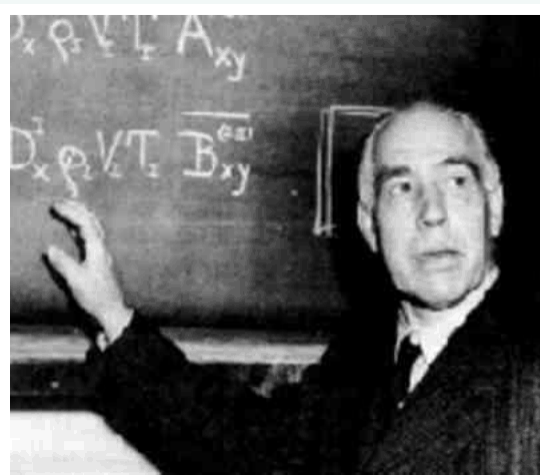


IChO 2001

Теоретические задачи и решения · Мумбаи, Индия · 7 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2001/

Задача 1: Атом водорода и молекула водорода



Нильс Бор (1885–1962)

Наблюдаемые длины волн в линейчатом спектре атома водорода впервые были описаны как серия швейцарским учителем Иоганном Якобом Бальмером. Эмпирическая формула Бальмера имеет вид

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right); \quad n = 3, 4, 5, \dots$$

Здесь

$$R_{\text{H}} = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^3 c} = 109\,678 \text{ cm}^{-1}$$

— постоянная Ридберга, а m_e — масса электрона. Нильс Бор теоретически вывел это выражение в 1913 году. Формула легко обобщается на любой одноэлектронный атом или ион.

1.1 Рассчитайте наибольшую длину волны в Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$) в «серии Бальмера» однократно ионизованного гелия (He^+). При расчёте пренебрегите движением ядра.

1.2 Формула, аналогичная формуле Бальмера, применима к серии спектральных линий, возникающих при переходах с более высоких энергетических уровней на самый низкий энергетический уровень атома водорода. Запишите эту формулу и с её помощью определите энергию основного состояния атома водорода в эВ.

«Мюонный атом водорода» подобен атому водорода, в котором электрон заменён более тяжёлой частицей — мюоном. Масса мюона примерно в 207 раз больше массы электрона, а его заряд такой же, как у электрона. Время жизни мюона очень мало, однако здесь мы пренебрегаем его нестабильностью.

1.3 Определите наименьшую энергию и радиус первой боровской орбиты мюонного атома водорода. При расчёте пренебрегите движением ядра. Радиус первой боровской орбиты атома водорода (называемый боровским радиусом, $a_0 = \frac{\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2 \pi}$) равен $0.53 \text{ \AA}$.

Классическое представление об «орбите» в теории Бора в настоящее время заменено квантово-механическим понятием «орбитали». Орбиталь $\psi_{1s}(r)$ основного состояния атома водорода задаётся выражением

$$\Psi_{1s}(r) = \frac{1}{\sqrt{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$$

где r — расстояние от электрона до ядра, а a_0 — боровский радиус.

1.4 Рассмотрите сферический слой радиусом a_0 и толщиной $0.001a_0$. Оцените вероятность обнаружения электрона в этом слое. Объём сферического слоя с внутренним радиусом r и малой толщиной Δr равен $4\pi r^2 \Delta r$.

Молекула H_2 может диссоциировать по двум различным каналам:

- (i) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H}$ (two separate hydrogen atoms)
- (ii) $\text{H}_2 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-$ (a proton and a hydride ion)

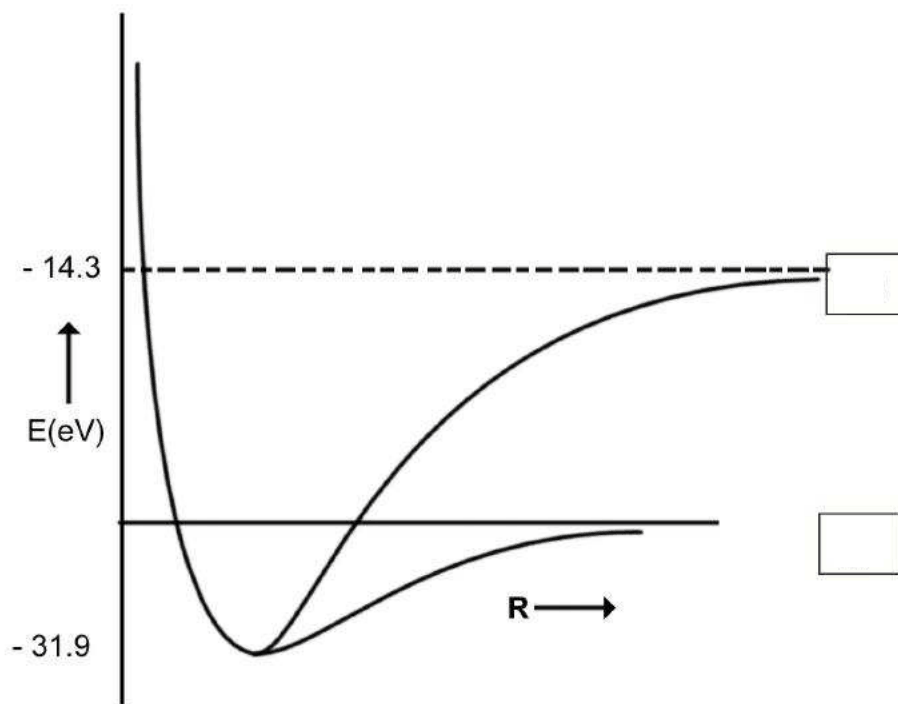
На рисунке схематически показан график зависимости энергии (E) от межъядерного расстояния (R) для H_2 . Энергии атомов и молекулы приведены в одной и той же шкале.

1.5 Впишите соответствующие обозначения каналов (i) или (ii) в поля ниже.

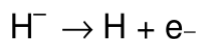
1.6 Определите значения энергий диссоциации (D_e в эВ) молекулы H_2 , соответствующие

каналу (i)

каналу (ii)



1.7 По приведённым данным рассчитайте изменение энергии для процесса



1.8 H^- — двухэлектронная атомная система. Предполагая, что формула Бора для энергии справедлива для каждого электрона при замене заряда ядра Z на Z_{eff} , рассчитайте Z_{eff} для H^- .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1 $\lambda_{\text{max}} = 1.641 \times 10^3 \text{ \AA}$, для перехода $n = 3 \rightarrow 2$.
- 1.2 $\lambda^{-1} = R_{\text{H}}(1 - n^{-2})$, $n = 2, 3, \dots$; $E_1 = -13.6 \text{ eV}$.
- 1.3 $E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}$; $r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}$.
- 1.4 $P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%$.
- 1.5 Верхнее поле: (ii). Нижнее поле: (i).
- 1.6 Канал (i): $D_e = 4.7 \text{ eV}$. Канал (ii): $D_e = 17.6 \text{ eV}$.
- 1.7 $\Delta E = +0.7 \text{ eV}$; необходимо подвести энергию.
- 1.8 $Z_{\text{eff}} = 0.725$.

Решение

Ниже используются следующие частицы: атом водорода H , [H]; молекула водорода H_2 , [H][H]; однократно ионизованный гелий He^+ , [He+]; протон H^+ , [H+]; и гидрид-ион H^- , [H-].

Обычная нотация SMILES не позволяет представить свободный электрон, замену электрона мюоном или волновую функцию орбитали.

Энергии отсчитываются относительно разделённых ядер и свободных электронов, находящихся в покое. Для численного пересчёта используется $hc = 1.23984198 \times 10^{-4} \text{ eV cm}$.

1.1 — Наибольшая длина волны в серии Бальмера иона гелия

Для одноэлектронного иона с зарядом ядра Z , если пренебречь движением ядра,

$$\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} Z^2 \left(\frac{1}{n_f^2} - \frac{1}{n_i^2} \right).$$

Для серии Бальмера $n_f = 2$. Наибольшая длина волны соответствует наименьшей энергии перехода, поэтому $n_i = 3$. Для однократно ионизованного гелия $Z = 2$:

$$\frac{1}{\lambda_{\text{max}}} = 4R_{\text{H}} \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = \frac{5}{9} R_{\text{H}}.$$

Следовательно,

$$\lambda_{\text{max}} = \frac{9}{5(109\,678)} \text{ cm} = 1.64117 \times 10^{-5} \text{ cm}.$$

Используя $1 \text{ cm} = 10^8 \text{ \AA}$, получаем

$$\boxed{\lambda_{\text{max}} \approx 1641 \text{ \AA}}.$$

1.2 — Переходы в основное состояние и его энергия

Переходы, заканчивающиеся на уровне $n_f = 1$, образуют серию Лаймана:

$$\boxed{\frac{1}{\lambda} = R_{\text{H}} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right), \quad n = 2, 3, 4, \dots}$$

На границе серии, при $n \rightarrow \infty$, исходное состояние электрона соответствует порогу ионизации с нулевой энергией. Таким образом,

$$0 - E_1 = \frac{hc}{\lambda_{\text{limit}}} = hcR_{\text{H}}.$$

Следовательно,

$$E_1 = -hcR_{\text{H}} = -(1.23984198 \times 10^{-4})(109\,678) \text{ eV} = -13.5983 \text{ eV}.$$

Отсюда

$$\boxed{E_1 \approx -13.6 \text{ eV}}.$$

Отрицательный знак указывает на то, что электрон находится в связанном состоянии.

1.3 — Мюонный водород

Для неподвижного ядра и движущейся по орбите частицы массой m и зарядом $-e$ формулы Бора дают

$$E_n = -\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2 n^2}{\pi m e^2}.$$

Таким образом, модуль энергии связи пропорционален m , а радиус обратно пропорционален m . Подставляя $m_\mu = 207m_e$, получаем

$$E_1^{(\mu)} = 207E_1^{(\text{H})} = 207(-13.5983) \text{ eV} \approx -2814.9 \text{ eV}.$$

Следовательно,

$$E_1^{(\mu)} \approx -2.81 \times 10^3 \text{ eV}.$$

Радиус первой орбиты равен

$$r_1^{(\mu)} = \frac{a_0}{207} = \frac{0.53}{207} \text{ \AA} = 2.5604 \times 10^{-3} \text{ \AA}.$$

С точностью, соответствующей приведённому значению борковского радиуса,

$$r_1^{(\mu)} \approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ \AA} = 2.6 \times 10^{-13} \text{ m}.$$

1.4 — Вероятность нахождения в сферическом слое

Плотность вероятности равна квадрату модуля волновой функции:

$$|\Psi_{1s}(r)|^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-2r/a_0}.$$

Для достаточно тонкого слоя

$$P \approx |\Psi_{1s}(r)|^2 4\pi r^2 \Delta r.$$

При $r = a_0$ и $\Delta r = 0.001a_0$

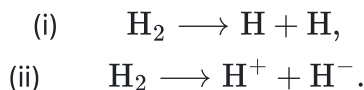
$$\begin{aligned} P &\approx \frac{e^{-2}}{\pi a_0^3} 4\pi a_0^2 (0.001a_0) \\ &= 0.004e^{-2} \\ &= 5.4134 \times 10^{-4}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$P \approx 5.41 \times 10^{-4} = 0.0541\%.$$

1.5 — Определение каналов диссоциации

Два уравнения диссоциации с расставленными коэффициентами имеют вид



Для канала (i) энергия двух бесконечно удалённых друг от друга атомов водорода в основном состоянии равна

$$E_\infty^{(i)} = 2E_1^{(\text{H})} \approx 2(-13.6) = -27.2 \text{ eV}.$$

Это должна быть нижняя асимптота. Следовательно, верхняя асимптота при -14.3 eV соответствует каналу (ii).

Впишите **(ii)** в верхнее поле, а **(i)** в нижнее поле.

Для ионного канала электронная энергия протона без электронов равна нулю, поэтому верхняя асимптота также позволяет установить, что

$$E(\text{H}^-) = -14.3 \text{ eV}.$$

1.6 — Энергии диссоциации

Минимум потенциальной энергии молекулы равен

$$E_{\min}(\text{H}_2) = -31.9 \text{ eV}.$$

Каждая энергия диссоциации равна разности между энергией асимптоты продуктов и этим минимумом.

Для канала (i)

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H} + \text{H}, \\ D_e^{(i)} &= -27.2 - (-31.9) = \boxed{4.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

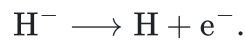
Для канала (ii)

$$\begin{aligned} \text{H}_2 &\longrightarrow \text{H}^+ + \text{H}^-, \\ D_e^{(ii)} &= -14.3 - (-31.9) = \boxed{17.6 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Впишите эти значения в соответствующие поля для ответов для каналов (i) и (ii).

1.7 — Отырыв электрона от гидрид-иона

Уравнение процесса с расставленными коэффициентами имеет вид



Принимая энергию оторванного свободного электрона равной нулю, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E &= E(\text{H}) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}^-) \\ &= -13.6 + 0 - (-14.3) \\ &= \boxed{+0.7 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Для этого процесса необходимо затратить 0.7 eV на каждый гидрид-ион.

1.8 — Эффективный заряд ядра гидрид-иона

В заданной модели оба электрона занимают уровень $n = 1$, и каждый из них имеет энергию

$$E_{\text{электрона}} = -13.6 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

Следовательно, полная энергия равна

$$E(\text{H}^-) = 2(-13.6 Z_{\text{eff}}^2) = -27.2 Z_{\text{eff}}^2 \text{ eV}.$$

Приравнявая её к энергии, полученной из графика,

$$-27.2 Z_{\text{eff}}^2 = -14.3,$$

получаем

$$\boxed{Z_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{14.3}{27.2}} = 0.725}.$$

Значение меньше 1 отражает экранирование притяжения протона другим электроном в рамках этой модели.

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

Задача 2: Фосфорная кислота

Фосфорная кислота имеет большое значение для производства удобрений. Кроме того, фосфорная кислота и её различные соли находят широкое применение при обработке металлов, в пищевой промышленности, а также при производстве моющих средств и зубных паст.

2.1 Значения pK трёх последовательных ступеней диссоциации фосфорной кислоты при 25 °C равны:

$$pK_{1a} = 2.12$$

$$pK_{2a} = 7.21$$

$$pK_{3a} = 12.32$$

Запишите сопряжённое основание дигидрофосфат-иона и определите его значение pK_b .

Небольшие количества фосфорной кислоты широко используют для придания кислого или терпкого вкуса многим безалкогольным напиткам, таким как кола и рутбир. Кола плотностью 1.00 g cm^{-3} содержит 0.05 % фосфорной кислоты по массе.

2.2 Определите pH колы (пренебрегая второй и третьей ступенями диссоциации фосфорной кислоты). Считайте, что кислотность колы обусловлена только фосфорной кислотой.

2.3 Фосфорную кислоту используют в качестве удобрения в сельском хозяйстве. В водную суспензию почвы добавляют фосфорную кислоту до концентрации $1.00 \times 10^{-3} \text{ M}$, и измеренное значение pH составляет 7.00.

Определите доли всех различных фосфатных форм, присутствующих в растворе. Считайте, что ни один компонент почвы не взаимодействует ни с одной из фосфатных форм.

2.4 Цинк — необходимый для роста растений микроэлемент. Растения способны поглощать цинк только в водорастворимой форме. Установлено, что в данной почвенной воде с $pH = 7.0$ фосфат цинка является единственным источником цинка и фосфата. Рассчитайте концентрации ионов $[Zn^{2+}]$ и $[PO_4^{3-}]$ в растворе. K_{sp} фосфата цинка равно 9.1×10^{-33} .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1:** Сопряжённое основание — гидрофосфат-ион, HPO_4^{2-} , SMILES O=P([O-])[O-].

$$pK_b = 6.79$$

• 2.2:

$$\text{pH} \approx 2.46$$

- 2.3: Если C_T — суммарная концентрация растворённого фосфата, то безразмерные доли равны:

Форма	SMILES	Доля, [форма]/ C_T
Фосфорная кислота, H_3PO_4	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	8.15×10^{-6}
Дигидрофосфат-ион, H_2PO_4^-	<chem>O=P([O-])(O)O</chem>	$0.618578 \approx 0.619$
Гидрофосфат-ион, HPO_4^{2-}	<chem>O=P([O-])([O-])O</chem>	$0.381412 \approx 0.381$
Фосфат-ион, PO_4^{3-}	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.83×10^{-6}

- 2.4: Для иона цинка(II), Zn^{2+} , SMILES [Zn+2], и фосфат-иона:

$$[\text{Zn}^{2+}] = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$$

Решение

Используем концентрации вместо активностей и значение $pK_w = 14.00$ при 25°C .

Дополнительные частицы, участвующие в равновесиях: вода, H_2O , SMILES O; ион гидроксония, H_3O^+ , SMILES [OH3+]; и гидроксид-ион, OH^- , SMILES [OH-].

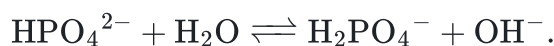
Приведённые выше SMILES фосфатных форм представляют отдельные структуры Льюиса; они не отражают резонансную делокализацию.

2.1

Сопряжённое основание образуется при отщеплении одного протона. Таким образом, дигидрофосфат-ион превращается в гидрофосфат-ион:



Это **вторая** ступень диссоциации фосфорной кислоты, поэтому её константа кислотности равна K_{2a} . Соответствующая реакция основания имеет вид



Для этой сопряжённой кислотно-основной пары

$$K_{2a}K_b = K_w,$$

и, следовательно,

$$pK_b = pK_w - pK_{2a} = 14.00 - 7.21 = 6.79.$$

2.2

Масса одного литра колы равна

$$m = (1000 \text{ cm}^3)(1.00 \text{ g cm}^{-3}) = 1000 \text{ g}.$$

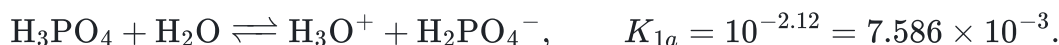
Масса содержащейся в нём фосфорной кислоты составляет

$$m(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{0.05}{100}(1000 \text{ g}) = 0.50 \text{ g}.$$

Используя $M(\text{H}_3\text{PO}_4) = 98.0 \text{ g mol}^{-1}$, получаем аналитическую концентрацию кислоты:

$$C = \frac{0.50 \text{ g}}{(98.0 \text{ g mol}^{-1})(1.00 \text{ L})} = 5.102 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Учитываем только первую степень диссоциации:



Пусть $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$. Пренебрегая вкладом воды в этом кислом растворе, получаем

$$[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = x, \quad [\text{H}_3\text{PO}_4] = C - x.$$

Отсюда

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

так что

$$x^2 + K_{1a}x - K_{1a}C = 0.$$

Положительный корень даёт

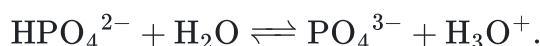
$$x = \frac{-K_{1a} + \sqrt{K_{1a}^2 + 4K_{1a}C}}{2} = 3.493 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Здесь $x/C \approx 0.685$, поэтому приближение $C - x \approx C$ было бы неприемлемо. Таким образом,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.493 \times 10^{-3}) = 2.46}.$$

2.3

Третья степень диссоциации, дополняющая уже записанные выше равновесия, имеет вид



Для краткости обозначим $K_1 = K_{1a}$, $K_2 = K_{2a}$ и $K_3 = K_{3a}$. Их значения равны

$$K_1 = 7.586 \times 10^{-3}, \quad K_2 = 6.166 \times 10^{-8}, \quad K_3 = 4.786 \times 10^{-13}.$$

При заданном pH

$$h = [\text{H}_3\text{O}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}.$$

Из последовательных равновесий получаем

$$\frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = \frac{K_1}{h}, \quad \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_2}{h}, \quad \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = \frac{K_3}{h}.$$

Материальный баланс по фосфату имеет вид

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

Введём обозначение

$$D = h^3 + K_1h^2 + K_1K_2h + K_1K_2K_3,$$

тогда непосредственно получаем доли:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{C_T} = \frac{h^3}{D} = 8.15445 \times 10^{-6},$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{C_T} = \frac{K_1 h^2}{D} = 0.61857795,$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 h}{D} = 0.38141207,$$

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = \frac{K_1 K_2 K_3}{D} = 1.82555 \times 10^{-6}.$$

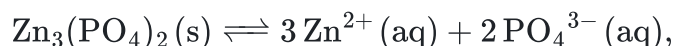
Сумма этих долей равна единице. При фиксированном pH величина C_T сокращается в выражениях для долей. При заданной $C_T = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ соответствующие концентрации равны:

Форма	Концентрация / mol L^{-1}
H_3PO_4	8.15×10^{-9}
H_2PO_4^-	6.19×10^{-4}
HPO_4^{2-}	3.81×10^{-4}
PO_4^{3-}	1.83×10^{-9}

2.4

Условие электронейтральности требует, чтобы фосфат цинка имел формулу $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: три иона цинка(II) уравнивают заряд двух фосфат-ионов. SMILES составляющих его ионов имеет вид $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Zn}^{+2}] \cdot \text{O}=\text{P}([\text{O}^-])([\text{O}^-])[\text{O}^-] \cdot \text{O}=\text{P}([\text{O}^-])([\text{O}^-])[\text{O}^-]$; эта запись не описывает его кристаллическую решётку.

Равновесие растворения имеет вид



причём

$$K_{\text{sp}} = [\text{Zn}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2.$$

Пусть s — молярная растворимость фосфата цинка. В рамках заданной модели равновесий растворённый цинк рассматривается как Zn^{2+} . Поскольку твёрдая фаза является единственным источником как цинка, так и фосфата,

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s, \quad C_T = 2s.$$

Растворённый фосфат распределяется между всеми четырьмя формами с разной степенью протонирования. При pH 7.0 из пункта 2.3 получаем

$$\alpha_3 = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_T} = 1.82555 \times 10^{-6},$$

так что

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3.$$

Следовательно,

$$K_{\text{sp}} = (3s)^3 (2s\alpha_3)^2 = 108\alpha_3^2 s^5.$$

Поэтому

$$s = \left[\frac{9.1 \times 10^{-33}}{108(1.82555 \times 10^{-6})^2} \right]^{1/5} = 3.02389 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Искомые концентрации равны

$$[\text{Zn}^{2+}] = 3s = 9.1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

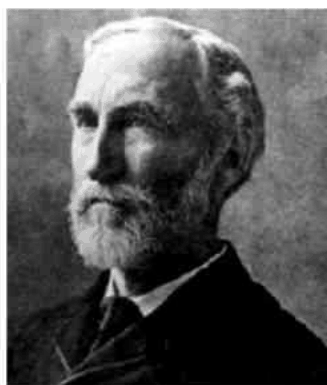
и

$$[\text{PO}_4^{3-}] = 2s\alpha_3 = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

При использовании неокруглённых концентраций получаем $[\text{Zn}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2 = 9.1 \times 10^{-33}$.

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

Задача 3: Второе начало термодинамики



J.W.Gibbs (1839 –1903)

Дж. У. Гиббс (1839 –1903)

Второе начало термодинамики — фундаментальный закон науки. В этой задаче рассматриваются термодинамика идеального газа, фазовые переходы и химическое равновесие.

3.00 моль газообразного CO_2 изотермически расширяются (в тепловом контакте с окружающей средой; температура = 15 °C) против постоянного внешнего давления 1.00 бар. Начальный и конечный объёмы газа составляют 10.0 дм³ и 30.0 дм³ соответственно.

3.1 Выберите правильный вариант изменения энтропии системы (ΔS_{sys}) и окружающей среды (ΔS_{sur}):

	ΔS_{sys}	ΔS_{sur}	
(a)	> 0	$= 0$	☐
(b)	< 0	> 0	☐

	ΔS_{sys}	ΔS_{sur}	
(c)	> 0	< 0	☐
d)	$= 0$	$= 0$	☐

(Поставьте X в нужной клетке.)

3.2 Рассчитайте ΔS_{sys} , считая CO_2 идеальным газом.

3.3 Рассчитайте ΔS_{sur} .

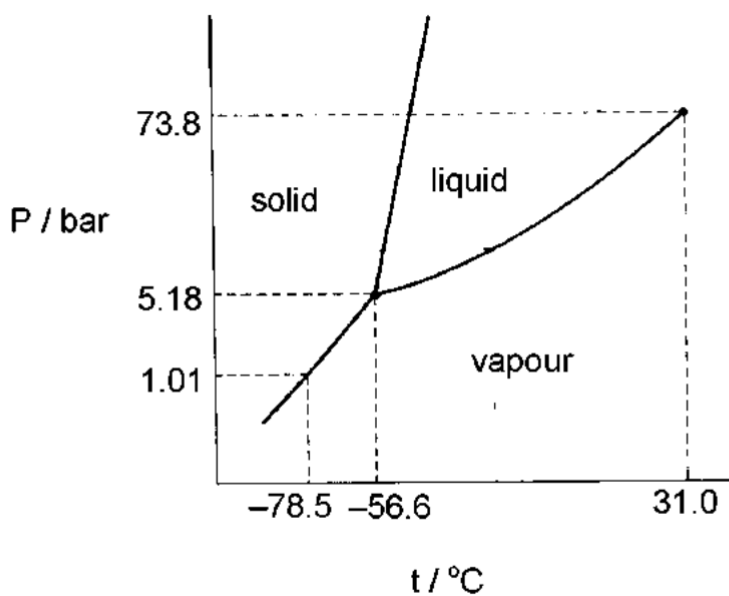
3.4 Рассчитайте изменение энтропии Вселенной.

Согласуется ли ваш ответ со вторым началом термодинамики?

(Поставьте X в нужной клетке.)

☐ Да ☐ Нет

Ниже схематически приведена фазовая диаграмма CO_2 в координатах давление–температура. Масштаб на диаграмме не соблюден.



Phase diagram of CO_2

Фазовая диаграмма CO_2

3.5 Газообразный CO_2 , первоначально находящийся под давлением 4.0 бар при температуре 10.0 °C, охлаждают при постоянном давлении. В ходе этого процесса он

(a) переходит сначала в жидкую фазу, а затем в твёрдую. ☐

(b) переходит в твёрдую фазу, минуя жидкую. ☐

3.6 CO_2 изотермически сжимают, начиная с тех же давления и температуры, что и выше (в 3.5). В ходе этого процесса он

(a) переходит сначала в жидкую фазу, а затем в твёрдую. ☐

(b) переходит в твёрдую фазу, минуя жидкую. ☐

3.7 Используя данные, приведённые на фазовой диаграмме, рассчитайте молярную энтальпию сублимации CO_2 . Запишите использованную формулу.

3.8 Газообразный CO , широко используемый в органическом синтезе, можно получить реакцией газообразного CO_2 с графитом. Используя приведённые ниже данные, покажите, что константа равновесия при 298.15 K меньше единицы.

При 298.15 K

	$\Delta H_f^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^0 / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393.51	213.79
$\text{CO}(\text{g})$	-110.53	197.66
$\text{C}(\text{graphite})$		5.74

3.9 Оцените температуру, при которой константа равновесия этой реакции была бы равна 1. Пренебрегите небольшими изменениями термодинамических величин с температурой.

3.10 Указанную выше реакцию (в 3.8) проводят между CO_2 и избытком горячего графита в реакторе, в котором поддерживают температуру около 800 °C и общее давление 5.0 бар. Константа равновесия K_p в этих условиях равна 10.0. Рассчитайте парциальное давление CO при равновесии.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1: (c):** $\Delta S_{\text{sys}} > 0$, $\Delta S_{\text{sur}} < 0$. Поставьте X в клетке (c).
- **3.2:** $\Delta S_{\text{sys}} = +27.4 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.3:** $\Delta S_{\text{sur}} = -6.94 \text{ J K}^{-1}$.
- **3.4:** $\Delta S_{\text{univ}} = +20.5 \text{ J K}^{-1}$. Поставьте X в клетке **Да**.
- **3.5: (b):** диоксид углерода ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) переходит непосредственно из газообразного состояния в твёрдое.
- **3.6: (a):** газ $\rightarrow$ жидкость $\rightarrow$ твёрдое тело при достаточно сильном сжатии.
- **3.7:** $\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, с использованием формулы

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right).$$
- **3.8:** $\Delta_r G^\circ = +120.04 \text{ kJ mol}^{-1}$, откуда $K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1$.
- **3.9:** $T \approx 981 \text{ K} \approx 708^\circ\text{C}$.
- **3.10:** Монооксид углерода ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$): $p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}$.

Решение

Во всей задаче рассматриваются следующие молекулярные вещества: **диоксид углерода**, CO_2 , SMILES $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, и **монооксид углерода**, CO , SMILES $[\text{C}-]\#[\text{O+}]$. Графит представляет собой протяжённую углеродную решётку и не имеет единственной конечной молекулярной записи SMILES.

Используем $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $1 \text{ bar dm}^3 = 100 \text{ J}$.

3.1

При изотермическом расширении энтропия идеального газа возрастает, поскольку увеличивается доступный ему объём.

Газ совершает работу против внешнего давления. При постоянной температуре его внутренняя энергия остаётся постоянной, поэтому он поглощает теплоту из окружающей среды. Следовательно, энтропия окружающей среды уменьшается.

Таким образом,

$$\Delta S_{\text{sys}} > 0, \quad \Delta S_{\text{sur}} < 0.$$

Поставьте X в **клетке (с)**.

3.2

Энтропия является функцией состояния, поэтому изменение энтропии системы можно рассчитать для обратимого изотермического пути между заданными начальным и конечным состояниями:

$$\Delta S_{\text{sys}} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nR}{V} dV = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{sys}} &= (3.00 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln\left(\frac{30.0}{10.0}\right) \\ &= \boxed{+27.4 \text{ J K}^{-1}}. \end{aligned}$$

Реальное расширение необратимо; отношение теплоты, полученной в реальном процессе, к температуре не равно изменению энтропии системы.

3.3

Используем соглашение, согласно которому w — работа, совершённая над газом:

$$w = -P_{\text{ext}}(V_f - V_i).$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} w &= -(1.00 \text{ bar})(30.0 - 10.0) \text{ dm}^3 \\ &= -20.0 \text{ bar dm}^3 \\ &= -2.00 \times 10^3 \text{ J}. \end{aligned}$$

Внутренняя энергия идеального газа зависит только от температуры. Поскольку расширение изотермическое,

$$\Delta U = q_{\text{sys}} + w = 0,$$

и, следовательно,

$$q_{\text{sys}} = -w = +2.00 \times 10^3 \text{ J}.$$

Окружающая среда отдаёт эту теплоту при постоянной температуре

$$T_{\text{sur}} = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}.$$

Следовательно,

$$\Delta S_{\text{sur}} = \frac{q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{sur}}} = \frac{-2.00 \times 10^3}{288.15} = \boxed{-6.94 \text{ J K}^{-1}}.$$

3.4

Изменение энтропии Вселенной равно сумме изменений энтропии системы и окружающей среды:

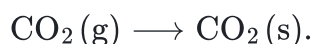
$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} \\ &= 27.4016 - 6.94083 \\ &= \boxed{+20.5 \text{ J K}^{-1}}.\end{aligned}$$

Это положительное значение согласуется со вторым началом термодинамики и указывает на производство энтропии при необратимом расширении. Поставьте X в клетке **Да**.

3.5

Давление 4.0 bar ниже давления в тройной точке, равного 5.18 bar. Поэтому вдоль данного пути охлаждения при постоянном давлении устойчивая жидкая фаза отсутствует.

При движении влево по фазовой диаграмме при 4.0 bar пересекается граница газ–твёрдое тело. Диоксид углерода десублимируется непосредственно в твёрдое состояние:

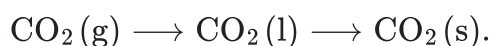


Поставьте X в **клетке (b)**.

3.6

Температура 10.0 °C выше температуры тройной точки, равной −56.6 °C, и ниже критической температуры, равной 31.0 °C.

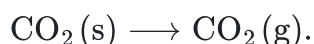
При повышении давления при этой постоянной температуре сначала пересекается граница пар–жидкость, поэтому газ конденсируется. При достаточно сильном дальнейшем сжатии пересекается граница твёрдое тело–жидкость, имеющая положительный наклон, и жидкость затвердевает:



Поставьте X в **клетке (a)**.

3.7

Процесс сублимации имеет вид



Будем считать пар идеальным газом, пренебрежём молярным объёмом твёрдого тела по сравнению с молярным объёмом пара и примем энтальпию сублимации постоянной в рассматриваемом интервале температур. Тогда уравнение Клаузиуса–Клапейрона в

интегральной форме имеет вид

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta_{\text{sub}}H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Две точки на кривой равновесия твёрдое тело–пар имеют координаты

$$\begin{aligned}P_1 &= 1.01 \text{ bar}, & T_1 &= -78.5 + 273.15 = 194.65 \text{ K}, \\P_2 &= 5.18 \text{ bar}, & T_2 &= -56.6 + 273.15 = 216.55 \text{ K}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{sub}}H_m &= \frac{R \ln(P_2/P_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \\&= \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(5.18/1.01)}{(1/194.65 - 1/216.55) \text{ K}^{-1}} \\&= 2.6161 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{\Delta_{\text{sub}}H_m \approx +26.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Положительный знак соответствует поглощению теплоты при сублимации.

3.8

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Графит является стандартным состоянием простого вещества углерода, поэтому его стандартная энтальпия образования равна нулю. Стандартная энтальпия реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{CO}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\&= 2(-110.53) - (-393.51) - 0 \\&= \boxed{+172.45 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Стандартная энтропия реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{CO}) - S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{C}(\text{graphite})) \\&= 2(197.66) - 213.79 - 5.74 \\&= \boxed{+175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

При 298.15 K

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\&= 172.45 - (298.15)(0.17579) \\&= \boxed{+120.04 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Поскольку

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K,$$

положительная стандартная энергия Гиббса реакции означает, что $K < 1$. Численно

$$\ln K = -\frac{120038.2}{(8.314)(298.15)} = -48.4256,$$

так что

$$\boxed{K \approx 9.31 \times 10^{-22} < 1}.$$

3.9

При $K = 1$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln 1 = 0.$$

Пренебрегая температурной зависимостью энтальпии и энтропии реакции, получаем

$$0 = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ,$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} T &= \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} \\ &= \frac{172450 \text{ J mol}^{-1}}{175.79 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &= \boxed{981 \text{ K}}. \end{aligned}$$

В градусах Цельсия

$$\boxed{t \approx 708^\circ \text{C}}.$$

3.10

Для реакции



активность чистого графита равна единице. Используя парциальные давления идеальных газов и $p^\circ = 1 \text{ bar}$, получаем

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^2}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} p^\circ}.$$

Газовая смесь содержит только монооксид и диоксид углерода, поэтому

$$p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 5.0 \text{ bar}.$$

Пусть $x = p_{\text{CO}}/p^\circ$. Тогда $p_{\text{CO}_2}/p^\circ = 5.0 - x$, и из заданного значения константы равновесия следует

$$10.0 = \frac{x^2}{5.0 - x}.$$

После преобразования получаем

$$x^2 + 10.0x - 50.0 = 0.$$

Физически допустимый корень равен

$$x = \frac{-10.0 + \sqrt{10.0^2 + 4(50.0)}}{2} = 3.66025.$$

Таким образом,

$$\boxed{p_{\text{CO}} = 3.66 \text{ bar} \approx 3.7 \text{ bar}}.$$

Соответствующее парциальное давление диоксида углерода равно 1.34 bar, и эти значения удовлетворяют как условию общего давления, так и выражению для константы равновесия.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Торий, уран и свинец в монаците



Beach Sand Mineral in Kerala

Минерал пляжного песка в Керале

Монацит — минерал пляжных песков, являющийся богатым источником тория и встречающийся в больших количествах в штате Керала в Индии. Типичный образец монацита содержит около 9 % ThO_2 и 0.35 % U_3O_8 . ^{208}Pb и ^{206}Pb — стабильные конечные продукты радиоактивных рядов распада ^{232}Th и ^{238}U соответственно. Весь свинец (Pb), содержащийся в монаците, имеет радиогенное происхождение.

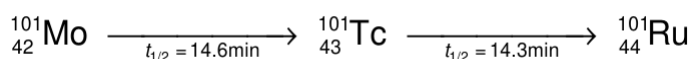
Измеренное методом масс-спектрометрии отношение числа атомов изотопов $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ в образце монацита оказалось равным 0.104. Периоды полураспада ^{232}Th и ^{238}U составляют 1.41×10^{10} лет и 4.47×10^9 лет соответственно. Считайте, что ^{208}Pb , ^{206}Pb , ^{232}Th и ^{238}U полностью сохранялись в образце монацита с момента образования этого минерала.

4.1 Рассчитайте возраст образца монацита (время, прошедшее с момента его образования).

4.2 Оцените отношение числа атомов изотопов $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ в образце монацита.

4.3 Торий-232 — воспроизводящий материал для ядерной энергетики. При облучении тепловыми нейтронами он поглощает нейтрон, и образующийся изотоп в результате последовательных β^- -распадов превращается в ^{233}U . Напишите ядерные реакции образования ^{233}U из ^{232}Th .

При делении ядер ^{233}U образуется сложная смесь радиоактивных продуктов деления. Продукт деления ^{101}Mo на начальных стадиях претерпевает радиоактивный распад по приведённой ниже схеме:



4.4 Свежеприготовленный радиохимически чистый образец ^{101}Mo первоначально содержит 5000 атомов ^{101}Mo . Сколько атомов

i) ^{101}Mo

ii) ^{101}Tc

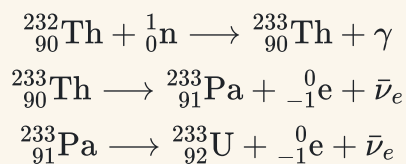
iii) ^{101}Ru

будет присутствовать в образце через 14.6 мин?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** 2.01×10^9 лет.
- **4.2:** $N(^{206}\text{Pb})/N(^{238}\text{U}) = 0.366$.
- **4.3:** При захвате нейтрона образуется торий-233, который в результате двух последовательных β^- -распадов через протактиний-233 превращается в уран-233:



- **4.4:** Ожидаемые числа атомов, округлённые до целых: **(i)** 2500 атомов ^{101}Mo ; **(ii)** 1720 атомов ^{101}Tc ; **(iii)** 780 атомов ^{101}Ru .

Решение

4.1 — Возраст монацита

Будем считать, что радиогенный свинец накапливался с момента образования минерала, причём первоначально свинец отсутствовал, а накоплением промежуточных нуклидов цепочки распада можно пренебречь. Каждое материнское ядро, прошедшее всю цепочку распада, даёт одно ядро свинца.

Пусть P_0 — первоначальное число материнских атомов, P — их число в настоящее время, а D — число радиогенных дочерних атомов. Закон радиоактивного распада даёт

$$P = P_0 e^{-\lambda t}, \quad D = P_0 - P, \quad \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}.$$

Следовательно,

$$\frac{D}{P} = \frac{P_0 - P}{P} = e^{\lambda t} - 1,$$

откуда

$$t = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(1 + \frac{D}{P} \right).$$

Для системы торий-232–свинец-208

$$t = \frac{1.41 \times 10^{10} \text{ years}}{\ln 2} \ln(1 + 0.104) = 2.0126364 \times 10^9 \text{ years}.$$

Таким образом,

$$t = 2.01 \times 10^9 \text{ years}.$$

4.2 — Отношение числа атомов свинца-206 к числу атомов урана-238

Для урановой системы прошло такое же время. Поэтому

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = e^{\lambda_U t} - 1, \quad \lambda_U = \frac{\ln 2}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}.$$

Используя неокруглённое значение возраста из пункта 4.1, получаем

$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = \exp\left(\frac{\ln 2 (2.0126364 \times 10^9 \text{ years})}{4.47 \times 10^9 \text{ years}}\right) - 1 = 0.366281.$$

Следовательно,

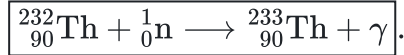
$$\frac{N(^{206}\text{Pb})}{N(^{238}\text{U})} = 0.366.$$

Массовые доли оксидов в процентах для этих расчётов не нужны, поскольку искомые величины представляют собой отношения числа дочерних атомов к числу материнских.

4.3 — Образование урана-233

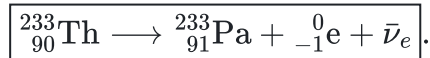
Захват нейтрона увеличивает массовое число на единицу, не изменяя атомного номера.

Поэтому из тория-232 образуется торий-233:

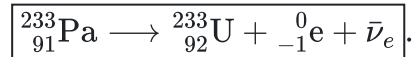


При каждом β^- -распаде нейтрон превращается в протон с испусканием электрона и электронного антинейтрино. Массовое число остаётся неизменным, а атомный номер увеличивается на единицу.

Таким образом, из тория-233 ($Z = 90$) сначала образуется протактиний-233 ($Z = 91$):



Затем из протактиния-233 образуется уран-233 ($Z = 92$):



Здесь $\bar{\nu}_e$ обозначает электронное антинейтрино. В каждом уравнении сохраняются массовое число и электрический заряд.

4.4 — Последовательный распад молибдена-101 и технеция-101

Обозначим через N_1, N_2, N_3 числа атомов ^{101}Mo , ^{101}Tc и ^{101}Ru соответственно. В начальный момент

$$N_1(0) = N_0 = 5000, \quad N_2(0) = N_3(0) = 0.$$

Постоянные распада равны

$$\lambda_1 = \frac{\ln 2}{14.6 \text{ min}} = 0.0474758 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_2 = \frac{\ln 2}{14.3 \text{ min}} = 0.0484718 \text{ min}^{-1}.$$

(i) Молибден-101

Через один период полураспада молибдена

$$N_1(14.6 \text{ min}) = N_0 e^{-\lambda_1 t} = 5000 \left(\frac{1}{2} \right).$$

Таким образом,

$$\boxed{N_1 = 2500 \text{ атомов}}.$$

(ii) Технеций-101

Технеций одновременно образуется при распаде молибдена и расходуется вследствие собственного распада:

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 N_1 - \lambda_2 N_2 = \lambda_1 N_0 e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 N_2.$$

При $N_2(0) = 0$ интегрирование даёт

$$N_2(t) = N_0 \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}).$$

При $t = 14.6 \text{ min}$ получаем

$$N_2 = 5000 \frac{14.3}{14.6 - 14.3} \left(\frac{1}{2} - 2^{-14.6/14.3} \right) = 1720.3295.$$

Следовательно,

$$\boxed{N_2 \approx 1720 \text{ атомов}}.$$

(iii) Рутений-101

На каждой стадии распада сохраняется одно тяжёлое ядро, а рутений является конечным продуктом данной цепочки. Таким образом,

$$N_1 + N_2 + N_3 = N_0.$$

Следовательно,

$$N_3 = 5000 - 2500 - 1720.3295 = 779.6705,$$

так что

$$\boxed{N_3 \approx 780 \text{ атомов}}.$$

Это ожидаемые числа атомов; отдельные радиоактивные распады носят случайный характер.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Химия галогенов

Галогены в реакциях друг с другом и с различными другими элементами образуют множество соединений, разнообразных по строению, характеру химических связей и химическим свойствам. Галогениды металлов, галогенпроизводные и межгалогенные соединения представляют собой основные типы соединений галогенов.

(А) Фотография

Чёрно-белая фотоплёнка содержит слой бромида серебра, нанесённый на основу, например из ацетата целлюлозы.

5.1 Напишите фотохимическую реакцию, происходящую при попадании света на AgBr (s) , нанесённый на плёнку.

5.2 В процессе проявления не подвергшийся воздействию света AgBr удаляют промыванием раствором тиосульфата натрия благодаря комплексообразованию Ag(I) . Напишите уравнение этой химической реакции.

5.3 Эти промывные растворы часто удаляют как отходы. Однако из них можно извлечь металлическое серебро, добавив сначала цианид, а затем цинк. Напишите уравнения соответствующих реакций.

(В) Геометрия, спектры и реакционная способность

Самый реакционноспособный галоген, фтор, в контролируемых условиях реагирует с другими галогенами Cl_2 , Br_2 и I_2 , образуя соответственно четырёхатомную, шестиатомную и восьмиатомную молекулы.

5.4 Напишите формулы этих межгалогенных соединений и изобразите их пространственное строение на основе теории отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR). Там, где это необходимо, укажите расположение неподелённых электронных пар центрального атома.

При введении смеси паров иода и газообразного хлора в масс-спектрометр были получены две группы (А и В) пиков масс-спектра, соответствующих молекулярным ионам двух химических частиц, при следующих значениях m/z :

А: 162, 164

В: 464, 466, 468, 470, 472, 474, 476

5.5 Определите молекулярные частицы, соответствующие $m/z = 162$, 164, 466 и 476. Изобразите строение самой тяжёлой частицы ($m/z = 476$), чётко указав неподелённые электронные пары на атоме (атомах) I (иода). Укажите изотопный состав каждой частицы.

В водной среде газообразный хлор окисляет тиосульфат натрия до иона, содержащего серу в высшей степени окисления.

5.6 Напишите химическое уравнение этой реакции.

5.7 Изобразите электронно-точечную структуру Льюиса тиосульфат-иона. Обведите кружком атом серы с более низкой степенью окисления.

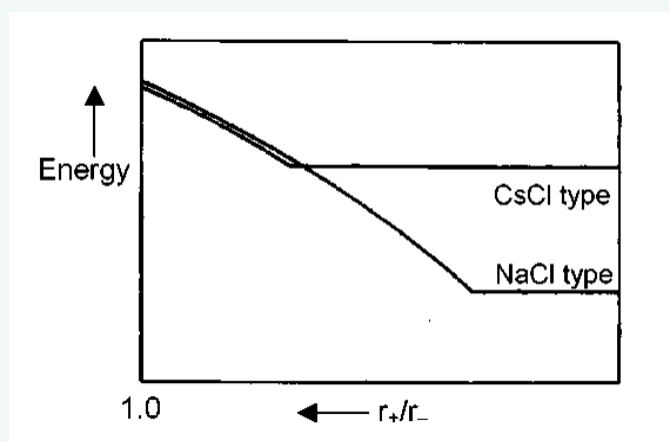
5.8 Диоксид хлора реагирует с гидроксидом натрия, как показано ниже. Определите продукты X и Y (оба содержат хлор) и расставьте коэффициенты в уравнении.

5.9 Реакцию хлора со щёлочью используют для получения отбеливателя. Напишите химическую реакцию его образования.

5.10 Укажите степень (степени) окисления хлора в отбеливателе.

(С) Галогениды щелочных металлов и рентгеновская кристаллография

Рентгеновская кристаллография позволяет установить многие особенности строения галогенидов металлов. Отношение радиусов (r_+/r_-) — полезный параметр для объяснения их структуры и устойчивости. Приведена таблица отношений радиусов (r_+/r_-) для некоторых галогенидов щелочных металлов, а зависимость от отношения радиусов (при постоянном r_-) схематически показана для кристаллических структур типов NaCl и CsCl.



	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Cl ⁻	0.33	0.52	0.74	0.82	0.93
Br ⁻	0.31	0.49	0.68	0.76	0.87
I ⁻	0.28	0.44	0.62	0.69	0.78

5.11 Для заданного аниона график для структуры типа NaCl выходит на плато при малых значениях r_+/r_- вследствие

- (a) соприкосновения катионов вдоль диагонали грани. ☐
- (b) соприкосновения анионов вдоль диагонали грани. ☐
- (c) соприкосновения катиона и аниона вдоль ребра ячейки. ☐

(Поставьте X в нужном квадрате.)

5.12 Какой из галогенидов LiBr, NaBr и RbBr, вероятнее всего, претерпевает фазовый переход от структуры типа NaCl к структуре типа CsCl при изменении температуры и/или давления?

5.13 Рассчитайте отношение радиусов (r_+/r_-), при котором энергия структуры типа CsCl выходит на плато.

5.14 При использовании рентгеновского излучения CuK α ($\lambda = 154 \text{ nm}$) дифракция на кристалле KCl (гранецентрированная кубическая структура, ГЦК) наблюдается под углом (θ) 14.2° . Известно, что (i) дифракция происходит на плоскостях, для которых $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, (ii) в кубическом кристалле $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, где «d» — расстояние между соседними плоскостями hkl, а «a» — параметр решётки, и (iii) отражения в ГЦК-структуре могут возникать только от плоскостей, у которых индексы hkl (индексы Миллера) либо все нечётные, либо все чётные. Рассчитайте параметр решётки «a» для KCl.

5.15 В приведённой ниже таблице укажите требуемые сведения о соседях 2nd и 3rd координационных сфер иона K⁺ в решётке KCl.

Соседи 2 nd координационной сферы			Соседи 3 rd координационной сферы		
число	знак заряда	расстояние (пм)	число	знак заряда	расстояние (пм)

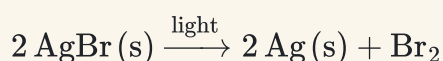
5.16 Определите наименьшее возможное значение угла дифракции θ для структуры KCl.

Условие переведено с официального английского текста.

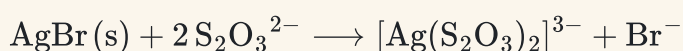
Ответы

Названия, SMILES, описания структур и выводы приведены ниже в соответствующих пунктах решения.

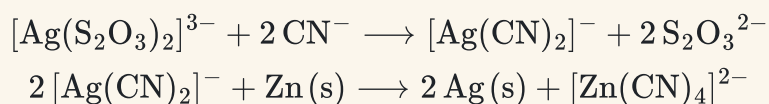
• **5.1**



• **5.2**



• **5.3**



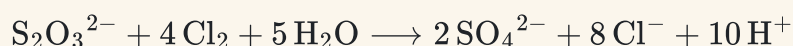
- **5.4** ClF₃: Т-образная молекула, две экваториальные неподелённые пары; BrF₅: квадратная пирамида, одна неподелённая пара напротив вершинного атома фтора; IF₇: пентагональная бипирамида, неподелённых пар у иода нет.

- **5.5** Изотопные составы молекулярных ионов:

m/z	Состав
162	$[^{127}\text{I } ^{35}\text{Cl}]^{+\bullet}$
164	$[^{127}\text{I } ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
466	$[^{127}\text{I}_2 ^{35}\text{Cl}_5 ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$
476	$[^{127}\text{I}_2 ^{37}\text{Cl}_6]^{+\bullet}$

Более тяжёлая частица образуется из плоского димера трихлорида иода, I_2Cl_6 , с двумя мостиковыми атомами хлора. Каждый атом иода в исходной нейтральной молекуле имеет две неподелённые пары, расположенные перпендикулярно плоскости молекулы.

- **5.6**



- **5.7** Одна из резонансных структур Льюиса — $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{S}-]$. Обведите кружком концевой атом серы: его степень окисления равна -1 ; степень окисления центрального атома серы равна $+5$.

- **5.8** Продукты — хлорит натрия и хлорат натрия:



- **5.9**



при использовании холодного разбавленного раствора щёлочи.

- **5.10** Степень окисления хлора равна $+1$ в гипохлорите и -1 в сопутствующем хлориде. В самом активном отбеливающем соединении NaClO степень окисления хлора равна $+1$.
- **5.11 (b)** Соприкосновение анионов вдоль диагонали грани.
- **5.12** RbBr .
- **5.13**

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$$

- **5.14** При буквальном использовании указанного значения $\lambda = 154 \text{ nm}$:

$$a = 628 \text{ nm}.$$

При использовании, по-видимому, подразумевавшейся длины волны $\lambda = 154 \text{ pm}$:

$$a = 628 \text{ pm}.$$

- **5.15** Вторая координационная сфера: **12 ионов** K^+ на расстоянии $a/\sqrt{2}$. Третья координационная сфера: **8 ионов** Cl^- на расстоянии $\sqrt{3}a/2$. Расстояния составляют соответственно **444 пм** и **544 пм**, если $\lambda = 154 \text{ pm}$, или $4.44 \times 10^5 \text{ пм}$ и $5.44 \times 10^5 \text{ пм}$ при использовании напечатанной длины волны.

• 5.16

$$\theta_{\min} = 12.3^\circ$$

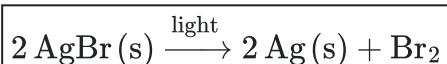
для отражения (111), согласно приведённому правилу отбора для ГЦК-структуры.

Решение

SMILES задают порядок соединения атомов, но не описываемые ниже пространственное расположение и неподелённые пары. Для ионных твёрдых веществ SMILES с фрагментами, разделёнными точками, представляет ионную формульную единицу, а не кристаллическую решётку. Для координационных комплексов используется расширение SMILES для донорно-акцепторных связей $\rightarrow$.

5.1

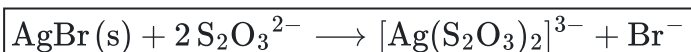
Свет вызывает фотохимическое разложение бромида серебра, AgBr, SMILES ионной формульной единицы которого — $[Ag+].[Br-]$:



Ионы серебра(I) ($[Ag+]$) восстанавливаются до атомов серебра, а бромид-ионы ($[Br-]$) окисляются до брома, Br_2 , $BrBr$. Образующееся металлическое серебро создаёт тёмные участки изображения.

5.2

Тиосульфат натрия, $[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-]$, служит источником тиосульфат-ионов, $S_2O_3^{2-}$, $[O-]S(=O)(=O)[S-]$. Образование ими комплексов с серебром(I) позволяет растворить бромид серебра, не подвергшийся воздействию света:



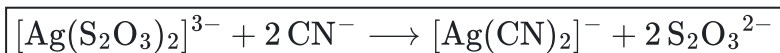
Растворимый продукт — **бис(тиосульфато)аргентат(I)**:



Лиганды связываются через концевые атомы серы; идеализированное расположение двух координирующих атомов вокруг серебра линейно. В уравнении соблюдается баланс зарядов: суммарный заряд каждой части равен -4 .

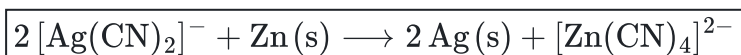
5.3

Цианид-ион, CN^- , $[C-]\#N$, замещает тиосульфат с образованием очень устойчивого иона **дицианоаргентата(I)**:



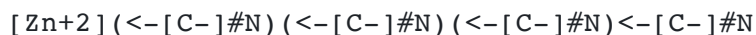
Дицианоаргентат(I) имеет SMILES $[C-](\#N)\rightarrow[Ag+]<-[C-]\#N$ и практически линейную координацию углерод–серебро–углерод.

Затем цинк восстанавливает серебро(I) до металлического серебра:



Степень окисления цинка изменяется от 0 до +2, при этом он отдаёт два электрона, необходимые для восстановления двух центров серебра(I).

Продукт, содержащий цинк, — **тетрацианоцинкат(II)**:



Четыре донорных атома углерода расположены вокруг цинка приблизительно тетраэдрически.

5.4

Из указанных общих чисел атомов следует, что вокруг хлора, брома и иода находятся соответственно три, пять и семь атомов фтора.

Молекула и название	SMILES	Описание по теории VSEPR	Требуемое пространственное строение
ClF_3 , трифторид хлора	<chem>FCl(F)F</chem>	AX_3E_2 ; расположение электронных областей в виде тригональной бипирамиды	Т-образное. Два атома фтора занимают аксиальные положения, а один — экваториальное. Обе неподелённые пары занимают два оставшихся экваториальных положения.
BrF_5 , пентафторид брома	<chem>FBr(F)(F)F</chem>	AX_5E ; октаэдрическое расположение электронных областей	Квадратная пирамида. Четыре атома фтора образуют квадратное основание, пятый находится в вершине, а неподелённая пара занимает положение напротив вершины.
IF_7 , гептафторид иода	<chem>FI(F)(F)(F)(F)F</chem>	AX_7	Пентагональная бипирамида. Пять атомов фтора образуют экваториальный пятиугольник; два расположены на перпендикулярной оси по разные стороны от него. У иода нет неподелённых пар.

В ClF_3 экваториальное расположение неподелённых пар сводит к минимуму число взаимодействий под углом 90° . В идеализированной молекуле IF_7 соседние экваториальные связи образуют угол 72° , а каждая аксиальная связь перпендикулярна экваториальной плоскости.

5.5

Рассматриваемые изотопы — ^{127}I , ^{35}Cl и ^{37}Cl . Для однозарядных молекулярных ионов замена одного атома хлора-35 на хлор-37 увеличивает m/z на 2.

Для группы А:

$$127 + 35 = 162, \quad 127 + 37 = 164.$$

Следовательно, частица А — **монохлорид иода**, ICl , ICl .

Группа В содержит семь пиков, что согласуется с наличием шести атомов хлора, среди которых 0, 1, ..., 6 атомов хлора-37. Для наименьшей массы выполняется равенство

$$464 - 6(35) = 254 = 2(127),$$

поэтому частица В — **гексахлорид диioda**, I_2Cl_6 , димер трихлорида иода. В общем случае

$$m/z = 2(127) + (6 - k)(35) + k(37) = 464 + 2k.$$

Требуемые отнесения:

m/z	Изотопный состав молекулярного иона	Один из формальных SMILES с локализованным радикал-катионом
162	$[^{127}\text{I } ^{35}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I+][35Cl]</chem>
164	$[^{127}\text{I } ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I+][37Cl]</chem>
466	$[^{127}\text{I}_2 ^{35}\text{Cl}_5 ^{37}\text{Cl}]^{+\bullet}$	<chem>[127I]1([35Cl])([35Cl])[35Cl+][127I-]([35Cl])([37Cl])[35Cl+]</chem>
476	$[^{127}\text{I}_2 ^{37}\text{Cl}_6]^{+\bullet}$	<chem>[127I]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]</chem>

Пик 466 не позволяет установить, какое положение занимает хлор-37; в SMILES выбран один представительный вариант его расположения.

Для требуемого изображения структуры опишем исходный нейтральный димер следующим образом:

- Нарисуйте плоское четырёхчленное кольцо с чередующимися атомами иода и мостикового хлора: иод–хлор–иод–хлор.
- Присоедините к каждому атому иода по два дополнительных концевых атома хлора вне кольца.
- Таким образом, каждый атом иода имеет четыре соседних атома хлора, расположенных приблизительно в виде плоского квадрата.
- Разместите **две неподелённые пары на каждом атоме иода**, одну над плоскостью молекулы, другую под ней. Это расположение типа AX_4E_2 .
- Обозначьте оба атома иода как ^{127}I , а все шесть атомов хлора как ^{37}Cl .

SMILES структуры Льюиса с разделением зарядов для этой самой тяжёлой исходной нейтральной молекулы:

[127I-]1([37Cl])([37Cl])[37Cl+][127I-]([37Cl])([37Cl])[37Cl+]

Формальные заряды в этом представлении учитывают мостиковые связи; они не являются степенями окисления. Степень окисления иода равна +3.

Наблюдаемый молекулярный ион содержит на один электрон меньше, чем исходная нейтральная молекула. В приведённом выше локализованном представлении иона один атом иода сохраняет две неподелённые пары, а другой имеет одну неподелённую пару и неспаренный электрон. Масс-спектрометрические данные не определяют реальное распределение заряда или спина иона.

5.6

Высшая степень окисления серы равна +6, поэтому продукт — **сульфат-ион**, SO_4^{2-} , [O-]S(=O)(=O)[O-].

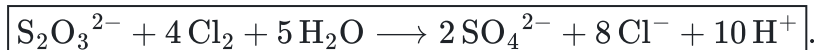
Полуреакция окисления:



Хлор восстанавливается согласно уравнению



Сложение даёт



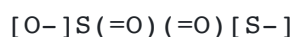
Здесь хлор — ClCl , вода — O , хлорид-ион — $[\text{Cl}^-]$, а ион водорода — $[\text{H}^+]$. Ионы натрия не участвуют в реакции.

5.7

Тиосульфат-ион содержит

$$2(6) + 3(6) + 2 = 32$$

валентных электронов. Одна из подходящих резонансных структур Льюиса имеет SMILES:

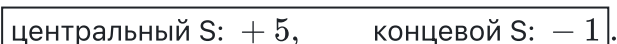


Точное описание построения рисунка:

- Поместите один атом серы в центр, связав его с тремя атомами кислорода и одним концевым атомом серы.
- Изобразите две двойные связи сера–кислород, одну одинарную связь сера–кислород и одну одинарную связь сера–сера.
- Разместите по две неподелённые пары на каждом атоме кислорода, связанном двойной связью.
- Разместите три неподелённые пары и формальный заряд -1 на атоме кислорода, связанном одинарной связью.
- Разместите три неподелённые пары и формальный заряд -1 на концевом атоме серы.
- У центрального атома серы нет неподелённых пар. Заключите структуру в скобки с общим зарядом $2-$.

Существуют три эквивалентные резонансные структуры, различающиеся тем, какой атом кислорода связан одинарной связью и несёт отрицательный заряд. Четыре связи вокруг центрального атома серы направлены приблизительно тетраэдрически.

Для определения степеней окисления отнесите электроны связей сера–кислород к кислороду, а электронную пару связи сера–сера разделите поровну. Это даёт



Для проверки:

$$(+5) + (-1) + 3(-2) = -2.$$

Обведите кружком концевой атом серы, связанный только с центральным атомом серы.

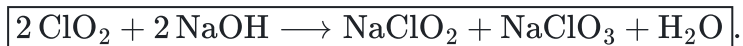
5.8

Диоксид хлора, ClO_2 , $\text{O}=[\text{Cl}]=\text{O}$, — радикал, в котором хлор имеет степень окисления $+4$. В щелочной среде он диспропорционирует с образованием соединений хлора в степенях окисления $+3$ и $+5$:

Продукт	Степень окисления хлора	SMILES
Хлорит натрия, NaClO_2	$+3$	$[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{Cl}=\text{O}$
Хлорат натрия, NaClO_3	$+5$	$[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{Cl}(=\text{O})=\text{O}$

SMILES ионной формульной единицы гидроксида натрия — $[\text{Na}^+].[\text{OH}^-]$.

Один атом хлора принимает один электрон, а другой отдаёт один электрон, что приводит к образованию равных количеств двух продуктов:



Таким образом, X и Y — хлорит натрия и хлорат натрия. Установить порядок их обозначений невозможно, поскольку схема, на которую ссылается условие, не напечатана.

5.9

В холодном разбавленном растворе гидроксида натрия хлор диспропорционирует с образованием хлорида и гипохлорита:



Продукты — **хлорид натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, и **гипохлорит натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{Cl}$. Гипохлорит обеспечивает отбеливающее действие.

5.10

В хлорид-ионе, Cl^- , степень окисления хлора равна -1 .

Для гипохлорит-иона, ClO^- , $[\text{O}^-]\text{Cl}$, обозначим степень окисления хлора через x :

$$x + (-2) = -1 \implies x = +1.$$

Следовательно, смесь, полученная в 5.9, содержит хлор в степенях окисления

$$-1 \text{ и } +1.$$

Сам активный гипохлоритный компонент содержит хлор только в степени окисления $+1$.

5.11

В структуре хлорида натрия анионы образуют ГЦК-решётку. Кратчайшее расстояние между ними направлено вдоль диагонали грани и равно $a/\sqrt{2}$.

При соприкосновении соседних анионов

$$\frac{a}{\sqrt{2}} = 2r_-, \quad a = 2\sqrt{2}r_-.$$

Дальнейшее уменьшение радиуса катиона не может уменьшить параметр решётки в этой модели жёстких сфер, поскольку анионы уже соприкасаются. При постоянном r_- размеры решётки, а значит, и схематически изображённая энергия выходят на плато.

Следовательно, поставьте X в **квадрате (b): соприкосновение анионов вдоль диагонали грани**.

Для справки: одновременное соприкосновение катиона и аниона требует выполнения условия

$$r_+ + r_- = \frac{a}{2} = \sqrt{2}r_-,$$

что даёт известное предельное отношение $\sqrt{2} - 1 \approx 0.414$.

5.12

Три рассматриваемых вещества — бромид лития ($[\text{Li}^+] \cdot [\text{Br}^-]$), бромид натрия ($[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$) и бромид рубидия ($[\text{Rb}^+] \cdot [\text{Br}^-]$).

Приведённые для них отношения радиусов равны

$$0.31, \quad 0.49, \quad 0.76,$$

соответственно. Геометрическое предельное отношение для структуры хлорида цезия, $[\text{Cs}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, с координационным числом восемь составляет приблизительно 0.732, как показано далее.

Бромид рубидия близок к этому значению, при котором две структуры могут конкурировать. Поэтому в рамках данной модели он является наиболее вероятным кандидатом:



Это сравнительный прогноз; сама по себе модель отношений радиусов не позволяет определить все возможные фазовые переходы при высоком давлении.

5.13

В структуре хлорида цезия расположим анионы в вершинах куба, а катион — в его центре.

Соприкосновение катиона и аниона вдоль пространственной диагонали даёт

$$\sqrt{3}a = 2(r_+ + r_-).$$

Решётка перестаёт сжиматься, когда соседние анионы в вершинах соприкасаются вдоль ребра:

$$a = 2r_-.$$

Объединяя эти соотношения, получаем

$$\sqrt{3}(2r_-) = 2(r_+ + r_-),$$

откуда

$$\boxed{\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732}.$$

При меньших значениях этого отношения анионы фиксированного размера препятствуют дальнейшему сжатию идеализированной структуры.

5.14

SMILES ионной формульной единицы хлорида калия — $[\text{K}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Поскольку $h^2 + k^2 + l^2 = 4$, отражение относится к семейству $\{200\}$, и

$$d_{200} = \frac{a}{2}.$$

Дифракция Брэгга первого порядка удовлетворяет условию

$$\lambda = 2d_{200} \sin \theta = a \sin \theta.$$

Следовательно,

$$a = \frac{\lambda}{\sin 14.2^\circ}.$$

При буквальном использовании напечатанной длины волны:

$$a = \frac{154 \text{ nm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ nm} \approx \boxed{628 \text{ nm}}.$$

По-видимому, в единице измерения указанной длины волны допущена ошибка: излучению CuK α соответствует приблизительно $154 \text{ pm} = 0.154 \text{ nm}$, что даёт параметр решётки атомного масштаба:

$$a = \frac{154 \text{ pm}}{\sin 14.2^\circ} = 627.784 \text{ pm} \approx \boxed{628 \text{ pm}}.$$

Ниже сохранены обе интерпретации.

5.15

Поместим ион калия, K^+ , $[\text{K}^+]$, в начало координат. В структуре каменной соли:

- Его первая координационная сфера содержит шесть хлорид-ионов на расстоянии $a/2$.
- Ионы второй координационной сферы находятся в положениях, получаемых перестановками координат $(\pm a/2, \pm a/2, 0)$. Их $3 \times 4 = 12$, и все они являются ионами калия.
- Ионы третьей координационной сферы находятся в положениях $(\pm a/2, \pm a/2, \pm a/2)$. Их $2^3 = 8$, и все они являются хлорид-ионами.

Таким образом,

$$r_2 = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}},$$

и

$$r_3 = \sqrt{3\left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}a}{2}.$$

При использовании, по-видимому, подразумевавшейся длины волны в бланк ответов следует внести:

2 nd : число	Знак заряда	Расстояние (пм)	3 rd : число	Знак заряда	Расстояние (пм)
12	+	444	8	—	544

Неокруглённые расстояния равны 443.910 pm и 543.677 pm .

При буквальном использовании напечатанной длины волны 154 nm соответствующие расстояния вместо этого равны

$$\boxed{r_2 = 4.44 \times 10^5 \text{ pm}, \quad r_3 = 5.44 \times 10^5 \text{ pm}}.$$

Числа соседей и знаки зарядов остаются прежними.

5.16

Наименьший угол дифракции соответствует наибольшему разрешённому межплоскостному расстоянию, а значит, наименьшему ненулевому разрешённому значению $h^2 + k^2 + l^2$.

Индексы (100) и (110) имеют смешанную чётность и запрещены приведённым правилом для ГЦК-структуры. Первое разрешённое семейство — {111}, для которого

$$h^2 + k^2 + l^2 = 3, \quad d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}.$$

Поэтому

$$\sin \theta_{\min} = \frac{\lambda}{2d_{111}} = \frac{\sqrt{3} \lambda}{2a}.$$

Используя $\lambda/a = \sin 14.2^\circ$ из 5.14, получаем

$$\theta_{\min} = \sin^{-1} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \sin 14.2^\circ \right) = 12.2655^\circ.$$

Таким образом,

$$\boxed{\theta_{\min} = 12.3^\circ}.$$

Проблема с единицей измерения длины волны не влияет на этот угол, поскольку он зависит от отношения λ/a .

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Органическая химия индийских пряностей



Корневища имбиря (*Zingiber officinale*) хорошо известны своими лечебными и вкусоароматическими свойствами. В аюрведе (традиционной системе медицины Индии) различные препараты имбиря применяются для лечения желудочно-кишечных расстройств, простуды и других заболеваний. Жгучий вкус имбиря обусловлен несколькими соединениями. Многие из них представляют собой простые замещённые ароматические соединения с различными боковыми цепями. Особое значение имеют три из них: зингерон, (+)[6]-гингерол (далее называемый просто гингеролом) и шогаол.

Зингерон: $C_{11}H_{14}O_3$

Гингерол: $C_{17}H_{24}O_4$

Шогаол: $C_{17}H_{24}O_3$

6.1 Зингерон даёт положительные реакции с $FeCl_3$ и 2,4-ДНФГ (2,4-динитрофенилгидразином). Он не реагирует с реактивом Толленса. Следовательно, зингерон содержит следующие функциональные группы: (Отметьте X в соответствующих клетках.)

(a) спиртовой гидроксил	☐	(e) сложноэфирная группа	☐
(b) альдегидная карбонильная группа	☐	(f) алкоксильная группа	☐
(c) кетонная карбонильная группа	☐	(g) ненасыщенность	☐
(d) фенольный гидроксил	☐		

Данные, полученные из спектра ЯМР ^1H зингерона, представлены в таблице 1. Некоторые другие полезные сведения приведены в таблице 2.

Таблица 1: Данные спектра ЯМР ^1H зингерона

Химические сдвиги (δ)	Мультиплетность	Относительная интенсивность
2.04	синглет	3
2.69, 2.71	два близко расположенных триплета одинаковой интенсивности	4
3.81	синглет	3
5.90	широкий синглет (обменивается с D_2O)	1
6.4 – 6.8	два дублета с близкими химическими сдвигами и один синглет	3

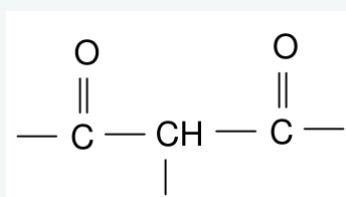
*) Для наглядности некоторые данные были слегка изменены.)

Таблица 2: Приблизительные химические сдвиги ^1H (δ) и константы спин-спинового взаимодействия (J) некоторых протонов

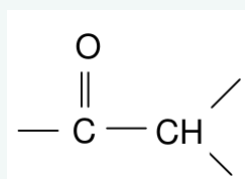
Химические сдвиги ^1H

алкил - H	0.9 - 1.5	[S1]	3.4 - 3.6
[S2]	2.0 - 2.7	[S3]	4.0 - 7.0
[S4]	2.3 - 2.9	[S5]	6.0 - 8.0
[S6]	3.3 - 3.9	[S7]	4.0 - 11.0

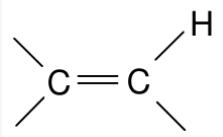
[S1]



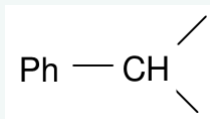
[S2]



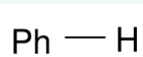
[S3]



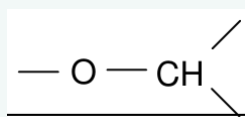
[S4]



[S5]



[S6]



[S7]



Константы спин-спиновой взаимодействия (J)

Алкены	цис	5 – 14 Гц (обычно около 6 – 8 Гц)
	транс	11 – 19 Гц (обычно около 14 – 16 Гц)

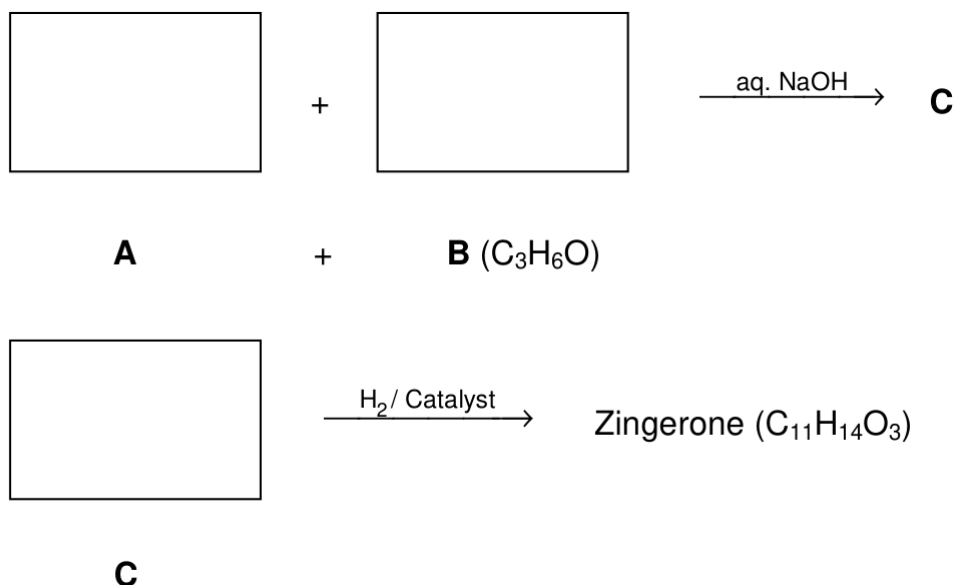
При бромировании зингерона бромной водой образуется только один продукт монобромирования ароматического ядра. ИК-спектр зингерона указывает на наличие слабой *внутримолекулярной* водородной связи. Она сохраняется даже после восстановления зингерона по Клемменсену ($\text{Zn} - \text{Hg}/\text{HCl}$).

6.2 На основании приведённой выше информации установите:

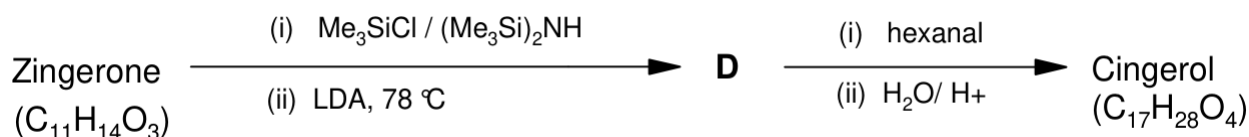
- i) боковую цепь в зингероне
- ii) заместитель в ароматическом кольце
- iii) взаимное расположение заместителей в кольце

6.3 Изобразите возможную структуру зингерона на основании сделанных выше выводов.

6.4 Дополните следующую последовательность реакций синтеза зингерона.



6.5 Зингерон можно легко превратить в гингерол с помощью следующей последовательности реакций:



Примечания: (1) $\text{Me}_3\text{SiCl} / (\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NH}$ используется для превращения OH в $-\text{OSiMe}_3$; группу $-\text{SiMe}_3$ можно удалить кислотным гидролизом.

(2) LDA — диизопропиламин лития, сильное, сильно пространственно затруднённое, ненуклеофильное основание.

i) Изобразите структуру **D**.

ii) Изобразите структуру гингерола.

iii) Дополните проекцию Фишера *R*-энантиомера гингерола.

iv) В приведённой выше последовательности реакций (6.5) образуется около 2 – 3 % другого структурного изомера (**E**) гингерола. Изобразите вероятную структуру **E**.

v) Будет ли соединение **E** образовываться в виде

(a) пары энантиомеров? ☐

(b) смеси диастереомеров? ☐

(c) смеси энантиомерной пары и мезо-изомера? ☐

(Отметьте X в соответствующей клетке.)

vi) Гингерол ($\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$) при нагревании с кислотой мягкого действия (например, KHSO_4) даёт шогаол ($\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_3$). Изобразите структуру шогаола.

6.6 Куркума (*Curcuma longa*) — пряность, широко используемая в индийской кухне. Она также применяется в аюрведических лекарственных препаратах. Куркумин ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$), активный компонент куркумы, структурно родствен гингеролу. Он проявляет кето-енольную

таутомерию. Куркумин обуславливает жёлтый цвет куркумы и, вероятно, также её жгучий вкус.

Спектр ЯМР ^1H кетоформы куркумина содержит ароматический сигнал, сходный с сигналом гингерола. В нём также наблюдаются синглет около δ 3.5 (2H) и два дублета (по 2H каждый) в области δ 6 – 7 с $J = 16$ Hz. Его можно синтезировать конденсацией ДВУХ молей **A** (см. 6.4) с одним молекул пентан-2,4-диона.

i) Изобразите стереохимическую структуру куркумина.

ii) Изобразите структуру енольной формы куркумина.

iii) Куркумин имеет жёлтый цвет, поскольку в нём имеется

(a) фенильное кольцо ☐

(b) карбонильная группа ☐

(c) протяжённая система сопряжения ☐

(d) гидроксильная группа ☐

(Отметьте X в соответствующей клетке.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Далее Ar обозначает **4-гидрокси-3-метоксифенильную группу**, SMILES фрагмента [*]c1cc(OC)c(O)cc1. Символ подстановки обозначает связь с боковой цепью.

- **6.1:** Отметьте **(c) кетонная карбонильная группа** и **(d) фенольный гидроксил**.
- **6.2(i): 3-Оксобутильная боковая цепь**, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$; SMILES фрагмента [*]CCC(=O)C.
- **6.2(ii): Метоксигруппа**, SMILES фрагмента [*]OC, в дополнение к установленному **фенольному гидроксилу**, SMILES фрагмента [*]O.
- **6.2(iii):** Приняв атом кольца, к которому присоединена боковая цепь, за C1, расположите метоксигруппу у C3, а гидроксил у C4. Таким образом, гидроксил и метоксигруппа находятся в **орто**-положениях, гидроксил и боковая цепь — в **пара**-положениях, а метоксигруппа и боковая цепь — в **мета**-положениях.
- **6.3: Зингерон**, 4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)бутан-2-он:



SMILES: CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.4 — A: Ванилин**, 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид.

SMILES: O=Cc1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.4 — B: Ацетон**, пропан-2-он.

SMILES: CC(=O)C.

- **6.4 — С: Дегидрозингерон**, изображённый в виде обычного *E*-продукта конденсации, (3*E*)-4-(4-гидрокси-3-метоксифенил)бут-3-ен-2-он.
SMILES: CC(=O)/C=C/c1cc(OC)c(O)cc1.

- **6.5(i): D — литиевый енолят О-триметилсилилзингерона, образованный со стороны метильной группы.** Фенольный атом кислорода защищён, а концевая метильная группа превратилась в концевую метиленовую группу енолята.
SMILES: C=C([O-])CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1.[Li+].

- **6.5(ii): [6]-Гингерол**, 5-гидрокси-1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)декан-3-он:



SMILES без указания конфигурации: CCCCC(O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

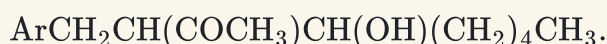
Его правильная формула — $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$. Описанный ахиральный синтез даёт рацемат.

- **6.5(iii): (5*R*)-[6]-Гингерол.**

SMILES: CCCC[C@@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

В проекции Фишера с $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Ar}$ над стереоцентром и $(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ под ним расположите **H слева, а OH справа**.

- **6.5(iv): E**, 3-(4-гидрокси-3-метоксибензил)-4-гидроксинonan-2-он:



SMILES без указания конфигураций: CC(=O)C(Cc1cc(OC)c(O)cc1)C(O)CCCC.

- **6.5(v): Отметьте (b), смесь диастереомеров.** Имеются две энантиомерные пары, мезоформа отсутствует.

- **6.5(vi): [6]-Шогаол**, 1-(4-гидрокси-3-метоксифенил)дец-4-ен-3-он:



Ожидаемая основная 4*E*-форма имеет SMILES

CCCCC/C=C/C(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

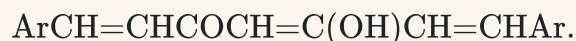
- **6.6(i): Дикетоформа куркумина**, (1*E*,6*E*)-1,7-бис(4-гидрокси-3-метоксифенил)гепта-1,6-диен-3,5-дион:



с обеими внешними двойными связями в конфигурации *E*.

SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)CC(=O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

- **6.6(ii): Енольный таутомер куркумина с водородной связью**, (1*E*,4*Z*,6*E*)-5-гидрокси-1,7-бис(4-гидрокси-3-метоксифенил)гепта-1,4,6-триен-3-он:



SMILES: COc1cc(/C=C/C(=O)/C=C(O)/C=C/c2cc(OC)c(O)cc2)ccc1O.

Направьте енольную OH-группу к оставшемуся карбонильному атому кислорода для образования внутримолекулярной водородной связи.

- **6.6(iii): Отметьте (c), протяжённая система сопряжения.**

Решение

6.1 — Качественные реакции на функциональные группы

Хлорид железа(III), $[\text{Fe}^{+3}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, даёт характерную положительную реакцию на фенольную гидроксильную группу.

2,4-Динитрофенилгидразин, $\text{NNc1ccc}([N^+](=O)[O^-])\text{cc1}[N^+](=O)[O^-]$, обнаруживает альдегидную или кетонную карбонильную группу. Отрицательная проба Толленса в рамках предполагаемой интерпретации исключает альдегидный вариант. Следовательно, карбонильная группа является кетонной.

Активный ион реактива Толленса — **диамминсеребро(I)**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] < -[\text{NH}_3]$; его координационная геометрия линейная.

Следовательно, эти пробы обосновывают выбор клеток **(c)** и **(d)**. Наличие метоксигруппы устанавливается по приведённым далее данным ЯМР.

6.2 — Боковая цепь, заместители и их взаимное расположение

Для зингерона, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$, степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(11) + 2 - 14}{2} = 5.$$

На бензольное кольцо приходятся четыре степени ненасыщенности, а на кетонную группу — пятая. Таким образом, боковая цепь не требует дополнительной двойной связи углерод–углерод или цикла.

Отнесение сигналов ЯМР:

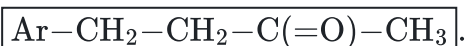
δ , м. д.	Интеграл	Отнесение и вывод
2.04	3	Метильная группа, непосредственно связанная с карбонилем, $-\text{COCH}_3$. Она даёт синглет, поскольку у соседнего карбонильного атома углерода нет протона.
2.69, 2.71	4	Две соседние метиленовые группы, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, каждая из которых даёт приблизительно триплет. Одна находится в бензильном положении, другая — рядом с кетонной группой.
3.81	3	Метоксигруппа, $-\text{OCH}_3$.
5.90	1	Обменивающийся протон фенольной OH-группы.
6.4– 6.8	3	Три ароматических протона: два соседних протона и один практически изолированный протон в упрощённом спектре.

Суммарное число протонов по интегралам составляет

$$3 + 4 + 3 + 1 + 3 = 14,$$

что соответствует молекулярной формуле.

6.2(i). Ацетильная метильная группа и две взаимодействующие метиленовые группы требуют следующей структуры:

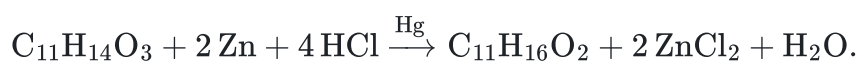


Два близко расположенных метиленовых сигнала нельзя по отдельности отнести к бензильному положению и положению рядом с карбонилем только на основании приведённых химических сдвигов.

6.2(ii). Синглет ^3H при $\delta 3.81$ указывает на метоксигруппу. Вместе с фенольной OH -группой и боковой цепью это даёт три заместителя в ароматическом кольце.

6.2(iii). Внутримолекулярная водородная связь сохраняется после удаления кетонного атома кислорода восстановлением по Клемменсену. Следовательно, её акцептором должен быть атом кислорода метоксигруппы. Гидроксильная и метоксигруппа должны быть соседними, что позволяет фенольной OH -группе быть направленной к эфирному атому кислорода.

Для полноты приведём восстановленное соединение: **4-бутил-2-метоксифенол**, $\text{CCCCc1cc(OC)c(O)cc1}$. Уравнение восстановления по Клемменсену с расставленными коэффициентами:

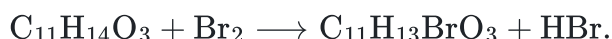


Характер ароматических сигналов ЯМР и результат бромирования завершают установление структуры. Фенольная OH -группа сильно направляет бромирование в орто- и пара-положения по отношению к себе. Чтобы доступным оставалось только одно такое положение:

- одно орто-положение занято метоксигруппой;
- пара-положение занято боковой цепью;
- другое орто-положение остаётся доступным для бромирования.

Если атому кольца с боковой цепью присвоить номер C1, то метоксигруппа находится у C3, гидроксил — у C4, а бромирование происходит по C5.

Продукт, **4-(3-бром-4-гидрокси-5-метоксифенил)бутан-2-он**, имеет SMILES $\text{CC(=O)CCCC1C(OC)C(O)C(Br)C1}$. Уравнение его образования с расставленными коэффициентами:



При исходной нумерации кольца H5 и H6 дают два основных ароматических дублета, а H2 — приблизительный синглет. Малые дальние спин-спиновые взаимодействия в упрощённых данных не учитываются.

6.3 — Зингерон

Всем данным удовлетворяет структура



где Ar — 4-гидрокси-3-метоксифенил.

Чтобы изобразить её, присоедините к C1 кольца четырёхуглеродную цепь в порядке метилен–метилен–карбонильный углерод–метил, расположите метоксигруппу у C3 кольца, а гидроксил — у C4 кольца. Это зингерон, название и SMILES которого приведены в разделе «Ответы».

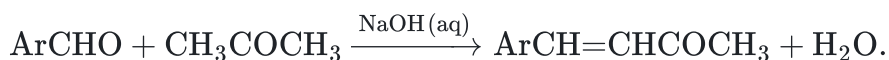
6.4 — Синтез зингерона

Заключительное гидрирование позволяет предположить, что **C** — соответствующий сопряжённый енон:



Ретросинтетическое расщепление его вновь образованной двойной связи углерод–углерод даёт альдегид **ванилин, А**, и кетон **ацетон, В**.

Уравнение альдольной конденсации с расставленными коэффициентами:

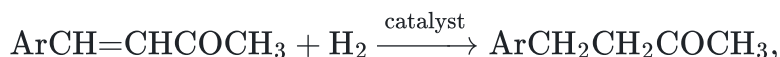


В молекулярных формулах:

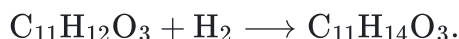


Гидроксид создаёт небольшую равновесную концентрацию еноля ацетона. Его атом углерода атакует карбонильный атом углерода альдегида, а π -электроны альдегидной группы смещаются к кислороду. Перенос протона даёт β -гидроксикетон, а отщепление воды приводит к сопряжённому енону **С**, дегидрозингерону.

Последующее селективное гидрирование двойной связи углерод–углерод даёт зингерон:



или



E-Енон — обычный преимущественно образующийся продукт конденсации; обе геометрические конфигурации алкена при гидрировании дали бы один и тот же насыщенный продукт.

6.5(i) — Образование и структура **D**

Фенольную ОН-группу сначала необходимо защитить, чтобы она не расходовала сильное основание.

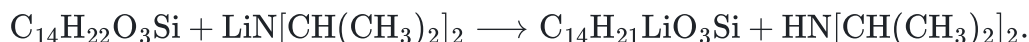
Соответствующие реагенты и защищённое промежуточное соединение:

Название	SMILES
Хлортриметилсилан	<chem>C[Si](C)(C)Cl</chem>
Гексаметилдисилазан	<chem>C[Si](C)(C)N[Si](C)(C)C</chem>
О-Триметилсилилзингерон	<chem>CC(=O)CCc1cc(OC)c(O[Si](C)(C)C)cc1</chem>
Диизопропиламид лития, LDA	<chem>CC(C)[N-]C(C)C.[Li+]</chem>
Диизопропиламин	<chem>CC(C)NC(C)C</chem>

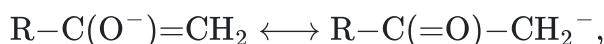
Суммарное уравнение введения защиты гексаметилдисилазаном с расставленными коэффициентами:



Объёмное основание преимущественно отщепляет протон от менее пространственно затруднённой концевой метильной группы в предполагаемых условиях образования кинетического еноля. Депротонирование описывается уравнением



Таким образом, **D** представляется резонансными формами



с противоионом лития, где R — защищённый арилэтильный остаток.

Чтобы изобразить D, сохраните ароматическую метоксигруппу, замените фенольную OH-группу на $-\text{OSiMe}_3$, а концевой фрагмент $-\text{COCH}_3$ — на $-\text{C}(\text{O}^-)=\text{CH}_2$ с противоионом Li^+ .

Его SMILES в разделе «Ответы» задаёт формальную ионную пару. Координация лития и агрегация в условии задачи не уточняются.

Обычная температура этой кинетической енолизации — -78°C ; в приведённой схеме напечатано 78°C .

6.5(ii) — Образование и структура гингерола

Гексаналь, CCCCCC=O , предоставляет альдегидный атом углерода с пентильным заместителем.

Концевой атом углерода D атакует карбонильный атом углерода гексаналя. Альдегидная карбонильная группа превращается в алкогольную; кислотная обработка протонирует её и удаляет фенольную триметилсилильную защитную группу.

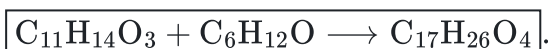
Получающийся углеродный скелет:



Суммарная реакция образования углеродного скелета представляет собой альдольное присоединение:

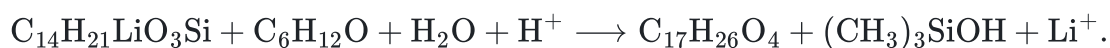


Следовательно,



Это устанавливает правильную формулу гингерола независимо от противоречащих друг другу напечатанных формул.

С учётом противоиона лития и гидролиза силильной группы суммарное уравнение обработки с расставленными коэффициентами имеет вид



Кремнийсодержащий продукт — **триметилсиланол**, $\text{C}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{O}$.

В этом основном продукте образуется только один стереоцентр. Поскольку исходные вещества и реагенты ахиральны, синтез даёт равные количества двух энантиомеров, если не включить стадию разделения рацемата или асимметрическую стадию. Сам по себе знак (+) во введении не определяет конфигурацию *R* или *S*.

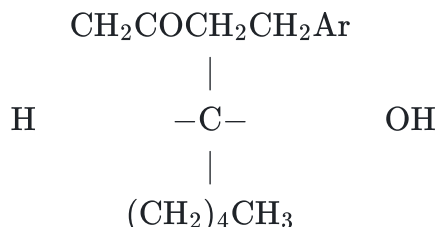
6.5(iii) — Проекция Фишера R-энантиомера

У атома C5 гингерола приоритеты по правилам CIP таковы:



При первом сравнении две углеродные цепи равноценны: каждая начинается с метиленового атома углерода. При следующем сравнении карбонильный атом углерода имеет формальный список присоединённых атомов (O, O, C), который имеет более высокий приоритет, чем список алкильной цепи (C, H, H).

Подходящая проекция Фишера:

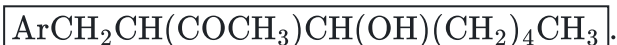


Горизонтальные связи направлены к наблюдателю, вертикальные — от него. Здесь группа с наименьшим приоритетом, H, направлена к наблюдателю, поэтому видимое направление последовательности $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ обращается, что даёт *R*.

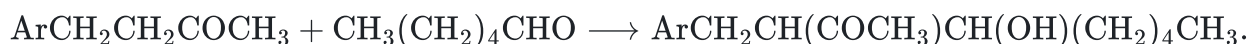
Соответствующий стереохимический SMILES: CCCCC[C@H](O)CC(=O)CCc1cc(OC)c(O)cc1.

6.5(iv) — Строение побочного продукта E

У зингерона также имеется способная к енолизации метиленовая группа с другой стороны карбонила. Депротонирование в этом положении, происходящее в небольшой степени, с последующим присоединением к гексаналю даёт



Суммарное уравнение присоединения с расставленными коэффициентами:



Это **3-(4-гидрокси-3-метоксибензил)-4-гидроксинonan-2-он**, E. Он имеет ту же молекулярную формулу, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_4$, что и гингерол, но иной порядок соединения атомов.

6.5(v) — Стереизомеры E

E имеет два стереогенных центра, C3 и C4 в основной цепи nonan-2-она. Внутренняя симметрия, которая могла бы привести к мезоформе, отсутствует.

Четыре конфигурации и их SMILES с явным указанием стереохимии:

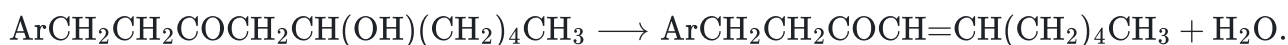
Стереизомер E	SMILES
(3 <i>R</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>R</i> , 4 <i>S</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@@H](O)CCCC</chem>
(3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-E	<chem>CC(=O)[C@@H](Cc1cc(OC)c(O)cc1)[C@H](O)CCCC</chem>

Первые два образуют одну энантиомерную пару, а последние два — другую. Представители разных пар являются диастереомерами. Относительные количества двух пар не обязательно равны.

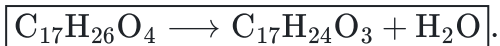
Таким образом, правильный ответ — **(b), смесь диастереомеров**.

6.5(vi) — Дегидратация с образованием шогаола

Гингерол — β-гидроксикетон. При дегидратации, катализируемой кислотой, отщепляются гидроксил у C5 и водород от C4, в результате чего образуется двойная связь углерод–углерод, сопряжённая с кетонной группой:



Молекулярное уравнение:



Продукт — **[6]-шогаол**. Изобразите двойную связь между C4 и C5 боковой цепи, непосредственно рядом с карбонильной группой у C3.

Ожидается преимущественное образование менее пространственно затруднённого *E*-енона. Приведённые данные устанавливают положение сопряжённой алкеновой связи, но не дают независимого измерения её геометрии.

6.6(i) — Структура и стереохимия дикетоформы куркумина

Пентан-2,4-дион, также называемый ацетилацетоном, имеет SMILES CC(=O)CC(=O)C.

Конденсация его двух концевых метильных групп с двумя молекулами ванилина даёт



Материальный баланс в молекулярных формулах:



Эта структура объясняет данные ЯМР:

- Два одинаковых замещённых ароматических кольца дают эквивалентные наборы ароматических сигналов, сходные с сигналами гингерола.
- Центральная группа $-\text{COCH}_2\text{CO}-$ даёт синглет 2H около $\delta 3.5$, что согласуется с приведённым диапазоном 3.4–3.6 для атома углерода между двумя карбонильными группами.
- Благодаря симметрии молекулы четыре винильных протона образуют два набора по два протона, давая два дублета 2H.
- $J = 16 \text{ Hz}$ находится в приведённом диапазоне для транс-расположения и превышает приведённый диапазон для цис-расположения. Следовательно, обе внешние двойные связи имеют конфигурацию *E*.

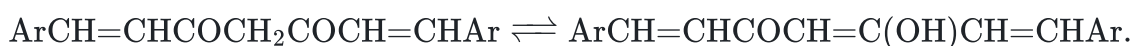
Степень ненасыщенности также согласуется со структурой:

$$\text{DBE} = \frac{2(21) + 2 - 20}{2} = 12.$$

Из них восемь приходятся на два бензольных кольца, две — на карбонильные группы и две — на дополнительные двойные связи углерод–углерод.

6.6(ii) — Енольная форма

Енолизация одной карбонильной группы с использованием водорода центральной метиленовой группы даёт



Молекулярная формула остаётся $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_6$. Перенос протона, катализируемый кислотой или основанием, превращает одну карбонильную группу в енольную OH-группу с одновременным образованием центральной двойной связи углерод–углерод.

Изобразите енольную OH-группу и оставшийся карбонильный атом кислорода по одну сторону центрального фрагмента. Благоприятная центральная конфигурация *Z* позволяет образоваться водородной связью $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$, замыкающей шестичленный псевдоцикл. Две внешние двойные

связи сохраняют свои конфигурации E .

SMILES, приведённый в разделе «Ответы», кодирует $1E, 4Z, 6E$. Сам по себе он не кодирует водородную связь или приблизительно плоскую конформацию, обеспечивающую сопряжение.

6.6(iii) — Причина жёлтой окраски

Правильный выбор — **(с), протяжённая система сопряжения**.

Ароматические кольца, алкеновые связи и карбонильные/енольные группы образуют протяжённые сопряжённые системы. В енольном таутомере сопряжение непрерывно распространяется вдоль всей центральной цепи. Это снижает энергию электронного возбуждения настолько, что поглощение достигает видимой области; поглощение в фиолетово-синей части спектра обуславливает наблюдаемую жёлтую окраску.

Для полноты приведём названия и SMILES малых химических частиц, использованных в уравнениях выше:

Частица	SMILES
Вода	O
Молекулярный водород	[H][H]
Гидроксид натрия	[Na+] . [OH-]
Бром	BrBr
Бромоводород	Br
Цинк	[Zn]
Ртуть	[Hg]
Хлороводород	Cl
Хлорид цинка	[Zn+2] . [Cl-] . [Cl-]
Аммиак	N
Ион водорода	[H+]
Ион лития	[Li+]
Гидросульфат калия	[K+] . [O-]S(=O)(=O)O

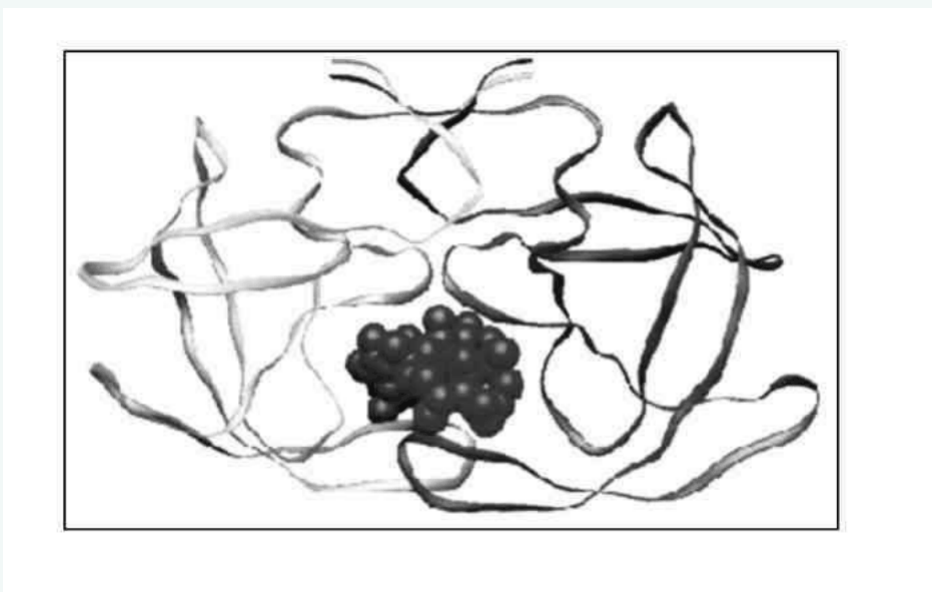
Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Пептиды и белки

[В таблицах аминокислот обозначения S1–S8 относятся к рисункам структур, приведённым непосредственно под каждой таблицей.]

ЗАДАЧА 7

Пептиды и белки



Сворачивание белка

Известно, что белки (полипептиды) могут принимать различные конформации основной цепи. В одной конформации основная цепь почти полностью вытянута (как в параллельном или антипараллельном β -слое), а в другой — полностью свёрнута (как в α -спирали).

7.1 Расстояние между концами гексапептида в полностью вытянутой конформации приблизительно равно:

- (a) 10 Å ☐
- (b) 15 Å ☐
- (c) 20 Å ☐
- (d) 25 Å ☐

(Отметьте знаком X правильный вариант.)

7.2 Предполагая, что приведённый ниже гексапептид находится в конформации α -спирали, нарисуйте стрелку, соединяющую атом кислорода с амидной группой NH, с которой он образует водородную связь.

7.3 Приведённые ниже гексапептиды (**A** и **B**) имеют существенно различающиеся конформации в воде при pH 7.0, особенно после фосфорилирования гидроксильных групп серина. **A** обладает умеренно выраженной спиральной структурой, которая усиливается при фосфорилировании серина. **B** обладает слабо выраженной спиральной структурой и полностью разупорядочивается при фосфорилировании серина. Нарисуйте соединяющие стрелки, указывающие взаимодействия между остатками, которые обуславливают это различие в поведении.

Рассмотрим следующий процесс сворачивания/разворачивания трипептидного участка в большом белке. Изменение свободной энергии (ΔG) будет зависеть от взаимодействия развёрнутого трипептида с растворителем (водой) и от его взаимодействия с остальной частью белка в свёрнутом состоянии (см. ниже). Предположим, что трипептид состоит из

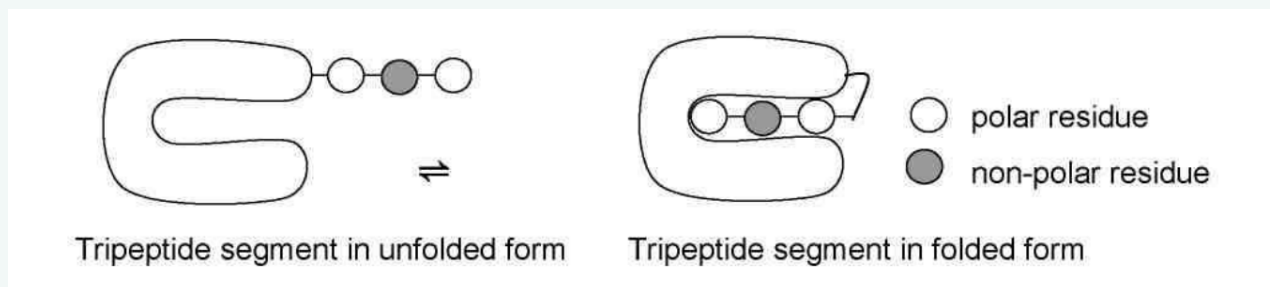
одного неполярного (гидрофобного; заштрихованного) и двух полярных (гидрофильных; незаштрихованных) остатков. Примем следующие приближённые значения изменений свободной энергии взаимодействия:

(a) неполярного остатка с растворителем (водой): $\Delta G = +8 \text{ kJ mol}^{-1}$

(b) неполярного остатка с остальной частью белка: $\Delta G = -4 \text{ kJ mol}^{-1}$

(c) полярного остатка с растворителем (водой): $\Delta G = -16 \text{ kJ mol}^{-1}$

(d) полярного остатка с остальной частью белка: $\Delta G = -14 \text{ kJ mol}^{-1}$

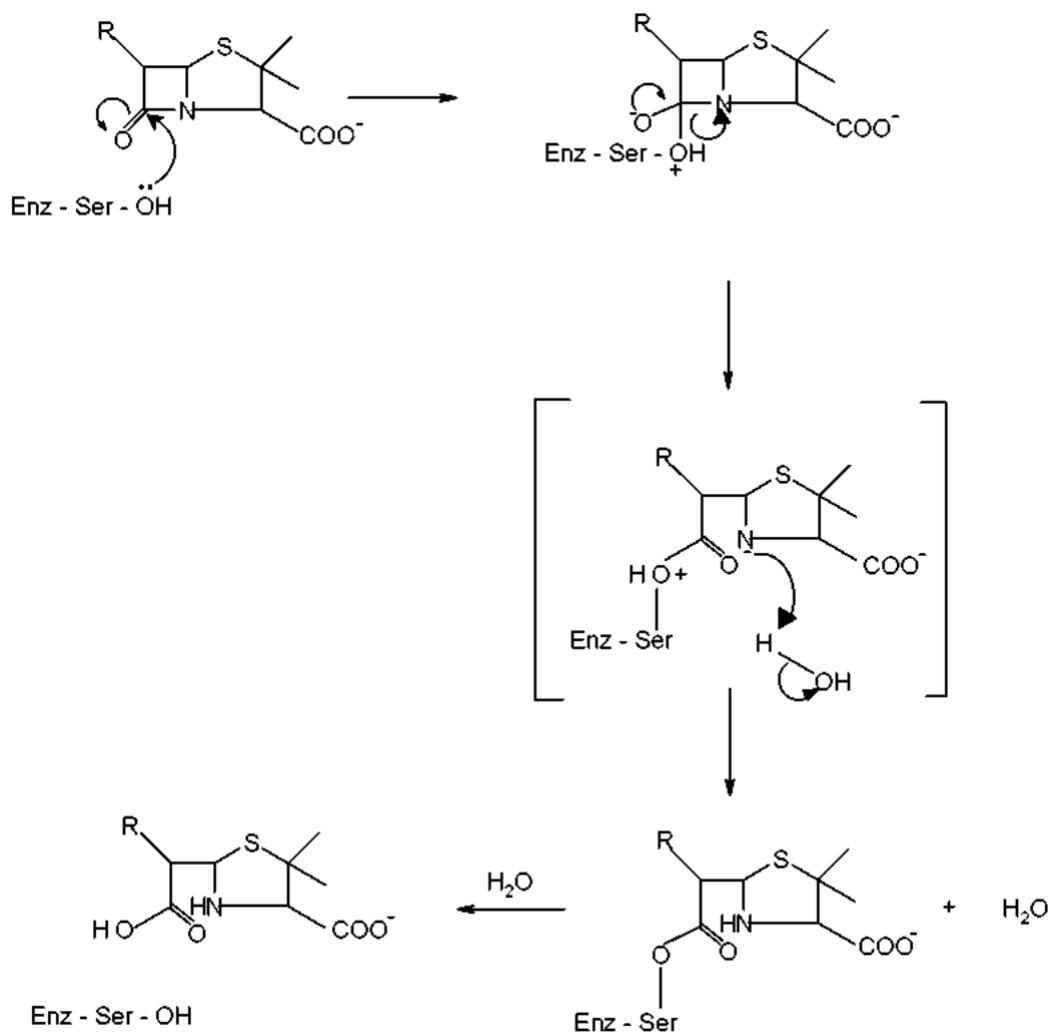


7.4 Рассчитайте ΔG сворачивания трипептидного участка.

7.5 Рассчитайте ΔG сворачивания трипептидного участка, если все три остатка полярны.

β -лактамаза и лекарственная устойчивость

Пенициллины — эффективные препараты для борьбы с бактериальными инфекциями. Однако с годами тревожной тенденцией стало появление бактерий, устойчивых к лекарственным препаратам. Устойчивость к пенициллину возникает вследствие секреции фермента β -лактамазы (также известной как пенициллиназа), который инактивирует пенициллин, раскрывая его β -лактамное кольцо. Механизм раскрытия этого β -лактамного кольца включает нуклеофильную атаку гидроксильной группы серина, серин-ОН, в активном центре фермента, как показано ниже.



Была предпринята попытка охарактеризовать β -лактамазу из *Staphylococcus aureus*. При обработке чистого фермента фосфорилирующим реагентом с радиоактивной меткой [^{32}P] метка включалась только в серин активного центра. Анализ показал, что этот серин {молекулярная масса = 105 единиц массы (Da)} составлял 0.35% массы β -лактамазы.

7.6 Оцените минимальную молекулярную массу этой β -лактамазы.

7.7 Приблизительное число аминокислотных остатков в белке такого размера составляет:

- (a) 100 ☐
- (b) 150 ☐
- (c) 275 ☐
- (d) 375 ☐

[Отметьте знаком X правильный вариант.]

Для установления структуры активного центра β -лактамазу гидролизовали с помощью специфического фермента трипсина. В результате был получен гексапептид P1, содержащий серин активного центра. Аминокислотный анализ выявил следующие аминокислоты в эквимольном соотношении: Glu, Leu, Lys, Met, Phe и Ser. Обработка P1 реагентом Эдмана (фенилизотиоцианатом) дала фенилтиогидантоиновое (PTH) производное фенилаланина и пептид P2.

Обработка P1 бромцианом (CNBr) дала кислый тетрапептид P3 и дипептид P4.

Обработка P2 1-фтор-2,4-динитробензолом с последующим полным гидролизом дала N-2,4-динитрофенил-Glu. P1, P2 и P3 содержат серин активного центра.

7.8 На основании приведённых сведений определите аминокислотные последовательности P1, P2, P3 и P4.

7.9 Рассчитайте молекулярную массу P3 в единицах массы (Da), используя данные прилагаемой таблицы.

Активный центр β -лактамазы создаёт уникальное микроокружение, благодаря которому каталитическая группа серин-ОН становится необычайно реакционноспособным нуклеофилом. Константа скорости первого порядка для реакции, катализируемой β -лактамазой, равна 350 s^{-1} . Для гидролиза пенициллина свободной группой серин-ОН (при концентрации 1 M) в растворе константа скорости псевдопервого порядка равна 0.5 s^{-1} .

7.10 На основании приведённых сведений рассчитайте эффективную концентрацию этого нуклеофила в активном центре фермента.

Молекула, конкурирующая с пенициллином за связывание с активным центром β -лактамазы, может ингибировать фермент. Ниже приведены константы диссоциации (K_D) комплекса ингибитор-лактамаза для трёх различных ингибиторов:

Ингибитор	Константа диссоциации (K_D)
A	2.0×10^{-3}
B	1.0×10^{-6}
C	5.0×10^{-9}

7.11 Укажите, какой из этих ингибиторов наиболее эффективно защищает пенициллин от β -лактамазы. [Отметьте знаком X правильный вариант]

A ☐

B ☐

C ☐

Методом рационального конструирования был разработан ингибитор β -лактамазы. После его связывания с активным центром фермента нуклеофильная атака группы ОН серина приводила к раскрытию β -лактамного фрагмента ингибитора и отщеплению Br^- . В результате образуется реакционноспособный электрофил, который связывает остаток X активного центра, инактивируя фермент.

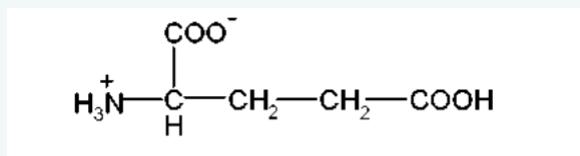
7.12 На основании приведённых сведений определите электрофил (A) и конечный продукт (B), образующиеся при инаktivации фермента показанным ингибитором.

Таблица

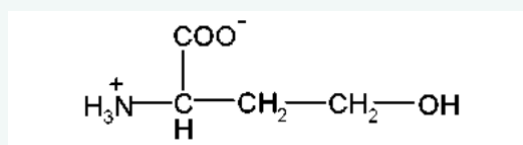
Аминокислота	Структура	Молекулярная масса (Da)
Glu – Глутаминовая кислота	S1	147
Hms – Гомосерин	S2	119
Leu – Лейцин	S3	131

Аминокислота	Структура	Молекулярная масса (Da)
Met – Метионин	S4	149
Lys – Лизин	S5	146
Phe – Фенилаланин	S6	165

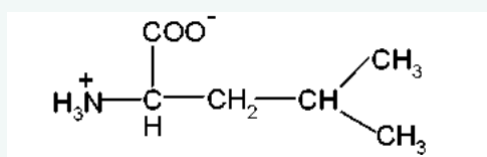
S1:



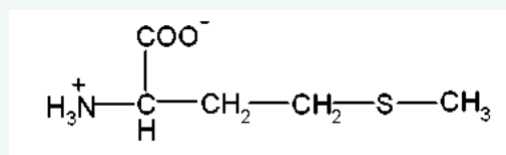
S2:



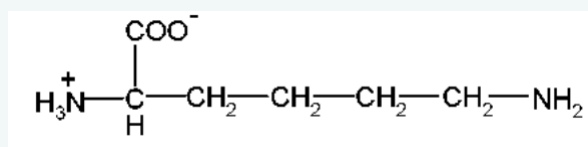
S3:



S4:



S5:



S6:

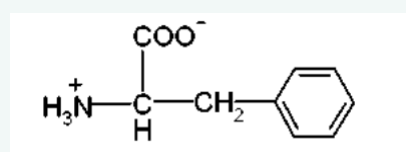
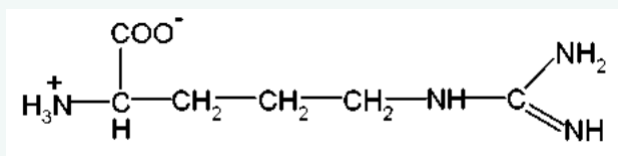


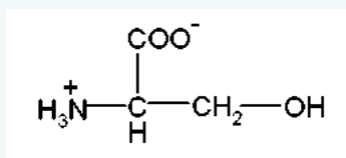
Таблица (продолжение)

Аминокислота	Структура	Молекулярная масса (Da)
Arg – Аргинин	S7	174
Ser – Серин	S8	105

S7:



S8:



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1: (с), приблизительно 20 Å.**
- **7.2:** Соедините карбонильный атом кислорода остатка i с амидным атомом водорода остатка $i + 4$. Для гексапептида: $1 \rightarrow 5$ и $2 \rightarrow 6$.
- **7.3:** Фосфорилирование вносит отрицательный заряд. Благоприятные взаимодействия фосфат-катион могут усиливать спиральную структуру А; неблагоприятные электростатические взаимодействия могут дестабилизировать спиральную структуру В. **Без отсутствующих последовательностей точно определить взаимодействующие остатки невозможно.**
- **7.4:** $\Delta G_{\text{fold}} = -8 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.5:** $\Delta G_{\text{fold}} = +6 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **7.6:** $M_{\text{min}} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da} = 30 \text{ kDa}$.
- **7.7: (с), приблизительно 275 остатков.**
- **7.8:** Последовательности, записанные от N-конца к С-концу:
- **P1:** Phe–Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P2:** Glu–Ser–Met–Leu–Lys.
- **P3:** Phe–Glu–Ser–Hms, для гомосериновой формы.
- **P4:** Leu–Lys.
- **7.9:** $M(\text{P3}) = 482 \text{ Da}$ для гомосериновой формы, указанной в таблице.
- **7.10:** $c_{\text{eff}} = 7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}$.
- **7.11: С,** имеющий наименьшее значение K_D .
- **7.12: А** — электрофильный интермедиат, образующийся из ингибитора после раскрытия β -лактамного кольца и отщепления бромиды; **В** — продукт его ковалентного связывания с остатком X. **Их конкретные структуры невозможно определить без отсутствующего рисунка ингибитора.**

Решение

7.1 — Длина вытянутого гексапептида

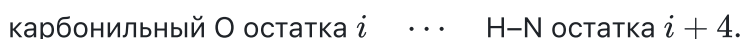
В вытянутой основной цепи пептида на каждый остаток приходится приблизительно 3.3–3.5 Å длины вдоль цепи. Следовательно, приблизительная длина цепи из шести остатков составляет

$$L \approx 6(3.3-3.5) \text{ Å} \approx 20-21 \text{ Å}.$$

Таким образом, правильный вариант — **(с)**, 20 Å. Это приблизительная длина цепи, а не расстояние между точно заданными концевыми атомами.

7.2 — Водородные связи в α-спирали

Пронумеруем остатки от N-конца к C-концу. Характерная для α-спирали водородная связь соединяет



Для шести остатков возможны две внутренние пары:

- Карбонильный атом кислорода остатка **1** и амидный атом водорода остатка **5**.
- Карбонильный атом кислорода остатка **2** и амидный атом водорода остатка **6**.

На структуре в бланке ответов нарисуйте стрелки, соединяющие эти атомы. Карбонильный атом кислорода является акцептором водородной связи, а амидная группа — донором. Эти связи описывают пространственное строение спирали; обычная запись SMILES не кодирует эту конформацию или её водородные связи.

7.3 — Влияние фосфорилирования серина

При pH 7 немодифицированная боковая цепь серина нейтральна. Его фосфатный эфир заряжен отрицательно, причём фосфатная группа преимущественно находится в дианионной форме. Поэтому фосфорилирование изменяет как образование водородных связей, так и электростатические взаимодействия.

Структуры соответствующих аминокислот приведены ниже в виде ионов свободных аминокислот. В реальном пептиде их α-аминогруппы и α-карбоксильные группы вместо этого участвуют в образовании основной цепи.

Название	SMILES
L-Серин, цвиттер-ион	<chem>[NH3+][C@@H](CO)C(=O)[O-]</chem>
O-Фосфо-L-серин с дианионной фосфатной группой	<chem>[NH3+][C@@H](COP(=O)([O-])[O-])C(=O)[O-]</chem>
L-Аргинин, протонированная гуанидиниевая форма	<chem>[NH3+][C@@H](CCNC(=[NH2+])N)C(=O)[O-]</chem>
L-Лизин с протонированной аминогруппой боковой цепи	<chem>[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
L-Глутамат	<chem>[NH3+][C@@H](CCC(=O)[O-])C(=O)[O-]</chem>

Электростатическое объяснение, согласующееся с наблюдениями, состоит в следующем:

- **А:** Фосфатная группа сближается с положительно заряженной боковой цепью, например с гуанидиниевой группой аргинина или аммонийной группой лизина. Притяжение в

образующейся ионной паре, усиленное водородными связями, стабилизирует спиральную структуру.

- **В:** Фосфатная группа сближается с другой отрицательно заряженной группой, например с карбоксилатной группой глутамата. Отталкивание дестабилизирует эту структуру.

Остатки, положения которых в последовательности различаются на три или четыре позиции, могут сближаться в α -спирали, поэтому их расположение в последовательности имеет значение.

Для такого расположения нарисуйте связь, обозначающую притяжение, от атома кислорода фосфатной группы к соседней катионной боковой цепи в А и укажите отталкивание между фосфатной и соседней анионной группами в В. До фосфорилирования соответствующие контакты с участием гидроксильной группы серина представляли бы собой водородные связи, а не солевые мостики с участием фосфата.

Эти указания по построению рисунка носят условный характер. Отсутствие последовательностей А и В не позволяет указать конкретные номера остатков или установить, что именно эти боковые цепи присутствуют. Вклад также могут вносить взаимодействия с заряженными концами цепи или диполем спирали; одни лишь описанные конформационные изменения не позволяют однозначно определить контакты.

7.4 — Сворачивание участка с одним неполярным и двумя полярными остатками

Используем выражение

$$\Delta G_{\text{fold}} = G_{\text{folded}} - G_{\text{unfolded}}.$$

В развёрнутом участке все три остатка взаимодействуют с водой:

$$G_{\text{unfolded}} = 8 + 2(-16) = -24 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

В свёрнутом участке они взаимодействуют с остальной частью белка:

$$G_{\text{folded}} = -4 + 2(-14) = -32 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\Delta G_{\text{fold}} = -32 - (-24) = -8 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

То же самое можно выразить иначе: погружение неполярного остатка внутрь белка даёт вклад -12 kJ mol^{-1} , тогда как погружение каждого полярного остатка требует $+2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7.5 — Сворачивание участка с тремя полярными остатками

Для каждого полярного остатка свободная энергия взаимодействия изменяется на

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

Следовательно,

$$\Delta G_{\text{fold}} = 3(+2) = +6 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

В рамках упрощённой модели энергии взаимодействий, приведённой в условии, сворачивание энергетически невыгодно.

7.6 — Минимальная молекулярная масса β-лактамазы

Наименьшая возможная молекула фермента содержит один меченый остаток серина в активном центре. Используя указанную массу серина 105 Da, получаем

$$\frac{105 \text{ Da}}{M_{\min}} = \frac{0.35}{100} = 0.0035.$$

Отсюда

$$M_{\min} = \frac{105}{0.0035} = 3.0 \times 10^4 \text{ Da}.$$

Если бы на одну молекулу фермента приходилось n меченых остатков серина, рассчитанная масса была бы в n раз больше этого значения. Поэтому один меченый остаток серина соответствует минимуму.

7.7 — Приблизительное число остатков

Стандартное приближённое значение средней массы аминокислотного **остатка в белке** равно 110 Da. Поэтому

$$N \approx \frac{30\,000 \text{ Da}}{110 \text{ Da residue}^{-1}} \approx 273 \text{ остатка}.$$

Ближайший вариант — **(с), 275**.

7.8 — Последовательности P1–P4

Последовательность устанавливается на основании четырёх наблюдений при расщеплении и введении меток.

1. Трипсин позволяет определить С-концевой остаток.

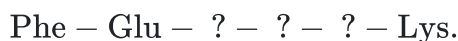
Трипсин расщепляет пептидные связи с С-концевой стороны лизина или аргинина. P1 содержит лизин и не содержит аргинина, поэтому его С-концевой остаток — Lys.

2. Деградация по Эдману позволяет определить первый остаток.

Выделение производного фенилаланина показывает, что P1 начинается с Phe. P2 — оставшийся пентапептид.

3. Мечение N-конца P2 позволяет определить второй остаток P1.

Образование динитрофенил-Glu показывает, что P2 начинается с Glu. Таким образом, частичная последовательность P1 имеет вид



4. Бромциан позволяет установить положение метионина.

Бромциан, BrC#N, расщепляет цепь с С-концевой стороны метионина. В гексапептиде, дающем фрагменты длиной четыре и два остатка, Met должен находиться в положении 4 или в положении 2. Положение 2 уже занято Glu, поэтому Met должен занимать положение 4.

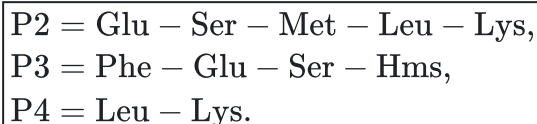
P3 — N-концевой фрагмент из четырёх остатков, содержащий Ser активного центра.

Единственное оставшееся для него место — положение 3. Следовательно, Leu занимает положение 5.

Отсюда



При расщеплении бромцианом метионин на конце N-концевого фрагмента превращается в производное гомосерина. Если принять указанную в таблице форму гомосерина с открытой цепью, получаем



Боковая цепь глутамата обуславливает кислый характер P3.

Следующие записи SMILES представляют нейтральные формы пептидов с природной L-стереохимией и обычными α-пептидными связями:

- **P1 — L-фенилаланил-L-глутамил-L-серил-L-метионил-L-лейцил-L-лизин:**
N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCSC)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O
- **P2 — L-глутамил-L-серил-L-метионил-L-лейцил-L-лизин:**
N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCSC)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O
- **P3 — L-фенилаланил-L-глутамил-L-серил-L-гомосерин:**
N[C@@H](Cc1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCC(=O)O)C(=O)N[C@@H](CO)C(=O)N[C@@H](CCO)C(=O)O
- **P4 — L-лейцил-L-лизин:**
N[C@@H](CC(C)C)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O

Для превращения, доведённого до образования гомосерина с открытой цепью, суммарное уравнение расщепления с расставленными коэффициентами, записанное с использованием этих нейтральных форм пептидов, имеет вид



Дополнительные вещества — вода, O; метилтиоцианат, CSC#N; и бромоводород, [H]Br.

Первоначально образующийся лактон гомосерина обуславливает различие, обсуждаемое далее.

7.9 — Молекулярная масса P3

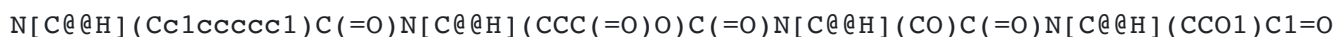
P3 содержит Phe, Glu, Ser и Hms. L-Гомосерин имеет запись N[C@@H](CCO)C(=O)O.

Линейный тетрапептид имеет три пептидные связи, поэтому его масса равна сумме масс четырёх свободных аминокислот за вычетом масс трёх молекул воды:

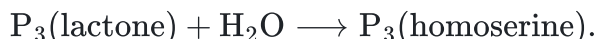
$$\begin{aligned} M(P3) &= 165 + 147 + 105 + 119 - 3(18) \\ &= \boxed{482 \text{ Da}}. \end{aligned}$$

После расщепления бромцианом для концевой остатка **нельзя** использовать массу метионина.

С химической точки зрения при расщеплении бромцианом первоначально образуется концевой **γ-лактон гомосерина**, который может гидролизироваться до гомосерина. Соответствующий лактон P3 — γ-лактон L-фенилаланил-L-глутамил-L-серил-L-гомосерина:



Его гидролиз описывается уравнением



Следовательно, масса лактона составляла бы $482 - 18 = 464 \text{ Da}$. Приведённые в таблице данные для гомосерина указывают на **482 Da** как на предполагаемый ответ.

7.10 — Эффективная концентрация нуклеофила

Для реакции со свободным серином константа скорости псевдопервого порядка равна

$$k_{\text{obs}} = k_2[\text{серин}].$$

При 1 mol L^{-1}

$$k_2 = \frac{0.5 \text{ s}^{-1}}{1 \text{ mol L}^{-1}} = 0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

Определим эффективную концентрацию, приравняв константу скорости ферментативной реакции к $k_2 c_{\text{eff}}$:

$$c_{\text{eff}} = \frac{350 \text{ s}^{-1}}{0.5 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} = \boxed{7 \times 10^2 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Это **кинетическая эффективная молярная концентрация**: концентрация в растворе, которая при таком сравнении обеспечивала бы ту же скорость. Она не является буквальной объёмной концентрацией внутри фермента.

7.11 — Наиболее эффективный ингибитор

Для обратимого связывания

$$\text{E} + \text{I} \rightleftharpoons \text{EI}, \quad K_D = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]}.$$

Меньшее значение K_D означает более прочное связывание. При одинаковой концентрации свободного ингибитора оно также означает большую долю фермента, связанного с ингибитором:

$$f_{\text{bound}} = \frac{[\text{I}]}{K_D + [\text{I}]}.$$

Поскольку

$$5.0 \times 10^{-9} < 1.0 \times 10^{-6} < 2.0 \times 10^{-3},$$

ингибитор С наиболее эффективен при сопоставимых концентрационных условиях. Его молекулярная структура не приведена, поэтому по его K_D нельзя определить ни название молекулы, ни её SMILES.

7.12 — Образование электрофила и инактивация фермента

Отсутствующий рисунок ингибитора необходим для определения структур А и В. Приведённые сведения позволяют установить следующую общую схему механизма:

1. **Серин атакует карбонильную группу β-лактама.** Нарисуйте изогнутую стрелку от неподелённой электронной пары атома кислорода серина к карбонильному атому углерода и ещё одну — от карбонильной π-связи к атому кислорода.
2. **β-Лактамное кольцо раскрывается.** Распад тетраэдрического интермедиата приводит к разрыву связи между ацильным атомом углерода и атомом азота лактама и сопровождается необходимыми переносами протонов. Первоначальный продукт — ацилфермент со сложноэфирной связью по серину. Его сложноэфирную связь можно в общем виде представить как $[*]C(=O)O[*]$, где символы подстановки обозначают фрагменты, происходящие из ингибитора и фермента.
3. **Отщепляется бромид.** Бромид-ион имеет запись $[Br-]$. Его отщепление приводит к образованию электрофила **A**. Отсутствующая схема связей в ингибиторе определяет, какая связь разрывается, какая новая связь или π-система образуется и где расположен электрофильный центр.
4. **Остаток X связывает A.** Нарисуйте стрелку от нуклеофильной неподелённой электронной пары X к электрофильному атому A с соответствующим перераспределением электронов. Образующийся ковалентный аддукт — **B**, который инактивирует фермент.

Текст не указывает атом углерода, несущий бром, заместители ингибитора или химическую природу X. Поэтому **невозможно привести однозначное химическое название, полную запись SMILES, подробный рисунок продуктов или суммарное уравнение с атомным балансом для A и B, не выдумывая отсутствующие структурные сведения.**

Решение проверено по официальному решению.