

19 – 29 Июля, 2018  
Братислава, СЛОВАКИЯ  
Прага, ЧЕХИЯ

---

[www.50icho.eu](http://www.50icho.eu)

## ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



### 50<sup>ая</sup> МХО 2018

Международная химическая олимпиада  
СЛОВАКИЯ и ЧЕХИЯ

ТУДА, ОТКУДА ВСЕ НАЧАЛОСЬ

*Перевод на русский язык:*

Е.Н.Анискевич  
Ю.С.Головко  
М.А.Фомич  
В.Н.Хвалюк

**Минск-2018**

## Содержание

Предисловие.....	4
Авторы заданий.....	5
Вопросы повышенной сложности.....	6
Справочные данные.....	7
Periodic Table of Elements.....	9
Спектр видимого света.....	10
Задача 1. Синтез циановодорода.....	11
Задача 2. Термохимия ракетных топлив.....	11
Задача 3. Протеаза ВИЧ.....	13
Задача 4. Энантиоселективное гидрирование.....	15
Задача 5. Сверхбыстрые реакции.....	16
Задача 6. Кинетические изотопные эффекты.....	17
Задача 7. Проектирование фотоэлектрохимической ячейки.....	18
Задача 8. Топливные элементы.....	21
Задача 9. Кислотно-основное равновесие в крови.....	22
Задача 10. Ионообменная емкость катионита.....	23
Задача 11. Слабые и сильные катиониты.....	24
Задача 12: Экстракция уранила.....	25
Задача 13. Определение активного хлора в коммерческих продуктах.....	26
Задача 14. Химические элементы в фейерверках.....	26
Задача 15. Окраска комплексов.....	27
Задача 16. Химия железа.....	29
Задача 17. Цианидные и фторидные комплексы марганца.....	33
Задача 18. Лиса и аист.....	35
Задача 19. Структура твердых тел.....	37
Задача 20. Циклобутаны.....	39
Задача 21. Фторированные радиоактивные метки.....	39
Задача 22. Где же литий?.....	41
Задача 23. Синтез эремофилона.....	42
Задача 24. Корица повсюду.....	44

Задача 25. Все дороги ведут к капролактаму .....	47
Задача 26. Полимеризация с раскрытием цикла .....	48
Задача 27. Зонипорид .....	50
Задача 28. Нуклеиновые кислоты .....	54

## Предисловие

Мы рады представить подготовительные задания к 50-й Международной олимпиаде по химии. Эти задания призваны облегчить подготовку к Олимпиаде как для школьников, так и для их наставников. Задачи, которые мы подготовили, охватывают широкий круг сложных тем в современной химии. Мы основывали и на вопросах, которые обычно включены в программу по химии для средних школ, а также шести тем повышенной сложности для теоретической части и двух тем повышенной сложности для практической части. Эти темы повышенной сложности перечислены в разделе «Вопросы повышенной сложности», и их примеры показаны в подготовительных заданиях. Основываясь на нашем опыте, каждая из этих усложненных тем может быть представлена хорошо подготовленным школьникам в течение двух-трех часов.

Решения заданий будут отправлены главному ментору каждой страны по электронной почте до 15 февраля 2018 года и будут опубликованы на сайте олимпиады 1 июня 2018 года. Мы приветствуем любые комментарии, исправления и вопросы о проблемах по электронной почте по адресу [info@50icho.eu](mailto:info@50icho.eu).

Мы желаем вам получить удовольствие при решении представленных заданий и с нетерпением ждем встречи с вами в июле в Братиславе и Праге.

### Благодарности

Мы хотели бы поблагодарить всех авторов за их напряженную и целенаправленную работу по составлению как подготовительных заданий, так и заданий для теоретического и экспериментального туров олимпиады. Мы также благодарны рецензентам за их ценные замечания и предложения.

Братислава, Прага, 30 января 2018

По поручению научного комитета,

Petra Měnová и Martin Putala

## Авторы заданий

Ctirad Červinka	University of Chemistry and Technology, Prague
Tomáš Fiala	Columbia University, New York, USA
Ivana Gergelitsová	University of Chemistry and Technology, Prague
Petr Holzhauser	University of Chemistry and Technology, Prague
Jakub Hraníček	Charles University, Prague
Martin Hrubý	Institute of Macromolecular Chemistry, CAS, Prague
Vít Jakeš	University of Chemistry and Technology, Prague
Jan Kotek	Charles University, Prague
Michal H. Kolář	Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, Göttingen, Germany
Matouš Krömer	Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, CAS, Prague
Tomáš Kubař	Karlsruhe Institute of Technology, Germany
Jaroslav Kvíčala	University of Chemistry and Technology, Prague
Alan Liška	J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, CAS, Prague
Tomáš Mahnel	University of Chemistry and Technology, Prague
Radek Matuška	Secondary Technical School of Chemistry, Brno
Petra Ménová	University of Chemistry and Technology, Prague
Lukáš Mikulů	University of Chemistry and Technology, Prague
Petr Motloch	University of Cambridge, UK
Eva Muchová	University of Chemistry and Technology, Prague
Roman Nebel	J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, CAS, Prague
Tomáš Neveselý	University of Chemistry and Technology, Prague
Pavla Perlíková	Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, CAS, Prague
Eva Pluhařová	J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, CAS, Prague
Kateřina Rubešová	University of Chemistry and Technology, Prague
Pavel Řezanka	University of Chemistry and Technology, Prague
Petr Slavíček	University of Chemistry and Technology, Prague
Ondřej Šimůnek	University of Chemistry and Technology, Prague
Tomáš Tobrman	University of Chemistry and Technology, Prague
Kamil Záruba	University of Chemistry and Technology, Prague

### Редакторы

Petra Ménová	University of Chemistry and Technology, Prague
Martin Putala	Comenius University in Bratislava

## Вопросы повышенной сложности

1. *Термодинамика*: связь между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса, уравнение Вант-Гоффа, кислотно-основное равновесие в растворах слабых электролитов.
2. *Кинетика*: интегральное кинетическое уравнение для реакций первого и второго порядка, время полупревращения, методы релаксации в химической кинетике, кинетический изотопный эффект.
3. *Электрохимия*: электрохимические ячейки, уравнение Нернста, диаграммы Фроста, Латимера и Пурбе.
4. *Неорганические комплексы*: теория кристаллического поля.
5. *Стереохимия*: стереохимия органических соединений, диастереселективные реакции.
6. *ДНК и РНК*: азотистые основания, водородная связь между азотистыми основаниями и термодинамика этого процесса.

### Примечания

Мы не ожидаем, что школьники будут подготовлены на повышенном уровне в следующих темах, которые встречаются в подготовительных заданиях, поскольку эти вопросы не будут присутствовать в заданиях на олимпиаде:

- перегруппировка Кляйзена
- химия оксидов азота
- механизмы с использованием стрелок
- использование программного обеспечения электронных таблиц
- решение кубических уравнений

Химия высокомолекулярных соединений будет представлена только вопросами в рамках органической химии.

Никаких иных вопросов по биохимии нуклеиновых кислот не будет в комплекте на олимпиаде, кроме тех, которые отражены в подготовительном комплекте.

Если не будет указано иное, то количество значащих цифр в численных результатах не будет оцениваться.

## Справочные данные

Постоянная Авогадро:  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>

Универсальная газовая постоянная:  $R = 8.314$  Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>

Скорость света в вакууме:  $c = 2.998 \times 10^8$  м с<sup>-1</sup>

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

Постоянная Фарадея:  $F = 9.6485 \times 10^4$  Кл

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

Стандартное атмосферное давление:  $p_{atm} = 1.01325 \times 10^5$  Па

Ноль градусов по шкале Цельсия: 273.15 К

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

1 Å =  $10^{-10}$  м

1 эВ =  $1.602 \times 10^{-19}$  Дж

1 а.е.м. =  $1.6605 \times 10^{-27}$  кг

Уравнение идеального газа:  $pV = nRT$

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

Мощность, потребляемая электрическим устройством:  $P = UI$ , где  $U$  – напряжение,  $I$  – ток

Энтальпия:  $H = U + pV$

Свободная энергия Гиббса:  $G = H - TS$   $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

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

(квадратными скобками обозначена НЕ равновесная, а текущая концентрация вещества)

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

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

Изменение теплоты при постоянной молярной теплоемкости ( $c_m$ ):  $\Delta q = nc_m \Delta T$

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

Уравнение Хендерсона-Гессельбаха:  $pH = pK_a + \frac{\log[A^-]}{[HA]}$

Уравнение Нерста-Петерсона:  $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln c_{ox} / c_{red}$

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

Взаимосвязь энергии в эВ и Дж:  $E [\text{eV}] = \frac{E [\text{J}]}{q_e}$

Закон Ламберта-Бэра:  $A = \frac{\log I_0}{I} = \epsilon b c$

Волновое число:  $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$

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

Интегральный вид кинетического уравнения для процессов:

Нулевой порядок:  $[A] = [A]_0 - kt$


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

Второй порядок:  $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Уравнение Аррениуса:  $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$



# PERIODIC TABLE OF ELEMENTS



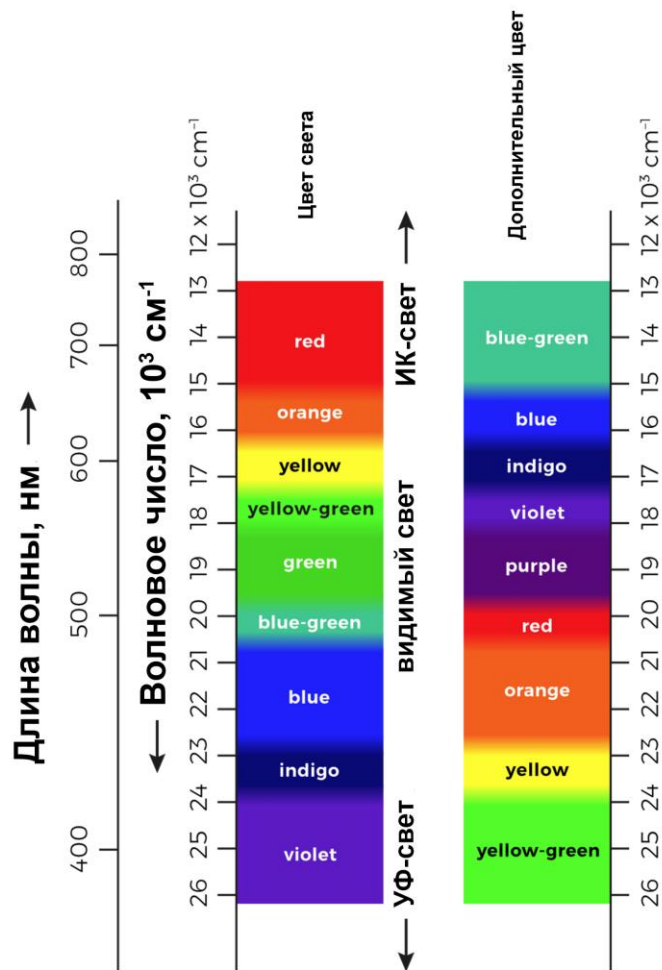
50th IChO 2018  
INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

**V**  
50.942 — Standard relative atomic weight  
23 — Symbol  
1.50 — Atomic number  
1.50 — Electronegativity

1 I. A	18 VIII. A															
2 II. A	17 VII. A															
3 III. B	16 VI. A															
4 IV. B	15 V. A															
5 V. B	14 IV. A															
6 VI. B	13 III. A															
7 VII. B	12 II. B															
8 VIII. B	11 I. B															
9 VIII. B	10 VIII. B															
10 VIII. B	9 VII. B															
11 I. B	8 VIII. B															
12 II. B	7 VII. B															
13 III. B	6 VI. B															
14 IV. B	5 V. B															
15 V. B	4 IV. B															
16 VI. B	3 III. B															
17 VII. B	2 II. A															
18 VIII. B	1 I. A															

6 <b>LANTHANIDES</b>	<b>La</b> 57 138.91 1.10	<b>Ce</b> 58 140.12 1.10	<b>Pr</b> 59 140.91 1.10	<b>Nd</b> 60 144.24 1.10	<b>Pm</b> 61 145 1.10	<b>Sm</b> 62 150.36 1.10	<b>Eu</b> 63 151.96 1.00	<b>Gd</b> 64 157.25 1.10	<b>Tb</b> 65 158.93 1.10	<b>Dy</b> 66 162.50 1.10	<b>Ho</b> 67 164.93 1.10	<b>Er</b> 68 167.26 1.10	<b>Tm</b> 69 168.93 1.10	<b>Yb</b> 70 173.04 1.10	<b>Lu</b> 71 174.97 1.10
7 <b>ACTINIDES</b>	<b>Ac</b> 89 227.03 1.00	<b>Th</b> 90 232.04 1.10	<b>Pa</b> 91 231.04 1.10	<b>U</b> 92 238.03 1.20	<b>Np</b> 93 237.05 1.20	<b>Pu</b> 94 (244) 1.20	<b>Am</b> 95 243 1.20	<b>Cm</b> 96 247 1.20	<b>Bk</b> 97 247 1.20	<b>Cf</b> 98 251 1.20	<b>Es</b> 99 252 1.20	<b>Fm</b> 100 257 1.20	<b>Md</b> 101 258 1.20	<b>No</b> 102 259 1.20	<b>Lr</b> 103 260 1.20

## Спектр видимого света



## Задача 1. Синтез циановодорода

Циановодород (HCN) представляет собой бесцветную жидкость с характерным миндальным запахом. Он может быть синтезирован с использованием ряда систем, содержащих водород, азот и углерод, и наличия источников большого количества энергии. В настоящее время только процесс с участием углеводородов и аммиака в качестве реагентов является экономически целесообразным. Два основных процесса используются в настоящее время:

- процесс Дегусса (Degussa (BMA)):  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{NH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{HCN}(\text{г}) + 3 \text{H}_2(\text{г})$
- процесс Андруссова (Andrussow):  $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{NH}_3(\text{г}) + 3/2 \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow \text{HCN}(\text{г}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{г})$

Оба процесса протекают при температуре выше 1 000 °С и стандартном давлении, а для их протекания необходимы специальные платиновые катализаторы.

- 1.1 Рассчитайте изменение энтальпии  $\Delta_r H_m$  при 1 500 К для указанных выше процессов. Используйте данные по энтальпиям образования  $\Delta_f H_m$  из таблицы, приведенной ниже.

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

- 1.2 Для какого из процессов (Degussa BMA или Andrussow) необходимо дополнительное внешнее нагревание для поддержания реакции при 1 500 К? Кратко поясните, почему.
- 1.3 Рассчитайте величину константы равновесия  $K$  для процесса Degussa при температурах 1 500 К и 1 600 К. Изменение величины стандартной энергии Гиббса для этой реакции при 1 500 К составляет  $\Delta_r G_m(1\ 500\ \text{К}) = -112.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Считая, что изменение энтальпии этой реакции при 1 500 К не зависит от температуры в интервале от 1 500 К до 1 600 К, поясните, согласуется ли полученный результат с принципом Ле-Шателье.
- 1.4 На основании принципа Ле-Шателье оцените, увеличивается или уменьшается величина константы равновесия  $K$  для процесса Andrussow при изменении температуры с 1 500 К до 1 600 К.

## Задача 2. Термохимия ракетных топлив

Обычные ракетные двигатели, которые обеспечивают доставку на земную орбиту грузов или для преодоления гравитационного притяжения работают на топливе, в состав которого входит азот. В составе топлива метилгидразин и 1,1-диметилгидразин (известный также как несимметричный диметилгидразин) обычно используются в сочетании с оксидом

азота(IV) (или дымящей азотной кислотой). Не смотря на высокую токсичность указанных производных гидразина они обладают рядом очевидных преимуществ, которые делают их наиболее приемлемыми для использования в ракетных двигателях. Во-первых, все производные гидразина образуют самовоспламеняющиеся смеси с оксидом азота(IV), что делает возможным их использование в ракетных двигателях без дополнительной системы воспламенения. Во-вторых, температуры плавления метилгидразина и 1,1-диметилгидразина достаточно низки, что позволяет им находиться в жидком состоянии даже при экстремальных условиях.

Для исследования термодинамических характеристик производных гидразина был проведен следующий эксперимент. Жидкие образцы гидразина, метилгидразина и 1,1-диметилгидразина массой по 1 г каждый были сожжены в адиабатической калориметрической бомбе, работающей при постоянном объеме, в стехиометрическом количестве кислорода. Начальная температура калориметра была равна 298.15 К и увеличилась на 8.25 К, 12.55 К и 14.76 К соответственно во время экспериментов с каждым из индивидуальных веществ. Установленная при калибровке теплоемкость калориметра составила 2.04 кДж К<sup>-1</sup>.

- 2.1 Считая, что продуктами сгорания гидразина и его производных в кислороде являются азот, пары воды и углекислый газ при 298.15 К и 101 325 Па, рассчитайте энтальпии сгорания использовавшихся реагентов при указанных условиях. Считайте все газы идеальными и пренебрегайте любыми различиями между энтальпией и внутренней энергией конденсированных фаз.
- 2.2 Рассчитайте изменение энтальпии для реакций сгорания трех указанных топлив в N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 298.15 К и 101 325 Па (снова образуются пары воды). Для моделирования химических процессов в ракетном двигателе, считайте все исходные топлива жидкими. Димер оксида азота(IV) вступает в реакцию в газообразном состоянии. Используйте величины стандартных энтальпий образования газообразной воды (-241.83 кДж моль<sup>-1</sup>), углекислого газа (-393.52 кДж моль<sup>-1</sup>) и димера оксида азота(IV) (9.08 кДж моль<sup>-1</sup>).

Обширные калориметрические эксперименты были проведены для соответствующих низкотемпературных фаз всех химических соединений, присутствующих в данных системах, при температурах в диапазоне от абсолютного нуля до температуры окружающей среды. Из этих измерений абсолютные значения стандартных мольных энтропий (при 298,15 К и 101 325 Па) были определены на основании третьего закона термодинамики:

Соединение	S°, Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>	Соединение	S°, Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (ж)	121.92	N <sub>2</sub> (г)	191.61
CH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>3</sub> (ж)	166.35	CO <sub>2</sub> (г)	213.79
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (ж)	199.60	H <sub>2</sub> O (ж)	69.95
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (г)	209.46		

- 2.3 Рассчитайте изменение стандартной энергии Гиббса для трех реакций сгорания топлив в димере оксида азота(IV), оцените величины соответствующих констант равновесия и предскажите на качественном уровне степень протекания реакции при 101 325 Па и 298.15 К. Считайте, что реакции начинаются при стехиометрических количествах реагентов, а вода образуется в ее стандартном состоянии – жидком.

Используйте приведенные в таблице величины стандартных энтропий и величину молярной энтальпии испарения воды при  $298.15\text{ K}$ , равную  $40.65\text{ кДж моль}^{-1}$ .

- 2.4 Как влияют общее давление и температура на равновесие? Увеличение общего давления или температуры приведет к увеличению или уменьшению степени протекания реакции?
- 2.5 В рамках адиабатического приближения, рассчитайте температуру пламени при сгорании смеси, в которой молярное отношение указанных трех веществ составляет 1:1:1, в 3.75 молях  $\text{N}_2\text{O}_4$  для случая, когда реагенты вводятся в камеру сгорания при  $298.15\text{ K}$  в жидком состоянии. Температура пламени может быть рассчитана в предположении, что сгорание формально происходит при  $298.15\text{ K}$  и вся выделяющаяся в реакции теплота (энтальпия) используется для нагревания газообразных продуктов (включая пары воды) до температуры пламени. Используйте приведенные в таблице примерные изобарические теплоемкости соответствующих веществ.

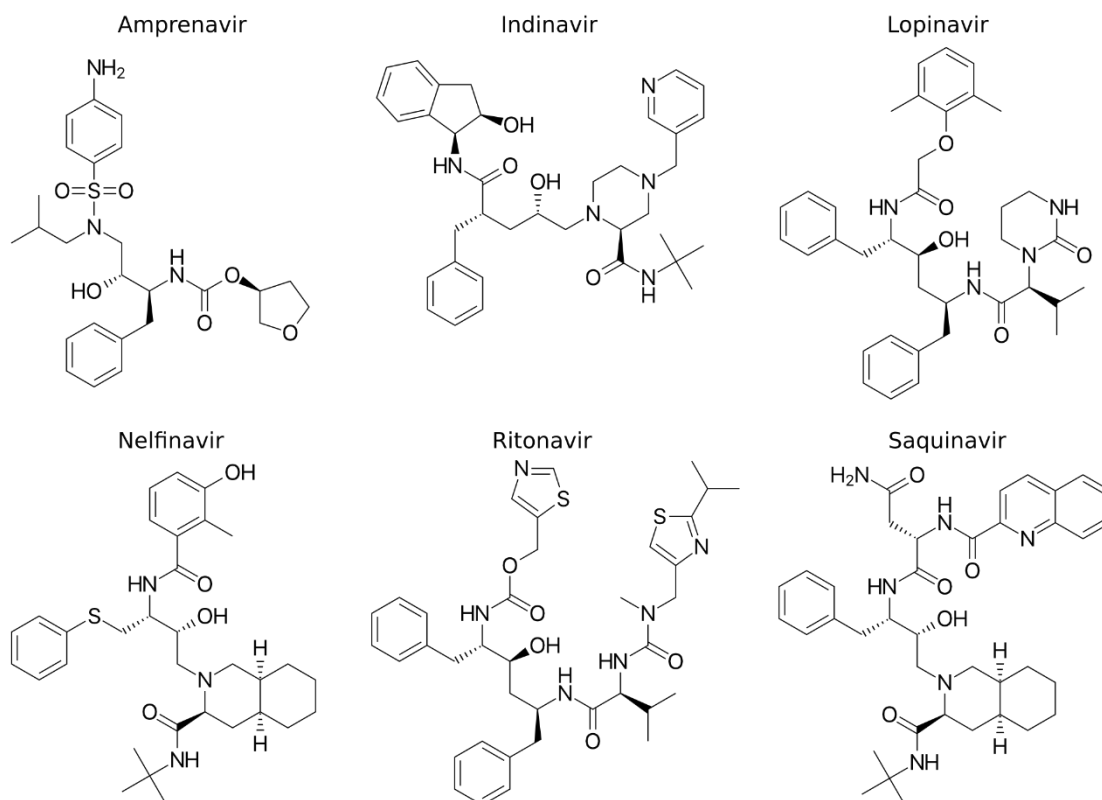
Соединение	$C_p, \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
$\text{N}_2 (\text{г})$	35.26
$\text{CO}_2 (\text{г})$	59.83
$\text{H}_2\text{O} (\text{г})$	52.29

- 2.6 Сравните вычисленную в предыдущем пункте температуру пламени с таковой для сгорания чистого жидкого 1,1-диметилгидразина в чистом кислороде.
- 2.7 Критическая температура кислорода составляет  $154.6\text{ K}$ , а температура плавления 1,1-диметилгидразина равна  $216.0\text{ K}$ . Существует ли диапазон температур, в котором один и тот же жидкотопливный двигатель может использоваться для этой альтернативной топливной смеси?
- 2.8 Объясните необычайно высокую термодинамическую эффективность ракетных двигателей по сравнению с другими представителями тепловых двигателей (например, паровой машины или дизельного двигателя) и подтвердите свой ответ количественно.

### Задача 3. Протеаза ВИЧ

Вирус иммунодефицита человека (ВИЧ) – ретровирус, вызывающий синдром приобретенного иммунодефицита (СПИД). При СПИДе иммунная система больного постепенно ослабевает, в результате чего обычно безобидные инфекции оказываются опасными для жизни. Жизненный цикл ВИЧ связан с работой фермента протеазы ВИЧ-1. Данный фермент рассматривают как перспективную мишень для лекарств, поскольку он играет ключевую роль в репликации вируса. Ингибиторы протеазы ВИЧ-1 связываются с активным центром фермента сильнее природного субстрата, подавляя активность. Следовательно, без должной активности протеазы ВИЧ-1 вирусные частицы не созревают в полноценные вирионы.

Несколько ингибиторов протеазы ВИЧ-1 запатентовали как средства терапии ВИЧ. Подробное исследование термодинамики и кинетики действия семи ингибиторов протеазы ВИЧ-1 было проведено в 2003 году в Упсале (статья в *J. Mol. Recognit.* DOI: 10.1002/jmr.655). Структуры шести ингибиторов приведены ниже.



Сродство этих соединений к протеазе ВИЧ-1 было измерено в диапазоне температур от 5 °С до 35 °С при постоянстве остальных условий (включая pH) и представлено ниже в виде констант равновесия диссоциации комплекса протеаза–ингибитор. Учтите, что константы  $K_D$  выражены в единицах нМ ( $10^{-9}$  моль дм<sup>-3</sup>).

Температура °С	Amprenavir	Indinavir	Lopinavir	Nelfinavir	Ritonavir	Saquinavir
5	1,39	3,99	0,145	6,83	2,57	0,391
15	1,18	2,28	0,113	5,99	1,24	0,320
25	0,725	1,68	0,101	3,67	0,831	0,297
35	0,759	1,60	0,0842	2,83	0,720	0,245

- 3.1 Какой из ингибиторов наиболее прочно связывается с протеазой при 35 °С?
- 3.2 Рассчитайте стандартную энергию Гиббса связывания (образования комплекса) для каждого из ингибиторов при каждой из температур. (Для расчета полезно использовать электронные таблицы.)
- 3.3 Используйте зависимость от температуры для расчета стандартных энтальпии и энтропии связывания ингибиторов, приняв, что эти величины постоянны в диапазоне 5–35 °С.

Константы скорости диссоциации  $k_D$  (в единицах  $10^{-3} \text{ c}^{-1}$ ) комплексов протеаза–ингибитор измерены при двух температурах и даны ниже:

Температура °C	Amprenavir	Indinavir	Lopinavir	Nelfinavir	Ritonavir	Saquinavir
5	1,85	1,88	0,506	0,912	1,93	0,146
25	4,76	3,44	0,654	2,17	2,59	0,425

- 3.4 Комплекс какого из ингибиторов диссоциирует наиболее медленно при 25 °C?
- 3.5 Рассчитайте константу скорости образования комплекса протеаза–ингибитор (связывания),  $k_A$ , при 25 °C для каждого из ингибиторов. Который из них связывается с протеазой наиболее быстро?
- 3.6 Используя уравнение Аррениуса, рассчитайте свободную энергию активации  $\Delta G^\ddagger$  (или  $E_a$ ) для диссоциации комплексов Lopinavir, а также веществ, найденных Вами в пунктах 3.4 и 3.5. Примите, что энергия активации постоянна в данном диапазоне температур.
- 3.7 Является ли ингибитор с наибольшей энергией активации диссоциации тем же веществом, что было указано Вами как наиболее прочно связывающееся (пункт 3.1)? Обобщите результат – какова связь между прочностью связывания (константа диссоциации) и скоростью диссоциации (энергия активации)?

## Задача 4. Энантиоселективное гидрирование

Гидрирование ацетофенона на хиральном катализаторе (**R**)-CAT (2 мол. %) при –40 °C в течение 8 часов даёт кристаллический продукт (*R*)-1-фенилэтанол-1 с выходом 70 % и энантиомерным избытком (ee) 90 %. Установлено, что удельное вращение продукта  $[\alpha]_D^{20}$  (с 1,00, EtOH) равно +45°.

- 4.1 Изобразите структурную формулу продукта.
- 4.2 Константа скорости реакции, приводящей к (*R*)-продукту, равна  $k_R = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  при –40 °C. Чему равна константа скорости  $k_S$  реакции, приводящей к (*S*)-продукту, при той же температуре?
- 4.3 Энергия активации реакции, приводящей к (*S*)-продукту равна  $E_A(S) = 80 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ . Учитывая, что предэкспоненциальный множитель  $A$  для обеих реакций является одинаковым, рассчитайте энергию активации  $E_A(R)$  для реакции, приводящей к (*R*)-продукту.
- 4.4 Какая температура необходима для достижения ee, равного 99 %? Каковы потенциальные недостатки такого подхода?
- 4.5 Рассчитайте удельное вращение продукта  $[\alpha]_D^{20}$  (с 1,00, EtOH), образующегося при использовании (**S**)-CAT (4 мол. %), оптического антипода (**R**)-CAT, при 0 °C, если для измерений используются те же прибор и кювета.
- 4.6 Как увеличить оптическую чистоту конечного продукта после реакции?

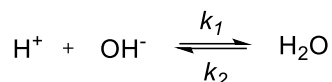


## Задача 5. Сверхбыстрые реакции

*Скорость истинных реакций нейтрализации оказалась неизмеримо быстрой.*  
А. Ойкен, Учебник по химической физике, 1949

Основная проблема при изучении сверхбыстрых реакций связана со смешением реагентов. Остроумным способом обойти эту проблему является так называемый релаксационный метод.

Примером сверхбыстрой реакции служит нейтрализация:

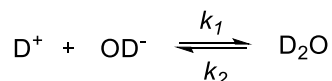


Здесь  $k_1$  и  $k_2$  – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно. Средняя энтальпия данной реакции равна  $-49,65$  кДж моль $^{-1}$  в диапазоне 298–373 К, плотность воды –  $1,000$  г см $^{-3}$ .

5.1 Вода имеет  $\text{pH} = 7,00$  при 298 К. Рассчитайте кажущуюся константу равновесия  $K = \frac{[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}$  для приведенной выше реакции нейтрализации, а также изменение энтропии для данной реакции.

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

Для аналогичного процесса с участием тяжелой воды равновесие диссоциации смещено в сторону молекулярной формы:  $K_w(\text{D}_2\text{O}) = 1,35 \times 10^{-15}$  при 298 К.



5.3 Чему равно значение  $\text{pD}$  тяжелой воды при 298 К?

5.4 Запишите кинетическое уравнение, выразив изменение концентрации  $\text{D}_2\text{O}$  через концентрации  $\text{D}^+$ ,  $\text{OD}^-$  и  $\text{D}_2\text{O}$ .

Состав равновесной системы зависит от температуры. Если применить внешнее воздействие, например, очень быстрый импульсный нагрев в системе, можно нарушить равновесие и наблюдать последующую релаксацию к равновесному составу. Можно описать релаксацию с помощью новой величины  $x$  – отклонения от равновесных концентраций:

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

5.5 Выразите временную зависимость  $\frac{dx}{dt}$  через  $x$ . Приведите как точное выражение, так и приближение, в котором пренебрегается малыми членами с  $x^2$ .

Решая уравнение из 5.5, можно показать, что:

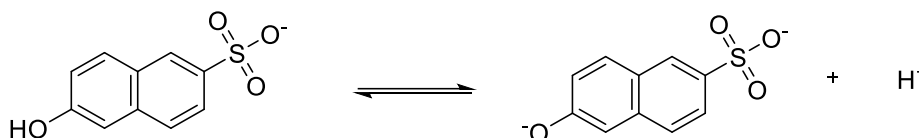
$$x = x(0) \times \exp(-t \times (k_1[\text{D}^+]_{\text{eq}} + k_1[\text{OD}^-]_{\text{eq}} + k_2))$$

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

5.6 Для тяжелой воды при 298 К время релаксации  $\tau$  (время за которое отклонение от равновесия падает до  $\frac{1}{e}$  начального значения) оказалось равным 162 мкс. Рассчитайте константы скорости прямой и обратной реакций. Плотность тяжелой воды  $\rho = 1,107$  г см $^{-3}$ , а  $M_f = 20,03$ .



Сверхбыстрые реакции также могут быть вызваны скачком pH. Используя сверхбыстрый лазерный импульс, можно вызвать скачок pH в системе с так называемыми фотокислотами. Эти соединения имеют принципиально разные кислотно-основные свойства в основном и возбужденных электронных состояниях. Например,  $pK_a$  6-гидроксинафталин-2-сульфоната составляет 9,12 в основном состоянии и 1,66 в возбужденном.



- 5.7 Раствор 6-гидроксинафталин-2-сульфоната объемом  $1 \text{ см}^3$  с концентрацией  $5,0 \times 10^{-3} \text{ моль дм}^{-3}$  был облучен светом с длиной волны 297 нм. Поглощенная энергия составила  $2,228 \times 10^{-3} \text{ Дж}$ . Рассчитайте pH до и после облучения, пренебрегая автопротолизом воды.

*Замечание:* стандартным состоянием для раствора считайте таковое с  $c_0 = 1 \text{ моль дм}^{-3}$ ; примите коэффициенты активности для всех веществ равными  $\gamma_i = 1$ ; для решения кубических уравнений можно использовать онлайн-приложения.

## Задача 6. Кинетические изотопные эффекты

Различные изотопы данного элемента имеют одинаковые химические свойства, но разница в их массах вызывает несколько разное поведение в динамическом смысле. Под кинетическим изотопным эффектом понимают явление, выражающееся в разной скорости реакций с участием изотопно замещенных молекул. Этот эффект был постулирован в 1933 году Эйрингом и Поляни, и с тех пор кинетические изотопные эффекты предоставили подробную информацию о механизмах многих органических и биохимических реакций.

Колевательные состояния квантуются, и можно использовать приближение гармонического осциллятора для их описания. Уровни энергии осциллятора  $E_v$  даются уравнением:

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

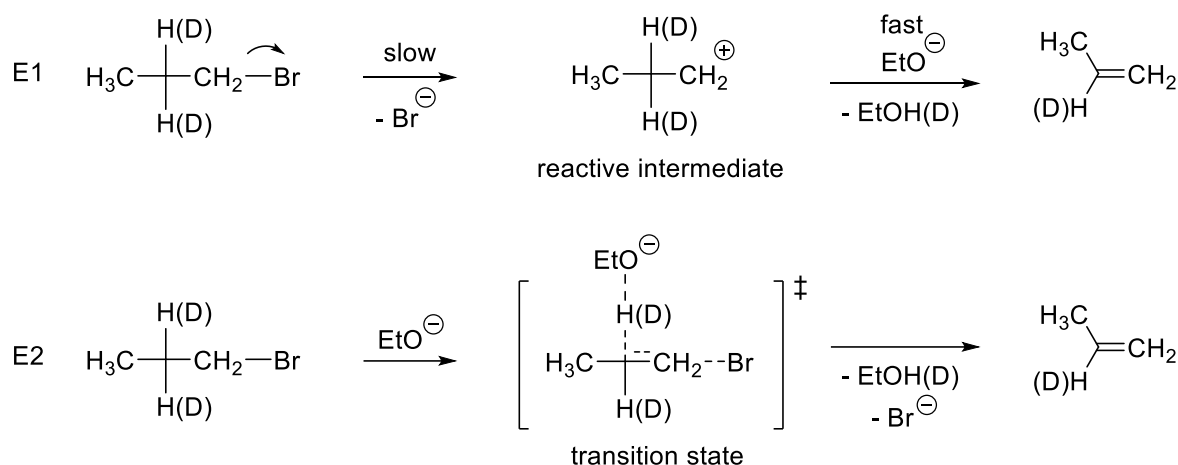
где  $v = 0, 1, 2, \dots$  – колебательное квантовое число, а  $\nu$  – частота, зависящая от силовой постоянной связи  $k$  и приведенной массы  $\mu$ :

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

*В расчетах, если не указано иное, используйте значения относительной атомной массы нуклида в а.е.м. округленные до ближайшего целого числа.*

- 6.1 Рассмотрим простую двухатомную молекулу  $^1\text{HF}$ . Рассчитайте волновое число (в  $\text{см}^{-1}$ ) колебания в ней, а также энергии (в Дж) первых двух колебательных уровней. Силовая постоянная  $k = 968 \text{ кг с}^{-2}$ .
- 6.2 Изотопное замещение не изменяет поверхность потенциальной энергии молекулы, поэтому значение  $k$  остается тем же. Зная волновые числа колебаний в  $^1\text{H}^{\text{A}}\text{X}$  ( $2439,0 \text{ см}^{-1}$ ) и  $^2\text{D}^{\text{A}+2}\text{X}$  ( $1734,8 \text{ см}^{-1}$ ), установите природу элемента X.

- 6.3 Энергия нулевых колебаний является основой кинетического изотопного эффекта. Если предположить, что связь полностью разрывается в переходном состоянии и что заселено только основное колебательное состояние, то разность энергий активации имеет такое же абсолютное значение, как и разность энергий нулевых колебаний. Волновые числа колебаний C–H и C–D равны  $2900\text{ см}^{-1}$  и  $2100\text{ см}^{-1}$ , соответственно. Рассчитайте отношение констант скорости  $k(\text{C–H})/k(\text{C–D})$  для разрыва связи C–H/D при 300 K, учитывая только разницу энергий нулевых колебаний.
- 6.4 Кинетические изотопные эффекты позволяют установить скорость-лимитирующую стадию механизма реакции. Отношение  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  для образования пропена из 1-бромпропана и 1-бром-2,2-дидейтеропропана в щелочном растворе составляет 6,5. Идет ли реакция по механизму E1 или E2? Процесс типа E1 происходит в две стадии: образование промежуточного карбокатиона с последующей потерей  $\text{H}^+$ . E2 идет в одну стадию с синхронным удалением галогенида и соседнего протона.



- 6.5 Рассмотрим образование соответствующего алкена из 2-бром-3,3-дидейтеро-2-метилбутана и его противного аналога при нагревании в этаноле. Насколько значительным будет кинетический изотопный эффект в этом случае?

## Задача 7. Проектирование фотоэлектрохимической ячейки

Одной из наиболее сложных проблем для технологии будущего является максимизация получения энергии от возобновляемых источников: солнца, ветра, гидроэнергии, геотермальных источников и биомассы. И хотя они представляют собой экологически чистые и широко распространенные источники энергии с огромным физическим потенциалом, они непостоянные, что в первую очередь касается солнечной энергии. Это означает, что они недоступны тогда, когда нужны, и там, где нужны; по крайней мере, не все время: солнце заходит, ветра может не быть и т.д. Одним из возможных решений данной проблемы является запасание энергии в долговечном носителе, который можно использовать в нужный момент. Химические связи представляют собой такой носитель. В общем, на этом основывается концепция солнечного топлива.

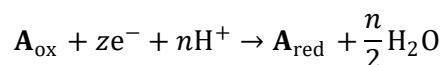
Такая система уже существует в природе, и это фотосинтез. Растения используют солнечный свет для производства топлива (углеводов) из воды и диоксида углерода. Однако чтобы осуществить это, растениям необходима плодородная почва, вода и благоприятный климат. С другой стороны, искусственные фотосинтетические системы не скованы такими ограничениями и способны производить топливо с более высокой

плотностью энергии, например, водород. Фотоэлектрохимическое (ФЭХ) разложение воды имеет большой потенциал, но является довольно сложным процессом. Выполнив следующие задания, вы получите базовое представление о фотоэлектрохимии.

7.1 У каких из следующих реакций редокс-потенциал зависит от pH?

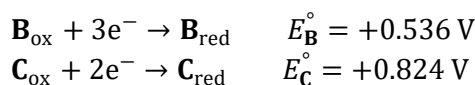
- a)  $\text{Br}_2 + e^- \rightarrow 2\text{Br}^-$
- b)  $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- c)  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$
- d)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}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

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



Какова природа этой зависимости? (логарифмическая, экспоненциальная, квадратичная, и др.)?

7.3 Рассмотрим две возможные реакции, протекающие в электролите:



- a) Какая из двух возможных реакций будет протекать при  $p = 1$  атм,  $T = 298.15$  К? Будет **B** окислять **C** или **C** окислять **B**? Напишите уравнение химической реакции между веществами **B** и **C**.
  - b) Определите стандартный потенциал для такой реакции.
  - c) Рассчитайте константу равновесия этой реакции.
- 7.4 Теперь рассмотрим электрохимическую систему с двумя возможными реакциями в охлажденной ячейке, у одной из которых потенциал зависит от pH, а у другой – нет.



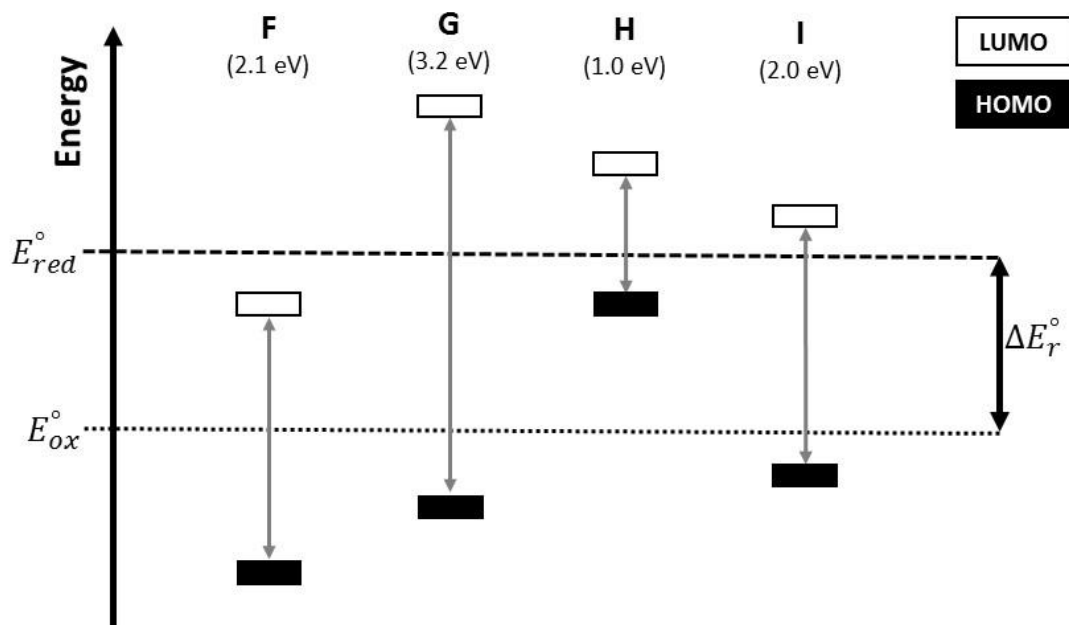
- a) Вычислите изменение потенциала (в мВ) как функцию pH для реакции, зависящей от pH. Приведенные выше потенциалы соответствуют  $\text{pH} = 0$  и  $T = 262$  К. Единственный параметр, который можно менять в эксперименте это значение pH электролита.
- b) Нарисуйте линейный график зависимости потенциала восстановления (как для **D** так и для **E**) от pH в интервале от 0 до 13.
- c) Определите значение pH, при котором константа равновесия окисления вещества **E** равна  $K = 2.56 \times 10^5$ .
- d) Покажите на графике область значений pH, где **D** окисляет **E**.

- 7.5 Вычислите время, необходимое для электролитического покрытия металлической пластины  $5 \times 10 \times 0.5$  мм защитным слоем золота массой 5 мг. Пластина полностью погружена в  $10 \text{ см}^3$  раствора, содержащего прекурсор золота с  $c(\text{Au}^{3+}) = 5 \text{ ммоль дм}^{-3}$ . Примите, что только золото ( $M_{\text{Au}} = 197 \text{ г моль}^{-1}$ ) осаждается на поверхность пластины, побочные реакции отсутствуют, площадь поверхности токоотводящих контактов с электродом можно пренебречь, процесс протекает при постоянном токе 25 мА.

После того, как на подложку для тестового электрода нанесено высокопроводящее и относительно нереакционноспособное покрытие (например, золото), можно наносить фотокатализатор. Благодаря своей химической стабильности в водной среде, металл-оксидные полупроводники являются подходящими материалами для фотоэлектрохимического применения. В последнее время диоксид титана проявил себя как отличный фотокатализатор. Он является полупроводником n-типа и может быть использован как материал для фотоанодов. Весь сложный механизм фотореакций, протекающих на облучаемых полупроводниках n-типа, может быть упрощен следующим образом. Фотон с достаточной энергией (длинной волны) попадая на поверхность полупроводника вызывает возбуждение электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО), оставляя положительно заряженную дырку ( $h^+$ ). При приложении внешнего электрического поля возбужденные электроны двигаются через систему к противоэлектроду, где они участвуют в реакциях восстановления, в то время как фотогенерируемые дырки участвуют в реакциях окисления. Наблюдаемый поток зарядов называется фототоком.

Обозначим  $E_g$  разностью между энергиями уровней ВЗМО и НСМО. Она определяет минимальную энергию, необходимую для возбуждения при облучении (максимальную длину волны). Для выбора оптимального фотокатализатора для какой-либо окислительно-восстановительной реакции есть два основных требования: 1)  $E_g$  полупроводника должна быть наверняка больше, чем потенциал окислительно-восстановительной реакции. 2) энергетический уровень ВЗМО должен быть ниже энергетического уровня полуреакции окисления, а энергетический уровень НСМО должен превышать энергетический уровень полуреакции восстановления.

- 7.6 На следующем рисунке вы можете видеть схематическое изображение энергетической диаграммы, сравнивающей четыре материала (**F – I**) по положениям их ВЗМО и НСМО с изучаемой окислительно-восстановительной реакцией.



- Какой материал может быть использован в качестве фотокатализатора для обозначенной на диаграмме реакции?
- Вычислите максимальную длину волны (в нм) излучения, необходимую для возбуждения выбранного вами материала. На основании ваших данных скажите, можно ли или нельзя использовать УФ и/или излучение видимого диапазона для облучения.

## Задача 8. Топливные элементы

Рассмотрим классическую водородную ячейку с пористыми электродами. Такие электроды проницаемы для газов, а катод также и для жидкой воды. На катод подаётся кислород, а на анод – водород, а образующаяся вода выводится из катодного пространства. Пространство между электродами разделено мембраной, которая проницаема только для ионов  $H^+$ , таким образом, они проводят электрический ток. Такой топливный элемент довольно эффективен, поскольку нет никаких иных путей для реакции водорода с кислородом помимо переноса электронов через электроды и обмена  $H^+$  через мембрану. Допустим, что все газы ведут себя как идеальные. Примем также в этой задаче, что стандартная температура равна 298 К и стандартное давление 1 бар.

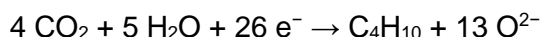
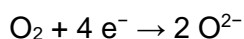
- Определите стандартную электродвижущую силу (ЭДС) вышеописанного топливного элемента, работающего при 298 К, давлении водорода 1 бар и давлении кислорода 1 бар. Считайте образующуюся воду жидкой.
- Определите стандартную ЭДС вышеописанного топливного элемента, работающего при 298 К, давлении водорода 1 бар и давлении кислорода 1 бар. Считайте образующуюся воду газообразной.
- Рассчитайте идеальную термодинамическую эффективность (КПД) топливных элементов, описанных в предыдущих вопросах при (а) стандартной температуре 298 К и (б) при 373 К (термодинамическая, или максимальная или идеальная эффективность равна отношению максимальной полезной работы к тепловому

эффекту реакции). Пренебрегите зависимостью энтальпии и энтропии от температуры во всех расчетах.

Можно сконструировать топливный элемент, который подобен описанному выше, но работающий на бутане и кислороде.

- 8.4 Напишите уравнения для катодной полуреакции и анодной полуреакции.
- 8.5 Вычислите ЭДС для бутан-кислородного топливного элемента. Положите, что бутан поступает к электродам при стандартной температуре и давлении 1 бар и, что он реагирует с кислородом, давление которого равно 1 бар. Считайте образующуюся воду жидкой.
- 8.6 Рассчитайте идеальную термодинамическую эффективность бутанового топливного элемента.

Модифицированная конструкция бутанового топливного элемента использует электролит на основе проводящего оксида, в котором протекают следующие полуреакции:



- 8.7 Определите стандартную ЭДС модифицированного топливного элемента с оксидным электролитом.

Ещё один топливный элемент функционирует за счет номинального сгорания метанола. ЭДС такого элемента при стандартной температуре в 298 К равна 1.21 В, а при 373 К на 10 мВ меньше.

- 8.8 Напишите уравнения для катодной полуреакции и анодной полуреакции. Напишите суммарную реакцию, протекающую в метанольном топливном элементе.
- 8.9 Напишите уравнение Нернста для ЭДС этого элемента. Выберите необходимые стандартные состояния для реагентов и продуктов.
- 8.10 Вычислите стандартную энтальпию и энтропию реакции, протекающей в метанольном топливном элементе приведенную для наименьших целых коэффициентов в химической реакции.

*Подсказка:* Используйте уравнение Вант-Гоффа.

Необходимые данные:

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = -286 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) = 131 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = -242 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) = 205 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{C}(\text{s})) = 6 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = -126 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = 214 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 70 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(\text{C}_4\text{H}_{10}(\text{g})) = -17 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) = 189 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$$

## Задача 9. Кислотно-основное равновесие в крови

Кислотно-основной гомеостаз является одной из самых строго регулируемых систем в живом организме. Присутствующие в крови буферные системы отвечают за

кратковременную стабильность величины pH. Одним из наиболее важных буферов является бикарбонатный, количества компонентов которого также регулируются легкими и почками.

- 9.1 За день в кровь объемом 6 дм<sup>3</sup> из организма поступает примерно 60 ммоль кислот. Для простоты рассмотрим буфер крови как закрытую систему, содержащую только бикарбонатный буфер с pH = 7.4. Парциальное давление CO<sub>2</sub> равно  $p(\text{CO}_2) = 5.3$  кПа. Рассчитайте pH крови при 37 °C, при условии, что указанное выше поступление кислот забуферировано бикарбонатным буфером в физиологических условиях.
- 9.2 Однако, кровь гораздо правильнее рассматривать как открытую систему, в которой парциальное давление CO<sub>2</sub> поддерживается постоянным за счет дыхания. Рассчитайте конечное pH бикарбонатного буфера для условий из пункта 9.1, приняв только, что  $p(\text{CO}_2)$  не изменяется при добавлении кислот. Попадает ли полученное вами значение pH в физиологический диапазон? Кратко поясните.
- 9.3 Во время проведения операций на сердце пациентов охлаждают до гипотермии, чтобы предотвратить повреждение головного мозга и замедлить их метаболизм. Вычислите pH при 20 °C (в условиях охлаждения), учитывая, что  $p(\text{CO}_2)$  и концентрация бикарбоната остаются неизменными.

Важность регулирования pH в узком диапазоне может быть проиллюстрирована его влиянием на другие физиологические системы, например, перенос кислорода эритроцитами, содержащими гемоглобин. Гемоглобин имеет более низкое сродство к кислороду в тканях с более низким значением pH.

- 9.4 Во время физической активности pH в мышцах уменьшается из-за анаэробного метаболизма. В легких, с другой стороны, CO<sub>2</sub> удаляется из кровотока. Как эти процессы влияют на перенос кислорода гемоглобином?

Данные для расчетов:

Константа диссоциации углекислого газа:  $pK_a(37\text{ °C}) = 6.1$ ,  $pK_a(25\text{ °C}) = 6.35$

Энтальпия испарения:  $\Delta H_{\text{исп}}(\text{CO}_2, \text{ кровь}) = 19.95$  кДж моль<sup>-1</sup>

Константа Генри для растворимости CO<sub>2</sub> в крови при 37 °C:  $H^{\text{сп}}(\text{CO}_2, 37\text{ °C}, \text{ кровь}) = 2.3 \times 10^{-4}$  моль м<sup>-3</sup> Па<sup>-1</sup>

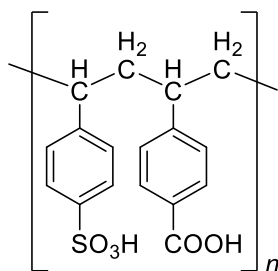
Считайте, что концентрация угольной кислоты  $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0$ .

## Задача 10. Ионообменная емкость катионита

Ионообменные смолы представляют собой пористые материалы, часто в виде небольших гранул, с поверхностными функциональными группами, способными к ионному обмену. Ионит связывает ионы из раствора с одновременным высвобождением других ионов. Например, связывание катионов из пробы морской воды сопровождается высвобождением соответствующего количества протонов, изначально связанных с сульфогруппами на поверхности катионообменной смолы.

Рассмотрим катионит, именуемый catex **A**. Поскольку степень полимеризации  $n$  велика, в дальнейших расчетах можно пренебречь концевыми группами.



Структура catex **A**.

10.1 Рассчитайте массовые доли серы и углерода в ионите.

10.2 Рассчитайте теоретическую ионообменную емкость  $Q_m$  в отдельности для  $\text{SO}_3\text{H}$  групп (сильный catex) и  $\text{COOH}$  групп (слабый catex) в ммоль  $\text{г}^{-1}$  сухого catex.

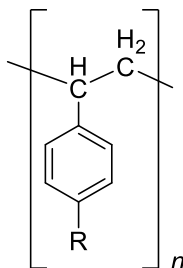
10.3 Найдите общую теоретическую ионообменную емкость,  $Q_{m,\text{total}}$ , в ммоль  $\text{г}^{-1}$ .

Часто ионообменные смолы набухают при гидратации, иными словами объем гранул значительно изменяется из-за гидратации высокополярных ионообменных функциональных групп.

10.4 Рассчитайте общую ионообменную емкость набухшей смолы,  $Q_{V,\text{total}}$ , в ммоль  $\text{см}^{-3}$ . Отношение объема пустот к общему объему  $\varepsilon = 0,48$ , плотность набухшего ионита  $\rho = 1,28 \text{ г см}^{-3}$ , а массовое отношение воды к смоле  $w = 0,45$ .

## Задача 11. Слабые и сильные катиониты

Общая ионообменная емкость катионита catex B была определена экспериментально следующим образом. Набухший catex объемом  $4 \text{ см}^3$  обработали избытком раствора хлорида натрия, чтобы получить смолу с катионами натрия во всех сайтах катионного обмена. Далее, все избыточные катионы натрия удалили промыванием смолы водой. Затем через колонку с ионитом пропустили раствор уксусной кислоты, а весь выходящий поток собрали в мерной колбе емкостью  $1000 \text{ см}^3$  и довели водой до метки (раствор А). Во время этой процедуры ионы  $\text{H}^+$  связались со всеми слабыми сайтами обмена и с некоторыми сильными. Затем колонку промыли водой для удаления избытка уксусной кислоты. На следующей стадии через колонку пропустили нейтральный раствор  $\text{MgSO}_4$ , а весь выходящий поток собрали в мерную колбу объемом  $500 \text{ см}^3$  и довели водой до метки (раствор В). В данном случае ионы  $\text{Mg}^{2+}$  оказались связанными со всеми сильными сайтами обмена.

Структура ионита catex **B** ( $\text{R} = \text{H}, \text{COOH}, \text{SO}_3\text{H}$ ).

Количество катионов натрия в  $100 \text{ см}^3$  раствора А определяли потенциометрически с использованием натриевого ион-селективного электрода (ИСЭ); измеренный потенциал составил  $E_1 = -0,2313 \text{ В}$ , тогда как потенциал того же электрода в растворах с  $c(\text{Na}^+) =$



10,0 ммоль  $\text{дм}^{-3}$  и  $c(\text{Na}^+) = 0,100$  ммоль  $\text{дм}^{-3}$  был  $E_2 = -0,2283$  В и  $E_3 = -0,3466$  В, соответственно.

Количество катионов натрия в 100  $\text{см}^3$  раствора В определяли по описанной выше методике. Потенциал ИСЭ в растворе В составил  $E_4 = -0,2534$  В. Концентрацию протонов в 100  $\text{см}^3$  раствора В определяли титрованием. Добавленный объем раствора гидроксида натрия с  $c = 0,1000$  моль  $\text{дм}^{-3}$  в точке эквивалентности составил 12,50  $\text{см}^3$ .

Измерение всех потенциалов проводилось при 298 К.

*Замечание:* для определения концентрации ионов натрия можно использовать уравнение  $E = k + S \lg[\text{Na}^+]$ , где  $E$  – потенциал ИСЭ, а  $k$  и  $S$  – константы.

11.1 Рассчитайте ионообменную емкость смолы catex,  $Q_V$ , отвечающую карбоксильным и сульфогруппам по отдельности. Ответ дайте в единицах ммоль  $\text{см}^{-3}$ .

11.2 Рассчитайте ионообменную емкость,  $Q_{V,\text{total}}$ , в ммоль  $\text{см}^{-3}$ .

## Задача 12: Экстракция уранила

Бис(2-этилгексил) фосфат водорода (ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота, ДЕНРА) используется для экстракции уранил-ионов из водного раствора в органический растворитель. Такая экстракция из воды в керосин известна как “Dapex process” .

ДЕНРА (НА):

- Слабая кислота, которая частично диссоциирует в воде с константой диссоциации:
- Экстрагируется в керосин с константой распределения:
- Образует димеры, связанные водородными связями в неполярных растворителях с константой димеризации
- Диссоциируя в водных растворах образует нейтральное соединение с уранилом в соотношении 2:1 (Примечание: В реальных системах структура нейтрального соединения может варьироваться).

Это нейтральное соединение экстрагируется в керосин с константой распределения

Предположим, что:

- Концентрация ДЕНРА перед экстракцией  $c_{\text{НА,org,0}} = 0.500$  моль  $\text{дм}^{-3}$  и  $c_{\text{НА,aq,0}} = 0.000$  моль  $\text{дм}^{-3}$
- $c_{\text{UO}_2^{2+}} \ll c_{\text{НА}}$ , поэтому можно пренебречь концентрацией  $\text{UO}_2\text{A}_2$  в материальном балансе НА как в водной, так и в органической фазах.
- Отношение объемов  $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 1.00$ .

Уранил-ионы также образуют гидроксокомплексы:

Примечание: Для ясности квадратные скобки, обозначающие комплексное соединение были опущены в числителе.

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

12.1 Рассчитайте степень экстракции уранил-ионов, если pH водной фазы после достижения равновесия равен 1.7.

*Подсказка:* Сначала вычислите концентрацию ДЕНРА в органической фазе после достижения равновесия с водной фазой, т.е. рассчитайте  $[\text{HA}]_{\text{org}}$ . Для этого используйте материальный баланс НА. Рассмотрите различные формы ДЕНРА как в органической так и в водной фазах.

12.2 Рассчитайте степень экстракции уранил-ионов если pH водной фазы после достижения равновесия равен 10.3.

*Подсказка:* Используйте процедуру, описанную в 12.1.

В обоих случаях используйте только упомянутые в этой задаче равновесия.

## Задача 13. Определение активного хлора в коммерческих продуктах

Большинство чешских и словацких отбеливающих и дезинфицирующих растворов делаются на основе коммерчески доступного раствора, называемого "SAVO". Качество продуктов, схожих с SAVO, обычно выражают с помощью содержания активного (или свободного) хлора. Определение активного хлора обычно проводят путем добавления к образцу избытка иодида калия и последующего титрования выделившегося эквивалентного количества иода раствором тиосульфата натрия.

13.1 Рассмотрим реакцию (i) между хлором и водой с образованием веществ **A** и **B** и реакцию (ii) между гипохлоритом натрия и водой с образованием веществ **A** и **C**. Запишите уравнения двух указанных реакций. Какая форма **A** будет преобладать в щелочном водном растворе?

13.2 Коммерческий раствор SAVO содержит  $22.4 \text{ г дм}^{-3}$  активного хлора. Чему равна молярная концентрация гипохлорита натрия в этом растворе SAVO?

13.3 Для определения содержания гипохлорита натрия аликвоту объемом  $10.00 \text{ см}^3$  раствора SAVO (плотность  $1.070 \text{ г см}^{-3}$ ) поместили в мерную колбу объемом  $250 \text{ см}^3$ , разбавили до метки дистиллированной водой и тщательно перемешали. Аликвоту приготовленного раствора объемом  $10.00 \text{ см}^3$  поместили в колбу для титрования и добавили примерно  $50 \text{ см}^3$  дистиллированной воды. После добавления к раствору  $5 \text{ г}$  иодида калия выделившийся иод оттитровали. На титрование было затрачено  $10.15 \text{ см}^3$   $0.0503 \text{ моль дм}^{-3}$  стандартизованного раствора тиосульфата натрия. Рассчитайте массовую долю гипохлорита натрия в исходном анализируемом растворе SAVO.

## Задача 14. Химические элементы в фейерверках

В качестве горючего, окислителя или добавок в составе фейерверков обычно используют слабовзрывчатые неорганические вещества. Чаще всего горючее состоит из порошка металла или неметалла и типичных окислителей, в качестве которых используются перхлораты, хлораты и нитраты, с добавлением соединений щелочных, щелочноземельных или переходных металлов. Все указанные вещества легко могут быть определены в аналитической лаборатории.

14.1 Поясните принцип пламенного теста, используемого для качественного определения ионов натрия, бария и лития в водном растворе. Какой цвет пламени ассоциируется с каждым из этих элементов?

Ионы щелочноземельных и переходных металлов могут быть определены комплексометрическим титрованием с EDTA, которая является слабой кислотой с  $pK_{a1} = 2.00$ ,  $pK_{a2} = 2.67$ ,  $pK_{a3} = 6.16$   $pK_{a4} = 10.26$ .

14.2 Изобразите структуру комплекса металл–EDTA. В какой форме EDTA будет присутствовать в растворе с  $pH = 10$  при суммарном содержании всех форм превышающей 0.5%?

Определение ионов кальция, стронция и бария с помощью EDTA часто проводят в присутствии аммиачного буфера, поддерживающего  $pH$  раствора около 10.

14.3 Какой состав имеет аммиачный буфер? Какова роль щелочной среды в указанном анализе?

Горючая смесь, используемая в фейерверках (содержащая ионы цинка, магния и свинца, и не содержащая других многозарядных ионов), была проанализирована в три стадии:

- i. На первой стадии образец массой 0.8472 г был растворен и к раствору был добавлен избыток цианида для маскировки цинка в растворе. Раствор был оттитрован, на что потребовалось  $V_1 = 35.90 \text{ см}^3$  0.01983 моль  $\text{дм}^{-3}$  раствора EDTA.
- ii. На второй стадии был добавлен 2,3-дисульфанилпропанол-1 (DMP) и выделившаяся EDTA была оттитрована  $12.80 \text{ см}^3$  of 0.01087 моль  $\text{дм}^{-3}$  стандартизированного раствора  $\text{Mg}^{2+}$ .
- iii. На третьей стадии был добавлен формальдегид для высвобождения ионов цинка, которые были оттитрованы  $V_2 = 24.10 \text{ см}^3$  0.01983 моль  $\text{дм}^{-3}$  раствора EDTA.

14.4 Запишите два ионных уравнения реакций, протекающих при маскировании и последующем высвобождении ионов цинка.

14.5 Поясните роль добавления DMP в ходе анализа.

14.6 Рассчитайте массы (в мг) каждого из трех элементов в 1 г исходного образца.

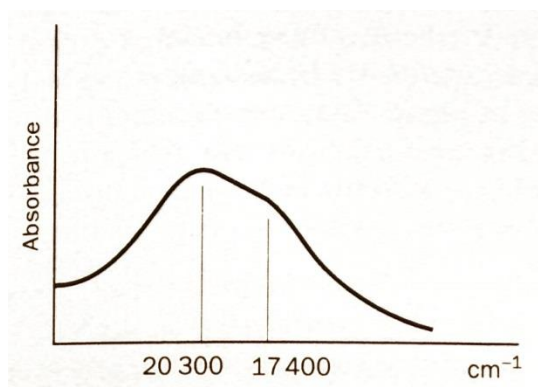
14.7 Аликвоту  $10.00 \text{ см}^3$  0.0500 моль  $\text{дм}^{-3}$  раствора  $\text{Ca}^{2+}$  смешали с  $50.00 \text{ см}^3$  0.0400 моль  $\text{дм}^{-3}$  раствора EDTA в мерной колбе объемом  $100 \text{ см}^3$ . После доведения  $pH$  раствора до 6, раствор был разбавлен до метки дистиллированной водой. Рассчитайте концентрацию свободных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в приготовленном растворе. Десятичный логарифм константы устойчивости комплекса  $\text{Ca}^{2+}$  с EDTA равен 10.61. Рассмотрите только упомянутые в задаче равновесия.

## Задача 15. Окраска комплексов

Из-за поглощения части света в видимой области спектра комплексы переходных металлов часто окрашены. В этой задаче будут рассмотрены простые случаи, когда поглощение вызвано d-d переходами.

### Комплекс титана

Титанометрия – разновидность редокс-титрования, в котором используется сине-фиолетовый водный раствор хлорида титана(III). Окраска раствора обусловлена октаэдрическими частицами  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ . В их спектре присутствует полоса поглощения с максимумом при  $20300 \text{ cm}^{-1}$ :



15.1 Изобразите электронную конфигурацию основного и возбужденного состояний  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , завершив схему ниже.

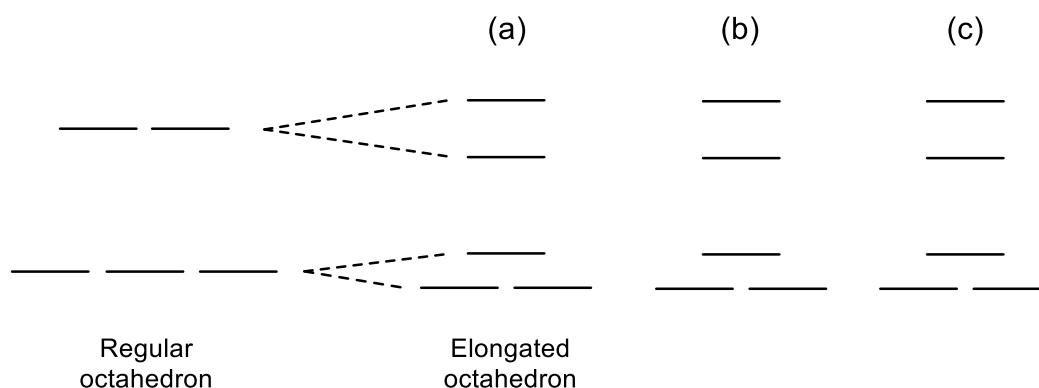


15.2 Предскажите окраску комплекса, исходя из поглощения света при  $20300 \text{ cm}^{-1}$ .

15.3 В реальности спектр комплекса содержит вторую полосу поглощения, проявляющую себя в виде плеча при  $17400 \text{ cm}^{-1}$ . Объясните окраску комплекса с учетом реального спектра.

Наличие двух полос в спектре поглощения обусловлено тем, что частица  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  не является правильным октаэдром. Это тетрагонально-искаженный октаэдр, удлинение связей в котором вызывает дальнейшее расщепление d-орбиталей.

15.4 Заполните в нижеприведенной схеме электронные конфигурации основного (a) и возбужденных (b) и (c) состояний комплекса.



### Комплексы кобальта

Вещество  $K_3[CoF_6]$  служит редким примером высокоспинового комплекса кобальта(III). Фторирование хлорида кобальта(II) дает фторид кобальта(III) (реакция 1). Реакция продукта с фторидом калия приводит к комплексу  $K_3[CoF_6]$  (реакция 2). Причем эту реакцию проводят в неводной среде (HF), ибо фторид кобальта(III) окисляет воду (реакция 3).

15.5 Приведите уравнения реакций (1) - (3).

Если в присутствии каталитических количеств активированного угля через аммиачный раствор хлорида кобальта(II) и хлорида аммония пропускать ток воздуха, образуется комплекс состава  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ .

15.6 Запишите уравнение протекающей реакции.

15.7 Комплекс  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  носит тривиальное название лютеохлорид. Он имеет две полосы поглощения при  $21050$  и  $29400\text{ см}^{-1}$  в ближней УФ и видимой части спектра. Предскажите окраску комплекса. Как она связана с тривиальным названием?

15.8 Поясните, почему комплекс  $K_3[CoF_6]$  является высокоспиновым и парамагнитным, тогда как  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$  – низкоспиновый и диамагнитный.

Высокоспиновые комплексы с конфигурацией  $d^6$  имеют спектры наподобие таковых для конфигурации  $d^1$ . Ион  $[CoF_6]^{3-}$  имеет форму тетрагонально искаженного октаэдра.

15.9 Изобразите электронную конфигурацию основного и возбужденного состояний, зная что суммарный спин частицы при возбуждении не меняется.

15.10 Волновые числа полос поглощения комплекса составляют  $11400\text{ см}^{-1}$  и  $14500\text{ см}^{-1}$ . Предскажите окраску, присущую ионам  $[CoF_6]^{3-}$ .

## Задача 16. Химия железа

По историческим, политическим, экономическим и технологическим, а также биологическим и биохимическим причинам железо является одним из самых важных элементов периодической системы. В следующем задании, некоторые главные аспекты химии железа будут рассмотрены с точки зрения физической химии.

Давайте для начала детально изучим возможные редокс-состояния железа.

16.1 Изобразите диаграмму Латимера для железосодержащих частиц (рН 0) используя следующие стандартные редокс-потенциалы:  $E^\circ(FeO_4^{2-}, H^+/Fe^{3+}) = 1.90\text{ В}$ ,

$E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ В}$ ,  $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ В}$ . Также вычислите редокс-потенциалы для пар  $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}$  и  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}$  и добавьте их на диаграмму.

- 16.2 Определите вольт-эквиваленты для индивидуальных редокс-состояний железа и постройте диаграмму Фроста. Определите, будут ли самопроизвольно взаимодействовать  $\text{FeO}_4^{2-}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  при  $\text{pH} = 0$ .

Другим часто используемым графическим отображением окислительно-восстановительных (а также кислотно-основных) равновесий является диаграмма Пурбэ. Она включает зависимости редокс-потенциалов от  $\text{pH}$ . Давайте рассмотрим проблему более глубоко.

Для простоты, активности будут заменены равновесными концентрациями, даже если такое описание не всегда адекватно соответствует реальности. Потенциалы даны в Вольтах. При обозначении катионных частиц в тексте и уравнениях молекулы воды в координационной сфере будут опущены, т.е.  $\text{Fe}^{2+}$  значит  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$  значит  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$ , и т.д. Поэтому, например,  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$  следует рассматривать не как твердый гидроксид железа(III), а как комплексную частицу  $[\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  в растворе.

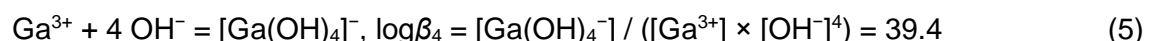
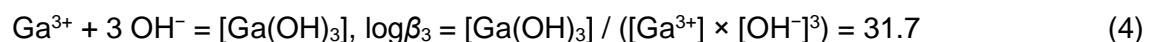
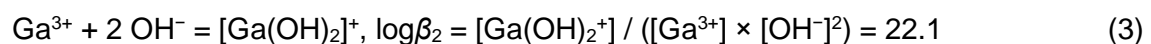
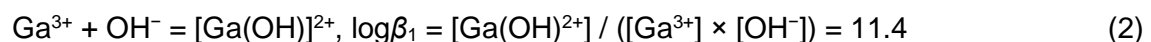
**Каждая линия на диаграмме Пурбэ вытекает из условия равенства активностей (концентраций) обеих частиц, участвующих в равновесии**

- (а) Если учитывать только окислительно-восстановительное равновесие, суммарный график содержит только горизонтальные линии (Рисунок 1а). Типичный пример – редокс пара  $\text{Tl}^+/\text{Tl}$  с  $E^\circ = -0.34 \text{ В}$  (в интервале  $\text{pH}$  от 0 до 12, в более основных растворах образуются гидроксокомплексы). Математическое выражение линии очень простое, ур. (1):

*Линия а* Потенциал, при котором активности/концентрации  $\text{Tl}^+$  и  $\text{Tl}(\text{s})$  равны, т.е.  $a(\text{Tl},\text{s})/[\text{Tl}^+] = 1$ :

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

- (b) Если же аналогичный подход применить к системе, где протекают только протолитические процессы (например, гидролиз; а в рассматриваемом интервале потенциалов редокс-процессы не протекают), то график будет иметь вид вертикальных линий (Рисунок 2б). Например, ступенчатый гидролиз  $\text{Ga}^{3+}$  протекает в четыре стадии с соответствующими общими константами устойчивости, ур. (2–5).



Конечные выражения (6–9) могут быть выведены и вычислены следующим образом:

*Линия b*  $\text{pH}$  при котором равны концентрации  $\text{Ga}^{3+}$  и  $[\text{Ga}(\text{OH})]^{2+}$ , т.е.  $\text{pH} = \text{p}K_a$  для диссоциации  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  с образованием  $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ :

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

и, аналогично:

*Линия c*  $([\text{Ga}(\text{OH})]^{2+} / [\text{Ga}(\text{OH})_2]^+)$ :

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_2 + \log\beta_1 = 14.0 - 22.1 + 11.4 = 3.3 \quad (7)$$

Линия d ( $[\text{Ga}(\text{OH})_2]^+ / [\text{Ga}(\text{OH})_3]$ ):

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_3 + \log\beta_2 = 14.0 - 31.7 + 22.1 = 4.4 \quad (8)$$

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

$$\text{pH} = \text{p}K_w - \log\beta_4 + \log\beta_3 = 14.0 - 39.4 + 31.7 = 6.3 \quad (9)$$

- (с) Если же равновесие является и окислительно-восстановительным и протолитическим, то линия на графике будет проходить под наклоном. Одним из полезных примеров является восстановление кислорода (10) и гидратированных протонов (11), что отображено на рисунке 1с. Аналитические выражения для *линий* f(12) и g(13) характеризуются одинаковым наклоном, т.е. обе линии параллельны и они определяют область редокс-устойчивости воды по отношению к восстановлению с выделением  $\text{H}_2(\text{g})$  и окислению с выделением  $\text{O}_2(\text{g})$ .

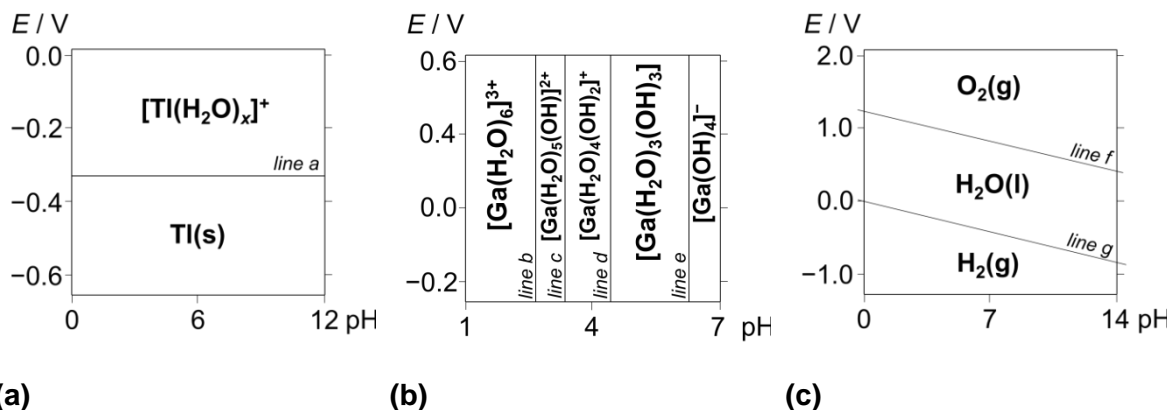


Линия f ( $\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$ ):

$$E = E^\circ - (0.059 / n) \times \log[a^2(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) / (a(\text{O}_2, \text{g}) \times [\text{H}^+]^4)] = 1.23 - 0.059 \times \text{pH} \quad (12)$$

Линия g ( $\text{H}^+/\text{H}_2$ ):

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



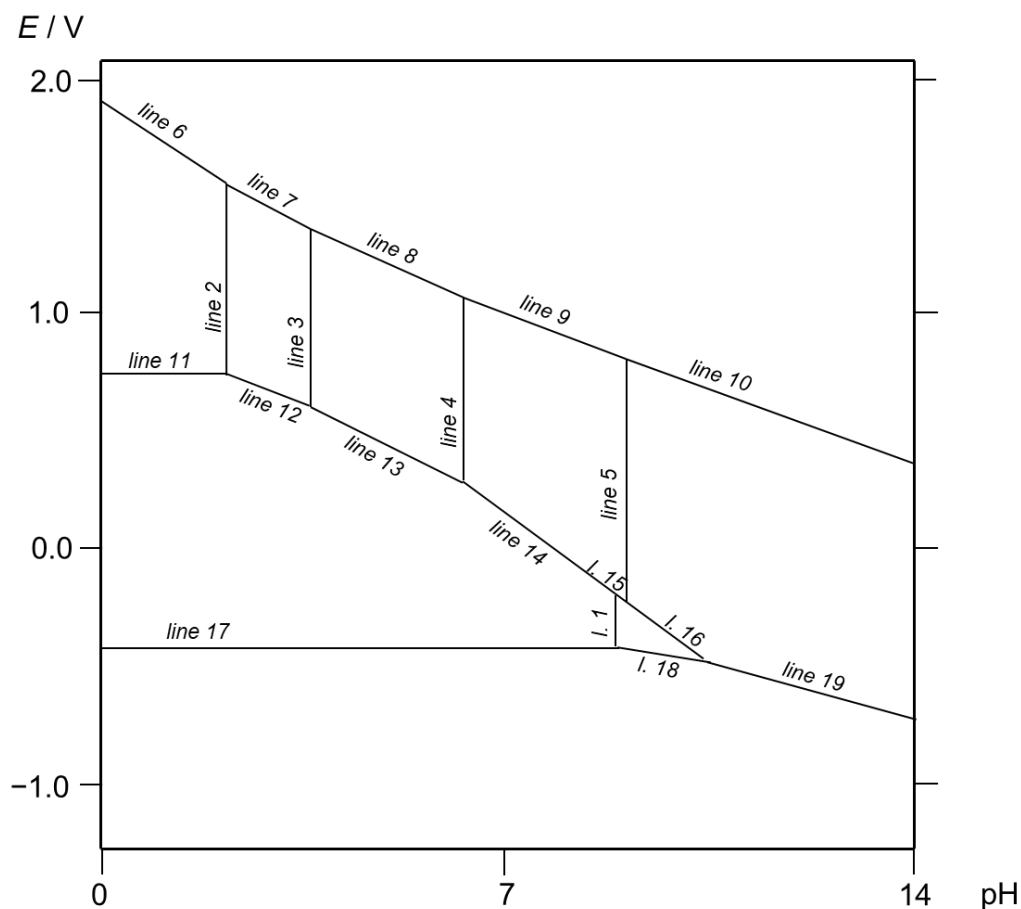
**Рисунок 1.** Диаграммы Пурбэ для **(а)** системы  $\text{Ti}^+/\text{Ti}$ , **(б)** системы  $\text{Ga}^{3+}/[\text{Ga}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$  и **(с)** системы  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ .

А теперь давайте вернемся к химии железа.

16.3 Построение диаграммы Пурбэ для железосодержащих частиц довольно утомительно. Поэтому несколько грубая форма результатов, соответствующих металлическому железу, а также растворенным железосодержащим частицам в интервале pH 0-14 уже представлена на рисунке 2.

- Все линии разделяют область графика на много участков. Установите, какие частицы преобладают в отдельных участках на рисунке 2 и напишите ваши ответы на графике.
- Используя данные из 16.1 вместе с таблицей 1 выведите и напишите условия для горизонтальных линий 11, 17 и вертикальных линий 2, 5.





**Рисунок 2.** Диаграмма Пурбэ для металлического железа и растворенных железосодержащих частиц в воде.

**Таблица 1:** Общие константы устойчивости  $\beta_n$  гидроксокомплексов железа(II) и (III).

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

- c) В качестве примера наклонной линии выведите уравнение для *линии 6* и определите координаты  $[\text{pH}, E]$  её пересечения с линиями 2 и 7.
- d) Феррат(VI)-анион является более сильным окислителем, чем кислород (сравните *линию f* на рисунке 1с с областью стабильности феррат-иона на рисунке 2) и поэтому стабилен только в сильнощелочной области, в которой потенциалы  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeO}_4^{2-}/[\text{Fe}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$  сопоставимы. Поэтому обычно феррат-ион нестабилен в водных растворах и окисляет воду до кислорода. Предложите метод получения феррат-иона. Напишите соответствующее уравнение реакции.

Общеизвестно, что соединения железа(III) более склонны к гидролизу, чем соединения железа(II).



16.4 Рассмотрите все частицы, указанные на диаграмме Пурбэ (Рисунок 2) с позиции размеров ионов и поверхностной плотности заряда и объясните, какие лиганды лучше всего подходят каждому метал-ионному центру.

Термодинамические, кинетические, спектроскопические и магнитные свойства тесно связаны с электронной структурой отдельных частиц. Поскольку железо – d-металл, теория кристаллического поля и теория поля лигандов помогут нам разобраться с этим. Для определения электронной конфигурации в рамках расщепления уровней d-орбиталей наиболее полезной качественной концепцией является спектрохимический ряд.

16.5 Запишите магнитные состояния следующих частиц (высокий/низкий спин):  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ . В приближении  $O_h$  симметрии вычислите ЭСПЛ и выразите результат в единицах энергии расщепления  $\Delta_o$  и энергии спаривания электронов P.

16.6 На рисунке 3 представлены спектры в УФ-видимом диапазоне для оранжево-коричневого раствора  $\text{FeCl}_3$ , содержащего катион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$  и для суспензии наночастиц берлинской лазури (которую можно представить как  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ). Спектры представлены в неизвестном порядке. Сопоставьте эти соединения с приведенными спектрами.

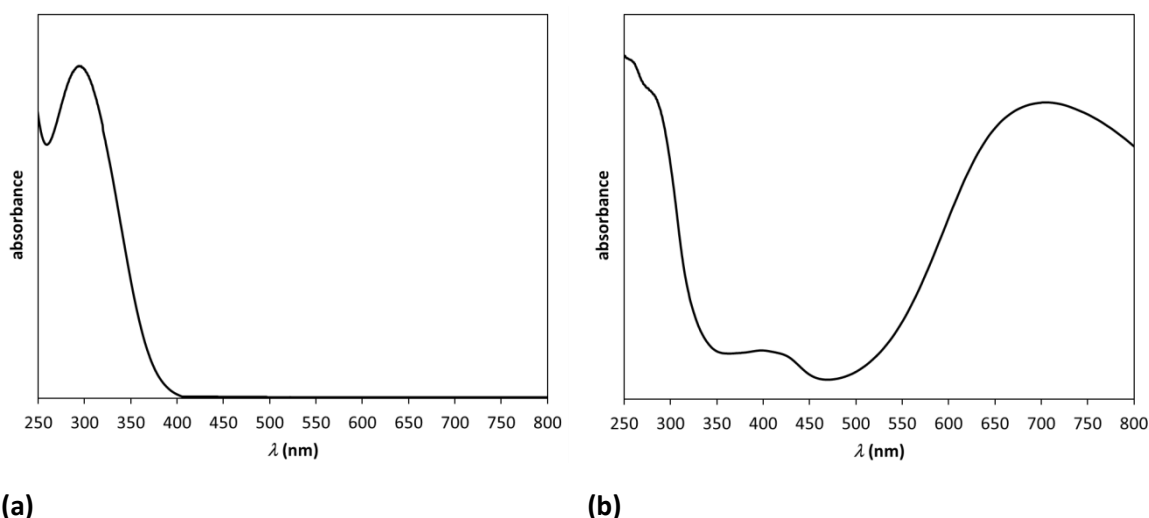


Рисунок 3. Спектры  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  (в неизвестном порядке).

## Задача 17. Цианидные и фторидные комплексы марганца

Среди металлов первого ряда переходных металлов марганец образует наибольшее число состояний с различной степенью окисления. Эта задача посвящена рассмотрению синтеза и электронного строения цианидных и фторидных комплексов, содержащих ионы марганца в степенях окисления от +I до +IV.

### Степень окисления +I

С водой металлический марганец реагирует очень медленно. Однако он быстро растворяется в 2 М деаэрированном (не содержащем растворенного кислорода) водном растворе NaCN с образованием бесцветного диамагнитного  $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$  (1).

17.1. Запишите уравнение реакции образования комплекса (1).

17.2 Изобразите диаграмму расщепления уровней в комплексном анионе и заполните уровни электронами.

### Степень окисления +II

Растворимые комплексы марганца(+II) (например, хлорид, нитрат, сульфат) часто являются исходными реагентами для получения других комплексов марганца. Ионы  $Mn^{2+}(aq)$  в деаэрированных водных растворах реагируют с избытком ионов  $CN^-$  с образованием голубых ионов  $[Mn(CN)_6]^{4-}$ , магнитный момент которых соответствует присутствию одного неспаренного электрона.

17.3 Ион  $Mn^{2+}(aq)$  можно рассматривать как высокоспиновый гексааква-комплекс. Изобразите диаграмму расщепления уровней, заполните уровни электронами и предскажите число неспаренных электронов в нем.

17.4 Изобразите диаграмму расщепления уровней в комплексе  $[Mn(CN)_6]^{4-}$  и заполните уровни электронами.

### Степень окисления +III

Ионы  $[Mn(CN)_6]^{3-}$  красного цвета являются примером редких низкоспиновых комплексов марганца(+III). Они могут быть получены тремя различными методами:

- i. Барботированием воздуха через раствор солей марганца(+II) в присутствии избытка цианид ионов (2).
- ii. Окислением  $[Mn(CN)_6]^{4-}$  с помощью 3 %-ного раствора пероксида водорода (3).
- iii. Окислением хлорида марганца(+II) азотной кислотой в присутствии избытка фосфат-ионов (выделяется NO) (4). Образующийся при этом серо-зеленый осадок отфильтровывают и растворяют в растворе цианида калия при 80 °C (кислотно-основная реакция) (5).

17.5 Запишите молекулярные уравнения реакций для процессов (2)–(5), для процессов (2) и (3) в ионно-молекулярной форме.

17.6 Изобразите диаграмму расщепления уровней в комплексе  $[Mn(CN)_6]^{3-}$  и заполните уровни электронами.

Фиолетовый комплекс  $K_3[MnF_6]$  может быть получен растворением диоксида марганца в водном растворе  $KHF_2$  (6).

17.7 Запишите уравнение процесса (6).

Существует ряд фторидных комплексов марганца (+III) с формально разными координационными числами:  $Na_2[MnF_5]$ ,  $Cs[MnF_4]$ . В действительности, координационное число атомов марганца в этих комплексах равно 6. Октаэдрические фрагменты  $[MnF_6]^{oct}$  в структуре этих комплексов связаны с помощью мостиковых атомов F.

17.8 Изобразите диаграмму расщепления уровней в октаэдрическом комплексе  $[MnF_6]^{3-}$  и заполните уровни электронами.

17.9 Предскажите структуру анионных 1D-цепей, присутствующих в  $Na_2[MnF_5]$ .

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

#### Степень окисления +IV

Окисление иона  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  нитрозил хлоридом приводит к образованию иона  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ . При облучении солнечным светом этот ион подвергается восстановительному фотолизу с образованием тетраэдрического иона  $[\text{Mn}(\text{CN})_4]^{2-}$ .

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

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

Желтый фторидный комплекс  $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$  может быть получен при восстановлении  $\text{KMnO}_4$  пероксидом водорода в присутствии  $\text{KHF}_2$  и  $\text{HF}$  (7).

17.13 Запишите уравнение процесса (7).

17.14 Электронную структуру  $[\text{MnF}_6]^{2-}$  можно описать количественно такой же диаграммой расщепления, как и для  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$ . Почему?

Комплекс  $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$  можно использовать для неэлектролитического получения фтора. При нагревании он реагирует с  $\text{SbF}_5$  с образованием  $\text{K}[\text{SbF}_6]$ ,  $\text{MnF}_2$  и фтора (8).

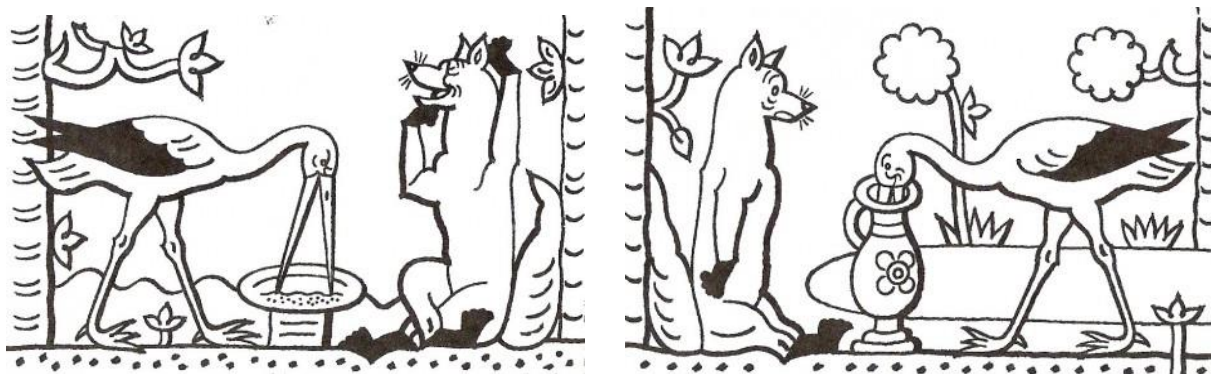
17.15 Запишите уравнение процесса (8).

## Задача 18. Лиса и аист

Однажды лиса пригласила аиста на ужин, и, замислив позабавить себя за счет своего гостя, предложила не что иное, как немножко жидкого супа в плоской тарелке. Лиса расправлялась с блюдом без труда, в то время как аист не мог сделать и глотка своим длинным клювом, в результате чего остался таким же голодным, как и в начале ужина. Между тем лиса изобразила сожаление, что её еду ели так неохотно, и выразила беспокойство, что не приправила блюдо по вкусу аиста.

Аист был молчалив, но попросил лису в благодарность навестить его с ответным визитом. Так и решили они поужинать на следующий день. Лиса пришла, как они и договаривались, после чего ужин был немедленно подан к столу.

Когда стол был накрыт, лиса к своему ужасу обнаружила, что еда находилась в сосуде с узким горлышком, в которое аист легко мог погрузить свой длинный клюв, пока ей приходилось довольствоваться облизыванием горлышка кувшина. *Не имея возможности утолить свой голод, лиса удалилась со всей своей грацией, понимая, что она едва ли может высказать претензии хозяину, который всего-то оплатил ей той же монетой.*



Но можно предложить и альтернативную концовку басни (вместо текста, выделенного курсивом):

Но поскольку Лиса была очень умна, она осмотрелась и нашла решение проблемы. Вокруг лежала галька. Лиса не колебалась ни минуты и начала забрасывать гальку в кувшин с супом. Аист в замешательстве качал головой, пока лиса продолжала забрасывать камешки внутрь до того момента, когда поверхность супа достигла края сосуда. После этого лиса повернулась к аисту с ухмылкой на лице и произнесла: «Конечно же, я попробую это» и начала есть суп.

---

Рассмотрим минимальный объем супа в кувшине, который необходим для успеха лисы. Такой объем супа связан с суммарным объемом камней, находящихся в кувшине. Этот суммарный объем зависит от количества, размера и взаимного расположения гальки.

Аппроксимируем эту ситуацию геометрической моделью:

- Кувшин аппроксимируется идеальным цилиндром с диаметром 10.0 см и высотой 50.0 см.
- Камень аппроксимируется идеальной твердой сферой.
- Все сферы имеют одинаковый диаметр.
- Сферы располагаются как можно ближе, так что они касаются друг друга.
- Суп аппроксимируется водой.
- Все камни полностью погружены в сосуд (т.е. никакая часть ни одного камня не выходит за пределы цилиндра).

### Большие камни

Рассмотрим радиус сферы  $r = 5$  см.

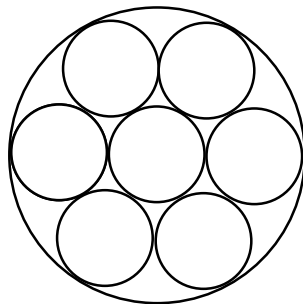
18.1 Вычислите максимальное число сфер, которое может поместиться в цилиндре.

18.2 Вычислите долю объема цилиндра (в %), занятую таким количеством сфер.

18.3 Вычислите свободный объем пространства (в  $\text{см}^3$ ) вокруг сфер, который может быть заполнен водой.

### Галька

Рассмотрим порядок, в котором 7 сфер первого (нижнего) слоя точно помещаются в цилиндре:



18.4 Вычислите радиус такой сферы (в см).

В следующих вопросах рассмотрите порядок, в котором все вышележащие слои повторяют позиции сфер в нижнем слое.

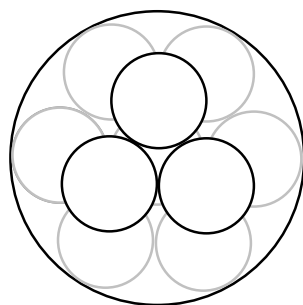
18.5 Вычислите максимальное число слоев, которое может поместиться в цилиндре.

18.6 Вычислите максимальное число сфер, которое может поместиться в цилиндре.

18.7 Вычислите долю объема цилиндра (в %), занятую таким количеством сфер.

18.8 Вычислите свободный объем пространства (в см<sup>3</sup>) вокруг сфер, который может быть заполнен водой.

В следующих вопросах рассмотрите порядок, при котором каждый четный слой состоит из 3-х сфер, а каждый нечетный слой повторяет позиции сфер в нижнем слое:



18.9 Вычислите максимальное число слоев, которое может поместиться в цилиндре.

18.10 Вычислите максимальное число сфер, которое может поместиться в цилиндре.

18.11 Вычислите долю объема цилиндра (в %), занятую таким количеством сфер.

18.12 Вычислите свободный объем пространства (в см<sup>3</sup>) вокруг сфер, который может быть заполнен водой.

### Песок

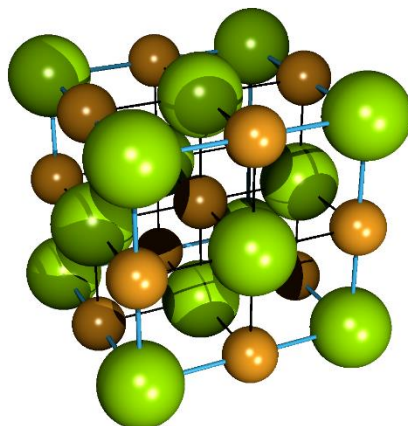
Рассмотрим очень маленькие сферы с диаметром, на порядки меньшим, чем диаметр цилиндра ( $r \rightarrow 0$ ).

18.13 Вычислите предельную долю (в %) объема цилиндра, занимаемую сферами.

18.14 Вычислите свободный объем пространства (в см<sup>3</sup>) вокруг сфер, который может быть заполнен водой.

## Задача 19. Структура твердых тел

Структура хлорида натрия NaCl является одним из основных структурных типов ионных соединений. Его гранецентрированная кубическая ячейка приведена на рисунке 1. Постоянная решетки NaCl  $a = 5.64 \text{ \AA}$ , радиус иона натрия  $r(\text{Na}^+) = 1.16 \text{ \AA}$ .



**Рисунок 1.** Элементарная ячейка NaCl.  $\text{Na}^+$  – желтые,  $\text{Cl}^-$  – зеленые.

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

Хлорид калия KCl кристаллизуется в таком же структурном типе, что и хлорид натрия. Плотность твердого KCl равна  $\rho(\text{KCl}) = 1.98 \text{ г см}^{-3}$ .

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

Структуру ионных соединений можно определить на основании относительных размеров катиона и аниона. Отношение  $r_+/r_-$  определяет какой тип пустот в анионной подрешетке будет занят катионами.

19.3 Ионный радиус иона лития равен  $r(\text{Li}^+) = 0.90 \text{ \AA}$ . Оцените, может ли LiCl иметь тот же структурный тип, что и NaCl или нет.

Некоторые ионные соединения двухвалентных ионов также кристаллизуются в структурном типе NaCl, например, свинцовый блеск PbS. Постоянная решетки для него равна  $a = 5.94 \text{ \AA}$ .

19.4 Рассчитайте плотность свинцового блеска.

Поскольку ионы серебра могут замещать ионы свинца в кристаллах свинцового блеска, последний является очень важным минералом серебра. Для обеспечения электро нейтральности по положительному заряду в некоторых узлах решетки вместо сульфид-ионов должны располагаться вакансии. Состав таких фаз может быть выражен общей формулой  $\text{Pb}_{1-x}\text{Ag}_x\text{S}_y$ .

19.5 Установите зависимость величины  $y$  как функцию  $x$ .

Образец серебросодержащего свинцового блеска, в котором часть ионов свинца замещена на ионы серебра, а недостающий заряд компенсирован вакансиями в местах расположения сульфид-ионов, имеет плотность  $7.21 \text{ г см}^{-3}$ . Постоянная решетки для этого образца равна  $a = 5.88 \text{ \AA}$ .

19.6 Рассчитайте величину стехиометрического коэффициента  $x$ .

Цинковая обманка (сфалерит, ZnS) кристаллизуется в разных структурных типах, которые близки к структуре алмаза. Оба типа элементарных ячеек приведены на рисунке.



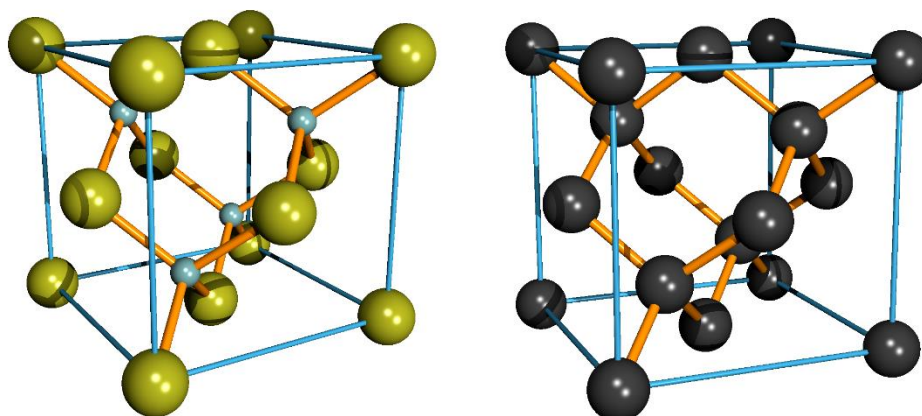


Рисунок 2. (а) Ячейка сфалерита.

$Zn^{2+}$  – серые,  $S^{2-}$  – желтые.

(b) Ячейка алмаза.

19.7 Какое число формульных единиц  $ZnS$  приходится на 1 элементарную ячейку сфалерита?

Более тяжелые элементы IV группы (14 группы), кремний и германий, также могут кристаллизоваться в структурном типе алмаза. Радиус атома германия равен  $r(\text{Ge}) = 1.23 \text{ \AA}$ .

19.8 Рассчитайте плотность твердого германия.

Германий является полупроводником, схожим с кремнием. Он используется в электронике и схож с кремнием, обладает высокой хрупкостью. Поэтому в некоторых практических применениях используется менее хрупкий изоэлектронный арсенид галлия,  $\text{GaAs}$ . Это соединения относится к полупроводникам типа III-V (соединения элементов из групп III и V (групп 13 и 15 соответственно) и имеет структуру сфалерита. Постоянные решетки Ge и  $\text{GaAs}$  очень схожи, и  $a(\text{GaAs}) = 5,65 \text{ \AA}$ . Аналогичное соединение  $\text{GaP}$  также имеет структуру сфалерита, но имеет меньшую элементарную ячейку  $a(\text{GaP}) = 5,45 \text{ \AA}$ .

19.9 Рассчитайте разность радиусов атомов P и As в соответствующих соединениях с галлием ( $\text{GaP}$  и  $\text{GaAs}$ ).

## Задача 20. Циклобутаны

20.1 Изобразите все возможные изомеры замещённых циклобутанов с молекулярной формулой  $\text{C}_7\text{H}_{14}$ , включая энантимеры.

20.2 Звёздочкой отметьте все асимметрические атомы углерода в структурных формулах из пункта 20.1.

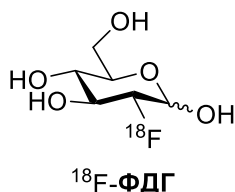
20.3 Перечислите все соединения из пункта 20.1, которые **не** проявляют оптической активности.

20.4 Перечислите все пары энантимеров из пункта 20.1.

## Задача 21. Фторированные радиоактивные метки

Фтордезоксиглюкоза, а точнее  $^{18}\text{F}$ -изотопмер 2-фтор-2-дезоксиглюкозы ( $^{18}\text{F}$ -ФДГ), представляет собой соединение, которое находит применение в диагностике рака с

использованием позитронной эмиссионной томографии (ПЭТ). В этом методе пациенту вводится радиометка, которая захватывается преимущественно раковыми клетками. При радиоактивном распаде образуется позитрон, который быстро аннигилирует с ближайшим электроном, в результате чего образуется и детектируется пара  $\gamma$ -фотонов, разлетающихся в противоположных направлениях. Это позволяет обнаруживать опухоль с высокой чувствительностью и хорошим пространственным разрешением.

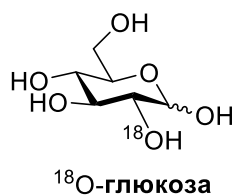


21.1 Изотоп  $^{18}\text{F}$  производится при помощи бомбардировки протонами. Какой изотоп какого элемента нужно использовать для получения  $^{18}\text{F}$ ?

В ПЭТ используется очень малое количество  $^{18}\text{F}$ -ФДГ, поэтому доза измеряется в единицах радиоактивности, а не в более распространённых единицах молярной концентрации.

21.2 Какое количество  $^{18}\text{F}$ -ФДГ (в моль) соответствует одной дозе 300 МБк ( $3 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ )? Период полураспада  $^{18}\text{F}$  составляет 109,771 мин.

Предположим, все молекулы  $^{18}\text{F}$ -ФДГ распадаются до  $^{18}\text{O}$ -глюкозы, которая затем подвергается стандартному биохимическому превращению в диоксид углерода и воду.



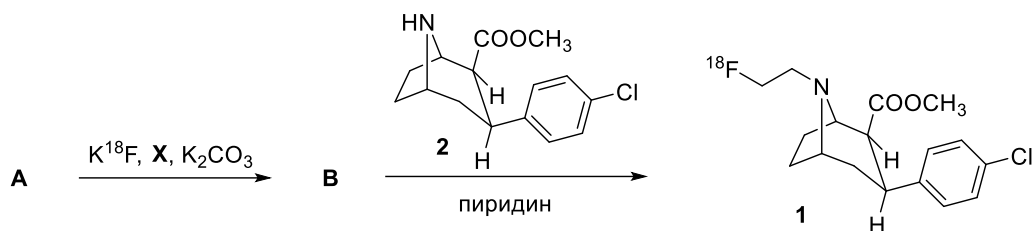
21.3 В какой момент времени химическая энергия  $^{18}\text{O}$ -глюкозы, произведённой распадом  $^{18}\text{F}$ -ФДГ, будет равна полной энергии  $\gamma$ -фотонов, ещё не выделившихся из оставшейся  $^{18}\text{F}$ -ФДГ? Иными словами, в какой момент времени разложение всей полученной  $^{18}\text{O}$ -глюкозы на  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  произведёт такое же количество энергии, как и радиоактивный распад всей оставшейся  $^{18}\text{F}$ -ФДГ? Теплота сгорания глюкозы равна  $2800 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Тем не менее,  $^{18}\text{F}$ -ФДГ — это не единственная используемая радиоактивная метка. Соединение **1** представляет собой радиометку, используемую в диагностике болезни Паркинсона (БП). Молекула **1** связывается с транспортером дофамина (DAT), мембранным белком, характерным для дофаминергических нейронов. Вырождение этого класса нейронов является симптомом БП. Поэтому целевая визуализация нервных клеток, экспрессирующих DAT, может быть использована для диагностики этого нейродегенеративного заболевания.

Свежеполученный образец  $\text{K}^{18}\text{F}$  реагирует с дитозилатом **A**, давая монофторированный предшественник **B**. Соединение **B** затем реагирует с амином **2**, образуя целевую радиометку **1**.

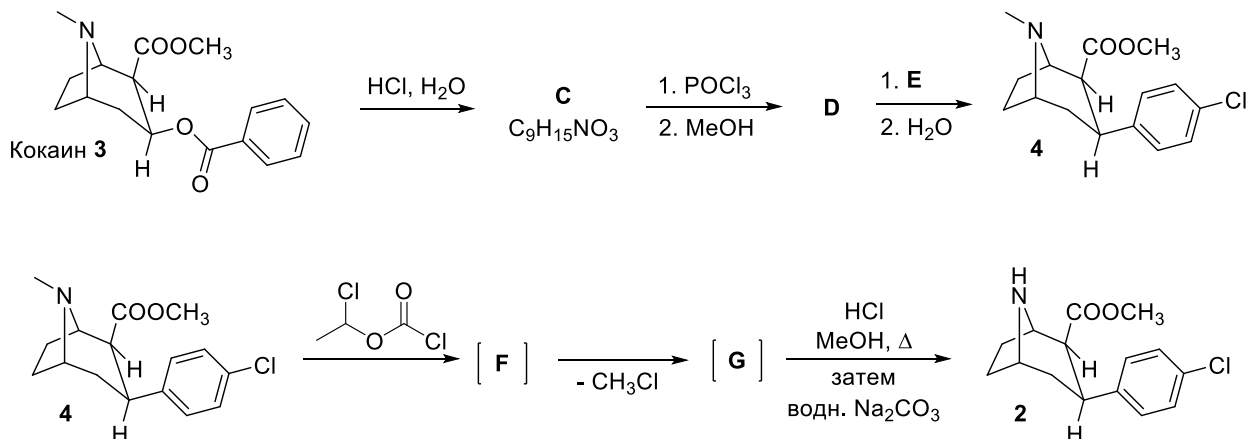
21.4 Предложите структуры тозилатов **A** и **B**. Какая добавка **X** необходима, чтобы сделать анион фтора достаточно нуклеофильным, чтобы реакция прошла до конца в течение минут?





Амин **2** можно легко получить в несколько стадий из кокаина (**3**), природного соединения, содержащегося в растениях семейства эритроксиловых.

Синтез начинается с кислотно-катализируемого гидролиза кокаина (**3**), который приводит к соединению **C** ( $C_9H_{15}NO_3$ ). Дальнейшее элиминирование под действием  $POCl_3$  и метанольная обработка приводят к соединению **D**. Добавление к соединению **D** реагента **E**, содержащего магний, после дальнейшей водной обработки даёт предшественник **4**. Последняя стадия в синтезе вторичного амина **2** заключается в деметилировании под действием 1-хлорэтилхлорформиата, после чего следует обработка водным карбонатом натрия.



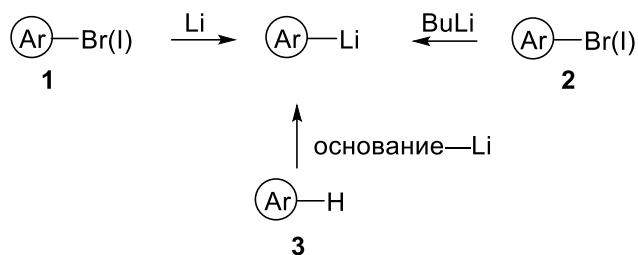
21.5 Изобразите структурные формулы соединений **C—E**.

21.6 Соединение **4** является не единственным стереоизомером, который может образоваться при присоединении **E** к **D**. Изобразите структурные формулы всех стереоизомеров, являющихся нежелательными побочными продуктами данного превращения.

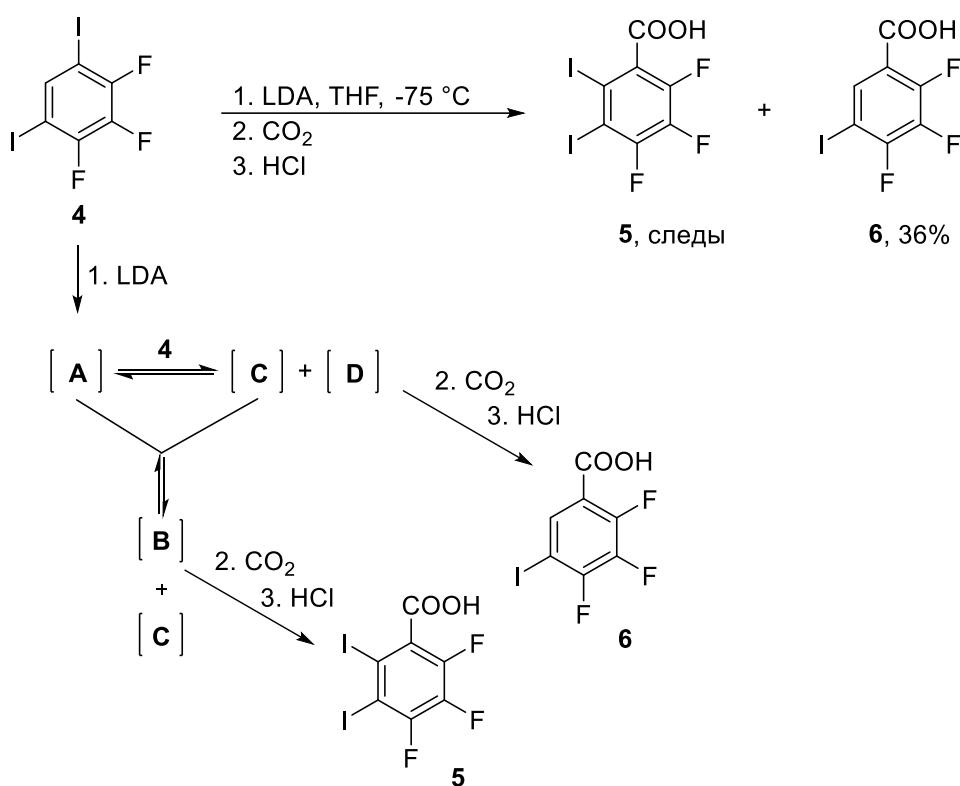
21.7 Механизм деметилирования **4** включает в себя стадию образования ацилированных промежуточных соединений **F** и **G**, а также последующее высвобождение амина **2** подкисленным горячим метанолом. Изобразите структурные формулы промежуточных соединений **F** и **G**.

## Задача 22. Где же литий?

Ариллитиевые соединения являются ключевыми реагентами в синтезе огромного количества веществ. Получение этих реагентов можно осуществить по реакции арилгалогенидов с литием или бутиллитием. Другой возможный подход заключается в кислотно-основной реакции ароматических (гетероароматических) соединений с сильным основанием.



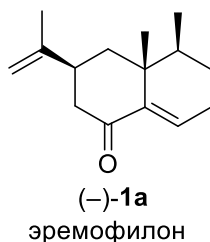
Взаимодействие замещённого иодбензола **4** с диизопропиламидом лития (LDA) представляет собой пример синтеза ароматической карбоновой кислоты с использованием процесса, известного как реакция танцующего галогена. В данном случае, эта реакция приводит к кислоте **6** в качестве основного продукта, а также к следовым количествам кислоты **5**.



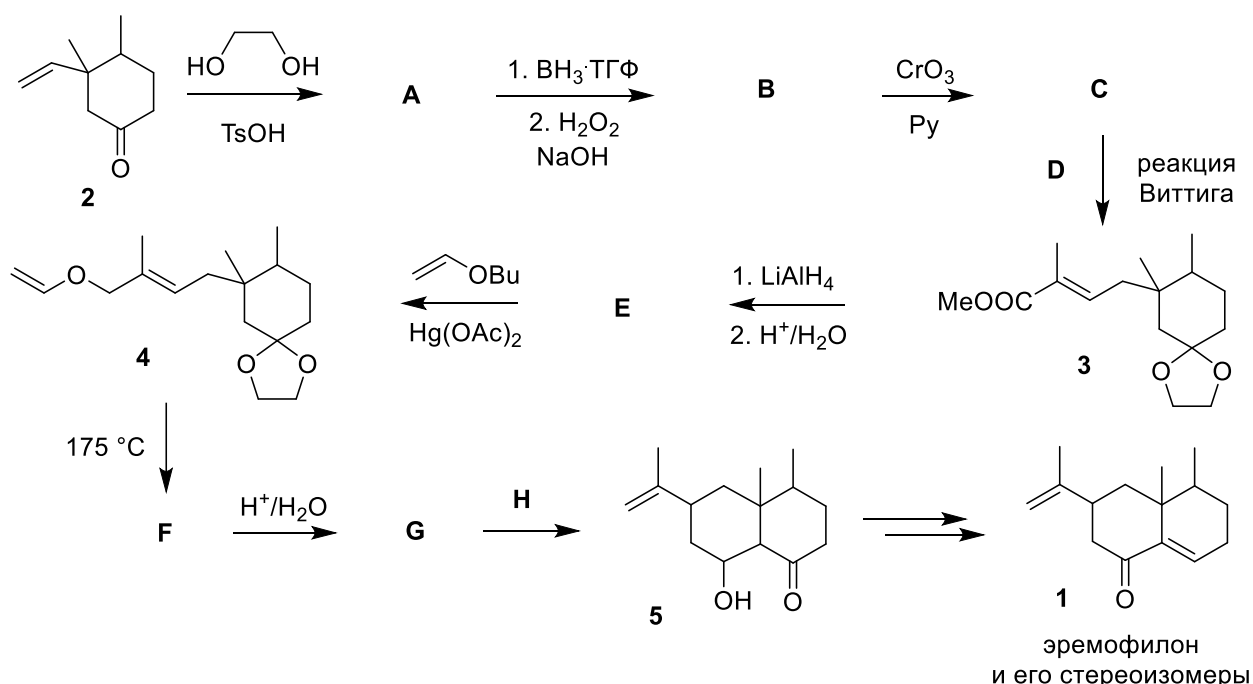
- 22.1 Изобразите механизм реакции арилгалогенида **1** с литием.
- 22.2 Приведите структурные формулы интермедиатов **A**, **B**, **C** и **D**, при помощи которых можно объяснить образование кислот **5** и **6**.
- 22.3 Кислоту **5** можно синтезировать галоформной реакцией. Предложите метод её синтеза из субстрата **E** ( $\text{C}_8\text{H}_3\text{F}_3\text{I}_2\text{O}$ ) с использованием необходимых реагентов.

## Задача 23. Синтез эремофилона

Эремофилон (–)-**1a** является компонентом коммерчески доступного масла с противовоспалительным и расслабляющим действием, которое выделяют из австралийского кустарника *Eremophila mitchellii*.

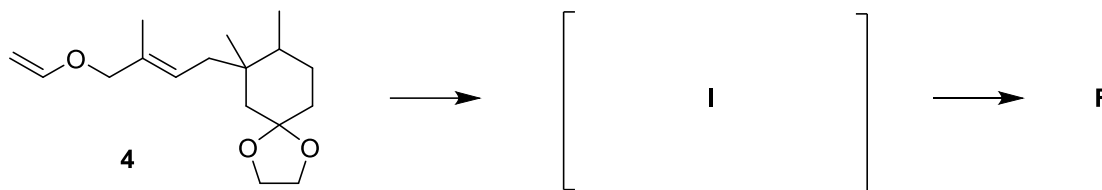


Синтез энантиомерно чистого эремофилона представляет определённые трудности из-за *цис*-расположения двух метильных групп и аксиальной ориентации изопропенильной группы. Синтез соответствующей смеси диастереомеров **1** начинается с кетона **2**, который вводят в реакцию с этандиолом-1,2 в кислой среде с образованием соединения **A**, которое затем региоселективно восстанавливают комплексом борана с ТГФ. Окислительная обработка боранового промежуточного соединения даёт вещество **B**. Мягкое окисление последнего даёт продукт **C**, который на следующей стадии стереоселективно взаимодействует с соответствующим  $\lambda^5$ -алкилиденфосфораном (илидом) **D**, давая соединение **3**. При его восстановлении образуется вещество **E**, которое в присутствии ацетата ртути реагирует с бутилвиниловым эфиром с образованием соединения **4**. Нагревание вещества **4** приводит к его перегруппировке в соединение **F**, которое после удаления защитных групп даёт дикарбонильное соединение **G**. Наконец, внутримолекулярная альдольная реакция с использованием реагента **H** приводит к бициклическому продукту **5**, который является ключевым промежуточным соединением в синтезе эремофилона в виде смеси стереоизомеров (**1**).



23.1 Приведите структурные формулы продуктов и реагентов **A–H**.

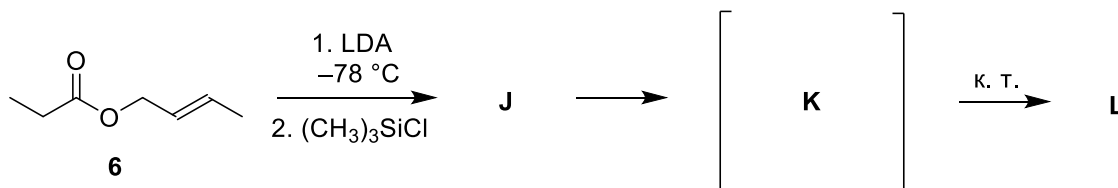
Ключевой стадией синтеза является термическая перегруппировка аллилвинилового эфира **4**, которая приводит к соединению **F**. Чтобы такая реакция могла протекать, соединение **4** должно принять ориентацию **I**, подходящую для последующей сигматропной перегруппировки.



23.2 Изобразите необходимую ориентацию аллилвинилового эфира в соединении **4**, благодаря которой осуществляется сигматропное превращение. Изогнутыми стрелками покажите переход электронов на стадии перегруппировки, в ходе которой образуется соединение **F**. Как называется эта перегруппировка?

*Примечание:* Нет необходимости изображать трёхмерные структуры.

Для этой перегруппировки обычно требуется высокая температура, хоть это и не всегда обязательно. Например, сложные эфиры аллиловых спиртов, такие как сложный эфир **6**, также могут вступать в это превращение, если их сперва обработать сильным ненуклеофильным основанием, например, диизопропиламидом лития (LDA) при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , что даст соответствующий енолят. Дальнейшее улавливание енолята триметилсилилхлоридом даёт силиловый енол **J**. При отогревании до комнатной температуры соединение **J** подвергается спонтанной перегруппировке в замещённый силиловый эфир **L** через конформацию **K**.

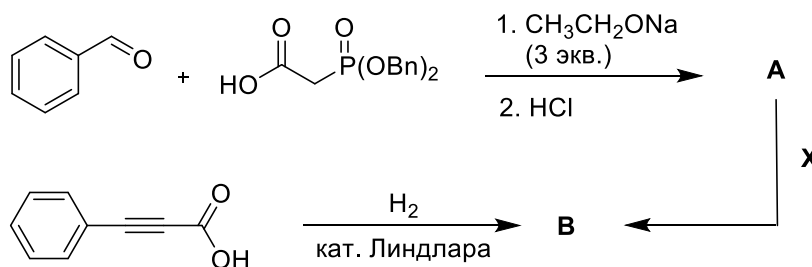


23.3 Изобразите структурные формулы **J** и **L** и конформацию **K**, которая позволяет протекать сигматропному превращению. Изогнутыми стрелками покажите переход электронов на стадии перегруппировки в соединение **L**.

*Примечание:* Нет необходимости изображать трёхмерные структуры.

## Задача 24. Корица повсюду

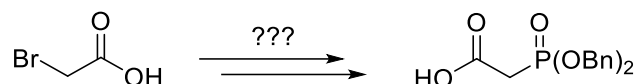
Корица является важным компонентом многих блюд и десертов, в том числе чешского яблочного штруделя, шведских булочек канелбуллар, индийского острого риса бирьяни и популярного зимнего напитка глинтвейна. В корице присутствует несколько веществ, отвечающих за её вкус и запах, прежде всего коричный альдегид и коричная кислота, а также их производные. Следует заметить, что (*E*)-коричный альдегид и (*E*)-коричная кислота гораздо более распространены в природе, чем их соответствующие (*Z*)-изомеры. Первые из них имеют медовый, коричный аромат, тогда как последние абсолютно не имеют запаха. Для начала рассмотрим методы синтеза обоих стереоизомеров коричной кислоты.



24.1 Изобразите структурные формулы изомеров **A** и **B**.

24.2 Предложите разумные условия (**X**) превращения изомеров коричной кислоты (**A** → **B**).

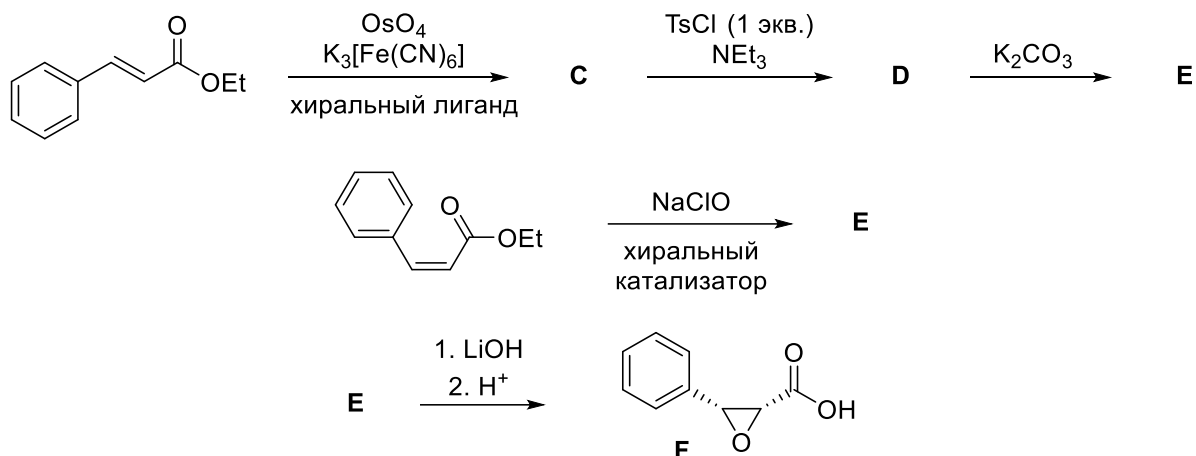
24.3 Предложите метод синтеза используемого в приведённом синтезе фосфоната, исходя из 2-бромуксусной кислоты.



Оба стереоизомера коричной кислоты и их производные часто используются в качестве исходных соединений во многих синтезах. Вот некоторые примеры.

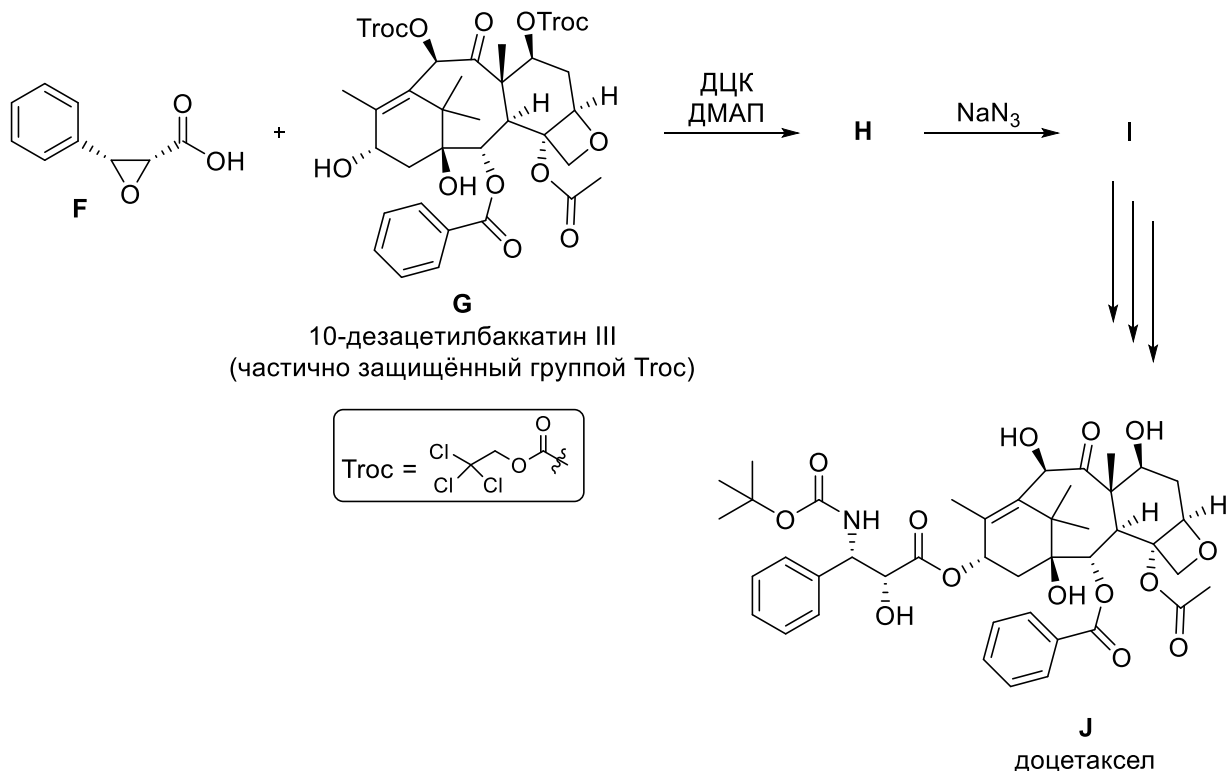
Доцетаксел (**J**), продаваемый под коммерческим названием «Таксотер», является полусинтетическим препаратом для химиотерапии многих видов рака. Его основной структурный фрагмент, 10-дезацетилбаккатин III (**G**), экстрагируют из листьев тиса, а боковую цепь получают синтетически из этилового эфира коричной кислоты (этилциннамата).

Ключевое соединение, эпокси кислоту **F**, можно получить как из (*E*)-, так и из (*Z*)-этилциннамата. (*E*)-Этилциннамат вначале реагирует с тетраоксидом осмия в присутствии хирального лиганда. При этом образуется только один энантиомер **C**. Реакция **C** с одним эквивалентом тозилхлорида приводит к соединению **D**, в котором тозилирована гидроксильная группа в положении 2. В основной среде тозилат **D** превращается в соединение **E**. Как вариант, соединение **E** можно получить в одну стадию из (*Z*)-этилциннамата по реакции окисления гипохлоритом. Хиральный катализатор обеспечивает образование единственного энантиомера. Гидролиз **E** затем приводит к кислоте **F**.



24.4 Изобразите структурные формулы соединений **C**, **D** и **E**, отражающие также их стереохимию. Абсолютную конфигурацию всех соединений можно установить на основании известной структуры кислоты **F**.

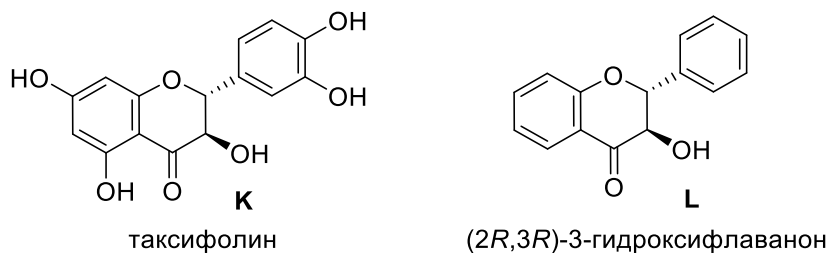
Эпокси кислота **F** реагирует с 10-дезацетилбаккатином III (**G**) в присутствии *N,N*-дихлорогексилкарбодиимида (ДЦК) с образованием соединения **H**. Последующая реакция с  $\text{NaN}_3$  приводит к соединению **I**, которое легко превратить в доцетаксел (**J**).



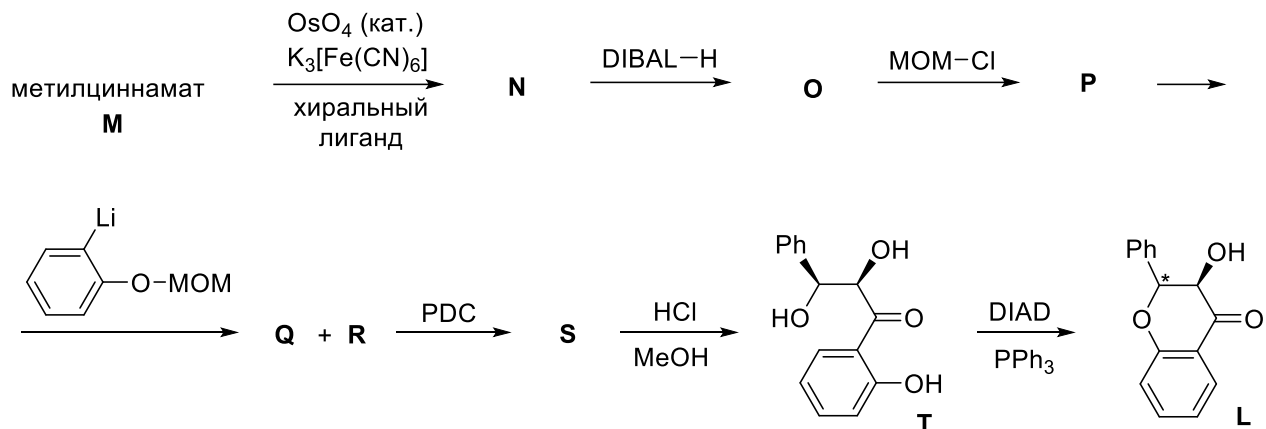
24.5 Изобразите структурные формулы соединений **H** и **I** с учётом их стереохимии.

24.6 Какова роль ДЦК на первой стадии? Приведите соответствующее уравнение реакции.

Таксифолин (**K**) является ингибитором рака яичников с сильными гепатозащитными свойствами. Он является природным соединением из семейства 3-гидроксифлаванонов (**L**).



Синтез соединения **L** начинается с асимметрического дигидроксилирования метилциннамата **M** с использованием тетраоксида осмия в качестве катализатора, красной кровяной соли в качестве окислителя и хирального лиганда. Далее проводят превращение сложноэфирной группы в соединении **N** с образованием соединения **O** и реакцию гидроксильной группы в присутствии избытка метилхлорметилового эфира (MOM-Cl), что приводит к соединению **P**. Соединение **P** нестереоселективно реагирует с защищённым ариллитиевым реагентом, давая смесь двух соединений **Q** и **R**. Реакция смеси соединений **Q** и **R** с PDC даёт единственный продукт **S**, который при кислотной обработке превращается в соединение **T**. Наконец, реакция **T** с диизопропилазодикарбоксилатом и трифенилфосфином протекает как формальное S<sub>N</sub>2-замещение одной гидроксильной группы другой гидроксильной группой, что даёт целевой продукт **L**.



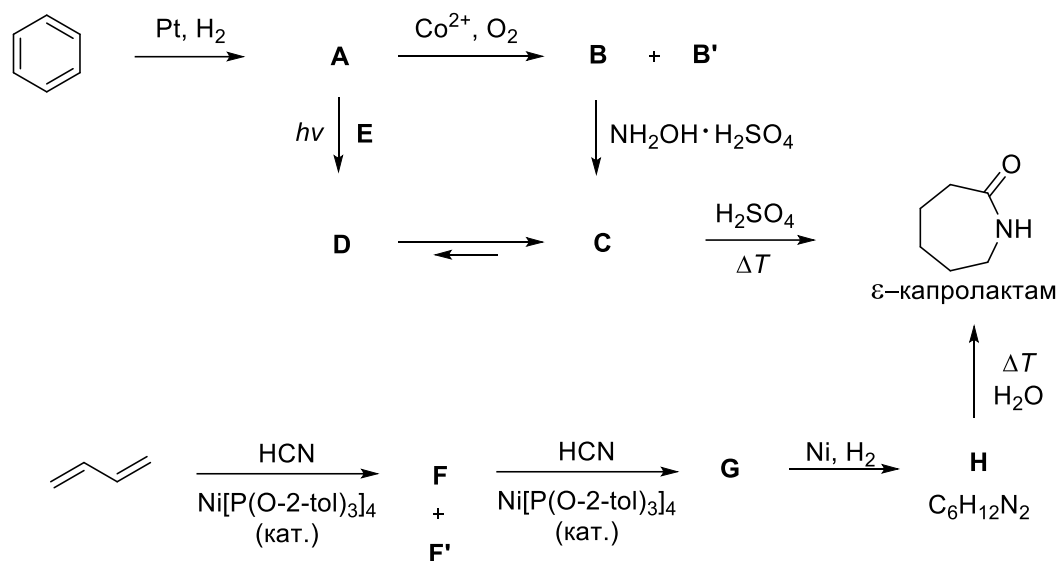
- 24.7 Зная конфигурацию продукта **T**, установите, являлось ли соединение **M** сложным эфиром (*E*)- или (*Z*)-коричной кислоты.
- 24.8 Изобразите структурные формулы соединений **N-S** и **L** с корректной конфигурацией бензильного атома.
- 24.9 Установите, являются ли соединения **Q** и **R**: а) структурными изомерами; б) диастереомерами или в) энантиомерами.
- 24.10 Почему нельзя обработать соединение **O** ариллитиевым реагентом напрямую?
- 24.11 Изобразите структурную формулу реагента PDC.
- 24.12 В честь кого названа реакция превращения соединения **T** в соединение **L**?

## Задача 25. Все дороги ведут к капролактаму

Синтез  $\epsilon$ -капролактама начинается с бензола, который исчерпывающим каталитическим гидрированием превращают в соединение **A**, которое затем окисляют кислородом воздуха в присутствии кобальтовых солей жирных кислот. Желаемый продукт **B** отделяют от побочного продукта **B'** фракционной дистилляцией. Соединение **C** можно получить нагреванием **B** с сульфатом гидроксиламина, а  $\epsilon$ -капролактама получается при нагревании **C** с серной кислотой.

Современная альтернатива этому процессу заключается в фотохимической реакции соединения **A** с газом **E** оранжевого цвета. Соединение **E** содержит атом хлора и образуется также при приготовлении царской водки. Соединение **D** немедленно перегруппировывается в соединение **C**.

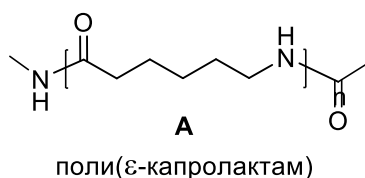
Капролактама также можно получить из бутадиена-1,3 последовательным каталитическим гидроцианированием двумя эквивалентами циановодорода. На первой стадии, кроме целевого продукта **F**, образуется соединение **F'**, которое необходимо отделить. Соединение **G** после частичного гидрирования даёт соединение **H**, которое нагревают в присутствии воды, что приводит к капролактаму.



- 25.1 Изобразите структурные формулы соединений **A–H**.
- 25.2 При каких условиях равновесие будет наиболее сильно сдвинуто от бензола к соединению **A**?
- a) 300 °C, 1 атм; c) 50 °C, 1 атм;  
b) 300 °C, 100 атм; d) 50 °C, 100 атм.
- 25.3 Напишите уравнение образования соединения **E** в процессе приготовления царской водки и предложите хотя бы один способ синтеза **E**.
- 25.4 Предложите механизм фотохимической реакции соединения **A** с соединением **E**.
- 25.5 Какова приблизительная длина волны излучения, подходящая для проведения упомянутой фотохимической реакции? Подсказка: **E** — не бесцветное вещество.
- 25.6 Предложите правдоподобный механизм для превращения **C** в  $\epsilon$ -капролактама. В честь кого названа эта реакция?

## Задача 26. Полимеризация с раскрытием цикла

Профессор Отто Вихтерле был знаменитым чешским специалистом в химии полимеров и изобретателем мягких контактных линз. Также он внёс вклад в производство промышленно важного полимера поли( $\epsilon$ -капролактама) (силона, **A**) методом полимеризации с раскрытием цикла  $\epsilon$ -капролактама.



Реакция полимеризации обычно проводится как особый вид анионной полимеризации, которая инициируется добавлением небольшого количества уксусного ангидрида к избытку  $\epsilon$ -капролактама. При этом образуется соединение **B**, которое содержит имидную связь, более подверженную нуклеофильной атаке, чем амидная связь  $\epsilon$ -капролактама. Химическое количество **B** идентично химическому количеству образующихся в последствии полимерных цепей.



26.1 Изобразите структурную формулу соединения **B**.

После первоначальной активации к смеси добавляют основание (обычно гидрид щелочного металла или алкоголят), чтобы депротонировать другую молекулу  $\epsilon$ -капролактама (уравнение 1). Это запускает полимеризацию, которая за несколько минут протекает практически количественно. Процесс происходит следующим образом:

- нуклеофильная атака аниона  $\epsilon$ -капролактама на соединение **B** (уравнение 2);
- раскрытие цикла в соединении **B** (уравнение 3);
- протонирование продукта другой молекулой  $\epsilon$ -капролактама, что приводит к далее неактивному *N*-алкилацетамидному концу (уравнение 4).

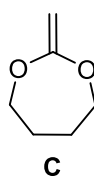
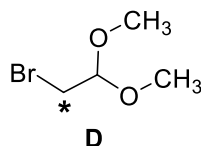
Другой конец молекулы содержит тот же тип активированного имида, что и соединение **B**, и подвержен раскрытию цикла под действием другого аниона  $\epsilon$ -капролактама, который образуется из  $\epsilon$ -капролактама в ходе стадии переноса протона (уравнение 5).

## 26.2 При помощи стрелок изобразите механизм описанных стадий инициирования и продолжения цепи.

Поли( $\epsilon$ -капролактон) структурно похож на поли( $\epsilon$ -капролактан), хоть он и является полиэфиром, а не полиамидом. Раскрытие цикла в  $\epsilon$ -капролактоне может протекать в условиях катионной, анионной и координационной полимеризации.

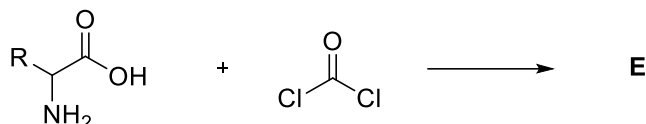
26.3 Изобразите структурную формулу поли( $\epsilon$ -капролактона), синтезированного с участием этилата натрия в качестве инициатора и воды в качестве вещества, обрывающего цепь.26.4 Два килограмма  $\epsilon$ -капролактона полимеризовали под действием 10 г этилата натрия с конверсией 83 %. Рассчитайте среднеарифметическую молекулярную массу полученного полимера (для расчётов используйте целочисленные атомные массы). Вкладом инициатора в молекулярную массу полимера пренебрегите.

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

26.5 Предложите метод синтеза соединения **C** исходя из бутандиола-1,4 и диметилацетата бромацетальдегида (**D**). Приведите схему синтеза.26.6 Предположим, диоксепан **C** был синтезирован из соединения **D**, меченного изотопом  $^{14}\text{C}$  (меченый атом углерода обозначен звёздочкой), и подвергнут радикальной полимеризации. Запишите структурную формулу поли( $\epsilon$ -капролактона) и обозначьте меченые атомы углерода звёздочкой.

Белки представляют собой природные полиамиды, составленные из  $\alpha$ -аминокислот. В живых организмах они синтезируются в ходе трансляции генетической информации,

однако их также можно получить синтетически путём полимеризации с раскрытием цикла, инициируемой нуклеофилом. В этом случае используют активированные циклические мономеры — *N*-карбоксиянгидриды **E**, также известные как ангидриды Лейхса. Их можно получить реакцией  $\alpha$ -аминокислоты с фосгеном:



26.7 Изобразите структуру активированного мономера **E**, полученного из  $\alpha$ -аланина (2-аминопропановой кислоты).

В ходе полимеризации выделяется газ и образуется полипептид.

26.8 Напишите формулу газа и структурную формулу полимера, образованного из мономера **E** при участии *n*-бутиламина в качестве инициатора.

Природные белки образуются исключительно из гомохиральных аминокислот; это означает, что в белке присутствует только один энантиомер аминокислоты. Это крайне важно для трёхмерной структуры и функции белка. Теоретически, если хотя бы одну аминокислоту в ферменте заменить её энантиомером, цепь изменит свою конформацию, что приведёт к снижению каталитической активности.

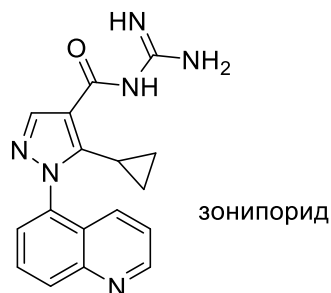
Рассмотрим лизоцим — фермент, присутствующий в яичных белках и слезах и предназначенный для разрушения клеточных стенок бактерий. Он содержит 129 аминокислотных остатков, в том числе 12 остатков глицина.

26.9 Каким был бы выход функционального лизоцима, если бы протеосинтетический аппарат клетки не различал энантиомеры аминокислот и имел бы в своём распоряжении по два энантиомера аминокислот в равных количествах? Для всех аминокислот учитывайте хиральность только  $\alpha$ -углеродного атома, поскольку конфигурация других хиральных центров оказывает лишь небольшое влияние на трёхмерную структуру белка. Обратите внимание, что функциональным считается только тот белок, который расщепляет клеточную стенку бактерии.

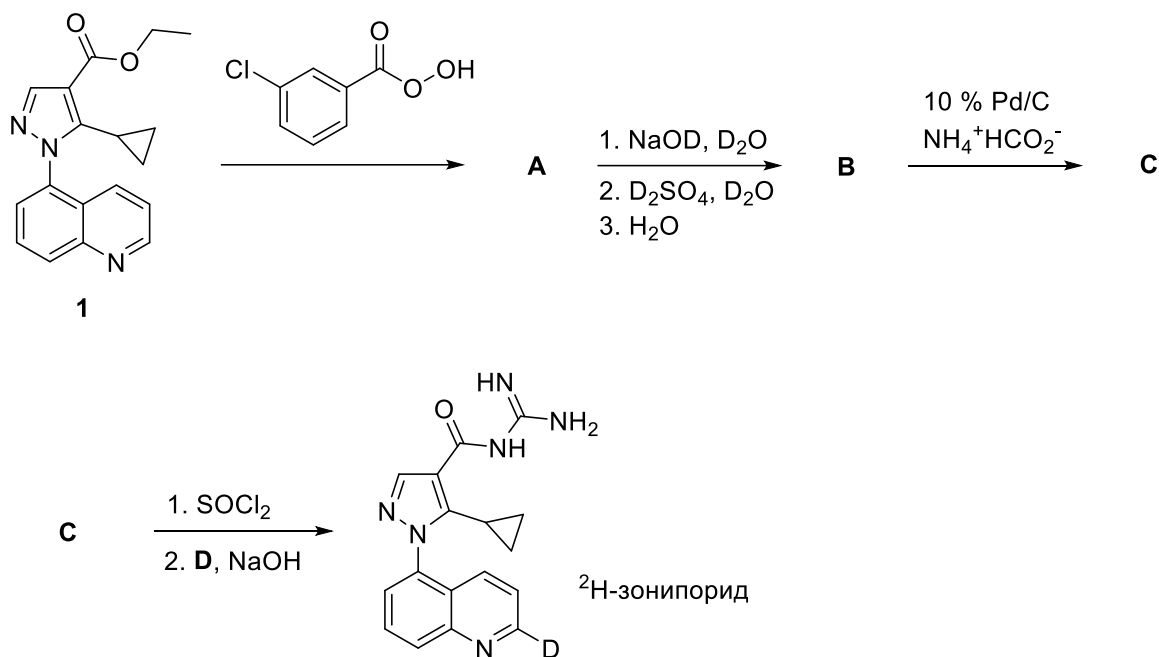
26.10 В одном яйце содержится около 120 мг лизоцима. Сколько кг белка пришлось бы синтезировать в условиях, описанных в пункте 26.9, чтобы наработать количество функционального лизоцима, достаточное для одного яйца? Сравните свой ответ с массой планеты Земля ( $5,972 \cdot 10^{24}$  кг).

## Задача 27. Зонипорид

Один из новых подходов к улучшению фармакокинетики (ФК) лекарственных средств основан на кинетическом изотопном эффекте. Молекулы, содержащие нерадиоактивные тяжёлые изотопы в метаболически важных положениях могут медленнее выводиться из организма. Раньше полагали, что зонипорид, кардиозащитный ингибитор натрий-водородного обменника 1, при дейтерировании станет перспективным кандидатом с улучшенной фармакокинетикой, поскольку главный метаболический путь зонипорида включает в себя стадию окисления альдегидоксидазой положения 2 хинолинового фрагмента.



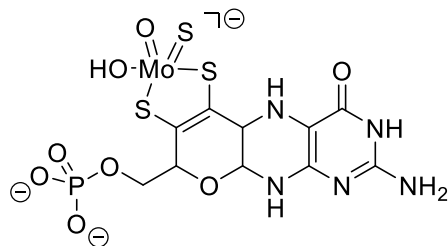
$^2\text{H}$ -Зонипорид, производное зонипорида, дейтерированное по положению 2 хинолинового фрагмента, синтезируют из сложного эфира **1** при помощи следующей последовательности превращений:



27.1 Изобразите структурные формулы промежуточных соединений **A—C** и реагента **D**.

27.2 При лёгком нагревании в присутствии палладия на угле (превращение **B** → **C**) формиат аммония разлагается на три газообразных продукта, один из которых является восстанавливающим агентом, необходимым для упомянутого превращения. Изобразите структурные формулы этих соединений.

Активный центр фермента альдегидоксидазы содержит молибденовый(VI) кофактор, хелатированный дитиолятом пираноптерина (PD).

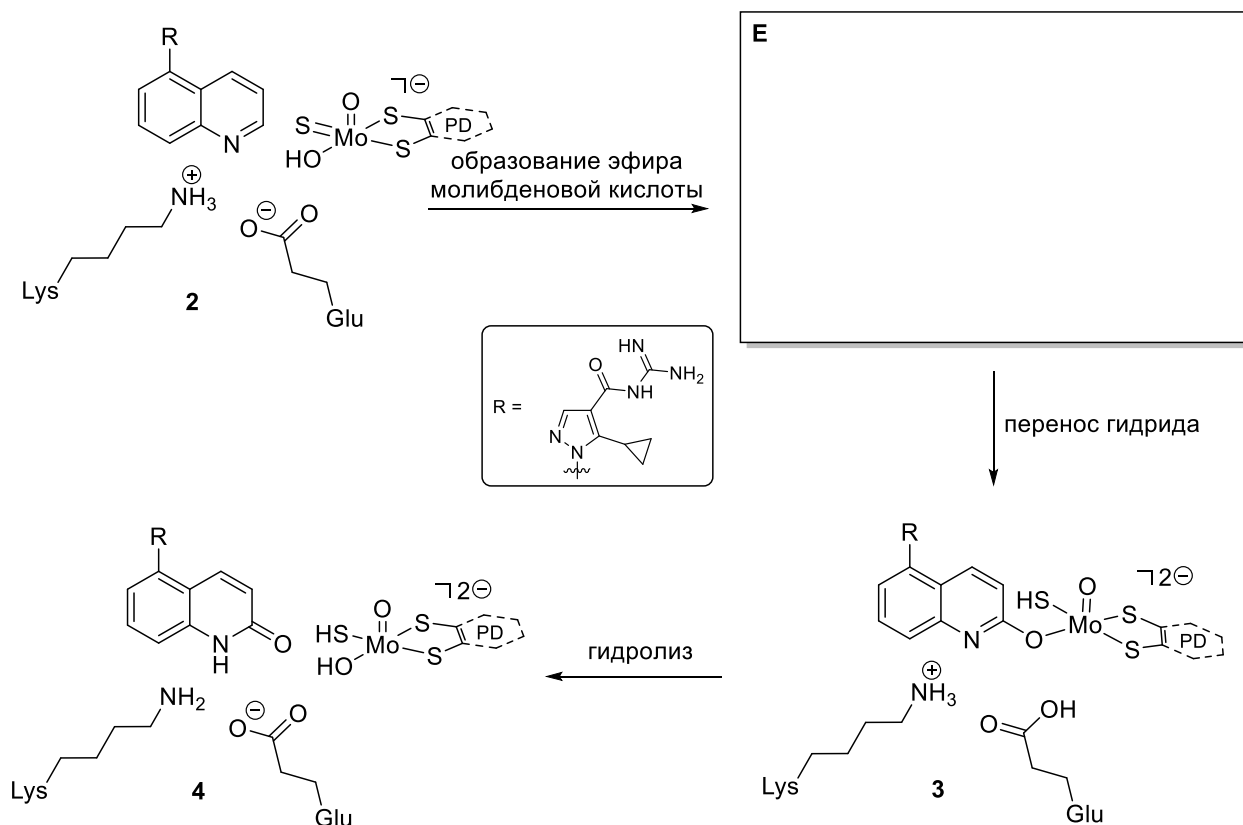


Молибденовый(VI) кофактор, хелатированный дитиолятом пираноптерина (PD)

*Примечание:* Отрицательный заряд рядом с квадратной скобкой ( $\ominus$ ) показывает формальный заряд молибдена.

Структура зонипорида, встроенного в активный центр альдегидоксидазы (**2**), показана ниже. Для окисления молекулы лекарства по положению 2 хинолинового фрагмента было предложено два механизма. **Механизм 1** включает в себя три основные индивидуальные стадии: образование эфира молибденовой кислоты, перенос гидрида и гидролиз.

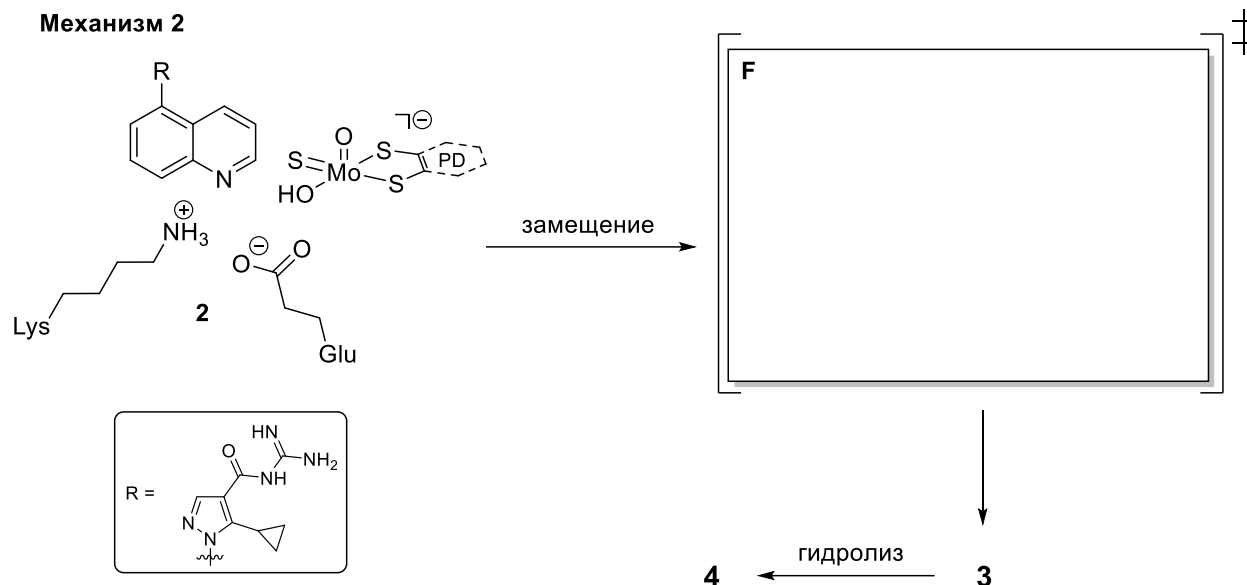
**Механизм 1**



27.3 Изобразите промежуточную структуру активного центра (**E**), участвующую в предложенном **механизме 1** окисления зонипорида.

27.4 Приведите степень окисления молибдена в каждой из промежуточных структур **E**, **3** и **4**.

Другой предложенный механизм — **механизм 2** — содержит согласованную стадию замещения, приводящую к промежуточному продукту **3**, который затем гидролизуется до **4** по аналогии с **механизмом 1**.



27.5 Изобразите структуру переходного состояния **F** для стадии замещения **2** → **3**. Для обозначения разрываемых и образующихся связей используйте пунктирные линии.

Для установления того, является ли механизм окисления зонипорида (и аналогичных азотистых гетероциклов) альдегидоксидазой постадийным (**механизм 1**) или согласованным (**механизм 2**), были собраны следующие экспериментальные данные:

- Кинетический изотопный эффект  $k_H / k_D$  для окисления зонипорида (дейтерированного по положению 2 хинолинового фрагмента) альдегидоксидазой составил 5,8 при 37 °С.
- Введение электроноакцепторных групп в гетероциклический фрагмент приводило к увеличению скорости реакции и к небольшому уменьшению  $k_H / k_D$ .

27.6 Какой из двух механизмов (**механизм 1** или **механизм 2**) окисления хинолина альдегидоксидазой является более вероятным с учётом приведённых экспериментальных данных? Свой ответ поясните.

Затем молибденовый кофактор необходимо окислить до первоначальной степени окисления. Восстановительные эквиваленты одной реакции через железосерные кластеры и флаavin переносятся на одну молекулу кислорода, который является стехиометрическим окислителем.

27.7 Какой низкомолекулярный побочный продукт образуется при восстановлении  $O_2$  в данном процессе?

Дейтерий — это не единственный тяжёлый изотоп водорода. Теоретически, использование трития должно дать ещё более высокий кинетический изотопный эффект. На практике изотоп  $^3H$  для замедления метаболизма лекарственных средств не используется из-за экономических причин и соображений безопасности. Тем не менее, давайте рассмотрим  $^3H$ -зонипорид с теоретической стороны.

27.8 Рассчитайте теоретический тритиевый ( $k_H / k_T$ ) кинетический изотопный эффект для окисления зонипорида альдегидоксидазой при 37 °С. Дейтериевый кинетический изотопный эффект для той же реакции составляет 5,8. Примите следующие допущения:

- приближение гармонического осциллятора;
- замена изотопа не изменяет структуру переходного состояния лимитирующей стадии;
- на КИЭ влияет исключительно валентное колебание  $^{12}\text{C}-\text{H}/\text{D}/\text{T}$ ;
- КИЭ определяется исключительно энергией нулевых колебаний (вкладом более высоких колебательных уровней можно пренебречь).

$$m(^1\text{H}) = 1,0078 \text{ аем}; m(^2\text{H}) = 2,0141 \text{ аем}; m(^3\text{H}) = 3,0160 \text{ аем}; m(^{12}\text{C}) = 12,0000 \text{ аем}.$$

*Подсказка:* Вам необходимо рассчитать: 1) соответствующие приведённые массы и 2) силовую постоянную для связи C–H/D, после чего вы можете приступить к расчёту КИЭ.

К сожалению кинетический изотопный эффект  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  для окисления зонипорида альдегидоксидазой, равный 5,8, не переносится на более сложные системы. Скорость разложения  $^2\text{H}$ -зонипорида клетками печени человека всего в 1,9 раз ниже, чем в случае  $^1\text{H}$ -зонипорида. Это связано с тем, что альдегидоксидаза не является единственным ферментом, участвующим в катаболизме зонипорида. Разложению зонипорида наравне с альдегидоксидазой способствуют также неспецифические клеточные гидролазы и ферменты семейства цитохромов P450.

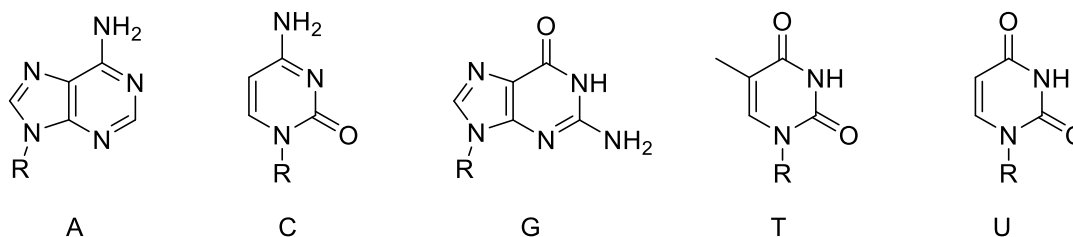
27.9 Изобразите структурные формулы двух продуктов гидролиза зонипорида под действием неспецифичных клеточных гидролаз.

*Подсказка:* Неферментативный гидролиз водной щёлочью в мягких условиях даст те же продукты.

## Задача 28. Нуклеиновые кислоты

Генетическая информация кодируется последовательностью азотистых оснований, связанных с углеводно-фосфатным остовом. Дезоксирибонуклеиновые кислоты содержат аденин (A), цитозин (C), гуанин (G) и тимин (T), а рибонуклеиновые кислоты содержат урацил (U) вместо тимина.

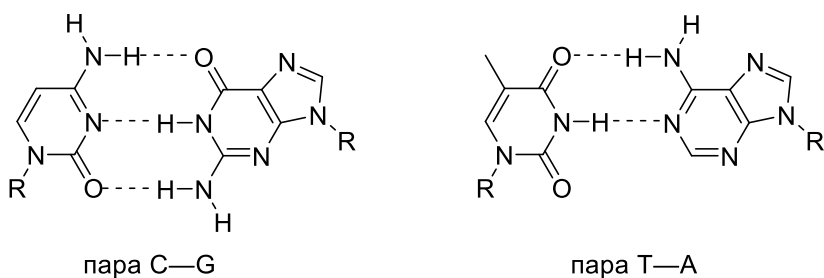
Общепринятые структуры нуклеиновых оснований приведены на рис. 1, однако они являются только одними из возможных. Азотистые основания содержат по несколько двойных связей, поэтому они могут существовать в виде различных таутомерных форм. Обратите внимание, что принципиально возможны также цвиттер-ионные таутомеры, однако приведённое ниже задание связано только с незаряженными молекулярными структурами.



**Рисунок 1.** Структурные формулы азотистых оснований A, C, G, T и U, связанных с углеводно-фосфатным остовом (R).

28.1 Изобразите структурные формулы всех незаряженных таутомеров цитозина. Считайте, что азотистое основание связано с углеводно-фосфатным остовом. Пары E/Z-иминов учитывайте как два разных таутомера.

ДНК подвергается так называемой гибридизации, в ходе которой две цепи ДНК образуют комплекс спиралевидной структуры. Правильному спариванию двух комплементарных цепей двухцепочечной ДНК (дцДНК) способствуют водородные связи между азотистыми основаниями. Цитозин связывается с гуанином, а аденин — с тимином (рис. 2). Однако, если в одной из цепей ДНК присутствует редкий таутомер, возникает возможность нестандартного спаривания азотистых оснований.



**Рисунок 2.** Стандартные пары азотистых оснований в дцДНК.

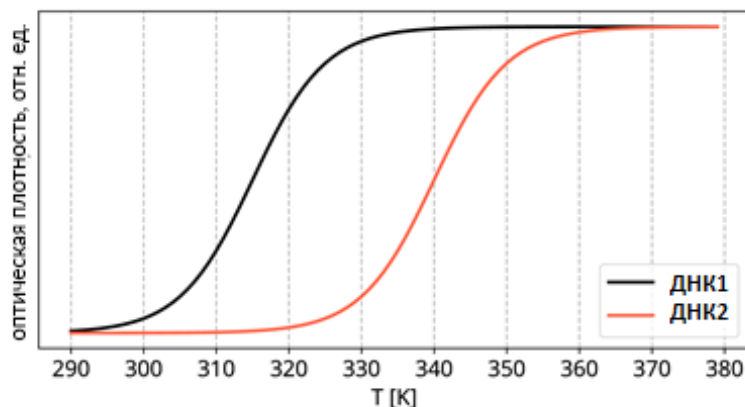
28.2 Изобразите структурные формулы нестандартных пар T–G\*, T\*–G, A–C\* и A\*–C, в которых звездочкой отмечен некий нестандартный минорный таутомер. Относительную ориентацию углеводно-фосфатного остова сохраните такой же, как в стандартных парах азотистых оснований, а число водородных связей между азотистыми основаниями старайтесь сделать максимальным.

Спектрофотометрия является особенно важным экспериментальным методом для исследования нуклеиновых кислот. Азотистые основания являются ароматическими, поэтому они поглощают электромагнитное излучение в ультрафиолетовой области. При 260 нм образец нуклеиновой кислоты **1** с неизвестной концентрацией аденина пропускает 11 % УФ-излучения. Стандартный раствор с концентрацией аденина, равной 27 мкмоль·дм<sup>-3</sup>, поглощает при той же длине волны 57 % УФ-излучения.

28.3 Рассчитайте неизвестную концентрацию аденина в образце **1**. Поглощением других азотистых оснований при 260 нм пренебрегите. Считайте также, что оба измерения проводились в одинаковых условиях (длина кюветы, состав буфера, температура и т. д.).

Спектрофотометрия в ближней УФ-области является полезным инструментом для наблюдения за гибридизацией ДНК при изменении температуры. Температура плавления  $T_{пл}$  определяется как температура, при которой 50 % исходного количества двойных спиралей ДНК диссоциирует на отдельные цепи. Азотистые основания в двухцепочечной ДНК поглощают не так сильно, как в одноцепочечной ДНК, поэтому диссоциация дцДНК проявляется как увеличение оптической плотности. Приведённый график показывает зависимость оптической плотности при 260 нм от температуры для двух разных ДНК (ДНК1 и ДНК2). Считайте, что обе ДНК имеют равные молярные коэффициенты экстинкции и что все измерения проводились в равных условиях и на одинаковом оборудовании (начальные концентрации, буферы, кюветы и т. д.).





28.4 Проанализируйте приведённый выше график и установите, являются ли следующие утверждения истинными, ложными или их истинность нельзя установить, основываясь только на данных графика.

- а) При 320 К концентрация дцДНК1 ниже, чем концентрация дцДНК2.  
 Правда                  Ложь                  Невозможно установить
- б) Температура плавления  $T_{пл}$  ДНК1 выше температуры плавления ДНК2.  
 Правда                  Ложь                  Невозможно установить
- с) дцДНК1 более термодинамически устойчива по сравнению со своей одноцепочечной формой, чем дцДНК2 — по сравнению со своей.  
 Правда                  Ложь                  Невозможно установить
- д) дцДНК1 состоит из большего числа пар азотистых оснований, чем дцДНК2.  
 Правда                  Ложь                  Невозможно установить

Вирус саркомы Рауса является ретровирусом. Его генетическая информация находится в одной цепи РНК, а не в дцДНК; помните, что РНК содержит урацил вместо тимина (рис. 1). Вирус пользуется ферментом — обратной транскриптазой, чтобы синтезировать ДНК (кДНК), комплементарную этой РНК. Далее кДНК транскрибируется в матричную РНК (мРНК). Наконец, мРНК транслируется в полипептидную цепь в рибосоме заражённой клетки.

В РНК вируса была обнаружена следующая последовательность из 8 нуклеотидов: 5'-CCCCAGGU-3'.

28.5 Напишите последовательности кДНК и мРНК, которые соответствуют данному октануклеотиду. Обратите внимание на направление последовательностей, укажите 5'- и 3'-положения.

28.6 Какое число октануклеотидов РНК может существовать?