

IChO 1989

Теоретические задачи и решения · Галле, Германская Демократическая Республика · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1989/

Задача 1: Определение произведения растворимости иодата меди(II) методом иодометрического титрования

Для определения произведения растворимости иодата меди(II), $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$, методом иодометрического титрования в кислом растворе (25 °C) на титрование 20.00 см³ насыщенного водного раствора $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ требуется 30.00 см³ 0.100-молярного раствора тиосульфата натрия.

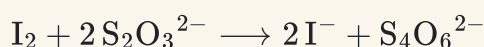
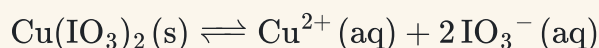
1.1 Запишите последовательность уравнений описанных выше реакций с расставленными коэффициентами.

1.2 Рассчитайте исходную концентрацию Cu^{2+} и произведение растворимости иодата меди(II). Коэффициентами активности можно пренебречь.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 1.1



• 1.2

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$$

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}$$

Соответствующее произведение концентраций равно $6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$.

Решение

1.1

При растворении иодата меди(II) на каждую формульную единицу образуются один ион меди(II) и два иодат-иона, как показано в первом из приведённых выше уравнений равновесия.

Для иодометрического определения к подкисленной пробе добавляют избыток иодида. **Оба растворённых компонента выделяют иод:**

- Иодат окисляет иодид в кислом растворе. Из каждого моля иодата образуются три моля иода.
- Медь(II) также окисляет иодид. Медь(II) восстанавливается до меди(I), которая выпадает в осадок в виде иодида меди(I). На каждый моль меди(II) образуется половина моля иода.

Выделившийся иод затем титруют тиосульфатом. Иод восстанавливается до иодида, а тиосульфат окисляется до тетрагидратона. На каждый моль иода расходуются два моля тиосульфата.

Химические частицы и вещества, участвующие в этих уравнениях, имеют следующие названия и записи SMILES. В записях солей составляющие их ионы представлены отдельно; SMILES не описывают их кристаллические решётки или гидратацию в водном растворе.

Химическая частица или вещество	SMILES
Иодат меди(II)	<chem>[Cu+2].[O-]I(=O)=O.[O-]I(=O)=O</chem>
Ион меди(II)	<chem>[Cu+2]</chem>
Иодат-ион	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
Иодид-ион	<chem>[I-]</chem>
Ион водорода (протон)	<chem>[H+]</chem>
Иод	<chem>I I</chem>
Вода	<chem>O</chem>
Иодид меди(I)	<chem>[Cu+].[I-]</chem>
Тиосульфат-ион	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Тетрагидратон-ион	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>
Тиосульфат натрия	<chem>[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>

1.2

Обозначим через s молярную растворимость иодата меди(II) в исходном насыщенном растворе. Из стехиометрии его растворения следует

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = s, \quad [\text{IO}_3^-]_0 = 2s.$$

На каждый моль растворённого иодата меди(II):

- Два иодат-иона дают $2 \times 3 = 6$ молей иода, на титрование которого расходуются 12 молей тиосульфата.
- Ион меди(II) даёт ещё $\frac{1}{2}$ моля иода, на титрование которого расходуются 1 моль тиосульфата.

Следовательно,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 13 n(\text{Cu}(\text{IO}_3)_2).$$

Количество израсходованного тиосульфата равно

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(30.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Таким образом, исходная аликвота объёмом 20.00 cm^3 содержит

$$n(\text{Cu}^{2+}) = \frac{3.00 \times 10^{-3}}{13} = 2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Следовательно, исходная концентрация меди(II) в ней равна

$$s = \frac{2.30769 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.0115385 \text{ mol dm}^{-3},$$

откуда

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 = 1.15 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Используя неокруглённое значение, получаем

$$[\text{IO}_3^-]_0 = 2s = 0.0230769 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Концентрационное произведение растворимости равно

$$[\text{Cu}^{2+}]_0 [\text{IO}_3^-]_0^2 = s(2s)^2 = 4s^3,$$

что даёт

$$4(0.0115385)^3 = 6.14 \times 10^{-6} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}.$$

Таким образом, если пренебречь коэффициентами активности и нормировать концентрации на стандартную концентрацию $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, безразмерное произведение растворимости равно

$$K_{\text{sp}} = 6.14 \times 10^{-6}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Синтез-газ: работа сжатия и равновесие конверсии CO

Газовую смесь, содержащую преимущественно монооксид углерода и водород, получают реакцией алканов с водяным паром:



2.1 Используя уравнения (1) и (2), запишите суммарную реакцию (3) так, чтобы суммарное изменение энтальпии было равно нулю.

2.2 Синтез метанола из монооксида углерода и водорода проводят либо

а) в две стадии, причём исходную смесь, соответствующую уравнению (3), сжимают от $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ до $3 \times 10^6 \text{ Pa}$, а полученную смесь продуктов снова сжимают от $3 \times 10^6 \text{ Pa}$ до $6 \times 10^6 \text{ Pa}$

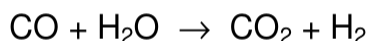
либо

b) в одну стадию, причём смесь продуктов, соответствующую уравнению (3), сжимают от $0.1 \times 10^6 \text{ Pa}$ до $6 \times 10^6 \text{ Pa}$.

Рассчитайте работу сжатия W_a для двухстадийного процесса при использовании 100 cm^3 исходной смеси и вычислите разность работ сжатия для реакций 1 и 2.

При расчётах считайте, что реакция протекает полностью при постоянном давлении. Температура остаётся постоянной и равной 500 K ; газы считайте идеальными.

Для получения водорода, используемого в синтезе аммиака, смесь 40.0 mol CO и 40.0 mol водорода, 18.0 mol диоксида углерода и 2.0 mol азота приводят в контакт с 200.0 mol водяного пара в реакторе, где устанавливается равновесие конверсии.

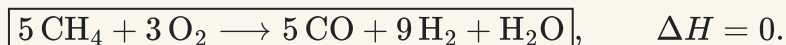


2.3 Рассчитайте количество вещества каждого газа, выходящего из реактора.

Условие переведено с официального английского текста.

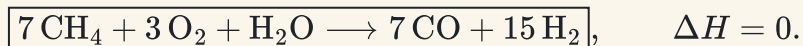
Ответы

- 2.1 — При использовании энтальпий в точности в том виде, в котором они напечатаны:



Это комбинация $6(1) - (2)$, требующая обращения реакции (2). При напечатанных положительных значениях ни одна ненулевая комбинация обеих реакций **в прямом направлении** не даёт нулевого изменения энтальпии.

Если в уравнении (1) подразумевалось $\Delta H = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$:



- 2.2 — Обратимое изотермическое сжатие; работа считается положительной, если она совершается над газом:

Интерпретация энтальпий	W_a	W_b	Экономия работы, $W_b - W_a$
Напечатанные значения	47.0 J	76.8 J	29.8 J
Если $\Delta H_1 = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$	47.9 J	81.9 J	34.0 J

- **2.3 — Численный состав невозможно определить по приведённым данным:** отсутствует константа равновесия или эквивалентные ей данные. Если конверсии в прямом направлении подвергается x mol, то

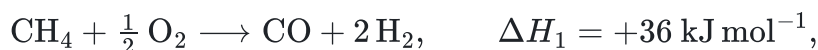
$$\begin{aligned} n_{\text{CO}} &= (40.0 - x) \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2} &= (40.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{CO}_2} &= (18.0 + x) \text{ mol}, \\ n_{\text{N}_2} &= 2.0 \text{ mol}, \\ n_{\text{H}_2\text{O}} &= (200.0 - x) \text{ mol}. \end{aligned}$$

Решение

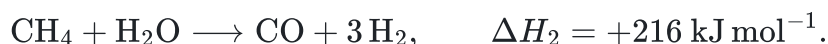
Названия молекул и используемые здесь записи SMILES: метан C; молекулярный кислород O=O; монооксид углерода [C-]#[O+]; водород [H][H]; вода, в том числе водяной пар, O; метанол CO; диоксид углерода O=C=O; азот N#N; аммиак N.

2.1

Даны реакции



и

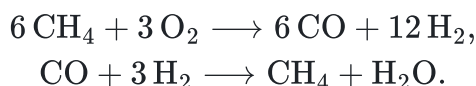


Чтобы линейная комбинация $a(1) + b(2)$ имела нулевое изменение энтальпии, необходимо

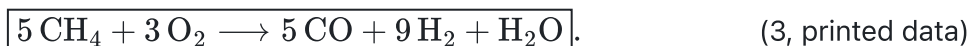
$$36a + 216b = 0.$$

Следовательно, $a = -6b$: два коэффициента должны иметь противоположные знаки.

Выбрав $a = 6$ и $b = -1$, умножим реакцию (1) на шесть и обратим реакцию (2):



Сложение и сокращение дают



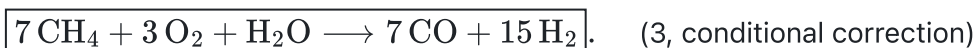
Изменение энтальпии этой реакции равно

$$\Delta H = 6(36) - 216 = 0.$$

Если первая энтальпия подразумевалась **отрицательной**, то шесть реакций частичного окисления в прямом направлении обеспечивают теплоту для одной реакции паровой конверсии в прямом направлении:

$$6(-36) + 216 = 0.$$

Тогда комбинация $6(1) + (2)$ даёт



2.2

Образование метанола описывается реакцией



Сравнение работ сжатия явно относится к смесям реагентов и продуктов реакции (3).

Соответственно:

- В варианте (a) реагенты сжимают до 3×10^6 Pa, проводят реакцию (3) до конца при этом давлении, а затем сжимают её продукты до 6×10^6 Pa.
- В варианте (b) реакцию (3) проводят до конца при начальном давлении, а затем сжимают её продукты непосредственно до 6×10^6 Pa.

Оба варианта сравнивают для одной и той же исходной порции реагентов объёмом 100 cm^3 .

При обратимом изотермическом сжатии идеального газа работа, совершаемая над ним, равна

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} p dV = nRT \ln \left(\frac{V_i}{V_f} \right) = nRT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right).$$

Пусть n_0 — начальное количество вещества, а $r = n_{\text{products}}/n_0$ — отношение количеств вещества после полного протекания реакции (3) и до неё. Из начального состояния получаем

$$n_0 RT = p_0 V_0 = (0.1 \times 10^6 \text{ Pa})(100 \times 10^{-6} \text{ m}^3) = 10 \text{ J}.$$

Таким образом, заданную температуру не требуется подставлять отдельно.

Для варианта (a)

$$\begin{aligned} W_a &= n_0 RT \ln \left(\frac{3 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) + r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{3 \times 10^6} \right) \\ &= (10 \text{ J}) [\ln 30 + r \ln 2]. \end{aligned}$$

Для варианта (b)

$$W_b = r n_0 RT \ln \left(\frac{6 \times 10^6}{0.1 \times 10^6} \right) = (10 \text{ J}) r \ln 60.$$

Следовательно,

$$\boxed{W_b - W_a = (10 \text{ J})(r - 1) \ln 30}.$$

Вариант (a) позволяет сэкономить работу, поскольку начальному сжатию подвергается меньшее количество вещества.

При **напечатанных значениях энтальпий** реакция (3) превращает $5 + 3 = 8$ молей реагентов в $5 + 9 + 1 = 15$ молей продуктов, поэтому

$$r = \frac{15}{8}.$$

Следовательно,

$$W_a = 10 \left[\ln 30 + \frac{15}{8} \ln 2 \right] \text{ J} = \boxed{47.0 \text{ J}},$$

$$W_b = 10 \left(\frac{15}{8} \right) \ln 60 \text{ J} = 76.8 \text{ J},$$

$$\boxed{W_b - W_a = 29.8 \text{ J}}.$$

При **условном принятии отрицательного знака для ΔH_1** реакция (3) превращает $7 + 3 + 1 = 11$ молей в $7 + 15 = 22$ моля, что даёт $r = 2$. Поэтому

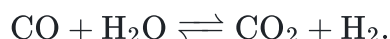
$$W_a = 10[\ln 30 + 2 \ln 2] \text{ J} = 47.9 \text{ J},$$

$$W_b = 20 \ln 60 \text{ J} = 81.9 \text{ J}, \quad W_b - W_a = 34.0 \text{ J}.$$

Это работы компрессоров; они не включают работу расширения при химической реакции, протекающей при постоянном давлении.

2.3

Равновесие конверсии монооксида углерода водяным паром описывается уравнением



Пусть в прямом направлении прореагирует x mol. Из стехиометрии получаем:

Газ	Начальное количество / моль	Изменение / моль	Количество на выходе / моль
Монооксид углерода, CO	40.0	$-x$	$40.0 - x$
Водород, H ₂	40.0	$+x$	$40.0 + x$
Диоксид углерода, CO ₂	18.0	$+x$	$18.0 + x$
Азот, N ₂	2.0	0	2.0
Водяной пар, H ₂ O	200.0	$-x$	$200.0 - x$

Количество азота не изменяется. Общее количество газа остаётся равным 300.0 mol, поскольку реакция не приводит к суммарному изменению числа молей газов.

Для идеальных газов условие равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2} p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{(18.0 + x)(40.0 + x)}{(40.0 - x)(200.0 - x)}.$$

Общее давление сокращается. Эквивалентная запись:

$$(1 - K_p)x^2 + (58.0 + 240.0K_p)x + 720.0 - 8000.0K_p = 0.$$

Заданное значение K_p позволило бы определить физически допустимый корень, для которого $-18.0 < x < 40.0$

при конечной положительной константе равновесия. Отрицательное значение x означало бы, что суммарная конверсия протекает в обратном направлении.

Однако **в условии не приведены ни K_p , ни эквивалентные данные, по которым её можно рассчитать**. Начальное значение реакционного отношения

$$Q_{p,0} = \frac{18.0 \times 40.0}{40.0 \times 200.0} = 0.0900,$$

не определяет константу равновесия. Поэтому количества веществ на выходе можно указать только в приведённой выше параметрической форме. Допущение о полном протекании реакции в 2.2 не определяет это отдельно заданное равновесие.

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 3: Удаление диоксида серы из дымовых газов электростанций

Диоксид серы удаляют из отходящих газов угольных электростанций промывкой водными суспензиями карбоната кальция или гидроксида кальция. Образующийся осадок выделяют.

3.1 Запишите все реакции в виде уравнений с расставленными коэффициентами.

3.2 Сколько килограммов карбоната кальция расходуется ежедневно для удаления 95 % диоксида серы, если обрабатывают $10000 \text{ m}^3/\text{h}$ отходящих газов (объём приведён к 0°C и стандартному давлению), содержащих 0.15 % диоксида серы по объёму? Сколько килограммов гипса при этом получают?

3.3 Если предположить, что диоксид серы не удаляется, равномерно распределяется в содержащейся в атмосфере жидкой воде объёмом 5000 m^3 и полностью возвращается на землю с дождём, каким будет ожидаемое значение pH сконденсировавшейся воды?

3.4 Если для поглощения использовать раствор сульфита натрия, можно регенерировать диоксид серы и раствор сульфита. Запишите уравнения реакций с расставленными коэффициентами и укажите возможные способы увеличения степени извлечения диоксида серы из водного раствора.

Примечание:

Протолиз диоксида серы в водных растворах можно описать диссоциацией сернистой кислоты по первой ступени. Константа диссоциации $K_{a,1}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 10^{-2.25}$.

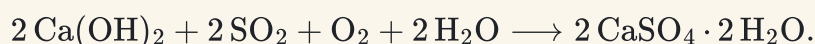
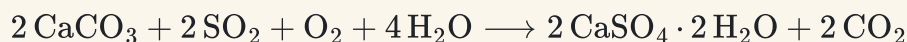
Считайте газы идеальными, а температуру постоянной и равной 0°C при стандартном давлении.

$M(\text{CaCO}_3) = 100 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{CaSO}_4) = 172 \text{ g mol}^{-1}$.

Условие переведено с официального английского текста.

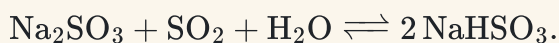
Ответы

- 3.1** При поглощении образуется сульфит кальция, который окисляется и выделяется в виде гипса. Суммарные уравнения имеют вид



- 3.2** Расход карбоната кальция: приблизительно $1.53 \times 10^3 \text{ kg}$ в сутки. Выход гипса: приблизительно $2.63 \times 10^3 \text{ kg}$ в сутки.
- 3.3** Для неочищенных выбросов за один час $\text{pH} \approx 3.88$.

• 3.4



Поглощение протекает вправо; регенерация — влево. Нагревание и понижение парциального давления диоксида серы способствуют его извлечению. Подкисление также приводит к выделению диоксида серы, но для восстановления поглотителя требуется последующая нейтрализация.

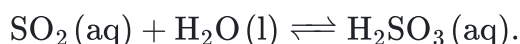
Решение

Используемые ниже химические вещества и ионы имеют следующие названия и записи SMILES. Для солей несвязанные компоненты SMILES задают состав; они не описывают кристаллическую решётку или координацию воды в гипсе. Сернистая кислота — это формальная частица в водном растворе, используемая в принятой в задаче модели диссоциации.

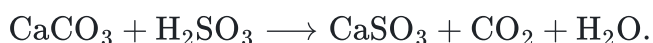
Вещество или ион	Название	SMILES
SO ₂	Диоксид серы	O=S=O
H ₂ O	Вода	O
H ₂ SO ₃	Сернистая кислота	OS(=O)O
CaCO ₃	Карбонат кальция	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
Ca(OH) ₂	Гидроксид кальция	[Ca+2].[OH-].[OH-]
CaSO ₃	Сульфит кальция	[Ca+2].[O-]S(=O)[O-]
CO ₂	Диоксид углерода	O=C=O
O ₂	Кислород	O=O
CaSO ₄	Сульфат кальция	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]
CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Гипс; дигидрат сульфата кальция	[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O
H ₃ O ⁺	Ион гидроксония	[OH3+]
HSO ₃ ⁻	Гидросульфит-ион; бисульфит-ион	OS(=O)[O-]
Na ₂ SO ₃	Сульфит натрия	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-]
NaHSO ₃	Гидросульфит натрия; бисульфит натрия	[Na+].OS(=O)[O-]

3.1 — Поглощение и образование гипса

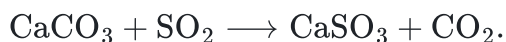
Растворённый диоксид серы проявляет кислотные свойства, что формально описывается уравнением



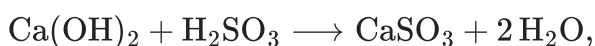
При нейтрализации карбонатом кальция выделяется диоксид углерода:



Суммирование этого уравнения с формальной стадией гидратации даёт



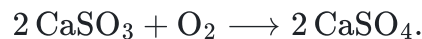
Нейтрализация гидроксидом кальция описывается уравнением



или, после суммирования со стадией гидратации,



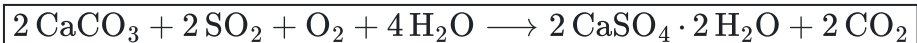
Кислород дымовых газов или подаваемого воздуха окисляет сульфит кальция до сульфата кальция:



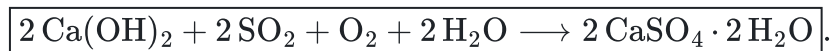
Степень окисления серы повышается от +4 до +6. Выделяемое твёрдое вещество, содержащее кристаллизационную воду, представляет собой гипс:



Таким образом, суммарные уравнения имеют вид



и



3.2 — Суточный расход карбоната кальция и выход гипса

При 0 °C и общепринятом стандартном давлении молярный объём идеального газа равен

$$V_m \approx 22.4 \text{ L mol}^{-1} = 22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}.$$

Объём диоксида серы, поступающего за час, составляет

$$\dot{V}_{\text{SO}_2} = (10000 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(0.0015) = 15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}.$$

Следовательно, объём, улавливаемый за сутки, равен

$$V_{\text{captured}} = (15.0 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1})(24 \text{ h day}^{-1})(0.95) = 342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Его количество вещества составляет

$$n_{\text{captured}} = \frac{342 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}}{22.4 \text{ m}^3 \text{ kmol}^{-1}} = 15.27 \text{ kmol day}^{-1}.$$

Из суммарной реакции следует, что на один моль уловленного диоксида серы расходуется один моль карбоната кальция и образуется один моль гипса. Отсюда

$$m_{\text{CaCO}_3} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(100 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{1.53 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

Гипс имеет формулу $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; приведённая молярная масса 172 g mol^{-1} относится к этому дигидрату. Таким образом,

$$m_{\text{gypsum}} = (15.27 \text{ kmol day}^{-1})(172 \text{ kg kmol}^{-1}) \approx \boxed{2.63 \times 10^3 \text{ kg day}^{-1}}.$$

3.3 — pH дождевой воды

Принимая за основу расчёта неочищенные выбросы за **один час**, получаем, что все 15.0 m^3 диоксида серы поступают в воду:

$$n_{\text{SO}_2} = \frac{15.0 \text{ m}^3}{22.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 669.6 \text{ mol}.$$

Объём воды равен

$$5000 \text{ m}^3 = 5.000 \times 10^6 \text{ L}.$$

Следовательно, аналитическая концентрация растворённого диоксида серы, выраженная через сернистую кислоту, составляет

$$C = \frac{669.6 \text{ mol}}{5.000 \times 10^6 \text{ L}} = 1.339 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Заданное равновесие диссоциации имеет вид



Пренебрегая автоионизацией воды и учитывая только предусмотренную условием первую ступень диссоциации, положим

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HSO}_3^-], \quad [\text{H}_2\text{SO}_3] = C - x.$$

Используя численные значения концентраций в mol L^{-1} , получаем

$$K_{a,1} = \frac{x^2}{C - x}.$$

Корень, имеющий физический смысл, равен

$$x = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 + 4K_{a,1}C}}{2} = 1.309 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

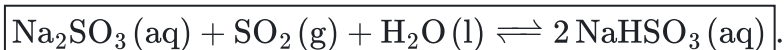
Следовательно,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 3.88}.$$

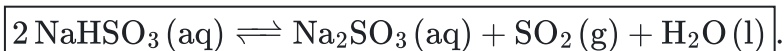
По первой ступени диссоциирует приблизительно 97.7% кислоты. Поэтому обычное для слабых кислот приближение $x \ll C$ здесь неприменимо; необходимо решить квадратное уравнение.

3.4 — Обратимое поглощение раствором сульфита натрия

Сульфит натрия поглощает кислотный оксид — диоксид серы — с образованием гидросульфита натрия:



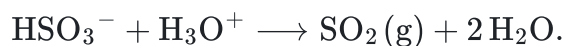
При нагревании и удалении выделяющегося газа процесс поглощения протекает в обратном направлении, и сульфит натрия регенерируется:



Сера сохраняет степень окисления +4, что позволяет осуществлять регенерацию в этом обратимом процессе поглощения.

Следующие изменения усиливают выделение диоксида серы:

- **Повысить температуру.** Нагревание снижает растворимость газа и способствует регенерации из гидросульфита натрия.
- **Понизить парциальное давление диоксида серы над раствором.** Работа под вакуумом или непрерывное удаление водяным паром либо инертным газом способствует десорбции и смещает равновесие регенерации в сторону продуктов.
- **Подкислить раствор.** Протонирование превращает гидросульфит в растворённый диоксид серы, который может выделяться из раствора:

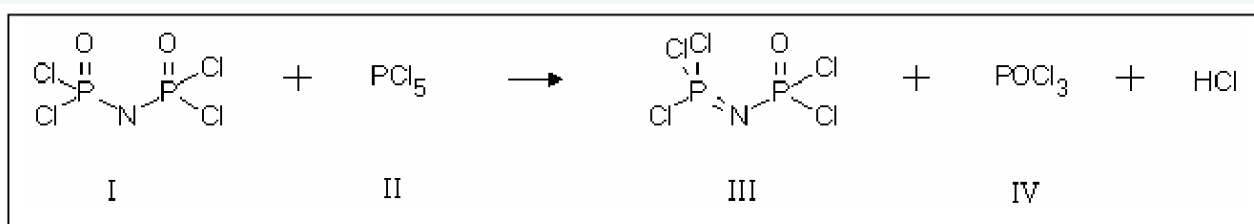


При этом расходуется щёлочность поглотителя, поэтому перед повторным использованием сульфита натрия требуется дополнительная нейтрализация.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Меченный ^{32}P PCl_5 : механизм реакции и растворимость $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

Меченный ^{32}P пентахлорид фосфора (период полураспада $t_{1/2} = 14.3$ суток) используется для изучения электрофильной атаки катиона PCl_4^+ на атом азота или кислорода.



Реакцию проводят в CCl_4 , после чего растворитель и продукт **IV** отгоняют. Образцы **III** (оставшегося в перегонной колбе), **IV** (в дистилляте) и исходного вещества **II** гидролизуют нагреванием с концентрированным раствором гидроксида натрия. Образовавшиеся фосфат-ионы осаждают в виде фосфата аммония-магния. Затем очищенные образцы трёх осадков растворяют в известных объёмах воды и измеряют радиоактивность.

4.1 Напишите уравнения реакций получения PCl_5 из красного фосфора и расставьте коэффициенты.

4.2 Напишите уравнения реакций полного гидролиза соединений **II** и **III** с использованием гидроксида натрия.

4.3 Сколько времени потребуется для снижения радиоактивности до 10^{-3} от исходного значения?

4.4 Напишите два альтернативных механизма реакции меченного PCl_4^- с анионом **I**.

4.5 После гидролиза осажждённые фосфаты аммония-магния имеют следующие значения радиоактивности:

II. 2380 Бк для 128 мг $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

III. 28 Бк для 153 мг $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

IV. 2627 Бк для 142 мг $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$

Что на основании этих данных можно сказать о нуклеофильном центре, атакуемом PCl_4^- ?

Данные: для H_3PO_4 : $pK_1 = 2.2$; $pK_2 = 7.2$; $pK_3 = 12.4$

Произведение растворимости $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$: $pK_s = 12.6$

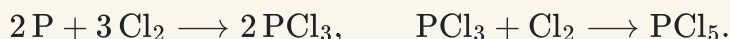
Равновесная концентрация $\text{NH}_4^+ = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$

4.6 Рассчитайте растворимость $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ при pH, равном 10, в идеализированных условиях (коэффициентами активности можно пренебречь).

Условие переведено с официального английского текста.

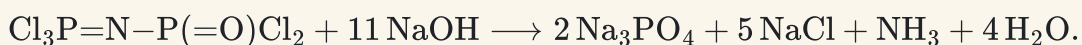
Ответы

• **4.1**



Суммарно: $2 \text{P} + 5 \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{PCl}_5$, причём исходным простым веществом служит красный фосфор.

• **4.2**



• **4.3** $t = 142.5 \text{ days} \approx \boxed{143 \text{ days}}.$

- **4.4** При атаке на азот поступающий ^{32}P оказывается в **III**; при атаке на кислород — в **IV**, оксихлориде фосфора. Подробные альтернативные механизмы приведены ниже.

- **4.5** Измерения показывают, что **преимущественно атакуемым нуклеофильным центром является кислород**.

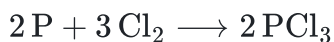
- **4.6** Молярная растворимость составляет

$$s \approx 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

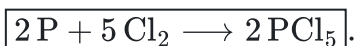
Решение

4.1 — Образование пентахлорида фосфора

При хлорировании сначала образуется трихлорид фосфора; дальнейшее хлорирование приводит к пентахлориду фосфора:



Умножая второе уравнение на два и складывая уравнения, получаем



Участвующие вещества:

Вещество	Название	SMILES
Cl_2	Хлор	<chem>ClCl</chem>
PCl_3	Трихлорид фосфора	<chem>ClP(Cl)Cl</chem>
PCl_5	Пентахлорид фосфора	<chem>ClP(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
$^{32}\text{PCl}_5$	Пентахлорид фосфора, меченный фосфором-32	<chem>Cl[32P](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>

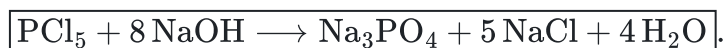
Красный фосфор — аллотропная модификация с протяжённой ковалентной структурой, поэтому для него не существует единственной конечной молекулярной записи SMILES. Запись [P] обозначает лишь отдельный атом фосфора для стехиометрического учёта. Нейтральная молекула пентахлорида имеет геометрию тригональной бипирамиды, которую её запись SMILES не задаёт.

4.2 — Полный щелочной гидролиз

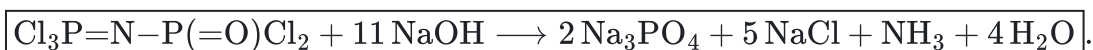
Соединение III — N-(дихлорфосфорил)трихлорфосфазен, $\text{Cl}_3\text{P}=\text{N}-\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2$, SMILES o=P(Cl)(Cl)N=P(Cl)(Cl)Cl.

При полном гидролизе каждый атом фосфора переходит в ортофосфат, а каждый атом хлора — в хлорид. В сильнощелочном растворе азот соединения III превращается в аммиак.

Для II:



Для III:



Во втором уравнении с каждой стороны находятся два атома фосфора, пять атомов хлора, один атом азота, двенадцать атомов кислорода и одиннадцать атомов водорода.

Дополнительные вещества:

Вещество	Название	SMILES
NaOH	Гидроксид натрия	[Na+] . [OH-]
Na ₃ PO ₄	Ортофосфат тринатрия	[Na+] . [Na+] . [Na+] . [O-]P(=O)([O-])[O-]
NaCl	Хлорид натрия	[Na+] . [Cl-]
NH ₃	Аммиак	N
H ₂ O	Вода	O

Ионные записи SMILES с несвязанными фрагментами описывают составляющие ионы, а не их кристаллические решётки.

4.3 — Радиоактивный распад

Активность пропорциональна числу нераспавшихся радиоактивных ядер:

$$\frac{A(t)}{A_0} = 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Следовательно,

$$10^{-3} = 2^{-t/(14.3 \text{ days})},$$

и

$$t = (14.3 \text{ days}) \frac{\ln(10^3)}{\ln 2} = 142.5 \text{ days}.$$

Таким образом, требуется приблизительно десять периодов полураспада:

$$t \approx 143 \text{ days}.$$

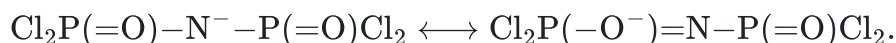
4.4 — Альтернативные механизмы и положения изотопной метки

В соответствии с введением в качестве реагирующего электрофила принимается PCl_4^+ .

Соединение **I** — бис(дихлорфосфорил)амин, $\text{HN}[\text{P}(=\text{O})\text{Cl}_2]_2$, SMILES O=P(Cl)(Cl)NP(=O)(Cl)Cl. Атом водорода связи N–H не показан на схеме явно; именно он входит в состав побочного продукта — хлороводорода.

Соединение **IV** — оксихлорид фосфора, POCl_3 , SMILES O=P(Cl)(Cl)Cl. Хлороводород имеет запись SMILES [H]Cl; растворитель, тетрахлорметан, — ClC(Cl)(Cl)Cl.

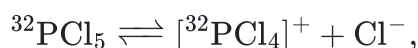
Отщепление протона от связи N–H приводит к бис(дихлорфосфорил)амид-аниону. Его заряд можно изобразить на атоме азота или на любом из двух эквивалентных атомов кислорода:



Это резонансные структуры одного и того же иона:

- Структура с зарядом на N: O=P(Cl)(Cl)[N-]P(=O)(Cl)Cl.
- Структура с зарядом на O: [O-]P(Cl)(Cl)=NP(=O)(Cl)Cl.

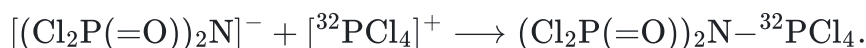
Меченный катион тетрахлорфосфония — $[\text{}^{32}\text{PCl}_4]^+$, SMILES [32P+](Cl)(Cl)(Cl)Cl. Он имеет тетраэдрическую геометрию и формально образуется согласно уравнению



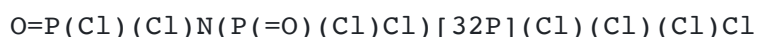
где хлорид-ион имеет запись SMILES [Cl-].

Альтернатива 1: атака на азот.

Электронная пара азота атакует меченный атом фосфора:



Нейтральный аддукт со связью через N представляет собой тетрахлор[бис(дихлорфосфорил)амино]фосфоран с меткой на атоме фосфора тетрахлорфосфоранового фрагмента:

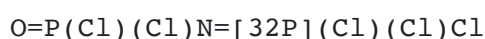


Он может распадаться следующим образом:



При этом формальном элиминировании один хлоридный лиганд переносится с меченного атома фосфора на исходный атом фосфора дихлорфосфорильной группы. Разрыв связи этого исходного атома фосфора с азотом сопровождается образованием двойной связи $\text{N}=\text{}^{32}\text{P}$.

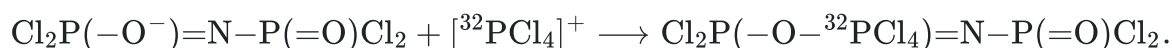
Следовательно, поступающая метка оказывается в **III**, на атоме фосфора трихлорфосфазенового фрагмента:



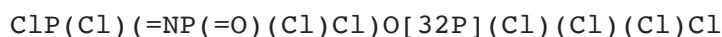
Атом фосфора в **IV** происходит из **I** и не несёт метки.

Альтернатива 2: атака на кислород.

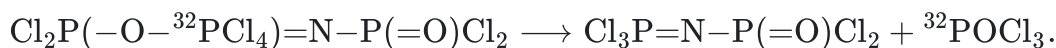
Резонансная структура с зарядом на O атакует меченный атом фосфора:



Аддукт со связью через О представляет собой дихлор[(дихлорфосфорил)имино] [(тетрахлорфосфоранил)окси]фосфоран с меткой на атоме фосфора тетрачлорфосфоранильного фрагмента:

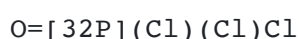


Он может распадаться согласно уравнению



Здесь хлорид переносится с меченного атома фосфора на исходный атом фосфора, связанный с мостиковым атомом кислорода. Разрыв исходной связи фосфор–кислород сопровождается образованием двойной связи $\text{O}=\text{}^{32}\text{P}$.

Таким образом, **III** сохраняет оба исходных немеченых атома фосфора, а поступающая метка оказывается в **IV**, оксихлориде фосфора, меченном фосфором-32:



Эти схемы задают альтернативные варианты формального перемещения электронов и соответствия атомов в реагентах и продуктах. Их записи SMILES кодируют порядок соединения атомов и положения изотопных меток, но не стрелки перемещения электронных пар или геометрию переходного состояния.

4.5 — Определение атакующего центра

Каждая формульная единица осадка содержит один атом фосфора. Поскольку все три осадка имеют одинаковый состав, сравнение активности на единицу массы осадка непосредственно даёт сравнение активности на атом фосфора.

Определим $a_i = A_i/m_i$:

Источник	Удельная активность a_i , Bq mg ⁻¹	Относительно II
II	$2380/128 = 18.6$	1
III	$28/153 = 0.183$	0.00984
IV	$2627/142 = 18.5$	0.995

Два механизма предсказывают различное распределение изотопной метки:

- **Атака на азот:** один поступающий атом фосфора входит в каждую молекулу **III**, содержащую два атома фосфора. Поэтому удельная активность полученного из него фосфатного осадка должна составлять приблизительно половину удельной активности осадка из **II**. **IV** должен быть немеченым.
- **Атака на кислород:** поступающий атом фосфора входит в **IV**, поэтому его удельная активность должна быть равна удельной активности **II**. Активность **III** должна быть пренебрежимо мала.

Наблюдаемая картина хорошо согласуется со вторым предсказанием:

$$a_{\text{IV}} \approx a_{\text{II}}, \quad a_{\text{III}} \ll a_{\text{II}}.$$

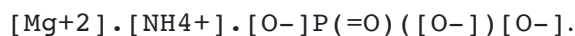
Следовательно,

Электрофил атакует преимущественно атом кислорода.

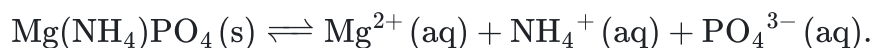
Небольшая остаточная активность **III** сама по себе не позволяет однозначно установить наличие малозначительного пути реакции через атаку на азот.

4.6 — Растворимость при pH 10

Фосфат аммония-магния представляется ионной записью SMILES



Равновесие его растворения:



Участвующие ионы и формы фосфата с различной степенью протонирования:

Частица	Название	SMILES
Mg^{2+}	Ион магния	$[\text{Mg}^{2+}]$
NH_4^+	Ион аммония	$[\text{NH}_4^+]$
H^+	Ион водорода	$[\text{H}^+]$
H_3PO_4	Ортофосфорная кислота	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{O}$
H_2PO_4^-	Дигидрофосфат-ион	$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})[\text{O}^-]$
HPO_4^{2-}	Гидрофосфат-ион	$\text{O}=\text{P}(\text{O})([\text{O}^-])[\text{O}^-]$
PO_4^{3-}	Ортофосфат-ион	$\text{O}=\text{P}([\text{O}^-])([\text{O}^-])[\text{O}^-]$

Пусть s — молярная растворимость. Используя приведённые равновесия, получаем

$$[\text{Mg}^{2+}] = s,$$

а суммарная концентрация растворённого фосфата равна

$$c_{\text{P}} = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] = s.$$

Лишь доля α_3 этого фосфата присутствует в виде PO_4^{3-} . Из трёх равновесий кислотной диссоциации следует

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{c_{\text{P}}} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_3} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_2 K_3} + \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 K_2 K_3}}.$$

При pH 10 подстановка данных значений pK_i даёт

$$\alpha_3 = \frac{1}{1 + 10^{2.4} + 10^{-0.4} + 10^{-8.2}} = 3.959 \times 10^{-3}.$$

Таким образом, лишь около 0.396% растворённого фосфата находится в виде свободного ортофосфат-иона; основная часть представлена гидрофосфат-ионом.

Произведение растворимости равно

$$K_s = [\text{Mg}^{2+}][\text{NH}_4^+][\text{PO}_4^{3-}].$$

Непосредственно используя данную равновесную концентрацию аммония и выражая численные значения концентраций в mol dm^{-3} , получаем

$$10^{-12.6} = s(0.1)(\alpha_3 s).$$

Следовательно,

$$s = \sqrt{\frac{10^{-12.6}}{0.1(3.959 \times 10^{-3})}} = 2.519 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Округляя до разумного числа значащих цифр,

$$s = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Изомерные циклобутандикарбоновые кислоты

Карбоновые кислоты — химически и биологически важный класс органических соединений.

5.1 Изобразите структурные формулы всех изомерных циклобутандикарбоновых кислот и приведите систематические названия этих соединений.

5.2 Существуют три стереоизомера циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты: I, II и III. Изобразите перспективные или стереохимические формулы I, II и III, указав относительную конфигурацию каждой молекулы.

5.3 Какие пары стереоизомеров I, II и III являются диастереоизомерами, а какие — энантиомерами друг друга?

5.4 Какую реакцию можно использовать для определения относительной конфигурации диастереоизомеров?

5.5 Как можно разделить энантиомеры циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты?

5.6 Укажите абсолютную конфигурацию каждого асимметрического центра на структурах стереоизомеров I, II и III, используя правила Кана — Ингольда — Прелога (система *R*, *S*).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В условии не установлено соответствие между обозначениями I–III и конкретными структурами; далее повсюду используются следующие обозначения.

- **5.1** Три структурных изомера:
- **Циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота:** O=C(O)C1(C(=O)O)CCC1
- **Циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота:** O=C(O)C1C(C(=O)O)CC1
- **Циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота:** O=C(O)C1CC(C(=O)O)C1
- **5.2** Три стереоизомера циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты:
- **I:** цис, мезо, (*1R*, *2S*); O=C(O)[C@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
- **II:** транс, (*1R*, *2R*); O=C(O)[C@H]1[C@H](C(=O)O)CC1
- **III:** транс, (*1S*, *2S*); O=C(O)[C@@H]1[C@@H](C(=O)O)CC1
- **5.3** II и III являются энантиомерами. I и II, а также I и III являются диастереоизомерами.

- **5.4** Используйте **внутримолекулярную дегидратацию с образованием циклического ангидрида**. I легко образует **ангидрид цис-циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты**, $O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12$. II и III не могут образовать этот ангидрид с сохранением своих конфигураций.
- **5.5** Получите диастереомерные соли с подходящим энантиомерно чистым основанием, например **(S)-1-фенилэтан-1-амином**, $C[C@H](N)C1CCCC1$. Разделите соли дробной кристаллизацией, затем подкислите каждую фракцию для выделения отдельных энантиомеров кислоты.
- **5.6** I: 1*R*, 2*S*, что эквивалентно 1*S*, 2*R*; II: 1*R*, 2*R*; III: 1*S*, 2*S*.

Решение

5.1 — Структурные изомеры

Зафиксируем одну карбоксильную группу у атома углерода 1 циклобутанового кольца. Вторая карбоксильная группа может находиться:

1. **У того же атома углерода:** циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота.
2. **У соседнего атома углерода:** циклобутан-1,2-дикарбоновая кислота.
3. **У противоположного атома углерода:** циклобутан-1,3-дикарбоновая кислота.

Положение 4 эквивалентно положению 2 при изменении направления нумерации кольца, поэтому оно не даёт дополнительного структурного изомера.

Чтобы изобразить структуры, нарисуйте квадрат, представляющий четырёхуглеродное кольцо, и присоедините две группы $-C(=O)OH$ к одной вершине, к двум соседним вершинам или к двум противоположным вершинам соответственно. Записи SMILES, задающие порядок соединения атомов, приведены в ответах. Все три соединения имеют молекулярную формулу $C_6H_8O_4$.

5.2 — Stereoisomers and their representations

Используйте проекцию в виде квадрата, в котором **C1 находится слева сверху, C2 — справа сверху, C3 — справа внизу, а C4 — слева внизу**. Изобразите связи с карбоксильными группами направленными наружу: от C1 — влево вверх, а от C2 — вправо вверх.

Сплошной клин направлен к читателю; **штриховой клин** — от читателя. Изобразите связь с атомом водорода при каждом стереоцентре клином противоположного типа по отношению к связи с карбоксильной группой.

Изомер	Связь с карбоксильной группой при C1	Связь с карбоксильной группой при C2	Относительная конфигурация
I	Сплошной клин	Сплошной клин	цис: обе группы по одну сторону кольца
II	Сплошной клин	Штриховой клин	транс: группы по разные стороны кольца
III	Штриховой клин	Сплошной клин	транс: группы по разные стороны кольца

Эти описания соответствуют стереохимическим записям SMILES в ответах. В действительности циклобутановое кольцо может быть неплоским; квадратная проекция задаёт конфигурации, не задавая конкретной неплоской конформации.

Имеются два стереогенных центра, для которых возможны следующие сочетания конфигураций:

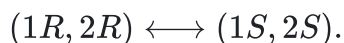


Два центра занимают симметрически эквивалентные положения. Следовательно, цис-конфигурации (R, S) и (S, R) описывают **одно и то же мезосоединение**, I. Поэтому изображение связей с обеими карбоксильными группами штриховыми клиньями даёт ещё одно представление I.

Транс-конфигурации (R, R) и (S, S) описывают два различных хиральных соединения, II и III. Таким образом, существуют **три конфигурационных стереоизомера**.

5.3 — Стереохимические отношения

При зеркальном отражении конфигурации обоих стереоцентров меняются на противоположные:



Следовательно, II и III являются **несовмещаемыми зеркальными изображениями: энантиомерами**.

В I заместители расположены в цис-положениях, тогда как в II и III — в транс-положениях. I не является зеркальным изображением ни одной из транс-форм. Следовательно:

- I/II: диастереоизомеры.
- I/III: диастереоизомеры.

5.4 — Определение относительной конфигурации химическим методом

Используйте **образование циклического ангидрида в условиях дегидратации, сохраняющих конфигурации стереоцентров**.

В цис-кислоте I две карбоксильные группы находятся по одну сторону кольца и могут вступать во внутримолекулярную дегидратацию. Образующееся пятичленное ангидридное кольцо содержит два соседних атома углерода циклобутана, два карбонильных атома углерода и мостиковый атом кислорода.

Продукт представляет собой **ангидрид цис-циклобутан-1,2-дикарбоновой кислоты**, также называемый **цис-3-оксабицикло[3.2.0]гептан-2,4-дионом**, с записью SMILES O=C1OC(=O)[C@H]2CC[C@@H]12.

Уравнение дегидратации с расставленными коэффициентами:



Отщепляющаяся молекула — **вода**, O.

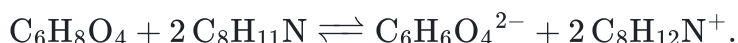
У транс-кислот карбоксильные группы находятся по разные стороны кольца. Они не могут претерпевать соответствующее прямое замыкание кольца с образованием этого ангидрида с цис-сочленением колец при сохранении конфигураций обоих стереоцентров. Таким образом,

лёгкость образования циклического ангидрида позволяет отличить **цис-изомер I** от **транс-изомеров II и III**. Следует избегать условий, вызывающих эпимеризацию, поскольку образование ангидрида после эпимеризации не позволяет установить исходную конфигурацию.

5.5 — Разделение энантиомеров

II и III имеют одинаковые физические свойства в ахиральной среде, в том числе одинаковую растворимость в ахиральном растворителе. Для их разделения добавьте энантиомерно чистый реагент, который превращает их в **диастереомерные соли**.

Например, в качестве основания для разделения используйте **(S)-1-фенилэтан-1-амин**, C[C@H](N)c1ccccc1. При использовании двух эквивалентов основания на один эквивалент дикарбоновой кислоты уравнение переноса протонов с расставленными коэффициентами, применимое к любому из энантиомеров кислоты, имеет вид:

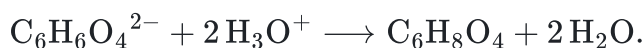


Компоненты солей:

Ион	Стереохимическая запись SMILES
Ион (S)-1-фенилэтиламмония	<chem>C[C@H](N)([NH3+])c1ccccc1</chem>
(1R, 2R)-Циклобутан-1,2-дикарбоксилат	<chem>O=C([O-])[C@H]1[C@H](C(=O)[O-])CC1</chem>
(1S, 2S)-Циклобутан-1,2-дикарбоксилат	<chem>O=C([O-])[C@@H]1[C@@H](C(=O)[O-])CC1</chem>

Каждая соль содержит два катиона основания, используемого для разделения, и один дианион кислоты. Эти две соли являются диастереомерными, поскольку конфигурация основания остаётся неизменной, тогда как конфигурации обоих стереоцентров кислоты меняются на противоположные.

Выберите растворитель, в котором растворимости солей достаточно различаются, и разделите их **дробной кристаллизацией**. Подкислите каждую очищенную соль отдельно, чтобы вновь получить соответствующий энантиомер кислоты. При использовании **иона гидроксония**, [OH3+], сокращённое ионное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид:



Это позволяет выделить II и III по отдельности без изменения конфигураций их стереоцентров.

5.6 — Абсолютные конфигурации по правилам CIP

С каждым стереоцентром непосредственно связаны три атома углерода и один атом водорода. Поэтому водород имеет самый низкий приоритет. Сравните атомы, связанные с каждым из конкурирующих атомов углерода, учитывая двойную связь согласно принятому в правилах CIP способу дублирования атомов:

Присоединённая группа или направление обхода кольца	Атомы, сравниваемые на следующем уровне	Приоритет
Карбоксильный атом углерода	(O, O, O)	1
Путь по кольцу через другой замещённый атом углерода	(C, C, H)	2
Путь по кольцу через соседний метиленовый атом углерода	(C, H, H)	3

Присоединённая группа или направление обхода кольца	Атомы, сравниваемые на следующем уровне	Приоритет
Водород	—	4

Таким образом, приоритеты следующие:

- **При C1:** —COOH > путь через C2 > путь через C4 > H.
- **При C2:** —COOH > путь через C1 > путь через C3 > H.

Если заместитель с приоритетом 4 направлен от читателя, последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ по часовой стрелке соответствует R , а против часовой стрелки — S . Если заместитель с приоритетом 4 направлен к читателю, измените обозначение конфигурации на противоположное.

Применяя это правило к изображениям, заданным в 5.2, получаем:

Изомер	C1	C2	Полное обозначение конфигурации
I	R	S	цис-(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i>), мезо
II	R	R	транс-(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i>)
III	S	S	транс-(1 <i>S</i> , 2 <i>S</i>)

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Жиры, жирные кислоты и фосфолипиды

Жиры (липиды) содержат неполярную (гидрофобную) и полярную (гидрофильную) группы. Нерастворимые в воде липиды выполняют важные биологические функции.

6.1 Изобразите структуры Z-октадец-9-еновой кислоты (олеиновой кислоты), октадекановой кислоты (стеариновой кислоты) и гексадекановой кислоты (пальмитиновой кислоты).

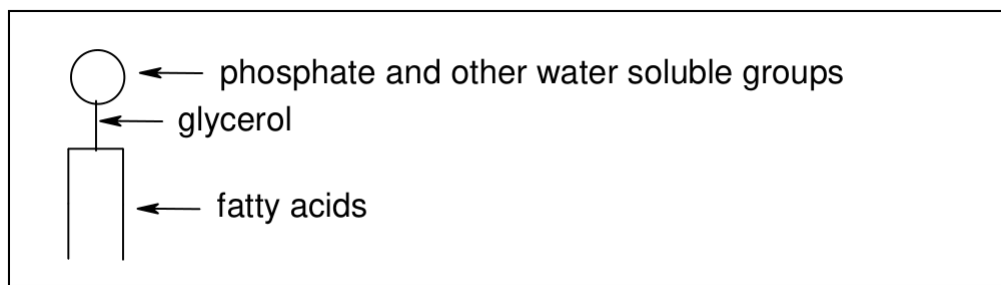
6.2 Используя эти три жирные кислоты из пункта 6.1, изобразите одну из возможных структур триацилглицерида.

6.3 Напишите уравнение реакции гидролиза вашего триацилглицерида из пункта 6.2 в водном растворе NaOH. Приведите механизм гидролитического отщепления одной из жирных кислот от вашего глицерида.

6.4 Какая из следующих жирных кислот, $C_{21}H_{43}COOH$, $C_{17}H_{35}COOH$ или $C_5H_{11}COOH$, наименее растворима в воде?

6.5 Фосфолипиды — важный класс биоорганических соединений. Изобразите структуру фосфатидной кислоты, полученной из вашего триацилглицерида из пункта 6.2.

6.6 Фосфолипиды часто изображают с помощью схемы:



- i) Обозначьте гидрофильные и гидрофобные группы на копии приведённой выше схемы.
- ii) Используя приведённую выше схему, изобразите два возможных способа ассоциации шести одинаковых молекул фосфолипида в воде.
- iii) Биомембраны состоят из фосфолипидного бислоя. Используя приведённую выше схему, изобразите такую модель мембраны.
- iv) Такая модель (iii) неполна. Какие другие биомакромолекулы содержатся в таких биомембранах?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1**
- **Олеиновая кислота, (9Z)-октадец-9-еновая кислота:**
 $\text{CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)O}$
- **Стеариновая кислота, октадекановая кислота:** $\text{CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O}$
- **Пальмитиновая кислота, гексадекановая кислота:** $\text{CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O}$
- **6.2** Одна из возможных структур — **1-олеоил-2-стеароил-3-пальмитоил-sn-глицерин:**
 $\text{CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)COC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC}$
- **6.3** Полный щелочной гидролиз:
 $\text{C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_6 + 3\text{NaOH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa} + \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa} + \text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COONa}.$
 Продукты реакции:
 - **Глицерин:** OCC(O)CO
 - **Олеат натрия:** $\text{CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]}$
 - **Стеарат натрия:** $\text{CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]}$
 - **Пальмитат натрия:** $\text{CCCCCCCCCCCCCCCC(=O)[O-].[Na+]}$

Механизм включает присоединение гидроксид-иона к карбонильной группе сложного эфира, распад тетраэдрического интермедиата с отщеплением алкоголят-иона, производного глицерина, и перенос протона с образованием карбоксилата.

- **6.4** Наименее растворима **докозановая кислота (бегеновая кислота)**, $C_{21}H_{43}COOH$:
 $CCCCCCCCCCCCCCCCCCCC(=O)O$
- **6.5** При сохранении олеоильной и стеароильной групп получается **1-олеил-2-стеариол-sn-глицеро-3-фосфорная кислота**, являющаяся фосфатидной кислотой:
 $CCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COP(=O)(O)O$
- **6.6(i)** Полярная головка **гидрофильна**; два углеводородных хвоста **гидрофобны**.
- **6.6(ii)** Два схематических варианта расположения — **мицеллоподобный агрегат**, в котором шесть головок обращены наружу, а хвосты внутрь, и **фрагмент бислоя**, в каждом из двух противоположно ориентированных монослоёв которого находится по три молекулы.
- **6.6(iii)** В мембранном бислое полярные головки обращены к водной среде с обеих сторон, а углеводородные хвосты плотно упакованы внутри него.
- **6.6(iv)** Основными дополнительными биомакромолекулами являются **белки**. Мембраны также содержат углеводные цепи, присоединённые к белкам и липидам.

Решение

6.1

Пронумеруйте атомы углерода каждой жирной кислоты, начиная с карбоксильного атома углерода, который обозначается C1.

Жирная кислота	Сокращённая структурная формула	Описание структуры
Олеиновая кислота	$HOOC-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$	Восемнадцать атомов углерода, двойная связь с конфигурацией <i>Z</i> между C9 и C10.
Стеариновая кислота	$HOOC-(CH_2)_{16}-CH_3$	Восемнадцать атомов углерода, двойных связей углерод-углерод нет.
Пальмитиновая кислота	$HOOC-(CH_2)_{14}-CH_3$	Шестнадцать атомов углерода, двойных связей углерод-углерод нет.

При изображении олеиновой кислоты расположите два заместителя с углеродными цепями **по одну сторону** двойной связи; два связанных с ней атома водорода, соответственно, находятся по другую сторону. Обозначение $/C=C\backslash$ в её SMILES задаёт эту геометрию *Z*. Оно не определяет конформации относительно остальных одинарных связей.

6.2

В триацилглицерине этерифицированы все три гидроксильные группы глицерина. Используйте по одному остатку каждой кислоты:

Положение в глицерине	Присоединённая ацильная группа
C1	Олеил

Положение в глицерине	Присоединённая ацильная группа
C2	Стеароил
C3	Пальмитоил

Чтобы изобразить выбранную структуру, расположите углеродную цепь глицерина вертикально: C1 над C2, а C3 под ним. Каждый атом кислорода глицерина связан с соответствующим остатком жирной кислоты сложноэфирной связью, $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})^-$.

Чтобы задать стереоизомер, закодированный в ответе, используйте проекцию Фишера с атомом водорода при центральном атоме углерода справа и стеарилоксизаместителем при нём слева. Горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него. Сохраните конфигурацию *Z* двойной связи в олеоильном остатке.

Полученная молекулярная формула — $\text{C}_{55}\text{H}_{104}\text{O}_6$. Другие варианты расположения трёх ацильных групп также допустимы.

6.3

В воде, O , гидроксид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, служит источником атакующего **гидроксид-иона**, $[\text{OH}^-]$. На каждую сложноэфирную группу расходуется один гидроксид-ион, поэтому полный гидролиз требует трёх эквивалентов.

Согласно уравнению с расставленными коэффициентами в разделе «Ответы», образуются глицерин и три **натриевые соли карбоновых кислот**. В водном растворе щёлочи свободные жирные кислоты не сохраняются в качестве конечных продуктов.

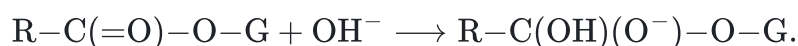
Рассмотрим расщепление **пальмитоильной сложноэфирной группы при C3 глицерина**. Для описания механизма примем следующие обозначения:

- R обозначает углеводородную цепь пальмитоильного остатка, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}^-$.
- $\text{G}-\text{OH}$ обозначает **1-олеоил-2-стеароил-sn-глицерин**, продукт после удаления ацильной группы при C3:

CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)CO

Тогда реагирующий сложный эфир можно записать как $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{G}$.

1. Нуклеофильное присоединение



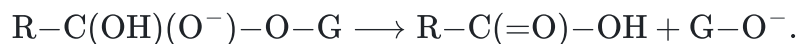
Проведите стрелку, показывающую перемещение электронов, от неподелённой пары атома кислорода гидроксид-иона к карбонильному атому углерода, а другую — от π -связи карбонильной группы к её атому кислорода.

Образующийся **тетраэдрический оксианионный интермедиат**:

CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[C@H](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCCC)COC(O-)
([O-])CCCCCCCCCCCCCCCC

Атака возможна с любой стороны карбонильной группы; конфигурация этого временного тетраэдрического центра не задаётся.

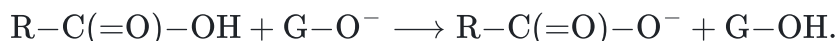
2. Распад тетраэдрического интермедиата



Проведите стрелку от неподелённой пары отрицательно заряженного атома кислорода к карбонильному атому углерода, чтобы восстановить карбонильную связь. Одновременно перенесите электроны связи между ацильным атомом углерода и атомом кислорода глицерина на уходящий атом кислорода.

При этом образуются пальмитиновая кислота, SMILES которой приведён в 6.1, и **алкоголят-ион 1-олеоил-2-стеароил-sn-глицерина с отрицательным зарядом на кислороде при C3**:
CCCCCCCC/C=C\CCCCCCCC(=O)OC[O-](OC(=O)CCCCCCCCCCCCCCCC)C[O-]

3. Перенос протона



Атом кислорода алкоголят-иона принимает протон карбоновой кислоты; электроны связи кислород-водород кислоты остаются на её атоме кислорода.

Продуктами этого расщепления являются определённый выше диацилглицерин и **пальмитат-ион**:



Образование резонансно-стабилизированного карбоксилата делает омыление практически необратимым в этих условиях. Аналогичное расщепление двух оставшихся сложноэфирных групп в конечном итоге приводит к образованию глицерина, олеата и стеарата. **Ионы натрия**, [Na+], служат противоионами.

6.4

С учётом карбоксильного атома углерода три кислоты содержат соответственно 22, 18 и 6 атомов углерода. Это докозановая кислота, стеариновая кислота и **гексановая кислота**, CCCCC(=O)O.

Все они имеют одинаковую полярную карбоксильную группу, но их неполярные углеводородные цепи существенно различаются по длине. Увеличение длины этой цепи делает гидратацию менее благоприятной. Поэтому кислота с самой длинной цепью, **докозановая кислота**, C_{21}H_{43}COOH, наименее растворима в воде.

6.5

Фосфатидная кислота содержит на глицериновом остове две сложноэфирные группы жирных кислот и одну группу моноэфира фосфорной кислоты.

Исходя из выбранного триацилглицерина:

- Сохраните олеоильную сложноэфирную группу при C1.
- Сохраните стеароильную сложноэфирную группу при C2.
- Замените пальмитоильную сложноэфирную группу при C3 на фосфатную сложноэфирную группу, так чтобы концевая группа стала -CH_2-O-P(=O)(OH)_2.

Используйте то же стереохимическое расположение глицеринового фрагмента, что и в 6.2, и сохраните конфигурацию *Z* двойной связи в олеоильном остатке. Это даёт фосфатидную кислоту, SMILES которой приведён в разделе «Ответы».

Этот SMILES изображает полностью протонированную кислоту. Её фосфатная головка может ионизироваться в водном растворе.

6.6(i)

На приведённом условном изображении:

- Обозначьте **кружок**, представляющий фосфатную и другие полярные группы головки, как **гидрофильный**.
- Обозначьте **две длинные линии хвостов**, представляющие углеводородные части остатков жирных кислот, как **гидрофобные**.

Область глицеринового фрагмента и сложноэфирных групп образует границу между полярной головкой и углеводородными хвостами.

6.6(ii)

Опишите два рисунка следующим образом:

1. **Мицеллярное расположение:** Разместите шесть кружков головок через равные промежутки по окружности. От каждой головки направьте оба хвоста внутрь, к общей центральной области. Таким образом, все шесть полярных головок обращены к окружающей воде, а хвосты объединяются внутри.
2. **Фрагмент бислоя:** Разместите три кружка головок в верхнем горизонтальном ряду, направив их хвосты вниз. Разместите ещё три кружка головок в нижнем ряду, направив их хвосты вверх. Две группы хвостов сходятся посередине; верхние и нижние головки контактируют с водой с противоположных сторон.

Это схематические ассоциаты. Фосфолипиды с двумя хвостами обычно преимущественно образуют бислои, а не небольшие сферические мицеллы.

6.6(iii)

Продолжите второе расположение, образовав два непрерывных противоположно ориентированных монослоя. Сверху вниз на рисунке должны быть показаны:

1. Водная среда.
2. Ряд полярных головок.
3. Хвосты, направленные вниз.
4. Хвосты противоположного монослоя, направленные вверх и сходящиеся с первой группой хвостов в гидрофобной внутренней области.
5. Второй ряд полярных головок.
6. Водная среда с другой стороны.

Таким образом, мембрана обращена гидрофильными поверхностями к обоим водным компартментам, а её углеводородные цепи заключены внутри бислоя.

6.6(iv)

Основные недостающие биомакромолекулы — **белки**. Интегральные мембранные белки встроены в бислой, причём некоторые пронизывают его полностью; периферические белки связаны с его поверхностями.

Углеводные цепи также присутствуют в составе гликопротеинов и гликолипидов, обычно на нецитозольной поверхности. Эти названия описывают классы веществ, а не конкретные молекулярные структуры, поэтому без знания их последовательностей и порядка соединения атомов нельзя задать единственный SMILES.

Решение проверено по официальному решению.