МЕЖДУНАРОДНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

IChO 1984

Теоретические задачи и решения · Франкфурт-на-Майне, Федеративная Республика Германия · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1984/

Задача 1: Радиоизотопное датирование с помощью 14C и 87Rb/87Sr

A)

Элемент углерод состоит из стабильных изотопов $^{12}\mathrm{C}$ (98.90 процента атомов) и $^{13}\mathrm{C}$ (1.10 процента атомов). Кроме того, углерод содержит небольшую долю радиоактивного изотопа $^{14}\mathrm{C}$ ($t_{1/2} = 5730$ лет), который непрерывно образуется в атмосфере под действием космических лучей в виде $\mathrm{CO_2}$. В ходе естественного круговорота $\mathrm{CO_2}$ изотоп $^{14}\mathrm{C}$ смешивается с изотопами $^{12}\mathrm{C}$ и $^{13}\mathrm{C}$.

Скорость распада $^{14}\mathrm{C}$ описывается следующим выражением (N = число атомов $^{14}\mathrm{C}$; t = время; λ = постоянная распада):

$$\text{скорость распада} = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \tag{1}$$

Интегрирование (1) приводит к хорошо известному кинетическому закону (2) радиоактивного распада:

$$N = N_0\,\mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{2}$$

N_0 = число атомов $^{14}\mathrm{C}$ при $t = 0$

1.1 Какова математическая связь между параметрами α и $t_{1/2}$ (= период полураспада)?

1.2 Установлено, что скорость распада углерода, участвующего в естественном круговороте $\mathrm{CO_2}$, составляет 13.6 распада в минуту на грамм углерода. Когда растение (например, дерево) погибает, оно перестаёт участвовать в круговороте $\mathrm{CO_2}$. Вследствие этого скорость распада углерода уменьшается.

В 1983 году для куска древесины с корабля викингов была измерена скорость распада 12.0 распада в минуту на грамм углерода. В каком году было срублено дерево, из которого получен этот кусок древесины?

1.3 Предположим, что погрешность скорости распада, равной 12.0 распада в минуту на грамм углерода, составляет 0.2 распада в минуту на грамм углерода. Какова соответствующая погрешность возраста древесины из вопроса b)?

1.4 Каково изотопное отношение $^{12}\mathrm{C}/^{14}\mathrm{C}$ для углерода, участвующего в естественном круговороте $\mathrm{CO_2}$ (1 год = 365 дней)?

B)

Элементы стронций и рубидий имеют следующий изотопный состав:

Стронций: 0.56 % $^{84}\mathrm{Sr}$; 9.86 % $^{86}\mathrm{Sr}$; 7.00 % $^{87}\mathrm{Sr}$; 82.58 % $^{88}\mathrm{Sr}$ (все эти изотопы стабильны).

Рубидий: 72.17 % $^{85}\mathrm{Rb}$ (стабильный) ; 27.83 % $^{87}\mathrm{Rb}$ (радиоактивный; $t_{1/2} = 4.7 \times 10^{10}$ лет).

Радиоактивный распад $^{87}\mathrm{Rb}$ приводит к образованию $^{87}\mathrm{Sr}$.

В Гренландии встречается гнейс (= силикатный минерал), содержащий как стронций, так и рубидий.

1.5 Каково уравнение кинетического закона, описывающего образование $^{87}\mathrm{Sr}$ из $^{87}\mathrm{Rb}$ в зависимости от времени?

1.6 Предположим, что для гнейса известны изотопное отношение $^{87}\mathrm{Sr}/^{86}\mathrm{Sr}$ (определённое методом масс-спектрометрии) и изотопное отношение $^{87}\mathrm{Rb}$: $^{86}\mathrm{Sr}$. Каково математическое соотношение, с помощью которого можно рассчитать возраст гнейса?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1** Считая, что α обозначает постоянную распада λ,

$$\boxed{\alpha = \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.}$$

- **1.2** В 1983 году возраст древесины составлял приблизительно 1.03×10^3 лет. Дерево было срублено примерно в **948 году н. э.**

- **1.3** Погрешность возраста составляет приблизительно

$$\boxed{\Delta t \approx \pm 1.4 \times 10^2 \text{ years}.}$$

- **1.4** Отношение чисел атомов изотопов равно

$$\boxed{\frac{N(^{12}\mathrm{C})}{N(^{14}\mathrm{C})} \approx 8.39 \times 10^{11}.}$$

- **1.5** Пусть $P(t)$ и $D(t)$ — числа атомов $^{87}\mathrm{Rb}$ и $^{87}\mathrm{Sr}$ соответственно. Тогда

$$\boxed{\frac{dD}{dt} = \lambda_{\mathrm{Rb}} P_0 \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{Rb}} t}, \qquad D(t) = D_0 + P_0\left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{Rb}} t}\right),}$$

  где $\lambda_{\mathrm{Rb}} = \ln 2 / (4.7 \times 10^{10}\ \mathrm{yr})$.

- **1.6** Определим современные отношения чисел атомов изотопов:

$$R = \left(\frac{^{87}\mathrm{Sr}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_t, \qquad Q = \left(\frac{^{87}\mathrm{Rb}}{^{86}\mathrm{Sr}}\right)_t.$$

Для замкнутой системы с начальным изотопным отношением стронция R_0

$$\boxed{t = \frac{4.7 \times 10^{10}\ \mathrm{yr}}{\ln 2} \ln\!\left(1 + \frac{R - R_0}{Q}\right).}$$

Если принять указанный изотопный состав стронция за начальный, получим $R_0 = 7.00/9.86 \approx 0.710$.

Решение

1.1

По истечении одного периода полураспада остаётся половина исходного числа радиоактивных атомов:

$$\frac{N(t_{1/2})}{N_0} = \frac{1}{2} = \mathrm{e}^{-\lambda t_{1/2}}.$$

Логарифмируя обе части по натуральному основанию, получаем

$$-\ln 2 = -\lambda t_{1/2},$$

и, следовательно,

$$\boxed{\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.}$$

Для углерода-14

$$\lambda_{\mathrm{C}} = \frac{\ln 2}{5730\ \mathrm{yr}} = 1.20968 \times 10^{-4}\ \mathrm{yr}^{-1}.$$

1.2

Активность пропорциональна числу атомов углерода-14:

$$A = \lambda_{\mathrm{C}} N.$$

Следовательно, удельная активность древесины подчиняется тому же экспоненциальному закону:

$$A(t) = A_0 \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{C}} t}.$$

Принимая $A_0 = 13.6\ \mathrm{min^{-1}\,g^{-1}}$ в момент рубки дерева и $A = 12.0\ \mathrm{min^{-1}\,g^{-1}}$ в 1983 году, получаем

$$t = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{C}}} \ln \frac{A_0}{A} = \frac{5730\ \mathrm{yr}}{\ln 2} \ln \frac{13.6}{12.0} = 1034.68\ \mathrm{yr}.$$

Соответствующий календарный год:

$$1983 - 1034.68 = 948.32.$$

Таким образом, в рамках модели датирования, заданной в условии, дерево было срублено примерно в

$$\boxed{948 \text{ году н. э.}.}$$

1.3

Считая начальную активность и период полураспада фиксированными, продифференцируем формулу возраста по измеренной активности:

$$t(A) = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{C}}} \ln \frac{A_0}{A}, \qquad \frac{dt}{dA} = -\frac{1}{\lambda_{\mathrm{C}} A}.$$

Следовательно, величина погрешности возраста в первом приближении равна

$$\Delta t \approx \left| \frac{dt}{dA} \right| \Delta A = \frac{\Delta A}{\lambda_{\mathrm{C}} A}.$$

Подстановка даёт

$$\Delta t = \frac{5730 \text{ yr}}{\ln 2} \, \frac{0.2 \text{ min}^{-1}\,\text{g}^{-1}}{12.0 \text{ min}^{-1}\,\text{g}^{-1}} = 137.78 \text{ yr}.$$

Отсюда

$$\boxed{t \approx (1.03 \pm 0.14) \times 10^{3} \text{ yr}.}$$

Точный расчёт для граничных значений даёт

$$t(12.2) = 898.04 \text{ yr}, \qquad t(11.8) = 1173.62 \text{ yr},$$

то есть $1034.68^{+138.94}_{-136.64}$ yr, что согласуется с округлённой погрешностью, составляющей приблизительно ± 140 лет.

1.4

Рассмотрим 1.000 g углерода, участвующего в естественном круговороте. Выразим постоянную распада углерода-14 в обратных минутах:

$$\lambda_{\mathrm{C}} = \frac{\ln 2}{5730 \times 365 \times 24 \times 60 \text{ min}} = 2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}.$$

Поскольку его активность равна 13.6 min^{-1}, число атомов углерода-14 составляет

$$N(^{14}\mathrm{C}) = \frac{A}{\lambda_{\mathrm{C}}} = \frac{13.6 \text{ min}^{-1}}{2.30152 \times 10^{-10} \text{ min}^{-1}} = 5.90913 \times 10^{10}.$$

Пренебрегая ничтожно малым вкладом углерода-14 и используя массовые числа изотопов для приближённой оценки их молярных масс, получаем среднюю молярную массу углерода:

$$M_{\mathrm{C}} = (0.9890 \times 12 + 0.0110 \times 13)\text{g mol}^{-1} = 12.011 \text{ g mol}^{-1}.$$

Используя стандартное значение постоянной Авогадро, $N_{\mathrm{A}} \approx 6.022 \times 10^{23}$ mol^{-1}, получаем

$$N(^{12}\mathrm{C}) = 0.9890 \, \frac{1.000 \text{ g}}{12.011 \text{ g mol}^{-1}} N_{\mathrm{A}} \approx 4.959 \times 10^{22}.$$

Таким образом, искомое отношение чисел атомов равно

$$\boxed{\frac{N(^{12}\mathrm{C})}{N(^{14}\mathrm{C})} = \frac{4.959 \times 10^{22}}{5.90913 \times 10^{10}} \approx 8.39 \times 10^{11}.}$$

1.5

Рубидий-87 претерпевает бета-минус-распад с образованием стронция-87:

$$^{87}_{37}\mathrm{Rb} \longrightarrow {}^{87}_{38}\mathrm{Sr} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}_e,$$

где $\bar{\nu}_e$ — электронное антинейтрино. Массовое число остаётся равным 87, а заряд сохраняется, поскольку $37 = 38 - 1$.

Пусть $P(t)$ обозначает число атомов рубидия-87, а $D(t)$ — число атомов стронция-87. При каждом распаде материнского атома образуется один стабильный дочерний атом. В замкнутой системе

$$\frac{dP}{dt} = -\lambda_{\mathrm{Rb}} P, \qquad \frac{dD}{dt} = \lambda_{\mathrm{Rb}} P, \qquad \lambda_{\mathrm{Rb}} = \frac{\ln 2}{4.7 \times 10^{10}\ \mathrm{yr}}.$$

Поскольку $P(t) = P_0 \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{Rb}} t}$,

$$\frac{dD}{dt} = \lambda_{\mathrm{Rb}} P_0 \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{Rb}} t}.$$

Интегрирование от нулевого момента времени до момента t даёт

$$D(t) - D_0 = \int_0^t \lambda_{\mathrm{Rb}} P_0 \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{Rb}} \tau}\, d\tau = P_0 \left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{Rb}} t}\right).$$

Следовательно,

$$\boxed{D(t) = D_0 + P_0 \left(1 - \mathrm{e}^{-\lambda_{\mathrm{Rb}} t}\right).}$$

Здесь D_0 включает стронций-87, уже присутствовавший при образовании системы.

1.6

Начальное число атомов рубидия-87 можно выразить через их современное число:

$$P_0 = P(t) \mathrm{e}^{\lambda_{\mathrm{Rb}} t}.$$

Подставляя это выражение в уравнение накопления дочернего изотопа, получаем

$$D(t) = D_0 + P(t) \left(\mathrm{e}^{\lambda_{\mathrm{Rb}} t} - 1\right).$$

Стронций-86 стабилен и в ходе этого распада не образуется и не расходуется. Поэтому число его атомов, $S = N(^{86}\mathrm{Sr})$, в замкнутой системе остаётся постоянным. Деление на S даёт

$$\frac{D(t)}{S} = \frac{D_0}{S} + \frac{P(t)}{S}\left(\mathrm{e}^{\lambda_{\mathrm{Rb}} t} - 1\right).$$

Через изотопные отношения это выражается следующим образом:

$$\boxed{R = R_0 + Q \left(\mathrm{e}^{\lambda_{\mathrm{Rb}} t} - 1\right).}$$

Преобразуя, получаем

$$\mathrm{e}^{\lambda_{\mathrm{Rb}} t} = 1 + \frac{R - R_0}{Q},$$

так что

$$\boxed{t = \frac{1}{\lambda_{\mathrm{Rb}}} \ln\!\left(1 + \frac{R - R_0}{Q}\right).}$$

Принимая приведённый изотопный состав стронция за начальный, получаем

$$R_0 = \frac{7.00}{9.86} = 0.709939\ldots,$$

и искомое соотношение принимает вид

$$\boxed{t = \frac{4.7 \times 10^{10}\ \mathrm{yr}}{\ln 2} \ln\!\left[1 + \frac{\left({}^{87}\mathrm{Sr}/{}^{86}\mathrm{Sr}\right)_t - 7.00/9.86}{\left({}^{87}\mathrm{Rb}/{}^{86}\mathrm{Sr}\right)_t}\right].}$$

Этот возраст соответствует времени, прошедшему с момента, когда минеральная система стала замкнутой по отношению к обмену рубидием и стронцием.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Карбонилы металлов и правило восемнадцати электронов

Людвиг Монд ещё до начала этого столетия обнаружил, что мелкодисперсный никель реагирует с монооксидом углерода с образованием тетракарбонила никеля, $\mathrm{Ni(CO)_4}$, — бесцветной, очень летучей жидкости. Состав $\mathrm{Ni(CO)_4}$ служит примером выполнения правила благородного газа («правила EAN»).

Вопросы:

2.1 Используя правило восемнадцати электронов (правило благородного газа), предскажите формулы бинарных карбонилов $\mathrm{Fe(0)}$ и $\mathrm{Cr(0)}$.

2.2 Какой состав предсказывает правило восемнадцати электронов для простейшего бинарного нитрозильного соединения хрома(0)?

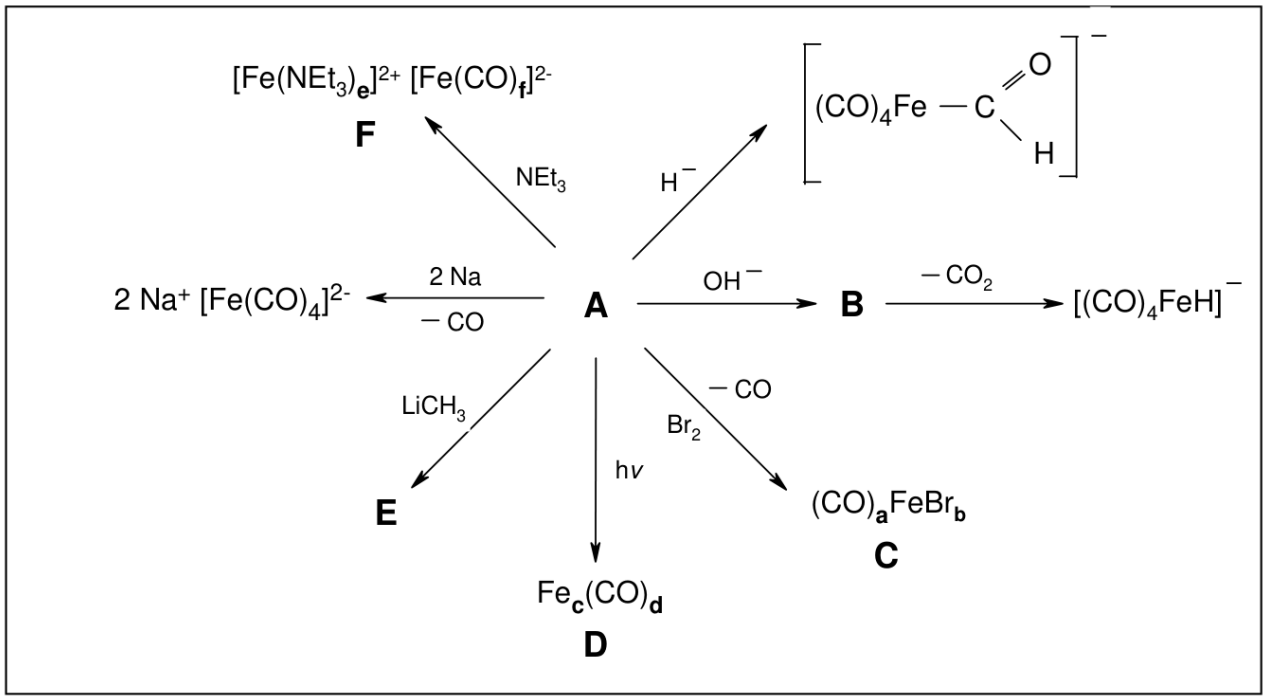
2.3 Объясните, почему $\mathrm{Mn(0)}$ и $\mathrm{Co(0)}$ образуют не так называемые одноядерные карбонильные комплексы типа $\mathrm{M(CO)}_x$ (M = металл), а соединения со связями металл–металл.

2.4 Предложите структуры $\mathrm{Ni(CO)_4}$, $\mathrm{Mn_2(CO)_{10}}$ и $\mathrm{Co_2(CO)_8}$.

2.5 Укажите, являются ли $\mathrm{V(CO)_6}$ и соединения, упомянутые в a) и d), диамагнитными или парамагнитными.

2.6 Почему лиганды монооксида углерода связаны с металлами гораздо прочнее, чем с бором в аддуктах боранов (например, $\mathrm{R_3B{-}CO}$; R = алкил)?

2.7 Определите состав соединений, обозначенных **A - F** в следующей схеме реакций:



Указания:

a) Для **C** получены следующие результаты анализа: C, 14.75 % ; Br, 48.90 % .

b) **D** содержит 30.70 % Fe; молекулярная масса составляет 363.8 а.е.м.

c) Для синтеза **F** используют избыток триэтиламина. **F** содержит 5.782 % C и 10.11 % N.

2.8 Почему в реакции диспропорционирования (приведённой в g)) образуется соединение **F**, а не координационный изомер $[\mathrm{Fe(CO)}_f]^{2+}[\mathrm{Fe(NEt_3)}_e]^{2-}$?

2.9 Правило восемнадцати электронов выполняется также для соединения, получаемого из элементарного хрома и бензола.

i) Изобразите формулу этого комплекса.

ii) Какой комплекс с аналогичной структурой получают при реакции порошка железа с циклопентадиеном? Напишите химическое уравнение его образования.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Названия, SMILES и подробные описания структур приведены в соответствующих частях решения.

- **2.1:** Пентакарбонил железа, $\mathrm{Fe(CO)_5}$, и гексакарбонил хрома, $\mathrm{Cr(CO)_6}$.
- **2.2:** Тетранитрозилхром, $\mathrm{Cr(NO)_4}$, если считать каждый линейный нитрозильный лиганд донором трёх электронов.
- **2.3:** Нечётное число электронов металла не позволяет достичь 18 электронов добавлением двухэлектронных карбонильных лигандов. Связь металл–металл даёт дополнительный электрон, учитываемый у каждого атома металла.

- **2.4:** $\mathrm{Ni(CO)_4}$ имеет тетраэдрическое строение. $\mathrm{Mn_2(CO)_{10}}$ содержит связь Mn–Mn и десять концевых карбонильных лигандов. Обычная мостиковая структура $\mathrm{Co_2(CO)_8}$ содержит связь Co–Co, шесть концевых и два мостиковых карбонильных лиганда; существует также безмостиковый изомер.
- **2.5:** $\mathrm{V(CO)_6}$ парамагнитен и имеет один неспаренный электрон. $\mathrm{Fe(CO)_5}$, $\mathrm{Cr(CO)_6}$, $\mathrm{Ni(CO)_4}$, $\mathrm{Mn_2(CO)_{10}}$ и $\mathrm{Co_2(CO)_8}$ диамагнитны.
- **2.6:** Связь металл–карбонил сочетает σ-донирование от углерода к металлу с обратным π-донированием от металла к карбонильному лиганду. Триалкилбораны не способны обеспечивать сопоставимое обратное донирование.
- **2.7:**

Обозначение	Состав
A	$\mathrm{Fe(CO)_5}$
B	$\mathrm{[Fe(CO)_4(COOH)]^-}$, со связью Fe–C с гидроксикарбонильной группой
C	$\mathrm{Fe(CO)_4Br_2}$: $a = 4,\ b = 2$
D	$\mathrm{Fe_2(CO)_9}$: $c = 2,\ d = 9$
E	$\mathrm{Li[Fe(CO)_4(COCH_3)]}$, литиевая соль ацетильного комплекса
F	$\mathrm{[Fe(NEt_3)_6]^{2+}[Fe(CO)_4]^{2-}}$: $e = 6,\ f = 4$

Для идентификации **F** необходимо заметить, что напечатанная массовая доля углерода ошибочна; расчётное значение составляет **57.82%**, а не 5.782%.

- **2.8:** В **F** π-акцепторные карбонильные лиганды координированы с богатым электронами железом(−II), а аминные доноры — с железом(II). Оба иона имеют по 18 электронов; обратное распределение лигандов даёт ионы с 14 и 22 электронами.
- **2.9(i):** Бис(бензол)хром, $\mathrm{Cr(C_6H_6)_2}$, сэндвичевый комплекс типа η^6, η^6.
- **2.9(ii):** Ферроцен, $\mathrm{Fe(C_5H_5)_2}$, сэндвичевый комплекс типа η^5, η^5:

$$\mathrm{Fe + 2\,C_5H_6 \longrightarrow Fe(C_5H_5)_2 + H_2}.$$

Решение

В приведённых ниже координационных SMILES для обозначения донорно-акцепторных связей используются `->` и `<-`. Формальные заряды в SMILES сами по себе не являются степенями окисления металла. Мостиковые карбонильные лиганды представлены атомами углерода, связанными с обоими атомами металла и двойной связью с кислородом. Для сэндвичевых комплексов SMILES компонентов сопровождаются явным описанием гаптосвязей, которые обычные SMILES не могут адекватно передать.

Для численных проверок используются общепринятые атомные молярные массы: C, 12.011; H, 1.008; N, 14.007; O, 15.999; Fe, 55.845; и Br, 79.904, все в $\mathrm{g\,mol^{-1}}$.

2.1

При подсчёте электронов методом нейтральных атомов металл вносит число электронов, равное номеру его группы, а каждый концевой лиганд монооксида углерода — два электрона. Монооксид углерода, CO, имеет SMILES `[C-]#[O+]` и координируется через атом углерода.

Для железа:

$$8 + 2n = 18 \quad \Longrightarrow \quad n = 5.$$

Следовательно, соединение представляет собой **пентакарбонил железа**, $\mathrm{Fe(CO)_5}$, SMILES `[Fe](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Его обычная координационная геометрия — тригональная бипирамида.

Для хрома:

$$6 + 2n = 18 \quad \Longrightarrow \quad n = 6.$$

Следовательно, соединение представляет собой **гексакарбонил хрома**, $\mathrm{Cr(CO)_6}$, SMILES `[Cr](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Его координационная геометрия — октаэдрическая.

2.2

Монооксид азота, или оксид азота(II), NO, SMILES `[N]=O`, — молекула с нечётным числом электронов. Линейный нитрозильный лиганд, связанный через атом N, вносит **три электрона** при подсчёте методом нейтральных фрагментов.

Следовательно,

$$6 + 3n = 18 \quad \Longrightarrow \quad n = 4.$$

Предсказываемое соединение — **тетранитрозилхром**, $\mathrm{Cr(NO)_4}$, SMILES, отражающий связность атомов, `O=N[Cr](N=O)(N=O)N=O`.

Подсчёт электронов предполагает линейность фрагментов Cr–N–O; их валентные углы в этом SMILES не закодированы.

2.3

Марганец и кобальт вносят соответственно семь и девять электронов. Для нейтральных одноядерных карбонилов требуемое число лигандов составило бы

$$\begin{aligned} \text{Mn:} \quad & 7 + 2n = 18 \quad && \Longrightarrow n = 5.5, \\ \text{Co:} \quad & 9 + 2n = 18 \quad && \Longrightarrow n = 4.5. \end{aligned}$$

Ни одно из этих чисел не является целым. Добавление двухэлектронных доноров к нечётному числу электронов металла всегда оставляет суммарное число электронов нечётным.

Одинарная связь металл–металл вносит один электрон в подсчёт у **каждого** атома металла. Поэтому для димеров могут выполняться соотношения

$$\begin{aligned} \mathrm{Mn_2(CO)_{10}}: \quad & 7 + 5(2) + 1 = 18 \quad && \text{у каждого Mn,} \\ \text{безмостиковый } \mathrm{Co_2(CO)_8}: \quad & 9 + 4(2) + 1 = 18 \quad && \text{у каждого Co.} \end{aligned}$$

2.4

- **Тетракарбонил никеля**, $\mathrm{Ni(CO)_4}$, SMILES `[Ni](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Поместите никель в центр тетраэдра, а четыре карбонильных лиганда, связанных через углерод, — в его вершины. Фрагменты Ni–C–O приблизительно линейны. Число электронов составляет $10 + 4(2) = 18$.

- **Декакарбонил димарганца**, $\mathrm{Mn_2(CO)_{10}}$, SMILES `[Mn](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Mn](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Изобразите одинарную связь Mn–Mn и по пять концевых карбонильных лигандов у каждого атома марганца. Если учитывать второй атом марганца как координационного партнёра, каждый атом металла имеет приблизительно октаэдрическое окружение: четыре экваториальных карбонильных лиганда и один аксиальный карбонильный лиганд напротив связи Mn–Mn. Два набора экваториальных лигандов находятся в заторможенной конформации, будучи повёрнутыми друг относительно друга приблизительно на 45° при взгляде вдоль этой связи. Мостиковых карбонильных лигандов нет.

- **Октакарбонил дикобальта, мостиковая форма**, $\mathrm{Co_2(CO)_8}$, SMILES `[Co]12(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(C1=O)C2=O`.

Изобразите связь Co–Co, по три концевых карбонильных лиганда у каждого атома кобальта и две карбонильные группы, атом углерода каждой из которых образует мостик между обоими атомами кобальта. Каждый мостиковый карбонильный лиганд вносит по одному электрону каждому атому металла при подсчёте методом нейтральных атомов:

$$9 + 3(2) + 2(1) + 1 = 18.$$

Существует также **безмостиковый изомер октакарбонила дикобальта**, особенно в растворе. Его SMILES — `[Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Co](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Он содержит по четыре концевых карбонильных лиганда у каждого атома кобальта и связь Co–Co. С учётом второго атома кобальта каждый атом металла имеет координационное окружение, близкое к тригональной бипирамиде. Обе структуры удовлетворяют правилу восемнадцати электронов.

2.5

Ссылки на a) и d) понимаются как ссылки на **2.1** и **2.4**.

Гексакарбонил ванадия, $\mathrm{V(CO)_6}$, имеет SMILES `[V](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Число его электронов составляет

$$5 + 6(2) = 17.$$

Он имеет один неспаренный электрон и поэтому парамагнитен.

Соединение	Число электронов на атом металла	Магнитные свойства
$\mathrm{V(CO)_6}$	17	Парамагнитен; один неспаренный электрон
$\mathrm{Fe(CO)_5}$	18	Диамагнитен
$\mathrm{Cr(CO)_6}$	18	Диамагнитен
$\mathrm{Ni(CO)_4}$	18	Диамагнитен

Соединение	Число электронов на атом металла	Магнитные свойства
$\mathrm{Mn_2(CO)_{10}}$	18, включая связь Mn–Mn	Диамагнитен
$\mathrm{Co_2(CO)_8}$	18, включая связь Co–Co и все мостиковые лиганды	Диамагнитен

У последних перечисленных карбонилов в основном состоянии все электроны спарены; в димерах связь металл–металл спаривает электроны фрагментов, которые без этой связи имели бы нечётное число электронов.

2.6

Связь металл–карбонил включает два взаимно усиливающих компонента:

1. σ**-донирование:** неподелённая пара электронов, локализованная на атоме углерода карбонильного лиганда, передаётся на подходящую вакантную орбиталь металла.
2. **Обратное** π**-донирование:** с занятых орбиталей металла электронная плотность передаётся на вакантные разрыхляющие π^*-орбитали карбонильного лиганда.

Обратное донирование упрочняет связь металл–углерод, одновременно ослабляя связь углерод–кислород.

Аддукт триалкилборана с монооксидом углерода, $\mathrm{R_3B{-}CO}$, можно в общем виде представить SMILES `*[B-](*)(*)C#[O+]`, где каждый знак `*` обозначает алкильную группу.

Электронодефицитный атом бора принимает электронную плотность при σ-донировании, но у него нет подходящих занятых орбиталей, необходимых для сопоставимого обратного донирования. Поэтому дополнительная стабилизация, характерная для карбонилов переходных металлов, здесь в значительной степени отсутствует.

2.7

A — пентакарбонил железа

В ветви схемы с присоединением гидрид-иона сохраняются четыре неизменённых карбонильных лиганда, а один карбонильный лиганд превращается в формильный. В ветви с натрием также образуется тетракарбонильный анион с выделением одной молекулы монооксида углерода. Оба превращения позволяют установить, что

$$\boxed{\mathrm{A = Fe(CO)_5}}.$$

Его название и SMILES приведены в **2.1**.

B — тетракарбонил(гидроксикарбонил)феррат(0)

Гидроксид-ион атакует атом углерода координированного карбонильного лиганда с образованием гидроксикарбонильного лиганда:

$$\boxed{\mathrm{B = [Fe(CO)_4(COOH)]^-}}.$$

Его SMILES — `OC(=O)[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Последовательность связей имеет вид Fe–C(=O)–OH, а не соответствует формиатной группе, связанной через кислород. Отщепление диоксида углерода, сопровождающееся переносом водорода к железу, даёт гидрид, показанный на схеме.

C — дибромидотетракарбонилжелезо(II)

Для $\mathrm{Fe(CO)_aBr_b}$ атомное отношение углерода к брому по данным анализа составляет

$$\frac{a}{b} = \frac{14.75/12.011}{48.90/79.904} = 2.007 \approx 2.$$

Таким образом, $a \approx 2b$. Поскольку карбонильный лиганд нейтрален, а каждый бромидо-лиганд имеет заряд -1, степень окисления железа равна $+b$. Условие наличия восемнадцати электронов имеет вид

$$(8 - b) + 2a + 2b = 18,$$

или

$$2a + b = 10.$$

Совместно эти соотношения дают

$$\boxed{a = 4, \qquad b = 2, \qquad \mathrm{C = Fe(CO)_4Br_2}}.$$

Его SMILES — `[Fe](Br)(Br)(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Координационное окружение октаэдрическое; приведённые данные о составе не позволяют установить цис- или транс-расположение лигандов.

Расчётные молярная масса и массовые доли составляют

$$M = 55.845 + 4(28.010) + 2(79.904) = 327.693\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$
$$w_{\mathrm{C}} = 14.66\%, \qquad w_{\mathrm{Br}} = 48.77\%.$$

Они немного отличаются от напечатанных значений, хотя отношение по данным анализа и подсчёт электронов подтверждают приведённую выше формулу.

D — нонакарбонил дижелеза

Указанная молекулярная масса соответствует молярной массе $363.8\ \mathrm{g\,mol^{-1}}$. Число атомов железа равно

$$c = \frac{0.3070(363.8\ \mathrm{g\,mol^{-1}})}{55.845\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 1.99994 \approx 2.$$

Оставшаяся масса определяет число карбонильных лигандов:

$$d = \frac{363.8 - 2(55.845)}{28.010} = 9.0007 \approx 9.$$

Следовательно,

$$\boxed{\mathrm{D = Fe_2(CO)_9}}.$$

SMILES обычной структуры — `[Fe]123(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])[Fe](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(C1=O)(C2=O)C3=O`.

Эта структура содержит связь Fe–Fe, шесть концевых и три мостиковых карбонильных лиганда. У каждого атома железа имеется

$$8 + 3(2) + 3(1) + 1 = 18$$

электронов.

E — ацетил(тетракарбонил)феррат(0) лития

Метильный нуклеофил атакует атом углерода координированного карбонильного лиганда, подобно тому как гидрид-ион даёт формильный комплекс. При этом образуется ацетильный лиганд:

$$\boxed{\mathrm{E} = \mathrm{Li[Fe(CO)_4(COCH_3)]}}.$$

Его SMILES — `[Li+].CC(=O)[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Ацетильная группа присоединена через свой карбонильный атом углерода: Fe–C(=O)–CH_3.

F — тетракарбонилферрат(–II) гексакис(триэтиламин)железа(II)

Для карбонильного аниона число электронов определяется соотношением

$$8 + 2 + 2f = 18,$$

откуда $f = 4$.

Для аминного катиона железа(II)

$$8 - 2 + 2e = 18,$$

откуда $e = 6$.

Таким образом, ожидаемая соль имеет формулу

$$\boxed{\mathrm{F} = [\mathrm{Fe(NEt_3)_6}]^{2+}[\mathrm{Fe(CO)_4}]^{2-}}.$$

Её SMILES — `[Fe+2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC.[Fe-2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`.

Эти ионы — **гексакис(триэтиламин)железо(II)** и **тетракарбонилферрат(–II)**. Их ожидаемая координационная геометрия — соответственно октаэдрическая и тетраэдрическая.

Анализ на азот позволяет независимо проверить e. Молярная масса триэтиламина равна

$$M(\mathrm{NEt_3}) = 101.193\ \mathrm{g\,mol^{-1}}.$$

При $f = 4$

$$M_F = 223.730 + 101.193e \quad \mathrm{g\,mol^{-1}},$$

поэтому

$$\frac{14.007e}{223.730 + 101.193e} = 0.1011 \quad \Longrightarrow \quad e = 5.9896 \approx 6.$$

Для полученной формулы

$$M_F = 830.888\ \mathrm{g\,mol^{-1}},$$
$$w_\mathrm{C} = \frac{40(12.011)}{830.888} \times 100 = 57.82\%,$$
$$w_\mathrm{N} = \frac{6(14.007)}{830.888} \times 100 = 10.11\%.$$

Напечатанное **содержание углерода 5.782% невозможно** для указанного состава лигандов. На каждый атом азота триэтиламина уже приходится шесть атомов углерода, тогда как напечатанные массовые доли дают

$$\frac{n_\mathrm{C}}{n_\mathrm{N}} = \frac{5.782/12.011}{10.11/14.007} \approx 0.667 < 6.$$

Дополнительные карбонильные лиганды лишь увеличили бы это отношение. Очевидно, подразумевалось содержание углерода **57.82%**.

Другие химические частицы, необходимые для описания схемы реакций:

Частица	Название	SMILES
$\mathrm{NEt_3}$	Триэтиламин	`CCN(CC)CC`
$\mathrm{LiCH_3}$	Метиллитий, ионное представление	`[Li+].[CH3-]`
$\mathrm{Br_2}$	Бром	`BrBr`
$\mathrm{OH^-}$	Гидроксид-ион	`[OH-]`
$\mathrm{H^-}$	Гидрид-ион	`[H-]`
$\mathrm{Na^+}$	Ион натрия	`[Na+]`
$\mathrm{CO_2}$	Диоксид углерода	`O=C=O`
$\mathrm{[Fe(CO)_4(CHO)]^-}$	Тетракарбонил(формил)феррат(0)	`O=C[Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`
$\mathrm{[HFe(CO)_4]^-}$	Тетракарбонилгидридоферрат(0)	`[H][Fe-](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`

Полные уравнения реакций с расставленными коэффициентами:

$$\mathrm{Fe(CO)_5 + 2\,Na \longrightarrow 2\,Na^+ + [Fe(CO)_4]^{2-} + CO}$$
$$\mathrm{Fe(CO)_5 + H^- \longrightarrow [Fe(CO)_4(CHO)]^-}$$
$$\mathrm{Fe(CO)_5 + OH^- \longrightarrow [Fe(CO)_4(COOH)]^-}$$
$$\mathrm{[Fe(CO)_4(COOH)]^- \longrightarrow [HFe(CO)_4]^- + CO_2}$$
$$\mathrm{Fe(CO)_5 + Br_2 \longrightarrow Fe(CO)_4Br_2 + CO}$$
$$\mathrm{2\,Fe(CO)_5 \xrightarrow{h\nu} Fe_2(CO)_9 + CO}$$
$$\mathrm{Fe(CO)_5 + LiCH_3 \longrightarrow Li[Fe(CO)_4(COCH_3)]}$$
$$\mathrm{2\,Fe(CO)_5 + 6\,NEt_3 \longrightarrow [Fe(NEt_3)_6]^{2+} + [Fe(CO)_4]^{2-} + 6\,CO}$$

Во всех уравнениях соблюдается баланс как атомов, так и заряда.

2.8

При диспропорционировании два центра железа(0) превращаются в железо(II) и железо(–II).

Монооксид углерода — сильный π-акцепторный лиганд. Он стабилизирует богатое электронами железо(–II) за счёт существенного обратного донирования на свои π^*-орбитали. Триэтиламин является преимущественно σ-донором и предпочтительно стабилизирует электронодефицитный центр железа(II).

Наблюдаемое распределение лигандов также обеспечивает по 18 электронов обоим ионам:

$$\mathrm{[Fe(NEt_3)_6]^{2+}}: \quad 8 - 2 + 6(2) = 18,$$
$$\mathrm{[Fe(CO)_4]^{2-}}: \quad 8 + 2 + 4(2) = 18.$$

Предложенное обратное распределение вместо этого дало бы:

- Гипотетический **катион тетракарбонилжелеза(II)**, $[\mathrm{Fe(CO)_4}]^{2+}$, SMILES `[Fe+2](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]`:
$$8 - 2 + 4(2) = 14.$$
- Гипотетический **анион гексакис(триэтиламин)феррата(−II)**, $[\mathrm{Fe(NEt_3)_6}]^{2-}$, SMILES `[Fe-2](<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)(<-N(CC)(CC)CC)<-N(CC)(CC)CC`:
$$8 + 2 + 6(2) = 22.$$

Таким образом, как электронные свойства лигандов, так и подсчёт электронов благоприятствуют образованию **F**.

2.9(i)

Бензол, $\mathrm{C_6H_6}$, SMILES `c1ccccc1`, вносит шесть электронов при координации через все шесть атомов углерода кольца.

Хром вносит шесть электронов, поэтому два бензольных лиганда дают
$$6 + 2(6) = 18.$$

Этот комплекс — **бис(η^6-бензол)хром(0)**, $\mathrm{Cr(C_6H_6)_2}$, SMILES компонентов `[Cr].c1ccccc1.c1ccccc1`.

Чтобы изобразить его, поместите хром посередине между двумя параллельными плоскими бензольными кольцами так, чтобы атом металла и центры обоих колец лежали на одной перпендикулярной им оси. Каждое кольцо связывается всей своей π-системой из шести атомов углерода. SMILES компонентов не кодирует эти η^6-взаимодействия.

Формальное уравнение образования имеет вид
$$\mathrm{Cr + 2\,C_6H_6 \longrightarrow Cr(C_6H_6)_2}.$$

2.9(ii)

Циклопента-1,3-диен, $\mathrm{C_5H_6}$, имеет SMILES `C1C=CC=C1`. Соответствующий депротонированный лиганд — **циклопентадиенильный анион**, $\mathrm{C_5H_5^-}$, SMILES `[cH-]1cccc1`, донор шести π -электронов.

Аналогичный сэндвичевый комплекс — **ферроцен**, или **бис(η^5-циклопентадиенил)железо(II)**:
$$\mathrm{Fe(C_5H_5)_2}.$$

SMILES его компонентов — `[Fe+2].[cH-]1cccc1.[cH-]1cccc1`.

Изобразите железо между двумя параллельными плоскими пятичленными кольцами так, чтобы атом металла лежал на линии, соединяющей их центры. Каждое кольцо координируется через все пять атомов углерода. Условие не требует определённого угла поворота колец друг относительно друга.

При двух анионных лигандах железо формально имеет степень окисления II, что даёт
$$(8 - 2) + 2(6) = 18$$
электронов.

Уравнение образования с расставленными коэффициентами имеет вид

$$\boxed{\mathrm{Fe} + 2\,\mathrm{C_5H_6} \longrightarrow \mathrm{Fe(C_5H_5)_2} + \mathrm{H_2}}.$$

Газообразный побочный продукт — **молекулярный водород**, $\mathrm{H_2}$, SMILES `[H][H]`.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Спектрофотометрическое определение pKa окрашенной слабой кислоты

Слабая кислота с общей концентрацией $2 \times 10^{-2}\ \mathrm{M}$ растворена в буферном растворе с pH = 8.8. Анион $\mathrm{A^-}$ этой кислоты окрашен и имеет молярный десятичный коэффициент поглощения ε, равный $2.1 \times 10^{4}\ \mathrm{cm^2\,mol^{-1}}$. Слой раствора l толщиной 1.0 см поглощает 60 процентов интенсивности падающего света I_o.

3.1 Какое уравнение связывает оптическую плотность с толщиной поглощающего слоя?

3.2 Какова концентрация аниона кислоты в буферном растворе?

3.3 Каково значение $\mathrm{p}K_a$ кислоты?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1** $E = \log_{10}\left(\dfrac{I_o}{I}\right) = \varepsilon c l$, где $c = [\mathrm{A^-}]$ выражена в $\mathrm{mol\,cm^{-3}}$ при использовании указанных единиц ε.
- **3.2** $[\mathrm{A^-}] \approx 1.9 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\,L^{-1}}$.
- **3.3** $\mathrm{p}K_a \approx 7.5$ (расчётное значение 7.54).

Решение

3.1

Закон Бугера — Ламберта — Бера связывает оптическую плотность (экстинкцию) E с концентрацией поглощающих частиц c и длиной оптического пути l:

$$\boxed{E = \log_{10}\left(\frac{I_o}{I}\right) = \varepsilon c l}.$$

Эквивалентная запись:

$$I = I_o\, 10^{-\varepsilon c l}.$$

Здесь I_o и I — интенсивности падающего и прошедшего света. Если ε выражен в $\mathrm{cm^2\,mol^{-1}}$, а l — в cm, концентрация должна быть выражена в $\mathrm{mol\,cm^{-3}}$, чтобы величина E была безразмерной.

3.2

Поскольку поглощается 60 процентов интенсивности падающего света, проходит 40 процентов:

$$\frac{I}{I_o} = 0.40, \qquad E = -\log_{10}(0.40) = 0.397940.$$

Следовательно,

$$[\mathrm{A^-}] = \frac{E}{\varepsilon l} = \frac{0.397940}{(2.1 \times 10^{4}\ \mathrm{cm^2\,mol^{-1}})(1.0\ \mathrm{cm})} = 1.89495 \times 10^{-5}\ \mathrm{mol\,cm^{-3}}.$$

Используя соотношение $1\ \mathrm{L} = 10^{3}\ \mathrm{cm^3}$, получаем

$$\boxed{[\mathrm{A^-}] = 1.89495 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol\,L^{-1}} \approx 1.9 \times 10^{-2}\ \mathrm{M}}.$$

3.3

Обозначим недиссоциированную слабую кислоту как HA, а её сопряжённое основание — как $\mathrm{A^-}$. Их молекулярные структуры не указаны, поэтому невозможно привести конкретные химические названия и записи SMILES.

Равновесие диссоциации кислоты имеет вид

$$\mathrm{HA} \rightleftharpoons \mathrm{H^+} + \mathrm{A^-},$$

где $\mathrm{H^+}$ — ион водорода, `[H+]`. В приближении, в котором активности заменяются концентрациями,

$$K_a = \frac{[\mathrm{H^+}][\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}.$$

Аналитическая концентрация задаёт материальный баланс:

$$[\mathrm{HA}] + [\mathrm{A^-}] = 2.0 \times 10^{-2}\ \mathrm{M}.$$

Сохраняя дополнительные цифры при вычитании, получаем

$$[\mathrm{HA}] = 0.0200000 - 0.0189495 = 1.05048 \times 10^{-3}\ \mathrm{M}.$$

Логарифмирование выражения для константы равновесия даёт

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log_{10}\!\left(\frac{[\mathrm{A^-}]}{[\mathrm{HA}]}\right).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \mathrm{p}K_a &= 8.8 - \log_{10}\!\left(\frac{1.89495 \times 10^{-2}}{1.05048 \times 10^{-3}}\right) \\ &= 8.8 - \log_{10}(18.039) \\ &= 7.5438. \end{aligned}$$

Следовательно, с точностью, соответствующей исходным данным,

$$\boxed{\mathrm{p}K_a \approx 7.5}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Определение формулы газообразного углеводорода по его сгоранию

15 см³ газообразного углеводорода $\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y$ смешивают со 120 см³ кислорода и поджигают. После реакции газовую смесь встряхивают с концентрированным водным раствором KOH. Часть газов полностью поглощается, при этом остаётся 67.5 см³ газа. Его температура и давление такие же, как у исходной смеси до сгорания.

4.1 Каков состав оставшегося газа? Объясните.

4.2 Чему равно изменение количества вещества в расчёте на один моль углеводорода $\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y$ при его полном сгорании?

4.3 Какова химическая формула углеводорода, использованного в опыте?

Приведите этапы расчёта.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** Оставшийся газ — кислород, O_2, SMILES `O=O`, объёмом $67.5\ \mathrm{cm}^3$, если пренебречь остаточным водяным паром.
- **4.2:** При учёте всех продуктов сгорания изменение составляет $\left(\frac{y}{4} - 1\right)\ \mathrm{mol}$ на один моль углеводорода. После удаления воды и диоксида углерода измеряемое количество газа уменьшается на $\left(1 + x + \frac{y}{4}\right)\ \mathrm{mol}$ на один моль углеводорода.
- **4.3:** Искомый углеводород — **этан**, $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_6$, SMILES `CC`, при обычном предположении, что речь идёт об обычном устойчивом газообразном углеводороде.

Решение

4.1

При полном сгорании образуются диоксид углерода, CO_2, SMILES `O=C=O`, и вода, $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$, SMILES `O`:

$$\mathrm{C}_x\mathrm{H}_y + \left(\mathrm{x} + \tfrac{y}{4}\right)\mathrm{O}_2 \longrightarrow x\,\mathrm{CO}_2 + \left(\tfrac{y}{2}\right)\mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$

Считается, что вода удаляется из измеряемой газовой смеси при охлаждении и контакте с концентрированным водным раствором. Диоксид углерода поглощается гидроксидом калия, KOH, SMILES `[K+].[OH-]`:

$$\mathrm{CO}_2 + 2\,\mathrm{KOH} \longrightarrow \mathrm{K}_2\mathrm{CO}_3 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}.$$

Образующаяся соль — карбонат калия, $\mathrm{K}_2\mathrm{CO}_3$, представленный ионной записью SMILES `[K+].[K+].[O-]C(=O)[O-]`.

Таким образом, в рамках этой модели полного сгорания оставшийся газ должен представлять собой либо избыток кислорода, либо непрореагировавший углеводород. Если бы кислород был полностью израсходован, объём непрореагировавшего углеводорода не мог бы превышать его исходный объём, $15\ \mathrm{cm}^3$, при тех же температуре и давлении. Поскольку

$$67.5\ \text{cm}^3 > 15\ \text{cm}^3,$$

кислород был взят в избытке. Углеводород сгорел полностью, и после удаления продуктов остался **кислород**.

4.2

Для одного моля углеводорода из уравнения реакции горения с расставленными коэффициентами следует

$$n_{\text{reactants}} = \left(1 + x + \frac{y}{4}\right)\text{mol},$$

а при учёте как диоксида углерода, так и воды,

$$n_{\text{products}} = \left(x + \frac{y}{2}\right)\text{mol}.$$

Следовательно, изменение, определяемое как разность количеств вещества продуктов и реагентов, равно

$$\boxed{\Delta n_{\text{total}} = \left(\frac{y}{4} - 1\right)\text{mol} \quad \text{на один моль углеводорода.}}$$

При интерпретации опыта с измерением объёмов газов необходимо различать следующие стадии:

Стадия	Изменение количества газа на один моль углеводорода
Сгорание, при котором вся вода остаётся в газообразном состоянии	$\left(\frac{y}{4} - 1\right)\ \text{mol}$
После удаления воды, до поглощения диоксида углерода	$-\left(1 + \frac{y}{4}\right)\ \text{mol}$
После удаления и воды, и диоксида углерода	$-\left(1 + x + \frac{y}{4}\right)\ \text{mol}$

Последнее выражение относится к измеренным начальному и конечному объёмам газа.

4.3

При одинаковых температуре и давлении объёмы газов пропорциональны количествам вещества. Объём израсходованного кислорода равен

$$V_{\text{O}_2,\,\text{consumed}} = 120 - 67.5 = 52.5\ \text{cm}^3.$$

Таким образом, на каждый моль углеводорода расходуется

$$\frac{n_{\text{O}_2,\,\text{consumed}}}{n_{\text{hydrocarbon}}} = \frac{52.5\ \text{cm}^3}{15\ \text{cm}^3} = 3.5$$

моля кислорода. Из уравнения реакции горения следует

$$x + \frac{y}{4} = 3.5,$$

откуда

$$\boxed{4x + y = 14}.$$

Тот же результат можно получить, используя уменьшение объёма газа после удаления продуктов:

$$1 + x + \frac{y}{4} = \frac{(15 + 120) - 67.5}{15} = 4.5.$$

Для обычного нейтрального углеводорода x, y — положительные целые числа, а максимальное число атомов водорода равно $y = 2x + 2$. Совмещая это ограничение с $y = 14 - 4x$, получаем

$$14 - 4x \le 2x + 2 \quad \Longrightarrow \quad x \ge 2,$$

тогда как условие $y > 0$ требует $x \le 3$. Следовательно, формально возможны следующие варианты:

$$(x, y) = (2, 6) \quad \text{или} \quad (3, 2).$$

Из них $\mathrm{C_2H_6}$ является обычным устойчивым газообразным углеводородом: это **этан**, SMILES CC. Формальный альтернативный вариант $\mathrm{C_3H_2}$ предполагает необычные реакционноспособные частицы или структуры с высоким напряжением, выходящие за предполагаемые рамки этого элементарного анализа.

Этан сгорает согласно уравнению

$$\boxed{2\,\mathrm{C_2H_6} + 7\,\mathrm{O_2} \longrightarrow 4\,\mathrm{CO_2} + 6\,\mathrm{H_2O}}.$$

Проверка объёмов даёт

$$V_{\mathrm{O_2,\,consumed}} = \frac{7}{2}(15\ \mathrm{cm^3}) = 52.5\ \mathrm{cm^3},$$

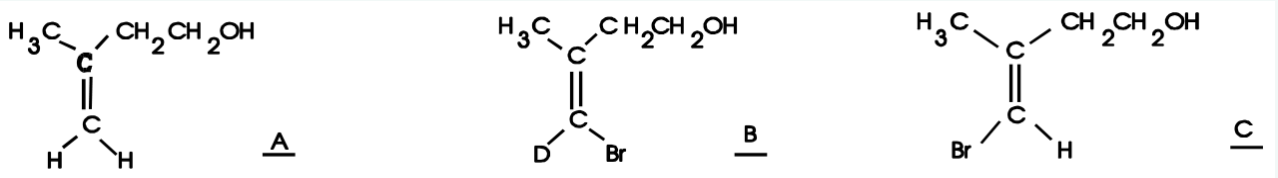
$$V_{\mathrm{O_2,\,remaining}} = 120 - 52.5 = \boxed{67.5\ \mathrm{cm^3}},$$

что в точности воспроизводит результат измерения.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Стереохимия бромирования и дегидробромирования монодейтерированного алкена

Один из диастереотопных протонов метиленовой группы при двойной связи в **A** был избирательно замещён дейтерием. Бромирование и последующее дегидробромирование приводят к образованию



дейтерированного продукта **B** и недейтерированного продукта **C**.

5.1 Какую конфигурацию монодейтерированного **A** можно установить по приведённым продуктам реакции?

5.2 Для решения этого вопроса необходимо записать реакцию и кратко обосновать, почему образуются только **B** и **C**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1** Монодейтерированное **A** — это **(3Z)-4-дейтерио-3-метилбут-3-ен-1-ол**, `OCC/C(C)=C\[2H]`. В показанной ориентации **D замещает атом водорода справа внизу**: D и гидроксиэтильная группа находятся по одну сторону двойной связи.
- **5.2** Анти-присоединение брома даёт рацемический вицинальный дибромид. Последующее анти-элиминирование даёт:
- При отщеплении HBr: **B**, **(3Z)-4-бром-4-дейтерио-3-метилбут-3-ен-1-ол**, `OCC/C(C)=C(\Br)[2H]`.
- При отщеплении DBr: **C**, **(3E)-4-бром-3-метилбут-3-ен-1-ол**, `OCC/C(C)=C/Br`.

Решение

5.1 Конфигурация монодейтерированного A

Немеченое исходное вещество — **3-метилбут-3-ен-1-ол**, `OCCC(C)=C`. Пронумеруем его цепь со стороны спиртовой группы; тогда двойная связь находится между C_3 и C_4.

Стереохимическая последовательность, установленная в части **5.2**, требует следующего расположения заместителей в меченом исходном веществе:

Положение на приведённом рисунке	Заместитель
Слева вверху, при C_3	$\mathrm{CH_3}$
Справа вверху, при C_3	$\mathrm{CH_2CH_2OH}$
Слева внизу, при C_4	H
Справа внизу, при C_4	D

Для определения E/Z-конфигурации:

- При C_3 группа $\mathrm{CH_2CH_2OH}$ имеет более высокий приоритет, чем $\mathrm{CH_3}$: поскольку первые атомы в обеих группах — атомы углерода, сравниваем списки связанных с ними атомов: $(\mathrm{C},\mathrm{H},\mathrm{H})$ и $(\mathrm{H},\mathrm{H},\mathrm{H})$.
- При C_4 атом D имеет более высокий приоритет, чем H, поскольку более тяжёлый изотоп имеет преимущество.

Группы с более высоким приоритетом находятся по одну сторону, поэтому монодейтерированное **A** имеет **Z-конфигурацию**.

5.2 Последовательность реакций и стереохимическое объяснение

Бромирование представляет собой **анти-присоединение**, тогда как последующее элиминирование по механизму E2 требует, чтобы уходящий атом брома и отщепляемый изотоп водорода находились в **антиперипланарном** расположении.

Бром, `BrBr`, присоединяется согласно уравнению с расставленными коэффициентами

$$\mathrm{HOCH_2CH_2C(CH_3){=}CHD + Br_2 \longrightarrow HOCH_2CH_2C(Br)(CH_3)CH(Br)D.}$$

Присоединение с обеих сторон плоскости двойной связи даёт рацемический **3,4-дибром-4-дейтерио-3-метилбутан-1-ол**, состоящий из:

Энантиомер	Стереохимическая запись SMILES
$(3R,4R)$	`OCC[C@@](C)(Br)[C@H](Br)[2H]`
$(3S,4S)$	`OCC[C@](C)(Br)[C@@H](Br)[2H]`

Атом брома, связанный с C_3, отщепляется вместе с H или D от C_4. В следующих уравнениях отщепляемая кислота показана явно для соблюдения баланса атомов; в основных условиях эта кислота связывается основанием.

Отщепление **бромоводорода**, `Br`, даёт **B**:

$$\mathrm{HOCH_2CH_2C(Br)(CH_3)CH(Br)D} \longrightarrow \mathrm{HOCH_2CH_2C(CH_3){=}C(Br)D} + \mathrm{HBr}.$$

Отщепление **бромодейтерия**, `[2H]Br`, даёт **C**:

$$\mathrm{HOCH_2CH_2C(Br)(CH_3)CH(Br)D} \longrightarrow \mathrm{HOCH_2CH_2C(CH_3){=}CHBr} + \mathrm{DBr}.$$

Чтобы точно проследить стереохимию, воспользуемся **проекцией Ньюмена при взгляде от C_3 к C_4**. Для одного из энантиомеров в одной из доступных конформаций заместители расположены следующим образом:

Атом углерода	Положения заместителей по часовому циферблату
Передний, C_3	Br на 12 часах; метил на 8; гидроксиэтил на 4
Задний, C_4	Br на 6 часах; H на 10; D на 2

Эти положения описывают конформацию; приведённые выше записи SMILES задают конфигурацию, а не определённую конформацию.

Отщепление H: Повернём заднюю группу так, чтобы H оказался на 6 часах, в анти-положении относительно переднего атома брома. Тогда задний D окажется на 10 часах, а задний Br — на 2. Поэтому элиминирование даёт, в ориентации рисунка в условии, **D слева внизу и Br справа внизу**: именно **B**. Его группы с более высоким приоритетом, гидроксиэтил и Br, находятся по одну сторону, поэтому **B имеет Z-конфигурацию**.

Отщепление D: Вместо этого повернём заднюю группу так, чтобы D оказался на 6 часах. Тогда задний Br окажется на 10 часах, а H — на 2. Элиминирование даёт **Br слева внизу и H справа внизу**: именно **C**. Гидроксиэтил и Br находятся по разные стороны, поэтому **C имеет E-конфигурацию**.

При каждом элиминировании основание отщепляет антиперипланарный H или D; электроны соответствующей связи образуют новую π-связь $\mathrm{C_3{=}C_4}$, одновременно связь $\mathrm{C_3{-}Br}$ разрывается с высвобождением **бромид-иона**, `[Br-]`.

При элиминировании, восстанавливающем исходную двойную связь, возможны два варианта — отщепление H или отщепление D, — и каждый из них однозначно определяет геометрию продукта. Зеркальный энантиомер дибромида даёт те же два ахиральных алкеновых продукта. Таким образом, эта последовательность объясняет образование **B и C**. Если бы D находился по другую сторону в исходном алкене, предсказываемая геометрия обоих продуктов была бы противоположной, что противоречит приведённым рисункам.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Углеводород C5 из фракций пиролиза: димеризация, эпоксидирование и стереоизомеры

Представляющий технический интерес углеводород $\mathrm{C_5}$ **A** выделяют посредством димеризации из головного погона бензольной фракции пиролиза. Для этого его либо нагревают до $140–150\ ^\circ\mathrm{C}$ под давлением, либо нагревают в течение нескольких часов при $100\ ^\circ\mathrm{C}$. Затем его отгоняют при $200\ ^\circ\mathrm{C}$. Обработка **A** надуксусной кислотой в нейтральных условиях (ацетат натрия и карбонат натрия) в дихлорметане при $20\ ^\circ\mathrm{C}$ приводит к образованию продукта **B**. При реакции с водным раствором карбоната натрия **B** образует два изомерных продукта **C** и **D** (молекулярная формула $\mathrm{C_5H_8O_2}$). Основной продукт **C** содержит три типа атомов углерода с различным окружением, тогда как в побочном продукте **D** присутствуют пять различных атомов углерода. **C** хирален.

6.1 Напишите формулы **A**, **B**, **C** и **D**, отразив их стереохимию.

6.2 Как называется химическая реакция, используемая в описанном выше способе разделения?

6.3 Какие стереохимические правила выполняются для реакции димеризации?

6.4 Приведите структуру продукта димеризации.

6.5 Приведите механизм образования **C** и **D** из **B**.

6.6 К какому типу изомеров относятся **C** и **D**?

6.7 Сколько стереоизомеров **C** и **D** возможно в принципе (независимо от возможности их синтеза)? Укажите их взаимные стереохимические отношения. Напишите их структурные формулы.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1**
- **A:** Циклопента-1,3-диен, $\mathrm{C_5H_6}$: `C1=CC=CC1`.
- **B:** Моноэпоксид циклопентадиена, **6-оксабицикло[3.1.0]гекс-2-ен**, $\mathrm{C_5H_6O}$, в виде рацемической пары `C1=CC[C@H]2O[C@@H]12` и `C1=CC[C@@H]2O[C@H]12`.
- **C: транс-Циклопент-4-ен-1,3-диол**, $\mathrm{C_5H_8O_2}$, в виде рацемической пары `O[C@@H]1C[C@@H](O)C=C1` и `O[C@H]1C[C@H](O)C=C1`.
- **D: транс-Циклопент-3-ен-1,2-диол**, $\mathrm{C_5H_8O_2}$, в виде рацемической пары `O[C@H]1[C@H](O)C=CC1` и `O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1`.
- **6.2** $[4+2]$**-Циклоприсоединение Дильса–Альдера**, за которым при регенерации мономера следует **ретрореакция Дильса–Альдера**.
- **6.3** Супрафациальное присоединение по обоим компонентам, сохранение относительной стереохимии диенофила, **s-цис-конформация диена** и преимущественное образование **эндо**-аддукта.

- **6.4** Обычным основным димером является рацемический **эндо-дициклопентадиен**, $\mathrm{C_{10}H_{12}}$: `C1=C[C@@H]2[C@H]3C=CC[C@H]3[C@H]1C2` и его энантиомер `C1=C[C@H]2[C@@H]3C=CC[C@@H]3[C@@H]1C2`.
- **6.5 C** образуется при аллильном анти-раскрытии по механизму $S_\mathrm{N}2'$ с перемещением двойной связи; **D** образуется при прямом раскрытии эпоксидного цикла по механизму $S_\mathrm{N}2$. Протонирование образующихся алкоголятов даёт диолы.
- **6.6 C** и **D** являются **структурными изомерами положения**.
- **6.7** Структуре **C** соответствуют **три стереоизомера**: пара транс-энантиомеров и одна цис-мезоформа. Структуре **D** соответствуют **четыре стереоизомера**: пара транс-энантиомеров и пара цис-энантиомеров. Таким образом, **всего их семь**; все они явно перечислены ниже.

Решение

6.1 — Установление строения A, B, C и D

Характерная обратимая димеризация позволяет определить **A** как **циклопента-1,3-диен**. Его сопряжённая диеновая система легко вступает в реакцию Дильса–Альдера с другой молекулой того же соединения.

Надуксусная кислота, `CC(=O)OO`, эпоксидирует одну двойную связь с образованием **B**, моноэпоксида циклопентадиена, и уксусной кислоты, `CC(=O)O`:

$$\mathrm{C_5H_6 + CH_3CO_3H \longrightarrow C_5H_6O + CH_3CO_2H.}$$

Реакция протекает при $20\ ^\circ\mathrm{C}$ в дихлорметане, `ClCCl`. Нейтральные условия позволяют сохранить эпоксид для последующего гидролиза. Две связи углерод–кислород его трёхчленного цикла расположены по одну сторону пятичленного углеродного цикла. Атака с любой из двух сторон ахирального исходного диена даёт два энантиомера **B**.

При гидролизе к эпоксиду присоединяется одна молекула воды, `O`:

$$\mathrm{C_5H_6O + H_2O \longrightarrow C_5H_8O_2.}$$

Это уравнение с расставленными коэффициентами применимо отдельно к образованию **C** и **D**.

Для **C** расположим гидроксильные группы в положениях 1 и 3 пятичленного цикла, а двойную связь — между положениями 4 и 5. Окружение его атомов углерода характеризуется следующим образом:

$$C_1 \equiv C_3, \qquad C_4 \equiv C_5, \qquad C_2.$$

Таким образом, имеется ровно **три различных типа окружения атомов углерода**. **транс**-Конфигурация обладает собственной операцией симметрии второго порядка, меняющей местами эти пары атомов углерода, но является хиральной. Соответствующая цис-конфигурация представляет собой мезоформу. Следовательно, указанная в условии хиральность позволяет определить **C** как **транс-циклопент-4-ен-1,3-диол**.

В **D** гидроксильные группы занимают соседние положения 1 и 2, а двойная связь находится между положениями 3 и 4. Все пять атомов углерода различны:

- Два атома углерода, несущие гидроксильные группы, по-разному расположены относительно двойной связи.
- Два атома углерода двойной связи имеют разные соседние группы.
- Оставшийся атом углерода является атомом углерода метиленовой группы.

Прямое анти-раскрытие эпоксидного цикла даёт **транс-циклопент-3-ен-1,2-диол**.

Чтобы изобразить любой из наблюдаемых диолов, покажите одну гидроксильную группу на сплошной клиновидной связи, а другую — на штриховой клиновидной связи. Изменение направления обеих клиновидных связей даёт его энантиомер. Поскольку реагенты и условия ахиральны, продукты являются рацемическими; утверждение о хиральности **C** относится к его отдельным молекулам.

6.2 — Реакция, используемая для разделения

Димеризация представляет собой **реакцию Дильса–Альдера**. Одна молекула выступает в роли сопряжённого диена, а одна двойная связь другой молекулы — в роли диенофила:

$$2\,\mathrm{C_5H_6} \longrightarrow \mathrm{C_{10}H_{12}}.$$

Димеризация осуществляется в указанных условиях: в течение нескольких часов при $100\ ^\circ\mathrm{C}$ или при нагревании до $140\text{–}150\ ^\circ\mathrm{C}$ под давлением.

Нагревание выделенного димера примерно до $200\ ^\circ\mathrm{C}$ вызывает обратную реакцию — **ретрореакцию Дильса–Альдера**:

$$\mathrm{C_{10}H_{12}} \longrightarrow 2\,\mathrm{C_5H_6}.$$

Регенерированный летучий мономер отгоняют.

6.3 — Стереохимические правила

Применимы следующие правила:

1. **Диен должен находиться в s-цис-конформации.** В циклопентадиене сопряжённые двойные связи уже зафиксированы в требуемом расположении.
2. **Термическое циклоприсоединение супрафациально по обоим компонентам.** Обе новые связи образуются с одной стороны диена и с одной стороны диенофила.
3. **Относительная стереохимия сохраняется.** Группы, находящиеся в цис-положении в диенофиле, сохраняют цис-расположение в аддукте.
4. **эндо-Расположение кинетически предпочтительно.** Оставшаяся ненасыщенная часть диенофила направлена к формирующемуся бициклическому каркасу диена, что обеспечивает благоприятные вторичные орбитальные взаимодействия.

6.4 — Структура димера

Продукт представляет собой **эндо-дициклопентадиен**, систематическое название — **эндо-трицикло[5.2.1.0²,⁶]дека-3,8-диен**. SMILES двух его энантиомеров приведены в ответе 6.4.

Его структура содержит:

- Норборненовый каркас.
- Циклопентеновый цикл, конденсированный по насыщенному двухуглеродному мостику.
- Две оставшиеся двойные связи углерод–углерод.

- **эндо**-Ориентацию аннелированного циклопентенового цикла относительно метиленового мостика норборнена.

Для точного изображения с использованием нумерации трициклической системы расположите двойные связи в положениях $C_3 = C_4$ и $C_8 = C_9$, а аннелированный циклопентеновый цикл ориентируйте в сторону одноуглеродного мостика.

6.5 — Механизмы образования C и D

Карбонат-ион, `[O-]C(=O)[O-]`, служит источником гидроксид-иона, `[OH-]`, благодаря равновесию с водой. Гидрокарбонат-ион имеет запись `O=C(O)[O-]`:

$$\mathrm{CO_3}^{2-} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{HCO_3}^{-} + \mathrm{OH}^{-}.$$

Для описания механизма обозначим углеродный периметр **B** как

$$b_1 - b_2 = b_3 - b_4 - b_5 - b_1,$$

причём эпоксидный атом кислорода образует мостик между b_1 и b_5. Назовём сторону, на которой расположен эпоксидный атом кислорода, верхней стороной.

Образование C: аллильное раскрытие по механизму $S_\mathrm{N}2'$

Одновременно происходят три перемещения электронных пар:

1. Неподелённая электронная пара гидроксид-иона атакует b_3 с нижней стороны.
2. π-Электроны связи $b_2 = b_3$ образуют новую двойную связь $b_1 = b_2$.
3. Связь $b_1 - \mathrm{O}$ разрывается, и её электроны переходят к эпоксидному атому кислорода.

Исходный эпоксидный атом кислорода остаётся связанным с b_5 в виде алкоголята. Присоединяющаяся гидроксильная группа при b_3 находится в **транс**-положении по отношению к нему. Протонирование даёт **C**.

Один из соответствующих промежуточных продуктов — **транс-3-гидроксициклопент-4-ен-1-олят**:

`[O-][C@@H]1C[C@@H](O)C=C1`

В конечном цикле гидроксильные группы находятся в положениях 1 и 3, а двойная связь — между положениями 4 и 5.

Образование D: прямое раскрытие по механизму $S_\mathrm{N}2$

Неподелённая электронная пара гидроксид-иона атакует атом углерода эпоксидного цикла b_1 с нижней стороны. Одновременно связь $b_1 - \mathrm{O}$ разрывается с переходом электронной пары к кислороду.

Это приводит к обращению конфигурации атакуемого атома углерода. Исходный эпоксидный атом кислорода остаётся связанным с b_5, поэтому два кислородных заместителя находятся в **транс**-положении. Исходная двойная связь $b_2 = b_3$ остаётся на месте.

Один из соответствующих промежуточных продуктов — **транс-2-гидроксициклопент-3-ен-1-олят**:

`[O-][C@H]1[C@H](O)C=CC1`

Протонирование даёт **D**.

Для любого из путей уравнения стадий с расставленными коэффициентами имеют вид

$$\mathrm{C_5H_6O} + \mathrm{OH^-} \longrightarrow \mathrm{C_5H_7O_2^-},$$
$$\mathrm{C_5H_7O_2^-} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{C_5H_8O_2} + \mathrm{OH^-}.$$

На стадии переноса протона атом кислорода алкоголята принимает протон от воды, а электроны связи O–H этой молекулы воды возвращаются к её атому кислорода. Таким образом, гидроксид-ион регенерируется. Суммарная реакция имеет вид

$$\boxed{\mathrm{C_5H_6O} + \mathrm{H_2O} \longrightarrow \mathrm{C_5H_8O_2}}.$$

6.6 — Взаимосвязь между C и D

Они являются **структурными изомерами**, а именно **изомерами положения**:

- **C** имеет порядок соединения атомов, соответствующий циклопент-4-ен-1,3-диолу.
- **D** имеет порядок соединения атомов, соответствующий циклопент-3-ен-1,2-диолу.

Атомы углерода, несущие гидроксильные группы, по-разному связаны с остальными атомами, поэтому **C** и **D** не являются стереоизомерами друг друга.

6.7 — Все возможные стереоизомеры

В **C** два стереогенных центра структурно эквивалентны. Формально записанные конфигурации $(1R, 3S)$ и $(1S, 3R)$ описывают одно и то же мезосоединение. Следовательно, существует **три** стереоизомера.

Стереоизомер циклопент-4-ен-1,3-диола	Стереохимическая запись SMILES	Характеристика
транс-$(1R, 3R)$	`O[C@@H]1C[C@@H](O)C=C1`	Хиральный
транс-$(1S, 3S)$	`O[C@H]1C[C@H](O)C=C1`	Энантиомер предыдущей формы
цис-$(1R, 3S)$, идентичный $(1S, 3R)$	`O[C@@H]1C[C@H](O)C=C1`	Ахиральный, мезоформа

Две транс-формы являются энантиомерами. цис-Мезоформа является диастереомером каждой транс-формы.

В **D** двойная связь делает два стереогенных центра структурно неэквивалентными. Никакая симметрия не делает какие-либо из четырёх конфигураций тождественными, поэтому существует **четыре** стереоизомера.

Стереоизомер циклопент-3-ен-1,2-диола	Стереохимическая запись SMILES	Характеристика
транс-$(1R, 2R)$	`O[C@H]1[C@H](O)C=CC1`	Хиральный
транс-$(1S, 2S)$	`O[C@@H]1[C@@H](O)C=CC1`	Энантиомер предыдущей формы
цис-$(1R, 2S)$	`O[C@H]1[C@@H](O)C=CC1`	Хиральный
цис-$(1S, 2R)$	`O[C@@H]1[C@H](O)C=CC1`	Энантиомер предыдущей формы

Каждая цис-форма **D** является диастереомером каждой транс-формы. Мезоформы **D** не существует.

На рисунках **цис** означает, что обе гидроксильные группы находятся по одну сторону цикла; **транс** означает, что они находятся по противоположным сторонам. Конформации цикла не дают дополнительных конфигурационных стереоизомеров.

$$\boxed{N_C = 3, \qquad N_D = 4, \qquad N_{\text{total}} = 7.}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: ДНК: масса, кодирующая ёмкость и состав оснований

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) представляет собой генетическую программу всех живых организмов. Генетическая программа человека распределена между 23 хромосомами.

7.1 Рассчитайте массу в граммах нити ДНК, протянувшейся от Земли до Луны (340,000 км). Массе 1 г соответствуют 1,000 пар нуклеотидов.

Одна пара нуклеотидов (пара оснований) имеет длину 0.34 нм.

7.2 Оцените, сколько пар нуклеотидов содержится в наборе хромосом человека. Клетки человека способны синтезировать 50,000 различных белков, длина которых в среднем составляет 300 аминокислот. Только 2 % ДНК кодируют белки.

7.3 ДНК бактериофага M13 имеет следующий состав оснований:

A: 23 %, T: 36 %, G: 21 %, C: 20 % (мол. %)

Что можно сказать о структуре ДНК на основании её состава оснований?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1:** $\boxed{1 \times 10^{-3}\ \text{g} = 1\ \text{mg}}$, если принять, что масса 1,000 пар нуклеотидов составляет $10^{-18}\ \text{g}$.
- **7.2:** $\boxed{\approx 2.3 \times 10^{9}\ \text{пар нуклеотидов}}$ в наборе из 23 хромосом; неокруглённая оценка составляет 2.25×10^{9}.
- **7.3:** ДНК M13 является **одноцепочечной**: соотношение её оснований несовместимо с полностью комплементарной двухцепочечной молекулой.

Решение

7.1

Напечатанное значение массы («1 г») является опечаткой; подразумеваемое значение, которое также используется в официальном решении, равно

$$m(\text{1,000 пар нуклеотидов}) = 10^{-18}\ \text{g}.$$

Переведём расстояние от Земли до Луны в нанометры:

$$L = 340{,}000\ \text{km} \times 10^{12}\ \frac{\text{nm}}{\text{km}} = 3.4 \times 10^{17}\ \text{nm}.$$

Поскольку каждая пара нуклеотидов вносит в длину вклад $0.34\ \text{nm}$, число пар равно

$$N = \frac{3.4 \times 10^{17}\ \text{nm}}{0.34\ \text{nm/pair}} = 1.0 \times 10^{18}\ \text{пар}.$$

Следовательно,

$$m = (1.0 \times 10^{18}\ \text{пар}) \left(\frac{10^{-18}\ \text{g}}{10^{3}\ \text{пар}} \right) = \boxed{1 \times 10^{-3}\ \text{g}}.$$

7.2

Каждая аминокислота кодируется кодоном из трёх нуклеотидов. Таким образом, для кодирования белка, содержащего 300 аминокислотных остатков, требуется приблизительно

$$300 \times 3 = 900$$

нуклеотидов в кодирующей цепи, что соответствует **900 парам оснований** двухцепочечной ДНК.

Для 50,000 различных белков общее число пар оснований, необходимое для их кодирования, составляет

$$N_{\text{coding}} = 50{,}000 \times 300 \times 3 = 4.5 \times 10^{7}\ \text{пар оснований}.$$

Это составляет $2\% = 0.02$ всей ДНК:

$$0.02 N_{\text{total}} = 4.5 \times 10^{7}.$$

Отсюда

$$N_{\text{total}} = \frac{4.5 \times 10^{7}}{0.02} = 2.25 \times 10^{9} \approx \boxed{2.3 \times 10^{9}\ \text{пар оснований}}.$$

Это общее число пар оснований во всех указанных 23 хромосомах. Дополнительный множитель два не требуется: пара оснований уже включает комплементарные нуклеотиды обеих цепей. При точности данной оценки стоп-кодонами пренебрегают.

7.3

Ниже приведены названия четырёх оснований; строки SMILES описывают свободные основания.

Символ	Основание	SMILES
A	Аденин	`Nc1ncnc2[nH]cnc12`
T	Тимин	`Cc1c[nH]c(=O)[nH]c1=O`
G	Гуанин	`Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1`
C	Цитозин	`Nc1cc[nH]c(=O)n1`

В полностью комплементарной двухцепочечной ДНК аденин образует пару с тимином, а гуанин — с цитозином. Поэтому при учёте обеих цепей должны выполняться соотношения

$$n_{\text{A}} = n_{\text{T}}, \qquad n_{\text{G}} = n_{\text{C}}.$$

Однако приведённый состав даёт

$$x_{\text{A}} = 23\% \neq 36\% = x_{\text{T}}, \qquad x_{\text{G}} = 21\% \neq 20\% = x_{\text{C}}.$$

В частности, большое различие в содержании аденина и тимина несовместимо с полностью комплементарным дуплексом. Поэтому ожидаемый вывод о структуре таков:

ДНК M13 является одноцепочечной.

Сам по себе состав не позволяет определить, является ли цепь кольцевой или линейной. Полную строку SMILES для ДНК невозможно задать на основании этих процентных содержаний: отсутствуют сведения о последовательности нуклеотидов и связях между ними. SMILES также не задаёт её трёхмерную конформацию.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Аминокислотная последовательность пептида с обезболивающим действием

Последовательность аминокислот в пептиде можно определить с помощью сочетания химических и ферментативных методов. Рассматриваемый пептид действует в организме человека как обезболивающее средство.

a) Гидролиз пептида в 6 М HCl при $110^{\circ}\mathrm{C}$ с последующим анализом высвободившихся аминокислот показал, что молярное соотношение Gly, Leu и ароматических аминокислот Phe, Tyr составляет 2 : 1 : 1 : 1.

b) При взаимодействии пептида с 2,4-динитрофторбензолом (DNFB) с последующим гидролизом и хроматографическим анализом было получено производное тирозина.

c) При частичном гидролизе под действием химотрипсина были получены Leu, Tyr и пептид меньшего размера. После гидролиза этого пептида были обнаружены Gly и Phe в соотношении 2 : 1. Химотрипсин — протеаза, расщепляющая пептидную связь после ароматической аминокислоты.

Задания:

8.1 Определите аминокислотную последовательность на основании приведённых данных.

8.2 Напишите структурные формулы производного тирозина, полученного с помощью DNFB, и дансильного производного тирозина. В чём преимущество дансилирования по сравнению с модификацией с помощью DNFB?

Дансил означает 5-N,N-диметиламинонафталин-4-сульфонил.

8.3 В аналогичном пептиде, обладающем такой же биологической активностью, лейцин заменён метионином. Исходя из химического строения обеих аминокислот, объясните, почему такая замена возможна без потери биологической активности.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1** Последовательность от N-конца к C-концу — **Tyr–Gly–Gly–Phe–Leu**; этот пептид называется **лейцин-энкефалином**.

SMILES: `N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O`

- **8.2** Производные, используемые для определения последовательности с N-конца:

N^{α}**-(2,4-динитрофенил)-L-тирозин**, в котором атом азота аминогруппы тирозина непосредственно связан с динитрофенильным кольцом.

SMILES: `N(c1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O`

N^{α}**-дансил-L-тирозин**, содержащий сульфонамидную связь. При использовании общепринятого определения дансила:

SMILES: `CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)cccc12`

Дансильные производные обладают **интенсивной флуоресценцией**, что обеспечивает гораздо более высокую чувствительность обнаружения и, следовательно, позволяет определять последовательность при меньших количествах пептида. Приведённые в условии локанты дансила рассматриваются ниже.

- **8.3 L-Лейцин**, `N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O`, и **L-метионин**, `N[C@@H](CCSC)C(=O)O`, имеют незаряженные, преимущественно гидрофобные боковые цепи сопоставимого объёма. Поэтому замена одной аминокислоты другой может сохранять взаимодействия, необходимые для биологической активности.

Решение

8.1 — Определение последовательности

Аминокислотный состав:

Остаток	Число остатков в пентапептиде	Свободная аминокислота: название и SMILES
Gly	2	Глицин: `NCC(=O)O`
Leu	1	L-Лейцин: `N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O`
Phe	1	L-Фенилаланин: `N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O`
Tyr	1	L-Тирозин: `N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O`

DNFB реагирует со свободной **N-концевой аминогруппой**. Поэтому обнаружение его производного тирозина после гидролиза указывает на то, что **Tyr находится на N-конце**.

Химотрипсин расщепляет связь с C-концевой стороны ароматического остатка. В данном случае ароматические остатки — Tyr и Phe.

1. Расщепление непосредственно после N-концевого Tyr высвобождает свободный Tyr.

2. Свободный Leu должен быть **C-концевым остатком**: внутренний остаток Leu не мог бы высвободиться в виде отдельной аминокислоты, поскольку для этого потребовалось бы расщепление после Leu, что противоречит указанной специфичности.
3. Следовательно, связь непосредственно перед концевым Leu должна находиться после ароматического остатка. Tyr уже находится на N-конце, поэтому этим остатком является Phe.
4. Оставшийся фрагмент содержит два остатка Gly и один остаток Phe. Поскольку Phe должен завершать этот фрагмент, его последовательность — **Gly–Gly–Phe**.

Таким образом, схема расщепления имеет вид

$$\boxed{\mathrm{Tyr}\downarrow\mathrm{Gly}-\mathrm{Gly}-\mathrm{Phe}\downarrow\mathrm{Leu}}.$$

Пептид меньшего размера — **глицилглицил-L-фенилаланин**:

`NCC(=O)NCC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)O`

При гидролизе каждой пептидной связи расходуется одна молекула **воды**, `O`. Если использовать сокращённые обозначения последовательностей пептидов со свободными концевыми группами, уравнение ферментативного гидролиза с расставленными коэффициентами имеет вид

$$\mathrm{Tyr{-}Gly{-}Gly{-}Phe{-}Leu} + 2\,\mathrm{H_2O} \xrightarrow{\text{chymotrypsin}} \mathrm{Tyr} + \mathrm{Gly{-}Gly{-}Phe} + \mathrm{Leu}.$$

Гидролиз пептида меньшего размера даёт

$$\mathrm{Gly{-}Gly{-}Phe} + 2\,\mathrm{H_2O} \longrightarrow 2\,\mathrm{Gly} + \mathrm{Phe},$$

что согласуется с наблюдаемым соотношением $2:1$. При полном гидролизе исходного пептида расщепляются четыре пептидные связи:

$$\mathrm{Tyr{-}Gly{-}Gly{-}Phe{-}Leu} + 4\,\mathrm{H_2O} \xrightarrow{\mathrm{HCl},\ 110\,^\circ\mathrm{C}} \mathrm{Tyr} + 2\,\mathrm{Gly} + \mathrm{Phe} + \mathrm{Leu}.$$

В этих уравнениях использованы нейтральные молекулярные формы; в сильнокислой смеси, в которой проводится гидролиз, аминогруппы протонированы.

8.2 — Структуры и преимущество дансилирования

Обозначим боковую цепь тирозина через R:

$$R = \mathrm{CH_2{-}C_6H_4{-}OH},$$

причём фенольная группа OH находится в **пара-положении** по отношению к группе $\mathrm{CH_2}$.

Производное DNFB. Реагент — **1-фтор-2,4-динитробензол**, `Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]`.

Атом азота аминогруппы замещает фтор в результате нуклеофильного ароматического замещения. Уравнение реакции для нейтральных форм имеет вид

$$\mathrm{H_2N{-}CH(R){-}COOH} + \mathrm{F{-}C_6H_3(NO_2)_2} \longrightarrow \mathrm{(NO_2)_2C_6H_3{-}NH{-}CH(R){-}COOH} + \mathrm{HF}.$$

Формальный побочный продукт — **фтороводород**, `F`; при получении производного он нейтрализуется основанием.

Чтобы изобразить продукт, соедините атом азота аминогруппы тирозина непосредственно с атомом углерода 1 бензольного кольца, несущего нитрогруппы в **положениях 2 и 4**. У атома азота сохраняется один атом водорода, а фенольный гидроксил тирозина остаётся в этой

структуре, меченной по N^{α}.

Дансильное производное. Общепринятый **дансилхлорид**, или **хлорид 5-(диметиламино)нафталин-1-сульфонила**, имеет следующую запись SMILES:

`CN(C)c1cccc2c(S(=O)(=O)Cl)cccc12`

Атом азота аминогруппы замещает хлор при атоме серы с образованием сульфонамида:
$\mathrm{H_2N{-}CH(R){-}COOH + (CH_3)_2N{-}C_{10}H_6{-}SO_2Cl \longrightarrow (CH_3)_2N{-}C_{10}H_6{-}SO_2{-}NH{-}CH(R){-}COOH + HCl.}$

Формальный побочный продукт — **хлороводород**, `Cl`, который также нейтрализуется основанием.

Чтобы изобразить общепринятую структуру дансилтирозина, расположите диметиламиногруппу при атоме углерода **5** нафталина, а сульфонильную группу — при атоме углерода **1**. Последняя содержит две связи $\mathrm{S{=}O}$ и связь $\mathrm{S{-}NH}$ с атомом азота аминогруппы тирозина.

При определении последовательности пептида эти реакции метят N-концевой атом азота, пока остаток ещё входит в состав пептида. Последующий гидролиз высвобождает меченую аминокислоту.

Преимущество дансилирования заключается в **интенсивной флуоресценции**, позволяющей обнаруживать производные при гораздо меньших концентрациях, чем окрашенные динитрофенильные производные.

В условии, однако, указан **5-(диметиламино)нафталин-4-сульфонил**. При буквальном прочтении это другой позиционный изомер, в котором два заместителя находятся в пери-положениях. Соответствующий N^{α}**-[5-(диметиламино)нафталин-4-сульфонил]-L-тирозин** имеет вид:

`CN(C)c1cccc2cccc(S(=O)(=O)N[C@@H](Cc3ccc(O)cc3)C(=O)O)c12`

8.3 — Почему метионин может заменять лейцин

Боковые цепи имеют вид

$$\begin{aligned} &\text{Лейцин:} && -\mathrm{CH_2{-}CH(CH_3)_2},\\ &\text{Метионин:} && -\mathrm{CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3}. \end{aligned}$$

Обе представляют собой гибкие, преимущественно гидрофобные группы сопоставимого размера. Метионин содержит **незаряженную тиоэфирную группу**, которая не придаёт боковой цепи заряда.

Замена сохраняет пептидный остов и может обеспечивать сходные гидрофобные контакты с рецептором. Таким образом, с химической точки зрения вполне обоснованно, что замена концевого лейцина метионином сохраняет обезболивающую активность.

Решение проверено по официальному решению.