

Красочный эксперимент (Матвеев М.В.)

Вопрос	1	2	3	4	Всего:
Очки	1	3	6	2	12

В классической «мокрой» химии и промышленном синтезе интенсивно окрашенное вещество **A** практически не находит применения. Ценным оно, однако, становится в химии твердого тела благодаря наличию интенсивной полосы люминесценции в области 1100-1400 нм. **A** при этом стабилизируется в матрице апатитов или боратофосфатов.

1. Определите состав «боратофосфата бария», содержащего 19.83% кислорода по массе и одинаковые мольные доли бора и фосфора.

Запишем формулу как $Ba_xB_yP_zO_1$. У нас есть три уравнения связи:

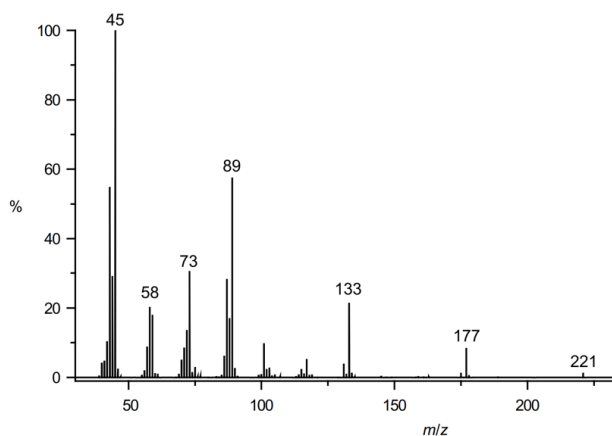
$$\begin{cases} 2 * x + 3 * y + 5 * z = 2 * 1 \\ y = z \\ \omega_O = 0.1983 = \frac{16}{133 * x + 10.81 * y + 31 * z + 16} \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x = 0.4424 \\ y = 0.1394 \\ z = 0.1394 \end{cases} \rightarrow Ba_3BPO_7$$

Определение состава – 1 балл.

Для анализа состава были взяты три одинаковые аликвоты щелочного раствора **A** объемом 10 мл. **Первую аликвоту** оставили без изменений. **Вторую** слегка подкислили, при этом выпал осадок **B**, а в растворе осталось вещество **C**. **Третью** подкислили еще сильнее, что также привело к выпадению осадка **B**, а в растворе осталось вещество **D**. Осадок **B** в обоих случаях отделили фильтрованием. Если провести аналогичные манипуляции со 100 мл раствора **A**, то массы осадков составят 0.435 г и 0.580 г соответственно. Выделения газов при подкислении не наблюдалось.

К очищенным от осадка растворам добавили 10 мл 2М H_2SO_4 , 20 мл 0.2 М $H_2C_2O_4$ и нагрели без закипания. Полученный раствор оттитровали 0.1 М раствором $KMnO_4$ до появления малиновой окраски. Объемы пошедшего на титрования перманганата составили 10.0, 12.0 и 12.67 мл.

Для улучшения растворимости **D** в неполярных растворителях к водному раствору **D** добавляют лиганд **E**, после чего экстракцией переводят в соответствующую органическую фазу. Масс спектр лиганда **E** приведен на рисунке ниже, для ионизации использовалась мягкая методика протонированием CH_5^+ .



2. Определите состав лиганда **E**.

Пики 45, 89, 133, 177 и 221 отличаются на 44, что намекает на некоторый симметричный лиганд,

состоящий из одинаковых структурных фрагментов. Лиганд для перевода ионов в малополярную фазу в свою очередь должен содержать малополярные органические фрагменты и гетероатомы (н-р кислород) для координации иона. Под это описание хорошо подходит краун-эфир, масса структурного фрагмента C_2H_4O в точности соответствует 44.

Вывод: E – $(C_2H_4O)_5$ или 15-краун-5.

Мысль о 5 одинаковых фрагментах – 1 балл, краун эфир – 2 балла.

3. Определите состав **A**, **B**, **C** и **D**. Ответ подтвердите расчетами и кратким пояснением там, где численные данные отсутствуют. Запишите уравнения реакций, происходящих во второй и третьей аликвотах.

В тексте задачи много косвенных намеков на структуру анионов **A** и **D**. Так стабилизация **A** в матрице апатитов/боратофосфатов намекает на схожесть аниона с PO_4^{3-} . Самый известный пример применения краун-эфиров для улучшения растворимости неорганических реагентов связан с $KMnO_4$, вещество **D** в свою очередь становится более устойчивым в кислой среде. Исходя из этого можно сделать интуитивное предположение о соединениях марганца и проверить его по численным данным.

У нас есть два типа численных данных – массы осадков и результаты титрования. Определим из титрования количество электронов, пошедших на титрование аликвоты:

$$n(e) = \frac{0.2 * 20 * 2 - V * 5 * 0.1}{1000}$$

$$n(e, 1) = 3 * 10^{-3} \text{ моль}; n(e, 2) = 2 * 10^{-3} \text{ моль}; n(e, 3) = 1.665 * 10^{-3} \text{ моль}$$

Уменьшение количества электронов можно связать с выпадением и удалением осадка **B**. Зная массу осадка можно оценить молярную массу **B** в расчете на 1e:

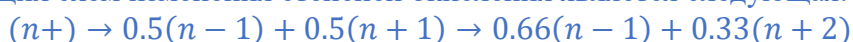
$$M(B, 2) = \frac{0.435/10}{3 * 10^{-3} - 2 * 10^{-3}} = 43.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}; M(B, 3) = \frac{0.580/10}{3 * 10^{-3} - 1.665 * 10^{-3}} = 43.44 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Если **B** не содержит атомов хлора, логично предположить перенос четного числа электронов.

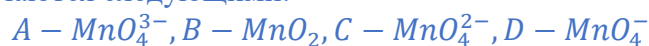
Для полноты картины можно (но не обязательно) также сравнить количества выделяемого осадка – количество **B** в третьей аликвоте в 1.333 раза меньше, чем во второй (слишком красивое число чтобы быть случайным). Исходя из неустойчивости **A** в кислой среде и выпадению осадка можно предположить о протекании диспропорционирования и оценить изменение степеней окисления. Небольшой перебор приводит к следующей схеме:



Одной из подходящих схем изменения степеней окисления является следующая:



Исходя из нечетности $M(B)$ на 1e логично проверить перенос 2e, т.е. $M(B) = 87 \text{ г/моль}$. Исходя из приведенной схемы, низкой M и выпадения в осадок логично проверить оксиды и гидроксиды – небольшой перебор приводит к MnO_2 , который хорошо подходит по хим.свойствам. В таком случае остальные вещества получаются следующими:



Остается определить катион. Молярную массу **A**, **C** и **D** найти невозможно – у нас нет информации о концентрации исходного раствора. Единственным источником качественной информации становится используемый лиганд 15-краун-5. Он меньше более известного 18-краун-6, связывающего ионы калия, поэтому логично предположить наличие более маленького катиона. В задаче подразумевался **натрий**, но любой другой элемент, подходящий по размерам и не влияющий на результаты анализа принимается как правильный ответ.

Реакции:



Состав катиона, анионов **A**, **C**, **D** и в-ва **B** – по 1 баллу. Реакции – по 0.5 балла.

4. Раствор **D** с лигандом **E** является менее распространенным аналогом вещества **F**, также используемого в малополярных растворителях. Запишите состав **F**. В чем может заключаться преимущество использования комплекса **D** с **E** по сравнению с **F**?

Речь идет о 18-краун-6 с ионом калия, состав **F** в таком случае $[K(C_2H_4O)_6]MnO_4$. Различие заключается только в катионе, в качестве ответа принимается любая адекватная причина применения $[Na(C_2H_4O)_5]$. Два примера объяснений:

- 1) Исходный перманганат натрия более растворим, по сравнению с калием, что позволяет добиваться более высоких концентраций перманганата в неполярном растворителе в рамках экстракционного равновесия.
- 2) Ион натрия с 5-краун эфиром является более маленьким, а значит в неполярном растворителе будет образовывать более жесткую контактную ионную пару с перманганат анионом, что позволяет влиять на кинетику реакции окисления.

Вещество **F** – 1 балл, объяснение – 1 балл.

Синтез и анализ комплексов меди

С.Н.Росляков

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Макс. очки	3	2	2	3	2	3	15
Очки							

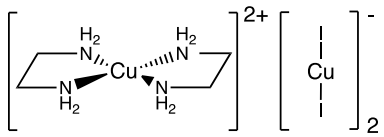
К раствору сульфата меди был добавлен избыток 1,2-этилендиамина. Полученный раствор при перемешивании прилили к раствору иодида бария. Выпавший осадок отделили фильтрованием, а фильтрат сохранили для последующих операций. В отдельном стакане приготовили раствор, содержащий иодид калия и тиосульфат натрия, после чего добавили к нему раствор сульфата меди. Образовавшийся осадок отделили, количественно перенесли в горячий концентрированный раствор иодида калия и нагревали при перемешивании до полного растворения. Полученный раствор довели до кипения и при интенсивном перемешивании влили в него предварительно нагретый фильтрат, сохранённый после первой стадии. Немедленно началось образование кристаллического осадка. Реакционную смесь охладили до комнатной температуры, осадок отфильтровали, последовательно промыли водой и ацетоном, после чего высушили. Полученное вещество представляет собой целевой продукт **X**.

Точную навеску вещества **X** массой 0.472 г обработали избытком 0.2 М соляной кислоты, наблюдая изменение цвета твердой фазы. Смесь отфильтровали (осадок **A** остался на фильтре), фильтрат количественно перенесли в мерную колбу на 50.0 мл, довели объем дистиллированной водой до метки. К аликвоте фильтрата объемом 10.0 мл добавили избыток 5% раствора KI и 1 мл 1 М H₂SO₄. Выделившийся иод оттитровали стандартным 0.0250 М раствором Na₂S₂O₃, средний объем V₁ пошедший на титрование составил 4.61 мл. Осадок **A** промыли на фильтре 1.8 М водным раствором аммиака на воздухе, фильтрат собрали в мерную колбу на 50.0 мл, довели объем дистиллированной водой до метки. Аликвоту 10.0 мл нейтрализовали 5 М серной кислотой, добавили избыток KI и оттитровали стандартным 0.0350 М раствором Na₂S₂O₃. Средний объем V₂ пошедший на титрование составил 6.57 мл.

1. Определите соединение **X**, приведите ваши расчеты. Изобразите его структуру.

На первой стадии происходит образование комплекса $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$, причем в фильтрате остается $[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{I}_2$, отфильтровываются от BaSO₄. В отдельном стакане синтезируется осадок CuI, который при нагревании растворяется в концентрированном растворе KI с образованием $[\text{CuI}_2]^-$. Далее $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ и $[\text{CuI}_2]^-$ образуют соединение **X**. Нетрудно догадаться, что это $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{CuI}_2]_2$, однако будем считать, что мы этого не поняли.

При обработке **X** соляной кислотой соединение разрушается, твердый осадок меняет цвет (вновь образовался CuI, а ионы Cu²⁺ перешли в раствор). Далее Cu²⁺ определяется с помощью иодометрического титрования ($\text{Cu}^{2+}:\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:1$). Таким образом, количество Cu²⁺ в мерной колбе: $5 \cdot 0.025 \cdot 4.61 \cdot 10^{-3} = 5.7625 \cdot 10^{-4}$ моль. При обработке CuI раствором аммиака на воздухе он окисляется до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$, который переходит в фильтрат. Фильтрат нейтрализуют 5 М H₂SO₄ и титруют ионы Cu²⁺. Их количество в мерной колбе: $5 \cdot 0.035 \cdot 6.57 \cdot 10^{-3} = 1.1498 \cdot 10^{-3}$ моль. Таким образом можно установить, что в соединении **X** $\text{Cu}^{2+}:\text{Cu}^+ = 1:2$.

Рассчитаем молярную массу, учитывая, что для анализа использовали 0.472 г X. $M_X = 0.472 / (5.7625 \cdot 10^{-4}) = 819$ г/моль. Учитывая, что X состоит только из Cu, en и I, нетрудно подобрать стехиометрию $Cu_3(en)_2I_4$, что соответствует X – $[Cu(en)_2][CuI_2]_2$ (M = 818.5 г/моль). Определение X – 2 балла, структура каждого иона по 0.5 балла. Всего 3 балла.	Структура X 
---	---

2. Рассчитайте растворимость (мг/л) осадка A в горячем растворе 0.01 M KI.

$$K_{sp}^{A, 90^\circ C} = 1.1 \cdot 10^{-10}, \beta_2^{A, 90^\circ C} = 9.36 \cdot 10^8$$

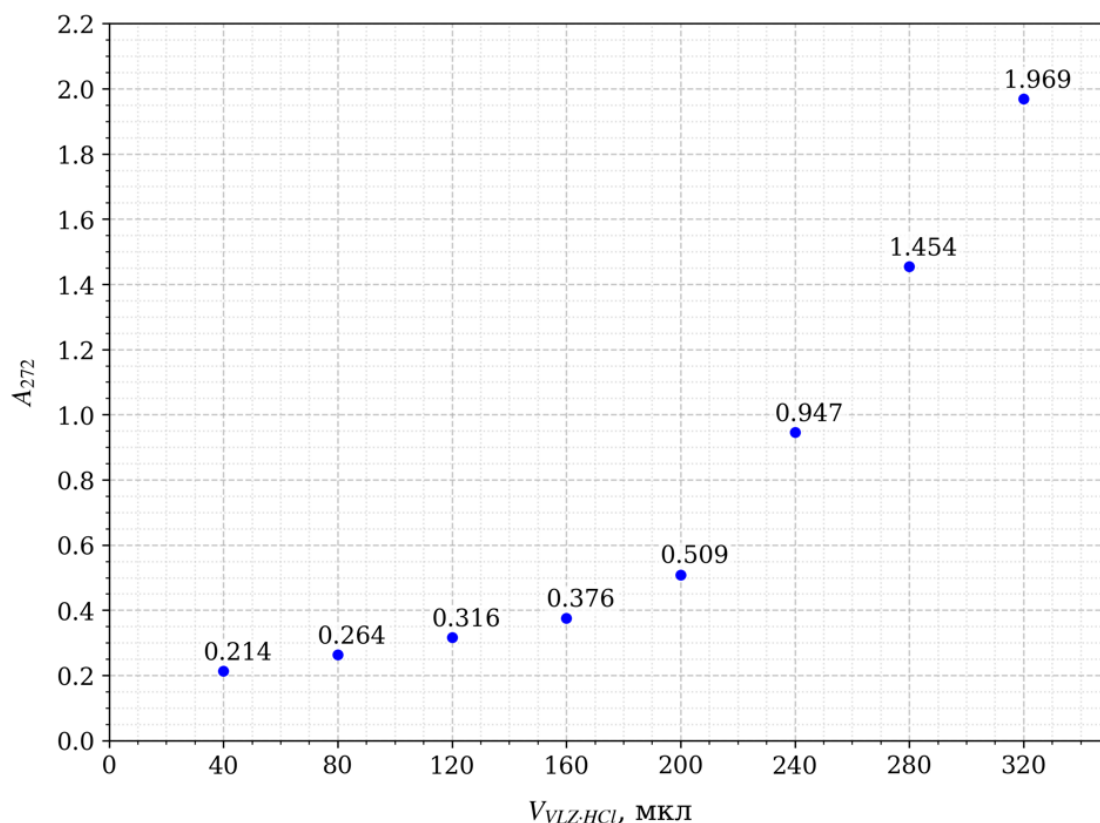
$S_{CuI} = [Cu^+] + [CuI_2^-] = [Cu^+](1 + \beta_2[I^-]^2) = K_{sp}(1 + \beta_2[I^-]^2)/[I^-]$. Принять, что $[I^-] = C_{KI}$ не получится, что будет продемонстрировано далее. Из баланса зарядов (без учета КО-равновесий):

$[K^+] + [Cu^+] = [I^-] + [CuI_2^-]$; $[K^+] = C_{KI} = [I^-] + [CuI_2^-] - [Cu^+] = [I^-] + (\beta_2[I^-]^2 - 1)[Cu^+]$
 $C_{KI} = [I^-] + [CuI_2^-] - [Cu^+] = [I^-] + (\beta_2[I^-]^2 - 1) K_{sp}/[I^-] = 0.01$, откуда $[I^-] = 9.067 \cdot 10^{-3} M \neq 0.01 M$
Тогда $S_{Cu} = K_{sp}(1 + \beta_2[I^-]^2)/[I^-] = 9.335 \cdot 10^{-4} M = 178 \text{ мг/л}$

Если использовать значение $[I^-] = 0.01 M$, $S_{Cu} = 196 \text{ мг/л}$ (ошибка 10%).

Расчет растворимости – 2 балла. Если использовано $[I^-] = 0.01 M$ – 1 балл. **Всего 2 балла.**

Лекарственный препарат гидрохлорид вилазодона ($VLZ \cdot HCl$) способен выступать в качестве лиганда по отношению к ионам переходных металлов. Для установления состава комплекса, образующегося при взаимодействии VLZ с ионами Cu^{2+} был использован спектрофотометрический метод молярных отношений в УФ-области, в которой поглощают свободные ионы Cu^{2+} , молекулы лиганда VLZ и его комплекс с медью. В ряд мерных колб объемом 10.0 мл, каждая из которых содержала раствор Cu^{2+} с общей аналитической концентрацией C_{Cu}^0 в пересчете на объем колбы, вносили разные объемы 2.5 mM водно-метанольного раствора гидрохлорида вилазодона, после чего объем раствора был доведен до метки дистиллированной водой. Для каждого полученного раствора измеряли поглощение (A_{272}) в кювете с длиной оптического пути 1 см при 272 нм:



3. Определите стехиометрический коэффициент a и общую аналитическую концентрацию меди C_{Cu}^0 (М) в пересчете на объем колбы.

$$\varepsilon_{Cu^{2+}}^{272} = 3160 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

На первом линейном участке свободный член $\varepsilon_{Cu^{2+}}^{272} l C_{Cu^{2+}}^0$ позволяет определить начальную концентрацию меди. Для этого получим линейное уравнение первого участка (по первым 4 точкам): $A_1 = 0.158 + 1345 \cdot V_{VLZ \cdot HCl}(\text{л})$, откуда $C_{Cu^{2+}}^0 = \frac{0.158}{\varepsilon_{Cu^{2+}}^{272} l} = \frac{0.158}{3160 \cdot 1} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Из графика видно, что пересечение линейных участков (ТЭ) происходит при $V_{VLZ \cdot HCl}$ около 200 мкл. Также это можно установить, определив параметры второго линейного участка (по последним 3 точкам): $A_2 = -2.120 + 12775 \cdot V_{VLZ \cdot HCl}(\text{л})$. Приравнявая $A_1 = A_2$ находим, что $V_{VLZ \cdot HCl} = 200 \text{ мкл}$. Количество меди в этой точке равно $C_{Cu^{2+}}^0 V_{\text{колбы}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$, количество добавленного лиганда $C_{VLZ \cdot HCl}^0 V_{VLZ \cdot HCl} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ моль}$, откуда стехиометрия комплекса $[Cu(VLZ)_1]^{2+} \Rightarrow a = 1$

Определение концентрации меди – 1 балл, коэффициента a – 1 балл. **Всего 2 балла.**

4. Получите аналитические выражения зависимости поглощения A_{272} как функции от $V_{VLZ \cdot HCl}$, $\varepsilon_{Cu^{2+}}^{272}$, ε_{VLZ}^{272} , $\varepsilon_{[Cu(VLZ)_a]^{2+}}^{272}$, C_{Cu}^0 , $C_{VLZ \cdot HCl}^0$, $V_{\text{колбы}}$ и коэффициента a на каждом из двух линейных участков. Считайте, что константа устойчивости комплекса $[Cu(VLZ)_a]^{2+}$ достаточно велика, а кислотно-основными равновесиями и поглощением остальных частиц в растворе можно пренебречь.

Так как константа устойчивости комплекса достаточно велика, то можно считать что до точки эквивалентности лиганд полностью связывается с металлом, то есть светопоглощение

обусловлено свободными ионами Cu^{2+} и комплексом $[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}$:

$$\begin{aligned} A_1 &= A_{\text{Cu}^{2+}} + A_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}} = \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272} l C_{\text{Cu}^{2+}} + \varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} l C_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}} \\ &= \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272} l (C_{\text{Cu}^{2+}}^0 - C_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}) + \varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} l C_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}} \\ A_1 &= \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272} l C_{\text{Cu}^{2+}}^0 + l C_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}} (\varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} - \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272}) \\ A_1 &= \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272} l C_{\text{Cu}^{2+}}^0 + l \frac{C_{\text{VLZ} \cdot \text{HCl}}^0 (\varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} - \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272})}{V_{\text{колбы}} a} \cdot V_{\text{VLZ} \cdot \text{HCl}} \end{aligned}$$

На линейном участке после прохождения точки эквивалентности ввиду большой константы устойчивости справедливо считать, что количество свободных ионов Cu^{2+} пренебрежимо мало, поэтому светопоглощение обусловлено комплексом $[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}$ и свободным лигандом:

$$A_2 = A_{\text{VLZ}} + A_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}$$

Опуская аналогичные выкладки получим, что:

$$A_2 = l C_{\text{Cu}^{2+}}^0 (\varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} - a \varepsilon_{\text{VLZ}}^{272}) + \frac{l \varepsilon_{\text{VLZ}}^{272} C_{\text{VLZ} \cdot \text{HCl}}^0}{V_{\text{колбы}}} \cdot V_{\text{VLZ} \cdot \text{HCl}}$$

Величину коэффициента a можно подставлять в соответствии с результатом решения п. 3.

Уравнения для A_1 и A_2 по 1.5 балла. **Всего 3 балла.**

5. Рассчитайте величины молярных коэффициентов поглощения ($\text{M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) при 272 нм для VLZ и комплекса $[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}$.

Из результатов линейной регрессии двух участков можно получить, что:

$$1345 = l \frac{C_{\text{VLZ} \cdot \text{HCl}}^0 (\varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} - \varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272})}{V_{\text{колбы}} a}, \text{ откуда } \varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} = 8540 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$-2.120 = l C_{\text{Cu}^{2+}}^0 (\varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} - a \varepsilon_{\text{VLZ}}^{272}), \text{ откуда } \varepsilon_{\text{VLZ}}^{272} = 50940 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Молярные коэффициенты поглощения по 1 баллу. **Всего 2 балла.**

Если вы не определили молярные коэффициенты поглощения, считайте их равными $\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272} = 3160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} = 8500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\varepsilon_{\text{VLZ}}^{272} = 50000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

6. Определите константу устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}$.

Для расчета константы устойчивости целесообразно использовать точку эквивалентности. Данная точка не принадлежит какому-либо из линейных участков, поэтому в ней поглощают все 3 участника равновесия:

$$A = A_{\text{Cu}^{2+}} + A_{\text{VLZ}} + A_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}$$

Также, в ТЭ $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{VLZ}]$, поэтому:

$$\begin{aligned} A &= [\text{Cu}^{2+}] (\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272} + \varepsilon_{\text{VLZ}}^{272}) + \varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} [\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+} \\ 0.509 &= (5 \cdot 10^{-5} - [\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}) (\varepsilon_{\text{Cu}^{2+}}^{272} + \varepsilon_{\text{VLZ}}^{272}) + \varepsilon_{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}^{272} [\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+} \end{aligned}$$

$$[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+} = 4.82 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\beta = \frac{[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}}{[\text{Cu}^{2+}]^2} = \frac{4.82 \cdot 10^{-5}}{(5 \cdot 10^{-5} - 4.82 \cdot 10^{-5})^2} = 1.5 \cdot 10^7$$

Расчет константы устойчивости – 3 балла. **Всего 3 балла.**

Термодинамика горения

Б.К.Курамшин

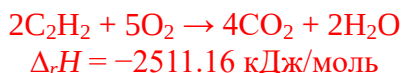
	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3	
Балл									
max	4	4	2	2	6	3	6	6	33

В пламенной фотометрии для анализа содержания химических элементов в анализируемой пробе применяются высокотемпературные пламена. Горение ацетилена в кислороде, в воздухе и в закиси азота дают достаточные для этого температуры.

1.1. Запишите уравнения реакций ацетилена с кислородом и с закисью азота с минимально возможными целыми коэффициентами и рассчитайте их энтальпии при 298 К. Считайте, что весь углерод переходит в углекислый газ.

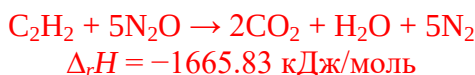
	C ₂ H ₂	CO ₂	H ₂ O _(г.)	N ₂ O
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	+226.73	-393.51	-241.83	+82.05

1) Ацетилен – кислород:



По 1 баллу, всего 2 балла

2) Ацетилен – закись азота:



По 1 баллу, всего 2 балла

1.2. Рассчитайте теоретические температуры ацетилен-кислородного пламени и пламени C₂H₂ – N₂O. Считайте, что реагенты взяты в стехиометрических количествах и реагируют при постоянном давлении полностью при начальной температуре 298 К. Теплоемкости считайте постоянными.

	CO ₂	H ₂ O _(г.)	N ₂
c_p 298, Дж/(моль·К)	37.1	35.2	29.1

1) Ацетилен – кислород:

$$T = 298 + \frac{2511.16 \cdot 10^3}{4 \cdot 37.1 + 2 \cdot 35.2} = 11774 \text{ К}$$

2 балла

2) Ацетилен – закись азота:

$$T = 298 + \frac{1665.83 \cdot 10^3}{2 \cdot 37.1 + 35.2 + 5 \cdot 29.1} = 6833 \text{ К}$$

2 балла

1.3. Энтальпия записанной вами реакции ацетилена с N₂O при 600 К составляет -1660.1 кДж/моль. Рассчитайте теплоемкость ацетилена, если теплоемкость N₂O составляет 38.6 Дж/(моль·К).

$$\Delta_r c_p = \frac{-1660.1 \cdot 10^3 - (-1665.83 \cdot 10^3)}{600 - 298} = 19.0 \text{ Дж/(моль·К)}$$

$$c_p(C_2H_2) = 2 \cdot 37.1 + 35.2 + 5 \cdot 29.1 - 5 \cdot 38.6 - 19 = 42.9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

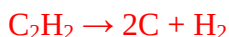
Расчет $\Delta_r c_p$ – 1 балл

Расчет теплоемкости ацетилен – 1 балл

Всего 2 балла

1.4. Ацетилен-воздушное пламя с недостатком воздуха используется как восстановительное науглероживающее пламя. Во внутренней зоне пламени ацетилен частично разлагается на сажу и водород, а частично – окисляется до угарного газа и водорода. Рассчитайте, какая часть ацетилена разлагается, а какая – окисляется, если воздух с ацетиленом в исходной смеси присутствуют в соотношении 2.50:1 (по объёму). Кислород воздуха в реакции тратится полностью. Воздух считайте смесью 21% кислорода и 79% азота.

Уравнения реакций:



На 1 моль C_2H_2 приходится $2.5 \cdot 0.21 = 0.525$ моль O_2 . Значит, 52.5% ацетилена окисляется, 47.5% - разлагается.

Доля разлагающегося C_2H_2 : **47.5%**

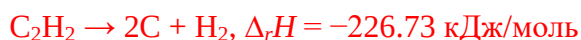
Доля окисляющегося C_2H_2 : **52.5%**

По 1 баллу, всего 2 балла

1.5. Рассчитайте, сколько объёмов **воздуха** должно приходиться на один объём ацетилена, чтобы температура восстановительной части пламени составила 2000 К. Кислород воздуха тратится в реакции полностью. Теплоемкости считайте постоянными. Начальную температуру считайте равной 298 К.

	C_2H_2	CO
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	+226.73	-110.53

	CO	C	H_2	N_2
c_p 298, Дж/(моль·К)	29.2	8.2	28.8	29.1



Пусть из каждого моля ацетилена x моль вступило в первую реакцию, а $(1 - x)$ моль – во вторую. Тогда теплота идёт на нагревание:

C: $2x$ моль,

H_2 : $x + 1 - x = 1$ моль

CO: $2 - 2x$ моль

N_2 : $(1 - x) \cdot 79/21$ моль.

$$T = 298 + \frac{226.73 \cdot 10^3 \cdot x + 447.79 \cdot (1 - x)}{2x \cdot 8.2 + 1 \cdot 28.8 + (2 - 2x) \cdot 29.2 + (1 - x) \cdot \frac{79}{21} \cdot 29.1} = 2000 \text{ К}$$

$x = 0.6906$ моль.

Значит, кислорода во второй реакции участвовало $1 - 0.6906 = 0.3094$ моль.

Значит, на каждый моль ацетилена приходилось $0.3094/0.21 = 1.47$ моль воздуха.

Ответ: **1.47**

Расчет энтальпий двух реакций – 2 балла

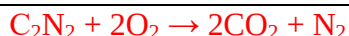
Ответ – 4 балла

Более экзотичное, но очень высокотемпературное пламя достигается при использовании в качестве горючего дициана (C_2N_2).

2.1. Рассчитайте температуру дициан-кислородного пламени, если используется 20% избыток кислорода. Считайте, что теплоемкости постоянны. Начальная температура 298 К.

	C–C	C≡N	O=O	C=O	N≡N
$E_{св}$, кДж/моль	550	761	498	800	945

	O ₂	CO ₂	N ₂
c_p 298, Дж/(моль·К)	29.1	37.1	29.1



$$\Delta_r H = 2 \cdot 761 + 550 + 2 \cdot 498 - 945 - 4 \cdot 800 = -1077 \text{ кДж/моль}$$

С учетом избытка кислорода, на 1 моль исходного дициана в смеси продуктов останется 0.4 моль O₂:

$$T = 298 + \frac{1077 \cdot 10^3}{0.4 \cdot 29.1 + 2 \cdot 37.1 + 29.1} = 9668 \text{ К}$$

Расчет энтальпии – 1 балл

Расчет температуры – 2 балла

Всего 3 балла

2.2. При столь высоких температурах CO₂ неустойчив к разложению на CO и O₂. Энтальпия реакции $2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$ зависит от температуры (T , К) следующим образом:

$$\Delta H^\circ = 571.0 \cdot 10^3 - 30.4T - 4.2 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ [Дж/моль]}.$$

При 2000 К константа равновесия этой реакции составляет $1.84 \cdot 10^{-6}$.

При какой температуре константа равновесия будет равна 1? Какова при этом будет степень разложения CO₂ при общем давлении 1 бар?

$$d \ln K = \left(\frac{571000}{RT^2} - \frac{30.4}{RT} - \frac{4.2 \cdot 10^{-3}}{R} \right) dT$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \int_{2000}^T \left(\frac{571000}{RT^2} - \frac{30.4}{RT} - \frac{4.2 \cdot 10^{-3}}{R} \right) dT$$

$$\ln \frac{1}{1.84 \cdot 10^{-6}} = -\frac{571000}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{2000} \right) - \frac{30.4}{R} \ln \frac{T}{2000} - \frac{4.2 \cdot 10^{-3}}{R} (T - 2000)$$

$$T = 3860 \text{ К}$$

$$K = 1 = \frac{\left(\frac{\alpha}{1 + 0.5\alpha} \right)^2 \cdot \frac{0.5\alpha}{1 + 0.5\alpha}}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 + 0.5\alpha} \right)^2} p$$

$$\text{При } p = 1 \text{ бар, } \alpha = 0.667.$$

Расчет температуры – 4 балла

Расчет степени диссоциации – 2 балла

Всего 6 баллов

2.3. Реальная температура дициан-кислородного пламени – более 4500°C. Рассчитайте, какая часть углерода переходит в пламени в CO, а какая – в CO₂. Считайте, что используется 20%

избыток кислорода, температуру примите равной 4800 К, общее давление всей газовой смеси после сгорания – 1 бар.

Константа равновесия при 4700 К:

$$\ln \frac{K}{1.84 \cdot 10^{-6}} = -\frac{571000}{R} \cdot \left(\frac{1}{4800} - \frac{1}{2000} \right) - \frac{30.4}{R} \ln \frac{4800}{2000} - \frac{4.2 \cdot 10^{-3}}{R} (4800 - 2000)$$

$$K = 9.11$$

Если использовалась смесь 1 моль C_2N_2 с 2.4 моль O_2 , то образуется 1 моль N_2 , 2 моль CO_2 и остается 0.4 моль O_2 . Рассчитаем равновесный состав после частичного разложения CO_2 и общем давлении всей смеси 1 бар.

$$K = 9.11 = \frac{\left(\frac{x}{3.4 + 0.5x} \right)^2 \cdot \frac{0.5x}{3.4 + 0.5x}}{\left(\frac{2 - x}{3.4 + 0.5x} \right)^2} \cdot 1$$

$$x = 1.74 \text{ моль}$$

Значит, в CO_2 перешло $(2 - 1.74)/2 = 13\%$ С, а в CO – 87% С.

Расчет константы равновесия – 3 балла

Расчет долей – 3 балла

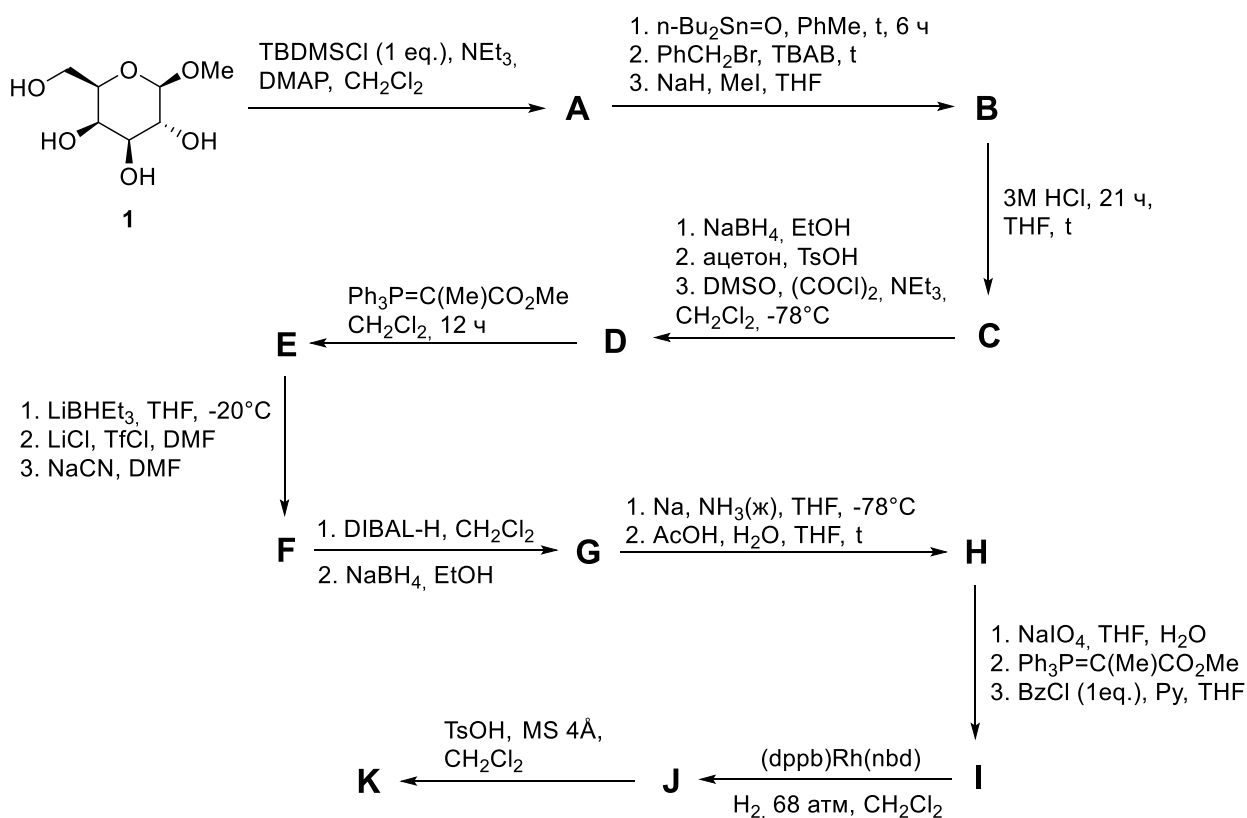
Всего 6 баллов

Углеводы в полном синтезе

Л.В.Ромашов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	3	1	11	1	1	12	5	34

Углеводы, благодаря своей природной хиральности, являются удобными исходными веществами для полного асимметрического синтеза широкого круга природных соединений. Классик органического синтеза Сэмюэл Данишевский использовал углеводное производное **1** в полном синтезе мощного иммуносуппресанта, выделенного из культуры *Streptomyces tsukubaensis*. Фрагмент данного синтеза приведен ниже:



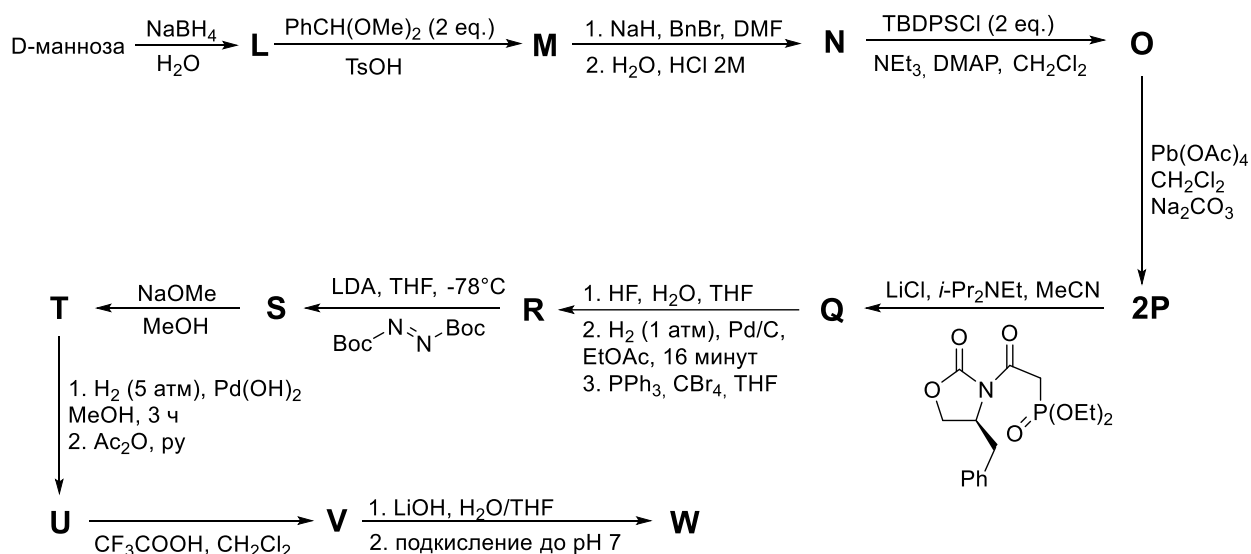
1. Какой углевод использовался для получения **1**? Приведите его название, а также изобразите для него проекцию Фишера (для открытой формы), проекцию Хеуорса (для циклической формы) и кресловидную проекцию (для циклической формы).

2. Назовите производное **1** по правилам углеводной номенклатуры.

3. Приведите структурные формулы соединений **A–K** с указанием стереохимии. При изображении ациклических структур используйте зигзагообразные проекции. Учтите, что на этапе получения вещества **B** бензилирование идет по одному из экваториальных гидроксильных, а при гидрировании на Rh-катализаторе H₂ подходит с наименее загруженной стороны.

Не всегда в синтезе необходимы все атомы углерода из исходного углевода. В такой ситуации прибегают к различным реакциям расщепления углеводов. Такой подход

использовал К. Дж. Хэйл в полном синтезе соединения циклического **W**, являющегося фрагментом мономициновых противогрибковых антибиотиков:



4. Изобразите исходную D-маннозу в α -пиранозной форме в кресловидной проекции.

5. Как называется соединение **L**?

6. Приведите структурные формулы соединений **L–W** с указанием стереохимии. При изображении ациклических структур используйте зигзагообразные проекции. Дополнительно известно, что вещество **V** является солью.

Если вещество **L** обработать двумя эквивалентами 2-метоксипропена в присутствии TsOH при комнатной температуре, то образуется вещество **X**, относящееся к тому же классу, что и вещество **M**. При обработке **X** периодатом натрия образуется ценное вещество **Y**, которое часто используют в полном асимметрическом синтезе. Примечательно, что вещество **M**, в отличие от **X**, не реагирует с NaIO_4 .

7. Приведите структурные формулы соединений **X** и **Y** с указанием стереохимии. Укажите на структурных формулах абсолютную конфигурацию асимметрических центров в **X** и **Y**.

Обозначения:

TBDMS – *трет*-бутилдиметилсилил

DMAP – 4-диметиламинопиридин

TBAB – бромид тетрабутиламмония

THF – тетрагидрофуран

Tf – трифторметансульфонил

DMF – N,N-диметилформамид

DIBAL-H – диизобутилалюминийгидрид

Bz – бензоил

Py – пиридин

dppp – 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан

nbd – норборнадиен

Ts – 4-толуолсульфонил

MS 4Å – молекулярные сита с диаметром пор 4 Ангстрема

Bn – бензил

TBDPS – *трет*-бутилдифенилсилил

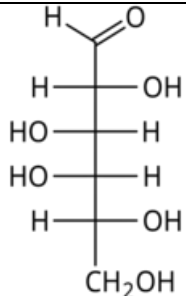
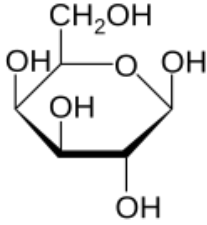
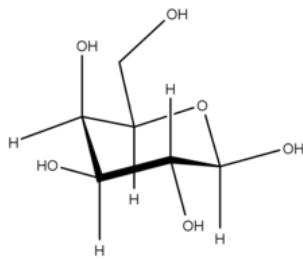
LDA – N,N-диизопропиламид лития

Вос – *трет*-бутоксикарбонил

Углеводы в полном синтезе - решение

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	3	1	11	1	1	12	5	34

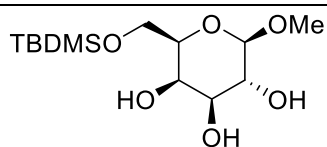
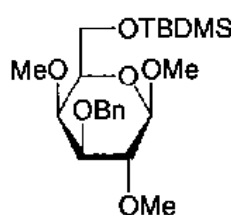
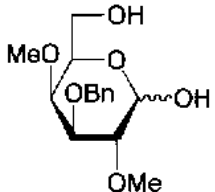
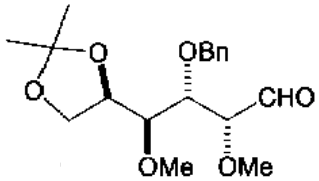
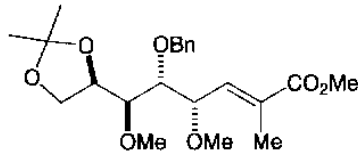
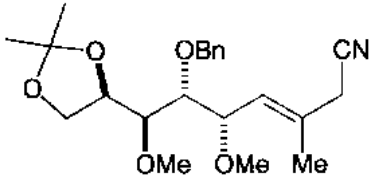
1.

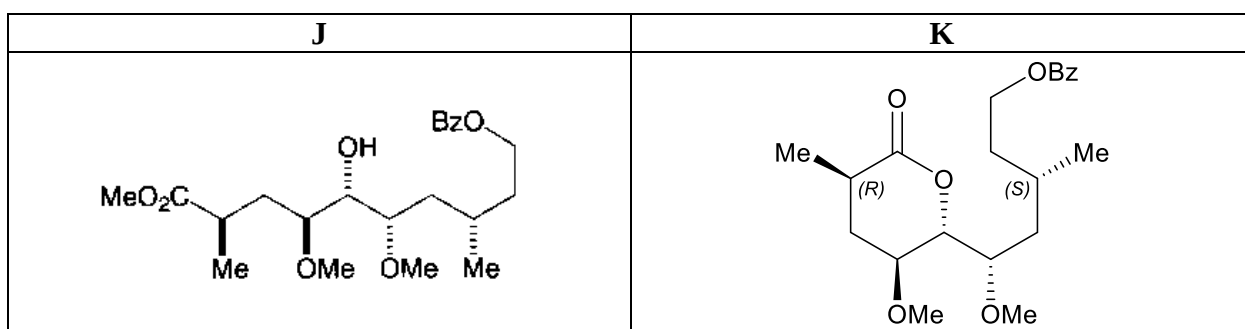
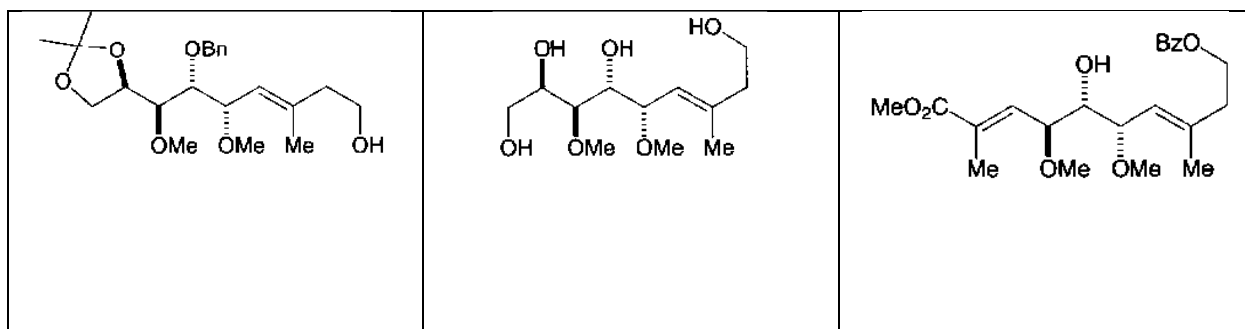
 0,5 за формулу и 0,5 за название	 1 очко	 1 очко
Название: D-галактоза	Проекция Хеуорса	Кресловидная проекция

2.

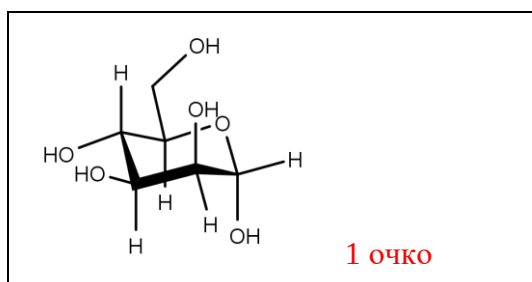
метил β-D-галактопиранозид – 1 очко

3. по 1 очку за каждую верную структуру. Штраф 0,5 очка за ошибки в стереохимии.

A	B	C
		
D	E	F
		
G	H	I



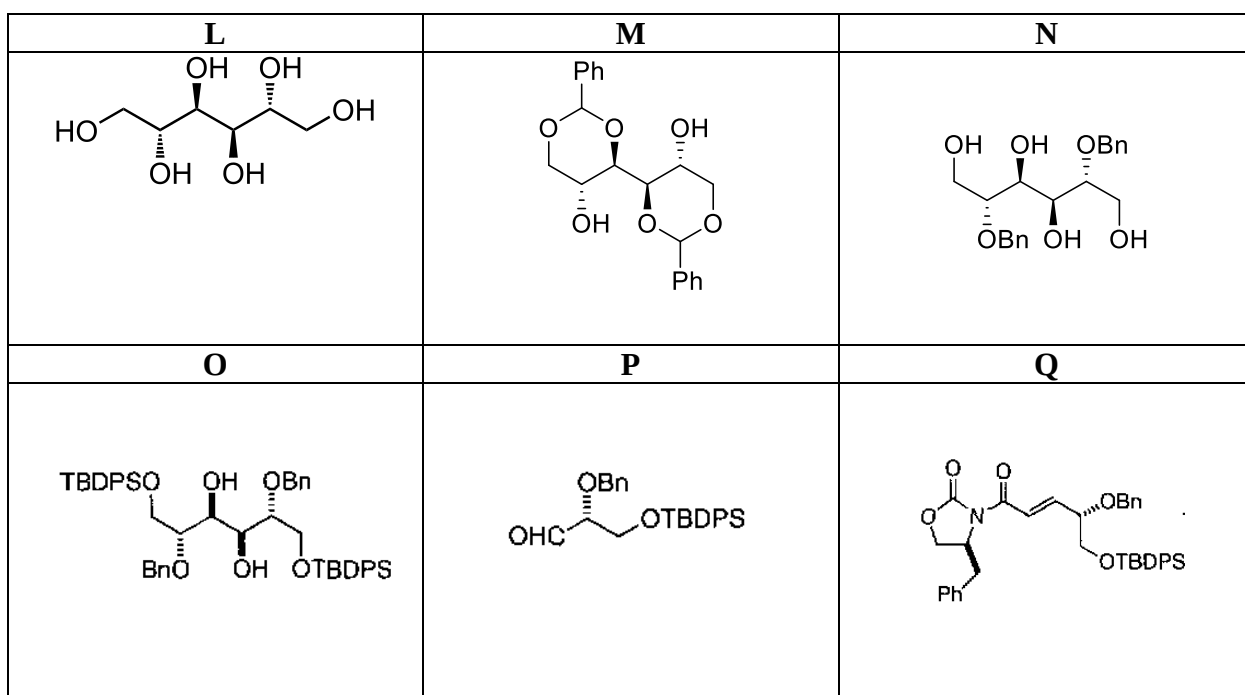
4.



5.

D-маннит – 1 очко

6. по 1 очку за каждую верную структуру. Штраф 0,5 очка за ошибки в стереохимии.



R	S	T
U	V	W

7.

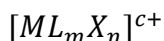
X	Y
1 очко за структуру и по 0,5 за каждый стереоцентр	1 очко за структуру и 1 очко за стереоцентр

Металлокомплексный катализ

Л.В.Ромашов

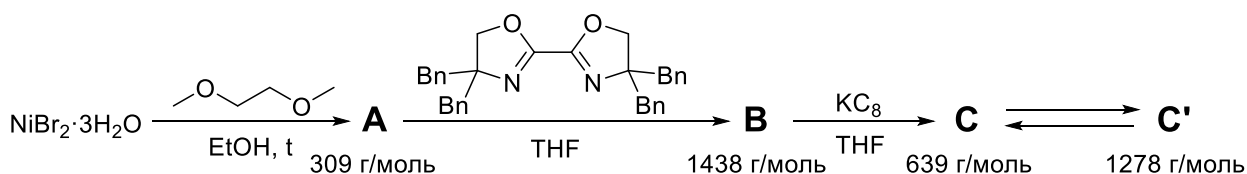
Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	3	10	6	7,5	1,5	8	3	1	40

Комплексы переходных металлов играют важнейшую роль во множестве каталитических процессов. Для понимания механизмов реакций с участием комплексов важно уметь определять основные характеристики металлов в них: количество валентных электронов (ЕС), степень окисления (OS) и координационное число (CN).



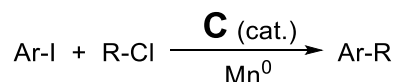
1. Для приведенной выше обобщенной формулы комплекса приведите выражения для расчета ЕС, OS и CN, если металл М находится в N-ой группе периодической системы (в длиннопериодном варианте).

Ниже приведена схема синтеза хелатного комплекса никеля **C**:

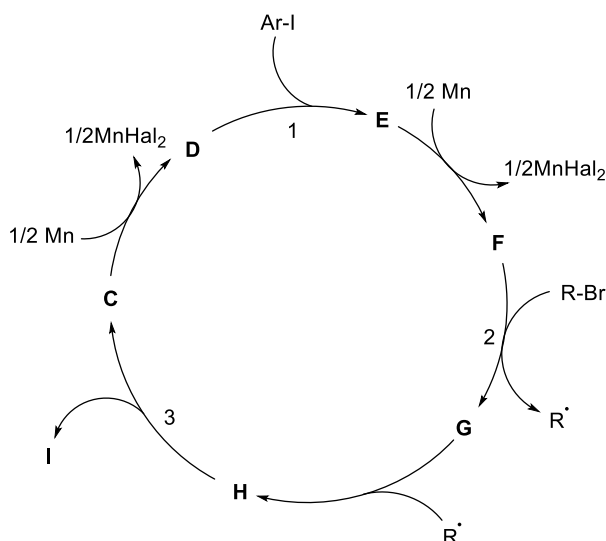


2. Изобразите структуры комплексов **A**, **B**, **C**, **C'**. Для каждого комплекса укажите ЕС, OS и CN.

Комплекс **C** может катализировать восстановительное кросс-сочетание арилиодидов с алкилхлоридами под действием металлического марганца:



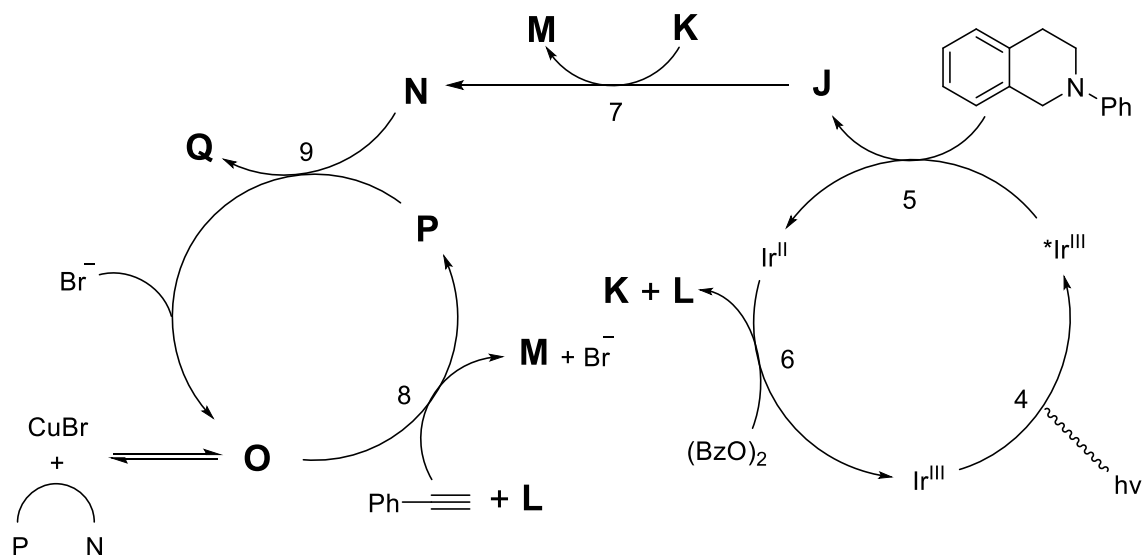
3. Приведите строение зашифрованных соединений **D–I** в каталитическом цикле. Хелатирующий лиганд для краткости можно обозначать как $\overset{\curvearrowright}{\text{N}} \text{---} \text{N}$



4. Для соединений **D**, **E**, **F**, **G** и **H** укажите ЕС, OS и CN.

5. Укажите названия элементарных стадий 1, 2, 3.

В последние годы стали популярны дуальные каталитические системы, в которых сочетаются два каталитических цикла – фото-редокс и «классический» металлокомплексный. Примером такого процесса может служить взаимодействие N-фенилтетрагидроизохинолина и фенилацетилена с бензоилпероксидом в присутствии иридиевого и медного катализаторов под действием света. Каталитический цикл данного процесса приведен на схеме ниже:

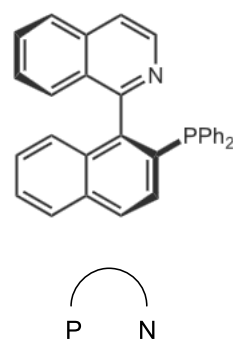
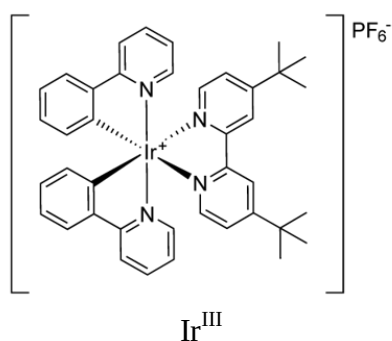


6. Приведите структуры соединений J–Q.

7. Приведите названия стадий 4 – 9.

8. Что произойдет с интермедиатом K, если он не успеет провзаимодействовать с интермедиатом J? Запишите уравнение реакции.

Условные обозначения:



Металлокомплексный катализ – лист ответов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	3	10	6	7,5	1,5	8	3	1	40

1. По 1 очку за каждую верную формулу

$$EC = N + 2m + n - c$$

$$OS = n + c$$

$$CN = m + n$$

2. По 1 очку за каждую верную структуру и по 0,5 очка за каждый верный параметр

A	B	C	C'
EC = 16 OS = +2 CN = 4	EC = 18 OS = +2 CN = 5	EC = 15 OS = +1 CN = 3	EC = 17 OS = +1 CN = 4

3. По 1 очку за каждую верную структуру

D	E	F
G	H	I
		Ar-R

4. По 0,5 очка за каждый верный параметр (верные параметры для неверных структур не оцениваются).

D	E	F	G	H
EC = 14 OS = 0 CN = 2	EC = 16 OS = +2 CN = 4	EC = 15 OS = +1 CN = 3	EC = 16 OS = +2 CN = 4	EC = 17 OS = +3 CN = 5

5. По 0,5 очка за каждое верное название

1	Окислительное присоединение (OA)
2	Перенос атома галогена (ХАТ)
3	Восстановительное элиминирование (RE)

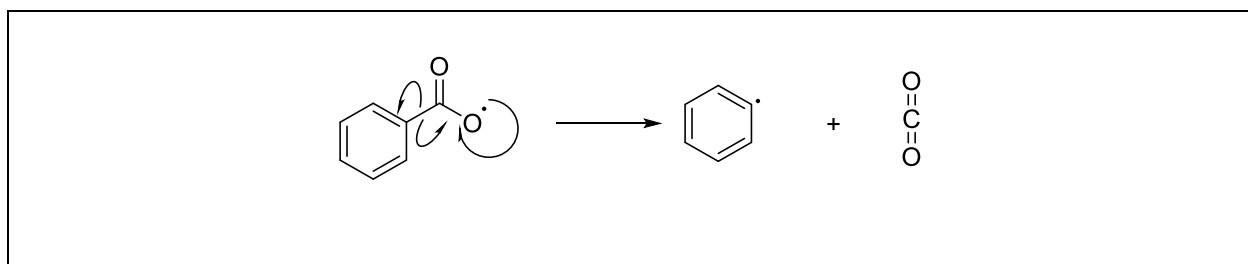
6. По 1 очку за каждую верную структуру

J	K	L	M
N	O	P	Q

7. По 0,5 очка за каждое верное название

4	Фотовозбуждение (поглощение кванта света)
5	Восстановительное гашение (SET)
6	Одноэлектронный перенос (SET)
7	Перенос атома водорода (НАТ)
8	Обмен лиганда
9	Нуклеофильное присоединение / обмен лиганда (засчитываются оба варианта)

8. 1 очко за верное уравнение распада бензоат-радикала

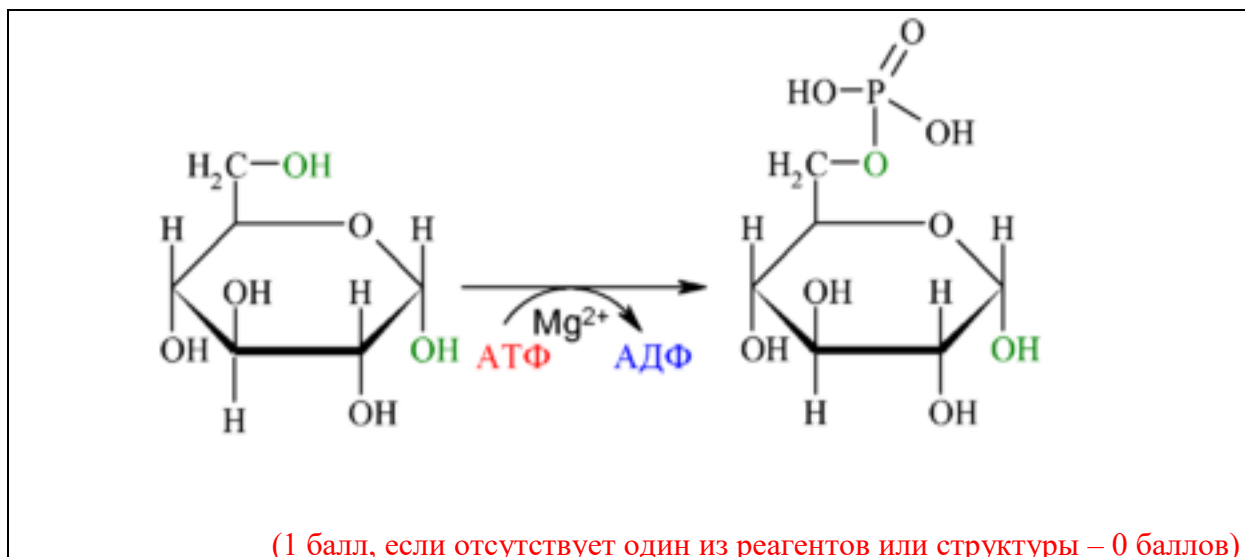


Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Макс. очки	1	1.5	3	2	2.5	1	1	3	15
Очки									

М.И.Козлов

АТФ (аденозинтрифосфат или аденозинтрифосфорная кислота) — это универсальный источник энергии для всех биохимических процессов, протекающих в клетках живых организмов. Например, одна из стадий гликолиза включает стадию фосфорилирования глюкозы с образованием глюкозо-6-фосфата.

1. Запишите соответствующее уравнение реакции с указанием структурных формул глюкозы и глюкозо-6-фосфата.



Известно, что при 298 К изменение энергии Гиббса при гидролизе АТФ составляет $\Delta G^0 = -30.5$ кДж/моль, а при гидролизе глюкозо-6-фосфата $\Delta G^0 = -16.7$ кДж/моль.

2. Рассчитайте константу равновесия реакции из 1 пункта при 298 К.

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^0}{RT}} = e^{-\frac{\Delta G_1^0 - \Delta G_2^0}{RT}} = 262$$

(1.5 балла)

В масс-спектре чистого АТФ наблюдаются следующие мультиплеты:

506 (100%), 507 (13.8269%), 508 (3.9738%);

426 (100%), 427 (13.8269 %), 428 (3.2605%);

252.5 (100%), 253 (13.8269 %), 253.5 (3.9738%);

212.5 (100%), 213 (13.8269 %), 213.5 (3.2605%).

3. Приведите формулы частиц (например, $[\text{АТФ} + \text{H}]^+$ или $[2\text{АТФ} - \text{H}]^{2+}$), массы которых записаны выше и рассчитайте молярную массу нейтральной формы АТФ.

$M(\text{АТФ}) = 507 \text{ г/моль}$
 $506 - [\text{АТФ} - \text{H}]^-;$
 $426 - [\text{АДФ} - \text{H}]^-;$
 $252.5 - [\text{АТФ} - 2\text{H}]^{2-};$
 $212.5 - [\text{АДФ} - 2\text{H}]^{2-};$

(По 0.5 балла за структуру и 1 балл за массу, всего 3 балла)

В физиологических условиях при $\text{pH} = 7.4$ АТФ существует преимущественно в виде $[\text{АТФ} - 4\text{H}]^{4-}$.

4. Какой сигнал должен соответствовать этой частице? Сравните интенсивность этого сигнала с сигналом при $m/z = 506$ (поставьте галочку в соответствующей ячейке). Ответ аргументируйте.

$m/z = 125.75$

$I \ll I(506)$

I сопоставим с $I(506)$

$I \gg I(506)$

Аргументация

В масс-спектрах измерение происходит в газовой фазе, поэтому отсутствует стабилизация ионов гидратной оболочкой. Таким образом, концентрация трёх- и четырёхзарядных ионов будет очень мала и в масс-спектре их будет практически не видно.

(0.5 балла за массу, 0.5 за верный выбор, 1 за аргументацию, всего 2 балла)

В одном из экспериментов АТФ насытили дейтерием ^2H , чтобы его содержание составило 0.8817%, при этом относительная интенсивность пика 507 повысилась до 27.1701%. В другом эксперименте использовали образец, обогащённый ^{15}N до 1.5368% (содержание водорода было нормальным), относительная интенсивность сигнала 213 составила 19.5124%.

5. Рассчитайте брутто-формулу АТФ. Ответ подтвердите расчётом.

Очевидно, в АТФ входит три фосфора. При обогащении дейтерием изменение интенсивности равно:

$$27.1701 - 13.8269 = 100 \cdot h \cdot \frac{0.8817}{100 - 0.8817}; h = 15.$$

Следовательно, в АТФ 16 водородов. Аналогично, обогащение ^{15}N влияет следующим образом:

$$19.5124 - 13.8269 = 100 \cdot n \cdot \left(\frac{1.5368}{100 - 1.5368} - \frac{0.4219}{99.5781} \right); n = 5$$

Для нахождения количества углерода можно воспользоваться относительной интенсивностью любого пика $M+1$ – он обусловлен ^{13}C и ^{15}N :

$$13.8269 = 100 \cdot \left(c \cdot \frac{1.1573}{98.8427} + 5 \cdot \frac{0.4219}{99.5781} \right); c = 10$$

И количество кислорода можно найти по молярной массе: $o = 13$.



(по 0.5 балла за индекс, всего 2.5 балла)

6. Рассчитайте относительные интенсивности для сигналов M+1 и M+2 в спектре АМФ.

Пик M+1 обусловлен ^{13}C и ^{15}N . В АМФ и АТФ количество углерода и азота одинаково, поэтому относительная интенсивность M+1 будет одинаковой (13.8269%).

Пик M+2 обусловлен различными комбинациями ^{13}C и ^{15}N , а также ^{18}O . В АМФ на 6 кислорода меньше, поэтому интенсивность M+2 будет меньше:

$$3.9738 - 100 \cdot 6 \cdot \frac{0.2372}{99.7628} = 2.5472\%$$

(по 0.5 балла за значение, всего 1 балл)

В масс-спектре АТФ, выделенного из клетки, наблюдаются следующие мультиплеты:

528 (100%), 529 (26.5051%), 530 (19.6895%);

506 (100%), 507 (13.8269%), 508 (3.9738%);

263.5 (100%), 264 (26.5051%), 264.5 (18.9762%);

252.5 (100%), 253 (13.8269%), 253.5 (3.9738%).

7. С каким ионом X связывается АТФ?

$528 = 507 - 3 + 24$; следовательно, 528 соответствует частице $[\text{АТФ} - 3\text{H} + \text{Mg}]^-$. Также подходит $[\text{АТФ} - 2\text{H} + \text{Na}]^-$, но натрий в отличие от магния плохо связывается фосфатами.

(1 балл за Mg, 0.5 балла за Na, 0 баллов за любой другой элемент)

8. Рассчитайте изотопный состав X.

При присоединении Mg значительно изменяются интенсивности и M+1, и M+2. Это значит, что магний содержит три изотопа ^{24}Mg , ^{25}Mg , ^{26}Mg . Пусть $\chi(^{25}\text{Mg})/\chi(^{24}\text{Mg}) = x$; $\chi(^{26}\text{Mg})/\chi(^{24}\text{Mg}) = y$. Изменение пика M+1 вызвано наличием ^{25}Mg :

$$26.5051 - 13.8269 = 100 \cdot x; x = 0.126782.$$

Изменение интенсивности M+2 обусловлено ^{26}Mg , а также комбинациями $^{13}\text{C}^{25}\text{Mg}$ и $^{15}\text{N}^{25}\text{Mg}$:

$$19.6895 - 3.9738 = 100 \cdot \left(10 \cdot x \cdot \frac{1.1573}{98.8427} + 5 \cdot x \cdot \frac{0.4219}{99.5781} + y \right); y = 0.139627.$$

Нормируя сумму изотопов магния на 100%, получаем: $\chi(^{24}\text{Mg}) = 78.9634\%$;

$\chi(^{25}\text{Mg}) = 10.0111\%$; $\chi(^{26}\text{Mg}) = 11.0254\%$.

(1 балл за правильное указание изотопов, 1 балл за составление системы уравнений, по 0.5 балла за правильное содержание ^{25}Mg и ^{26}Mg , всего 3 балла)

Содержание изотопов:

^1H 100%;

^{12}C 98.8427%; ^{13}C 1.1573%;

^{14}N 99.5781%; ^{15}N 0.4219%;

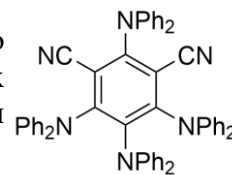
^{16}O 99.7628%, ^{18}O 0.2372%.

^{31}P 100%.

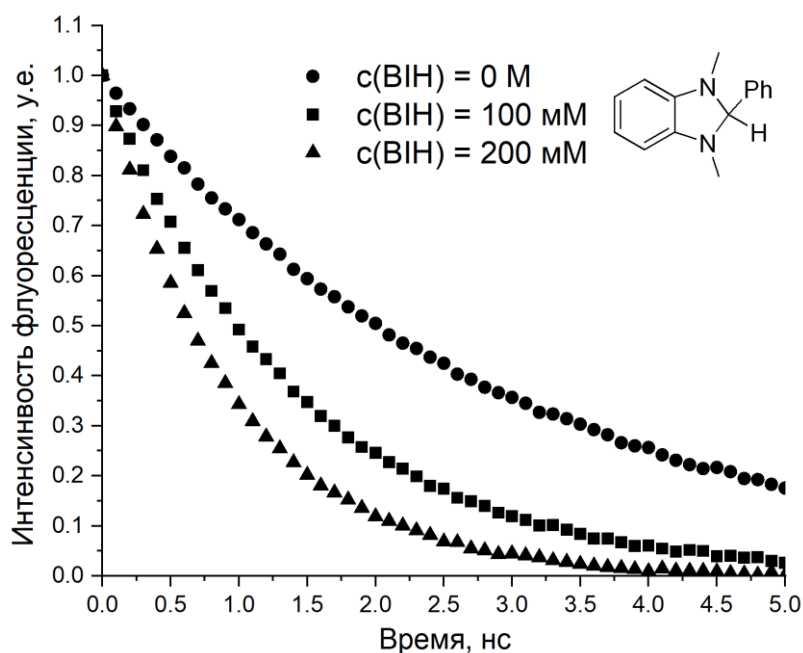
^M(4DPAIPN...BIH) (Матвеев М.В.)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего:
Очки	4	3	4.5	3	5	5	6	3	1.5	35

Органические фотосенсибилизаторы с большим временем жизни триплетного состояния привлекают внимание в качестве замены комплексов переходных металлов; одним из представителей подобных фотосенсибилизаторов является **4DPAIPN** (далее иногда будет использоваться сокращение **PS**; структура справа).



В работе 2025 года японские ученые протестировали при 298 К **4DPAIPN** в фотохимическом восстановлении CO₂, возбуждение проводили лазером с длиной волны 480 нм. Непосредственной химической активностью обладал анион-радикал **4DPAIPN^{•-}**, образующийся в результате взаимодействия возбужденного **PS*** с **BIH** – вспомогательным реагентом. На графике ниже приведены кинетики затухания флуоресценции (нормированные) **¹PS*** при разных концентрациях **BIH**.



1. Определите время жизни синглетного возбужденного состояния ${}^1\tau_0$ (в отсутствие **BIH**) и константу скорости тушения ${}^1PS^*BIH$.

Аппроксимация кривых уравнением реакции 1 порядка $I = 1 * e^{-t/\tau}$ дает следующие значения времен жизни: 2.9 нс, 1.42 нс и 0.94 нс.

2.9 нс – время жизни синглетного возбужденного состояния ${}^1\tau_0$.

По уравнению Штерна-Фольмера можно оценить константу скорости тушения:

$$\frac{{}^1\tau_0}{\tau} = 1 + {}^1\tau_0 * {}^1k_q[BIH]$$

$${}^1k_q = 3.6 * 10^9 M^{-1} s^{-1}$$

Определение времен жизни – по 1 баллу (не более 2 баллов); при погрешности > 10% возможен штраф до 1 балла за число. Уравнение Штерна-Фольмера в приведенном или ином виде – 1 балл, значение константы скорости тушения – 1 балл.

Константа скорости интеркомбинационного перехода $S \rightarrow T$ для $^1\text{PS}^*$ составляет $k_{ISC} = 2.9 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, триплетное состояние также тушится ВИН: так время жизни $^3\text{PS}^*$ в растворах с концентрацией ВИН 20 и 50 μM составило 19.3 и 8.9 микросекунд соответственно.

2. Определите время жизни триплетного состояния $^3\tau_0$ и константу скорости тушения $^3\text{PS}^* \text{ ВИН}$.

Запишем выражение для времени жизни с учетом тушения (альтернатива запоминания Штерна-Фольмера):

$$\frac{1}{^3\tau} = \frac{1}{^3\tau_0} + ^3k_q[\text{ВИН}]$$

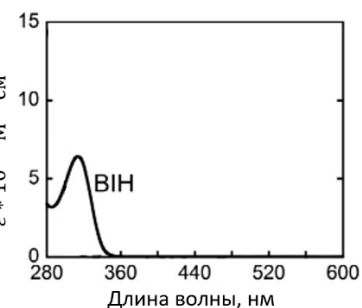
и составим систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} \frac{1}{19.3 \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{^3\tau_0} + ^3k_q \cdot 20 \cdot 10^{-6} \\ \frac{1}{8.9 \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{^3\tau_0} + ^3k_q \cdot 50 \cdot 10^{-6} \end{cases} \rightarrow$$

$$^3\tau_0 = 87 \mu\text{c}, \quad ^3k_q = 2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$$

Составление системы – 1 балл, значения $^3\tau_0$ и 3k_q – по 1 баллу.

В основном состоянии **4DPAIPN** и **ВИН** обладают близкими электрохимическими потенциалами: -2.08 и -2.06 В (измерены относительно фероценильного электрода в ДМФ). Тушение возбужденного состояния происходит за счет электронного переноса при контакте молекул – как в синглетном, так и в триплетном состоянии. Образующаяся **ион-радикальная пара** некоторое время удерживается вместе за счет ионных взаимодействий – за это время может произойти **обратный перенос электрона**, приводящий к невозбужденным состояниям двух молекул. **Диссоциация пары**, напротив, приводит к образованию целевого анион-радикала **4DPAIPN** ($\text{PS}^{\cdot-}$).



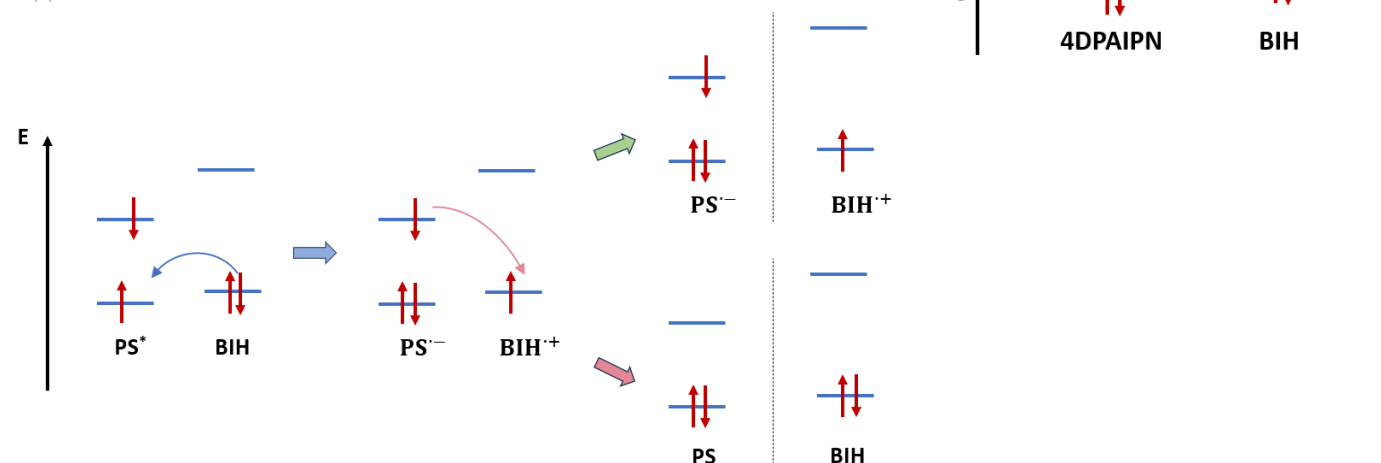
3. а) Изобразите относительные энергии (в кДж/моль) НСМО и ВЗМО **4DPAIPN** и **ВИН**, приняв за точку отсчета НСМО **4DPAIPN**. Спектр поглощения ВИН приведен на рисунке выше.

б) На примере $^1\text{PS}^*$ с помощью диаграммы и электронов изобразите механизмы образования и распада ион-радикальной пары (с учетом пункта а).

а) Энергия НСМО **4DPAIPN** на 0.02 эВ (2 кДж/моль) ниже чем у ВИН. ВЗМО определяем по спектру поглощения: 480 нм (250 кДж/моль) для **4DPAIPN** и 320 нм (375 кДж/моль) для ВИН. Схема:

3 значения энергий – по 0.5 балла.

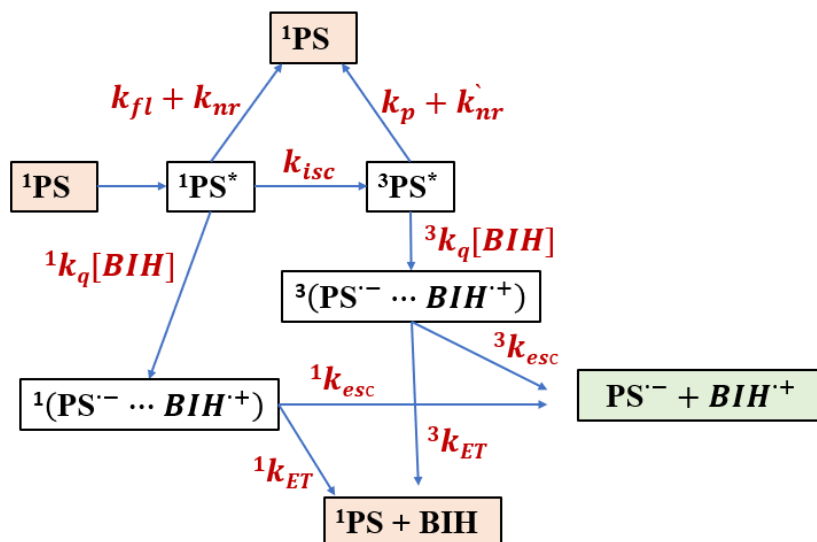
б) Механизм включает в себя образование ион-радикальной пары и два механизма ее гибели:



Общий вид схемы – 1 балл, использование верных орбиталей для переноса электрона – по 1 баллу (2 переноса); возможны штрафы при несоответствии спиновых состояний и проч.

4. Изобразите полную кинетическую схему описанных выше процессов.

Примечание: триплетную ион-радикальную пару молекул А и В можно обозначить как $^3(A^{\cdot-} \cdots B^{\cdot+})$.



3 балла; возможны штрафы при отсутствии важных частей процесса – по 0.5 балла в верхней части схемы и по 0.75 балла в нижней (для ион-радикальных пар)

5. Выразите квантовый выход $PS^{\cdot-}$ через константы скорости отдельных стадий. Предложите координаты, в которых зависимость будет линейной (могут являться сложными функциями от Φ и $[BIH]$, главное чтобы для любой точки мы могли напрямую их посчитать).

$PS^{\cdot-}$ образуется по двум путям через синглетную и триплетную радикальную пару:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi(1) + \Phi(3) = \Phi(^1\text{пара}) * \Phi(^1esc) + \Phi(^3PS) * \Phi(^3\text{пара}) * \Phi(^3esc) = \\ &= \frac{^1k_q[BIH]}{(^1\tau_0)^{-1} + ^1k_q[BIH]} * \Phi(^1esc) + \frac{k_{isc}}{(^1\tau_0)^{-1} + ^1k_q[BIH]} * \frac{^3k_q[BIH]}{(^3\tau_0)^{-1} + ^3k_q[BIH]} * \Phi(^3esc) \\ \Phi(^1esc) &= \frac{^1k_{esc}}{^1k_{esc} + ^1k_{ET}}; \Phi(^3esc) = \frac{^3k_{esc}}{^3k_{esc} + ^3k_{ET}} - \text{сокращения} \end{aligned}$$

Линеаризацию можно сделать, н-р, следующим образом:

1) Поделим на $\frac{^1k_q[BIH]}{(^1\tau_0)^{-1} + ^1k_q[BIH]}$

$$\frac{\Phi}{\frac{^1k_q[BIH]}{(^1\tau_0)^{-1} + ^1k_q[BIH]}} = \Phi(^1esc) + \frac{k_{isc} * ^3k_q / ^1k_q}{(^3\tau_0)^{-1} + ^3k_q[BIH]} * \Phi(^3esc)$$

2) Заменяем переменные (знаем все константы):

$$y = \Phi(^1esc) + x * \Phi(^3esc)$$

Указание двух вкладов – 1 балл, суммарное выражение – 2 балла, линеаризация – 2 балла.

В широком интервале $[BIH]$ был измерен квантовый выход $PS^{\cdot-}$, результаты приведены в таблице.

$[BIH]$, mM	1	10	50	100	250
$\Phi(PS^{\cdot-})$, %	43,9	40,9	31.4	25.0	16.9

6. Определите вероятности диссоциации (приводит к образованию $PS^{\cdot-}$) синглетной и триплетной радикальных пар.

Статистическая обработка всех точек по приведенной в прошлом пункте зависимости дает

уравнение прямой:

$$y = 0.063 + 0.53 * x$$

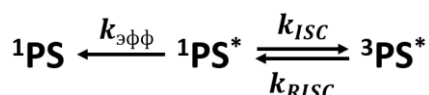
То есть $\Phi(^1esc) = 0.063$, $\Phi(^3esc) = 0.53$. Аналогичный результат можно получить и через аналитическое решение системы уравнений с двумя неизвестными для каких-то двух значений концентраций:

$$\Phi = \frac{3.6 * [BIH]}{(2.9)^{-1} + 3.6 * [BIH]} * \Phi(^1esc) + \frac{0.29}{(2.9)^{-1} + 3.6 * [BIH]} * \frac{2000[BIH]}{(87)^{-1} + 2000[BIH]} * \Phi(^3esc)$$

В идеале стоит брать низкое и высокие значения, поскольку при низких преобладает вклад триплетного пути, а при высоких – синглетного.

Определение вероятностей диссоциации – по 2.5 балла. При использовании неверной линейаризации/неверной модели могут ставится неполные баллы в зависимости от критичности ошибки.

Позже выяснилось, что единственным механизмом гибели триплетного возбужденного состояния $^3PS^*$ в отсутствии тушителя является обратный интеркомбинационный переход (**RISC**), который можно описать следующей кинетической схемой:



7. Применяя необходимые приближения и данные из первой части задачи, оцените k_{RISC} . Чему будет равен квантовый выход флуоресценции, если $k_{fl} = 2.2 * 10^7 \text{ c}^{-1}$?

Источник возбужденных молекул - $^3PS^*$, $^1PS^*$ - активный интермедиат (сравнивая времена жизни). Запишем кинетические уравнения по этим двум формам:

$$\frac{d[^3PS^*]}{dt} = -k_{RISC}[^3PS^*] + k_{ISC}[^1PS^*]$$
$$\frac{d[^1PS^*]}{dt} = k_{RISC}[^3PS^*] - (k_{ISC} + k_{\text{эфф}})[^1PS^*] = 0 \text{ \{квазистационар\}}$$

Выражаем из второго $[^1PS^*]$ и подставляем в 1:

$$[^1PS^*] = \frac{k_{RISC}[^3PS^*]}{(k_{ISC} + k_{\text{эфф}})} = \frac{k_{RISC}[^3PS^*]}{(^1\tau_0)^{-1}}$$

И выражаем эффективную константу распада для $[^3PS^*]$:

$$-k_{RISC}[^3PS^*] + k_{ISC} \frac{k_{RISC}[^3PS^*]}{(^1\tau_0)^{-1}} = -k_{RISC} \left(1 - \frac{k_{ISC}}{(^1\tau_0)^{-1}} \right) [^3PS^*]$$

С другой стороны у нас есть время жизни $[^3PS^*]$:

$$k_{RISC} \left(1 - \frac{k_{ISC}}{(^1\tau_0)^{-1}} \right) = (^3\tau_0)^{-1} \rightarrow k_{RISC} = 7.2 * 10^4 \text{ c}^{-1}$$

Гибель возбужденного состояния по итогу происходит только за счет флуоресценции или нерадикационного распада, тогда выход флуоресценции равен:

$$\Phi_{fl} = \frac{k_{fl}}{k_{fl} + k_{nr}} = \frac{k_{fl}}{(^1\tau_0)^{-1} - k_{ISC}} = 0.40$$

Вывод связи k_{RISC} с временем жизни триплетного состояния – 3 балла, значение k_{RISC} – 1 балл, квантовый выход флуоресценции – 2 балла.

Теоретически k_{RISC} можно оценить по следующей формуле:

$$k_{RISC} = \frac{1}{3} k_{ISC} e^{-\frac{\Delta E^{T-S}}{RT}}$$

8. Оцените энергию $^3PS^*$ относительно 1PS .

$$7.2 * 10^4 = \frac{1}{3} * 2.9 * 10^8 * e^{-\frac{\Delta E^{T-S}}{R * 298}} \rightarrow \Delta E^{T-S} = 17840 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}$$

Тогда учитывая энергию фотона с длиной волны 480 нм получаем:

$$E(^3PS^*) - E(^1PS) = 250 - 17.8 = 232.2 \text{ кДж/моль.}$$

Эта оценка не учитывает колебательной релаксации $^1PS^*$, но для нее у нас нет данных.

1.5 балла за расчет ΔE^{T-S} , 1.5 балл за ответ.

9. Как обратный интеркомбинационный переход влияет на выход $PS^{\cdot-}$ по сравнению с предложенной вами в пункте 4 кинетической схемой?

- ☒ Увеличивает (хоть и незначительно; 1.5 балла)
- ☐ Уменьшает
- ☐ Не влияет

Задание	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	3.3	3.4	Итого
Максимальный балл	3	2	2	2	2	5	2	3	21

Секвенатор из картофеля

И.М.Ле-Дейген

Крахмал – один из самых доступных и возобновляемых биополимеров на Земле. Ежегодно в мире производится более 300 миллионов тонн крахмала, который традиционно используется в пищевой промышленности, но всё большее значение приобретает его переработка в химические продукты - мономеры, олигосахариды и циклические производные.

Процесс ферментативной переработки крахмала подразумевает использование нескольких ферментов, в том числе альфа-амилазы, бета-амилазы и фермента CGТазы, который катализирует реакции трансгликозилирования. Продуктами этих реакций являются циклодекстрины (ЦД) – циклические олигосахариды, состоящие из 6 (α), 7 (β) или 8 (γ) остатков D-глюкозы.

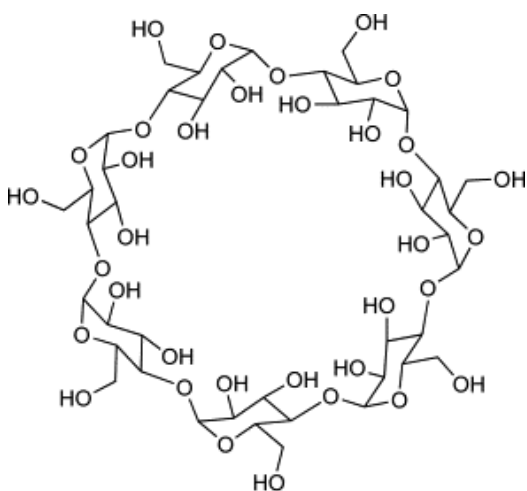
1. В лабораторию поступило 5 граммов крахмала чистотой 95% (оставшиеся 5 процентов – неуглеводные примеси). После ферментативной обработки CGТазой получена смесь ЦД с суммарным массовым выходом 42% от теоретически возможного (*Примечание. Теоретический выход – это количество ЦД, которое можно получить, если бы все глюкозные остатки крахмала превратились в ЦД без потерь*). Соотношение моль полученных ЦД $n(\alpha):n(\beta):n(\gamma)=5:3:1$

1.1. Рассчитайте массу каждого из трёх ЦД в полученной смеси. Ответ приведите с точностью до тысячных грамма

Ответ α -ЦД 1.014 гр, β -ЦД 0.710 гр, γ -ЦД 0.2705 гр

За каждую массу по 1 баллу, итого 3 балла

1.2. Нарисуйте фрагмент ЦД, состоящий из двух соседних D-глюкопиранозных остатков. Изобразите два соседних остатка в стабильной конформации, покажите гликозидную связь и укажите ориентацию ОН-групп (аксиальные/экваториальные)



За правильную структуру 2 балла, за небольшие огрехи 1 балл

2. В реальном процессе используют ферментный комплекс, содержащий:

- α -амилазу, которая катализирует реакцию гидролиза 70% доступных α -1,4-гликозидных связей случайным образом
- CGТазу, которая катализирует реакцию превращения в ЦД только линейные фрагменты длиной ≥ 6 глюкозных остатков, образующиеся после действия амилаз

Исходный крахмал (5 г, чистота 95%, остаток – неуглеводные примеси) содержит 25% амилозы и 75% амилопектина. В результате действия амилазы 80% образовавшихся продуктов гидролиза циклизуются CGТазой в ЦД, а остальные 20% представлены нециклическими сахарами.

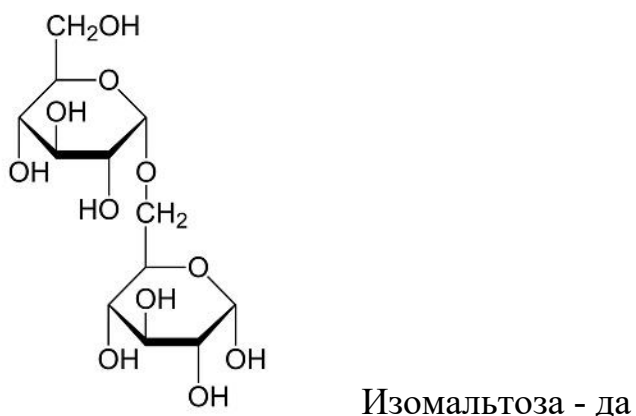
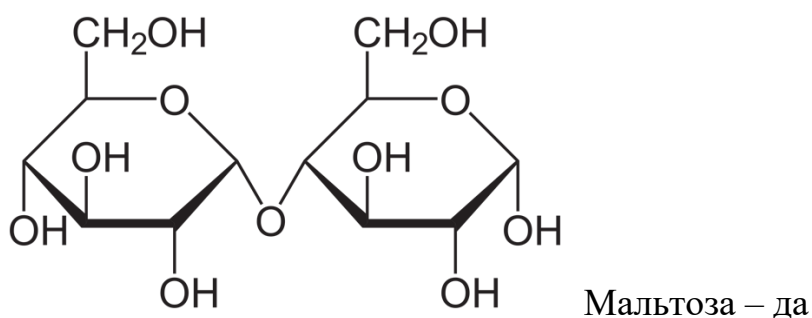
2.1. Рассчитайте массу линейных продуктов, образующихся при данной обработке. Ответ запишите с точностью до тысячных грамма.

Ответ 0.665 г

За правильную массу 2 балла, за небольшие огрехи 1 балл

2.2. Циклические продукты отделили, после чего на смесь подействовали бета-амилазой, которая катализирует реакцию отщепления мальтозы с невосстанавливающего конца только по α -1,4-гликозидной связи. После протекания реакции выделили два изомерных дисахарида. Запишите их формулы Хеуорса. Укажите, являются ли они восстанавливающими.

Ответ



За правильные формулы и ответ про восстанавливающие сахара – по 1 баллу, максимум 2 балла

3. ЦД имеют гидрофобную полость различного диаметра: α -ЦД – около 5 Å, β -ЦД – около 6,5 Å, γ -ЦД – около 8 Å. Они способны включать гидрофобные фрагменты молекул-гостей. Эта способность нашла свое применение в очень важном методе для химии живых систем, а именно в нанопоровом секвенировании ДНК. Этот метод является одним из самых перспективных подходов в области быстрого и доступного расшифровывания генетической информации.

В основе этого метода лежит использование белковой поры (например, α -гемолизина), через которую под действием электрического поля проходят молекулы ДНК или отдельные нуклеотиды. Для повышения чувствительности и селективности детекции внутрь поры помещают молекулярный адаптер - β -ЦД. Этот адаптер создаёт дополнительное сужение в канале, и когда молекулы нуклеотидов (dNMP) временно связываются с β -CD, ионный ток через пору меняется характерным образом, что позволяет идентифицировать каждое азотистое основание.

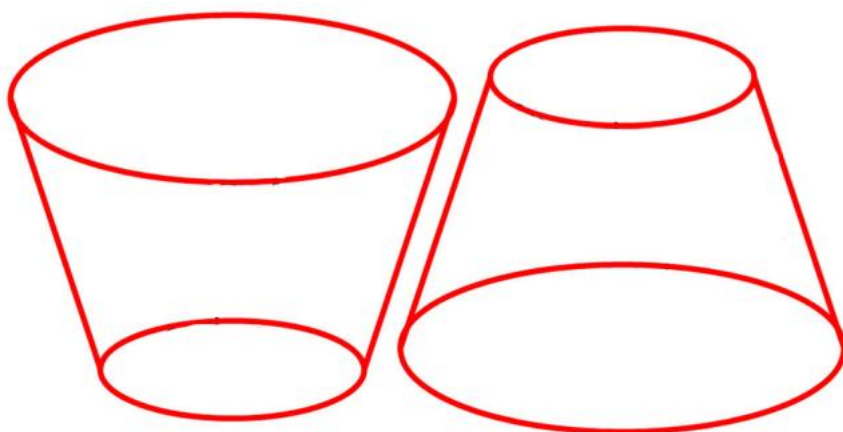
Однако для успешного различения четырёх типов нуклеотидов критически важно, чтобы адаптер обладал различным сродством к каждому из них. Эксперименты показали, что β -ЦД связывает dAMP с наибольшей аффинностью по сравнению с dGMP, dCMP и dTMP.

Для выяснения причин этой селективности были выполнены квантово-химические расчёты. В таблице приведены рассчитанные энергии связывания в водном растворе для наиболее выгодного расположения гостя (фосфатная группа обращена к широкому краю β -ЦД) и значения среднеквадратичных отклонений (RMSD, Å) атомов β -ЦД в комплексе относительно свободного β -ЦД. RMSD отражает изменение геометрии β -ЦД при связывании – чем меньше RMSD, тем меньше энергия деформации хозяина. Также указано количество межмолекулярных водородных связей между β -ЦД и dNMP.

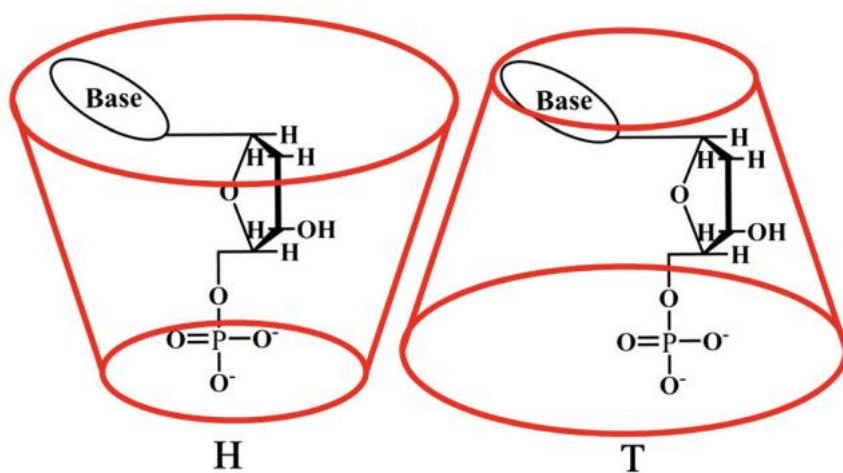
Нуклеотид	Энергия связывания, ккал/моль	RMSD, Å	Число Н-связей
-----------	-------------------------------	---------	----------------

dAMP	-71.70	1.17	8
dGMP	-64.51	1.29	7
dCMP	-50.57	1.29	7
dTMP	-59.50	1.18	7

3.1. Изобразите схематично два варианта расположения dNMP в β -ЦД, представляя последний в виде усеченного конуса.



Ответ



За правильное отображение – по 1 баллу, максимум 2 балла

3.2. Выберите правильный ответ (или правильные ответы) в каждом из следующих пяти заданий

3.2.1. Какие типы взаимодействий вносят заметный вклад в стабилизацию комплекса гость – хозяин dNTP - β -ЦД?

- А) Ионные взаимодействия
- Б) Дисперсионные Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия
- В) Гидрофобные взаимодействия
- Г) Ковалентные связи
- Д) Водородные связи

Верный ответ – БВД

3.2.2. Почему dGMP связывается с β -ЦД заметно слабее, чем dAMP несмотря на то, что оба азотистых основания в составе dNTP являются пуринами?

- А) Гуанин имеет меньшую площадь
- Б) Гуанин образует меньше ионных связей с β -ЦД
- В) Гуанин содержит амино- и кето-группы, создающие стерические препятствия
- Г) Гуанин имеет больший отрицательный заряд

Верный ответ – В

3.2.3. В таблице приведены RMSD для четырёх нуклеотидов. Известно, что $\text{RMSD} = 1.17 \text{ \AA}$ для dAMP и $1.29 \text{ \AA}$ для dCMP. Какое из утверждений правильно интерпретирует эту разницу?

- А) dAMP вызывает большую деформацию β -ЦД, поэтому его связывание менее выгодно, чем у dCMP
- Б) dCMP вызывает меньшую деформацию, поэтому его энергия связывания должна быть более отрицательной, чем у dAMP

В) Меньшее RMSD для dAMP означает меньшую деформацию хозяина, что снижает энергетические затраты и способствует более отрицательной энергии связывания

Г) RMSD не связан с энергией деформации, так как он характеризует только изменение положений атомов, но не энергию

Верный ответ – В

3.2.4. В таблице приведены энергии связывания для четырёх dNMP. Известно, что dAMP связывается значительно сильнее, чем dCMP и dTMP, несмотря на одинаковое число водородных связей с β -ЦД (у dCMP и dTMP – по 7, у dAMP – 8, разница всего в одну связь). Какое из утверждений наилучшим образом объясняет основную причину такого различия в аффинности?

А) Аденин, в отличие от пиримидинов, содержит NH_2 -группу, которая образует дополнительные водородные связи с внутренней поверхностью полости β -ЦД.

Б) Аденин является пуриновым основанием и имеет значительно большую площадь плоской ароматической системы, что обеспечивает более сильные дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия с гидрофобной полостью β -ЦД.

В) Аденин имеет меньший дипольный момент, чем пиримидины, поэтому он лучше проникает в гидрофобную полость.

Г) Аденин лучше растворяется в водной фазе, поэтому его комплекс с β -ЦД более стабилен.

Верный ответ – Б

3.2.5. Назовем расположение гостя, при котором фосфатная группа обращена к широкому краю β -ЦД, «Tail». Оно является энергетически более выгодным, чем противоположное расположение «Head». Чем это объясняется?

- А) В расположении «Tail» фосфатная группа образует больше водородных связей с гидроксильными группами широкого края, что усиливает взаимодействие.
- Б) В расположении «Tail» ароматическое основание глубже проникает в полость, увеличивая гидрофобный контакт.
- В) В расположении «Tail» деформация β -ЦД меньше, чем в «Head».
- Г) В расположении «Tail» сольватация фосфатной группы более выгодна.

Верный ответ – А

Каждый верный ответ – 1 балл. Итого 5 баллов

3.3. Для подтверждения стехиометрии комплекса проводили следующий эксперимент. Готовили серию растворов, в которых суммарная концентрация β -ЦД и dAMP постоянна $C_0 = 2,00 \cdot 10^{-4}$ М, а мольная доля x β -ЦД варьируется. Измеряли разность поглощения при длине волны 260 нм (где поглощает dAMP, но не β -ЦД) по сравнению с раствором свободного dAMP при той же концентрации. Получили следующие данные (ΔA , отн. ед.):

x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ΔA	0.12	0.23	0.31	0.36	0.38	0.37	0.33	0.26	0.18

Постройте схематично график ΔA от x и определите стехиометрию комплекса

Ответ. Стехиометрия 1 к 1

За ответ 1 к 1 2 балла, за 2 к 1 - 1 балл

3.4. Для комплекса β -ЦД и dAMP в растворе провели спектрофотометрическое титрование: к раствору dAMP в концентрации $1,0 \cdot 10^{-5}$ М добавляли β -ЦД и измеряли увеличение поглощения (ΔA) при 260 нм до насыщения. Получили, что при $[\beta\text{-ЦД}] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ М достигается 95% от максимального ΔA . Рассчитайте константу связывания К (в М^{-1}) для реакции $\beta\text{-ЦД} + \text{dAMP} \rightleftharpoons \text{комплекс}$. (Считать, что ΔA пропорционально концентрации комплекса. Изменением объёма при добавлении β -ЦД пренебречь)

Ответ. $K = 4,9 \cdot 10^4 \text{ М}^{-1}$

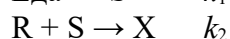
За полностью верное решение 3 балла

Задача 9. Фазовый портрет (X баллов)

А.С.Белов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	2	2	2	3	2	3	12
Результат							

Микроорганизмы R и S в схеме Франка перестали размножаться делением, и взамен стали возникать самопроизвольно из рацемической питательной среды, в соответствии со следующей кинетической схемой:

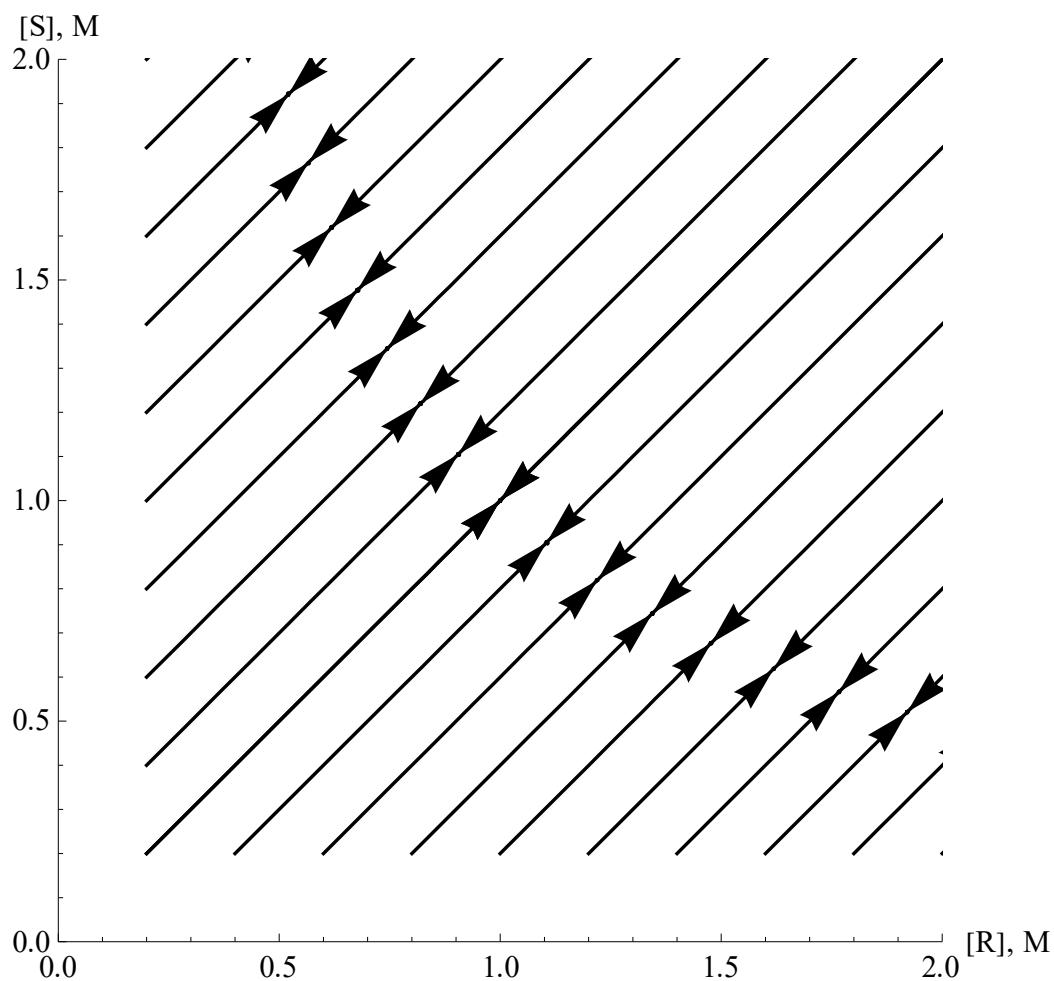


Кинетические уравнения, описывающие такую схему, имеют вид (концентрация еды подразумевается постоянной и включена в константу скорости k_1):

$$d[\text{R}]/dt = k_1 - k_2[\text{R}][\text{S}]$$

$$d[\text{S}]/dt = k_1 - k_2[\text{R}][\text{S}]$$

Константы k_1 и k_2 во всей задаче подразумеваются ненулевыми (даже в вопросах про «любые значения констант»). Фазовый портрет для такой системы изображен ниже.



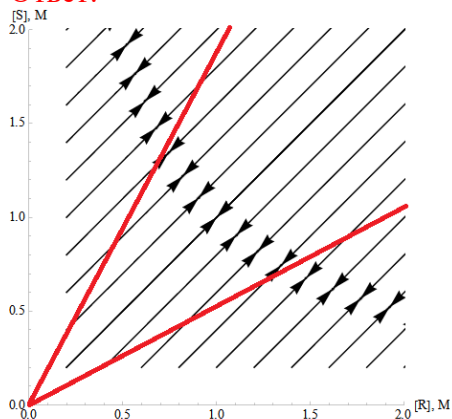
Энантиомерный избыток ee в задаче определяется обычным образом:

$$ee = ([\text{R}] - [\text{S}])/([\text{R}] + [\text{S}])$$

1. Возможно ли в такой системе увеличение энантиомерного избытка по модулю, то есть усиление хиральной асимметрии, при каких-либо начальных концентрациях и значениях констант скорости? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- ☐ невозможно ни при каких начальных концентрациях и значениях констант скорости
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях, но не при любых значениях констант скорости
- ☒ возможно при любых значениях констант скорости, но не при любых начальных концентрациях
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях и значениях констант скорости

Ответ:



Постоянному значению ee соответствует луч, выходящий из начала координат. Увеличению ee по модулю выше порогового значения соответствует выход фазовой траектории за пределы треугольника, ограниченного двумя лучами, как показано на рисунке. Для выхода необходимо, чтобы начальная точка лежала выше гиперболы, соответствующей стационарному состоянию. Значения констант влияют на положение гиперболы, но не на общий вид фазового портрета.

2. Возможно ли в такой системе полное исчезновение одного вида организмов, R или S, то есть полная хиральная асимметрия при $t \rightarrow \infty$, при каких-либо начальных концентрациях и значениях констант скорости? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- ☒ невозможно ни при каких начальных концентрациях и значениях констант скорости
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях, но не при любых значениях констант скорости
- ☐ возможно при любых значениях констант скорости, но не при любых начальных концентрациях
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях и значениях констант скорости

Ответ:

Невозможно, т.к. все фазовые траектории заканчиваются на пересечении диагонали с гиперболой, соответствующей стационарным условиям

$$d[R]/dt = d[S]/dt = k_1 - k_2[R][S] = 0 \text{ или } [R][S] = k_1/k_2$$

3. Возможно ли в такой системе сохранение энантиомерного избытка постоянным по величине в течение длительного времени? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

☐ НЕВОЗМОЖНО

☒ ВОЗМОЖНО, но только при определенном значении ee

☐ ВОЗМОЖНО, но только при определенных значениях констант k_1 и k_2

☐ ВОЗМОЖНО всегда

Ответ:

ee в этой системе может сохраняться постоянным только в рацемической смеси

4. В системе с $k_1 = 1.0 \text{ ч}^{-1}$ и $k_2 = 0.6 \text{ М}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ начальные концентрации R-организмов и S-организмов равны соответственно 3.2 М и 5.6 М. Какой энантиомерный избыток установится в системе через очень продолжительное время?

В данной схеме организмы образуются и расходуются в равных количествах, поэтому в стационарных условиях

$$[R] = 3.2 - x$$

$$[S] = 5.6 - x$$

Условие стационарности

$$d[R]/dt = d[S]/dt = k_1 - k_2[R][S] = 0$$

$$1.0 - 0.6(3.2-x)(5.6-x) = 0$$

Откуда $x = 2.64 \text{ М}$ (корень $x = 6.16$ не подходит по исходным кол-вам)

В стационарных условиях

$$[R] = 3.2 - x = 0.56 \text{ М}$$

$$[S] = 5.6 - x = 2.96 \text{ М}$$

Откуда

$$ee = (0.56 - 2.96) / (0.56 + 2.96) = -0.68 = -68\%$$

В среду, где живут организмы, попал в заметном количестве один из энантиомеров хирального вещества. Несмотря на то, что само это вещество в метаболизме организмов не участвует, его наличие нарушило зеркальную симметрию среды, и R-организмы стали образовываться чуть быстрее S-организмов — всего на одну миллионную долю:

$$d[R]/dt = k_1(1+10^{-6}) - k_2[R][S]$$

$$d[S]/dt = k_1 - k_2[R][S]$$

5. Возможно ли в такой системе состояние, когда концентрации R- и S-организмов не меняются со временем? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

☐ возможно всегда

☐ возможно при определенном соотношении между k_1 и k_2

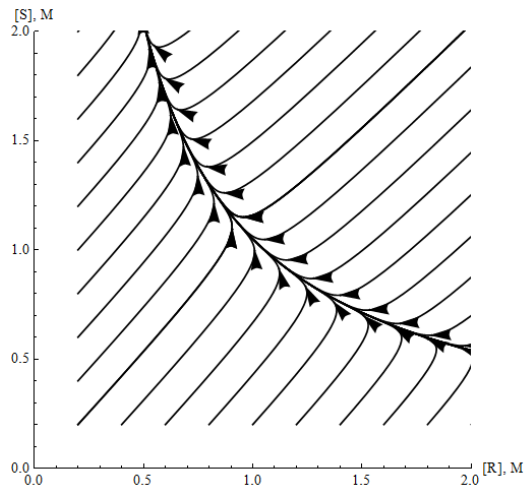
☐ возможно при определенных начальных концентрациях R и S

☒ невозможно никогда

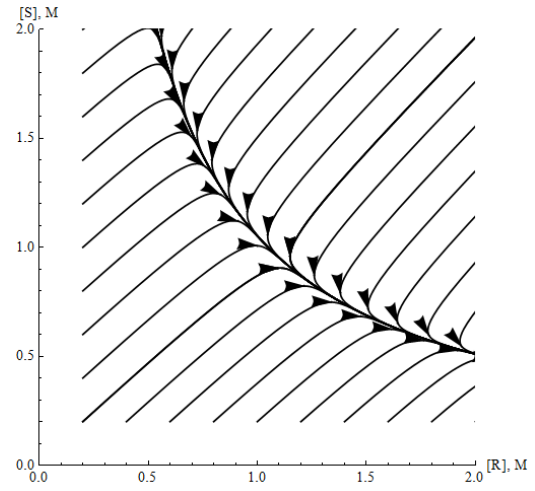
Ответ:

Условие стационарности приводит к несовместной системе уравнений

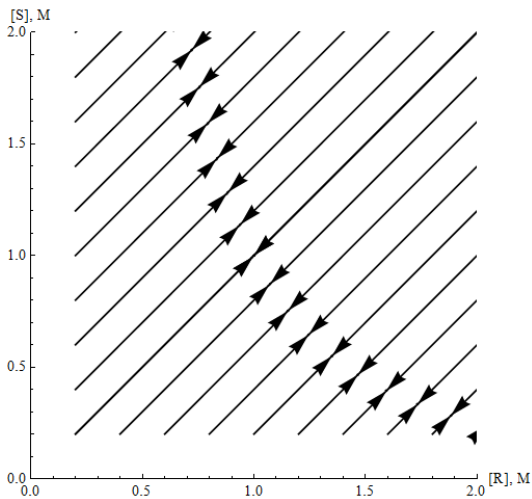
6. Какой фазовый портрет соответствует такой зеркально-несимметричной системе? Поставьте галочку у номера подходящего рисунка.



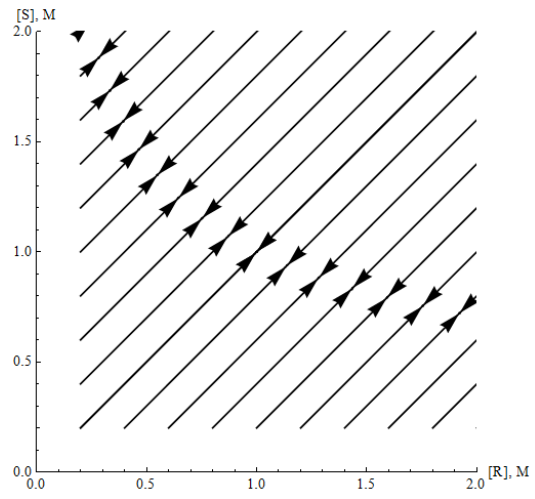
1



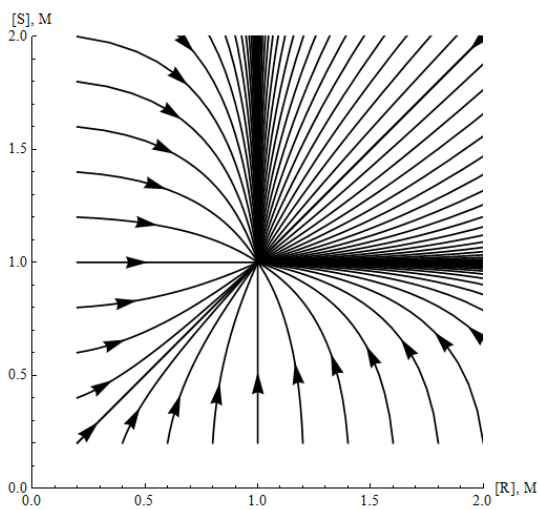
2



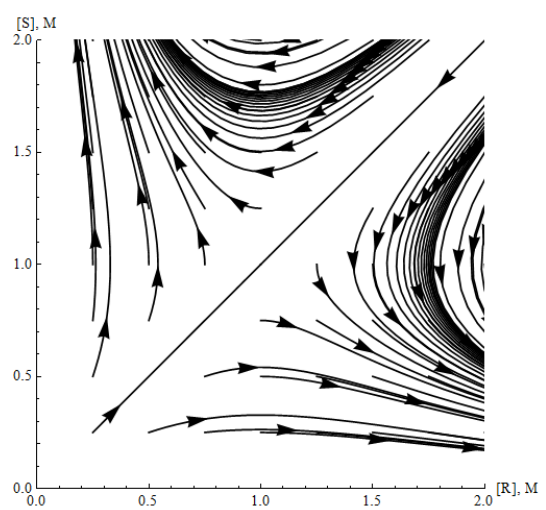
3



4



5



6

Ответ: 2