

Задания II теоретического тура

РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

*"Сижу в дыму лабораторий
Над разложением веществ;
Кристаллизуются растворы
Средь колб, горелок и реторт.
Готово: порошок растерт".
А. Белый "Первое свидание"*

К 50 г 10%-ного раствора кислоты **I** добавили 8,145 г соли **II**. Масса образовавшегося раствора составила 57,045 г. Масса сухого остатка **III**, выделенного из этого раствора, составила 8,745 г. Простое вещество желтого цвета растворили в смеси соляной и азотной кислоты. Полученный раствор упарили вдвое, обработали раствором формальдегида и карбоната калия. Выпавший темный осадок **IV** был отделен и тщательно высушен.

Смесь 1,355 г вещества **III** и 1,526 г вещества **IV** была медленно нагрета в высокочистом аргоне до 400 °С. В результате было получено 2,555 г светло-желтого вещества **V**, которое обладает примитивной кубической решеткой (тип CsCl) с параметром $a = 4,241 \text{ \AA}$, плотность $d = 7,18 \text{ г/см}^3$. Выше температуры плавления (590 °С) вещество обладает высокой электропроводностью.

При нагревании простых веществ до 700 °С в запаянной танталовой ампуле было получено соединение **VI**: темно-красные прозрачные кристаллы, структурный тип Ni_2In с параметрами $a = 5,676(1) \text{ \AA}$; $c = 9,471(3) \text{ \AA}$. Число формульных единиц на элементарную ячейку составляет $Z = 2$, рассчитанная рентгеновская плотность $5,783 \text{ г/см}^3$. Структурные элементы, составляющие соединение **VI**, изоэлектронны (имеют равное число электронов) структурным составляющим соединения **V**.

1. Определите состав соединений **I** - **V** (формулы).
2. Напишите уравнения реакций получения **III**, **IV**, **V**.
3. Определите число формульных единиц (Z), приходящихся на элементарную ячейку соединения **V**.
4. Определите координационные числа (число ближайших соседей) для фрагментов, составляющих соединение **V**.
5. Напишите электронные конфигурации частиц, входящих в состав **V** и **VI**.

6. Рассчитайте массы исходных веществ, необходимые для получения 5,00 г VI.

Задача 2.

Из эквимольных количеств **A** и **B** были получены желтоватые оксиды AO_n и BO_n , которые, теряя половину кислорода, превращаются в черные оксиды, что позволяет использовать BO_n при препарировании биологических объектов для микроскопических исследований. Кроме того, BO_n используют при мягком окислении алкенов, а AO_n – для получения низкоомных резисторов после пропускания его через раствор H_2O_2 с последующим прокаливанием выпавшего осадка, теряющего при этом 21,3% массы. ИК-спектры твердых EO_n и их водных растворов очень близки. При добавлении KOH к раствору AO_n образуется оранжевый раствор (1), из которого можно выделить зеленую соль $\text{K}_2\text{AO}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, содержащую парамагнитный анион. При действии KOH на раствор BO_n образуется красный раствор (2) соли диамагнитного аниона **X**. При добавлении спирта раствор становится розовым (3) и из него можно выделить фиолетовую соль $\text{K}_2\text{BO}_n \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, содержащую диамагнитный анион. Массы AO_n и BO_n относятся как 1:1,5398, а солей – как 1:1,4100.

1. Выведите формулу для расчета атомной массы **A** и расшифруйте оксиды ($A_{\text{H}} = 1,01$; $A_{\text{K}} = 39,10$; $A_{\text{O}} = 16,00$ г/моль).
2. Оцените pH растворов оксидов и объясните выбор значения pH.
3. Напишите уравнения реакций оксидов в растворах (1-3), а также реакций получения резисторов и окисления алкенов.
4. Покажите, что геометрические изомеры бутена-2 можно различить по продуктам их окисления $\text{BO}_n/\text{H}_2\text{S}$ с учетом промежуточного образования циклических эфиров.
5. Расшифруйте анионы и опишите их строение в рамках теории кристаллического поля. Учтите, что по данным ПМР твердые соли не содержат молекул H_2O .

Задача 3.

Ориентировочно можно определить возраст Солнечной системы, если предположить, что при возникновении наиболее тяжелых элементов изотопы урана – ^{235}U и ^{238}U – образовывались в одинаковых количествах, а затем их соотношение изменилось в результате того, что скорости распада этих изотопов различны. Период

полураспада ^{238}U составляет $4,5 \cdot 10^9$ лет, ^{235}U – $7 \cdot 10^8$ лет. В настоящее время в 100 г смеси изотопов урана содержится 99,3 г ^{238}U и 0,7 г ^{235}U .

К. Келлер, Радиохимия. М.: Атомиздат, 1978, стр. 179.

1. Сравните отношения количеств ^{238}U и ^{235}U в настоящее время в граммах и молях.
2. С учетом периодов полураспада изотопов урана укажите максимально возможный возраст Солнечной системы.
3. Пользуясь законом радиоактивного распада, рассчитайте значения N_0 для каждого изотопа урана в прошлом, начиная со значения $t = -4,5 \cdot 10^9$ лет. Знак "-" означает, что это момент времени $4,5 \cdot 10^9$ лет тому назад относительно настоящего времени. В качестве последнего значения используйте величину, указанную Вами в ответе на вопрос 2. Вместо N_0 можете рассчитывать значение n_0 и даже m_0 , т.к. мольное и массовое отношения изотопов урана очень близки. При этом в законе распада нужно заменить обозначения N на обозначение выбранной Вами для расчета величины.
4. Для каждого изотопа урана на одном рисунке постройте график зависимости логарифма величины с индексом "0" от времени. Точка пересечения кривых будет соответствовать возрасту Солнечной системы на оси времени. Приведите полученное Вами значение.
5. Приведите формулу руды, из которой супруги Кюри выделили радий (смоляная обманка) и укажите степени окисления всех атомов, входящих в состав руды.
6. Приведите электронную конфигурацию атомов урана в руде с учетом степени окисления. Укажите только внешние электроны.
7. Известно, что ядерный реактор работает на уране, обогащенном по ^{235}U . Приведите формулу и строение молекулы соединения, используемого в процессе обогащения урана.
8. Какое вещество используется в качестве поглотителя нейтронов для безаварийной работы реактора? Укажите символ элемента.
9. Приведите формулы не более двух веществ, применяющихся для замедления нейтронов.
10. Приведите уравнения реакций, по которым можно получить из смоляной обманки вещество для обогащения урана. (Число стадий желателно минимальное).
11. Приведите формулу и название наиболее устойчивого в водных растворах иона U(VI) .

РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

Золото(III) экстрагируют из солянокислого водного раствора в 1,2-дихлорэтан в виде ионного ассоциата тетрахлораурат-иона с катионным красителем бриллиантовым зеленым (BG^+). Методом измерения электропроводности была найдена константа диссоциации названного ассоциата на ионы в экстракте: $K_d = 2.0 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Методом радиоактивных индикаторов предварительно установили, что при исходной концентрации золота в водной фазе $C_{10} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л (раствор 1) оно экстрагируется равным объемом 1,2-дихлорэтана на 90%. Оптическая плотность такого экстракта при 650 нм (A_1) составила 0.11 (экстрагируется только соединение золота; сам краситель в отсутствие ионов металлов в органическую фазу не переходит).

1. Запишите химическое уравнение экстракционного равновесия. Рассчитайте степень извлечения золота (R_2 , %) из водного раствора, содержащего BG той же концентрации (краситель всегда берется в большом избытке по отношению к металлу), при исходной концентрации золота $C_{20} = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л (раствор 2).

2. Рассчитайте концентрацию золота C_{30} в анализируемом растворе 3, если после экстракции золота оптическая плотность экстракта (A_3) составила 0.19. Молярные коэффициенты поглощения красителя в виде иона и ионного ассоциата считайте одинаковыми.

3. При экстракции платины(IV) в виде гексахлорплатината с помощью бриллиантового зеленого получены следующие данные:

Исходная концентрация платины в водной фазе	Оптическая плотность экстракта
$C_{40} = 1.0 \cdot 10^{-6}$ М	$A_4 = 0.050$
$C_{50} = 2.2 \cdot 10^{-5}$ М	$A_5 = 0.15$

Запишите химическое уравнение экстракции платины. До какой концентрации платины C_{60} надо спуститься, чтобы ее извлечение (R_6) стало полным (>99%)? Значение K_d для комплекса платины неизвестно.

Задача 2.

Прибавление к водному раствору органического соединения **A** избытка раствора соли кальция при pH 8 приводит к выпадению осадка **B**. Концентрация **A** может быть определена титрованием раствором KBrO_3 в кислой среде в присутствии избытка KBr .

1. Приведите тривиальное название **A** и его название по систематической номенклатуре. Приведите уравнения реакций, описанных в условии задачи. Каким образом можно определить конечную точку названного редокс-титрования?
2. Определите состав осадка **B**, если известно, что на термогравиметрической кривой наблюдаются три скачка (таблица). Напишите уравнения реакций, соответствующих этим процессам.
3. Для соединения **C**, образующегося в результате взаимодействия соединения **A** с ионами магния, термогравиметрическая кривая в интервале 20-1000 °C имеет два скачка (таблица). Смесь соединений **B** и **C** прокалили при температуре 500 °C, после чего масса остатка составила 14,0 г. После дальнейшего прокаливания осадка с повышением температуры до 900 °C масса осадка составила 9,6 г. Определите массовую долю кальция в исходной смеси (в пересчете на CaO).
4. Выведите формулу, выражающую зависимость растворимости **B** от pH водного раствора. Произведение растворимости **B** равно $2,0 \cdot 10^{-9}$. Найдите константу протонирования аниона вещества **A**, если растворимость **B** при pH 4,0 равна 0,00105 г/100 мл. Рассчитайте растворимость **B** в чистой воде, не содержащей CO_2 и иных примесей (г/100 мл).

Таблица. Данные по термогравиметрии соединений **B** и **C**

Соединение	<i>t</i> скачка, °C		
	1	2	3
B	100 - 228	398 - 420	660 - 838
C	100 - 230	397 - 478	–

Задача 3.

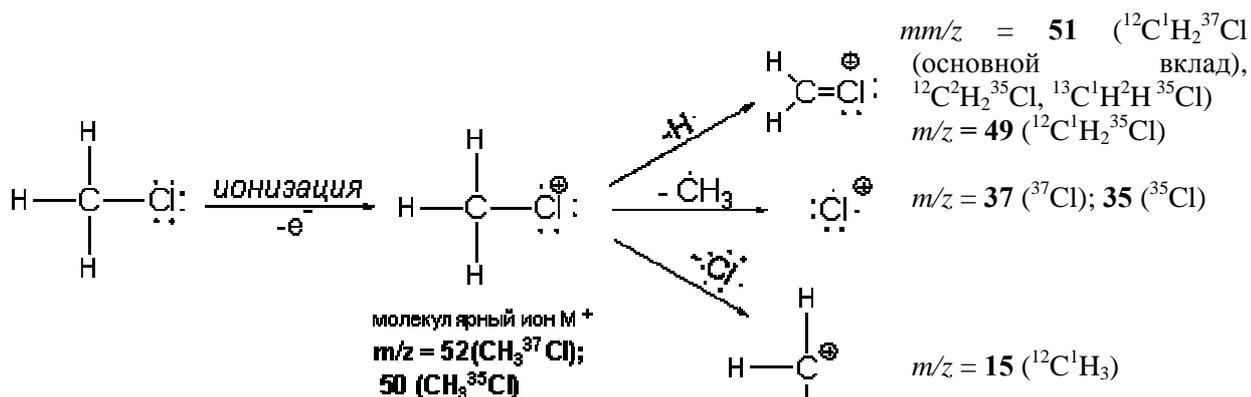
«Масс-спектрометрия имеет явное преимущество перед другими физико-химическими методами, поскольку оперирует с простейшими характеристиками веществ: массой молекулы и ее основных фрагментов... Это позволяет достаточно легко усвоить основы метода и научиться работать с масс-спектрами не только подготовленным студентам, но и школьникам старших классов, изучающих органическую химию. Учитывая, что расшифровка масс-спектра может быть сродни решению головоломки типа «puzzle», овладение этим методом, принесет несомненную пользу, как увеличение «багажа знаний», увлекательно своей простотой.»

Из кн. А.Т. Лебедева: «Масс-спектрометрия в органической химии»

В настоящее время масс-спектрометрия является для химика-исследователя важнейшим методом идентификации молекулярных структур. Говоря о достоинствах этого метода, следует прежде всего отметить его исключительную чувствительность (10^{-9} – 10^{-15} г вещества), экспрессность (несколько минут), информативность и надежность. Например, если работать в режиме хроматомасс-спектрометрии, то можно, имея всего 1 мг сложнейшей смеси органических соединений, получить информацию о ее качественном и количественном составе.

Специфика метода масс-спектрометрии заключается в том, что он позволяет фиксировать значения масс ионов (точнее отношения массы к заряду m/z), которые образуются при ионизации молекул исследуемого вещества (т.н. молекулярные ионы) и продуктов их последующих внутримолекулярных распадов (т.н. фрагментации). При этом относительная интенсивность сигналов в спектре пропорциональна числу соответствующих ионов, которое, в свою очередь, определяется скоростями их образования и распада, а также изотопным составом элементов.

Например, в масс-спектре метилхлорида можно видеть интенсивные сигналы с $m/z = 52, 51, 50, 49, 37, 35, 15$, которые легко интерпретировать следующей схемой ионизации и фрагментации:



Проявление присутствия изотопов хлора ^{35}Cl и ^{37}Cl , содержащихся в соотношении $\cong 3 : 1$, и незначительного содержания тяжелых изотопов углерода и водорода (см. таблицу 1) обуславливает следующее отношение интенсивностей сигналов в рассмотренном выше спектре:

$$\frac{I(52)}{I(50)} \cong \frac{I(51)}{I(49)} \cong \frac{I(37)}{I(35)} \cong \frac{1}{3}$$

Таблица 1.

Природная распространенность изотопов углерода, водорода и галогенов

Элемент	Изотоп (масс.число)	Содержание, (мольн.%)
Br	79	50.69
	81	49.31
C	12	98.90
	13	1.10
Cl	35	75.77
	37	24.23
F	19	100
H	1	99.99
	2	0.015
I	127	100

Пользуясь таблицей 1, можно легко предсказать число и соотношение интенсивностей сигналов для конкретного иона, обусловленных наличием различных изотопов (т.н. изотопные пики). Например, это соотношение для молекулярного иона дибромметана приблизительно составит

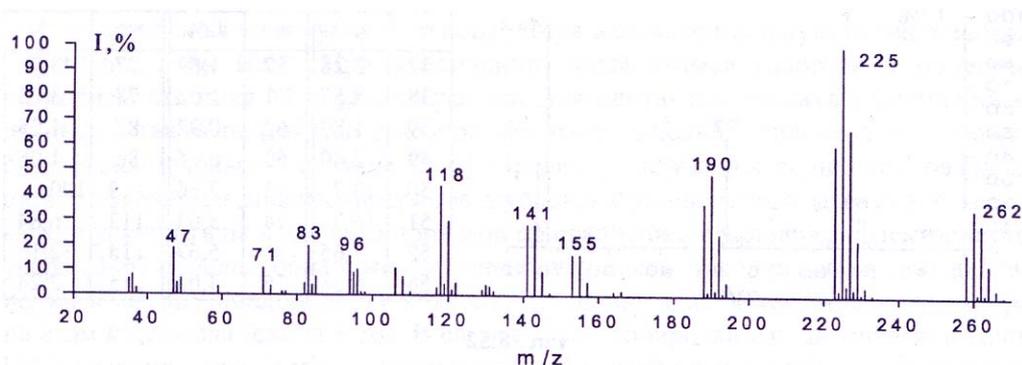
$$172(M) : 174(M+2) : 176(M+4) = 1 : 2 : 1.$$

1. Рассчитайте (с точностью до двух значащих цифр) соотношение интенсивностей сигналов ионов $[RCl_2]^+$ и $[RCl_3]^+$, если известно, что в состав **R** входят элементы, представленные единственным изотопом (или содержание других изотопов пренебрежимо мало). Интенсивность сигнала с наименьшей массой (M) принять равной 1,00.

2. Определите степень обогащения водорода дейтерием (в мольн.%) в образце аммиака, если интенсивности сигналов в его масс-спектре с m/z 19 и 20 оказались равными.

3. Идентифицируйте молекулярный состав перфторалкана (алкана, в котором все атомы водорода замещены на фтор), о котором известно только то, что в его масс-спектре интенсивность сигнала $M+1$ составляет 4,5 % от интенсивности основного сигнала молекулярного иона M .

Ниже приведен масс-спектр вещества **X**, про которое известно, что в его состав могут входить только элементы, упомянутые в таблице 1:



m/z	$I, \%$										
35	3,09	77	1,08	106	10,8	130	4,10	164	1,36	223	60,1
36	3,38	82	4,57	108	7,20	131	3,42	166	1,75	224	2,52
37	1,04	83	19,4	110	1,25	132	1,52	188	36,7	225	100
47	18,4	84	4,01	117	2,98	141	28,1	189	1,61	226	4,40
48	4,62	85	7,09	118	43,5	143	27,8	190	48,4	227	66,7
49	6,24	94	15,3	119	4,41	145	9,37	191	2,15	228	2,93
59	3,10	95	8,79	120	29,6	147	1,02	192	24,5	229	22,2
71	10,6	96	10,1	121	2,06	153	15,9	193	1,07	230	0,98
73	3,45	97	0,99	122	4,88	155	16,1	194	5,44	231	3,70
76	1,10	98	1,04	129	2,05	157	5,24	196	0,45	233	0,95
										258	17,4
										260	34,8
										261	1,53
										262	29,0
										263	1,28
										264	12,9
										266	3,22
										268	0,43

4. Идентифицируйте молекулярный состав вещества **X**.

5. Приведите состав ионов, обуславливающих наличие групп сигналов с максимальными пиками, равными (m/z): 225; 190; 155; 141; 118; 130.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Соединение **A** представляет собой вязкую высококипящую жидкость, которая смешивается с водой в любых отношениях. В спектре ЯМР- ^1H **A** содержится два сигнала с химическими сдвигами 3,68 м.д. и 4,35 м.д. и соотношением интегральных интенсивностей 2:1, а в спектре ЯМР- ^{13}C – только один сигнал. ИК-спектр **A** приведен на рис.1:

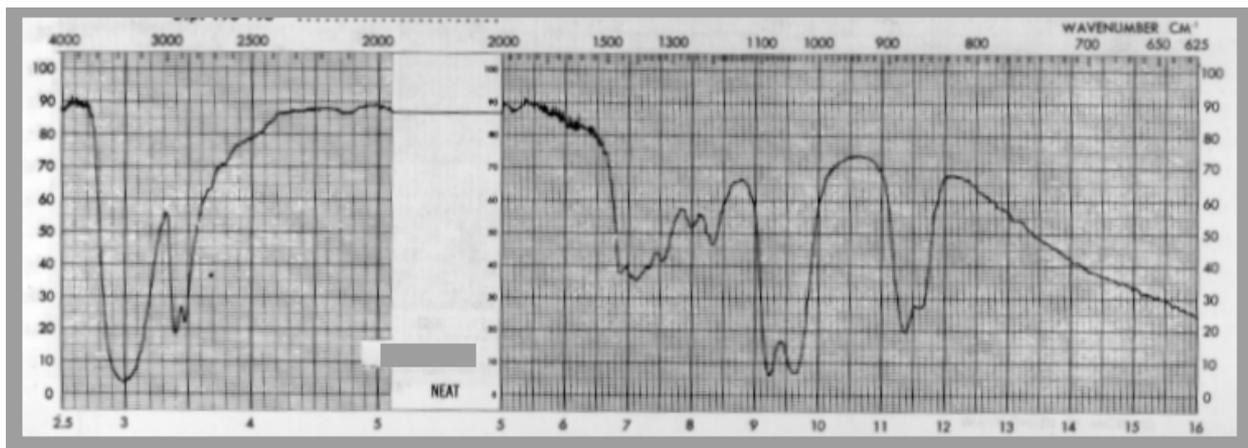


Рис.1 ИК-спектр **A** (тонкая пленка чистой жидкости).

Пары **A** при давлении 1 мм.рт.ст. были пропущены через кварцевую трубку при температуре 900 °С (флэш-пиролиз), и продукты собраны в кварцевый приемник, охлаждаемый жидким азотом. После окончания флэш-пиролиза температура приемника была повышена до -78°C , и в него было добавлено небольшое количество тщательно очищенного полностью дейтерированного диметилового эфира $(\text{CD}_3)_2\text{O}$ (т.кип. -24°C), который был использован как растворитель для измерения спектров ЯМР. При -78°C 0,5 мл полученного раствора было перемещено в предварительно охлажденную до той же температуры кварцевую ампулу для измерения спектра ЯМР- ^1H . В спектре присутствуют 4 сигнала равной интенсивности, принадлежащие соединению **B**. Сигналы протонов А, В и С имели вид квадруплетов с равными интенсивностями компонентов в каждом из них (спектр типа AMX). Сигнал D имел вид уширенного синглета. Значения химических сдвигов и расщеплений приведены ниже в таблице.

Протон	Химич.сдвиг (м.д.)	КССВ(Гц.)
А	3,91	$J_{\text{AB}} 1,8; J_{\text{AC}} 6,5.$

В	4,13	$J_{AB} 1,8; J_{BC} 14,0.$
С	6,27	$J_{AC} 6,5; J_{BC} 14,0.$
Д	5,46	(уширенный синглет)

Б быстро превращается в соединение **В** при комнатной температуре, которое представляет собой легкокипящую жидкость (т.кип.20,8°C) с резким запахом и содержит в спектре ЯМР-¹Н дублет при 2,12 м.д. и квадруплет при 9,70 м.д. ($J = 2,8$ Гц) с соотношением интегральных интенсивностей 3:1.

Соединение **Г** (бесцветная жидкость с т.кип.56°C) является гомологом **В**. В его спектре ЯМР-¹Н наблюдается только один синглет с химическим сдвигом 2,1 м.д. и два сигнала в спектре ЯМР-¹³С. При взаимодействии с этилацетатом в присутствии сильных оснований (гидрид, амид или алкоголят натрия) после обработки реакционной смеси разбавленной кислотой **Г** образует соединение **Д**, спектр ЯМР-¹Н которого в растворе ССl₄ приведен на рис.2.

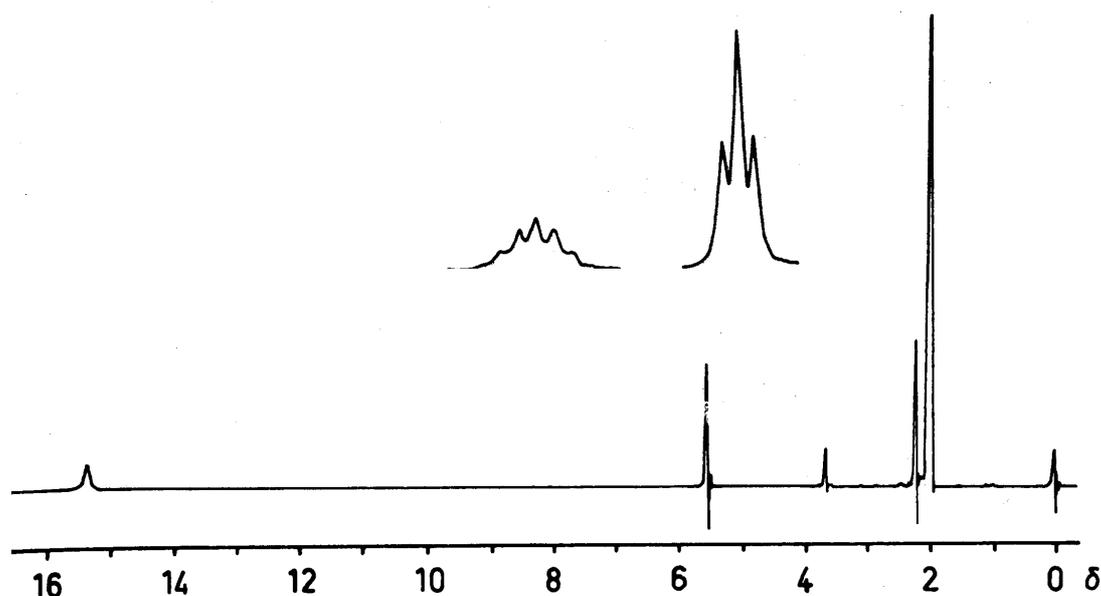


Рис.2. Спектр 5% раствора соединения **Д** в ССl₄. На верхней врезке представлены сигналы с химическими сдвигами 2,16 м.д. (триплет) и 3,46 м.д. (септет) при растяжке шкалы в 10 раз. Расстояние между компонентами мультиплетов составляет 0,96 Гц.

Соотношение интенсивностей сигналов при 1,98 м.д (синглет) и 2,16 м.д. (триплет) в этом спектре составляет 4.14 : 1. (Стандартная точность интегрирования в ЯМР-¹Н составляет около 2%). В спектре ЯМР-¹Н **Д**, записанном в растворе D₂O, исчезают все сигналы, кроме синглета при 1,98 м.д. и сигнала при

2,16 м.д., который при этом превращается в синглет, а отношение их интегральных интенсивностей становится равным 1,07 : 4.

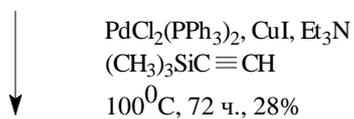
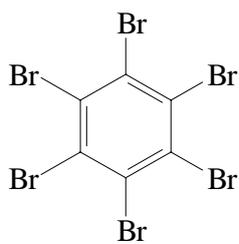
1. Определите структуры **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д**.
2. Предложите механизм превращения **Б** в **В**.
3. Приведите уравнение реакции получения **Д** из **Г** и механизм этой реакции.
4. Сделайте отнесение сигналов в спектрах ЯМР- ^1H **А**, **Б**, **В** и **Д** и отнесение полос поглощения в области $2500\text{ см}^{-1} - 4000\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра **А**.
5. Объясните, почему в спектре ЯМР- ^1H **Д**, записанном в растворе D_2O , исчезла часть сигналов, изменилась мультиплетность и отношение интенсивностей.

Задача 2.

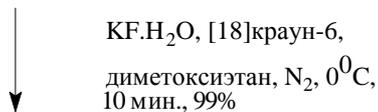
Проведение органических реакций в присутствии соединений переходных металлов (металлокомплексный катализ) в последнее десятилетие стало одним из основных синтетических методов не только в лаборатории, но и в промышленных масштабах.

Ниже приведена схема превращений, некоторые стадии которой осуществляются с использованием металлокомплексных катализаторов. Соединения **Д** и **Н** – изомеры, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$, оба содержат по два сигнала в спектре ^1H и по 4 сигнала в спектре ^{13}C .

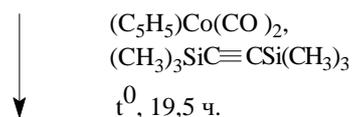
Расшифруйте предложенную схему, указав структуры каждого соединения **А-И**:



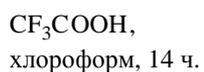
A ^1H : δ 0,26 (s), 4 сигнала в ^{13}C ЯМР



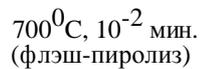
B ^1H : δ 3,17 (s), 3 сигнала в ^{13}C ЯМР



C ^1H : δ 0,42 (s); 7,43 (s)
 соотношение интегральных интенсивностей 9:1

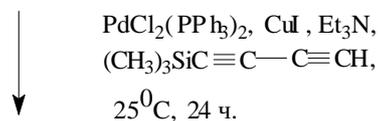
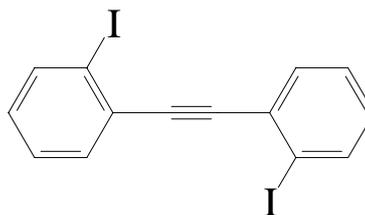


D

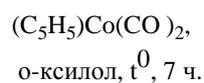


H

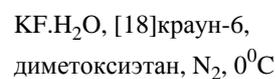
^{13}C - 4 сигнала,
 ПМР-спектр $\text{AA}'\text{XX}'$ ($_2$ мультиплета 1/1)
 с центрами 7.46 м.д. и 7.22 м.д.



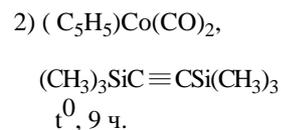
E



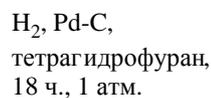
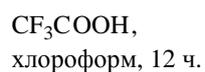
F'



F



G



I

^1H : δ 4,19 (s), 6,84 (m), 6,92 (m) (1:1:1)
 ^{13}C - 4 сигнала

ЗАДАЧА 3

Алмаз – редкий минерал, одна из аллотропных модификаций углерода. Углеводороды **A** ($C_{10}H_{16}$) и **B** ($C_{14}H_{20}$) имеют алмазоподобные углеводородные скелеты. Соединение **A** может быть получено нагреванием вещества **C** состава $C_{10}H_{16}$ с бромидом алюминия. Вещество **C** получается гидрированием легко доступного соединения **D** $C_{10}H_{12}$. Соединение **D** обладает интересными свойствами – при нагревании оно превращается в вещество **E** (т.кип $41\text{ }^{\circ}C$), которое при стоянии превращается обратно в **D**. Взаимодействие **E** с этиленом при нагревании дает углеводород **F** состава C_7H_{10} . Димеризация последнего при облучении приводит к соединению **G** состава $C_{14}H_{20}$, которое может быть изомеризовано под действием бромида алюминия в **B**. Расшифруйте указанные соединения и заполните листы ответов.

1. Какие другие аллотропные модификации углерода вы знаете?
2. Приведите структурные формулы и названия **A** и **B**.
3. Приведите структурные формулы и названия веществ **C**, **D**, **E**, **F** и **G**.
4. Каков механизм изомеризации **C** в **A** и **G** в **B** под действием бромида алюминия, каковы движущие силы данной изомеризации?
5. Каковы закономерности взаимодействия **E** с этиленом?
6. В чем принципиальное отличие реакции димеризации **E** в **D** по сравнению с реакцией образования **G** из **F**?

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ

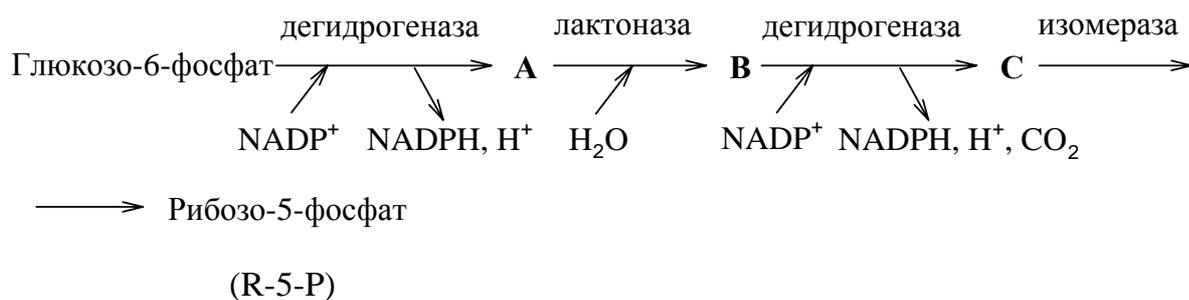
Задача 1

Наряду с общеизвестным процессом гликолиза, существует и другой путь окисления гексоз – так называемый пентофосфатазный путь. Данный метаболический путь обеспечивает:

- образование рибозо-5-фосфата, необходимого для синтеза нуклеотидов и нуклеиновых кислот;
- производство высокоэнергетического кофермента NADPH для целей анаболизма, например, синтеза липидов;
- вовлечение избытка пентоз, получаемых организмом из пищи, в метаболизм.

Пентофосфатазный путь состоит из двух больших этапов: обязательного окислительного и неокислительного, который является необязательным.

Схема окислительного этапа приведена ниже.



где NADP^+ и NADPH – соответственно, окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата.

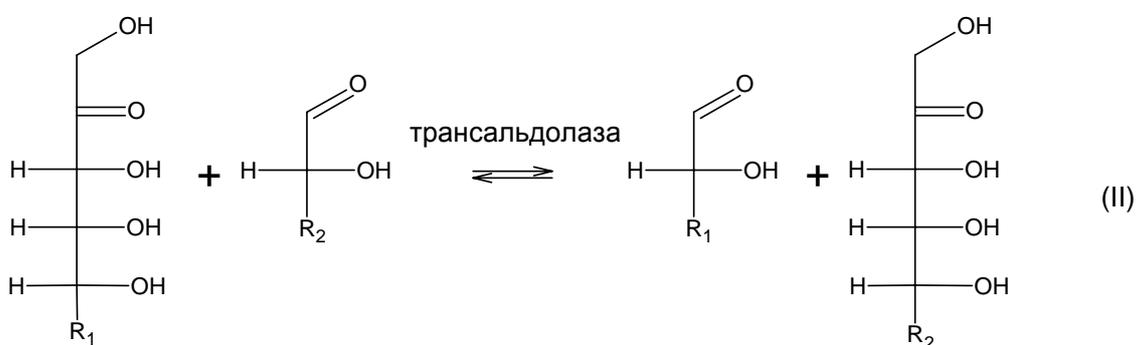
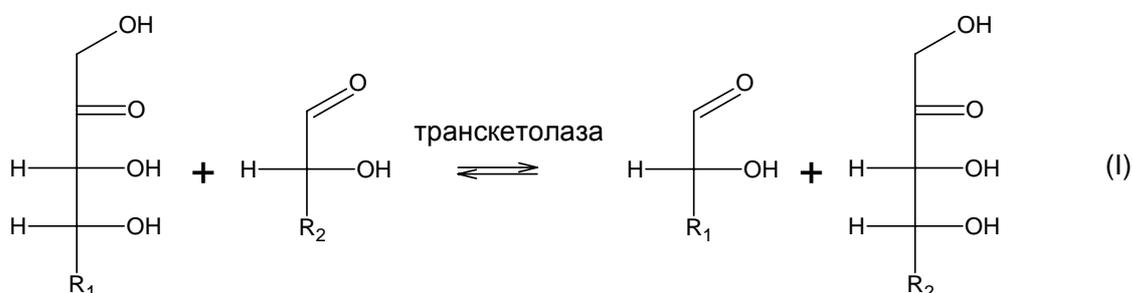
1. Приведите в проекции Фишера формулы глюкозо-6-фосфата, рибозо-5-фосфата и соединений А-С. (Учтите, что все рассматриваемые в данной задаче сахара и их производные относятся к *D*-ряду).

Результатом окислительного этапа являются образование одного эквивалента рибозо-5-фосфата и двух эквивалентов NADPH. В ситуации, когда потребности клетки в данных соединениях сбалансированы, реализуется только окислительный этап, а неокислительный этап отсутствует. Однако потребности разных клеток в рибозо-5-фосфате и NADPH могут сильно различаться. Данная проблема решается на неокислительном этапе пентофосфатазного пути.

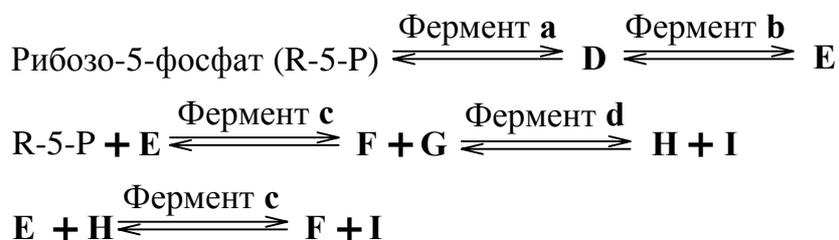
Рассмотрим случай жировой клетки, которая использует весь NADPH для синтеза жирных кислот, а получающийся одновременно в результате окислительного

этапа рибозо-5-фосфат ей не нужен. В неокислительной стадии задействовано четыре фермента:

- a) фосфопентоизомеразы, катализирующая взаимопревращения фосфопентокетоз и фосфопентоальдоз;
- b) фосфопентоэпимеразы, катализирующая эпимеризацию (изменение ориентации гидроксильной группы у одного атома углерода) фосфопентоз;
- c) транскетолазы, катализирующая перенос C₂-фрагмента от фосфокетоз на фосфоальдозы (схема I);
- d) трансальдолазы, катализирующая перенос C₃-фрагмента от фосфокетоз на фосфоальдозы (схема II).



Последовательность реакций неокислительного этапа приведена ниже:



Образование фосфокетоз, катализируемое ферментами **c** и **d**, протекает стереоспецифично. В таблице дана информация об ориентации OH-группы фосфокетозы, образующейся из карбонильной группы исходной фосфоальдозы.

Исходные вещества	Продукты	Номер атома С в продукте-кетозе	Ориентация ОН-группы в проекции Фишера при данном атоме С
R-5-P, E	F, G	3	Влево
F, G	H, I	4	Вправо
E, H	F, I	3	Влево

2. Приведите в проекции Фишера формулы соединений D-I.

Два из соединений **D-I** являются также промежуточными продуктами в процессе гликолиза и обратного ему по направленности процесса глюконеогенеза (синтеза новой глюкозы из молекул-предшественников).

3. Какие из соединений D-I являются промежуточными продуктами в глюконеогенезе?

4. Сколько молекул глюкозы может быть образовано из продуктов одного цикла реакций, катализируемых ферментами c и d?

Конечным результатом глюконеогенеза (а, следовательно, и неокислительного этапа пентофосфатного пути) является синтез глюкозы.

5. Запишите суммарное уравнение получения глюкозы из рибозо-5-фосфата.

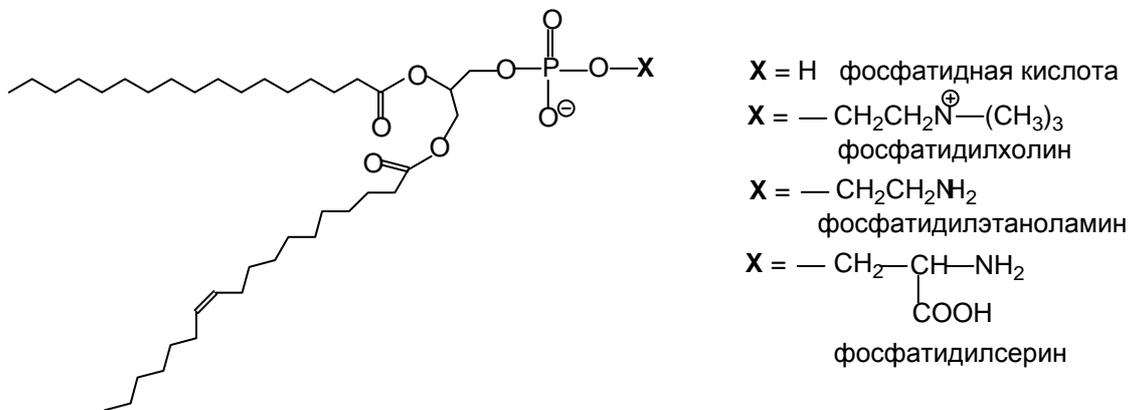
Рассмотрим другую ситуацию, когда делящаяся клетка нуждается в рибозо-5-фосфате для синтеза нуклеотидов, но при этом ей совершенно не требуется NADPH. В этом случае для производства рибозо-5-фосфата из глюкозы используется альтернативный (отличный от окислительного этапа) путь, который включает часть реакций гликолиза, а также реакции, катализируемые ферментами **a-d**.

6. Запишите суммарное уравнение для альтернативного пути.

Задача 2

Биологические мембраны играют ключевую роль как в структурной организации, так и в функционировании клеток – основы всех живых систем. Основными компонентами биомембран являются белки и липиды. Важнейшая функция мембранных липидов – формирование бислойного матрикса, с которым взаимодействуют белки.

Липиды – природные соединения, не растворимые в воде, но способные хорошо растворяться в гидрофобных органических растворителях (гексане, хлороформе и т.п.). Структурообразующие липиды биологических мембран имеют амфифильную природу. Некоторые представители этого класса соединений представлены на следующем рисунке



1. Как влияют на бислойные мембраны следующие низкомолекулярные вещества (растворенные в воде в концентрации 1 М): хлорид натрия, сахароза, хлорид кальция, мочеви́на, если мембраны построены из:

а) фосфатидилхолина;

б) смеси фосфатидилхолин/фосфатидилсерин (1:1)

2. Могут ли проникать через бислойную липидную мембрану в интервале рН среды 1-9 следующие растворимые в воде вещества: мочеви́на, гидрохлорид гуанидиния ($CH(NH_2)_3 \cdot HCl$), хлорид натрия, хлорид тетраэтиламмония, дигидрохлорид этилендиамина, глицин.

В случае плоских бислоев наличие контактов с полярным растворителем крайних гидрофобных участков энергетически невыгодно, поэтому система самопроизвольно замыкается в липосомы – сферические бислойные частицы с внутренней полостью, заполненной водным раствором. Особый интерес представляют моноламеллярные липосомы, образованные одинарным бислоем. Такие

липосомы часто используют для изучения процесса транспорта различных веществ через мембранный барьер.

Рассмотрим систему, состоящую из суспензии моноламеллярных липосом (1 мг/мл липида, диаметр 100 нм), заполненных 0,3 М раствором глицина ($\text{NH}_3^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), доведенного натриевой щелочью до pH 9,0. Внешний раствор содержит 10 мМ органический буфер трис-(гидрокси метиламинометан), дотитрованный соляной кислотой до pH 7,0. Значения pK_a аминогруппы и карбоксильной группы равны 9,78 и 2,35, соответственно.

3. Запишите кислотно-основные равновесия, соответствующие диссоциации карбоксильной и аммониевой групп глицина.

4. Составьте для указанной выше системы:

а) уравнения кислотно-основных равновесий, наблюдаемых во внутреннем растворе;

б) выражение для константы равновесия диссоциации глицина, наблюдаемой в системе;

в) уравнение материального баланса по концентрации протонов во внутреннем растворе.

5. Рассчитайте количество щелочи, пошедшей на доведение pH до 9,0.

Поскольку концентрации растворов внутри и снаружи липосом различаются, на мембрану будет действовать осмотическое давление.

6. а) Каким законом описывается зависимость осмотического давления от концентрации раствора;

б) Какова размерность концентрации в этом законе?

Для того, чтобы липосомальная мембрана не разрывалась под действием разности осмотического давления, во внешний раствор необходимо добавить низкомолекулярное соединение. Таким низкомолекулярным веществом может быть сахароза или любая соль.

7. Определите количество (в М):

а) сахарозы, б) хлорида натрия, в) хлорида магния,

которое необходимо добавить во внешний раствор для компенсации разности осмотического давления между внутренней и внешней областями липосом.

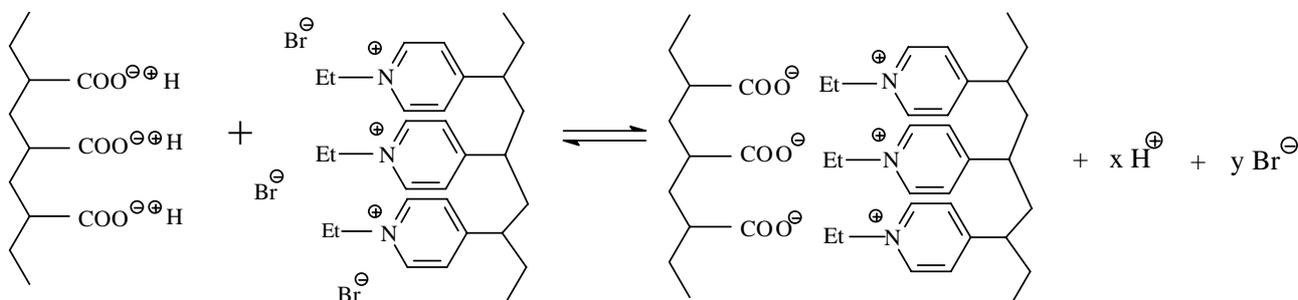
Рассмотрим суспензию липосом, построенных из липида димиристоилфосфатидилхолина. Концентрация липида в воде составляет 1 мг/мл. Средний размер липосом составил 100 нм.

8. Рассчитайте:

- количество молекул липида в каждой липосоме;
- количество липосом в 1 мл суспензии;
- долю воды, заключенной во внутренней полости липосом, если известно, что каждая молекула липида в бислое занимает площадь 75 \AA^2 , толщина бислоя составляет 40 \AA , а молекулярный вес липида – 678 г/моль.

Задача 3

Противоположно заряженные полиэлектролиты (ПЭ) в водных растворах вступают в интерполиэлектrolитные реакции (ИПР) с образованием так называемых интерполиэлектrolитных комплексов (ИПК). В этих ИПК противоположно заряженные ПЭ связаны межцепными солевыми связями. Примером такого взаимодействия является приведенная на схеме реакция между полиакриловой кислотой (ПАК) и поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭВПБ):



Стехиометричные по зарядам ИПК, в которых все ионогенные группы компонентов образовали солевые связи, нерастворимы в воде.

Спектрофотометрический метод определения концентрации вещества основан на измерении оптической плотности растворов при длине волны света (λ), соответствующей полосе поглощения вещества. Водный раствор ПЭВПБ поглощает при $\lambda=257 \text{ нм}$, в то время как водный раствор ПАК – нет. Для разбавленных растворов соблюдается закон Бугера-Ламберта-Берра. Для полимеров используют осново-мольные концентрации, то есть молярные концентрации звеньев. В этом случае молярный коэффициент экстинкции (ε) имеет размерность л/(осново-моль·см).

1. Как можно разрушить ИПК? Выберите правильные варианты ответов.

2. Смешали 5 мл водного раствора ПЭВПБ с концентрацией $6.0 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л и 10 мл водного раствора ПАК с концентрацией $9.0 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л.

а) Какое количество солевых связей образуется в результате ИПР при условии, что равновесие реакции нацело сдвинуто в сторону образования ИПК? Точность – 3 значащих цифры.

б) Какой объем исходного раствора ПЭВПБ нужно дополнительно добавить в реакционную смесь после выпадения осадка, чтобы после выпадения дополнительного количества осадка ИПК концентрация ПАК в растворе была в 4 раза меньше, чем была после первого выпадения осадка? Точность – 3 значащих цифры.

3. В таблице приведены экспериментальные данные спектрофотометрических измерений оптической плотности водных растворов ПЭВПБ при различной концентрации (толщина поглощающего слоя $l = 1$ см).

№	Концентрация ПЭВПБ, г/л	Оптическая плотность растворов при $\lambda=257$ нм
1	$2.14 \cdot 10^{-2}$	0.279
2	$4.28 \cdot 10^{-2}$	0.560
3	$5.35 \cdot 10^{-2}$	0.695
4	$6.42 \cdot 10^{-2}$	0.849

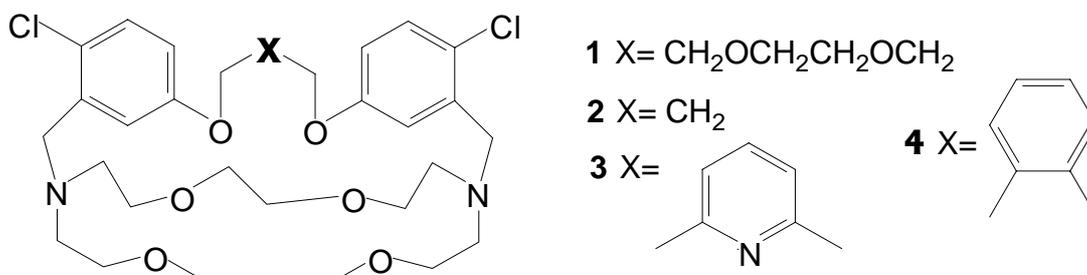
а) Определите средний молярный коэффициент экстинкции ПЭВПБ (л/(осново-моль·см)).

б) Смешали 5 мл водного раствора ПЭВПБ с концентрацией $4.0 \cdot 10^{-4}$ осново-моль/л и 3 мл водного раствора ПАК неизвестной концентрации. После выпадения осадка ИПК оптическая плотность раствора при $\lambda = 257$ нм оказалась равна 0,070 (толщина поглощающего слоя $l = 1$ см). Как изменился рН раствора при условии, что равновесие реакции полностью сдвинуто в сторону образования ИПК? (Изменением объема раствора в ходе реакции можно пренебречь. Точность – до сотых долей.)

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Криптанды – класс макроциклических лигандов, способных образовывать устойчивые комплексы с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Эта способность находит широкое применение в аналитической практике. Так, криптанды представленные на рисунке, используются для определения Na^+ в растворе:



Комплексы криптанд-металл принадлежат к так называемым «хелатам» – комплексам, в которых металл координирован несколькими донорными группами одного и того же лиганда. Такие комплексы, как правило, более устойчивы, чем аналогичные по строению комплексы монодентатных лигандов («хелатный эффект»).

1. На листе ответов отметьте “+” факторы, способствующие проявлению хелатного эффекта; “–” – мешающие; “0” – не влияющие.

В калориметр поместили 10 мл 0.5 М раствора криптанда и добавили 1 мл раствора Na^+ , содержащего эквивалентное количество иона металла.

В таблице приведена зависимость температуры рабочего тела калориметра от времени. Раствор катиона добавлялся в момент времени $\tau = 4$ мин. Постоянная калориметра (суммарная теплоемкость всех частей калориметра) – $w = 1560$ кал/°С, калориметр – закрытый сосуд.

τ , мин	1,00	2,00	3,00	4,00	4,10	4,20	4,30
t , °С	25,580	25,573	25,571	25,563	25,597	25,620	25,652
τ , мин	4,40	4,50	5,00	6,00	7,00	8,00	9,00
t , °С	25,690	25,717	25,710	25,697	25,703	25,687	25,678

2. Напишите уравнение реакции. Обозначьте криптанд через Срут.

3. Постройте график зависимости температуры калориметра от времени. Найдите Δt° (изменение температуры калориметра, вызванное только протеканием реакции). Покажите на графике ваши вычисления. Вычислите теплоту реакции Q_r из калориметрических данных, напишите формулу.

4. Для данного эксперимента в калориметр надо залить рабочее тело. Отметьте подходящий вариант рабочего тела на листе ответов.

5. С какой термодинамической функцией отождествляется тепловой эффект в данных условиях? Отметьте правильный вариант на листе ответов.

В прецизионных измерениях учитывается охлаждение калориметра из-за теплообмена с окружающей средой, которое описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dt}{d\tau} = -k \cdot (t - t_{\infty}),$$

где t – температура, τ – время, k – постоянная величина, t_{∞} – конечная температура рабочего тела.

6. Решите данное уравнение аналитически с начальным условием $t(0) = t_0$ и найдите зависимость $t(\tau)$.

7. Используя данные для точек 10 и 14, найдите t_{∞} (конечную температуру рабочего тела). Используйте значение $k = 0.11 \text{ мин}^{-1}$.

Пусть W – число всех способов, которыми на микроуровне может быть реализовано данное макросостояние (т.е. состояние с заданными V , T , N). Абсолютную энтропию данного состояния можно найти по формуле Больцмана:

$$S = k \cdot \ln W$$

где k – постоянная Больцмана ($k = R / N_A = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$).

8. Пусть двухатомная молекула **AB** кристаллизуется с образованием бесконечной одномерной цепочки. Найдите молярную абсолютную энтропию такого кристалла при 0 К.

9. Для какого из лигандов **1-4** образование комплекса с Na^+ приведет к наибольшему и наименьшему изменению энтропии (по абсолютной величине)? Каков знак изменения энтропии в каждом случае?

Задача 2

Одной из наиболее высокотоннажных реакций современного промышленного органического синтеза является реакция гидроформилирования, т.е. одновременного присоединения оксида углерода (II) и водорода к терминальным алкенам.

1. Напишите уравнение реакции гидроформилирования алкена $R-CH=CH_2$.

Участвующие в этой реакции неорганические вещества довольно инертны, поэтому поиск катализаторов представляет собой важную и интересную задачу. Эффективными катализаторами являются некоторые карбонилы переходных металлов. Один из них – тетраядерный карбонил **A** ($w(M) = 41,23\%$) – в присутствии CO обратимо превращается в биядерный карбонил **B** ($w(M) = 34,48\%$).

2. С помощью структурных формул изобразите образование связи в карбонилах металлов. Какой атом служит донором электронов?

3. Установите молекулярные формулы веществ **A** и **B**. Напишите уравнение вышеупомянутого равновесия.

4. Нарисуйте возможную структурную формулу вещества **B**, считая, что атом металла в **B** имеет завершённый 18-электронный внешний уровень.

При изучении кинетики превращения **A** в **B** было найдено, что скорость общей реакции зависит от концентрации **A** и давления CO следующим образом:

$$V = k_0[A] = (k_1p(\text{CO}) + k_2p^2(\text{CO})) \cdot [A].$$

В таблице приведены экспериментальные значения эффективной константы k_0 при двух температурах и разных давлениях CO:

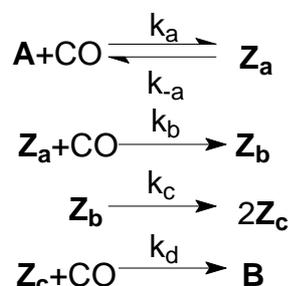
$t, ^\circ\text{C}$	74.0		96.0	
$p(\text{CO}), \text{бар}$	4,9	97,3	4,9	97,3
$k_0, \text{с}^{-1}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$

5. Предложите координаты, в которых зависимость k_0 от $p(\text{CO})$ является линейной. Используя данные таблицы и ваши координаты, найдите значения k_2 (с размерностью) для обеих температур.

6. Какой общий порядок реакции будет наблюдаться: а) при высоких, б) при низких парциальных давлениях CO?

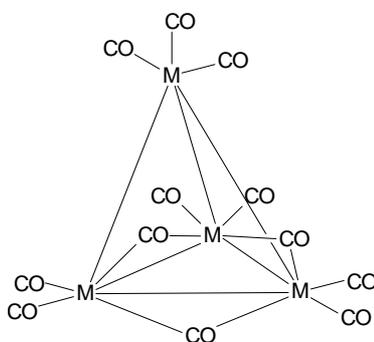
7. Используя уравнение Аррениуса $k = Ce^{-\frac{E}{RT}}$, вычислите энергию активации, соответствующую константе k_2 .

Для объяснения экспериментальных кинетических данных был предложен механизм реакции:



8. Используя этот механизм, выведите уравнение для скорости образования вещества **B** (через концентрации исходных веществ **A** и **CO**), предполагая, что концентрации интермедиатов **Z_b** и **Z_c** постоянны, а концентрация вещества **Z_a** определяется равновесной первой стадией. Как связана общая константа скорости с константами скорости элементарных стадий? При каких условиях указанный механизм соответствует экспериментальным данным?

Структура исходного вещества **A** приведена на рисунке:



9. Нарисуйте возможные варианты структур **Z_A** и **Z_B** (обе структуры удовлетворяют правилу 18 электронов).

Задача 3

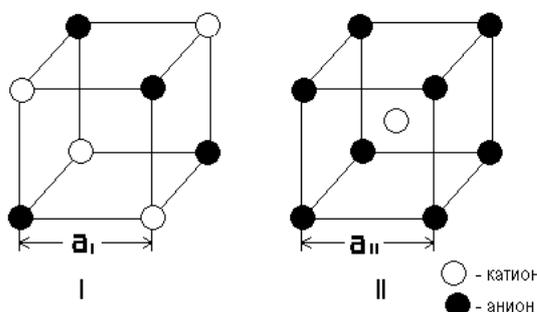
*Когда теория совпадает с экспериментом,
это уже не открытие, а закрытие.*

П. Л. Капица

В 1929 году великий американский ученый Лайнус Полинг опубликовал пять принципов, определяющих структуру ионных кристаллов:

- 1) Кратчайшее расстояние между ионами определяется суммой радиусов, а координационное число (КЧ) – их отношением.
- 2) Сумма зарядов катионов, сходящихся на каждом из анионов, равна заряду аниона.
- 3) Устойчивость структуры существенно снижается при наличии общих ребер и граней у координационных полиэдров (КП).
- 4) Высоковалентные и мелкие катионы стараются не иметь общих анионов.
- 5) Число разных по конструкции КП стремится к минимуму.

Многие бинарные соединения A^+B^- образуют кристаллическую решетку с кубической структурой **I** или **II**:



устойчивость соединений в форме **I** и **II** согласуется с теорией Полинга.

1. Рассчитайте плотность кристаллов CsF, для этого определите:

- а) Постоянные решеток $a(I)$ и $a(II)$ через ионные радиусы катиона и аниона.
- б) Число формульных единиц внутри ячеек структур **I** и **II**.
- в) Приведите формулу для расчета плотностей фторида цезия, существующего в структурах **I** и **II**, запишите результаты расчета в кг/м^3 .

Для расчетов используйте величины: $R(F^-) = 1,33 \text{ \AA}$, $R(Cs^+) = 1,67 \text{ \AA}$;
 $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$, $M(CsF) = 0,1519 \text{ кг/моль}$, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

2. Рассчитайте давление (Па) полиморфного превращения фторида цезия из **II** в **I** при 25°C , используя полученные Вами значения плотности и равенство свободных энергий Гиббса **I** и **II**:

