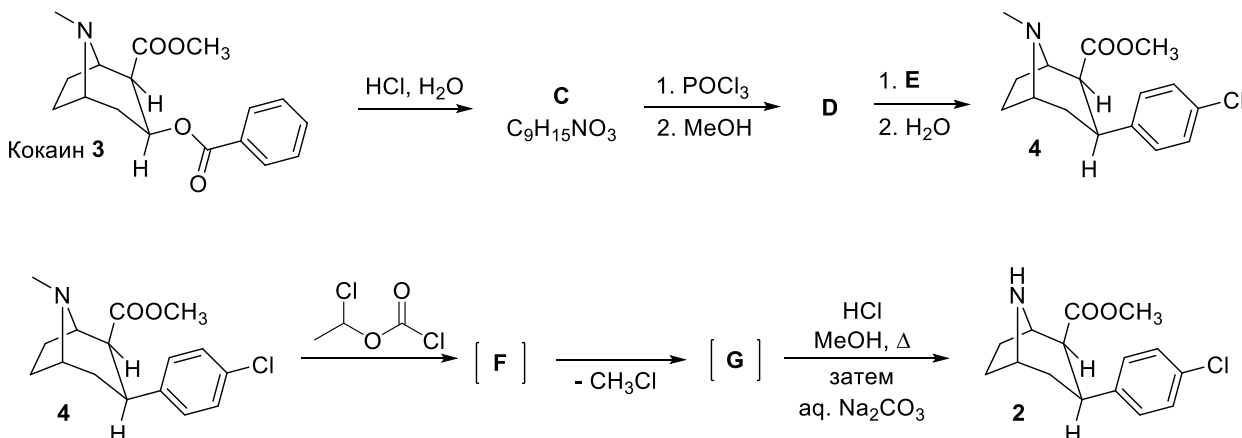
Свежесинтезированный K^{18}F реагирует с дитозилатом **A**, образуя монофторированный прекурсор **B**. Молекула **B** затем реагирует с амином **2** с образованием радиотрейсера **1**.

21.4 Предложите структуры тозилатов **A** и **B**. Какой реагент **X** необходимо добавить, чтобы обеспечить достаточную нуклеофильность фторид-иона для завершения реакции в течение минут?



Амин **2** можно легко получить путем ряда превращений из кокаина (**3**), природного соединения, содержащегося в растениях семейства *Erythroxylaceae*.

Синтез начинается с катализируемого кислотой гидролиза кокаина (**3**) с образованием соединения **C** ($\text{C}_9\text{H}_{15}\text{NO}_3$). Последующее элиминирование с POCl_3 дает после обработки метанолом соединение **D**. Присоединение к **D** магнийсодержащего реагента **E** с последующим гидролизом дает прекурсор **4**. Заключительная стадия синтеза **2** включает деметилирование с помощью 1-хлорэтилформиата и последующую обработку водным раствором карбоната натрия.



21.5 Изобразите структуры соединений **C** – **E**.

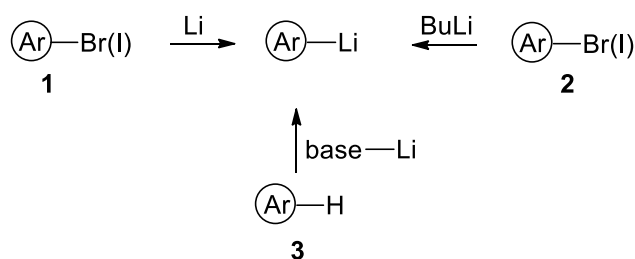
21.6 Соединение **4** – не единственный стереоизомер, который может образоваться в результате присоединения **E** к **D**. Изобразите структуры всех стереоизомеров, которые представляют собой побочные продукты этой реакции.

21.7 Механизм деметилирования **4** включает образование ацилированных интермедиатов **F** и **G** и последующее образование амина **2** под действием горячего метанола в кислой среде. Изобразите структуры интермедиатов **F** и **G**.

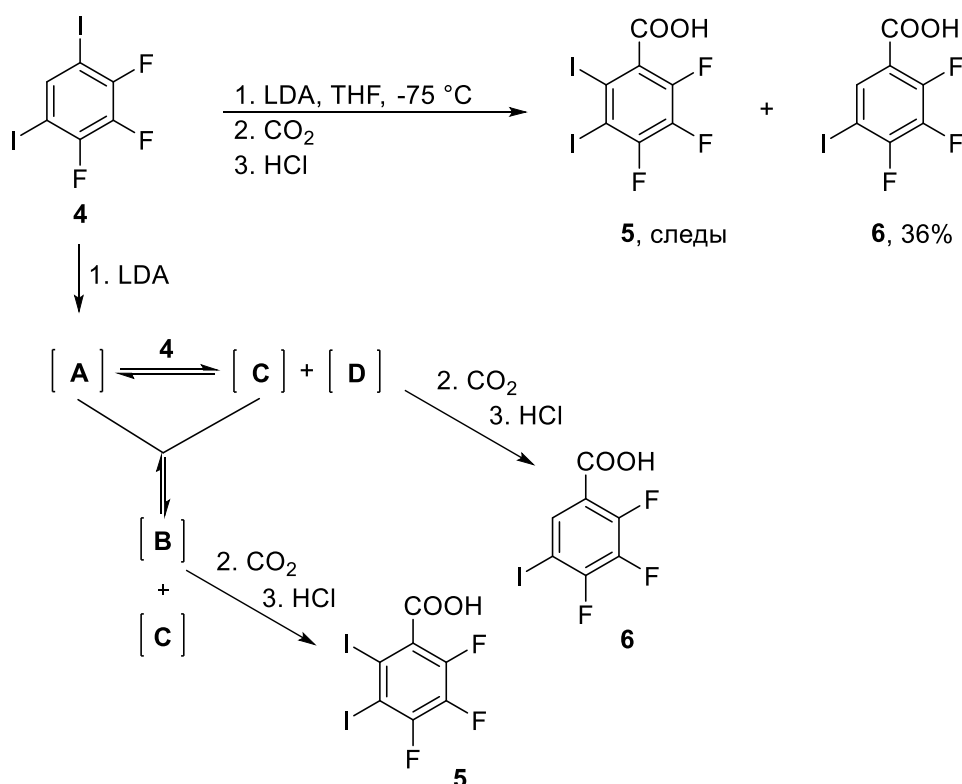


Задача 22. Где литий?

Ариллитиевые реагенты – ключевые вещества в самых разнообразных синтезах. Их получают реакцией арилгалогенидов с литием или бутиллитием. Другой способ основан на кислотно-основной реакции ароматических/гетероароматических соединений с сильным литийсодержащим основанием.



Реакция замещенного иодбензола **4** с диизопропиламидом лития (LDA) – пример синтеза ароматической карбоновой кислоты с помощью кислотно-основной реакции, известной как «танец галогенов». В этой реакции главный продукт – кислота **6**, а кислота **5** образуется в следовых количествах.



22.1 Изобразите механизм реакции арилгалогенида **1** с литием.

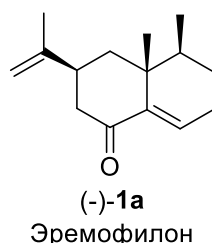
22.2 Изобразите структуры интермедиатов **A**, **B**, **C**, и **D**, которые объясняют механизм образования кислот **5** и **6**.

22.3 Кислоту **5** можно получить по галоформной реакции. Предложите метод синтеза из вещества **E** ($\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{I}_2\text{O}$) с необходимыми реагентами.

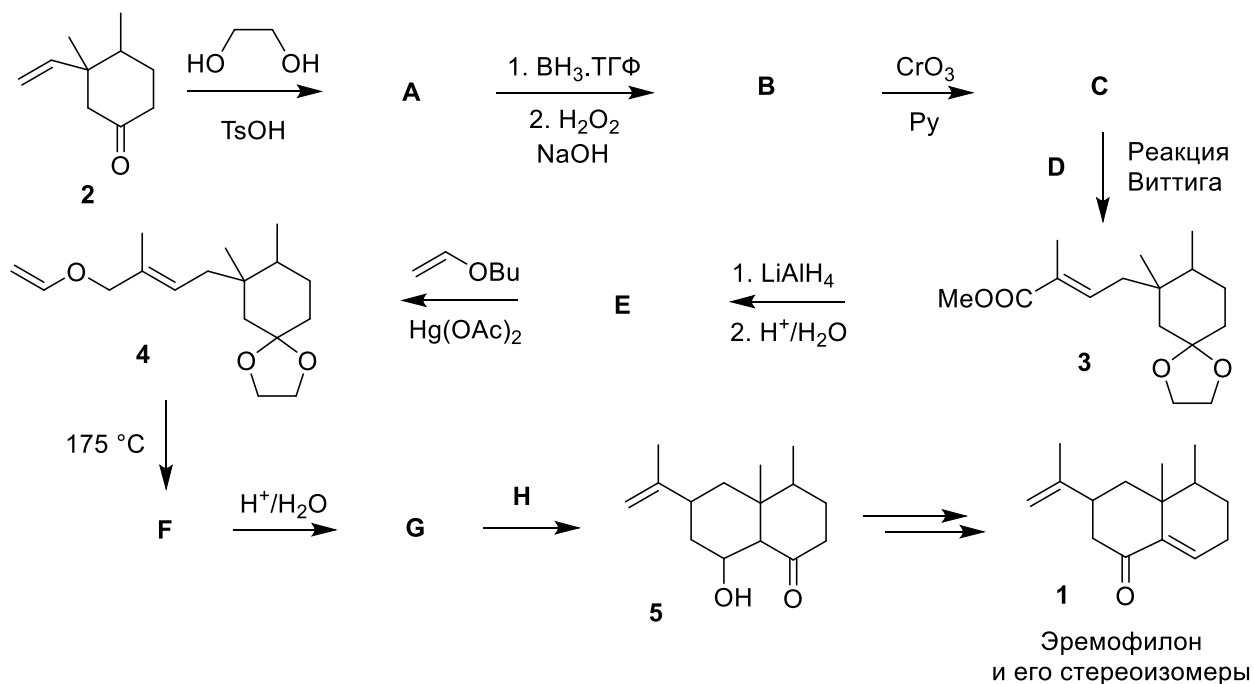


Задача 23. Синтез эремофилона

Эремофилон(-)-**1a** – компонент коммерчески доступного масла, обладающего противовоспалительным и расслабляющим действием и выделяемого из австралийского кустарника *Eremophila mitchellii* (дерево Будды).



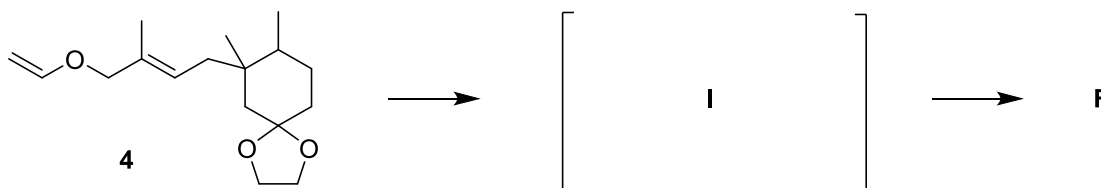
Синтез энантимерно чистого эремофилона – сложная задача из-за *цис*-конфигурации соседних метильных групп и аксиальной ориентации изопропенильной группы. Синтез соответствующей смеси диастереомеров **1** начинается с кетона **2**, который реагирует с этиленгликолем в кислой среде с образованием соединения **A**, которое затем подвергается региоселективному восстановлению комплексом боран-ТГФ. Окисление боранового интермедиата дает соединение **B**, при мягком окислении которого образуется продукт **C**. На следующей стадии этот продукт стереоселективно реагирует с соответствующим λ^5 -алкилиденфосфаном (илидом) **D** с образованием соединения **3**. При восстановлении последнего образуется соединение **E**, которое реагирует с бутилвиниловым эфиром в присутствии ацетата ртути с образованием соединения **4**. Нагревание **4** приводит к образованию **F**, которое после снятия защиты превращается в диоксо соединение **G**. Наконец, внутримолекулярная альдолизация под действием реагента **H** приводит к бициклическому соединению **5** как ключевому интермедиату в синтезе смеси стереоизомерных эремофилонов **1**.



23.1 Изобразите структуры соединений и реагентов **A–H**.



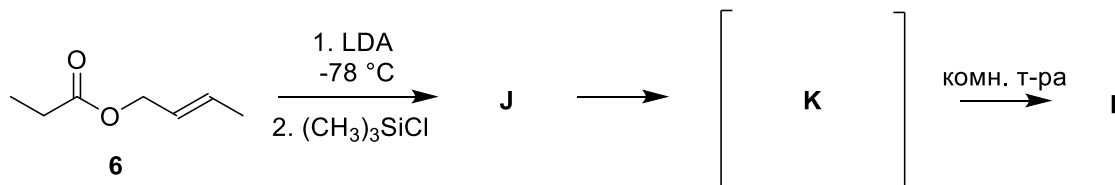
Ключевая стадия синтеза – перегруппировка при нагревании аллилвинилового эфира **4**, которая приводит к соединению **F**. Для протекания реакции соединение **4** должно принять конфигурацию **I**, в которой возможна сигматропная перегруппировка.



23.2 Изобразите необходимую для сигматропной перегруппировки конфигурацию аллилвинилового фрагмента **I** в соединении **4**. Используйте изогнутые стрелки для указания смещения электронов в ходе перегруппировки в соединение **F**. Как называется эта перегруппировка?

Указание: 3D структуры рисовать необязательно.

Указанная перегруппировка обычно требует нагревания, однако это не является обязательным условием. Например, в аллиловом сложном эфире **6** такая перегруппировка происходит под действием сильного ненуклеофильного основания, например диизопропиламида лития (LDA), при $-78\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием соответствующего енолята. Защита енолята с помощью триметилхлорсилана приводит к силильному простому эфиру **J**. При нагревании до комнатной температуры соединение **J** самопроизвольно изомеризуется через конформацию **K** в замещенный силильный сложный эфир **L**.

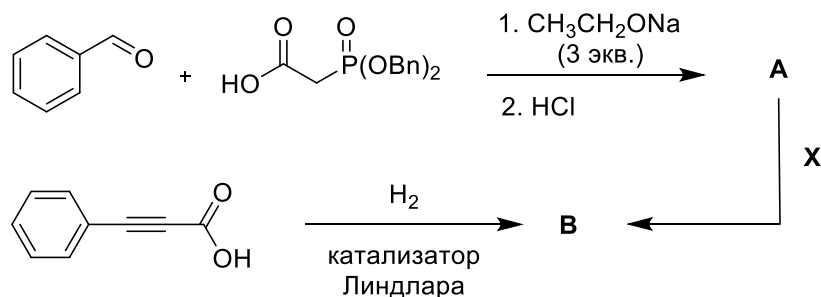


23.3 Изобразите структуры **J** и **L** и конфигурацию **K**, в которой возможна сигматропная перегруппировка. Используйте изогнутые стрелки для указания смещения электронов в ходе перегруппировки с образованием **L**.

Указание: 3D структуры рисовать необязательно.

Задача 24. Кругом корица

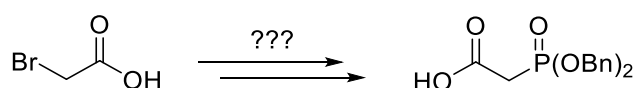
Корица – важная часть многих блюд и десертов разных кухонь мира, а также популярного напитка глинтвейна. За вкус и запах корицы отвечают несколько веществ, главным образом коричный альдегид, коричная кислота и ее производные. Стоит отметить, что (*E*)-коричный альдегид и соответствующая кислота значительно больше распространены в природе, чем их (*Z*)-изомеры. Если первые имеют приятный коричный запах, то вторые практически не пахнут. Рассмотрим сначала синтез обоих стереоизомеров коричной кислоты.



24.1 Изобразите структуры изомеров **A** и **B**.

24.2 Предложите разумные условия (**X**) для изомеризации коричной кислоты **A** → **B**.

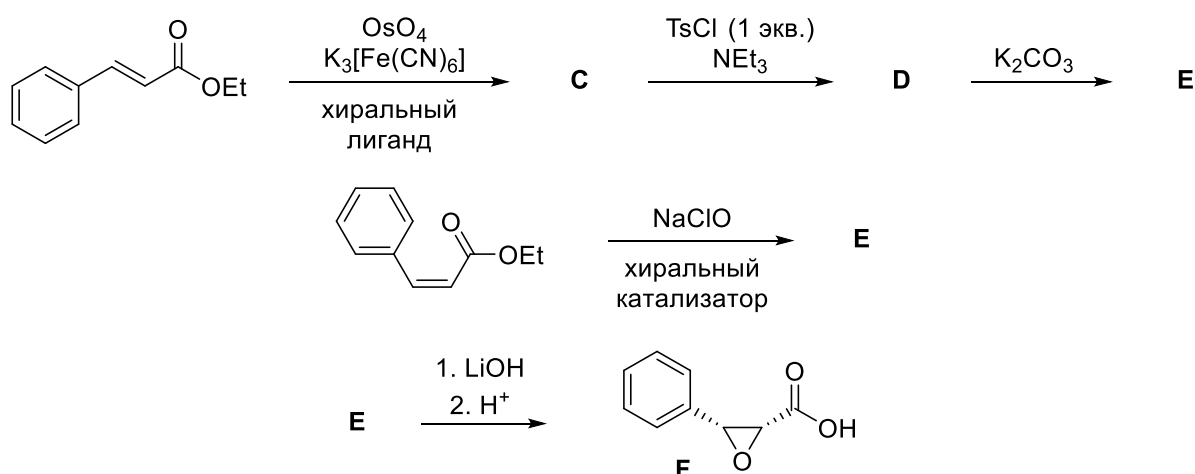
24.3 Как можно получить фосфонат для указанного выше синтеза, исходя из 2-бромуксусной кислоты?



Оба стереоизомера коричной кислоты и их производные часто используются в качестве исходных веществ в разнообразных синтесах. Рассмотрим некоторые примеры.

Доцетаксел (**J**), который продают под названием Таксотер, – это полусинтетическое средство для химиотерапии различных видов рака. Хотя основу его структуры, 10-деацетилбаккатин III (**G**), экстрагируют из тисовых листьев, боковую цепь синтезируют из этилциннамата.

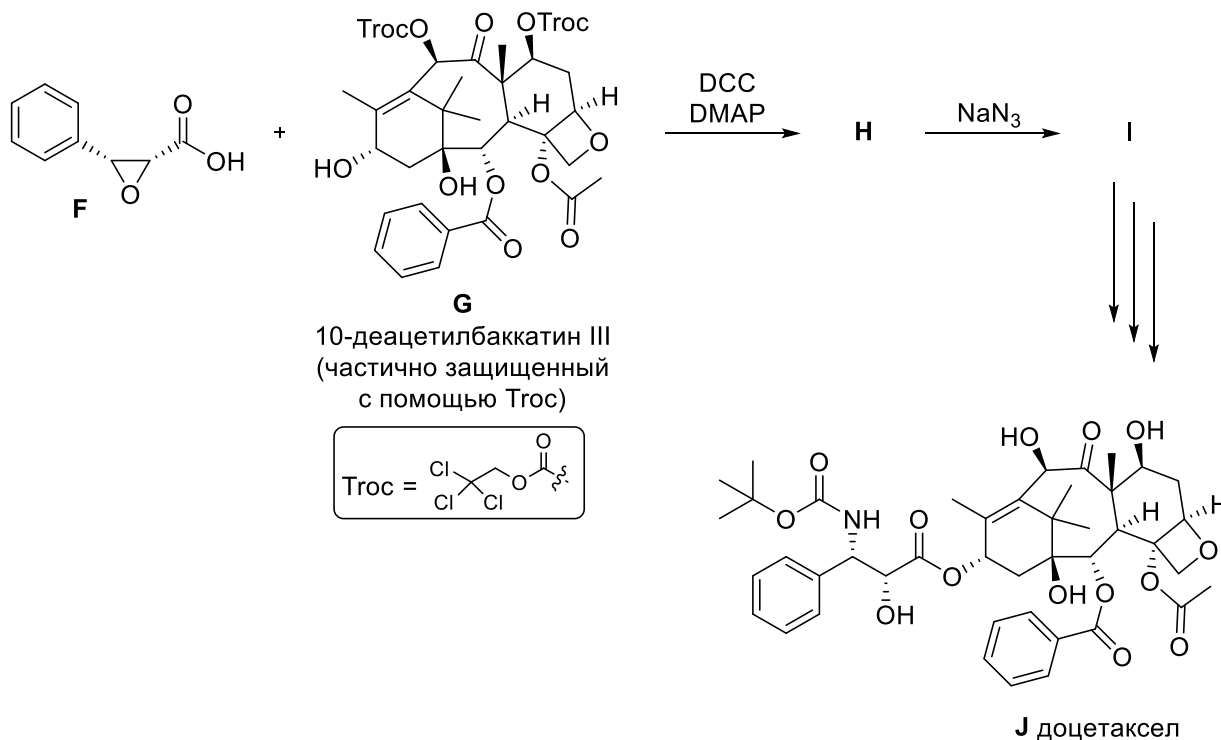
Ключевой интермедиат, эпокси кислоту **F** можно получить как из (*E*)-, так и из (*Z*)-этилциннамата. (*E*)-этилциннамат на первой стадии реагирует с тетраоксидом осмия в присутствии хирального лиганда, при этом образуется единственный энантиомер **C**. При взаимодействии **C** с одним эквивалентом тозилхлорида образуется соединение **D**, в котором гидроксигруппа в положении 2 тозилирована. В щелочной среде тозилат **D** превращается в соединение **E**. Другим способом соединение **E** можно получить в одну стадию из (*Z*)-этилциннамата окислением с участием гипохлорита. Хиральный катализатор обеспечивает образование единственного энантиомера. Гидролиз **E** затем дает кислоту **F**.



24.4 Изобразите структуры соединений **C**, **D** и **E** с указанием стереохимии. Абсолютные конфигурации всех соединений можно определить из известной структуры кислоты **F**.



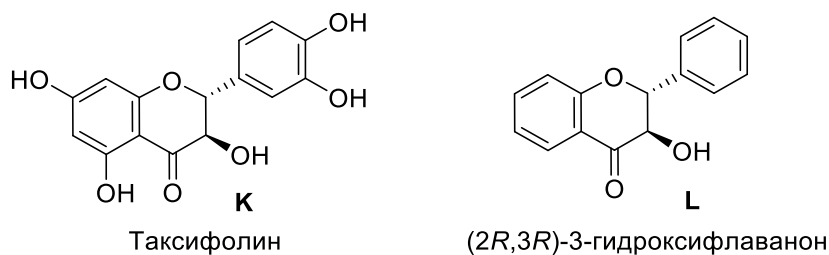
Эпоксикислота **F** реагирует с 10-деацетилбаккатином III (**G**) в присутствии *N,N'*-дициклогексилкарбодиимиды (DCC) с образованием соединения **H**. Последующая реакция с NaN_3 дает соединение **I**, которое легко превращается в доцетаксел (**J**).



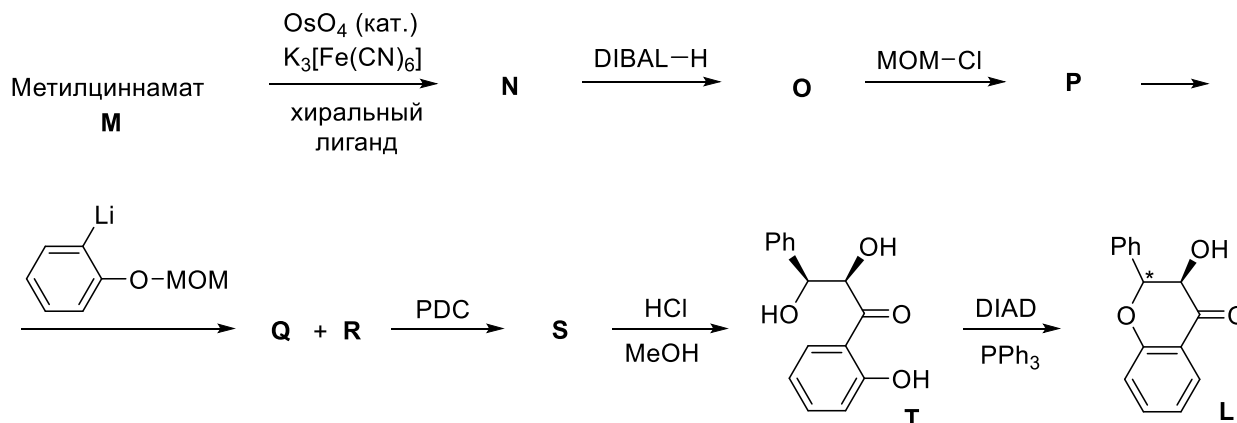
24.5 Изобразите структуры соединений **H** и **I** с указанием стереохимии.

24.6 Какую роль играет DCC на первой стадии? Напишите соответствующее уравнение.

Таксифолин (**K**) является ингибитором рака яичников, обладающим сильными гепатопротекторными свойствами. Он относится к семейству природных соединений – производных 3-гидроксифлаванона (**L**).



Синтез соединения **L** начинается с асимметрического дигидроксилирования метилциннамата **M** с использованием тетраоксида осмия в качестве катализатора, цианоферрата как окислителя и хирального лиганда. Далее происходит превращение сложноэфирной группы в **N** с образованием **O** и последующая реакция гидроксильных групп в присутствии избытка хлорметилметилового эфира (MOM-Cl) с образованием **P**. Соединение **P** нестереоселективно реагирует с защищенным ариллитиевым реагентом, превращаясь в смесь двух соединений, **Q** и **R**. Реакция этой смеси с PDC дает единственный продукт **S**, который при обработке кислотой превращается в **T**. Наконец, реакция **T** с диизопропилазодикарбоксилатом (DIAD) и трифенилфосфином протекает как формальное $\text{S}_{\text{N}}2$ замещение одной гидроксогруппы на другую с образованием целевого соединения **L**.



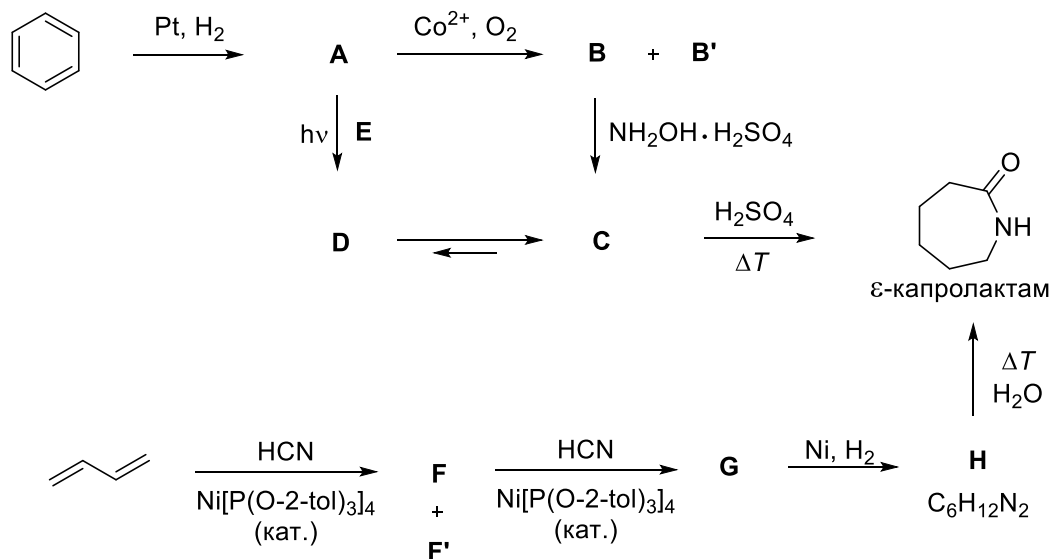
- 24.7 По известной конфигурации соединения **T** определите, является ли соединение **M** эфиром (*E*)- или (*Z*)-коричной кислоты.
- 24.8 Изобразите структуры соединений **N–S** и **L** с правильной конфигурацией бензильного атома кислорода.
- 24.9 Определите, являются ли **Q** и **R**: а) структурными изомерами, б) диастереомерами или в) энантиомерами.
- 24.10 Почему нельзя осуществить прямую реакцию соединения **O** с ариллитиевым реагентом?
- 24.11 Изобразите структуру реагента PDC.
- 24.12 Чье имя носит реакция превращения соединения **T** в соединение **L**?

Задача 25. Все пути ведут к капролактаму

Синтез ϵ -капролактама (гексано-6-лактама) начинается с бензола, который превращают в соединение **A** полным каталитическим гидрированием с последующим окислением на воздухе в присутствии солей кобальта(II) и жирной кислоты. Целевой продукт **B** отделяют от побочного продукта **B'** перегонкой. Нагревание **B** с сульфатом гидросиламина дает соединение **C**, при нагревании которого с серной кислотой образуется ϵ -капролактама.

Современной альтернативой этому способу является фотохимическая реакция соединения **A** с желто-оранжевым газом **E**. Соединение **E** содержит хлор и образуется при получении царской водки. Продукт фотохимической реакции, **D** мгновенно переходит в соединение **C**.

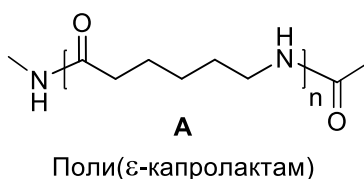
Капролактама можно также получить из бутадиена-1,3 путем последовательного каталитического присоединения двух эквивалентов циановородорода. В первой реакции наряду с целевым соединением **F** образуется побочный продукт **F'**, который надо отделить. Частичное гидрирование соединения **G** дает соединение **H**, которое при нагревании в присутствии воды превращается в капролактама.



- 25.1 Изобразите структуры неизвестных соединений **A–H**.
- 25.2 При каких условиях будет сильнее всего смещено равновесие от бензола к соединению **A**?
- 300 °C, 1 атм
 - 300 °C, 100 атм
 - 50 °C, 1 атм
 - 50 °C, 100 атм
- 25.3 Запишите уравнение образования соединения **E** в процессе приготовления царской водки и предложите еще один способ получения **E**.
- 25.4 Предложите механизм фотохимической реакции между **A** и **E**.
- 25.5 Свет какой длины волны требуется для описанной выше фотохимической реакции?
Указание: **E** – не бесцветно.
- 25.6 Предложите правдоподобный механизм превращения **C** в ϵ -капролактама. Чьим именем названа эта реакция?

Задача 26. Полимеризация с раскрытием цикла (ПРЦ)

Профессор Отто Вихтерле – знаменитый чешский химик, работавший в области полимеров, известен как изобретатель мягких контактных линз. Он также предложил промышленный способ синтеза важного полимера поли(ϵ -капролактама) (силон, **A**) полимеризацией с раскрытием цикла ϵ -капролактама (гексано- δ -лактама).



Реакция полимеризации обычно протекает по анионному механизму особого типа, инициатором служит небольшое количество уксусного ангидрида, добавляемое к избытку



ϵ -капролактама. При этом образуется соединение **B**, которое содержит имидную связь и легче поддается нуклеофильной атаке, чем амидная связь в ϵ -капролактаме. Количество молей **B** равно количеству молей образующихся полимерных цепей.

26.1 Изобразите структуру соединения **B**.

После начальной активации к смеси добавляется основание (обычно гидрид или алкоксид щелочного металла) для депротонирования неацилированных молекул ϵ -капролактама (уравнение 1). Это инициирует полимеризацию, которая протекает почти количественно в течение минут. Рост цепи происходит следующим образом:

- нуклеофильная атака соединения **B** анионом ϵ -капролактама (уравнение 2)
- раскрытие цикла в соединении **B** (уравнение 3)
- протонирование продукта другой молекулой ϵ -капролактама, которое приводит к образованию *N*-алкилацетамидного конца полимерной цепи (уравнение 4), который не вступает в дальнейшие реакции.

Другой конец цепи содержит такой же активированный имидный фрагмент, что и соединение **B**, и доступен для нуклеофильной атаки с раскрытием цикла анионом ϵ -капролактама, который образуется при отрыве протона от ϵ -капролактама (уравнение 5).

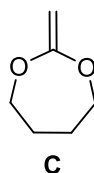
26.2 Запишите данный механизм инициирования и развития цепи, изображая изогнутыми стрелками смещение электронов.

Поли(ϵ -капролактон) структурно аналогичен поли(ϵ -капролактаму), но вместо полиамида он представляет собой полиэфир. Полимеризация с раскрытием цикла ϵ -капролактона (гексано-6-лактона) может протекать по катионному, анионному или координационному механизмам.

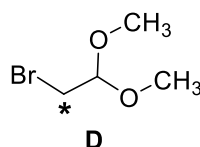
26.3 Изобразите структуру поли(ϵ -капролактона), полученного с использованием этилата натрия в качестве инициатора и воды как терминатора цепи.

26.4 Два килограмма ϵ -капролактона полимеризовали с помощью 10 г этилата натрия, степень конверсии составила 83%. Рассчитайте средневзвешенную молекулярную массу полученного полимера (используйте целочисленные атомные массы элементов). Вкладом инициатора в молекулярную массу можно пренебречь.

Поли(ϵ -капролактон) можно также получить радикальной полимеризацией с раскрытием цикла 2-метилен-1,3-диоксепана (**C**).



26.5 Как можно получить прекурсор **C** из бутандиола-1,4 и диметилацеталь бромацетальдегида (**D**)? Составьте схему синтеза.

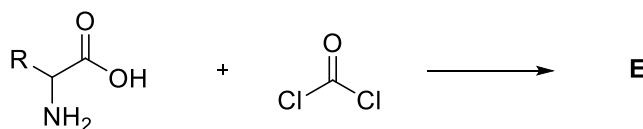


26.6 Предположим, что диоксепан **C** был синтезирован из меченого изотопом ^{14}C соединения **D** (меченый атом отмечен звездочкой) и вступил в реакцию радикальной



полимеризации. Изобразите структуру (ϵ -капролактона) и отметьте на ней звездочкой меченый(е) атом(ы) углерода.

Белки – природные полиамиды, состоящие из остатков α -аминокислот. В живых организмах они образуются в процессе трансляции, основанной на генетической информации. Но их можно синтезировать также методом полимеризации с раскрытием цикла с участием нуклеофилов. В этом случае используются активированные циклические мономеры, *N*-карбоксиянгидриды **E** (так называемые ангидриды Лейкса). Их можно получить реакцией α -аминокислот с фосгеном:



26.7 Изобразите структуру активированного мономера **E**, полученного из α -аланина (2-аминопропионовой кислоты).

При полимеризации выделяется газ и образуется полипептид.

26.8 Запишите формулу газа и изобразите структуру полимера, полученного из мономера **E** с использованием 1-аминобутана в качестве инициатора.

Природные белки состоят исключительно из гомохиральных аминокислот, т.е. в них присутствуют энантиомеры только одного типа. Это принципиально важно для пространственной структуры белков, которая определяет их функции. Теоретически, если хотя бы одну аминокислоту в ферменте заменить на ее энантиомер, полипептидная цепь изменит конфигурацию и каталитическая активность может резко уменьшиться.

Рассмотрим лизоцим – антибактериальный агент, разрушающий клеточные стенки бактерий. Он присутствует в яичном белке и в слюне. Белок содержит 129 аминокислотных остатков, из них 12 остатков глицина.

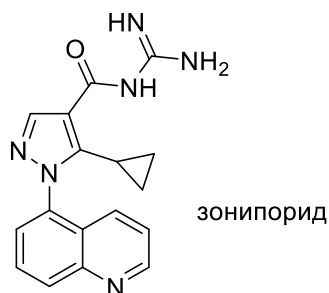
26.9 Если предположить, что аппарат синтеза белков в клетке не различает энантиомеры, а энантиомеры каждой аминокислоты присутствуют в равном количестве, то какова будет доля функционального лизоцима среди изомерных ему белков? Учитывайте хиральность только α -атома углерода в аминокислотах, так как конфигурация хиральных центров в боковых цепях (в треонине и изолейцине) лишь незначительно влияет на пространственную структуру белка. Функциональным считается только природный фермент, разрушающий клеточные стенки бактерий.

26.10 Яйцо содержит примерно 120 мг лизоцима. Сколько белка (в кг) пришлось бы синтезировать в условиях, описанных в п. 26.9, для того, чтобы получить лизоцим для одного яйца? Сравните полученное значение с массой Земли (5.972×10^{24} кг).

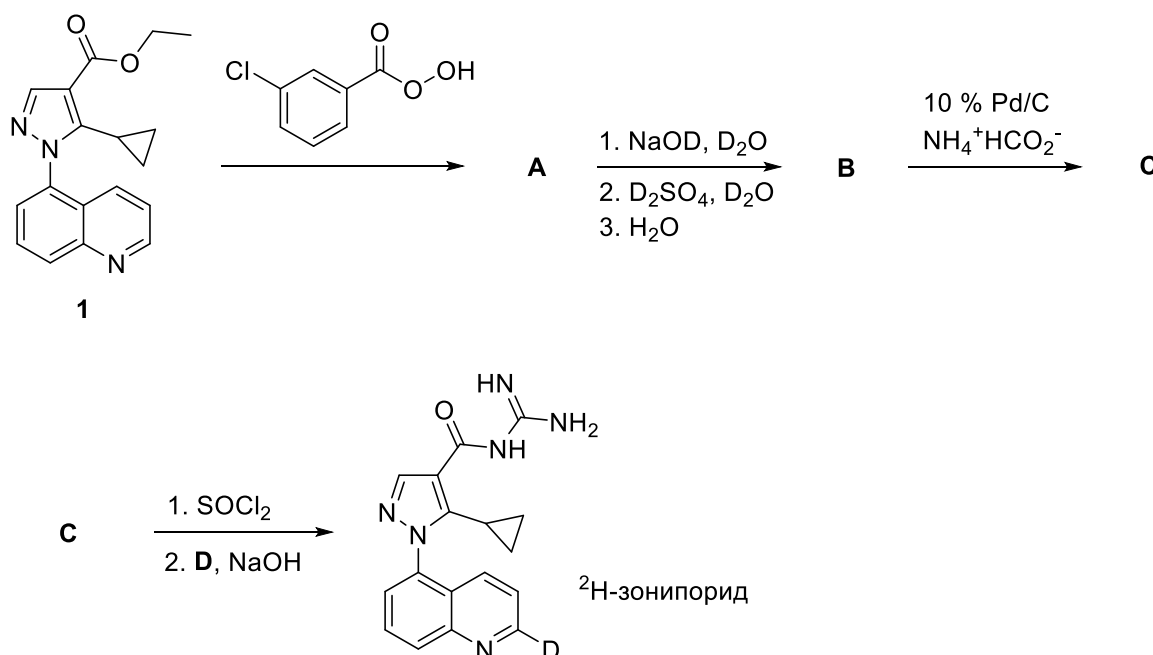


Задача 27. Зонипорид

Одна из новых стратегий улучшения фармакокинетики (ФК) лекарственных препаратов основана на кинетическом изотопном эффекте. Молекулы, содержащие тяжелые нерадиоактивные изотопы в метаболически активных положениях, медленнее выходят из организма. Зонипорид – кардиопротектор, ингибитор Na^+/H^+ -обменника. При дейтерировании зонипорида ФК меняется, так как основной путь метаболизма зонипорида включает окисление хинолинового ядра в положении 2 с помощью альдегидоксидазы.



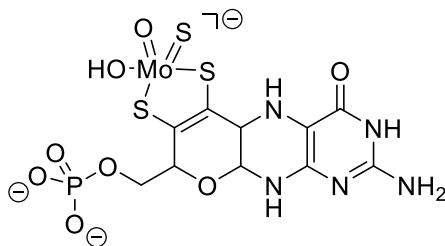
^2H -зонипорид, дейтерированный в положение 2 хинолинового ядра, синтезируют из сложного эфира **1** по схеме:



27.1 Изобразите структуры соединений **A** – **C** и реагента **D**.

27.2 Формиат аммония разлагается при небольшом нагревании в присутствии нанесенного на уголь палладия (как в реакции $\text{B} \rightarrow \text{C}$) на три газообразных вещества, одно из которых является восстановителем для указанной выше реакции. Запишите формулы этих веществ.

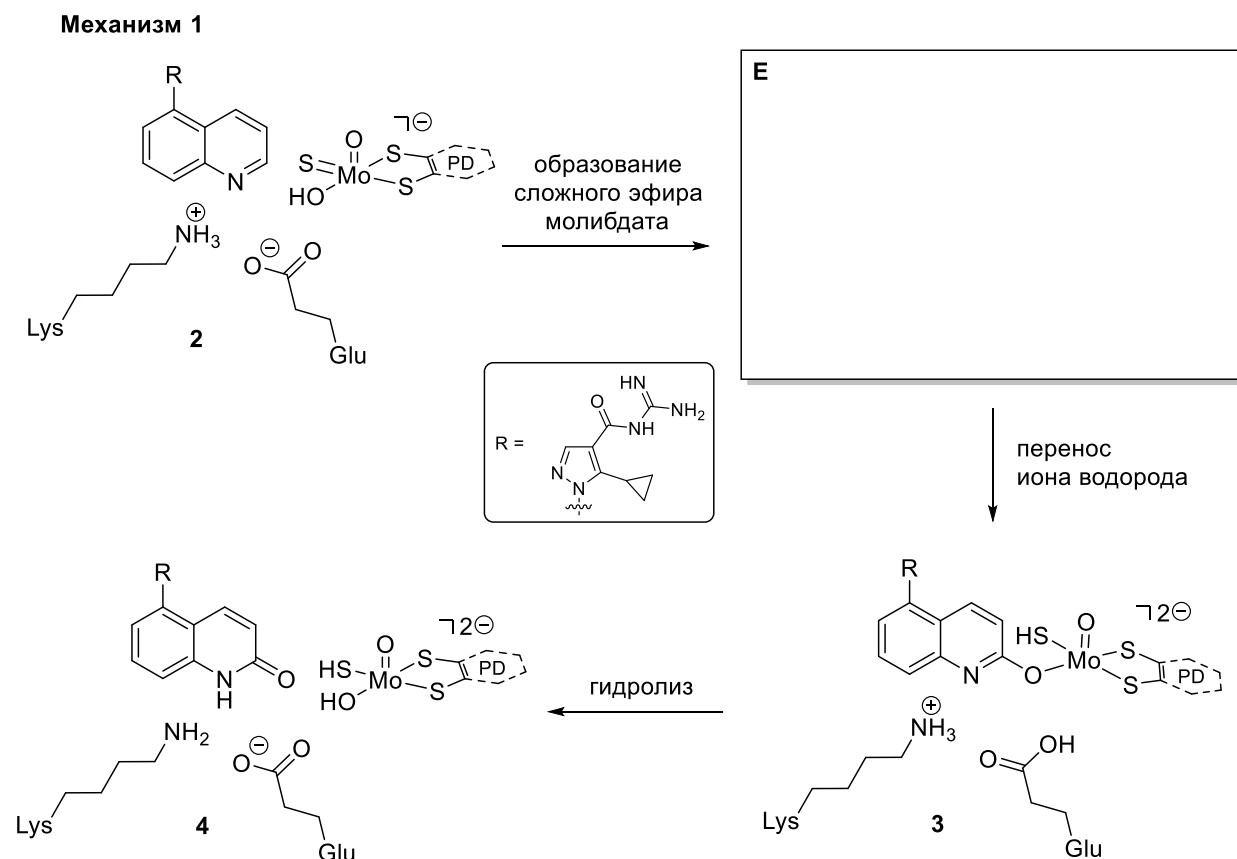
Активный центр фермента альдегидоксидазы содержит молибденовый(VI) кофактор, хелатированный дитиолатом пираноптерина (ПД).



Молибденовый(VI) кофактор, хелатированный дитиолатом пираноптерина (PD)

Указание: отрицательный заряд после квадратной скобки связан с формальной степенью окисления Mo.

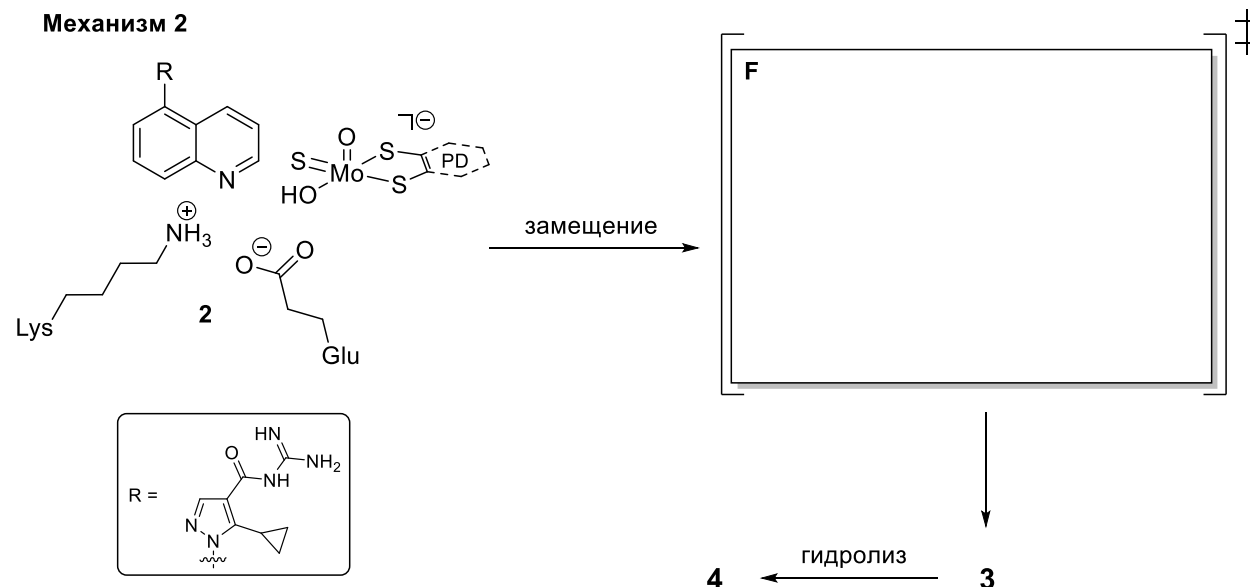
Ниже приведена структура зонипорида, связанного с активным центром альдегидоксидазы (2). Для окисления хинолинового ядра в положении 2 предложено два механизма. **Механизм 1** включает три стадии: образование эфира с молибдатом, перенос протона и гидролиз.



27.3 Изобразите структуру интермедиата **E** с активным центром.

27.4 Определите степень окисления молибдена в интермедиатах **E**, **3** и **4**.

Механизм 2 включает всего две стадии: синхронное замещение с образованием интермедиата **3**, который затем гидролизуется до **4**, как и в **Механизме 1**.



27.5 Изобразите структуру переходного состояния **F** для синхронной стадии **2** → **3**. Образующиеся и разрываемые связи обозначьте пунктиром.

Для того, чтобы определить, по какому из двух механизмов на самом деле идет превращение **2** → **3** при окислении зониорида (и аналогичных азотных гетероциклов) альдегидоксидазой, были проведены кинетические эксперименты и получены следующие результаты:

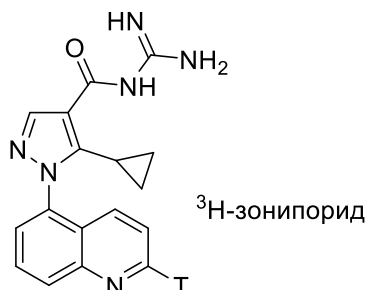
- Кинетический изотопный эффект, k_H / k_D , для окисления зониорида (дейтерирование в положение 2 хинолиона) альдегидоксидазой равен 5.8 при 37 °С.
- Введение электроноакцепторных групп в гетероциклическое ядро приводит к увеличению скорости реакции и незначительному уменьшению k_H / k_D .

27.6 Какой из двух механизмов – последовательный (**Механизм 1**) или синхронный (**Механизм 2**) больше соответствует экспериментальным данным? Объясните.

После реакции молибденовый кофактор должен быть доокислен в исходное состояние. Восстановительные эквиваленты этой реакции переносятся через железосерный кластер и флавиновый кофактор на молекулу кислорода, которая является стехиометрическим окислителем.

27.7 Какой низкомолекулярный продукт образуется при восстановлении O_2 в этом процессе?

Дейтерий – не единственный тяжелый изотоп водорода. Теоретически замена водорода на тритий должна привести к еще большему кинетическому изотопному эффекту. На практике для замедления метаболизма изотоп 3H не используют из-за его радиоактивности и по экономическим причинам, но мы можем рассмотреть 3H -зониорид чисто теоретически.



27.8 Рассчитайте теоретический кинетический изотопный эффект с тритием (k_H / k_T) для окисления зонипорида альдегидоксидазой при 37 °С. Кинетический изотопный эффект с дейтерием для этой реакции равен 5.8. Используйте следующие приближения:

- гармонический осциллятор для колебаний;
- изотопное замещение не влияет на структуру переходного состояния лимитирующей стадии;
- кинетический изотопный эффект определяется только валентным колебанием $^{12}\text{C}-\text{H}/\text{D}/\text{T}$;
- причина кинетического изотопного эффекта – только различие в энергии нулевых колебаний (более высокие колебательные уровни энергии не учитываются).

$m(^1\text{H}) = 1.0078$ а.е.м.; $m(^2\text{H}) = 2.0141$ а.е.м.; $m(^3\text{H}) = 3.0160$ а.е.м.; $m(^{12}\text{C}) = 12.0000$ а.е.м.

Указание: Необходимо рассчитать: 1) приведенные массы; 2) силовую константу связи C–H/D.

К сожалению, кинетический изотопный эффект $k_H/k_D = 5.8$ для окисления зонипорида альдегидоксидазой не переносится на более сложные системы. Скорость разложения ^2H -зонипорида в клетках печени человека всего в 1.9 раза ниже, чем у ^1H -зонипорида. Это связано с тем, что альдегидоксидаза – не единственный фермент, участвующий в катаболизме зонипорида. Кроме него в разложении участвуют неспецифические гидролазы клетки, а также такие ферменты, как цитохром P450.

27.9 Изобразите структуры двух продуктов гидролиза зонипорида неспецифическими гидролазами клетки.

Указание: те же продукты образуются при щелочном гидролизе зонипорида в водном растворе в мягких условиях.

Задача 28. Нуклеиновые кислоты

Генетическая информация кодируется последовательностью азотистых оснований, которые связаны с сахарно-фосфатным остовом. Аденин (А), цитозин (С), гуанин (G) и тимин (Т) входят в состав дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), а в рибонуклеиновой кислоте вместо тимина присутствует урацил (U).

Структуры наиболее распространенных азотистых оснований представлены на рис. 1. Следует учитывать, что, помимо этих, возможны и другие основания. Поскольку азотистые основания содержат некоторое количество двойных связей, они могут существовать в



нескольких различных таутомерных формах. В принципе, возможны даже цвиттер-ионные таутомеры, но мы будем рассматривать только незаряженные молекулярные структуры.

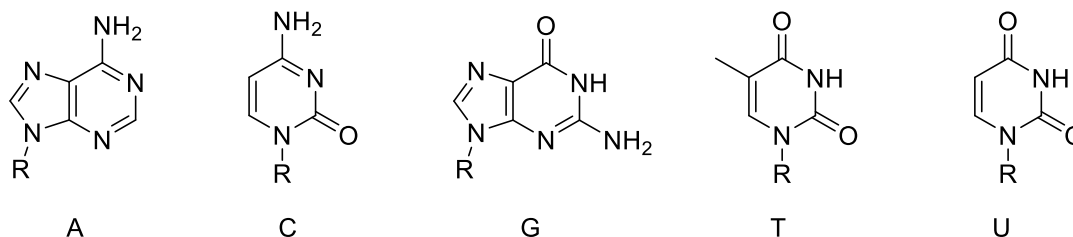


Рисунок 1. Структурные формулы азотистых оснований А, С, G, Т и U, связанных с сахарно-фосфатным остовом (R)

28.1 Изобразите структурные формулы всех незаряженных таутомеров цитозина, связанных с сахарно-фосфатным остовом. Рассматривайте любую E/Z изомерную форму имина как индивидуальный таутомер.

ДНК претерпевает так называемую гибридизацию, в результате которой две цепи ДНК образуют комплекс, существующий в виде спирали. Правильное спаривание двух комплементарных цепей в двуцепочечной ДНК (dsДНК) достигается за счет образования водородных связей между азотистыми основаниями. Цитозин образует пару с гуанином, а аденин – с тимином (рис. 2). Однако присутствие редко встречающегося таутомера в одной из цепей ДНК делает возможным нестандартное спаривание азотистых оснований.

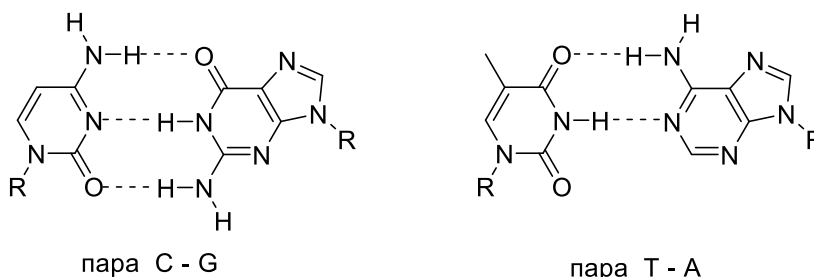


Рисунок 2. Стандартные пары оснований ДНК

28.2 Изобразите структурные формулы нестандартных пар оснований T–G*, T*–G, A–C* и A*–C, где звездочкой помечен любой минорный незаряженный таутомер. Располагайте сахарно-фосфатный остов так же, как в стандартных парах выше. Изображайте пары с максимально возможным числом водородных связей между азотистыми основаниями.

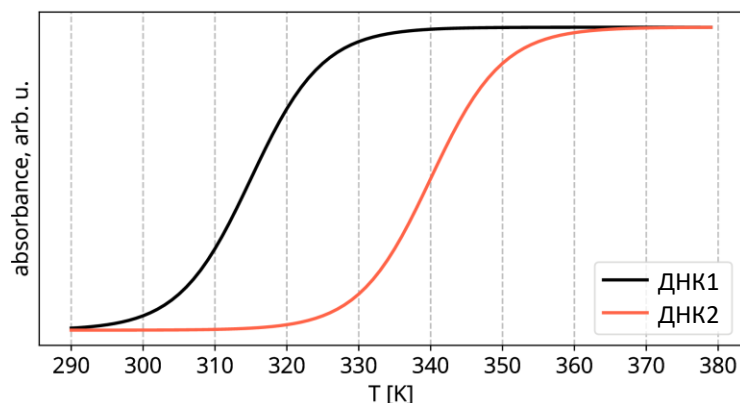
Метод спектрофотометрии исключительно информативен при изучении нуклеиновых кислот. Будучи ароматическими, азотистые основания поглощают электромагнитное излучение в УФ-диапазоне. Образец **1** нуклеиновой кислоты с неизвестной концентрацией аденина пропускает 11% УФ света при 260 нм. Стандартный раствор с концентрацией аденина 27 мкмоль дм⁻³ поглощает 57% УФ света при той же длине волны.

28.3 Рассчитайте концентрацию аденина в образце **1**. Пренебрегите поглощением при 260 нм другими азотистыми основаниями и считайте, что оба измерения были осуществлены в идентичных экспериментальных условиях (длина оптического пути, состав буфера, температура и т.д.).

Спектрофотометрия в ближнем УФ диапазоне позволяет следить за процессом гибридизации ДНК при изменении температуры. Температура плавления T_m определяется как температура,



при которой 50% исходного количества двуцепочечных спиралей ДНК диссоциируют с образованием индивидуальных цепей (ssДНК). Азотистые основания в составе dsДНК поглощают слабее, чем в составе ssДНК, в связи с чем диссоциация dsДНК приводит к возрастанию поглощения. На графике ниже приведена зависимость поглощения при 260 нм от температуры для двух образцов ДНК (ДНК1 и ДНК2). Считайте, что оба образца ДНК имеют одинаковый коэффициент экстинкции (молярный коэффициент поглощения), а все измерения были проведены при прочих равных условиях с использованием идентичного оборудования (исходные концентрации, буферы, кюветы и т.д.).



28.4 Проанализировав график, определите, являются ли нижеследующие утверждения истинными и ложными, или приведенных на графике данных недостаточно для того, чтобы сделать определенный вывод.

- a) При 320 К концентрация dsДНК1 ниже, чем концентрация dsДНК2.
 Истина Ложь Недостаточно данных
- b) Температура плавления T_m ДНК1 выше, чем температура плавления ДНК2.
 Истина Ложь Недостаточно данных
- c) dsДНК образца ДНК1 обладает большей термодинамической стабильностью по отношению к ее одноцепочечным формам, чем dsДНК образца ДНК2 по отношению к ее одноцепочечным формам.
 Истина Ложь Недостаточно данных
- d) dsДНК1 имеет в своем составе больше пар азотистых оснований, чем dsДНК2
 Истина Ложь Недостаточно данных

Вирус саркомы Рауса является ретровирусом. Его генетическая информация записана в виде одноцепочечной РНК, а не в dsДНК; напомним, что в РНК вместо тимина присутствует урацил (рис. 1). Вирус использует фермент обратную транскриптазу для того, чтобы синтезировать комплементарную цепь ДНК (кДНК), которая далее транскрибируется в матричную РНК (мРНК). Наконец, на рибосоме инфицированной клетки синтезируется полипептидная цепь в результате трансляции мРНК.

В РНК вируса был установлен следующий фрагмент из 8 нуклеотидов: 5'-CCCCAGGU-3'.

28.5 Запишите последовательности кДНК и мРНК, соответствующие данному октануклеотиду. Не забывайте про направленность молекул. Укажите 5'- и 3'-концы.

28.6 Сколько возможно различных октануклеотидов одноцепочечной РНК?