

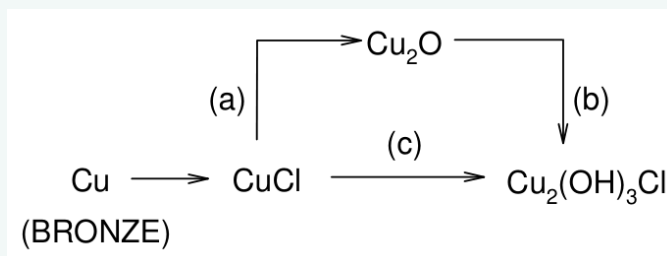
IChO 1995

Теоретические задачи и решения · Пекин, Китай · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1995/

Задача 1: Коррозия древней бронзы и сплава Cu-Zn

1.1 Найденный при раскопках древнекитайский бронзовый музыкальный инструмент — карильон — был полностью покрыт продуктами коррозии. Химический анализ показал, что продукты коррозии содержат CuCl , Cu_2O и $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Модельные эксперименты показали, что под совместным действием воздуха и водного раствора, содержащего Cl^- , сначала образуется CuCl , а затем $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ образуется двумя следующими различными путями:



Используя стандартные молярные энергии Гиббса образования соответствующих веществ и ионов, ответьте на следующие вопросы:

Вещество или ион	$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{CuO}(\text{s})$	$\text{CuCl}(\text{s})$	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$	$\text{Cl}(\text{aq})$	$\text{OH}(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$\Delta_f G^0(298 \text{ K}) (\text{kJ mol}^{-1})$	-146	-130	-120	-1338	-131	-157	-237

- Запишите уравнения реакций (a), (b) и (c), расставив коэффициенты.
- Рассчитайте стандартную молярную энергию Гиббса $\Delta_f G^0(298 \text{ K})$ для реакций (a), (b) и (c).
- Определите расчётом направление самопроизвольного протекания реакции (a) на воздухе при $T = 298 \text{ K}$, $c(\text{HCl}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.

1.2 Для определения кинетических параметров реакции (c) в модельном эксперименте были измерены константы скорости k_c этой реакции при различных температурах. На основании приведённых ниже данных ответьте на следующие вопросы:

$t \text{ } ^\circ\text{C}$	25	40
$k_c / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$	1.29×10^{-4}	2.50×10^{-4}

- Запишите уравнение для расчёта энергии активации реакции (c) и найдите её значение.
- Определите общий порядок реакции (c).

iii) Зная, что лимитирующей стадией реакции (с) является монослойная адсорбция $O_2(g)$ на твёрдом $CuCl$, запишите общее кинетическое уравнение этой гетерогенной реакции (с). При каком условии порядок реакции может совпадать с указанным вами в ii)? Предположите, что адсорбироваться может только O_2 .

1.3 Медную пластину разделили на две части, $Cu(1)$ и $Cu(2)$. Затем $Cu(1)$ подвергли ковке, вследствие чего $Cu(1)$ и $Cu(2)$ стали различаться по некоторым термодинамическим свойствам.

i) Из $Cu(1)$ и $Cu(2)$ составили гальванический элемент $Cu(1)|CuSO_4(aq)|Cu(2)$, электродвижущая сила E которого выражается как $E = \Phi_R - \Phi_L$, где Φ_R и Φ_L — потенциалы правого и левого электродов (то есть потенциалы полуэлементов) соответственно. Выберите правильный вариант для E из приведённых ниже и дайте термодинамическое обоснование своего выбора.

(A) $E < 0$ (B) $E = 0$ (C) $E > 0$ (D) Определить невозможно

ii) Запишите суммарную реакцию, протекающую в этом элементе.

1.4 В сплаве $Cu-Zn$ мольные доли Cu и Zn равны 0.750 и 0.250 соответственно.

Структурный тип сплава такой же, как у чистой меди, за исключением того, что атомы Zn замещают часть атомов Cu случайным, статистическим образом, то есть в каждой атомной позиции вероятность нахождения Cu или Zn пропорциональна содержанию соответствующего элемента в сплаве. В этом смысле сплав можно считать состоящим из статистических атомов Cu_xZn_{1-x} . Рентгеноструктурный анализ показывает, что расположение атомов в сплаве соответствует гранецентрированной кубической плотнейшей упаковке. Плотность сплава $d = 8.51 \text{ g cm}^{-3}$. Рассчитайте радиус статистических атомов в сплаве.

Дано: $A_r(Cu) = 63.5$, $A_r(Zn) = 65.4$.

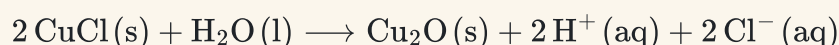
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

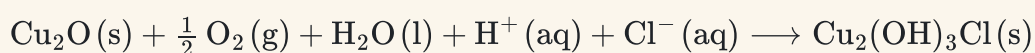
Приведённые ниже энергии Гиббса реакций относятся к уравнениям **в записанном виде**, каждое из которых включает два атома меди.

• 1.1(i)

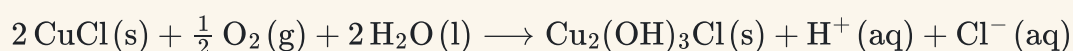
(a)



(b)



(c)



• 1.1(ii)

$\Delta_r G_a^\circ = +69, \quad \Delta_r G_b^\circ = -824, \quad \Delta_r G_c^\circ = -755 \text{ kJ mol}^{-1}$
--

- 1.1(iii) $\Delta_r G_a = -22.3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Реакция (a) протекает самопроизвольно **в сторону образования** Cu_2O .

- 1.2(i)

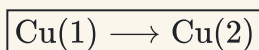
$$E_a = \frac{R \ln(k_{c,2}/k_{c,1})}{1/T_1 - 1/T_2} = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

- 1.2(ii) Измеренный общий порядок реакции равен 0 .
- 1.2(iii) Предполагаемое кинетическое уравнение насыщения по модели Ленгмюра имеет вид

$$v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}{1 + K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2}}.$$

Порядок становится нулевым при $K_{\text{ads}} p_{\text{O}_2} \gg 1$, причём $k_c = k_{\text{sat}}$.

- 1.3(i) $(C) E > 0$, поскольку медь, подвергнутая ковке, имеет более высокий химический потенциал.
- 1.3(ii)



Медь растворяется на электроде, подвергнутом ковке, и осаждается на электроде, не подвергавшемся ковке.

- 1.4

$$r = 1.30 \times 10^{-8} \text{ cm} = 130 \text{ pm}.$$

Решение

Химические названия и SMILES

Эти названия и представления используются во всём решении.

Вещество или ион	Название	SMILES
H_2O	Вода	O
O_2	Молекулярный кислород	O=O
H^+	Ион водорода в рамках термодинамического соглашения о протоне	[H+]
Cl^-	Хлорид-ион	[Cl-]
OH^-	Гидроксид-ион	[OH-]
Cu^{2+}	Ион меди(II)	[Cu+2]
SO_4^{2-}	Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HCl(aq)	Соляная кислота, представленная в виде диссоциированных ионов	[H+] . [Cl-]
CuCl	Хлорид меди(I)	[Cu+] . [Cl-]

Вещество или ион	Название	SMILES
Cu_2O	Оксид меди(I)	<chem>[Cu+] . [Cu+] . [O-2]</chem>
CuO	Оксид меди(II)	<chem>[Cu+2] . [O-2]</chem>
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	Гидроксохлорид меди(II), или основной хлорид меди(II)	<chem>[Cu+2] . [Cu+2] . [OH-] . [OH-] . [OH-] . [Cl-]</chem>
CuSO_4	Сульфат меди(II)	<chem>[Cu+2] . [O-] S(=O) (=O) [O-]</chem>

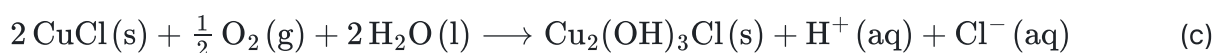
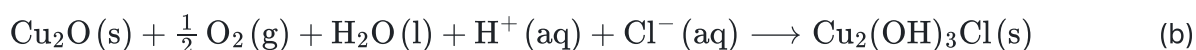
Записи SMILES с несвязанными фрагментами для ионных твёрдых веществ задают состав и формальные заряды; они не описывают связи в кристалле или координационную геометрию. Медь и цинк имеют атомные представления [Cu] и [Zn], но они не кодируют металлические решётки или деформацию. Статистический атом сплава представляет собой усреднённое описание узла решётки и не имеет молекулярной записи SMILES.

1.1(i) Уравнения реакций с расставленными коэффициентами

В реакции (a) медь сохраняет степень окисления +1: хлорид меди(I) гидролизуются с образованием оксида меди(I).



В $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ три гидроксид-иона и один хлорид-ион имеют суммарный заряд -4 , поэтому оба атома меди находятся в степени окисления +2. Следовательно, реакции (b) и (c) требуют окисления меди(I). Окислителем служит молекулярный кислород.



В каждом уравнении соблюдается баланс как атомов, так и заряда. Сложение (a) и (b) с последующим сокращением одинаковых веществ и ионов даёт (c).

1.1(ii) Стандартные энергии Гиббса реакций

Для уравнения реакции с расставленными коэффициентами

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_{\text{f}}G_i^{\circ} - \sum_{\text{реагенты}} \nu_i \Delta_{\text{f}}G_i^{\circ}.$$

Используем принятые по соглашению значения

$$\Delta_{\text{f}}G^{\circ}[\text{H}^+(\text{aq})] = 0, \quad \Delta_{\text{f}}G^{\circ}[\text{O}_2(\text{g})] = 0,$$

и данное значение $-1338 \text{ kJ mol}^{-1}$ для $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}(\text{s})$.

Для (a)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G_a^{\circ} &= [-146 + 2(-131)] - [2(-120) + (-237)] \\ &= \boxed{+69 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Для (b)

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{r}}G_b^{\circ} &= -1338 - [(-146) + (-237) + (-131)] \\ &= \boxed{-824 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Для (c)

$$\Delta_r G_c^\circ = [-1338 + (-131)] - [2(-120) + 2(-237)]$$

$$= \boxed{-755 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Результаты независимых расчётов удовлетворяют закону Гесса:

$$69 - 824 = -755 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Если уравнения (b) и (c) умножить на два для получения целочисленных коэффициентов, энергии Гиббса этих реакций также удвоятся и составят -1648 и $-1510 \text{ kJ mol}^{-1}$ соответственно.

1.1(iii) Направление самопроизвольного протекания при заданной концентрации кислоты

Для реакции (a) активности чистых твёрдых веществ и жидкой воды принимаются равными единице. Поэтому

$$Q_a = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2.$$

Считая разбавленную соляную кислоту полностью диссоциированной и приближённо заменяя активности концентрациями, делёнными на $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, получаем

$$a_{\text{H}^+} \simeq a_{\text{Cl}^-} \simeq 1.0 \times 10^{-4},$$

так что

$$Q_a = (10^{-4})^2 (10^{-4})^2 = 10^{-16}.$$

Используя $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r G_a &= \Delta_r G_a^\circ + RT \ln Q_a \\ &= 69.0 + \frac{(8.314)(298) \ln(10^{-16})}{1000} \\ &= 69.0 - 91.3 \\ &= \boxed{-22.3 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Таким образом, при заданных условиях реакция (a) протекает самопроизвольно вправо, с образованием оксида меди(II). Давление кислорода не входит в этот расчёт, поскольку в самой реакции (a) кислород не расходуется.

1.2(i) Энергия активации

Уравнение Аррениуса имеет вид

$$k_c = A e^{-E_a/(RT)}.$$

Отношение констант при двух температурах позволяет исключить A :

$$\ln \left(\frac{k_{c,2}}{k_{c,1}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

При $T_1 = 298.15 \text{ K}$ и $T_2 = 313.15 \text{ K}$

$$\begin{aligned} E_a &= \frac{(8.314) \ln [(2.50 \times 10^{-4}) / (1.29 \times 10^{-4})]}{1/298.15 - 1/313.15} \\ &= 3.424 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1} \\ &= \boxed{34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Это кажущаяся энергия активации, соответствующая измеренной константе скорости.

1.2(ii) Общий порядок реакции

Для общего порядка n константа скорости в кинетическом уравнении, выраженном через концентрации, имеет размерность

$$[k] = (\text{mol dm}^{-3})^{1-n} \text{s}^{-1}.$$

Приведённые единицы измерения имеют вид

$$[k_c] = \text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}.$$

Следовательно, $1 - n = 1$, откуда

$$\boxed{n = 0}.$$

Таким образом, в условиях измерений $v = k_c$.

1.2(iii) Кинетическое уравнение поверхностной реакции и предельный случай нулевого порядка

Предполагается модель однокомпонентной адсорбции Ленгмюра на фиксированном числе поверхностных центров. Пусть $p = p_{\text{O}_2}$, а K_{ads} — параметр адсорбции с размерностью, обратной размерности давления.

При молекулярной адсорбции доля занятой поверхности равна

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}.$$

Соответствующее феноменологическое кинетическое уравнение насыщения имеет вид

$$\boxed{v = k_{\text{sat}} \frac{K_{\text{ads}} p}{1 + K_{\text{ads}} p}}.$$

Эквивалентная запись: $v = k' p / (1 + K_{\text{ads}} p)$, где $k' = k_{\text{sat}} K_{\text{ads}}$. Коэффициент k_{sat} включает доступную реакционную поверхность на единицу объёма реакционной системы.

При достаточно высоком давлении кислорода или достаточно сильной адсорбции

$$K_{\text{ads}} p \gg 1, \quad \theta \simeq 1,$$

и поэтому

$$v \simeq k_{\text{sat}} = k_c.$$

Поверхность практически насыщена, и реакция имеет нулевой порядок по кислороду, что согласуется с пунктом (ii). Этот вывод предполагает, что площадь открытой поверхности остаётся практически постоянной.

При малой степени заполнения поверхности

$$K_{\text{ads}} p \ll 1, \quad v \simeq k_{\text{sat}} K_{\text{ads}} p,$$

так что та же модель предсказывает зависимость первого порядка от давления кислорода.

1.3(i) Знак ЭДС элемента

При ковке в меди накапливается энергия деформации за счёт искажений решётки и дефектов. Следовательно, медь, подвергнутая ковке, имеет более высокий химический потенциал:

$$\mu_1 > \mu_2.$$

Для перехода меди из состояния послековки в состояние, соответствующее меди, не подвергавшейся ковке,

$$\Delta_r G = \mu_2 - \mu_1 < 0.$$

В электродном процессе на каждый атом меди переносятся два электрона, поэтому

$$\Delta_r G = -2FE.$$

Таким образом,

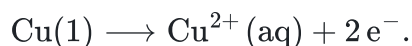
$$E = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2F} > 0.$$

Правый электрод — медь, не подвергавшаяся ковке, — имеет более высокий потенциал восстановления:

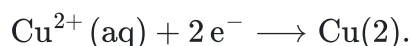
$$\boxed{\Phi_R > \Phi_L, \quad E > 0, \quad \text{вариант (C)}}.$$

1.3(ii) Суммарная реакция в элементе

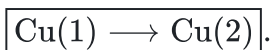
На левом электроде медь, подвергнутая ковке, растворяется:



На правом электроде медь осаждается:



Сложение этих полуреакций даёт



Сульфат-ион не участвует в суммарной реакции.

1.4 Радиус статистических атомов

Средняя молярная масса в расчёте на моль занятых атомных позиций равна

$$\begin{aligned} \overline{M} &= x_{\text{Cu}} M_{\text{Cu}} + x_{\text{Zn}} M_{\text{Zn}} \\ &= (0.750)(63.5) + (0.250)(65.4) \\ &= 63.975 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Гранецентрированная кубическая элементарная ячейка содержит

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 4$$

статистических атома. Поэтому её средняя масса равна

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_A}.$$

Обозначив длину её ребра через a , получаем

$$d = \frac{m_{\text{cell}}}{a^3} = \frac{4\overline{M}}{N_A a^3}.$$

Используя $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} a &= \left[\frac{4(63.975)}{(8.51)(6.022 \times 10^{23})} \right]^{1/3} \text{ cm} \\ &= 3.682 \times 10^{-8} \text{ cm}. \end{aligned}$$

В модели гранецентрированной кубической плотнейшей упаковки атомы соприкасаются вдоль диагонали грани. Длина этой диагонали равна четырём радиусам:

$$\sqrt{2} a = 4r.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} r &= \frac{a}{2\sqrt{2}} \\ &= 1.302 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= \boxed{130 \text{ pm}}. \end{aligned}$$

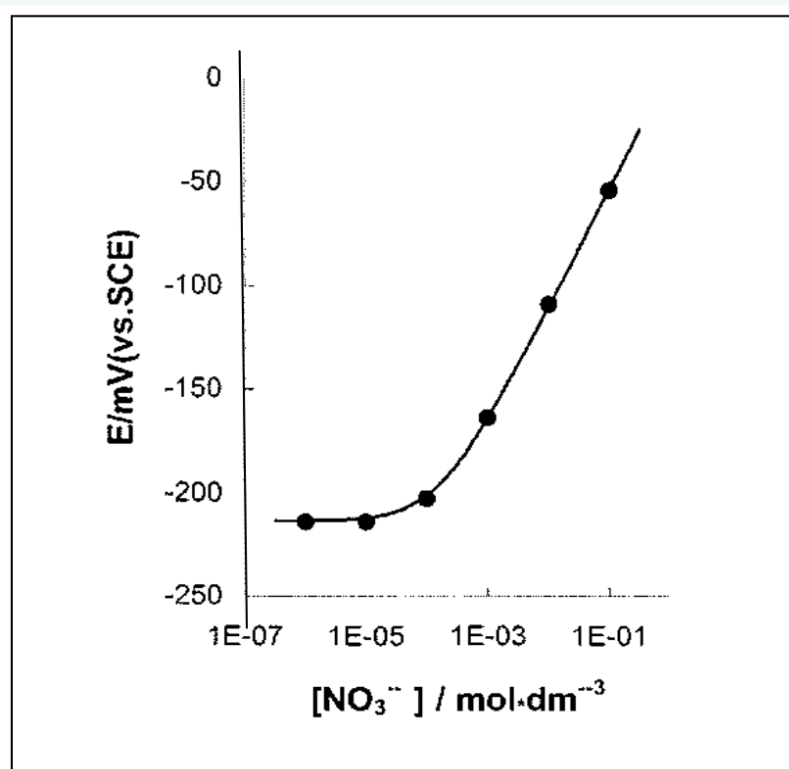
Это эффективный радиус усреднённого статистического атома, а не отдельно определённый радиус каждого элемента.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Нитрат в молочной сыворотке: ионоселективный электрод

Для контроля качества молочной сыворотки, побочного продукта молочной промышленности, концентрацию ионов NO_3^- в сыворотке определяют с помощью ионоселективного электрода. Обычно сыворотка содержит около 15 мг ионов NO_3^- на литр в пересчёте на массу азота.

2.1 Для нитрат-селективного электрода была получена приведённая ниже градуировочная кривая с использованием серии стандартных растворов нитрата, содержащих в качестве фона $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ K}_2\text{SO}_4$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ионов Cl^- . Определите, возможно ли измерить концентрацию NO_3^- в сыворотке в указанных выше условиях.



2.2 Даны следующие коэффициенты селективности по отношению к Cl^- , SO_4^{2-} и ClO_4^- при определении NO_3^- :

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{Cl}^-}} = 4.9 \times 10^{-2} \quad K_{\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{SO}_4^{2-}}^{1/2}} = 4.1 \times 10^{-3}$$

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{ClO}_4^-} = \frac{c_{\text{NO}_3^-}}{c_{\text{ClO}_4^-}} = 1.0 \times 10^{-3}$$

где концентрации выражены в mol dm^{-3} . Какая из следующих солей лучше всего подходит для уменьшения мешающего влияния Cl^- на определение NO_3^- , чтобы погрешность определения концентрации NO_3^- не превышала 1 %, если сыворотка содержит $1.40 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NO}_3^-$ и $1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$:

(a) AgNO_3 (b) Ag_2SO_4 (c) AgClO_4

Рассчитайте количество соли, которое следует добавить к 1 dm^3 исследуемого раствора пробы.

2.3 Концентрацию ионов NO_3^- определяли этим методом при 298 K. Для 25.00 cm^3 раствора пробы измеренный электрический потенциал E составляет -160 mV . После добавления к этому раствору 1.00 cm^3 стандартного раствора NO_3^- с концентрацией $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ значение E изменяется до -130 mV . Найдите pNO_3 сыворотки.

2.4 Коэффициент селективности по отношению к CH_3COO^- при определении NO_3^- равен $K(\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 2.7 \times 10^{-3}$. Если к раствору пробы из пункта 2.2 вместо Ag_2SO_4 добавить AgCH_3COO , найдите верхний предел pH, ниже которого может быть выполнено то же требование, что и в пункте 2.2.

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 3.2 \times 10^{-10} \quad K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 8.0 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgCH}_3\text{COO}) = 8.0 \times 10^{-3} \quad K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2.2 \times 10^{-5}$$

$$A_r(\text{N}) = 14.00$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1: Да.** Ожидаемая концентрация нитрата составляет $1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ и находится вблизи начала приблизительно линейного участка градуировочной кривой.
- 2.2:** Следует выбрать **сульфат серебра**, Ag_2SO_4 , SMILES $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{S}(=\text{O})(=\text{O}) [\text{O}^-]$. Минимальное количество, добавляемое к 1 dm^3 , составляет $7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}$, то есть приблизительно 2.45 g.
- 2.3:** $\text{pNO}_3 = 4.77$, что соответствует $c_{\text{NO}_3^-} = 1.71 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- 2.4:** Обычное приближение количественного осаждения даёт $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34$. Учёт мешающего влияния как остаточного хлорида, так и ацетата даёт несколько более строгий предел $\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.33$.

Решение

2.1 — Возможность измерения

Нитрат-иону, NO_3^- , соответствует SMILES $[\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. Каждый нитрат-ион содержит один атом азота. Поскольку указанная концентрация выражена **в пересчёте на массу азота**,

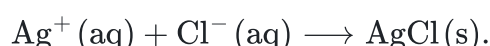
$$c_{\text{NO}_3^-} = \frac{15 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{14.00 \text{ g mol}^{-1}} = 1.07 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

График зависимости E от $\log c_{\text{NO}_3^-}$ становится приблизительно линейным при концентрации около $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ и остаётся таким при более высоких концентрациях. Следовательно, ожидаемая концентрация в сыворотке находится в рабочем диапазоне, в котором потенциал чувствителен к концентрации.

Таким образом, **измерение возможно с использованием приведённой градуировочной зависимости.**

2.2 — Выбор соли серебра и её минимального количества

Ион серебра(I), $[\text{Ag}^+]$, осаждает хлорид-ион, $[\text{Cl}^-]$, в виде хлорида серебра, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$:



Рассматриваются следующие соли:

Соль	Название и SMILES	Оценка
AgNO_3	Нитрат серебра, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}-] [\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$	Вносит большое количество самого определяемого иона.
Ag_2SO_4	Сульфат серебра, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$	Подходит, поскольку сульфат уже присутствует в высокой концентрации как фоновый компонент, учтённый при градуировке.
AgClO_4	Перхлорат серебра, $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$	Создаёт слишком большое дополнительное мешающее влияние перхлората.

Здесь сульфат-иону соответствует $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, а перхлорат-иону — $[\text{O}-]\text{Cl}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$. Эти записи SMILES кислородсодержащих анионов представляют отдельные резонансные формы. Записи SMILES солей с несвязанными фрагментами указывают ионный состав; они не описывают кристаллические решётки.

В случае перхлората серебра практически полное удаление исходного хлорида привело бы к внесению приблизительно $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ перхлората. Только его вклад, выраженный в эквивалентной концентрации нитрата, составил бы

$$(1.0 \times 10^{-3})(1.60 \times 10^{-2}) = 1.60 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

что превышает допустимую погрешность:

$$B = 0.01(1.40 \times 10^{-3}) = 1.40 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Сохранение большого количества хлорида не решает эту проблему, поскольку коэффициент селективности для хлорида выше.

Для **сульфата серебра** отклик на сульфат рассматривается как часть существующего фона 0.5 mol dm^{-3} , поскольку раствор уже содержит 0.5 М сульфат калия. Реакция осаждения имеет вид



Максимально допустимая остаточная концентрация хлорида удовлетворяет условию

$$K_{\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-} c_{\text{Cl}^-} \leq B.$$

Следовательно,

$$c_{\text{Cl}^-, \text{max}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{4.9 \times 10^{-2}} = 2.857 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

При этом предельном значении концентрация растворённого серебра составляет

$$c_{\text{Ag}^+} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{c_{\text{Cl}^-}} = \frac{3.2 \times 10^{-10}}{2.857 \times 10^{-4}} = 1.12 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Добавляемого серебра должно хватать как на образование осадка хлорида серебра, так и на этот небольшой остаток в растворе. Пренебрегая изменением объёма при добавлении твёрдой соли, получаем

$$2n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4} = V(c_{\text{Cl}^-, 0} - c_{\text{Cl}^-, \text{max}} + c_{\text{Ag}^+}).$$

Для $V = 1 \text{ dm}^3$

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = \frac{1}{2} (1.60 \times 10^{-2} - 2.857 \times 10^{-4} + 1.12 \times 10^{-6}) = 7.8577 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{Ag}_2\text{SO}_4, \text{min}} = 7.86 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

При $M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) \approx 311.8 \text{ g mol}^{-1}$ это составляет приблизительно 2.45 g.

Такое количество совместимо с полным растворением добавленного сульфата серебра: при рассчитанном конечном состоянии

$$c_{\text{Ag}^+}^2 c_{\text{SO}_4^{2-}} \approx (1.12 \times 10^{-6})^2 (0.51) \approx 6.4 \times 10^{-13} \ll 8.0 \times 10^{-5}.$$

Таким образом, насыщение относительно твёрдого сульфата серебра не определяет минимальное добавляемое количество.

2.3 — Метод стандартных добавок

Для однозарядного иона при 298 K абсолютное значение нернстовского наклона равно

$$S = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

При полярности измеряемого потенциала, указанной в условии, повышение концентрации нитрата увеличивает E . Поэтому

$$E_2 - E_1 = S \log_{10} \frac{c_2}{c_1}.$$

Поскольку $\Delta E = 30 \text{ mV}$,

$$r = \frac{c_2}{c_1} = 10^{30/59.13} = 3.216.$$

Пусть c — исходная концентрация нитрата. С учётом разбавления добавленным стандартным раствором

$$c_2 = \frac{cV_0 + c_s V_s}{V_0 + V_s}.$$

Следовательно,

$$c = \frac{c_s V_s}{r(V_0 + V_s) - V_0}.$$

Подстановка даёт

$$c = \frac{(1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3})(0.00100 \text{ dm}^3)}{3.216(0.02600 \text{ dm}^3) - 0.02500 \text{ dm}^3} = 1.706 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

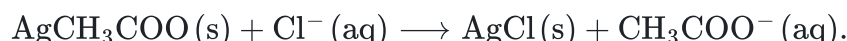
Таким образом,

$$\boxed{\text{pNO}_3 = -\log_{10} \left(\frac{c_{\text{NO}_3^-}}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right) = 4.77.}$$

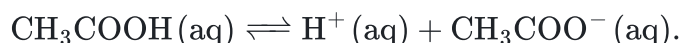
2.4 — Подавление мешающего влияния ацетата протонированием

Здесь рассматриваются следующие химические частицы и соединения: ацетат серебра, AgCH_3COO , $[\text{Ag}^+] \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; ацетат-ион, CH_3COO^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; уксусная кислота, CH_3COOH , $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$; и ион водорода, H^+ , $[\text{H}^+]$.

Ацетат серебра удаляет хлорид по реакции



Подкисление снижает концентрацию мешающего определению ацетат-иона:



Суммарную реакцию можно записать в виде



Обычное приближение количественного осаждения. Удаление приблизительно $0.0160 \text{ mol dm}^{-3}$ хлорида приводит к такой же суммарной концентрации ацетата в обеих формах:

$$C_{\text{Ac}} = c_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \approx 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Если пренебречь мешающим влиянием остаточного хлорида, максимальная концентрация свободного ацетат-иона равна

$$c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}} = \frac{B}{K_{\text{NO}_3^-, \text{CH}_3\text{COO}^-}} = \frac{1.40 \times 10^{-5}}{2.7 \times 10^{-3}} = 5.185 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Используя

$$K_a = \frac{c_{\text{H}^+} c_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}},$$

получаем минимальную концентрацию ионов водорода:

$$\begin{aligned} c_{\text{H}^+, \text{min}} &= K_a \frac{C_{\text{Ac}} - c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}}{c_{\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{max}}} \\ &= (2.2 \times 10^{-5}) \frac{0.0160 - 0.005185}{0.005185} = 4.589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} \approx 4.34}.$$

Снижение pH усиливает протонирование и уменьшает мешающее влияние ацетата.

Учёт обоих мешающих влияний. Концентрация хлорида, допустимая при минимальном количестве сульфата серебра в пункте 2.2, уже исчерпывает весь допустимый предел погрешности 1%. В присутствии ацетата хлорид необходимо осадить более полно.

Чтобы найти строгое максимальное значение pH, обозначим $x = c_{\text{Cl}^-}$, а через

$$\alpha = \frac{K_a}{K_a + c_{H^+}}$$

— долю общего количества ацетата, присутствующую в виде ацетат-иона. Равновесие хлорида серебра и материальный баланс по серебру дают

$$c_{Ag^+} = \frac{K_{sp}(AgCl)}{x},$$

$$C_{Ac} = 0.0160 - x + \frac{K_{sp}(AgCl)}{x}.$$

Следовательно, суммарное мешающее влияние, выраженное в эквивалентной концентрации нитрата, равно

$$\Delta c = k_{Cl}x + k_{Ac}\alpha \left(0.0160 - x + \frac{K_{sp}}{x} \right),$$

где $k_{Cl} = 0.049$ и $k_{Ac} = 0.0027$.

Обозначив $b = k_{Ac}\alpha$, получаем

$$\Delta c = 0.0160b + (k_{Cl} - b)x + \frac{bK_{sp}}{x}.$$

При фиксированном pH минимальное значение этой величины при варьировании добавляемого количества ацетата серебра составляет

$$\Delta c_{\min} = 0.0160b + 2\sqrt{(k_{Cl} - b)bK_{sp}}.$$

Приравнявая это выражение к $B = 1.40 \times 10^{-5}$, получаем

$$\alpha = 0.31874, \quad c_{H^+} = K_a \frac{1 - \alpha}{\alpha} = 4.702 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3},$$

и, следовательно,

$$\boxed{\text{pH}_{\max} = 4.3277 \approx 4.33}.$$

Этот предел достигим при приблизительных значениях

$$c_{Cl^-} = 2.39 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{Ac} = 0.01613 \text{ mol dm}^{-3},$$

что соответствует 0.01613 mol ацетата серебра на литр. Произведение концентраций его растворённых ионов составляет всего

$$c_{Ag^+}c_{CH_3COO^-} \approx 6.9 \times 10^{-7} < K_{sp}(AgCH_3COO),$$

поэтому растворимость ацетата серебра не препятствует достижению этого результата.

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

Задача 3: Глицеральдегид и его циклический димер

1,3-Дигидроксиацетон можно превратить в глицеральдегид. При стоянии этот глицеральдегид самопроизвольно превращается в шестичленный циклический димер $C_6H_{12}O_6$. В инфракрасном спектре димера отсутствует полоса поглощения в интервале $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, а его дипольный момент, как установлено экспериментально, равен нулю.

3.1 Напишите структурную формулу (формулы) образующегося глицеральдегида в проекции Фишера и укажите конфигурацию с помощью обозначений D(+) и/или L(-).

3.2 Напишите структурную формулу промежуточного продукта реакции превращения 1,3-дигидроксиацетона в глицеральдегид.

3.3 Напишите структурную формулу димера.

3.4 Изобразите в проекции Хеуорса возможные стереоизомеры, согласующиеся с данными о дипольном моменте.

3.5 Обозначьте каждый хиральный атом углерода в приведённых выше формулах символом *R* или *S*.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1:** Рацемическая смесь **D(+)-глицеральдегида**, (2R)-2,3-дигидроксипропаналь, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}$, и **L(-)-глицеральдегида**, (2S)-2,3-дигидроксипропаналь, $\text{O}=\text{C}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})\text{CO}$. В их проекциях Фишера расположите CHO сверху, а CH₂OH снизу; группа OH находится справа для D(+) и слева для L(-).
- 3.2:** **1,2-Ендиол**, проп-1-ен-1,2,3-триол, $\text{HO}-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CO}$.
- 3.3:** Циклический бис-полуацеталь **3,6-бис(гидроксиметил)-1,4-диоксан-2,5-диол**, $\text{O1C}(\text{O})\text{C}(\text{CO})\text{OC}(\text{O})\text{C1CO}$. Последовательность атомов в его кольце: O1-C2-C3-O4-C5-C6; при C2 и C5 находятся группы OH, а при C3 и C6 — группы CH₂OH.
- 3.4:** Условию о дипольном моменте удовлетворяют два centrosymmetric мезо-стереоизомера:

I: (2R,3R,5S,6S)-3,6-бис(гидроксиметил)-1,4-диоксан-2,5-диол, $\text{O1}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{CO})\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CO}$. В каждой соседней паре гидроксильная и гидроксиметильная группы находятся в **цис**-положении.

II: (2S,3R,5R,6S)-3,6-бис(гидроксиметил)-1,4-диоксан-2,5-диол, $\text{O1}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{CO})\text{O}[\text{C}@@\text{H}](\text{O})[\text{C}@@\text{H}]1\text{CO}$. В каждой соседней паре гидроксильная и гидроксиметильная группы находятся в **транс**-положении.

- 3.5:** D(+)-глицеральдегид имеет конфигурацию *R*; L(-)-глицеральдегид — *S*. Для положений кольца **C2, C3, C5, C6**, соответственно, димер **I** имеет конфигурации *R, R, S, S*, а димер **II** — *S, R, R, S*. Ендиол не содержит хиральных атомов углерода.

Решение

3.1 — Образование глицеральдегида и проекции Фишера

Исходное соединение, **1,3-дигидроксиацетон** (1,3-дигидроксипропан-2-он), $\text{OCC}(=\text{O})\text{CO}$, ахирально. Превращение его кетонной группы в концевую альдегидную группу приводит к возникновению стереогенного центра при C2. Поскольку хиральный реагент или катализатор не

указан, оба энантиомера образуются в равных количествах.

Изобразим проекции Фишера, расположив углеродную цепь вертикально:

Положение	D(+)-глицеральдегид	L(-)-глицеральдегид
Сверху	CHO	CHO
Слева от центрального атома углерода	H	OH
Справа от центрального атома углерода	OH	H
Снизу	CH ₂ OH	CH ₂ OH

Как обычно в проекциях Фишера, горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него. Смесь рацемическая, поэтому её суммарное оптическое вращение равно нулю.

3.2 — Промежуточный продукт реакции

Превращение кетозы в альдозу протекает через ендиол:



Каждое соединение имеет молекулярную формулу C₃H₆O₃, поэтому обе стадии представляют собой таутомерные превращения с сохранением атомного баланса.

На первой стадии переносы протонов и перераспределение π-электронов карбонильной группы приводят к образованию двойной связи C1–C2 и второй гидроксильной группы. На второй стадии атом кислорода концевой гидроксильной группы образует альдегидную карбонильную группу, а C2 присоединяет протон.

В ендиоле атом C2 имеет плоское окружение. Протонирование с двух сторон этой плоскости приводит к образованию обеих конфигураций глицеральдегида в равных количествах. Для этого вывода не требуется уточнять E/Z-геометрию промежуточного продукта.

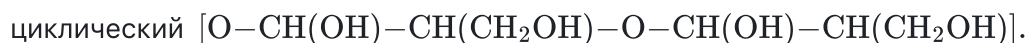
3.3 — Порядок соединения атомов в циклическом димере

Отсутствие полосы поглощения карбонильной группы указывает на то, что альдегидные группы вступили в реакцию. Каждая молекула глицеральдегида предоставляет:

- Атом углерода своей альдегидной группы в качестве полуацетального атома углерода.
- Атом кислорода своей гидроксильной группы при C2 в качестве эфирного атома кислорода в кольце.

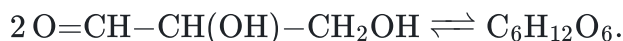
Атом кислорода гидроксильной группы при C2 одной молекулы атакует альдегидный атом углерода другой; π-электроны карбонильной группы переходят на кислород, а перенос протона приводит к образованию полуацетала. Аналогичная реакция между оставшимися гидроксильной и альдегидной группами замыкает кольцо.

Каждая молекула вносит в кольцо два атома углерода и один атом кислорода, так что кольцо содержит шесть атомов. Порядок соединения атомов, при котором последний атом углерода связан с первым атомом кислорода, имеет вид



Таким образом, продукт представляет собой **циклический бис-полуацеталь**, указанный в ответе 3.3. Два его атома кислорода, ранее входившие в состав карбонильных групп, теперь являются атомами кислорода гидроксильных групп.

Уравнение димеризации с соблюдением атомного баланса имеет вид



Вода не отщепляется. При образовании двух полуацетальных связей сохраняются все атомы двух мономеров.

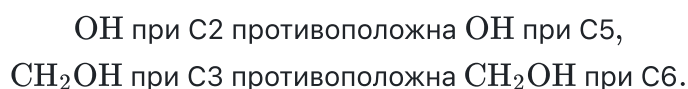
3.4 — Проекция Хеуорса и нулевой дипольный момент

Используем следующие точные правила изображения проекций Хеуорса:

- При взгляде на кольцо сверху атомы располагаются **по часовой стрелке** в последовательности O1–C2–C3–O4–C5–C6.
- Изобразим O1 справа сверху, C2 справа, C3 справа внизу, O4 слева внизу, C5 слева и C6 слева сверху.
- «Вверх» и «вниз» означают выше и ниже плоскости кольца. При каждом замещённом атоме углерода атом водорода направлен в противоположную сторону от плоскости кольца.

Центр инверсии в центре кольца меняет местами **O1 и O4, C2 и C5, а также C3 и C6.**

Следовательно, соответствующие заместители должны находиться по разные стороны плоскости кольца:



Две различные проекции Хеуорса имеют следующий вид:

Димер	C2–ОН	C3–CH ₂ ОН	C5–ОН	C6–CH ₂ ОН
I	Вверх	Вверх	Вниз	Вниз
II	Вниз	Вверх	Вверх	Вниз

В **I** гидроксильная и гидроксиметильная группы каждой соседней пары расположены по одну сторону плоскости кольца; в **II** группы каждой пары расположены по разные стороны. Одновременная замена всех четырёх направлений «вверх/вниз» на противоположные не даёт дополнительных стереоизомеров: полученные конфигурации эквивалентны после перестановки двух одинаковых половин.

Эти конфигурации допускают центросимметричные конформации кресла, в которых соответствующие боковые цепи также связаны операцией инверсии. Поскольку инверсия меняет направление вектора дипольного момента на противоположное, оставляя такую молекулу неизменной,

$$\mu = -\mu \implies \mu = 0.$$

Обе структуры являются мезо-формами и содержат один остаток D-глицеральдегида и один остаток L-глицеральдегида. Проекция Хеуорса и стереохимические записи SMILES задают их конфигурации; они не подразумевают, что реальное кольцо плоское.

3.5 — Абсолютные конфигурации

Для глицеральдегида порядок старшинства заместителей при C2 следующий:



Альдегидный атом углерода имеет более высокий приоритет, чем атом углерода гидроксиметильной группы, поскольку при сравнении по правилам CIP двойная связь карбонильной группы рассматривается как связь с двумя атомами кислорода. Применение этого порядка старшинства к проекциям Фишера даёт **D(+): R** и **L(-): S**.

Для димера:

- **При C2 и C5:** атом кислорода кольца > атом кислорода гидроксильной группы > соседний атом углерода кольца > водород. Атом кислорода кольца имеет более высокий приоритет, чем атом кислорода гидроксильной группы, поскольку он связан с углеродом, а не с водородом.
- **При C3 и C6:** атом кислорода кольца > соседний полуацетальный атом углерода > атом углерода гидроксиметильной группы > водород. Полуацетальный атом углерода имеет два соседних атома кислорода, тогда как атом углерода гидроксиметильной группы — только один.

При принятом выше расположении атомов по часовой стрелке в проекции Хеуорса направленная вверх гидроксильная группа при C2/C5 даёт конфигурацию *R*, и направленная вверх гидроксиметильная группа при C3/C6 также даёт конфигурацию *R*. Направлению вниз соответствует конфигурация *S*.

Структура	C2	C3	C5	C6
Димер I	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>
Димер II	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>

Исходные стереоцентры глицеральдегида становятся C3 и C6 без изменения конфигурации. Два дополнительных стереоцентра, C2 и C5, возникают при образовании полуацетала.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Бактериальные поли(3-гидроксиалкановые кислоты)

Поли[(R)-3-гидроксиалкановые кислоты], PHAs, синтезируются различными бактериями и служат внутриклеточными запасами углерода и энергии. Эти полимеры также подвергаются биологическому разложению в таких средах, как почва, анаэробные сточные воды и морская вода. Присущая им способность к биологическому разложению в окружающей среде, полезные физические свойства, медленное гидролитическое разложение и другие благоприятные свойства делают бактериальные полиэфиры перспективными материалами как для одноразовых биоразлагаемых пластмасс (способствующих сохранению чистоты окружающей среды), так и для специальных изделий медицинского назначения.

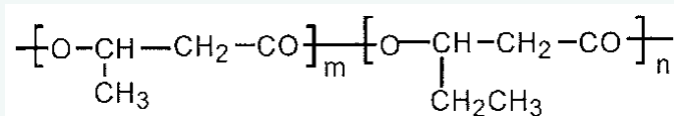
4.1 PHB, поли(3-гидроксибутановая кислота), получаемая бактериями, содержит только повторяющиеся звенья (R)-HB, тогда как полимер, синтезируемый химиками, может содержать только (R)-HB, только (S)-HB, оба типа звеньев (R)-HB и (S)-HB в чередующейся последовательности либо оба типа звеньев в случайном распределении. Изобразите структуры цепей атактического PHB, синдиотактического PHB и изотактических PHB и обозначьте каждый хиральный атом углерода как (R) или (S). Для каждой цепи достаточно пяти мономерных звеньев.

{Примечание: В обозначении «PHB» Р означает «поли» или «полимер», а НВ обозначает мономерные звенья, содержащиеся в молекулах поли(3-гидроксibuтановой кислоты).}

4.2 Предложите два типа мономеров, которые химики могли бы использовать для синтеза PHB независимо от стереохимии продуктов.

4.3 Поли[(R)-3-гидроксibuтановую кислоту] можно синтезировать, выращивая бактерии (например, *Alcaligenes Eutrophus*) на безазотной среде с ацетатом натрия. Считается, что ключевыми стадиями превращения ацетата в PHB являются активация молекул ацетата коферментом А и последующее образование активированного коферментом А ацетоацетата, который затем восстанавливается редуктазой с образованием активированного коферментом А мономера — 3-гидроксibuтирата. Полимеризация мономера осуществляется полимеразой, которая формирует молекулы полимера со строго определённой стереоспецифичностью. Изобразите эти стадии с помощью структурных формул. Для кофермента А на схеме следует использовать общепринятое сокращение -S-CoA (сокращение -CoA также допустимо).

4.4 Если вместо ацетата натрия в питательной среде использовать пропаноат натрия (в качестве единственного источника углерода), основным продуктом будет сополимер 3-гидроксibuтановой и 3-гидроксипентановой кислот со следующей обобщённой структурой:



Объясните этот результат.

(Примечание: Для образования сополимера необходимы два различных мономера. Буквы m и n в структурной формуле обозначают числа звеньев и не имеют отношения к ответу; иными словами, их можно не указывать в ответе.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже сокращённых записях SMILES для CoA символ * обозначает неизменённый остаток CoA за атомом серы, что соответствует сокращению, указанному в условии задачи.

- **4.1:** Примеры конфигураций пяти последовательных звеньев вдоль основной цепи PHB:
- **Атактический:** *R, R, S, S, R*, пример нерегулярной последовательности.
- **Синдиотактический:** *R, S, R, S, R*.
- **Изотактический:** *R, R, R, R, R* или *S, S, S, S, S*.

Явные структуры из пяти звеньев приведены ниже.

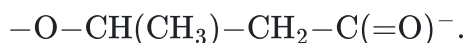
- **4.2:** 3-Гидроксibuтановая кислота, CC(O)CC(=O)O, для поликонденсации; и β-бутиролактон (4-метилоксетан-2-он), CC1CC(=O)O1, для полимеризации с раскрытием цикла.

- **4.3:** Активация даёт **ацетил-CoA**, $\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$. Конденсация двух молекул даёт **ацетоацетил-CoA**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$; стереоселективное восстановление даёт **(R)-3-гидроксибутаноил-CoA**, $\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$, который полимеризуется в PHB, содержащий исключительно звенья с конфигурацией (R).
- **4.4:** Пропаноат служит источником **пропионил-CoA**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{S}^*$, а в результате метаболизма — также ацетил-CoA. Соединение двух ацетильных фрагментов даёт четырёхуглеродный мономер; соединение ацетильного и пропионильного фрагментов даёт **(R)-3-гидроксипентаноил-CoA**, $\text{CC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$. Включение обеих активированных гидроксикислот в полимер приводит к образованию сополимера.

Решение

4.1 — Тактичность и структуры из пяти звеньев

Основная цепь PHB состоит из повторяющихся фрагментов



Атом углерода, несущий метильную группу, является стереогенным атомом углерода. Приоритеты его заместителей: кислород > цепь через $\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})$ > метил > водород.

Чтобы явно изобразить структуру, нарисуйте пять последовательных повторений этого фрагмента основной цепи и обозначьте их стереогенные атомы углерода слева направо указанными ниже конфигурациями. Следующие записи SMILES представляют цепи из пяти звеньев с концевыми гидроксильной и карбоксильной группами; эти концевые группы лишь делают каждый пример завершённой молекулой.

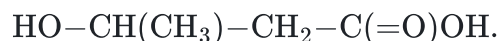
- **Атактический PHB, пример последовательности R, R, S, S, R:**
O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O
- **Синдиотактический PHB, последовательность R, S, R, S, R:**
O[C@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O
- **Изотактическая поли[(R)-3-гидроксибутановая кислота], последовательность R, R, R, R, R:**
O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O[C@H](C)CC(=O)O
- **Изотактическая поли[(S)-3-гидроксибутановая кислота], последовательность S, S, S, S, S:**
O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O[C@@H](C)CC(=O)O

Атактичность означает, что конфигурации распределены вдоль полимерной цепи случайным образом; приведённая последовательность из пяти звеньев является одним из примеров. Синдиотактичность означает чередование конфигураций, а изотактичность — одинаковую конфигурацию во всей цепи. Эти описания определяют конфигурацию независимо от конформации цепи.

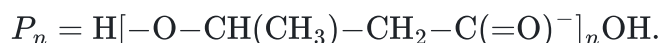
4.2 — Два подходящих типа мономеров

Путь через гидроксикислоту.

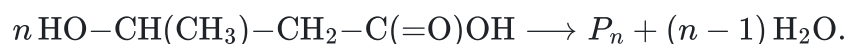
3-Гидроксипропановая кислота, CC(O)CC(=O)O , содержит как спиртовую, так и карбоксильную группы, необходимые для образования полиэфира:



Обозначим цепь PNB, содержащую n звеньев и имеющую концевые гидроксильную и карбоксильную группы, как



Уравнение её образования путём поликонденсации имеет вид



Между n мономерами образуется $n-1$ сложноэфирных связей, поэтому отщепляется $n-1$ молекул воды, O .

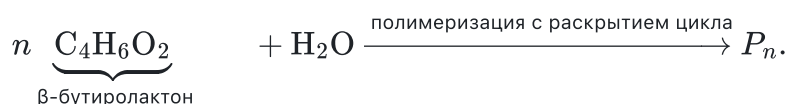
Путь через лактон.

β-Бутиролактон, или 4-метилоксетан-2-он, CC1CC(=O)O1 , является соответствующим циклическим сложным эфиром. Атомы его четырёхчленного цикла расположены в следующем порядке:



причём связь от последнего атома углерода к атому кислорода замыкает цикл. Раскрытие этого цикла даёт в точности тот порядок соединения атомов, который характерен для основной цепи PNB.

Для тех же концевых гидроксильной и карбоксильной групп суммарное уравнение, включающее обработку концевых групп, имеет вид



Вода учитывает образование выбранных концевых групп. В этой части задачи стереохимия обоих мономеров не ограничена.

4.3 — Биосинтез из ацетата

Ацетат натрия, CC(=O)[O-].[Na+] , служит источником ацетат-иона, CC(=O)[O-] ; ион натрия, $[\text{Na+}]$, является ионом-наблюдателем.

Кофермент А в тиольной форме записывается как $\text{HS}-\text{CoA}$, с сокращённой записью SMILES S^* .

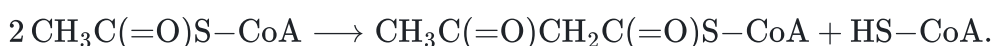
Ниже активация представлена сбалансированным уравнением её конденсационной составляющей, движущей силой которой служит энергетическое сопряжение в метаболизме. Восстановление представлено сбалансированной полуреакцией: протоны, $[\text{H+}]$, и электроны обозначают восстановительные эквиваленты, поставляемые клеточными кофакторами.

Активация с образованием ацетил-CoA



Продуктом является **ацетил-CoA**, CC(=O)S^* , — тиоэфир, активирующий ацильную группу, происходящую из ацетата.

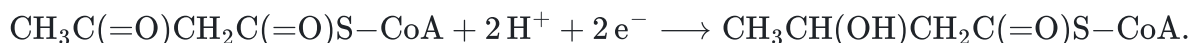
Конденсация с образованием ацетоацетил-CoA



Продуктом является **ацетоацетил-СоА (3-оксобутаноил-СоА)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$.

Это конденсация типа Кляйзена. Углеродный нуклеофил, образующийся в метильной группе одной молекулы ацетил-СоА, атакует тиоэфирную карбонильную группу другой молекулы. В результате ацильного замещения образуется связь углерод–углерод и высвобождается кофермент А. Таким образом, два двухуглеродных предшественника образуют требуемый четырёхуглеродный скелет.

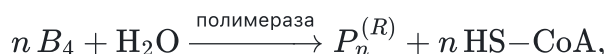
Стереоселективное восстановление



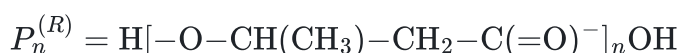
Редуктаза образует именно **(R)-3-гидроксипропаноил-СоА**, $\text{C}[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$, обозначаемый B_4 . Восстановление кетонной группы создаёт стереогенный атом углерода; тиоэфирная группа остаётся доступной для полимеризации.

Полимеризация

Гидроксильная группа и активированная карбоксильная группа разных мономеров образуют сложноэфирные связи с высвобождением кофермента А. Для использованной выше цепи с концевыми гидроксильной и карбоксильной группами суммарное уравнение, включающее гидролитический обрыв цепи, имеет вид



где



имеет конфигурацию (*R*) у каждого стереогенного атома углерода.

Вода учитывает гидролиз последнего активированного конца цепи. Образование сложноэфирной связи происходит у ацильного атома углерода, поэтому конфигурации (*R*) включаемых мономеров сохраняются.

4.4 — Почему пропаноат даёт как четырёх-, так и пятиуглеродные повторяющиеся звенья

Пропаноат натрия, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, служит источником пропаноат-иона, $\text{CCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$. Его активация даёт **пропионил-СоА**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{S}^*$:

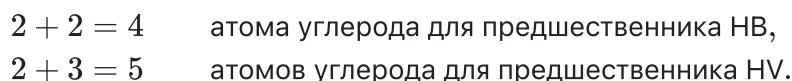


Источник углерода подвергается метаболическим превращениям до включения в полимер. Часть вещества, происходящего из пропаноата, в ходе окислительного метаболизма служит источником ацетил-СоА. Сбалансированное суммарное уравнение окисления, выражающее это укорочение углеродной цепи, имеет вид



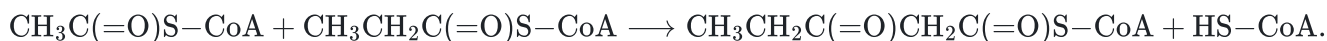
Здесь диоксид углерода записывается как $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Это уравнение отражает общий углеродный и окислительно-восстановительный баланс многостадийного превращения.

Следовательно, в клетках имеются как двухуглеродный ацетил-СоА, так и трёхуглеродный пропионил-СоА:

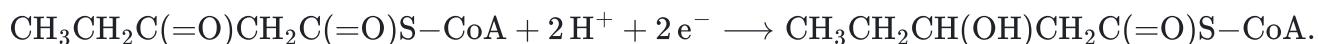


Путь образования четырёхуглеродного соединения представляет собой самоконденсацию ацетил-СоА и восстановление, уже показанные в 4.3.

В пути образования пятиуглеродного соединения ацетил-CoA служит источником углеродного нуклеофила, а пропионил-CoA — ацильной группы:



Продуктом является **3-оксопентаноил-CoA**, $\text{CCC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$. Последующее стереоселективное восстановление даёт



Продуктом является **(R)-3-гидроксипентаноил-CoA**, $\text{CC}[\text{C@H}](\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{S}^*$, обозначаемый B_5 .

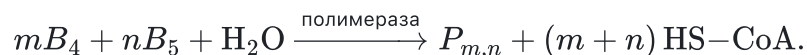
Два активированных мономера соответствуют следующим соединениям:

Гидроксикислота	SMILES	Образующееся повторяющееся звено полиэфира
(R)-3-Гидроксибутановая кислота	<chem>CC[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$
(R)-3-Гидроксипентановая кислота	<chem>CCC[C@H](O)CC(=O)O</chem>	$-\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$

Их включение в полимер приводит к образованию **поли[(R)-3-гидроксибутират-со-(R)-3-гидроксивалерата]**, обычно называемого PHBV. Пример пары HB–HV, представленной в виде димера с концевыми гидроксильной и карбоксильной группами, имеет следующую запись SMILES:



Для цепи, содержащей m звеньев HB и n звеньев HV, соответствующее суммарное уравнение полимеризации имеет вид



Таким образом, один поступающий источник углерода может в ходе метаболизма давать два различных активированных мономера. Обобщённая формула указывает два типа повторяющихся звеньев; она не определяет их последовательность или относительные количества.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Оксид азота в биологии и железосерные нитрозильные комплексы

Действие оксида азота на организм человека двойственно. Оксид азота, образующийся в нервных клетках, повреждает клетки, тогда как оксид азота, образующийся в эндотелиальных клетках кровеносных сосудов, может вызывать расслабление сосудов и регулировать кровяное давление.

5.1 Укажите высшую занятую молекулярную орбиталь (HOMO) и низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO) молекулы NO, используя один из символов π , σ , π^* или σ^* , и обозначьте электрон(ы), находящийся(ся) на соответствующей орбитали, символами $\uparrow$ и/или $\downarrow$.

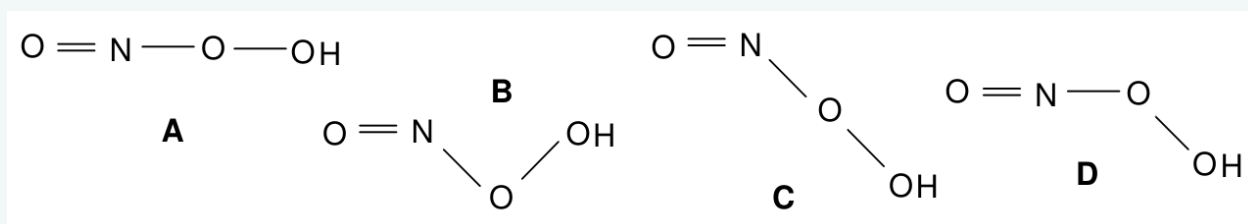
5.2 Расслабление кровеносных сосудов вызывается рядом изменений, опосредованных координацией молекулы NO с ионом железа, входящим в состав гемсодержащего фермента. Известно, что координированный NO ведёт себя подобно молекуле CO (изоэлектронен ей). Какая из следующих частиц в действительности присутствует в комплексе железа?

- a) NO b) NO⁺ c) NO⁻

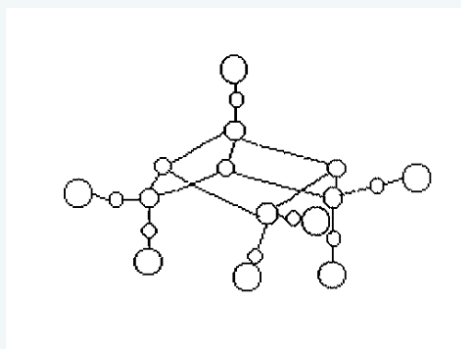
5.3 Повреждение клеток вызывается свободным радикалом OH[•], одним из продуктов реакции между O₂⁻ и NO:



в ходе которой образуется промежуточное соединение состава HOONO. HOONO — слабая кислота. Выберите структурную формулу промежуточного соединения с правильными валентными углами.



5.4 Для консервирования мяса обычно добавляют нитрит натрия, в результате чего затем образуется NO. Далее NO реагирует с атомами серы и железа, высвобождающимися при разложении белков, с образованием [Fe₄S₃(NO)₇]⁻. Комплексный анион обладает бактериостатическим и антисептическим действием. Рентгеноструктурный анализ показывает, что комплексный анион имеет приведённую ниже структуру:



- i) Закрасьте все кружки, соответствующие атомам железа, и проставьте рядом с ними обозначения Fe(A), Fe(B), Fe(C) и Fe(D) в последовательности сверху → слева → справа.
- ii) Конфигурация 3*d*-электронной оболочки атомов железа была изучена современными методами структурного анализа. Зная, что средняя степень окисления четырёх атомов железа равна -0.5, укажите конфигурацию 3*d*-оболочки каждого из них. Предположите, что каждый атом железа находится в состоянии *sp*-гибридизации.

5.5 Анион [Fe₄S₃(NO)₇]⁻ можно восстановить, при этом образуется новый комплекс [Fe₂S₂(NO)₄]²⁻, содержащий циклическую структурную единицу Fe₂S₂.

- i) Напишите структурную формулу аниона [Fe₂S₂(NO)₄]²⁻.
- ii) Укажите степень окисления каждого атома железа арабскими цифрами.

iii) $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$ можно превратить в $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]^n$, являющийся канцерогеном. Какую из следующих трёх частиц добавляют к $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: CH_3^+ , $\bullet\text{CH}_3$ или CH_3^- ? Определите значение n .

Условие переведено с официального английского текста.

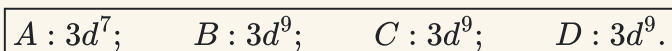
Ответы

Для приведённых ниже структур комплексов используется расширенная запись координационных связей в SMILES: стрелки обозначают связи от донора к металлу, а одинарные связи Fe–Fe соответствуют локализованной модели связывания, поясняемой в решении. Эти строки не задают координационную геометрию или спиновое взаимодействие.

- **5.1:** Оксид азота, NO, $[\text{N}]=\text{O}$: **HOMO** = π^* , **содержит** $\uparrow$; **LUMO** = π^* , **свободна**, а именно является второй орбиталью вырожденной пары.
- **5.2: b)** NO^+ , ион нитрозония, $\text{N}\#[\text{O}^+]$.
- **5.3: B**, пероксоазотистая кислота, HOONO , $\text{O}=\text{NOO}$. Оба фрагмента, $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ и $\text{N}-\text{O}-\text{O}$, имеют угловое строение.
- **5.4(i):** Закрасьте четыре кружка, несущие лиганды NO: обозначьте верхний атом железа буквой **A**, затем три атома железа в основании — буквами **B, C, D слева направо**. Это **анион чёрной соли Руссена**, $[\text{Fe}_4\text{S}_3(\text{NO})_7]^-$, с координационной записью SMILES:

```
[Fe+]12456(<-N#[O+])<-[S-2]3->[Fe-]-4(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-2]->1->[Fe-]-5(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-2]->2->[Fe-]-6<-3(<-N#[O+])<-N#[O+]
```

- **5.4(ii):** В общепринятой локализованной модели связывания



Соответствующие формальные степени окисления равны +1, −1, −1, −1.

- **5.5(i): Анион красной соли Руссена**, $[\text{Fe}_2\text{S}_2(\text{NO})_4]^{2-}$: четырёхчленное кольцо с чередующимися атомами Fe–S–Fe–S, с двумя концевыми NO-лигандами, связанными через N, у каждого атома железа и связью Fe–Fe поперёк кольца. Координационная запись SMILES:

```
[S-2]1->[Fe-]2(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-2]->[Fe-]2<-1(<-N#[O+])<-N#[O+]
```

- **5.5(ii):** Каждый атом железа имеет степень окисления −1.
- **5.5(iii):** Добавляют **два метильных катиона**, CH_3^+ , $[\text{CH}_3^+]$, формально по одному к каждому атому серы. $n = 0$. Продукт — **метиловый эфир красной соли Руссена**, $[\text{Fe}_2(\text{SCH}_3)_2(\text{NO})_4]$, с координационной записью SMILES:

```
C[S-]1->[Fe-]2(<-N#[O+])(<-N#[O+])<-[S-](C)->[Fe-]2<-1(<-N#[O+])<-N#[O+]
```

Решение

5.1

Оксид азота имеет $5 + 6 = 11$ валентных электронов. Заселённость его валентных молекулярных орбиталей имеет вид

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p})^2(\pi_{2p})^4(\pi_{2p}^*)^1.$$

Высший занятый уровень — двукратно вырожденный разрыхляющий уровень π^* , содержащий всего один электрон:



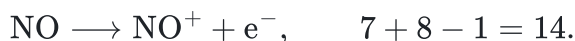
Таким образом, HOMO занята одним электроном, тогда как другая пространственная орбиталь той же пары π^* свободна. Выбор орбитали пары, содержащей электрон, произволен.

5.2

Монооксид углерода, CO, $[\text{C}^-]\#[\text{O}^+]$, имеет

$$6 + 8 = 14 \text{ электронов всего.}$$

Нейтральный оксид азота имеет $7 + 8 = 15$. Поэтому удаление одного электрона приводит к образованию изоэлектронного иона нитрозония:



Эквивалентная формулировка: и монооксид углерода, и ион нитрозония имеют по десять валентных электронов. Следовательно, **вариант b**, NO^+ , представляет собой требуемое формальное описание координированного лиганда.

5.3

Пероксоазотистая кислота имеет следующую последовательность соединения атомов:

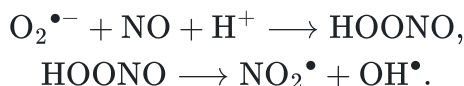


Число электронных областей у соответствующих атомов определяется следующим образом:

- У атома азота: одна двойная связь, одна одинарная связь и одна неподелённая пара дают три электронные области. Расположение электронных областей приблизительно плоское треугольное, а фрагмент $\text{O}=\text{N}-\text{O}$ имеет угловое строение.
- У атома кислорода между азотом и кислородом гидроксильной группы: две одинарные связи и две неподелённые пары дают четыре электронные области. Расположение электронных областей приблизительно тетраэдрическое, а фрагмент $\text{N}-\text{O}-\text{O}$ также имеет угловое строение.

Идеальные углы для этих расположений электронных областей равны соответственно 120° и 109.5° ; точные значения валентных углов в молекуле в условии не приведены. **Только B показывает оба требуемых изгиба.** Его запись SMILES задаёт порядок соединения атомов, не выбирая конкретную торсионную конформацию.

Последовательность реакций с уравненными коэффициентами имеет вид



Дополнительные частицы — **супероксидный радикал-анион**, $[\text{O}^-][\text{O}]$; **протон**, $[\text{H}^+]$; **радикал диоксида азота**, $\text{O}=[\text{N}^+][\text{O}^-]$; и **гидроксильный радикал**, $[\text{OH}]$.

При гомолитическом разрыве пероксидной связи $\text{O}-\text{O}$ каждый фрагмент получает по одному электрону, в результате чего образуются два радикала.

5.4(i)

Определите положение каждого атома железа по непосредственно связанному с ним лиганду или лигандам NO:

Обозначение	Кружок, который следует закрасить	Лиганды, связанные с этим атомом железа
Fe(A)	Верхний центральный кружок, непосредственно под вертикальной группой NO	Один NO и три атома серы
Fe(B)	Левый кружок в основании, несущий группы NO, направленные влево и вниз	Два NO и два атома серы
Fe(C)	Нижний центральный/передний кружок, несущий группы NO на коротких связях, направленных вправо и вниз-влево	Два NO и два атома серы
Fe(D)	Правый кружок в основании, несущий группы NO, направленные вправо и вниз	Два NO и два атома серы

Остальные три атома каркаса — мостиковые **сульфид-ионы**, формально S^{2-} , $[\text{S}-2]$. Каждый из них связывает три атома железа. Они соединены со следующими атомами:

$$(A, B, C), \quad (A, B, D), \quad (A, C, D).$$

Таким образом, A связан со всеми тремя атомами серы, тогда как каждый атом железа в основании связан с двумя. Каждый NO связывается через азот, причём фрагмент $\text{Fe}-\text{N}-\text{O}$ имеет приблизительно линейную геометрию. Четыре направления на лиганды у каждого атома железа образуют искажённое тетраэдрическое расположение.

5.4(ii)

Указанное в печатном условии предположение об sp -гибридизации, по-видимому, требует исправления на sp^3 для описания этих четырёх направлений на лиганды.

При формальном отнесении лигандов к ионам нитрозония и сульфид-ионам баланс зарядов даёт

$$\sum_i x_i + 3(-2) + 7(+1) = -1,$$

откуда

$$\sum_i x_i = -2, \quad \bar{x} = -0.5.$$

Железо — элемент группы 8, поэтому атом железа с формальной степенью окисления x имеет следующее число d -электронов:

$$d^{8-x}.$$

Общепринятое локализованное описание связывания включает три связи Fe–Fe: A–B, A–C и A–D. Каждый атом железа получает восемь электронов от четырёх донорных пар лигандов; каждая связь Fe–Fe вносит по одному электрону в электронный счёт каждого из двух связанных атомов.

Применение правила 18 электронов даёт для A

$$(8 - x_A) + 8 + 3 = 18 \implies x_A = +1, \quad d_A^7.$$

Для каждого атома железа в основании

$$(8 - x_{\text{basal}}) + 8 + 1 = 18 \implies x_{\text{basal}} = -1, \quad d_{\text{basal}}^9.$$

Следовательно, средняя степень окисления равна

$$\frac{(+1) + 3(-1)}{4} = -0.5,$$

как и требуется. Формальная заселённость $3d$ -орбиталей до спаривания за счёт взаимодействий металл–металл имеет вид

$$\begin{aligned} A : \quad 3d^7 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow][\uparrow][\uparrow], \\ B, C, D : \quad 3d^9 : & \quad [\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow\downarrow][\uparrow]. \end{aligned}$$

Это локальные описания для подсчёта электронов, а не утверждение о том, что кластер в целом содержит шесть независимых неспаренных электронов.

5.5(i)

Нарисуйте четырёхчленное кольцо с атомами железа в двух противоположных вершинах и атомами серы в двух других. Оба атома серы образуют мостики между обоими атомами железа. Присоедините к каждому атому железа два концевых NO-лиганда, связанных через N, и покажите принятую в этой модели связь Fe–Fe, соединяющую противоположные вершины с атомами железа.

Получается следующая схема соединения атомов:

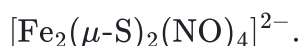


Рисунок четырёхчленного кольца задаёт порядок соединения атомов; координационная запись SMILES не фиксирует трёхмерную геометрию.

5.5(ii)

Два эквивалентных атома железа имеют степень окисления x . При наличии двух сульфид-ионов и четырёх нитрозониевых лигандов

$$2x + 2(-2) + 4(+1) = -2.$$

Следовательно,

$$2x = -2 \implies \boxed{x = -1}.$$

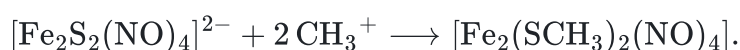
Таким образом, каждый атом железа имеет девять d -электронов. Его электронный счёт с учётом связи Fe–Fe составляет

$$9 + 4(2) + 1 = 18.$$

5.5(iii)

Каждый мостиковый сульфид-ион подвергается метилированию, превращаясь в мостиковый **метантиолатный лиганд**, SCH_3^- , $\text{S}[\text{C}-]$. Для образования связи S–C используются неподелённая пара серы и электрофильная метильная группа, представленная среди вариантов частицей CH_3^+ .

Уравненное формальное уравнение метилирования имеет вид



Результирующий заряд равен

$$n = -2 + 2(+1) = \boxed{0}.$$

Тот же результат следует из зарядов лигандов продукта при неизменных степенях окисления обоих атомов железа:

$$n = 2(-1) + 2(-1) + 4(+1) = 0.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Поверхностно-активное вещество АОТ и мицеллярная экстракция белков

Молекулу поверхностно-активного вещества в общем случае можно представить моделью, показанной на рис. 1, где круг обозначает полярную головку (РН), т. е. гидрофильную часть молекулы, а прямоугольник — неполярный хвост (NT), т. е. гидрофобную часть молекулы.

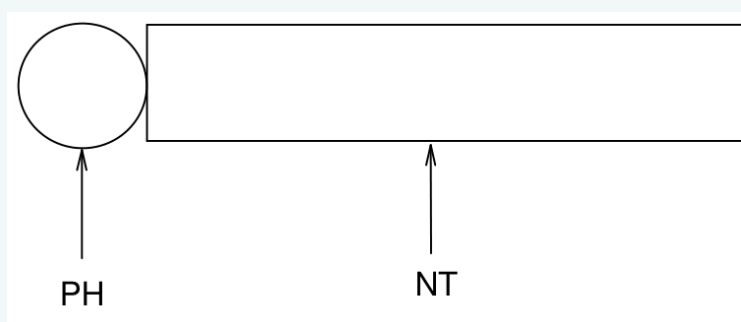


Рис. 1

6.1 АОТ — поверхностно-активное вещество. Его систематическое название (название по ИЮПАК) — натриевая соль 1,4-бис(2-этилгексилового) эфира сульфобутандиовой кислоты (формула $C_{20}H_{37}NaO_7S$).

i) Напишите структурную формулу АОТ и впишите его РН и NT соответственно в круг и прямоугольник на бланке ответов.

ii) Выберите тип поверхностно-активного вещества, к которому относится АОТ, из перечисленных ниже.

а) Неионогенное; б) Анионное; в) Катионное; г) Другое.

6.2 При смешивании водного раствора, содержащего 50 ммоль АОТ, с изookтаном (объемное соотношение 1 : 1) в изookтановой фазе (органической фазе) образуется мицеллярная экстракционная система.

i) Используя модель, показанную на рис. 1, нарисуйте мицеллу из 10 молекул АОТ в заданных условиях.

ii) Какие частицы находятся во внутренней полости этой мицеллы? Напишите их химические формулы.

6.3 Имеется водный раствор, содержащий перечисленные ниже белки:

Белок	Молекулярная масса (M_r) $\times 10^4$	Изоэлектронная точка (pI)
A	1.45	11.1
B	1.37	7.8

Белок	Молекулярная масса (M_r) $\times 10^4$	Изоэлектронная точка (PI)
C	6.45	4.9
D	6.80	4.9
E	2.40	4.7
F	2.38	0.5

Разделение белков можно провести, смешав мицеллярную экстракционную систему АОТ с этим раствором. Если установить значение pH раствора равным 4.5, только три из шести перечисленных выше белков могут быть экстрагированы в мицеллы. Какие белки будут экстрагированы?

6.4 Три белка, перешедшие в мицеллы, будут отделены друг от друга по схеме, показанной на рис. 2. Каждый экстрагированный белок можно последовательно перевести в отдельную водную фазу.

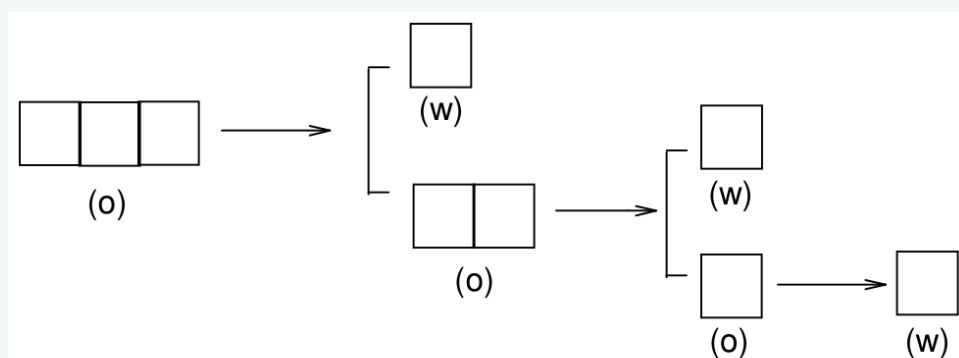


Fig. 2

Рис. 2

Примечание: (w) обозначает водную фазу; (o) обозначает органическую фазу

Сначала впишите три экстрагированных белка в левые ячейки, затем разделите их по приведённой схеме, указав также условия разделения над каждой стрелкой.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

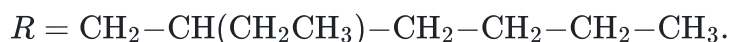
- **6.1(i)** АОТ — бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, SMILES: CCCCC(CC)C(=O)CC(S(=O)(=O)[O-])C(=O)OCC(CC)CCCC.[Na+]. Его pH — полярная центральная часть, содержащая сульфонатную группу; его NT состоит из двух 2-этилгексильных углеводородных цепей.
- **6.1(ii) b) Анионное.**
- **6.2(i)** Нарисуйте **обратную мицеллу**: десять кругов, обозначающих полярные головки, окружают водную полость, а десять прямоугольников, обозначающих хвосты, направлены радиально наружу, в изооктан.
- **6.2(ii) Вода**, H_2O , SMILES O, и **ионы натрия**, Na^+ , SMILES [Na+].
- **6.3** Белки **A, B и E**.

- **6.4** Переведите **Е**, затем **В**, затем **А** в отдельные водные фазы. Подходящие последовательные условия: $4.7 < \text{pH} < 7.8$, затем $7.8 < \text{pH} < 11.1$, затем $\text{pH} > 11.1$; например, **pH 6.0, 9.0 и 12.0** соответственно.

Решение

6.1(i) Структура и гидрофильная/гидрофобная области

Обозначим через R 2-этилгексильную группу:



Сокращённая структурная формула АОТ имеет вид



Каждая из двух сложноэфирных групп связана с 2-этилгексильной цепью, а сульфонатная группа связана непосредственно с центральным атомом углерода. Две группы R содержат 16 атомов углерода; центральный скелет содержит ещё четыре, что даёт указанную формулу $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$.

Для модели на бланке ответов:

- **Круг, РН:** поместите сюда полярную область, содержащую сульфонатную группу. Основная ионная гидрофильная группа — присоединённая сульфонатная группа, $-\text{SO}_3^-$, SMILES фрагмента `[ * ] S ( = O ) ( = O ) [ O - ]`. Словоэфирные группы также вносят вклад в полярность. Натрий является противоионом.
- **Прямоугольник, NT:** поместите сюда две 2-этилгексильные группы, каждая из которых представляется SMILES фрагмента `[ * ] CC ( CC ) CCCC`. Эти углеводородные цепи образуют гидрофобную область.

Здесь `[ * ]` обозначает место присоединения к остальной части молекулы. Хотя АОТ имеет две углеводородные цепи, в упрощённой модели задачи вся его неполярная область представлена одним прямоугольником.

Стереохимическая конфигурация не задана, поэтому в SMILES АОТ стереохимия не указана.

6.1(ii) Классификация поверхностно-активного вещества

Амфифильный органический ион содержит отрицательно заряженную сульфонатную группу. Положительный ион натрия является противоионом. Следовательно, АОТ — **анионное поверхностно-активное вещество**, вариант **b**.

6.2(i) Расположение в органической фазе

Изооктан — это **2,2,4-триметилпентан**, C_8H_{18} , SMILES `CC ( C ) ( C ) CC ( C ) C`. Это неполярный растворитель, поэтому углеводородные хвосты направлены в эту непрерывную органическую фазу. Полярные головки собираются вокруг заключённой внутри воды, образуя **обратную мицеллу**.

Требуемый рисунок можно описать следующим образом:

- Расположите ровно **десять кругов** вокруг центральной водной полости с угловым интервалом приблизительно 36° .
- Присоедините по одному прямоугольнику к обращённой наружу стороне каждого круга.
- Направьте все десять прямоугольников радиально от полости в окружающий изооктан.

Таким образом, отрицательно заряженные головки выстилают внутреннюю поверхность, граничащую с водой, а неполярные хвосты образуют внешнюю часть.

6.2(ii) Содержимое полости

Полость содержит **воду, H_2O , и гидратированные противоионы натрия, Na^+** . Полярная среда обеспечивает размещение этих ионов, а присоединённые сульфонатные группы располагаются вдоль границы полости.

Количество заключённой внутри воды не указано.

6.3 Выбор белков

Обозначение pI в таблице означает **изоэлектрическую точку**, которую обычно записывают как pI . Для заряда справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} pH < pI &\Rightarrow \text{суммарный заряд белка положителен,} \\ pH = pI &\Rightarrow \text{суммарный заряд белка равен нулю,} \\ pH > pI &\Rightarrow \text{суммарный заряд белка отрицателен.} \end{aligned}$$

Обращённые внутрь головки АОТ заряжены отрицательно, поэтому они притягивают положительно заряженные белки. Для проникновения также необходимо, чтобы белок помещался в водной области мицеллы.

При pH 4.5:

Белок	M_r	Суммарный заряд	Следствие в рамках предполагаемой модели
A	1.45×10^4	Положительный	Притягивается и достаточно мал
B	1.37×10^4	Положительный	Притягивается и достаточно мал
C	6.45×10^4	Положительный	Не проникает из-за большего размера
D	6.80×10^4	Положительный	Не проникает из-за большего размера
E	2.40×10^4	Положительный	Притягивается и достаточно мал
F	2.38×10^4	Отрицательный	Проникновение электростатически невыгодно

Для белка F выполняется $pH > pI$, поэтому его заряд имеет тот же знак, что и заряд головок АОТ. Все белки А–Е имеют благоприятный положительный заряд, однако молекулярные массы С и D значительно больше, чем у А, В и Е.

Используя это различие в размерах вместе с указанным в условии фактом, что в мицеллы проникают ровно три белка, получаем

$$\boxed{A, B \text{ и } E}.$$

6.4 Последовательная рекстракция

Повышайте pH поэтапно. Когда pH превышает pI белка, его суммарный заряд становится отрицательным, что способствует его выходу из отрицательно заряженной внутренней области мицеллы во внешнюю водную фазу.

Три соответствующие изоэлектрические точки:

$$pI_E = 4.7 < pI_B = 7.8 < pI_A = 11.1.$$

Впишите в три исходные ячейки органической фазы слева направо **A, B, E**. Заполните остальные ячейки и укажите условия над стрелками следующим образом:

Стрелка	Условие для водной фазы	Белок в новой ячейке водной фазы, (w)	Белки, остающиеся в ячейках органической фазы, (o)
Первая	$4.7 < \text{pH} < 7.8$, например 6.0	Е	А, В
Вторая	$7.8 < \text{pH} < 11.1$, например 9.0	В	А
Третья	$\text{pH} > 11.1$, например 12.0	А	Нет

На первом этапе Е заряжен отрицательно, тогда как А и В остаются положительно заряженными. На втором этапе В приобретает отрицательный заряд, а А остаётся положительно заряженным. На заключительном этапе А также приобретает отрицательный заряд.

После каждого установления равновесия отделяйте и собирайте водную фазу, прежде чем приводить оставшуюся органическую фазу в контакт со следующим водным раствором.

Решение проверено по официальному решению.