

IChO 1999

Теоретические задачи и решения · Бангкок, Таиланд · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1999/

Задача 1: Калориметрия сгорания и молекулярное состояние соединения Q

Соединение **Q** (молярная масса 122.0 g mol^{-1}) состоит из углерода, водорода и кислорода.

ЧАСТЬ А

Стандартные энтальпии образования $\text{CO}_2(\text{g})$ и $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ при 25.00°C равны соответственно -393.51 и $-285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$. Газовая постоянная $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

(Относительные атомные массы: $\text{H} = 1.0$; $\text{C} = 12.0$; $\text{O} = 16.0$)

Образец твёрдого **Q** массой 0.6000 г сжигают в избытке кислорода в бомбовом калориметре, первоначально содержащем 710.0 г воды при 25.000°C . После завершения реакции температура составляет 27.250°C , при этом образуются 1.5144 г $\text{CO}_2(\text{g})$ и 0.2656 г $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$.

1.1 Определите молекулярную формулу и запишите уравнение сгорания **Q** с расставленными коэффициентами и правильным указанием агрегатных состояний.

Пусть удельная теплоёмкость воды равна $4.184 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, а изменение внутренней энергии реакции (ΔU^0) равно $-3079 \text{ kJ mol}^{-1}$.

1.2 Рассчитайте теплоёмкость калориметра (без учёта воды).

1.3 Рассчитайте стандартную энтальпию образования (ΔH_f^0) соединения **Q**.

ЧАСТЬ В

Следующие данные относятся к распределению **Q** между бензолом и водой при 6°C , где C_B и C_W — равновесные концентрации молекулярных форм **Q** в бензольном и водном слоях соответственно:

Считайте, что в бензоле существует только одна молекулярная форма **Q**, независимо от концентрации и температуры.

Концентрация (mol dm^{-3})

C_B	C_W
0.0118	0.00281
0.0478	0.00566
0.0981	0.00812
0.156	0.0102

1.4 Покажите расчётом, является ли **Q** в бензоле мономером или димером. Считайте, что в воде **Q** является мономером.

Понижение температуры замерзания идеального разбавленного раствора определяется выражением

$$T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f}$$

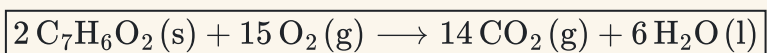
где T_f — температура замерзания раствора, T_f^0 — температура замерзания растворителя, ΔH_f — теплота плавления растворителя, а X_s — мольная доля растворённого вещества. Молярная масса бензола равна 78.0 g mol^{-1} . При давлении 1 атм чистый бензол замерзает при 5.40°C . Теплота плавления бензола равна 9.89 kJ mol^{-1} .

1.5 Рассчитайте температуру замерзания (T_f) раствора, содержащего 0.244 г **Q** в 5.85 г бензола, при давлении 1 атм.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1 Молекулярная формула: $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$.



- 1.2 Теплоёмкость калориметра без учёта воды: 3.759 kJ K^{-1} .
- 1.3 Стандартная энтальпия образования: $\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 1.4 В бензоле **Q** является димером, Q_2 , поскольку отношение C_B/C_W^2 приблизительно постоянно.
- 1.5 Температура замерзания: $T_f = 4.54^\circ\text{C}$.

Решение

Указанные молекулярные вещества — диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, вода H_2O , кислород $\text{O}=\text{O}$ и бензол c1ccccc1 . Данные позволяют определить молекулярную формулу **Q** и степень его ассоциации. Без дополнительной информации о строении нельзя однозначно установить химическое название или запись SMILES для **Q** или его димера.

1.1 Молекулярная формула и уравнение сгорания

Количество сгоревшего вещества **Q** равно

$$n_Q = \frac{0.6000 \text{ g}}{122.0 \text{ g mol}^{-1}} = 4.91803 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Весь углерод переходит в диоксид углерода, а весь водород — в воду:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = \frac{1.5144 \text{ g}}{44.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0344182 \text{ mol,}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}) = 2 \frac{0.2656 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0295111 \text{ mol}.$$

Следовательно, их массы в образце равны

$$m(\text{C}) = 0.413018 \text{ g}, \quad m(\text{H}) = 0.0295111 \text{ g}.$$

Поскольку Q содержит только углерод, водород и кислород, содержание кислорода в нём определяется по разности:

$$m(\text{O}) = 0.6000 - 0.413018 - 0.0295111 = 0.157471 \text{ g},$$

$$n(\text{O}) = \frac{0.157471 \text{ g}}{16.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00984192 \text{ mol}.$$

Разделив количество вещества атомов каждого элемента на количество вещества Q, получаем число атомов в одной молекуле:

$$\frac{n(\text{C})}{n_Q} = 6.9984 \approx 7, \quad \frac{n(\text{H})}{n_Q} = 6.0006 \approx 6, \quad \frac{n(\text{O})}{n_Q} = 2.0012 \approx 2.$$

Таким образом,



а молярная масса составляет

$$7(12.0) + 6(1.0) + 2(16.0) = 122.0 \text{ g mol}^{-1},$$

что согласуется с данным значением.

Уравнивая число атомов углерода, водорода, а затем кислорода, получаем



1.2 Теплоёмкость калориметра

Бомбовый калориметр работает при постоянном объёме, поэтому теплота реакции равна изменению внутренней энергии:

$$q_{\text{rxn}} = n_Q \Delta U^0 = \frac{0.6000}{122.0} (-3079) = -15.1426 \text{ kJ}.$$

Следовательно, вода и калориметр поглощают 15.1426 kJ. Повышение их температуры составляет

$$\Delta T = 27.250 - 25.000 = 2.250 \text{ K}.$$

Вода поглощает

$$q_{\text{water}} = m_{\text{water}} c_{\text{water}} \Delta T = (710.0)(4.184)(2.250) = 6683.94 \text{ J} = 6.68394 \text{ kJ}.$$

Из закона сохранения энергии следует

$$-q_{\text{rxn}} = q_{\text{water}} + C_{\text{cal}} \Delta T.$$

Следовательно,

$$C_{\text{cal}} = \frac{15.1426 - 6.68394}{2.250} = 3.7594 \text{ kJ K}^{-1},$$

или

$$\boxed{C_{\text{cal}} = 3.759 \text{ kJ K}^{-1}}.$$

1.3 Стандартная энтальпия образования Q

При сгорании одного моля Q изменение количества вещества газообразных компонентов, определяемое стехиометрией реакции, равно

$$\Delta n_g = 7 - \frac{15}{2} = -\frac{1}{2}.$$

Вода находится в жидком состоянии и поэтому не вносит вклада в Δn_g . Используя соотношение

$$\Delta H_c^0 = \Delta U^0 + \Delta n_g RT$$

при $T = 298.15 \text{ K}$, получаем

$$\begin{aligned}\Delta H_c^0 &= -3079 - \frac{1}{2}(8.314 \times 10^{-3})(298.15) \\ &= -3080.239 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

По закону Гесса, учитывая, что $\Delta H_f^0(\text{O}_2(\text{g})) = 0$,

$$\Delta H_c^0 = 7\Delta H_f^0(\text{CO}_2(\text{g})) + 3\Delta H_f^0(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) &= 7(-393.51) + 3(-285.83) - (-3080.239) \\ &= -531.821 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

С точностью, соответствующей заданной энергии сгорания,

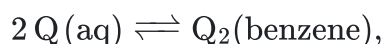
$$\boxed{\Delta H_f^0(\text{Q}(\text{s})) \approx -532 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

1.4 Молекулярное состояние Q в бензоле

Если бы Q был мономером в обоих растворителях, для равновесия распределения должно было бы выполняться условие

$$\frac{C_B}{C_W} = \text{постоянная}.$$

Если Q образует димер в бензоле, суммарное равновесие имеет вид



а соответствующее выражение через концентрации требует выполнения условия

$$\frac{C_B}{C_W^2} = \text{постоянная}.$$

Проверка этих двух условий даёт:

$C_B \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	$C_W \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	C_B/C_W	$C_B/C_W^2 \text{ (dm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$
0.0118	0.00281	4.20	1.494×10^3
0.0478	0.00566	8.45	1.492×10^3
0.0981	0.00812	12.1	1.488×10^3
0.156	0.0102	15.3	1.499×10^3

Отношение для мономера существенно изменяется, тогда как отношение для димера приблизительно постоянно:

$$\frac{C_B}{C_W^2} \approx 1.49 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

Q существует в бензоле в виде димера.

1.5 Температура замерзания бензольного раствора

Заданная в условии независимость молекулярного состояния от концентрации и температуры позволяет использовать вывод об образовании димера при температуре замерзания.

Частицы растворённого вещества представляют собой димеры с молярной массой

$$M(Q_2) = 2(122.0) = 244.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$n_s = \frac{0.244 \text{ g}}{244.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.00100 \text{ mol},$$

тогда как количество вещества бензола равно

$$n_{\text{benzene}} = \frac{5.85 \text{ g}}{78.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0750 \text{ mol}.$$

Мольная доля частиц растворённого вещества составляет

$$X_s = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{benzene}}} = \frac{0.00100}{0.00100 + 0.0750} = 0.0131579.$$

Переведём температуру замерзания и теплоту плавления растворителя в требуемые единицы:

$$T_f^0 = 5.40 + 273.15 = 278.55 \text{ K}, \quad \Delta H_f = 9890 \text{ J mol}^{-1}.$$

Используя данное уравнение, получаем

$$\begin{aligned} \Delta T_f &= \frac{R(T_f^0)^2 X_s}{\Delta H_f} \\ &= \frac{(8.314)(278.55)^2(0.0131579)}{9890} \\ &= 0.8582 \text{ K}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$T_f = 5.40 - 0.8582 = 4.5418 \text{ }^\circ\text{C},$$

откуда

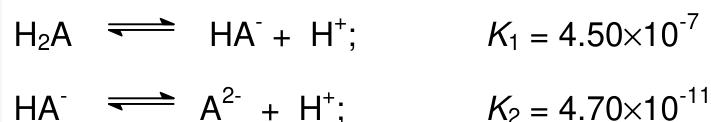
$$T_f = 4.54 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Двухосновная кислота и кислотно-основный индикатор

ЧАСТЬ А

Двухосновная кислота H_2A диссоциирует по следующим реакциям:



Аликвоту объёмом 20.00 cm^3 раствора, содержащего смесь Na_2A и NaHA , титруют 0.300 M соляной кислотой. Ход титрования контролируют с помощью pH -метра со стеклянным электродом. Две точки на кривой титрования приведены ниже:

Добавлено $\text{cm}^3 \text{ HCl}$	pH
1.00	10.33
10.00	8.34

- 2.1** При добавлении $1.00 \text{ cm}^3 \text{ HCl}$ какая частица реагирует первой и какой продукт образуется?
- 2.2** Каково количество (ммоль) продукта, образовавшегося в (2.1)?
- 2.3** Запишите основное равновесие взаимодействия продукта из (2.1) с растворителем.
- 2.4** Каковы исходные количества (ммоль) Na_2A и NaHA ?
- 2.5** Рассчитайте общий объём HCl , необходимый для достижения второй точки эквивалентности.

ЧАСТЬ В

Растворы I, II и III содержат pH -индикатор HIn ($K_{\text{In}} = 4.19 \times 10^{-4}$) и другие реагенты, указанные в таблице. В таблице также приведены значения оптической плотности растворов при 400 nm , измеренные в одной и той же кювете. Значение K_a для CH_3COOH равно 1.75×10^{-5} .

Таблица:

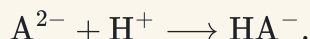
	Раствор I	Раствор II	Раствор III
Общая концентрация индикатора HIn	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$	$1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$
Другие реагенты	1.00 M HCl	0.100 M NaOH	$1.00 \text{ M CH}_3\text{COOH}$
Оптическая плотность при 400	0.000	0.300	?

- 2.6** Рассчитайте оптическую плотность раствора III при 400 nm .
- 2.7** Какие химические частицы, помимо H_2O , H^+ и OH^- , присутствуют в растворе, полученном при смешении растворов II и III в объёмном соотношении $1 : 1$? Перечислите их все.
- 2.8** Какова оптическая плотность раствора из (2.7) при 400 nm ?
- 2.9** Каков коэффициент пропускания раствора из (2.7) при 400 nm ?

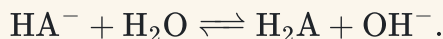
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Первым реагирует дианион A^{2-} , образуя гидроанион HA^- :



- **2.2:** По стехиометрии образуется $0.300 \text{ mmol } HA^-$.
- **2.3:**



- **2.4:** Исходно присутствуют 3.00 mmol динатриевой соли Na_2A и 2.40 mmol кислой натриевой соли $NaHA$.
- **2.5:** Всего 28.0 cm^3 соляной кислоты.
- **2.6:** Оптическая плотность $\mathcal{A}_{400} \approx 0.027$.
- **2.7:** Ион натрия Na^+ , $[Na^+]$; уксусная кислота CH_3COOH , $cc(=O)O$; ацетат-ион CH_3COO^- , $cc(=O)[O^-]$; кислотная форма индикатора HIn ; и анион индикатора In^- .
- **2.8:** Оптическая плотность $\mathcal{A}_{400} = 0.218$.
- **2.9:** Коэффициент пропускания $T = 0.605$, или 60.5% .

Структуры, обозначенные A и In , не заданы. Поэтому их кислотно-основным формам и соответствующим солям нельзя однозначно сопоставить молекулярные записи SMILES.

Решение

Другие используемые ниже участники реакций с заданной структурой — вода, O ; ион водорода, $[H^+]$; гидроксид-ион, $[OH^-]$; и хлорид-ион, $[Cl^-]$. Соляная кислота и гидроксид натрия в водном растворе представлены в ионном виде как $[H^+] \cdot [Cl^-]$ и $[Na^+] \cdot [OH^-]$ соответственно.

2.1

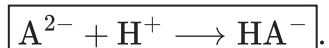
Даны следующие константы диссоциации:

$$K_1 = 4.50 \times 10^{-7}, \quad K_2 = 4.70 \times 10^{-11}.$$

Константы протонирования A^{2-} и HA^- соответственно равны

$$\frac{1}{K_2} = 2.13 \times 10^{10}, \quad \frac{1}{K_1} = 2.22 \times 10^6.$$

Следовательно, A^{2-} является более сильным основанием и протонируется преимущественно:



Продуктом является гидроанион HA^- — форма двухосновной кислоты, образующаяся при отщеплении одного протона.

2.2

Количество добавленных ионов водорода равно

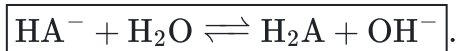
$$n(H^+) = 0.300 \text{ mol L}^{-1} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{ L} = 3.00 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Стехиометрическое соотношение в реакции составляет 1:1, поэтому количество образовавшегося HA^- равно

$$n(\text{HA}^-)_{\text{formed}} = 0.300 \text{ mmol}.$$

2.3

Ион HA^- является амфолитом. Его основная реакция с водой — гидролиз с образованием гидроксид-ионов:



Используя общепринятое для водных растворов значение $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$, получаем

$$K_b(\text{HA}^-) = \frac{K_w}{K_1} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{4.50 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-8}.$$

Это значение примерно в 473 раза превышает его константу кислотной диссоциации $K_2 = 4.70 \times 10^{-11}$, что объясняет преобладание реакции, в которой ион проявляет основные свойства.

2.4

Обозначим исходные количества в аликвоте как

$$x = n_0(\text{Na}_2\text{A}), \quad y = n_0(\text{NaHA}),$$

причём оба количества выражены в ммоль.

В первой точке эквивалентности исходный дианион протонирован до HA^- . Для раствора, в котором преобладает этот амфолит,

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_1 K_2},$$

и, следовательно,

$$pH \simeq \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{6.3468 + 10.3279}{2} = 8.3373.$$

Это согласуется с измеренным значением $pH = 8.34$ после добавления 10.00 cm^3 кислоты. Таким образом, в рамках обычных приближений, используемых при расчётах титрования, это первая точка эквивалентности:

$$x = 0.300 \text{ mmol cm}^{-3} \times 10.00 \text{ cm}^3 = 3.00 \text{ mmol}.$$

После добавления 1.00 cm^3 стехиометрические количества составляют

$$n(\text{A}^{2-}) = x - 0.300, \quad n(\text{HA}^-) = y + 0.300.$$

Для этого буферного раствора

$$pH = pK_2 + \log_{10} \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}.$$

Поскольку $pH = 10.33 \simeq pK_2$, обе концентрации, а значит, и количества этих частиц в одном и том же растворе приблизительно равны:

$$x - 0.300 = y + 0.300.$$

Следовательно,

$$y = 3.00 - 0.600 = 2.40 \text{ mmol}.$$

Таким образом,

$$\boxed{n_0(\text{Na}_2\text{A}) = 3.00 \text{ mmol}}, \quad \boxed{n_0(\text{NaHA}) = 2.40 \text{ mmol}}.$$

2.5

Во второй точке эквивалентности протонирование до H_2A стехиометрически завершено:



Каждому исходному иону A^{2-} в общей сложности требуются два иона водорода, а каждому исходному иону HA^- — один. Поэтому

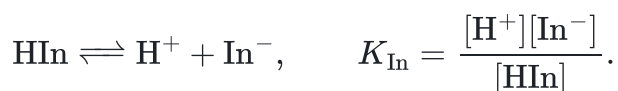
$$n(\text{HCl})_{\text{total}} = 2x + y = 2(3.00) + 2.40 = 8.40 \text{ mmol}.$$

Следовательно,

$$\boxed{V_{\text{HCl}} = \frac{8.40 \text{ mmol}}{0.300 \text{ mmol cm}^{-3}} = 28.0 \text{ cm}^3}.$$

2.6

Равновесие индикатора имеет вид



Раствор I имеет сильно кислую среду, поэтому индикатор почти полностью находится в форме HIn . Его оптическая плотность 0.000 показывает, что поглощением кислотной формы при 400 нм можно пренебречь.

Раствор II имеет сильно щелочную среду, поэтому индикатор практически полностью находится в форме In^- . Следовательно, по закону Бугера — Ламберта — Бера

$$\varepsilon_{\ell} = \frac{0.300}{1.00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 3.00 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1},$$

где ℓ — длина оптического пути в кювете.

Обозначив $C_{\text{In}} = [\text{HIn}] + [\text{In}^-]$, из равновесия индикатора получаем

$$[\text{In}^-] = C_{\text{In}} \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^]}.$$

Таким образом, при $C_{\text{In}} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}$

$$\mathcal{A}_{400} = 0.300 \frac{K_{\text{In}}}{K_{\text{In}} + [\text{H}^]}.$$

В растворе III уксусная кислота диссоциирует по уравнению



Её концентрация намного превышает концентрацию индикатора, поэтому влиянием индикатора на pH можно пренебречь. Используя приближение для слабой кислоты, получаем

$$[\text{H}^+] \simeq \sqrt{K_a C} = \sqrt{(1.75 \times 10^{-5})(1.00)} = 4.18 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Следовательно,

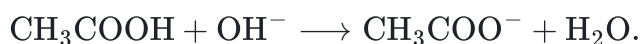
$$\mathcal{A}_{\text{III}} = 0.300 \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 4.18 \times 10^{-3}} \simeq 0.0273.$$

С точностью, с которой оптическая плотность приведена в таблице,

$$A_{\text{III}} \approx 0.027.$$

2.7

Гидроксид-ионы из раствора II нейтрализуют часть уксусной кислоты из раствора III:

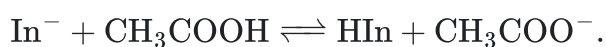


При одинаковых исходных объёмах V количества уксусной кислоты и гидроксид-ионов пропорциональны $1.00V$ и $0.100V$ соответственно. Уксусная кислота остаётся в избытке, и смесь содержит буферную систему уксусная кислота/ацетат.

Обе формы индикатора присутствуют вследствие равновесия



Эквивалентно, их обмен протоном с буферной системой можно записать как



Если исключить три частицы, указанные в вопросе, полный список имеет вид:

Частица	Название	SMILES
Na^+	Ион натрия	[Na+]
CH_3COOH	Уксусная кислота	CC(=O)O
CH_3COO^-	Ацетат-ион	CC(=O)[O-]
HIn	Кислотная форма индикатора	Структура не задана
In^-	Анион сопряжённого основания индикатора	Структура не задана

2.8

После нейтрализации и разбавления до удвоенного исходного объёма концентрации компонентов буферной системы приблизительно равны

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = \frac{1.00 - 0.100}{2} = 0.450 \text{ M},$$
$$[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{0.100}{2} = 0.0500 \text{ M}.$$

Их последующие изменения при установлении равновесия малы по сравнению с этими концентрациями. Поэтому

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} \simeq 1.75 \times 10^{-5} \frac{0.450}{0.0500} = 1.575 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Оба исходных раствора имеют одинаковую общую концентрацию индикатора, поэтому при смешении эта концентрация не меняется:

$$C_{\text{In,mix}} = \frac{C_{\text{In}}V + C_{\text{In}}V}{2V} = 1.00 \times 10^{-5} \text{ M}.$$

Следовательно, доля индикатора в поглощающей форме равна

$$\frac{[\text{In}^-]}{C_{\text{In,mix}}} = \frac{4.19 \times 10^{-4}}{4.19 \times 10^{-4} + 1.575 \times 10^{-4}} = 0.7268.$$

Таким образом,

$$\mathcal{A}_{\text{mix}} = 0.300(0.7268) = 0.218.$$

2.9

Оптическая плотность и коэффициент пропускания связаны соотношениями

$$\mathcal{A} = -\log_{10} T, \quad T = \frac{I}{I_0}.$$

Используя неокруглённое значение оптической плотности, получаем

$$T = 10^{-0.2180399} = 0.605285.$$

Следовательно,

$$T = 0.605, \quad \%T = 60.5\%.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Радиоактивный ряд тория

Один из природных радиоактивных рядов начинается с ${}^{232}_{90}\text{Th}$ и заканчивается стабильным ${}^{208}_{82}\text{Pb}$.

3.1 Сколько бета-распадов (β^-) происходит в этом ряду? Подтвердите расчётом.

3.2 Сколько энергии в МэВ выделяется в полной цепочке распадов?

3.3 Рассчитайте скорость выделения энергии (мощность) в ваттах ($1 \text{ W} = \text{J s}^{-1}$) для 1.00 килограмма ${}^{232}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1.40 \times 10^{10}$ лет).

3.4 ${}^{228}\text{Th}$ входит в радиоактивный ряд тория. Какой объём гелия в cm^3 , измеренный при 0°C и 1 атм, накопится при хранении 1.00 грамма ${}^{228}\text{Th}$ ($t_{1/2} = 1.91$ года) в контейнере в течение 20.0 лет? Периоды полураспада всех промежуточных нуклидов малы по сравнению с периодом полураспада ${}^{228}\text{Th}$.

3.5 После выделения одного из членов радиоактивного ряда тория установлено, что образец содержит 1.50×10^{10} атомов этого нуклида и распадается со скоростью 3440 распадов в минуту. Каков его период полураспада в годах?

Необходимые атомные массы:

$${}^4_2\text{He} = 4.00260 \text{ u}, \quad {}^{208}_{82}\text{Pb} = 207.97664 \text{ u}, \quad {}^{232}_{90}\text{Th} = 232.03805 \text{ u}; \quad \text{и } 1 \text{ u} = 931.5 \text{ MeV}$$

$$1 \text{ MeV} = 1.602 \times 10^{-13} \text{ J}$$

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

Молярный объём идеального газа при 0°C и 1 атм равен $22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** 4 бета-минус-распада.
- **3.2:** 42.67 MeV на одну полную цепочку распадов.

- **3.3:** $2.79 \times 10^{-5} \text{ W}$, при условии векового равновесия во всей цепочке распадов.
- **3.4:** $4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3$ гелия.
- **3.5:** 5.75 years.

Решение

3.1

При альфа-распаде массовое число уменьшается на 4, а атомный номер — на 2. При бета-минус-распаде массовое число не изменяется, а атомный номер увеличивается на 1.

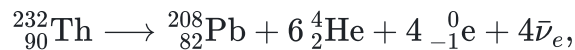
Пусть a и b — числа альфа- и бета-минус-распадов соответственно. Закон сохранения массового числа даёт

$$232 = 208 + 4a \implies a = 6.$$

Следовательно, изменение атомного номера удовлетворяет уравнению

$$82 = 90 - 2(6) + b \implies \boxed{b = 4}.$$

Суммарное уравнение ядерных превращений имеет вид



где $\bar{\nu}_e$ обозначает электронное антинейтрино.

3.2

При использовании приведённых масс нейтральных атомов дефект массы равен

$$\begin{aligned}\Delta m &= M({}^{232}\text{Th}) - M({}^{208}\text{Pb}) - 6M({}^4\text{He}) \\ &= 232.03805 - 207.97664 - 6(4.00260) \\ &= 0.04581 \text{ u}.\end{aligned}$$

Отдельное слагаемое, учитывающее массу бета-электронов, не требуется: массы электронов сокращаются, если баланс масс в ядерном превращении выражен через массы нейтральных атомов.

Следовательно,

$$Q = \Delta mc^2 = (0.04581 \text{ u})(931.5 \text{ MeV u}^{-1}) = \boxed{42.67 \text{ MeV}}.$$

В джоулях, с сохранением дополнительных значащих цифр для промежуточных расчётов,

$$Q = (42.672015)(1.602 \times 10^{-13}) = 6.83606 \times 10^{-12} \text{ J}.$$

3.3

Использование энергии полной цепочки предполагает, что дочерние нуклиды находятся в вековом равновесии: тогда число завершённых цепочек в секунду равно активности тория-232.

Число атомов тория-232 равно

$$N = \frac{1000 \text{ g}}{232.03805 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 2.59526 \times 10^{24}.$$

Принимая один год равным 365 суткам,

$$t_{1/2} = (1.40 \times 10^{10})(365)(24)(3600) = 4.41504 \times 10^{17} \text{ s}.$$

Постоянная распада и активность равны

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

$$A = \lambda N = \frac{(\ln 2)(2.59526 \times 10^{24})}{4.41504 \times 10^{17} \text{ s}} = 4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1}.$$

Таким образом, полная скорость выделения ядерной энергии равна

$$P = AQ$$

$$= (4.07448 \times 10^6 \text{ s}^{-1})(6.83606 \times 10^{-12} \text{ J})$$

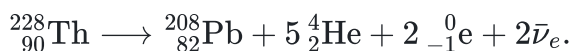
$$= \boxed{2.79 \times 10^{-5} \text{ W}}.$$

3.4

Для уменьшения массового числа с 228 до 208 требуется

$$a = \frac{228 - 208}{4} = 5$$

альфа-распадов на одну завершённую цепочку. Баланс атомных номеров также даёт два бета-минус-распада, поэтому суммарное уравнение ядерных превращений имеет вид



Каждая альфа-частица в конечном итоге превращается в один атом гелия-4, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He]. Таким образом, в каждой завершённой цепочке образуется пять атомов гелия.

Доля тория-228, распадающегося за 20.0 лет, равна

$$f = 1 - \exp(-\lambda t) = 1 - 2^{-t/t_{1/2}} = 1 - 2^{-20.0/1.91} = 0.9992955.$$

Поскольку периоды полураспада промежуточных нуклидов малы, приближённо считаем, что для каждого распавшегося атома тория-228 цепочка распадов уже завершилась. Используя $M({}^{228}\text{Th}) \approx 228 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n_{\text{He}} = 5 \left(\frac{1.00 \text{ g}}{228 \text{ g mol}^{-1}} \right) (0.9992955) = 0.0219144 \text{ mol}.$$

При указанных температуре и давлении

$$V_{\text{He}} = (0.0219144 \text{ mol})(22.4 \times 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1})$$

$$= 490.882 \text{ cm}^3$$

$$= \boxed{4.91 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

3.5

Для выделенного радионуклида активность равна $A = \lambda N$. Следовательно,

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

Подстановка даёт

$$t_{1/2} = \frac{(1.50 \times 10^{10})(\ln 2)}{3440 \text{ min}^{-1}} = 3.02244 \times 10^6 \text{ min}.$$

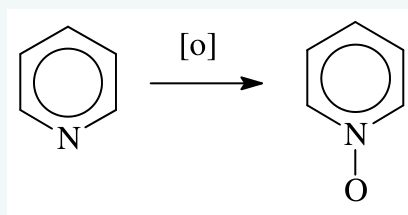
Переводя в годы, получаем

$$t_{1/2} = \frac{3.02244 \times 10^6}{60 \times 24 \times 365} \text{ years} = \boxed{5.75 \text{ years}}.$$

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

Задача 4: Комплексы железа и хрома с лигандом L

Лиганд **L** может образовывать комплексы со многими переходными металлами. **L** синтезируют нагреванием смеси бипиридина, ледяной уксусной кислоты и пероксида водорода при 70 – 80 °С в течение 3 ч. Конечный продукт **L** кристаллизуется в виде тонких игл, и его молекулярная масса равна 188. Аналогичная реакция с пиридином:



Комплексы **L** с Fe и Cr имеют формулы $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**A**) и $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**B**) соответственно. Данные их элементного анализа и физические свойства приведены в таблицах 4а и 4b. Соответствие между цветом и длиной волны приведено в таблице 4с.

Таблица 4а: Элементный анализ.

Комплекс	Элементный анализ, (масс. %)
A	Fe 5.740, C 37.030, H 3.090, Cl 10.940, N 8.640
B	Cr 8.440, C 38.930, H 2.920, Cl 17.250, N 9.080

Используйте следующие данные:

Атомный номер: Cr = 24, Fe = 26

Относительная атомная масса: H = 1, C = 12, N = 14, O = 16, Cl = 35.45, Cr = 52, Fe = 55.8

Таблица 4b: Физические свойства

Комплекс	Магнитный момент, μ В.М.	Цвет
A	6.13	Жёлтый
B	Не измерен	Пурпурный

Таблица 4с Соответствие между длиной волны и цветом.

Длина волны (нм) и цвет поглощаемого света	Дополнительный цвет
400 (фиолетовый)	Жёлто-зелёный
450 (синий)	Жёлтый
490 (сине-зелёный)	Оранжевый
500 (зелёный)	Красный
570 (жёлто-зелёный)	Фиолетовый

Длина волны (нм) и цвет поглощаемого света	Дополнительный цвет
580 (жёлтый)	Синий
600 (оранжевый)	Сине-зелёный
650 (красный)	Зелёный

4.1 Запишите молекулярную формулу **L**.

4.2 Если **L** является бидентатным хелатирующим лигандом, изобразите структуру использованного бипиридина. Также изобразите структуру **L**.

4.3 Имеет ли лиганд **L** какой-либо заряд, то есть суммарный заряд?

4.4 Изобразите структуру, образующуюся при связывании одной молекулы **L** с ионом металла (**M**).

4.5 По данным таблицы 4а определите эмпирическую формулу **A**. Каковы значения *m* и *n* в $\text{FeL}_m(\text{ClO}_4)_n \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$? Запишите полную формулу **A** в общепринятой нотации ИЮПАК. Каково соотношение катионов и анионов при растворении **A** в воде?

4.6 Какова степень окисления Fe в **A**? Сколько d-электронов имеется у иона Fe в комплексе? Запишите высокоспиновую и низкоспиновую конфигурации, возможные для этого комплекса. Какая конфигурация, высокоспиновая или низкоспиновая, реализуется в действительности? Какое доказательство лучше всего подтверждает ваш ответ?

4.7 По таблице 4с оцените λ_{max} (нм) для **A**.

4.8 Подробный анализ **B** показывает, что он содержит ион Cr^{3+} . Рассчитайте магнитный момент этого соединения с учётом только спинового вклада.

4.9 Соединение **B** является электролитом типа 1 : 1. Определите эмпирическую формулу **B** и значения *x*, *y*, *z* в $\text{CrL}_x\text{Cl}_y(\text{ClO}_4)_z \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

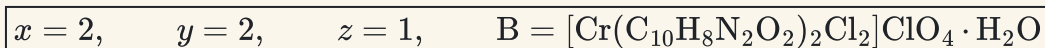
Названия и SMILES структур приведены в соответствующих пунктах решения.

- **4.1** $\text{L} = \text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$.
- **4.2** Исходное соединение — **2,2'-бипиридин**; **L** — **N,N'-диоксид 2,2'-бипиридина**.
- **4.3** **L** имеет **нулевой суммарный заряд**.
- **4.4** Оба атома кислорода N-оксидных групп координируются с одним и тем же ионом металла, образуя *O*, *O'*-хелатирующий лиганд и **семичленный хелатный цикл**.
- **4.5** Эмпирическая формула — $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{FeN}_6\text{O}_{21}$.

$$m = 3, \quad n = 3, \quad \text{A} = [\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2)_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$$

Соотношение катионов и анионов равно $1 : 3$.

- **4.6** Железо имеет степень окисления $+3$ и конфигурацию d^5 . Возможные октаэдрические конфигурации: высокоспиновая $t_{2g}^3 e_g^2$ и низкоспиновая $t_{2g}^5 e_g^0$. **A** — **высокоспиновый комплекс**, что подтверждается измеренным магнитным моментом, равным 6.13 В.М.
- **4.7** $\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}$.
- **4.8** $\mu_{\text{so}} = \sqrt{15} \mu_B = 3.87 \text{ В. М.}$.
- **4.9** Эмпирическая формула — $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cl}_3\text{CrN}_4\text{O}_9$.



Решение

В приведённых ниже координационных SMILES символы $\rightarrow$ и $\leftarrow$ обозначают донорно-акцепторные связи, направленные от донорного атома к металлу. Координационная геометрия описана отдельно.

4.1 — Молекулярная формула L

Пиридин, SMILES n1cccc1, имеет молекулярную формулу $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$. При соединении двух пиридиновых колец углерод-углеродной связью замещается по одному атому водорода в каждом кольце, что даёт формулу бипиридина $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$.

Его относительная молекулярная масса равна

$$M_r(\text{бипиридин}) = 10(12) + 8(1) + 2(14) = 156.$$

Показанная реакция превращает пиридин в **N-оксид пиридина**, SMILES [O-][n+]1cccc1. Увеличение массы для бипиридина составляет

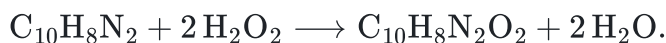
$$188 - 156 = 32 = 2(16),$$

следовательно, окисляются оба атома азота с присоединением двух атомов кислорода:



Лиганд представляет собой **N,N'-диоксид 2,2'-бипиридина**, SMILES [O-][n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-].

Суммарное уравнение окисления с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь пероксид водорода, SMILES oo, является окислителем; уксусная кислота, SMILES CC(=O)O, — реакционной средой; а вода, SMILES o, — сопутствующим продуктом.

4.2 — Структуры исходного соединения и L

Исходное соединение — **2,2'-бипиридин**, SMILES n1cccc1-c1ccccn1.

Чтобы изобразить его:

- Нарисуйте два ароматических шестичленных пиридиновых кольца.
- Присвойте атому азота в каждом кольце номер 1.
- Соедините атом углерода 2 одного кольца непосредственно с атомом углерода 2' другого.

Чтобы изобразить **L**, сохраните этот скелет и присоедините по одному атому кислорода к каждому атому азота колец, показывая каждую N-оксидную группу как $\text{N}^+ - \text{O}^-$. Его SMILES — [O-][n+]1cccc1-c1cccc[n+]1[O-].

Соединение колец в положениях 2,2' допускает вращение вокруг межкольцевой связи, позволяющее привести два донорных атома кислорода в конформацию, подходящую для связывания с одним и тем же ионом металла.

4.3 — Заряд L

Каждая N-оксидная группа содержит один атом азота с формальным положительным зарядом и один атом кислорода с формальным отрицательным зарядом. Поэтому

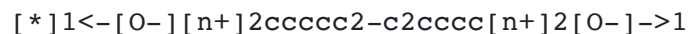
$$q(L) = 2(+1) + 2(-1) = \boxed{0}.$$

В целом лиганд электрически нейтрален.

4.4 — Координация одной молекулы L

Оба атома кислорода предоставляют неподелённые электронные пары одному и тому же иону металла. Таким образом, **L** является $\kappa^2\text{O}, \text{O}'$ -лигандом.

Обобщённый **хелатный фрагмент металл–L** имеет следующую запись SMILES с донорно-акцепторными связями:



Универсальный символ * обозначает M; в этом обобщённом фрагменте не указаны природа металла, его заряд и остальные лиганды.

При построении рисунка направьте N-оксидные группы к металлу и проведите по одной координационной связи от каждого атома кислорода к M. Обход замкнутого хелатного цикла даёт:

M → первый атом кислорода → первый атом азота → атом углерода 2 → атом углерода 2' → второй атом азота → второй атом кислорода → M.

Следовательно, **хелатный цикл содержит семь атомов**. Связи с металлом образуются через атомы кислорода.

4.5 — Состав и формула A

Возьмём образец массой 100.000 g. Количество вещества железа равно

$$n_{\text{Fe}} = \frac{5.740 \text{ g}}{55.8 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10287 \text{ mol}.$$

Каждый лиганд содержит десять атомов углерода, поэтому

$$n_L = \frac{37.030 \text{ g}}{10(12) \text{ g mol}^{-1}} = 0.30858 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$m = \frac{n_L}{n_{\text{Fe}}} = \frac{0.30858}{0.10287} \approx \boxed{3}.$$

Весь хлор в указанной формуле **A** входит в состав перхлората:

$$n = \frac{10.940/35.45}{5.740/55.8} = 3.0000 \approx \boxed{3}.$$

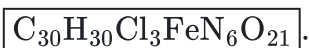
Для полноты определим массовую долю кислорода в процентах по разности:

$$w_{\text{O}} = 100 - (5.740 + 37.030 + 3.090 + 10.940 + 8.640) = 34.560\%.$$

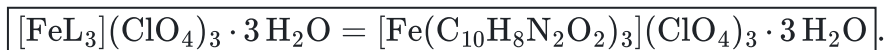
Деление количеств вещества элементов на количество вещества железа даёт:

Элемент	Атомное отношение к Fe
Fe	1.000
C	29.998
H	30.039
Cl	3.000
N	5.999
O	20.998

Таким образом, эмпирическая формула имеет вид



Три бидентатных лиганда предоставляют шесть донорных атомов кислорода, образуя комплексный катион с приблизительно октаэдрической геометрией. Полная координационная формула имеет вид



Название соединения — **тригидрат перхлората трис(N,N'-диоксид 2,2'-бипиридин)железа(III)**, его SMILES:

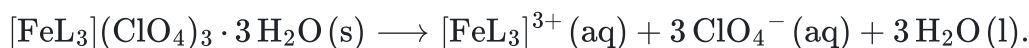
[Fe+3]123(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>1(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>2<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>3.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O.O.O

Катион трис(L)железа(III) является первым связным компонентом:

[Fe+3]123(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>1(<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>2<-[O-][n+]4ccccc4-c4cccc[n+]4[O-]>3

Противоион — **перхлорат**, ClO_4^- , SMILES [O-]Cl(=O)(=O)=O.

Растворение описывается уравнением



Следовательно,

$$\boxed{\text{катион} : \text{анион} = 1 : 3}.$$

4.6 — Степень окисления железа, электронная конфигурация и спин

Три перхлорат-иона имеют суммарный заряд —3. Поскольку каждый лиганд **L** нейтрален, железо должно иметь степень окисления

$$\boxed{+3}.$$

Металл представляет собой **железо(III)**, Fe^{3+} , SMILES [Fe+3]. Число его *d*-электронов равно

$$26 - 3 - 18 = 5,$$

то есть это ион с конфигурацией d^5 .

Для комплекса с приблизительно октаэдрической геометрией возможны следующие варианты:

Состояние	Конфигурация	Заполнение t_{2g}	Заполнение e_g	Неспаренные электроны
Высокоспиновое	$t_{2g}^3 e_g^2$	$(\uparrow)(\uparrow)(\uparrow)$	$(\uparrow)(\uparrow)$	5
Низкоспиновое	$t_{2g}^5 e_g^0$	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	$()()$	1

При u неспаренных электронах магнитный момент с учётом только спинового вклада равен

$$\mu_{so} = \sqrt{u(u+2)} \mu_B.$$

Следовательно,

$$\mu_{HS} = \sqrt{5(7)} \mu_B = 5.92 \text{ В. М.},$$

тогда как

$$\mu_{LS} = \sqrt{1(3)} \mu_B = 1.73 \text{ В. М.}.$$

Измеренный момент, 6.13 В. М., близок к значению, предсказанному для пяти неспаренных электронов. Поэтому

А содержит высокоспиновое железо(III), $t_{2g}^3 e_g^2$.

Измеренный магнитный момент служит наилучшим подтверждением.

4.7 — Максимум поглощения А

Наблюдаемый цвет — жёлтый. Согласно таблице 4с, жёлтый является дополнительным цветом к поглощаемому синему свету с длиной волны 450 nm. Следовательно,

$$\lambda_{\max} \approx 450 \text{ nm}.$$

Это оценка, полученная из приведённой таблицы цветов.

4.8 — Магнитный момент В с учётом только спинового вклада

Хром(III), Cr^{3+} , SMILES [Cr+3], имеет

$$24 - 3 - 18 = 3$$

d -электрона.

В октаэдрическом поле его конфигурация — $t_{2g}^3 e_g^0$, причём на каждой t_{2g} -орбитали находится по одному электрону. Таким образом, имеются три неспаренных электрона:

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} \mu_B = \sqrt{15} \mu_B = \boxed{3.87 \text{ В. М.}}.$$

4.9 — Состав и формула В

Снова используя образец массой 100.000 g, получаем

$$n_{\text{Cr}} = \frac{8.440}{52} = 0.16231 \text{ mol}.$$

Соотношение лиганда и хрома по данным анализа на углерод равно

$$x = \frac{38.930/(10 \times 12)}{8.440/52} = 1.9988 \approx \boxed{2}.$$

Общее число атомов хлора на один атом хрома равно

$$y + z = \frac{17.250/35.45}{8.440/52} = 2.9980 \approx 3.$$

Массовая доля кислорода в процентах, определённая по разности, равна

$$w_O = 100 - (8.440 + 38.930 + 2.920 + 17.250 + 9.080) = 23.380\%.$$

Полный набор атомных отношений:

Элемент	Атомное отношение к Cr
Cr	1.000
C	19.988
H	17.991
Cl	2.998
N	3.996
O	9.003

Таким образом,

$$\boxed{\text{эмпирическая формула } B = C_{20}H_{18}Cl_3CrN_4O_9}.$$

Два лиганда вносят четыре атома кислорода, а вода — один. Оставшиеся четыре атома кислорода принадлежат одному перхлорат-иону:

$$4 + 1 + 4z = 9 \implies \boxed{z = 1}.$$

Поскольку $y + z = 3$,

$$\boxed{y = 2}.$$

Это согласуется с данными о типе электролита. Два нейтральных лиганда и два координированных **хлорид-иона**, SMILES [Cl-], образуют комплексный катион с зарядом

$$+3 + 2(0) + 2(-1) = +1.$$

Один перхлоратный противоион при этом даёт электролит типа 1 : 1:

$$\boxed{B = [CrL_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O = [Cr(C_{10}H_8N_2O_2)_2Cl_2]ClO_4 \cdot H_2O}.$$

Соединение представляет собой **моногидрат перхлората бис(N,N'-диоксид 2,2'-бипиридин)дихлоридохрома(III)**, его SMILES:

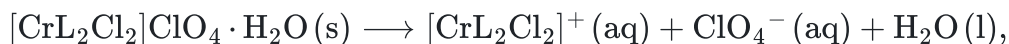
[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3cccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3cccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2.[O-]Cl(=O)(=O)=O.O

Его **катион бис(L)дихлоридохрома(III)** имеет SMILES:

[Cr+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[O-][n+]3cccc3-c3cccc[n+]3[O-]->1)<-[O-][n+]3cccc3-c3cccc[n+]3[O-]->2

Четыре донорных атома кислорода и два донорных атома хлора обеспечивают приблизительно октаэдрическую координацию. Приведённые сведения не позволяют выбрать между цис- и транс-расположением хлоридо-лигандов.

Уравнение растворения имеет вид



что подтверждает соотношение катионов и анионов 1 : 1.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Гликозид **A** из семян растений семейства *Rosaceae*

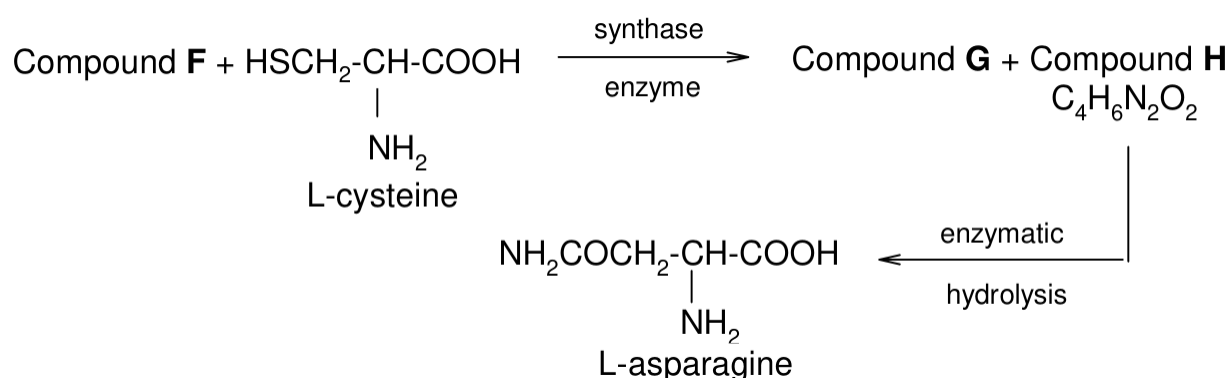
Гликозид **A** ($\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{NO}_{11}$), содержащийся в семенах растений семейства *Rosaceae*, даёт отрицательную пробу с растворами Бенедикта или Фелинга. При ферментативном гидролизе **A** образуются (-) **B**, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, и **C**, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, а при полном кислотном гидролизе органическими продуктами являются (+) **D**, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, и (-) **E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

C содержит β -гликозидную связь и даёт положительную пробу с раствором Бенедикта или Фелинга. Метилирование **C** с помощью $\text{MeI}/\text{Ag}_2\text{O}$ даёт $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{11}$, при кислотном гидролизе которого образуются 2,3,4-три-О-метил-D-глюкопираноза и 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-глюкопираноза.

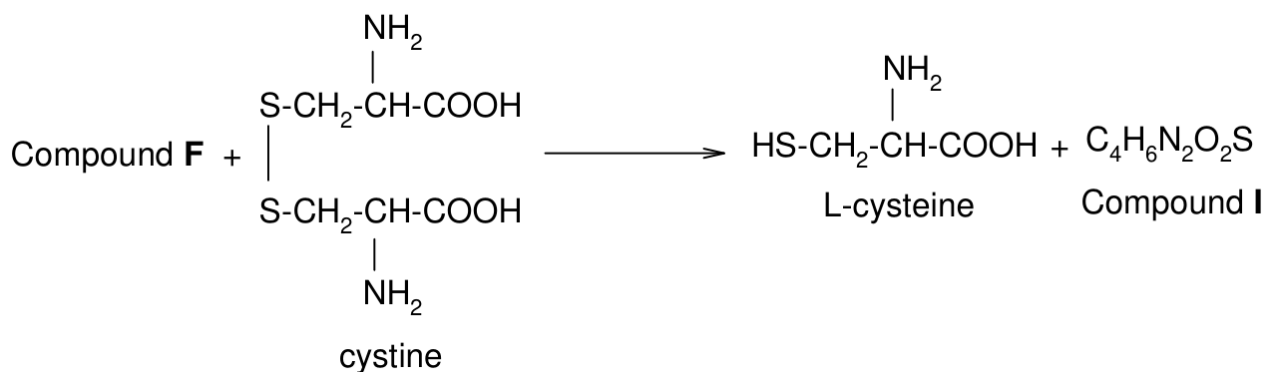
($\pm$)**B** можно получить из бензальдегида действием NaHSO_3 с последующей обработкой NaCN . Кислотный гидролиз ($\pm$)**B** даёт ($\pm$)**E**, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$.

5.1 Напишите структуры **A – D** с указанием соответствующей стереохимии в проекции Хеуорса, за исключением **B**.

Установлено, что гликозид **A** токсичен; предполагается, что это обусловлено чрезвычайно токсичным соединением **F**, высвобождающимся в условиях гидролиза. Обезвреживание соединения **F** в растении может сопровождаться следующими реакциями (стереохимия не показана).



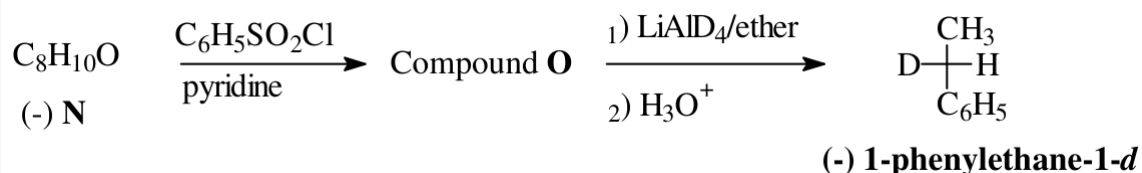
Предполагается, что небольшое количество соединения **F** в организме человека обезвреживается при непосредственной реакции с цистином с образованием L-цистеина и соединения **I**, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$, которое выводится с мочой (стереохимия не показана).



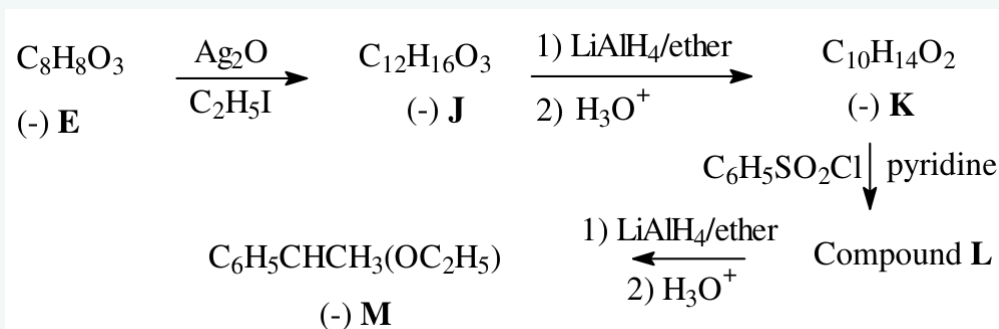
В ИК-спектре соединения **I** отсутствует поглощение в области $2150\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$, но наблюдаются полосы при 1640 cm^{-1} и полосы карбоксильной группы.

5.2 Напишите молекулярные формулы соединений **F** и **G**, структурные формулы соединений **H** и **I** и укажите стереохимию **H**. (Таблица 5.1 может быть полезна для установления структуры.)

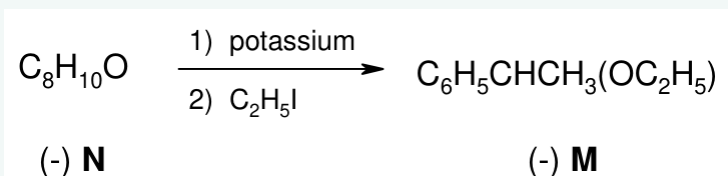
(-)-1-Фенилэтан-1-*d*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHDCH}_3$, можно получить в оптически активной форме, причём величина его оптического вращения относительно велика: $[\alpha]_D$ равна -0.6 .



Абсолютная конфигурация (-)-1-фенилэтана-1-*d* связана с конфигурацией (-) **E** следующими реакциями.



Соединение (-) **M** также можно получить из соединения **N** следующим образом.



5.3 Определите абсолютную конфигурацию (-) **E**, а также структуру и конфигурацию каждого промежуточного соединения (**J** – **O**) в этой последовательности, правильно указав *R*, *S*-обозначения, как предусмотрено в листе ответов.

5.4 Выберите механизм превращения соединения **O** в 1-фенилэтан-1-*d*.

Таблица 5.1 Характеристическое инфракрасное поглощение

Валентное колебание	Область (cm ⁻¹)	Валентное колебание	Область (cm ⁻¹)
C—H (алкан)	2850-2960	O—H (спирт без водородных связей)	3400-3600
C—H (алкен)	3020-3100	O—H (спирт с водородными связями)	3300-3500
C=C	1650-1670	O—H (кислота)	2500-3100
C—H (алкин)	3300	C—O	1030-1150
C≡C	2100-2260	NH, NH ₂	3310-3550
C—H (ароматические соединения)	3030	C—N	1030, 1230
C=C (ароматические соединения)	1500-1600	C=N	1600-1700
C—H (альдегид)	2700-2775, 2820-2900	C≡N	2210-2260
C=O	1670-1780		

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** **A** традиционно идентифицируют как **амигдалин**, β-D-гентиобиозид (*R*)-манделонитрила. **B** — (*R*)-манделонитрил. **C** — **гентиобиоза**, β-D-глюкопиранозил-(1 → 6)-D-глюкопираноза. **D** — **D-глюкоза**.
- **5.2:** **F** — циановодород, HCN; **G** — сероводород, H₂S. **H** — β-циано-L-аланин, конфигурация *S*. **I** — **2-амино-4,5-дигидро-1,3-тиазол-4-карбоновая кислота** или, что эквивалентно, её 2-иминотиазолидиновый таутомер.
- **5.3:** Конфигурации: $E : R, J : R, K : R, L : R, M : S, N : S, O : S$. Их структуры приведены ниже.
- **5.4:** **Замещение дейтеридом по механизму S_N2** с обращением конфигурации бензильного атома углерода даёт (*R*)-1-фенилэтан-1-*d*.

Следующие записи SMILES задают структуры. Для восстанавливающих сахаров **C** и **D** показан β-аномер восстанавливающего конца; их свободные аномерные центры способны к мутаротации.

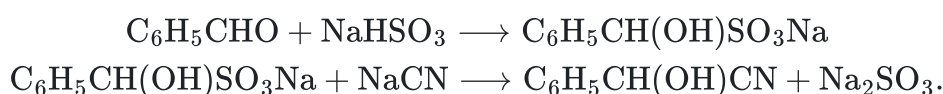
Соединение	Название и стереохимическая запись SMILES
A	Амигдалин, β-D-гентиобиозид (<i>R</i>)-манделонитрила: <chem>N#C[C@H](O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O)c1ccccc1</chem>
B	(<i>R</i>)-Манделонитрил: <chem>N#C[C@H](O)c1ccccc1</chem>

Соединение	Название и стереохимическая запись SMILES
C	Гентиобиоза: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO[C@@H]2O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]2O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
D	D-Глюкоза, показана β-D-глюкопираноза: <chem>O[C@@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O</chem>
E	(<i>R</i>)-Миндальная кислота: <chem>O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1</chem>
F	Циановодород: <chem>C#N</chem>
G	Сероводород: <chem>S</chem>
H	β-Циано-L-аланин, (<i>S</i>)-2-амино-3-цианопропановая кислота: <chem>N[C@@H](C#N)C(=O)O</chem>
I	(4 <i>R</i>)-2-Амино-4,5-дигидро-1,3-тиазол-4-карбоновая кислота: <chem>NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O</chem>
J	Этиловый эфир (<i>R</i>)-2-этокси-2-фенилуксусной кислоты: <chem>CCOC(=O)[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
K	(<i>R</i>)-2-Этокси-2-фенилэтан-1-ол: <chem>OC[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
L	(<i>R</i>)-2-Этокси-2-фенилэтилбензолсульфонат: <chem>CCO[C@@H](COS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
M	(<i>S</i>)-1-Этокси-1-фенилэтан: <chem>C[C@H](OCC)c1ccccc1</chem>
N	(<i>S</i>)-1-Фенилэтанол: <chem>C[C@H](O)c1ccccc1</chem>
O	(<i>S</i>)-1-Фенилэтилбензолсульфонат: <chem>C[C@H](OS(=O)(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Изотопно-меченый продукт	(<i>R</i>)-1-Фенилэтан-1- <i>d</i> : <chem>[2H][C@H](C)c1ccccc1</chem>

Решение

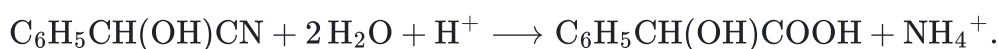
5.1 — Идентификация агликона и сахаров

Бензальдегид, O=Cc1ccccc1, образует бисульфитное соединение, которое превращается в его циангидрин:



Здесь участвуют гидрогенсульфит натрия [Na+].[O-]S(=O)O, цианид натрия [Na+].[C-]#N, гидрокси(фенил)метансульфонат натрия [Na+].[O-]S(=O)(=O)C(O)c1ccccc1 и сульфит натрия [Na+].[Na+].[O-]S(=O)[O-].

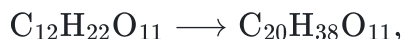
Атака с любой из двух сторон исходно плоской карбонильной группы даёт рацемический манделонитрил, N#CC(O)c1ccccc1. Следовательно, **B** — манделонитрил. Гидролиз его нитрильной группы даёт миндальную кислоту:



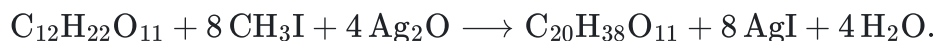
При этом рацемический **B** превращается в рацемическую миндальную кислоту, O=C(O)C(O)c1ccccc1. Абсолютная конфигурация **B** и **E**, полученных из природного вещества, устанавливается в **5.3**.

Оба продукта метилирования с последующим гидролизом являются производными D-глюкопиранозы. Следовательно, **С** содержит два остатка D-глюкозы, а **Д** — D-глюкоза.

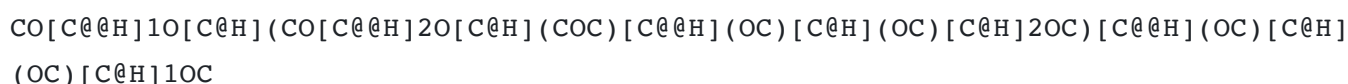
При метилировании каждая свободная гидроксильная группа превращается в метильный эфир. Изменение формулы



соответствует восьми замещениям OH на OCH_3 , каждое из которых добавляет CH_2 . Уравнение метилирования с расставленными коэффициентами:



Метилированный продукт, **окта-О-метилгентиобиоза**, представленный с концевым β -метилгликозидным фрагментом:



Кислотный гидролиз даёт:

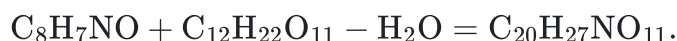
- **2,3,4-Три-О-метил-D-глюкопиранозу**, показан β -аномер: $\text{O}[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}.$
- **2,3,4,6-Тетра-О-метил-D-глюкопиранозу**, показан β -аномер: $\text{O}[\text{C}@\text{H}]1\text{O}[\text{C}@\text{H}](\text{CO})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}](\text{OC})[\text{C}@\text{H}]1\text{OC}.$

В первом продукте отсутствует метилирование в положении 6, поскольку этот атом кислорода первоначально участвовал в связи между остатками сахаров. Второй остаток глюкозы имел свободные гидроксильные группы в положениях 2, 3, 4 и 6. Следовательно, связь имеет тип $1 \rightarrow 6$; указанная в условии β -конфигурация позволяет идентифицировать **С** как **гентиобиозу**.

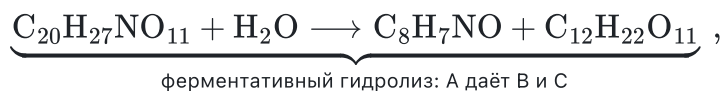
При гидролизе также удаляется метильная группа, введённая по первоначально свободной аномерной гидроксильной группе, с выделением метанола:



Восстанавливающие свойства **С** показывают, что один аномерный центр остаётся полуацетальным. В **А** этот центр превращён в ацетальный за счёт присоединения к атому кислорода гидроксильной группы манделонитрила. Поэтому **А** не обладает восстанавливающими свойствами. Его формула согласуется с конденсацией **В** и **С**:



Уравнения гидролиза с расставленными коэффициентами имеют вид:



а с учётом гидролиза нитрильной группы —



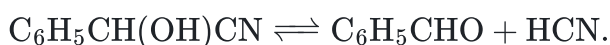
Описание проекций Хеуорса. Изобразите каждое глюкопиранозное кольцо так, чтобы атом кислорода кольца находился справа сверху, а $\text{C}1$ — справа. В каждом остатке D-глюкозы гидроксиметильный заместитель при $\text{C}5$ направлен **вверх**, а заместители при $\text{C}2$, $\text{C}3$ и $\text{C}4$ —

соответственно **вниз, вверх и вниз**.

- В **C** связь C1–O невосстанавливающего остатка глюкозы направлена **вверх** и соединяет его с O6 восстанавливающего остатка глюкозы. Связь C1–ОН восстанавливающего остатка глюкозы может быть направлена вниз, α , или вверх, β .
- В общепринятой структуре **A** связь C1–O восстанавливающего остатка также направлена **вверх**, и этот атом кислорода соединён с атомом углерода (*R*)-манделонитрила.
- В **D** связь C1–ОН может быть направлена вниз или вверх. Альтернативная форма, α -D-глюкопираноза: $O[C@H]1O[C@H](CO)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O$.
- Для **B** используйте проекцию Фишера с CN сверху, фенолом внизу, H слева и OH справа. Это конфигурация *R*.

5.2 — Токсичное соединение и продукты его обезвреживания

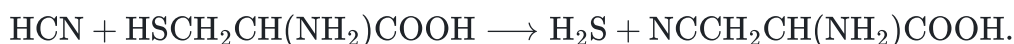
Манделонитрил может распадаться на бензальдегид и циановодород:



Следовательно, $\boxed{F = HCN}$. Суммирование гидролиза гликозида с этим распадом даёт



В реакции, протекающей в растении, сульфгидрильная группа L-цистеина замещается цианогруппой:



Здесь $NCCH_2$ обозначает $N\equiv C-CH_2$. Таким образом, $\boxed{G = H_2S}$, а **H** — β -циано-L-аланин.

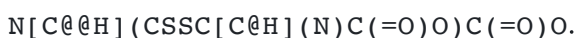
L-Цистеин имеет структуру $N[C@@H](CS)C(=O)O$. Пространственное расположение заместителей при его α -атоме углерода сохраняется при замещении в боковой цепи.

Следовательно, **H** — аминокислота **L**-ряда, или *S*-конфигурации. В её проекции Фишера $COOH$ находится сверху, CH_2CN — внизу, NH_2 — слева, а H — справа.

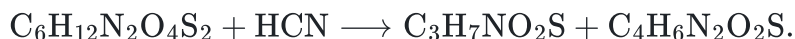
Гидратация нитрильной группы даёт L-аспарагин, $N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)O$:



В реакции обезвреживания в организме человека L-цистин имеет структуру



Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами:



Цианид атакует атом серы дисульфидной связи с образованием цистеина и **S-циано-L-цистеина**, $N[C@@H](CSC\#N)C(=O)O$. Затем аминогруппа может внутримолекулярно атаковать атом углерода цианогруппы с образованием пятичленного кольца.

Для **I**

$$DBE = \frac{2(4) + 2 + 2 - 6}{2} = 3.$$

Эти три степени ненасыщенности приходятся на одну карбонильную группу карбоксила, одно кольцо и одну связь $C=N$. Отсутствие поглощения нитрильной группы и наличие полосы при 1640 cm^{-1} , попадающей в указанный диапазон $1600\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ для иминов, подтверждают эту

структуру циклического амидина.

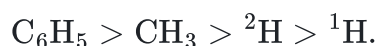
Последовательность атомов в кольце: сера–амидиновый углерод–азот–углерод, несущий карбоксильную группу–метилен. I можно представить в любой из двух форм:

- **2-Амино-4,5-дигидро-1,3-тиазол-4-карбоновая кислота:** $\text{NC1=N[C@@H](CS1)C(=O)O}$.
- Её таутомер, **2-иминотиазолидин-4-карбоновая кислота:** $\text{N=C1N[C@@H](CS1)C(=O)O}$.

Сохранившийся стереоцентр цистеина имеет конфигурацию *R*, хотя в вопросе явно требуется указать стереохимию только для **H**.

5.3 — Абсолютные конфигурации и промежуточные соединения

Сначала определим конфигурацию изображённого дейтерированного продукта. Его приоритеты по правилам CIP:

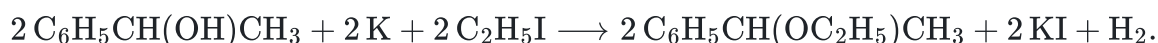


Фенил имеет более высокий приоритет, чем метил, поскольку при сравнении соседей присоединённого атома углерода для фенила учитываются атомы углерода, а для метила — атомы водорода. Дейтерий имеет более высокий приоритет, чем протий, по массе изотопа.

В приведённой проекции Фишера метил находится вверху, фенил — внизу, D — слева, а H — справа. Поскольку H с наименьшим приоритетом направлен к наблюдателю, обращение видимого направления обхода даёт *R*.

Дейтерид замещает сульфонатную группу **O** с обращением конфигурации. Следовательно, **O** имеет конфигурацию *S*. При сульфонировании **N** изменяется заместитель при кислороде без разрыва связи между стереогенным атомом углерода и кислородом, поэтому **N** также имеет конфигурацию *S*.

Превращение **N** в **M** представляет собой алкилирование по кислороду. При этом стереоцентр также сохраняется:

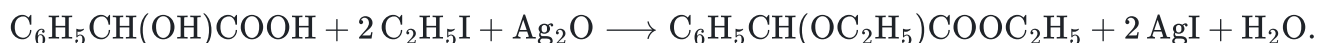


Таким образом, **M** имеет конфигурацию *S*.

Теперь рассмотрим другой путь.

1. E → J: этилирование обеих кислотных групп O–H

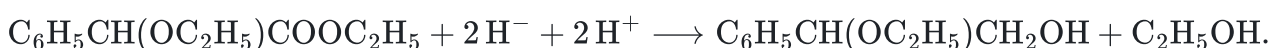
Спиртовая группа превращается в простой этиловый эфир, а карбоксильная — в сложный этиловый эфир:



Ни одна связь при стереогенном атоме углерода не подвергается замещению.

2. J → K: восстановление сложного эфира

Сложноэфирная группа превращается в CH_2OH , тогда как простой этиловый эфир остаётся неизменным. Суммарное уравнение восстановления и последующей обработки с расставленными коэффициентами:

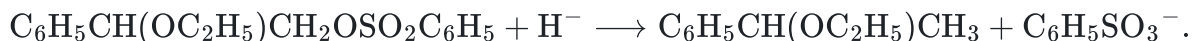


Гидрид и кислоту вводят на отдельных стадиях.

3. К → L: сульфонирование первичной спиртовой группы



4. L → M: замещение сульфонатной группы при первичном атоме углерода водородом



Замещение происходит при соседнем первичном атоме углерода, поэтому пространственное расположение заместителей при исходном стереоцентре остаётся неизменным.

Тем не менее при переходе от **L** к **M** обозначение конфигурации меняется, поскольку изменяются приоритеты:

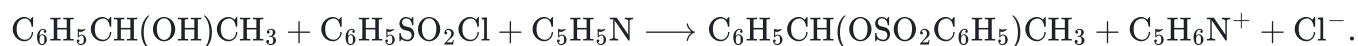
Соединения	Порядок приоритетов CIP при стереогенном атоме углерода
E	OH > COOH > C ₆ H ₅ > H
J	OC ₂ H ₅ > COOC ₂ H ₅ > C ₆ H ₅ > H
K	OC ₂ H ₅ > CH ₂ OH > C ₆ H ₅ > H
L	OC ₂ H ₅ > CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅ > C ₆ H ₅ > H
M	OC ₂ H ₅ > C ₆ H ₅ > CH ₃ > H

Второй и третий приоритеты меняются местами, когда замещённая гидроксиметильная группа превращается в метильную. Следовательно, **E**, **J**, **K** и **L** имеют конфигурацию *R*, хотя **M** имеет конфигурацию *S*. Это изменение обозначения **не** означает обращения конфигурации стереоцентра.

Для точного построения проекций Фишера во всех приведённых ниже структурах расположите **фенил внизу, а Н слева**. Указанные группы поместите сверху и справа; горизонтальные связи направлены к наблюдателю.

Соединение	Группа сверху	Группа справа	Конфигурация
E	COOH	OH	<i>R</i>
J	COOC ₂ H ₅	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
K	CH ₂ OH	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
L	CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅	OC ₂ H ₅	<i>R</i>
M	CH ₃	OC ₂ H ₅	<i>S</i>
N	CH ₃	OH	<i>S</i>
O	CH ₃	OSO ₂ C ₆ H ₅	<i>S</i>

Уравнение образования **O** с расставленными коэффициентами:



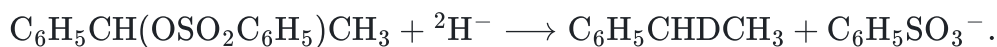
Наконец, гидролиз нитрильной группы **B** не изменяет его стереогенный атом углерода.

Последовательность приоритетов в нём — OH > CN > C₆H₅ > H, что соответствует тому же порядку, что и в **E**. Следовательно, **B**, а также манделонитрильный центр **A** тоже имеют конфигурацию *R*.

Сами по себе знаки оптического вращения не определяют ни одно из этих отнесений к *R/S*-конфигурации.

5.4 — Механизм превращения **O** → **1-фенилэтан-1-d**

Реакция протекает по согласованному механизму **замещения** S_N2 :



Дейтерид атакует бензильный атом углерода со стороны, противоположной связи углерод–кислород. Одновременно электронная пара этой связи переходит к кислороду, и отщепляется бензолсульфонат. Тетраэдрический центр претерпевает **вальденовское обращение**, в результате чего из *S*-**O** образуется изображённый продукт конфигурации *R*.

При замещении порядок приоритетов меняется с кислород–фенил–метил на фенил–метил–дейтерий. Это чётная циклическая перестановка, поэтому пространственное обращение также меняет дескриптор с *S* на *R*.

Для полноты ниже приведены остальные реагенты и низкомолекулярные продукты, встречающиеся в уравнениях:

Частица или вещество	SMILES
Вода; метанол; этанол	O; CO; CCO
Протон; ион аммония; водород	[H+]; [NH4+]; [H][H]
Гидрид; дейтерид	[H-]; [2H-]
Иодметан; иодэтан	CI; CCI
Оксид серебра(I); иодид серебра	[Ag+] . [Ag+] . [O-2]; [Ag+] . [I-]
Калий; иодид калия	[K]; [K+] . [I-]
Пиридин; ион пиридиния; хлорид	n1cccc1; [nH+]1cccc1; [Cl-]
Бензолсульфонилхлорид; бензолсульфонат	O=S(=O)(Cl)c1cccc1; O=S(=O)([O-])c1cccc1
Алюмогидрид лития	[Li+] . [AlH4-]
Алюмодейтерид лития	[Li+] . [2H][Al-]([2H])([2H])[2H]
Диэтиловый эфир; ион гидроксония	CCOCC; [OH3+]

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Последовательность пептида **A**

Пептид **A** имеет молекулярную массу 1007. При полном кислотном гидролизе образуются следующие аминокислоты в эквимольных количествах: Asp, цистин, Glu, Gly, Ile, Leu, Pro и Tyr (см. таблицу 1). При окислении **A** с помощью HCO_2OH образуется только **B**, содержащий два остатка цистеиновой кислоты (**Суа**, производное цистеина, в котором тиольная группа окислена до сульфогруппы).

6.1 Сколько сульфогрупп образуется при окислении одной дисульфидной связи?

При частичном гидролизе **B** образуется ряд ди- и трипептидов (B1-B6). Последовательность каждого продукта гидролиза определяют следующими способами.

N-концевую аминокислоту идентифицируют, обрабатывая пептид 2,4-динитрофторбензолом (DNFB) с образованием DNP-пептида. После полного кислотного гидролиза DNP-пептида получают DNP-аминокислоту, которую можно легко идентифицировать сравнением со стандартными DNP-аминокислотами.

6.2 При обработке B1 реагентом DNFB с последующим кислотным гидролизом образуется продукт DNP-Asp. Это указывает на то, что на N-конце B1 находится аспарагиновая кислота. Напишите полную структурную формулу DNP-Asp в изоэлектрической точке (указывать стереохимию не требуется).

Затем C-концевую аминокислоту идентифицируют, нагревая пептид при 100 °C с гидразином, который расщепляет все пептидные связи и превращает все аминокислоты, кроме C-концевой, в гидразиды аминокислот, оставляя C-концевую карбоксильную группу неизменной.

Таким образом идентифицируют N- и C-концевые аминокислоты; полные последовательности B1-B6 приведены ниже:

B1	Asp-Cya	B4	Ile-Glu
B2	Cya-Tyr	B5	Cya-Pro-Leu
B3	Leu-Gly	B6	Tyr-Ile-Glu

При гидролизе **B** ферментом из *Bacillus subtilis* образуются B7-B9 следующего состава:

B7	Gly-NH ₂ (глицинамид)
B8	Cya, Glu, Ile, Tyr
B9	Asp, Cya, Leu, Pro

6.3 Напишите последовательность B8, если при обработке B8 реагентом DNFB с последующим полным кислотным гидролизом образуется DNP-Cya.

6.4 Если N- и C-концевые аминокислоты B9 идентифицированы как Asp и Leu соответственно, напишите последовательность B9.

6.5 Напишите полную структурную формулу **A**, используя сокращения из таблицы 1 и указав положение дисульфидной связи.

Однако молекулярная масса **A**, рассчитанная на основании приведённой выше последовательности, на 2 единицы массы превышает экспериментальное значение. При тщательном исследовании смеси, полученной при полном кислотном гидролизе **A**, установлено, что помимо первоначально обнаруженных аминокислот образуются также 3 молярных эквивалента аммиака.

6.6 Предложите уточнённую структуру **A** и обведите на ней кружками все участки, которые могут служить источниками аммиака.

6.7 Используя данные таблицы 2, рассчитайте изоэлектрическую точку **A**.

Таблица 1: Формулы и обозначения распространённых аминокислот в изоэлектрической точке

Название	Формула	Трёхбуквенное обозначение
Аланин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ala
Аргинин	$\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Arg
Аспарагин	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asn
Аспарагиновая кислота	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Asp
Цистеин	$\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Cys
Цистин	$[\text{SCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-]_2$	–
Глутаминовая кислота	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Glu
Глутамин	$\text{H}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Gln
Глицин	$^+\text{H}_3\text{NCH}_2\text{CO}_2^-$	Gly
Гистидин	(рисунок ниже)	His
Изолейцин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ile
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Leu
Лизин	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Lys

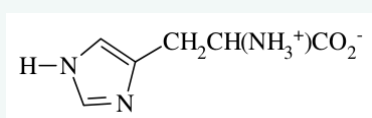
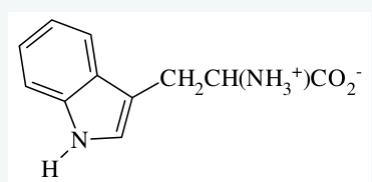
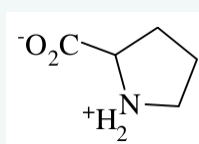


Таблица 1 (продолжение)

Название	Формула	Трёхбуквенное обозначение
Метионин	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Met
Фенилаланин	$\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Phe
Пролин	(первый рисунок ниже)	Pro
Серин	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Ser
Треонин	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Thr
Триптофан	(второй рисунок ниже)	Trp
Тирозин	(третий рисунок ниже)	Tyr
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_3^+)\text{CO}_2^-$	Val



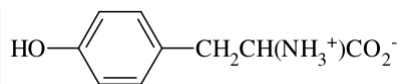


Таблица 2: pK_a некоторых важных групп в аминокислотах

Группы	Равновесие	pK_a
Концевая карбоксильная группа	(первый рисунок ниже)	3.1
Карбоксильная группа боковой цепи Asp или Glu	(второй рисунок ниже)	4.4
Боковая цепь His	(третий рисунок ниже)	6.5
Концевая аминогруппа	(четвёртый рисунок ниже)	8.0
Боковая цепь Cys	(пятый рисунок ниже)	8.5

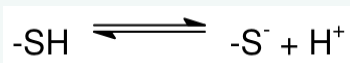
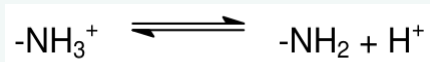
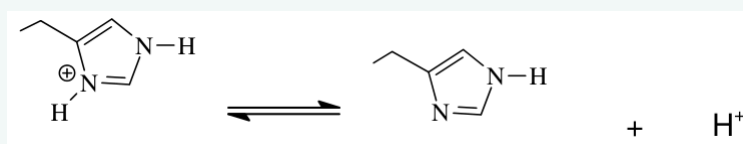
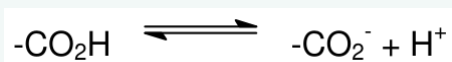
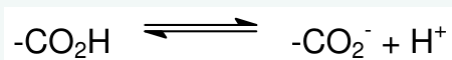
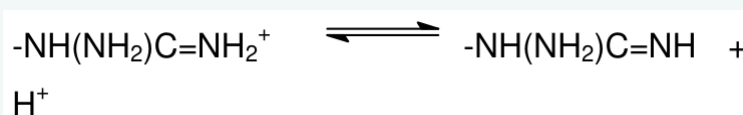
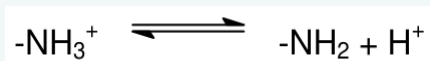
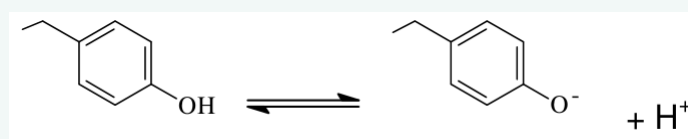


Таблица 2 (продолжение)

Группы	Равновесие	pK_a
Боковая цепь Tyr	(первый рисунок ниже)	10.0
Аминогруппа боковой цепи Lys	(второй рисунок ниже)	10.0
Боковая цепь Arg	(третий рисунок ниже)	12.0



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже SMILES пептидов использована обычная стереохимия природных L-аминокислотных остатков, а функциональные группы представлены в нейтральной форме.

- **6.1:** Две сульфогруппы, $-\text{SO}_3\text{H}$, на одну дисульфидную связь.
- **6.2:** **N-(2,4-динитрофенил)аспарагиновая кислота**, представленная в нейтральной, нецвиттер-ионной форме:



с нитрогруппами в положениях 2 и 4 относительно места присоединения атома азота.

SMILES: O=C(O)CC(Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-])C(=O)O

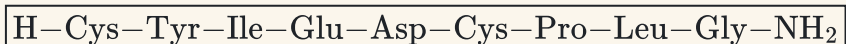
- **6.3:** Пептид В8: Cya-Tyr-Ile-Glu, записанный от N-конца к C-концу.

SMILES: N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N[C@@H](Cc1ccc(O)cc1)C(=O)N[C@@H](C[C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)O

- **6.4:** Пептид В9: Asp-Cya-Pro-Leu.

SMILES: N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)N1CCC[C@H]1C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)O

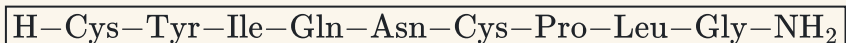
- **6.5:** Предварительная структура пептида А:



с дисульфидной связью между **Cys¹** и **Cys⁶**, свободной N-концевой аминогруппой и C-концевой карбоксамидной группой.

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H](C[C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

- **6.6:** Уточнённая структура пептида А:



с сохранением **дисульфидной связи Cys¹-Cys⁶**. Обведите кружками три группы $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$: **амидную группу боковой цепи Gln⁴**, **амидную группу боковой цепи Asn⁵** и **концевую амидную группу Gly⁹**.

SMILES: N[C@@H](CS1)C(=O)N[C@@H](Cc2ccc(O)cc2)C(=O)N[C@@H](C[C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H](CCC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CC(N)=O)C(=O)N[C@@H](CS1)C(=O)N2CCC[C@H]2C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)NCC(N)=O

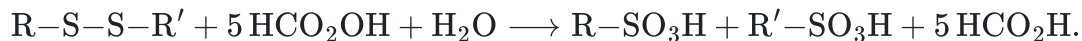
- **6.7:** $\text{pI} = 9.0$.

Решение

6.1

При окислении каждый атом серы дисульфидной связи превращается в сульфогруппу. Следовательно, одна дисульфидная связь даёт **две** такие группы.

Уравнение реакции с указанным окислителем с расставленными коэффициентами имеет вид



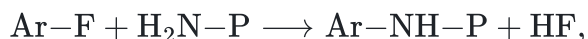
Здесь надмуравьиная кислота имеет SMILES O=C(=O)O, муравьиная кислота — O=C(=O)O, а вода — O.

Таким образом, каждый остаток цистеина в пептиде вследствие окисления его атома серы превращается в остаток цистеиновой кислоты. Свободная L-цистеиновая кислота, **Суа**, имеет SMILES N[C@@H](CS(=O)(=O)O)C(=O)O.

Одна молекула цистина содержит два аминокислотных звена. L-цистин имеет SMILES N[C@@H](CSSC[C@@H](N)C(=O)O)C(=O)O. Следовательно, указанные эквимольные продукты гидролиза соответствуют **девяти остаткам**: двум остаткам цистеина и по одному остатку каждой из остальных семи аминокислот.

6.2

DNFB метит свободную N-концевую аминогруппу посредством нуклеофильного ароматического замещения. Для N-концевой группы, обозначенной как $\text{H}_2\text{N-P}$, формальное уравнение замещения с расставленными коэффициентами имеет вид



где Ar — 2,4-динитрофенильная группа. DNFB — это **1-фтор-2,4-динитробензол**, Fc1ccc([N+](=O)[O-])cc1[N+](=O)[O-]; фтороводород имеет SMILES F. В реакционной среде при введении метки основание связывает образующуюся кислоту.

Последующий гидролиз пептидных связей не затрагивает связь арил-азот. Поэтому получение DNP-Asp позволяет идентифицировать **Asp как N-концевой остаток В1**.

Продукт представляет собой **N-(2,4-динитрофенил)аспарагиновую кислоту**, SMILES которой приведён в ответах. Чтобы изобразить её полную структуру:

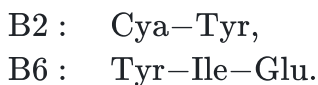
- Нарисуйте бензольное кольцо с атомом азота аминокислоты, присоединённым в положении 1.
- Присоедините по одной нитрогруппе в положениях 2 и 4.
- Соедините атом азота, несущий один атом водорода, с α -атомом углерода аспарагиновой кислоты.
- Присоедините к этому α -атому углерода —COOH, —CH₂COOH и атом водорода.

Две нитрогруппы сильно снижают основность атома азота, связанного с арильным заместителем. Поэтому изображённая форма с нулевым суммарным зарядом содержит незаряженную группу —NH— и две протонированные карбоксильные группы. В соответствии с условием стереохимия этой структуры не указана.

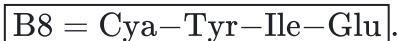
6.3

В состав B8 входят Cya, Tyr, Ile и Glu. Его DNP-производное позволяет идентифицировать **Cya как его N-концевой остаток**.

Перекрывающиеся фрагменты имеют вид



Общий остаток Tyr позволяет однозначно соединить их:



B4, Ile-Glu, независимо подтверждает последовательность двух последних остатков.

6.4

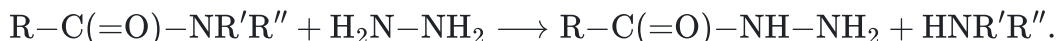
B9 содержит Asp, Cya, Pro и Leu; на его N-конце находится Asp, а на C-конце — Leu.

B1 даёт фрагмент Asp-Cya, а B5 — фрагмент Cya-Pro-Leu. Соединяя их по общему остатку Cya, получаем



Эта последовательность согласуется с результатами идентификации обеих концевых аминокислот.

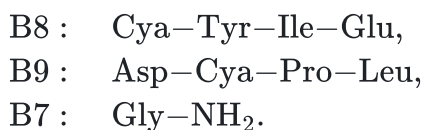
Гидразинолиз, используемый для идентификации C-концевой аминокислоты, представляет собой реакцию замещения у ацильного центра. Её общее уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Гидразин имеет SMILES NN . В условиях процедуры идентификации, описанной в условии задачи, C-концевая аминокислота сохраняет свою карбоксильную группу и отличается от гидразидов аминокислот.

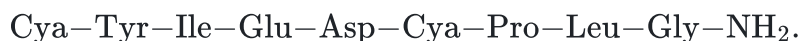
6.5

Три фрагмента ферментативного гидролиза включают все девять остатков:

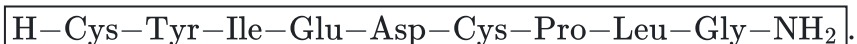


B7 — это **глицинамид**, NCC(N)=O , поэтому его наличие устанавливает, что C-конец амидирован.

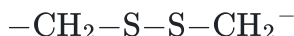
Фрагмент B3, Leu-Gly, соединяет конец B9 с B7. Следовательно, B9-B7 образует C-концевой участок из пяти остатков. B8 даёт оставшиеся четыре N-концевых остатка, что приводит к предварительной последовательности окисленного пептида



Чтобы восстановить структуру до окисления, заменим остатки Cya в положениях 1 и 6 на остатки цистеина, соединённые дисульфидной связью. Таким образом,



Чтобы точно указать дисульфидную связь, соедините атомы серы двух боковых цепей цистеина, получив мостик между боковыми цепями



остатков **1 и 6**. N-концевая аминогруппа остаётся свободной. SMILES в ответе 6.5 явно задаёт эту внутримолекулярную связь.

6.6

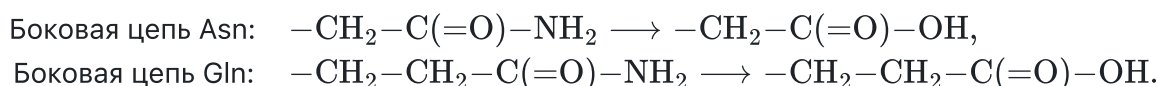
Кислотный гидролиз превращает первичный карбоксамид в карбоновую кислоту и аммиак. Формальное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Первичному амиду соответствует фрагмент $\text{*C}(\text{N})=\text{O}$, карбоновой кислоте — фрагмент $\text{*C}(=\text{O})\text{O}$, а аммиаку — N ; звёздочка обозначает остальную часть структуры. В кислом гидролизате выделившийся аммиак протонируется до **иона аммония**, $[\text{NH}_4^+]$.

Известная концевая глицинамидная группа даёт **один эквивалент** аммиака. Для образования оставшихся двух эквивалентов необходимы **две дополнительные первичные амидные группы**.

Asp и Glu в кислотном гидролизате могут образоваться при гидролизе соответствующих амидных групп боковых цепей:



Эти превращения протекают согласно приведённому выше уравнению гидролиза с расставленными коэффициентами. Следовательно, исходными остатками были **Gln⁴ и Asn⁵**.

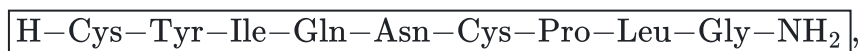
Разность масс подтверждает именно эти две замены. Замена $-\text{COOH}$ на $-\text{CONH}_2$ означает замену OH на NH_2 , при которой изменение молярной массы составляет приблизительно

$$(14 + 2) - (16 + 1) = -1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Две замены уменьшают молярную массу приблизительно на 2 g mol^{-1} , что соответствует указанной разности:

$$M_r(\text{уточнённого A}) \simeq 1009 - 2 = 1007.$$

Таким образом, уточнённая структура имеет вид



с той же дисульфидной связью $\text{Cys}^1-\text{Cys}^6$.

Кружками следует обвести три участка:

1. **Gln⁴**: группу $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ боковой цепи.
2. **Asn⁵**: группу $-\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ боковой цепи.
3. **Gly⁹**: концевую группу $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$.

Каждый из них даёт один эквивалент аммиака. Атомы азота пептидного остова при гидролизе остаются связанными с соответствующими аминокислотными продуктами.

6.7

В уточнённой структуре имеются следующие ионизируемые группы из таблицы 2:

Группа в А	pK_a	Изменение заряда при депротонировании
Свободная N-концевая аминогруппа	8.0	$+1 \rightarrow 0$
Фенольная группа Tyr	10.0	$0 \rightarrow -1$

C-конец амидирован, а боковые цепи Gln и Asn содержат амидные группы. Два атома серы цистеина образуют дисульфидную связь, поэтому свободные тиольные группы отсутствуют.

Электронеутральная форма существует между отщеплением протона N-концевой аммониевой группы и отщеплением протона фенольной группы Tyr. Следовательно,

$$pI = \frac{8.0 + 10.0}{2} = 9.0.$$

Более явно средний заряд в рамках заданной модели ионизации выражается как

$$\bar{z} = \frac{1}{1 + 10^{pH-8.0}} - \frac{1}{1 + 10^{10.0-pH}}.$$

При $pH = 9.0$ положительный и отрицательный вклады равны по модулю $1/11$, поэтому $\bar{z} = 0$.

Решение проверено по официальному решению.