

IChO 2006

Теоретические задачи и решения · Кёнсан, Корея · 11 теоретических задач с полными решениями

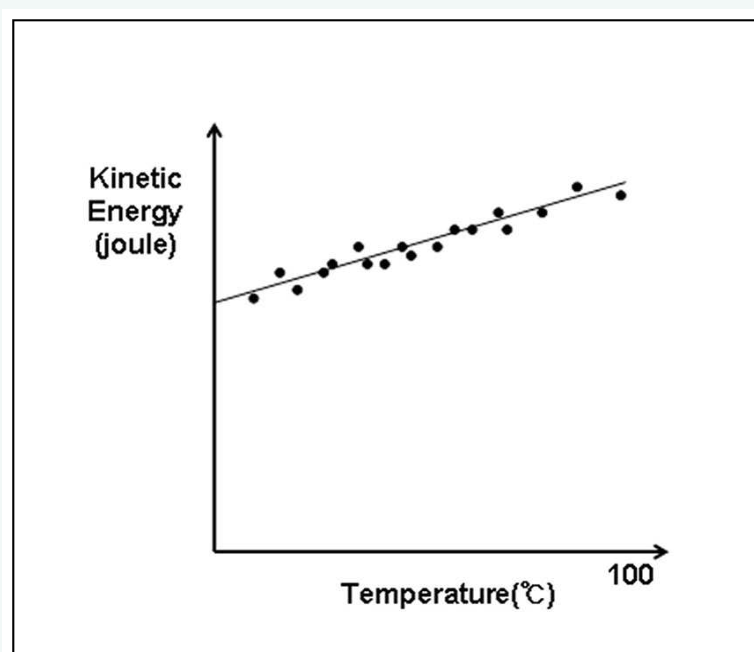
eulersolve.org/icho/2006/

Задача 1: Число Авогадро

Сферические капли воды диспергированы в газообразном аргоне. При 27 °C каждая капля имеет диаметр 1.0 микрометра и испытывает столкновения с атомами аргона. Считайте, что столкновения между каплями не происходят. Установлено, что среднеквадратичная скорость этих капель при 27 °C составляет 0.50 cm s^{-1} . Плотность капли воды равна 1.0 g cm^{-3} .

1.1 Рассчитайте среднюю кинетическую энергию ($mv^2/2$) этой капли при 27 °C. Объём шара определяется выражением $(4/3) \pi r^3$, где r — радиус.

При изменении температуры размер капли и её скорость также изменяются. Установлено, что в интервале от 0 °C до 100 °C средняя кинетическая энергия капли линейно зависит от температуры. Считайте, что эта зависимость остаётся линейной и ниже 0 °C.



При тепловом равновесии средняя кинетическая энергия одинакова независимо от массы частиц (теорема о равнораспределении энергии).

Удельная теплоёмкость газообразного аргона (атомная масса 40) при постоянном объёме составляет $0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

1.2. Рассчитайте число Авогадро, не используя уравнение состояния идеального газа, универсальную газовую постоянную и постоянную Больцмана.

Ответы

- 1.1: $\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}$ на одну каплю.
- 1.2: $N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Решение**1.1**

Радиус капли и её плотность в единицах СИ равны

$$r = \frac{1.0 \times 10^{-6}}{2} = 5.0 \times 10^{-7} \text{ m}, \quad \rho = 1.0 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}.$$

Следовательно, её масса составляет

$$m = \rho \frac{4\pi r^3}{3} = (1.0 \times 10^3) \frac{4\pi}{3} (5.0 \times 10^{-7})^3 = 5.236 \times 10^{-16} \text{ kg}.$$

Среднеквадратичная скорость равна

$$v_{\text{rms}} = 0.50 \text{ cm s}^{-1} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ m s}^{-1}.$$

Поскольку $v_{\text{rms}}^2 = \langle v^2 \rangle$, средняя кинетическая энергия поступательного движения равна

$$\begin{aligned} \overline{E}_k &= \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 \\ &= \frac{1}{2} (5.236 \times 10^{-16}) (5.0 \times 10^{-3})^2 \\ &= 6.545 \times 10^{-21} \text{ J}. \end{aligned}$$

Округляя до двух значащих цифр, получаем

$$\boxed{\overline{E}_k = 6.5 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

1.2

В рамках классического подхода, используемого в этой задаче, при экстраполяции к абсолютному нулю средняя кинетическая энергия поступательного движения обращается в нуль. Следовательно, указанная линейная зависимость от температуры имеет вид

$$\overline{E}_k = aT,$$

где T — абсолютная температура. При 27°C

$$T_0 = 300.15 \text{ K},$$

поэтому прирост энергии одной частицы на один кельвин составляет

$$a = \frac{d\overline{E}_k}{dT} = \frac{\overline{E}_k(T_0)}{T_0} = \frac{6.545 \times 10^{-21}}{300.15} = 2.181 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}.$$

Согласно указанному принципу равнораспределения энергии, средняя кинетическая энергия поступательного движения атома аргона такая же, как у капли при той же температуре. Таким образом, то же значение a справедливо для каждого атома аргона.

Аргон — одноатомный газ, поэтому в рамках этого классического подхода его тепловая энергия представляет собой кинетическую энергию поступательного движения. Следовательно, молярная теплоёмкость при постоянном объёме равна

$$C_{V,m} = \frac{dU_m}{dT} = N_A \frac{d\bar{E}_k}{dT} = N_A a.$$

Из заданного значения удельной теплоёмкости получаем

$$C_{V,m} = (0.31 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1})(40 \text{ g mol}^{-1}) = 12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} N_A &= \frac{C_{V,m}}{a} = \frac{C_{V,m} T_0}{\bar{E}_k(T_0)} \\ &= \frac{(12.4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300.15 \text{ K})}{6.545 \times 10^{-21} \text{ J}} \\ &= 5.687 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Округляя до двух значащих цифр, получаем

$$N_A = 5.7 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

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

Задача 2: Обнаружение водорода

Водород широко распространён во Вселенной. Жизнь во Вселенной в конечном счёте основана на водороде.

2.1 Во Вселенной насчитывается около 1×10^{23} звёзд. Предположим, что они подобны нашему Солнцу (радиус — 700 000 км; плотность — 1.4 g cm^{-3} ; по массе 3/4 водорода и 1/4 гелия). Оцените число протонов в звёздах Вселенной с точностью до одной значащей цифры.

В 1920-х годах Сесилия Пейн с помощью спектрального анализа света звёзд обнаружила, что водород является самым распространённым элементом в большинстве звёзд.

2.2 Изменение энергии при электронном переходе в атоме водорода определяется выражением $\Delta E(n_i \rightarrow n_f) = -C(1/n_f^2 - 1/n_i^2)$, где n — главное квантовое число, а C — постоянная. Для обнаружения перехода $\Delta E(3 \rightarrow 2)$ (656.3 нм в серии Бальмера) электрон атома водорода, находящийся в основном состоянии, необходимо сначала возбудить до состояния $n = 3$. Рассчитайте длину волны (в нм) линии поглощения в свете звёзд, соответствующей переходу $\Delta E(1 \rightarrow 2)$.

2.3 Согласно закону смещения Вина, длина волны (λ), соответствующая максимальной интенсивности излучения абсолютно чёрного тела при температуре T , определяется соотношением $\lambda T = 2.9 \times 10^{-3} \text{ м К}$. Рассчитайте температуру поверхности звезды, максимум интенсивности чернотельного излучения которой соответствует возбуждению водорода $n = 1 \rightarrow n = 2$.

Основное состояние водорода расщеплено на два сверхтонких уровня вследствие взаимодействия магнитных моментов протона и электрона. В 1951 году Парселл обнаружил спектральную линию на частоте 1420 МГц, обусловленную сверхтонким переходом водорода в межзвёздном пространстве.

2.4 Свет звёзд не может вызвать электронное возбуждение водорода в межзвёздном пространстве. Однако реликтовое излучение, соответствующее температуре 2.7 К, может вызвать сверхтонкий переход. Рассчитайте температуру абсолютно чёрного тела, максимум интенсивности излучения которого соответствует переходу с частотой 1420 МГц.

2.5 Вин получил ионы водорода с помощью электрического разряда в газообразном водороде при очень низком давлении и определил значение e/m , которое оказалось наибольшим среди различных исследованных газов. В 1919 году Резерфорд бомбардировал азот альфа-частицами и наблюдал испускание положительно заряженной частицы, которая оказалась ионом водорода, наблюдавшимся Винем. Резерфорд назвал эту частицу «протоном». Заполните пропуск.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** 1×10^{80} протонов в звёздах, включая протоны в ядрах гелия.
- **2.2:** 121.5 nm , длина волны поглощения линии Лайман- α .
- **2.3:** $2.4 \times 10^4 \text{ K}$.
- **2.4:** $1.4 \times 10^{-2} \text{ K}$, при использовании приведённой формы закона смещения Вина для длины волны.
- **2.5:** ${}^{14}_7\text{N} + {}^4_2\text{He} \rightarrow {}^{17}_8\text{O} + {}^1_1\text{H}$. Испускаемая частица — протон, катион водорода-1, $[1\text{H}^+]$.

Решение

2.1

Для этой оценки примем, что водород представляет собой водород-1, а гелий — гелий-4, с молярными массами приблизительно 1 g mol^{-1} и 4 g mol^{-1} соответственно. Используем $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Радиус каждой звезды равен

$$R = 700,000 \text{ km} = 7.00 \times 10^{10} \text{ cm}.$$

Следовательно, её масса равна

$$\begin{aligned} M_{\star} &= \rho \frac{4\pi R^3}{3} \\ &= (1.4 \text{ g cm}^{-3}) \frac{4\pi}{3} (7.00 \times 10^{10} \text{ cm})^3 \\ &= 2.011 \times 10^{33} \text{ g}. \end{aligned}$$

Каждое ядро водорода содержит один протон, а каждое ядро гелия — два. Поэтому число протонов в одной звезде равно

$$\begin{aligned} N_{p,\star} &= \frac{(3/4)M_{\star}}{1 \text{ g mol}^{-1}} N_A + 2 \frac{(1/4)M_{\star}}{4 \text{ g mol}^{-1}} N_A \\ &= (2.011 \times 10^{33} \text{ g}) (0.75 + 0.125) \frac{6.022 \times 10^{23}}{\text{g}} \\ &= 1.060 \times 10^{57}. \end{aligned}$$

Умножая на число звёзд, получаем

$$N_{p,\text{universe}} = (1 \times 10^{23})(1.060 \times 10^{57}) = 1.060 \times 10^{80}.$$

С точностью до одной значащей цифры

$$\boxed{N_{p,\text{universe}} = 1 \times 10^{80}}.$$

2.2

Изменение энергии атома при переходе $3 \rightarrow 2$, сопровождающемся испусканием излучения, равно

$$\Delta E_{3 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9} \right) = -\frac{5C}{36}.$$

Следовательно, испущенный фотон имеет положительную энергию

$$\frac{hc}{\lambda_{32}} = \frac{5C}{36}.$$

Для поглощения при переходе из $n = 1$ в $n = 2$

$$\Delta E_{1 \rightarrow 2} = -C \left(\frac{1}{4} - 1 \right) = \frac{3C}{4} = \frac{hc}{\lambda_{12}}.$$

Взяв отношение, исключаем h , c и C :

$$\frac{\lambda_{32}}{\lambda_{12}} = \frac{3/4}{5/36} = \frac{27}{5}.$$

Отсюда

$$\lambda_{12} = \frac{5}{27} (656.3 \text{ nm}) = 121.537 \dots \text{ nm},$$

так что

$$\boxed{\lambda_{12} = 121.5 \text{ nm}}.$$

Это линия Лайман- α в ультрафиолетовой области.

2.3

Используя длину волны, найденную в 2.2, и приведённую постоянную Вина, получаем

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{121.537 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.3861 \times 10^4 \text{ K}.$$

Постоянная Вина дана с двумя значащими цифрами, поэтому

$$T = 2.4 \times 10^4 \text{ K}.$$

2.4

Сначала пересчитаем частоту перехода в длину волны, используя $c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$:

$$\begin{aligned}\nu &= 1420 \text{ MHz} = 1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}, \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{1.420 \times 10^9 \text{ s}^{-1}} = 0.2111 \text{ m}.\end{aligned}$$

Это линия водорода с длиной волны приблизительно 21 см. Применяя приведённую в 2.3 форму закона смещения Вина для длины волны, получаем

$$T = \frac{2.9 \times 10^{-3} \text{ m K}}{0.2111 \text{ m}} = 1.374 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

Следовательно,

$$T = 1.4 \times 10^{-2} \text{ K}.$$

Реликтовое излучение с температурой 2.7 K всё же может содержать фотоны этой частоты, поскольку абсолютно чёрное тело излучает в непрерывном диапазоне длин волн.

2.5

Налетающая альфа-частица представляет собой ядро гелия-4, $[4\text{He}+2]$. Испускаемый протон представляет собой катион водорода-1, $[1\text{H}+]$.

Принимая, что азотная мишень состоит из азота-14, запишем реакцию с неизвестным остаточным ядром:



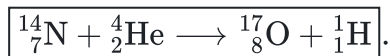
Закон сохранения числа нуклонов даёт

$$14 + 4 = A + 1 \quad \Rightarrow \quad A = 17.$$

Закон сохранения заряда ядер даёт

$$7 + 2 = Z + 1 \quad \Rightarrow \quad Z = 8.$$

Атомный номер 8 соответствует кислороду, поэтому остаточное ядро — кислород-17. Полное уравнение реакции имеет вид



В обеих частях уравнения содержится по 18 нуклонов, а суммарный заряд ядер равен $+9e$. Уравнение описывает ядерное превращение; электронные оболочки и химические связи не указаны.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Межзвёздная химия

Считается, что химические процессы в межзвёздной среде на ранних этапах её существования были предвестниками возникновения жизни на Земле. Молекулы могут образовываться в космосе в результате гетерогенных реакций на поверхности частиц пыли, которые часто называют межзвёздными ледяными зёрнами (IIG). Представьте себе реакцию между атомами H и C на поверхности IIG, в результате которой образуется CH. Продукт CH может либо десорбироваться с поверхности, либо, перемещаясь по поверхности, вступать в дальнейшие реакции с адсорбированными атомами H с образованием CH_2 , CH_3 и т. д.

В зависимости от энергии, с которой молекула «прыгает» из места своего закрепления, она либо окончательно покидает поверхность (десорбция), либо возвращается на поверхность в новое положение (миграция). Скорости десорбции и миграционных скачков подчиняются уравнению Аррениуса $k = A \exp(-E/RT)$, где k — константа скорости десорбции или миграционного скачка, A — частота скачков, а E — энергия активации соответствующего процесса.

3.1 Десорбция CH с поверхности IIG подчиняется кинетике первого порядка. Рассчитайте среднее время пребывания CH на поверхности при 20 K. Примите, что $A = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ и $E_{\text{des}} = 12 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.2 Рассмотрите наименьшее время, за которое одна частица CH могла бы переместиться из своего исходного положения на противоположную сторону IIG путём последовательных миграционных скачков. Примите, что энергия активации миграции (E_{mig}) составляет 6 kJ mol^{-1} , а IIG представляет собой сферу радиусом $0.1 \text{ }\mu\text{m}$. При каждом миграционном скачке молекула смещается вдоль поверхности на 0.3 nm . Приведите расчёты и выберите ответ из вариантов (a) – (e) ниже.

(a) $t \leq 1$ сутки

(b) $10 \text{ суток} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}$

(c) $10^3 \text{ yr} \leq t \leq 10^6 \text{ yr}$

(d) $10^7 \text{ yrs} \leq t \leq 10^{10} \text{ yr}$

(e) $t \geq 10^{11} \text{ yr}$

3.3 Рассмотрите реакцию CO с H_2 с образованием H_2CO . Энергия активации на металлическом катализаторе составляет 20 kJ mol^{-1} ; при 300 K формальдегид образуется со скоростью 1 молекула/с на один активный центр. Оцените скорость образования формальдегида на один активный центр, если реакция протекает при 20 K.

3.4 Какой набор включает все верные утверждения? Обведите один вариант.

- (a) Большинство частиц CH десорбируется с поверхности IIG до того, как встретит другие реагенты в ходе миграции по поверхности.
- (b) IIG могут способствовать превращению простых молекул в более сложные в межзвёздном пространстве.
- (c) Чтобы реакция на IIG протекала с заметной скоростью за время существования Вселенной (1×10^{10} yr), энергетический барьер реакции должен отсутствовать или быть пренебрежимо малым.

☐ (a) ☐ (b) ☐ (c) ☐ (a, b) ☐ (a, c) ☐ (b, c) ☐ (a, b, c)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1: $\tau \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}$.
- 3.2: $t \approx 4.9 \times 10^6 \text{ s} \approx 57 \text{ суток}$; выберите **(b)**.
- 3.3: Скорость образования формальдегида (C=O):
 $r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ молекул s}^{-1} \text{ site}^{-1}$.
- 3.4: Обведите **(b, c)** в рамках используемой в задаче модели термической активации по Аррениусу.

Решение

Используем $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $1 \text{ yr} \approx 3.156 \times 10^7 \text{ s}$.

3.1 — Среднее время пребывания

Адсорбированная частица — метилидин, CH, SMILES [CH]. Её связь с зерном в этой записи SMILES не отражена.

При десорбции первого порядка вероятность того, что молекула остаётся адсорбированной по прошествии времени t , равна

$$P(t) = e^{-k_{\text{des}} t}.$$

Следовательно, среднее время её пребывания составляет

$$\tau = \int_0^\infty P(t) dt = \frac{1}{k_{\text{des}}}.$$

Константа скорости десорбции равна

$$\begin{aligned} k_{\text{des}} &= A \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{RT}\right) \\ &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp\left[-\frac{12000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(20 \text{ K})}\right] \\ &= 4.55 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\tau = \frac{1}{k_{\text{des}}} \approx 2.2 \times 10^{19} \text{ s} \approx 7.0 \times 10^{11} \text{ yr}.$$

Это среднее время жизни; период полупревращения, в отличие от него, составил бы $(\ln 2)/k_{\text{des}}$.

3.2 — Наименьшее время миграции

Используем те же температуру и частоту скачков, что и в 3.1. Константа скорости миграции равна

$$\begin{aligned} k_{\text{mig}} &= (1.0 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}) \exp \left[-\frac{6000}{8.314 \times 20} \right] \\ &= 2.13 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно, среднее время ожидания одного скачка составляет

$$\tau_{\text{jump}} = \frac{1}{k_{\text{mig}}} = 4.69 \times 10^3 \text{ s}.$$

Кратчайший путь по поверхности между противоположными точками сферы — половина большой окружности:

$$L = \pi r = \pi(0.1 \times 10^{-6} \text{ m}) = 3.14 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Если каждый скачок продвигает частицу вдоль этого пути, необходимое число скачков равно

$$N \approx \frac{L}{\ell} = \frac{3.14 \times 10^{-7} \text{ m}}{0.3 \times 10^{-9} \text{ m}} = 1.05 \times 10^3.$$

Отсюда оценка времени перемещения по кратчайшему пути составляет

$$\begin{aligned} t &= N\tau_{\text{jump}} = \frac{N}{k_{\text{mig}}} \\ &\approx 4.91 \times 10^6 \text{ s} \\ &\approx 56.8 \text{ суток} \approx 0.156 \text{ yr}. \end{aligned}$$

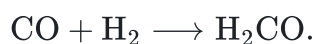
Таким образом,

$$\text{Выберите (b): } 10 \text{ суток} \leq t \leq 10^2 \text{ yr}.$$

Эта оценка предполагает, что все скачки направлены к противоположной точке. Случайная миграция, как правило, требует большего числа скачков.

3.3 — Образование формальдегида при 20 К

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Участвующие вещества — монооксид углерода, CO, [C-]#[O+]; молекулярный водород, H₂, [H][H]; и формальдегид (метаналь), H₂CO, C=O.

Если предположить, что энергия активации и эффективный предэкспоненциальный множитель скорости одинаковы при обеих температурах, то по уравнению Аррениуса отношение скоростей равно

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{20 \text{ K}} - \frac{1}{300 \text{ K}} \right) \right].$$

Подставляя $E_a = 20000 \text{ J mol}^{-1}$, получаем

$$\frac{r_{20}}{r_{300}} = \exp \left[-\frac{20000}{8.314} \left(\frac{1}{20} - \frac{1}{300} \right) \right] = e^{-112.26} = 1.76 \times 10^{-49}.$$

Поскольку $r_{300} = 1 \text{ молекула s}^{-1} \text{ site}^{-1}$,

$$r_{20} \approx 1.8 \times 10^{-49} \text{ молекул s}^{-1} \text{ site}^{-1}.$$

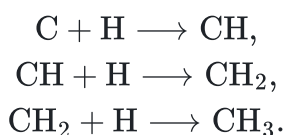
3.4 — Оценка утверждений

(a) Неверно. Миграция происходит во много раз быстрее десорбции:

$$\frac{k_{\text{mig}}}{k_{\text{des}}} = \exp \left(\frac{E_{\text{des}} - E_{\text{mig}}}{RT} \right) = \exp \left(\frac{6000}{8.314 \times 20} \right) \approx 4.7 \times 10^{15}.$$

Таким образом, в отсутствие реакции частица метилидина до десорбции может совершить в среднем приблизительно 4.7×10^{15} миграционных скачков. Миграция создаёт многочисленные возможности для встречи с другими адсорбированными реагентами.

(b) Верно. Зёрна удерживают реагенты и обеспечивают возможность их встречи благодаря миграции по поверхности. Последовательное присоединение атомов водорода может приводить к образованию более сложных частиц:



Здесь атомы углерода и водорода имеют записи SMILES [C] и [H]; метилен, CH_2 , имеет запись SMILES [CH2]; а метильный радикал, CH_3 , — запись SMILES [CH3]. Эти уравнения описывают частицы на поверхности. Записи SMILES не указывают характер их связи с поверхностью или их спиновые мультиплетности.

(c) Верно в рамках подразумеваемой модели термической активации. При 20 K даже барьер 20 kJ mol^{-1} из 3.3 делает протекание реакции пренебрежимо малым за указанное время существования Вселенной. Ожидаемое число молекул формальдегида, образующихся на одном активном центре за это время, равно

$$\begin{aligned} r_{20} t_{\text{Universe}} &= (1.76 \times 10^{-49} \text{ s}^{-1} \text{ site}^{-1}) (10^{10} \times 3.156 \times 10^7 \text{ s}) \\ &\approx 5.6 \times 10^{-32} \text{ site}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно, для заметного протекания термически активируемых химических процессов барьер реакции должен отсутствовать или быть достаточно малым.

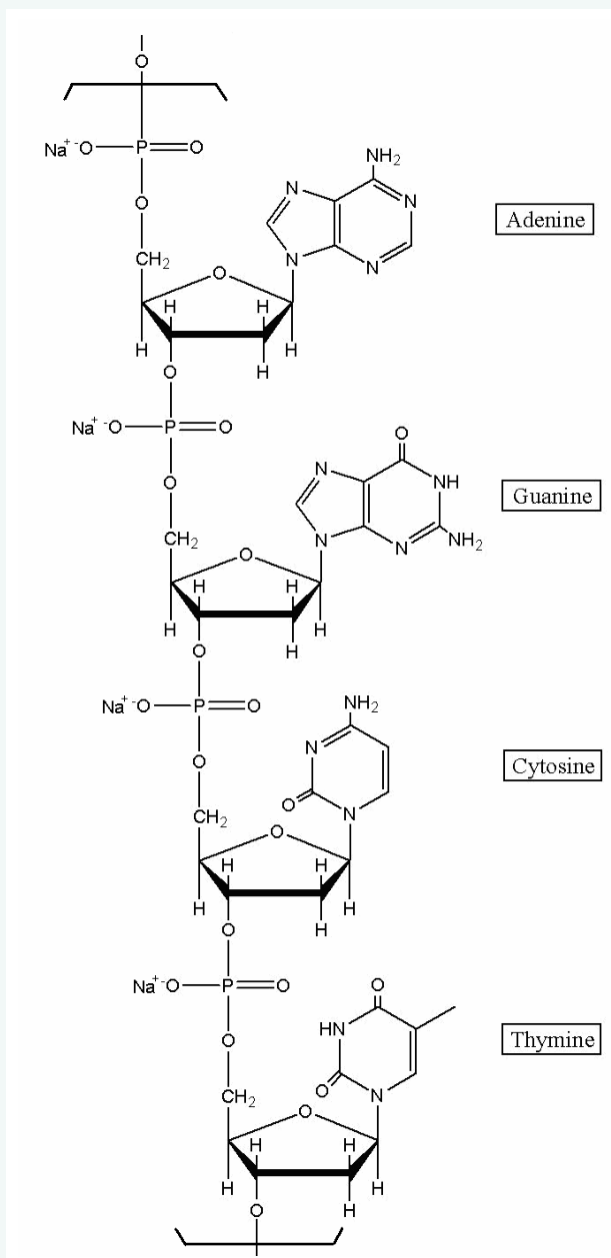
Таким образом, следует обвести

$$(b, c).$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Химия ДНК

4.1 В 1944 году Освальд Эвери выделил генетический материал и с помощью элементного анализа показал, что он представляет собой натриевую соль дезоксирибонуклеиновой кислоты. На рисунке показан фрагмент ДНК с формульной массой 1323.72.



Предполагая, что четыре основания присутствуют в ДНК в эквимольных количествах, укажите число атомов H , приходящихся на один атом P . Рассчитайте (до 3 значащих цифр) теоретическую массовую долю H в процентах, ожидаемую при элементном анализе ДНК.

4.2 Чаргафф экстрагировал разделённые основания и определил их концентрации, измеряя поглощение УФ-излучения. Для определения молярной концентрации использовался закон Бугера — Ламберта — Бера. Чаргафф обнаружил следующие молярные соотношения оснований в ДНК:

аденин к гуанину = 1.43	тимин к цитозину = 1.43
-------------------------	-------------------------

аденин к тимину = 1.02

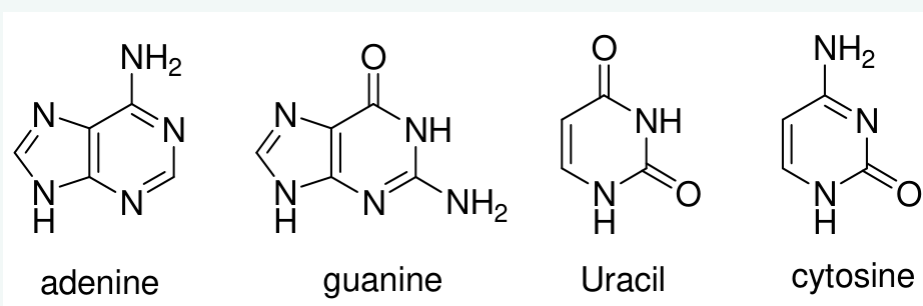
гуанин к цитозину = 1.02

Открытие Чаргаффа позволило предположить, что основания в ДНК могут существовать в виде пар. Уотсон и Крик отметили в своей знаменитой статье 1953 года в журнале *Nature*: «От нашего внимания не ускользнуло, что постулированное нами специфическое спаривание непосредственно указывает на возможный механизм копирования генетического материала».

Изобразите структуры специфических пар оснований, встречающихся в ДНК. Укажите водородные связи. Сахарофосфатный остов не изображайте.

4.3 Мутация может возникать вследствие спаривания оснований, отличного от описанного выше. Изобразите структуры любых трёх альтернативных пар оснований.

4.4 Возможность образования пуриновых и пиримидиновых оснований в пребиотической атмосфере Земли из HCN , NH_3 и H_2O была продемонстрирована в лаборатории. Укажите минимальное число молекул HCN и H_2O , необходимое для образования следующих соединений.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1: 11.25 атома водорода на один атом фосфора;** теоретическая массовая доля водорода **3.43%**.
- **4.2: Аденин–тимин с двумя** водородными связями и **гуанин–цитозин с тремя** водородными связями. Структуры и точное указание атомов, участвующих в водородных связях, приведены ниже.
- **4.3:** Три примера: **неканоническая (wobble) пара гуанин–тимин, пара иминоаденин–цитозин и пара гуанин–аденин**, каждая с двумя водородными связями, указанными ниже.
- **4.4:** Минимальные числа молекул на одну молекулу основания:

Основание	HCN	H ₂ O
Аденин	5	0
Гуанин	5	1
Урацил	4	2
Цитозин	4	1

Решение

4.1 — Содержание водорода в натриевой соли ДНК

Изображённая структура представляет собой внутренний фрагмент натриевой соли ДНК с последовательностью 5'-AGCT-3'. Его запись SMILES для фрагмента цепи, включающая стереохимию сахарных остатков и противоионы натрия:

```
*P(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(N)ncnc32)C[C@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cnc3c(=O)[nH]c(N)nc32)C[C@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2ccc(N)nc2=O)C[C@H]1OP(=O)([O-])OC[C@H]1O[C@@H](n2cc(C)c(=O)[nH]c2=O)C[C@H]1O.[Na+].[Na+].[Na+].[Na+]
```

Первый символ * обозначает атом кислорода в положении 3' предыдущего остатка, а последний — атом фосфора следующей фосфатной группы. Эти условно обозначенные атомы находятся за пределами учитываемого фрагмента.

Каждый сахарный остаток содержит семь атомов водорода, связанных с атомами углерода: один, два, один, один и два при C1', C2', C3', C4' и C5' соответственно. Внутренние фосфодиэфирные группы в форме натриевых солей не содержат дополнительных атомов водорода.

Каждое присоединённое основание содержит на один атом водорода меньше, чем соответствующее свободное основание, поскольку при образовании гликозидной связи замещается водород связи N-H.

Присоединённое основание	Атомы водорода в основании	Атомы водорода в сахарном остатке	Всего
Аденин	4	7	11
Гуанин	4	7	11
Цитозин	4	7	11
Тимин	5	7	12
Всего	17	28	45

Таким образом, фрагмент содержит 45 атомов водорода и четыре атома фосфора:

$$\frac{N_{\text{H}}}{N_{\text{P}}} = \frac{45}{4} = 11.25.$$

Учитываемый фрагмент имеет состав C₃₉H₄₅N₁₅Na₄O₂₄P₄, согласующийся с приведённой формульной массой.

Используя $M(\text{H}) = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$\text{Массовая доля водорода в процентах} = \frac{45(1.008 \text{ g mol}^{-1})}{1323.72 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 3.4267\%.$$

С точностью до трёх значащих цифр:

$$3.43\% \text{ водорода по массе}.$$

4.2 — Обычные комплементарные пары оснований

Отношения аденин/тимин и гуанин/цитозин оба приблизительно равны единице. Это указывает на комплементарные стехиометрические соотношения $A:T = 1 : 1$ и $G:C = 1 : 1$. Расположение доноров и акцепторов водородных связей в изображённых основаниях позволяет образовывать такие пары.

Необходимые структуры с указанием ковалентных связей:

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

Это записи SMILES свободных оснований. В ДНК водород при N9 пурина или N1 пиримидина замещён связью с сахарным остатком. Эти места присоединения не участвуют в перечисленных здесь водородных связях.

Чтобы выполнить требуемые рисунки, расположите основания каждой пары приблизительно в одной плоскости, обращёнными друг к другу сторонами, участвующими в уотсон-криковском спаривании. Проведите пунктирную линию от каждого указанного донорного атома водорода к его акцептору:

Пара	Донор водородной связи	Акцептор
A–T	N6–H аденина	O4 тимина
A–T	N3–H тимина	N1 аденина
G–C	N4–H цитозина	O6 гуанина
G–C	N1–H гуанина	N3 цитозина
G–C	N2–H гуанина	O2 цитозина

Здесь N6 аденина, N4 цитозина и N2 гуанина — атомы азота экзоциклических аминогрупп; пронумерованные атомы кислорода — атомы кислорода карбонильных групп.

Следовательно, **в паре A–T образуются две водородные связи, а в паре G–C — три**. Записи SMILES задают соединение атомов ковалентными связями; таблица указывает межмолекулярные водородные связи и взаимное расположение, необходимое для рисунков.

4.3 — Три альтернативные пары оснований

Ниже приведены три возможные некомплементарные пары.

1. Неканоническая (wobble) пара гуанин–тимин

Используйте обычные структуры гуанина и тимина, приведённые в 4.2. Сместите основания вбок относительно уотсон-криковского расположения так, чтобы:

- Группа N1–H гуанина выступала донором водородной связи с O2 тимина.
- Группа N3–H тимина выступала донором водородной связи с O6 гуанина.

Изобразите эти две водородные связи пунктирными линиями. Акцепторами служат О6 гуанина и О2 тимина.

2. Пара иминоаденин–цитозин

Используйте редкий нейтральный **иминоаутомер аденина**, N=c1[nH]cnc2[nH]cnc12, вместе с обычным цитозином.

По сравнению с обычным аденином в этом таутомере атом водорода перенесён с экзоциклической аминогруппы N6 на атом N1 кольца, что сопровождается перераспределением двойных связей. Поэтому N1–H служит донором, а экзоциклический иминный атом N6 — акцептором.

Расположите основания так, чтобы их соответствующие стороны спаривания были обращены друг к другу, и изобразите:

- Группу N4–H цитозина, выступающую донором водородной связи с N6 иминоаденина.
- Группу N1–H иминоаденина, выступающую донором водородной связи с N3 цитозина.

При этом образуются две водородные связи.

3. Пара гуанин–аденин

Используйте обычные структуры гуанина и аденина из 4.2, расположив их сторонами уотсон-криковского спаривания друг к другу. Изобразите:

- Группу N6–H аденина, выступающую донором водородной связи с О6 гуанина.
- Группу N1–H гуанина, выступающую донором водородной связи с N1 аденина.

При этом образуются две водородные связи. Поскольку оба основания являются пуринами, такая пара шире обычной пурин-пиримидиновой пары и требует локального искажения геометрии ДНК.

4.4 — Минимальные количества исходных веществ

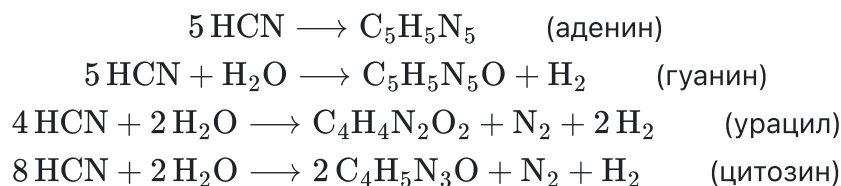
Исходными веществами являются **циановодород**, C#N; **аммиак**, N; и **вода**, O.

Циановодород — единственный источник углерода, поэтому на каждый атом углерода в продукте требуется как минимум одна молекула HCN. Вода — единственный источник кислорода, поэтому на каждый атом кислорода требуется как минимум одна молекула H2O. Аммиак не содержит ни углерода, ни кислорода и не может уменьшить эти нижние пределы.

Структуры аденина, гуанина и цитозина приведены в 4.2. **Урацил** имеет запись SMILES O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1.

Продукт	Молекулярная формула	Минимум HCN	Минимум H ₂ O
Аденин	<chem>C5H5N5</chem>	5	0
Гуанин	<chem>C5H5N5O</chem>	5	1
Урацил	<chem>C4H4N2O2</chem>	4	2
Цитозин	<chem>C4H5N3O</chem>	4	1

Эти минимальные количества совместимы с полным сохранением числа атомов. Например, они достигаются в следующих **формальных суммарных уравнениях**:



Дополнительными продуктами в этих формальных уравнениях являются **молекулярный азот**, $\text{N}\#\text{N}$, и **молекулярный водород**, $[\text{H}][\text{H}]$. В уравнении образования цитозина получаются две молекулы, поэтому на одну его молекулу требуются четыре молекулы HCN и одна молекула H_2O .

Эти уравнения устанавливают стехиометрическую согласованность; они не утверждают существования конкретных экспериментальных путей реакций или побочных продуктов, которые в условии задачи не указаны.

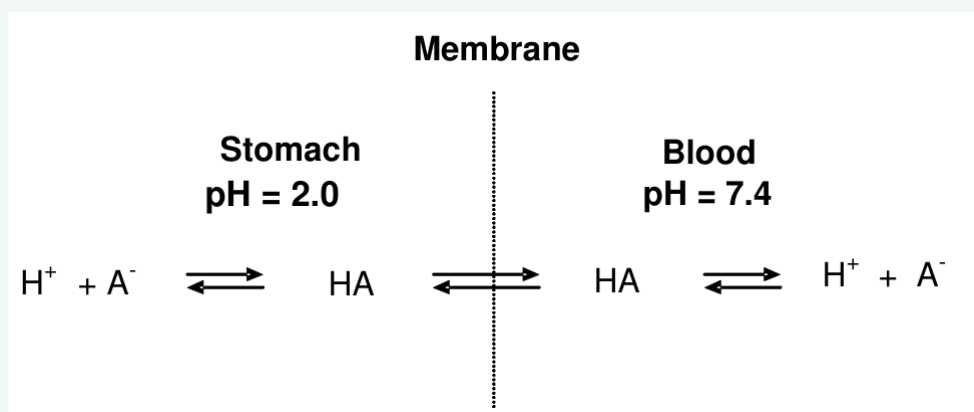
Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Кисотно-основные равновесия

5.1 Рассчитайте $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{HSO}_4^-]$ и $[\text{SO}_4^{2-}]$ в растворе серной кислоты с концентрацией $1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ ($K_w = 1.0 \times 10^{-14}$, $K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$ при 25°C). При решении можно использовать уравнения материального баланса и электронейтральности. Приведите ответ с двумя значащими цифрами.

5.2 Рассчитайте объём раствора NaOH с концентрацией 0.80 M , который необходимо добавить к 250 cm^3 водного раствора, содержащего 3.48 cm^3 концентрированной фосфорной кислоты, чтобы приготовить буферный раствор с pH 7.4. Приведите ответ с тремя значащими цифрами. ($\text{H}_3\text{PO}_4(\text{aq})$, массовая доля = 85 %, плотность = 1.69 g/cm^3 , $M_r = 98.00$) ($pK_1 = 2.15$, $pK_2 = 7.20$, $pK_3 = 12.44$).

5.3 Эффективность лекарственного вещества в значительной степени зависит от его способности всасываться в кровоток. Кисотно-основные равновесия играют важную роль во всасывании лекарственных веществ.



Предположим, что ионная форма (A^-) лекарственного вещества, являющегося слабой кислотой, не проникает через мембрану, тогда как нейтральная форма (HA) свободно проходит через неё. Также предположим, что устанавливается равновесие, при котором концентрация HA одинакова по обе стороны мембраны. Рассчитайте отношение суммарной концентрации ($[HA] + [A^-]$) аспирина (ацетилсалициловой кислоты, $pK = 3.52$) в крови к его суммарной концентрации в желудке.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** $[H^+] = 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}$; $[OH^-] = 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}$; $[HSO_4^-] = 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}$; $[SO_4^{2-}] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- **5.2:** $1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3$ раствора гидроксида натрия с концентрацией 0.80 M.
- **5.3:** $\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3$.

Решение

5.1

Химические частицы и их SMILES:

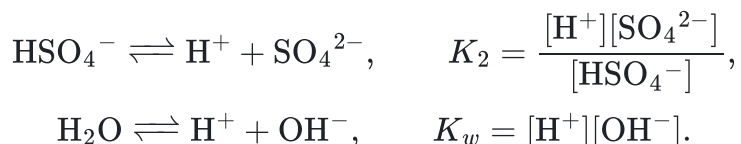
Частица	SMILES
Серная кислота, H_2SO_4	<chem>O=S(=O)(O)O</chem>
Ион водорода (протон), H^+	<chem>[H+]</chem>
Гидроксид-ион, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Гидросульфат-ион, HSO_4^-	<chem>O=S(=O)(O)[O-]</chem>
Сульфат-ион, SO_4^{2-}	<chem>O=S(=O)([O-])[O-]</chem>
Вода, H_2O	<chem>O</chem>

SMILES кислородсодержащих анионов соответствуют отдельным структурам Льюиса; локализованные порядки связей и заряды не передают резонанс в полной мере.

Диссоциацию серной кислоты по первой ступени считаем полной:



Остальные равновесия имеют вид



Поскольку аналитическая концентрация кислоты сопоставима с 10^{-7} M , необходимо учитывать вклад воды.

Пусть $C = 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}$ и $h = [H^+]$. Материальный баланс по сульфату даёт

$$[HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] = C,$$

а условие электронейтральности даёт

$$h = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}].$$

Объединяя уравнение материального баланса с выражениями для констант равновесия, получаем

$$[\text{HSO}_4^-] = \frac{Ch}{K_2 + h}, \quad [\text{SO}_4^{2-}] = \frac{CK_2}{K_2 + h}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h}.$$

Таким образом,

$$h = \frac{K_w}{h} + C \frac{h + 2K_2}{h + K_2}.$$

Поскольку $h \ll K_2$, очень хорошим приближением является

$$h = 2C + \frac{K_w}{h},$$

положительное решение которого имеет вид

$$h = C + \sqrt{C^2 + K_w} \approx 2.4142 \times 10^{-7} \text{ M}.$$

Решение полного балансового уравнения даёт $h = 2.4141964 \times 10^{-7} \text{ M}$, что подтверждает справедливость приближения. Подстановка даёт

$$\begin{aligned} &= 4.14217 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.01179 \times 10^{-12} \text{ M}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 9.99980 \times 10^{-8} \text{ M}. \end{aligned}$$

Следовательно, с двумя значащими цифрами,

$$\begin{aligned} &= 2.4 \times 10^{-7} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 4.1 \times 10^{-8} \text{ M}, \\ [\text{HSO}_4^-] &= 2.0 \times 10^{-12} \text{ M}, \\ [\text{SO}_4^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-7} \text{ M}. \end{aligned}$$

5.2

Дополнительные химические частицы:

Частица	SMILES
Гидроксид натрия, NaOH	[Na+] . [OH-]
Фосфорная кислота, H ₃ PO ₄	O=P(O)(O)O
Дигидрофосфат-ион, H ₂ PO ₄ ⁻	O=P(O)(O)[O-]
Гидрофосфат-ион, HPO ₄ ²⁻	O=P(O)([O-])[O-]
Фосфат-ион, PO ₄ ³⁻	O=P([O-])([O-])[O-]

Количество вещества фосфорной кислоты равно

$$n = \frac{(3.48 \text{ cm}^3)(1.69 \text{ g cm}^{-3})(0.85)}{98.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0510104 \text{ mol}.$$

При pH 7.4 основными формами фосфорной кислоты являются H₂PO₄⁻ и HPO₄²⁻, поскольку это значение pH близко к $pK_2 = 7.20$. Содержанием остальных форм можно пренебречь:

$$\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{pK_1 - \text{pH}} = 10^{-5.25},$$

$$\frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]} = 10^{\text{pH} - pK_3} = 10^{-5.04}.$$

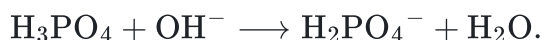
Соответствующее буферное равновесие имеет вид



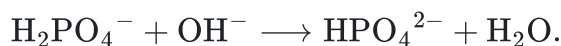
Следовательно,

$$\frac{[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = 10^{\text{pH} - pK_2} = 10^{7.40 - 7.20} = 1.584893.$$

При добавлении гидроксид-ионов сначала нейтрализуется один протон каждой молекулы фосфорной кислоты:



Дальнейшее добавление гидроксид-ионов превращает часть дигидрофосфата в гидрофосфат:



Пусть на этой второй стадии нейтрализуется x моль. Конечные количества вещества составляют приблизительно x моль HPO_4^{2-} и $n - x$ моль H_2PO_4^- . Общий для обеих форм конечный объём сокращается:

$$\frac{x}{n - x} = 1.584893.$$

Поэтому

$$x = \frac{1.584893}{1 + 1.584893} n = 0.0312764 \text{ mol}.$$

Общее необходимое количество вещества гидроксид-ионов равно

$$n_{\text{OH}^-} = n + x = 0.0822868 \text{ mol},$$

так что

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{0.0822868 \text{ mol}}{0.80 \text{ mol L}^{-1}} = 0.102858 \text{ L} = 102.858 \text{ cm}^3.$$

Таким образом, с требуемыми тремя значащими цифрами,

$$\boxed{V_{\text{NaOH}} = 1.03 \times 10^2 \text{ cm}^3}.$$

Исходный объём 250 cm^3 влияет на конечные концентрации, но сокращается в отношении концентраций компонентов буфера. Учёт всех форм фосфорной кислоты и остаточных свободных ионов водорода и гидроксид-ионов не изменяет округлённого ответа.

5.3

Здесь HA — аспирин (ацетилсалициловая кислота), $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1C}(=\text{O})\text{O}$, а A^- — ацетилсалицилат-ион, $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1C}(=\text{O})[\text{O}^-]$. При ионизации отщепляется протон карбоксильной группы; сложноэфирная группа остаётся неизменной.

Для равновесия



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

поэтому

$$\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}.$$

Следовательно, суммарная концентрация лекарственного вещества в каждой из двух сред равна

$$C = [\text{HA}] + [\text{A}^-] = [\text{HA}] (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}).$$

При установлении равновесия по обе стороны мембраны

$$[\text{HA}]_{\text{blood}} = [\text{HA}]_{\text{stomach}}.$$

Используя указанные на рисунке значения pH крови 7.4 и pH желудка 2.0, получаем

$$\begin{aligned} \frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} &= \frac{1 + 10^{7.4 - 3.52}}{1 + 10^{2.0 - 3.52}} \\ &= \frac{1 + 7585.7758}{1 + 0.0301995} \\ &= 7364.375 \dots \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{\frac{C_{\text{blood}}}{C_{\text{stomach}}} \approx 7.4 \times 10^3}.$$

Более высокое значение pH крови способствует образованию ионизированной формы, которая не может проходить через мембрану. Это приводит к значительно большей суммарной концентрации лекарственного вещества в крови, хотя концентрации нейтральной формы одинаковы.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Электрохимия

Вода — очень устойчивая молекула; она широко распространена на Земле и необходима для жизни. Поэтому долгое время воду считали химическим элементом. Однако вскоре после изобретения гальванического элемента в 1800 году Николсон и Карлейль разложили воду на водород и кислород с помощью электролиза.

6.1 Воду можно рассматривать как водород, окисленный кислородом. Таким образом, водород можно получить восстановлением воды в водном растворе сульфата натрия на платиновом электроде, соединённом с отрицательным полюсом батареи. Раствор вблизи электрода становится щелочным. Запишите уравнение полуреакции восстановления воды, расставив коэффициенты.

6.2 Воду также можно рассматривать как кислород, восстановленный водородом. Таким образом, кислород можно получить окислением воды на электроде из Pt, соединённом с положительным полюсом. Запишите уравнение полуреакции окисления воды, расставив коэффициенты.

6.3 Если оба электрода изготовлены из меди, на начальной стадии электролиза газ выделяется только на одном электроде. Запишите полуреакцию, протекающую на электроде, на котором газ не выделяется.

Другой частицей в растворе, способной восстанавливаться, является ион натрия. Восстановление иона натрия до металлического натрия не происходит в водном растворе, поскольку вода восстанавливается раньше. Однако, как установил Гемфри Дэви в 1807 году, натрий можно получить электролизом расплава хлорида натрия.

6.4 На основании этих наблюдений сопоставьте полуреакции со стандартными потенциалами восстановления (в вольтах).

Восстановление иона меди (Cu^{2+})	+0.340
Восстановление кислорода	-2.710
Восстановление воды	-0.830
Восстановление иона натрия (Na^+)	0.000
Восстановление иона водорода	+1.230

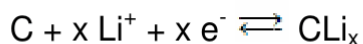
На электродный потенциал влияют другие реакции, протекающие вблизи электрода. Потенциал электрода Cu^{2+}/Cu в 0.100 М растворе Cu^{2+} изменяется при выпадении осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В следующих заданиях приведите ответы с 3 значащими цифрами. Температура составляет 25°C . Учтите, что $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ при 25°C .

6.5 Осаждение $\text{Cu}(\text{OH})_2$ начинается при $\text{pH} = 4.84$. Определите произведение растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

6.6 Рассчитайте стандартный потенциал восстановления для $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s}) + 2\text{OH}^-$.

6.7 Рассчитайте электродный потенциал при $\text{pH} = 1.00$.

Кобальтат лития и специальный углеродный материал являются активными компонентами соответственно положительного и отрицательного электродов литиевого аккумулятора. В ходе циклов заряда и разряда протекают следующие обратимые полуреакции.



Общее количество энергии, которое может запасать аккумулятор, выражают в мА·ч. Аккумулятор ёмкостью 1500 мА·ч может питать устройство, потребляющее ток 100 миллиампер, в течение 15 часов.

6.8 Между слоями графита имеются позиции для интеркаляции лития. Принимая предельное стехиометрическое соотношение углерода и лития при интеркаляции равным 6 : 1, рассчитайте теоретическую электрическую ёмкость 1.00 грамма графита при интеркаляции лития. Приведите ответ в мА·ч/г с 3 значащими цифрами.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2 \text{OH}^-(\text{aq})$.
- **6.2:** $2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$.
- **6.3:** $\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$.
- **6.4:** Ион меди: $+0.340 \text{ V}$; кислород: $+1.230 \text{ V}$; вода: -0.830 V ; ион натрия: -2.710 V ; ион водорода: 0.000 V .
- **6.5:** $K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}$.
- **6.6:** $E^\circ = -0.231 \text{ V}$.
- **6.7:** $E = +0.310 \text{ V}$.
- **6.8:** 372 mAh g^{-1} .

Все электродные потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

Решение

Используемые ниже молекулы и ионы имеют следующие названия и записи SMILES:

Частица	Название	SMILES
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
H_2	Водород	<chem>[H][H]</chem>
O_2	Кислород	<chem>O=O</chem>
H^+	Ион водорода, или протон	<chem>[H+]</chem>
OH^-	Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>
Cu^{2+}	Ион меди(II)	<chem>[Cu+2]</chem>
Na^+	Ион натрия	<chem>[Na+]</chem>
Li^+	Ион лития	<chem>[Li+]</chem>

Состав гидроксида меди(II), $\text{Cu}(\text{OH})_2$, можно представить записью [Cu+2].[OH-].[OH-]. Она задаёт его ионную формулу, но не описывает координацию в твёрдом состоянии или кристаллическую структуру. Металлы, графит и графит с интеркалированным литием представляют собой твёрдые вещества с протяжённой структурой, для которых не существует конечной молекулярной записи SMILES. Запись SMILES для кислорода указывает связность атомов, но не кодирует его триплетное основное состояние.

В расчётах используем обычное приближение идеального раствора, $a_i \simeq [i]/c^\circ$, где $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$, и единичные активности чистых твёрдых веществ и жидкой воды. Стандартные константы:

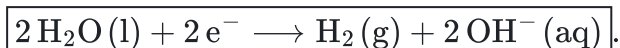
$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}, \quad M_{\text{C}} = 12.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

При $T = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{RT \ln 10}{F} = 0.0591593 \text{ V}.$$

6.1 — Восстановление воды

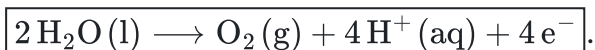
Отрицательный электрод отдаёт электроны и является катодом. Водород в составе воды восстанавливается из степени окисления +1 до 0:



Баланс соблюдается как по атомам, так и по заряду. Образование гидроксид-ионов объясняет, почему раствор вблизи этого электрода становится щелочным.

6.2 — Окисление воды

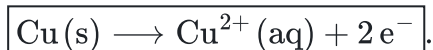
Положительный электрод принимает электроны и является анодом. Кислород в составе воды окисляется из степени окисления –2 до 0:



Образование ионов водорода делает раствор вблизи этого электрода кислым.

6.3 — Медные электроды

На медном аноде вместо воды окисляется сама медь:



Таким образом, анод растворяется без выделения газа. Вначале, пока ионы меди(II) не достигли катода в заметном количестве, восстановление воды на нём приводит к образованию водорода, как в пункте 6.1.

6.4 — Определение стандартных потенциалов восстановления

Правильные соответствия и уравнения полуреакций восстановления с расставленными коэффициентами:

Восстановление	Полуреакция	E° / V
Ион меди	$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0.340
Кислород	$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+1.230
Вода	$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	–0.830
Ион натрия	$\text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na} (\text{s})$	–2.710
Ион водорода	$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.000

Потенциал восстановления ионов водорода равен нулю по определению стандартного водородного электрода.

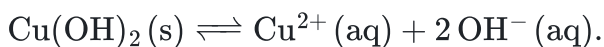
Вода восстанавливается легче, чем ионы натрия, поэтому её потенциал восстановления более положителен. Следовательно, два отрицательных значения относятся соответственно к воде, –0.830 V, и ионам натрия, –2.710 V.

На аноде преимущественно происходит растворение меди, а не выделение кислорода. Это указывает на то, что окисление меди является более лёгким из этих двух процессов окисления, и позволяет отнести к паре меди меньшее из оставшихся значений потенциала восстановления: +0.340 V. Восстановлению кислорода соответствует +1.230 V.

Значение для кислорода относится к полуреакции в кислой среде, приведённой в таблице; значение для восстановления воды относится к полуреакции с образованием гидроксид-ионов.

6.5 — Произведение растворимости гидроксида меди(II)

Равновесие растворения:



В момент начала осаждения концентрация меди(II) всё ещё составляет 0.100 mol L^{-1} .

Поскольку $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$\text{pOH} = 14.00 - 4.84 = 9.16,$$

поэтому

$$[\text{OH}^{-}] = 10^{-9.16} \text{ mol L}^{-1} = 6.9183 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} K_{\text{sp}} &= a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{OH}^{-})^2 \\ &= (0.100)(6.9183 \times 10^{-10})^2 \\ &= 4.7863 \times 10^{-20}. \end{aligned}$$

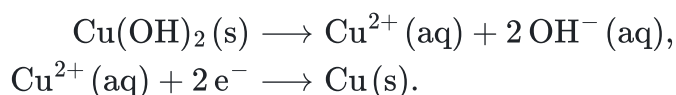
Следовательно,

$$\boxed{K_{\text{sp}} = 4.79 \times 10^{-20}}.$$

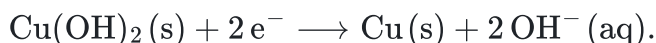
Это безразмерная константа равновесия, рассчитанная с использованием указанной стандартной концентрации; соответствующее произведение концентраций имеет единицы $\text{mol}^3 \text{L}^{-3}$.

6.6 — Стандартный потенциал восстановления гидроксида меди(II)

Сложим равновесие растворения с полуреакцией восстановления меди(II):



В сумме получаем требуемую полуреакцию:



Стандартные изменения энергии Гиббса аддитивны:

$$\Delta G_{\text{diss}}^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}}, \quad \Delta G_{\text{Cu}}^{\circ} = -2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}.$$

Таким образом,

$$-2FE^{\circ} = -RT \ln K_{\text{sp}} - 2FE_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ},$$

откуда

$$E^{\circ} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{sp}}.$$

Здесь $\log_{10} K_{\text{sp}} = -19.32$, поэтому

$$\begin{aligned} E^{\circ} &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2}(-19.32) \\ &= -0.231479 \text{ V}. \end{aligned}$$

С тремя значащими цифрами:

$$E^{\circ} = -0.231 \text{ V}.$$

6.7 — Электродный потенциал при pH 1.00

При pH = 1.00

$$[\text{H}^+] = 0.100 \text{ mol L}^{-1}, \quad [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-13} \text{ mol L}^{-1}.$$

Произведение активностей ионов равно

$$Q_{\text{sp}} = (0.100)(1.00 \times 10^{-13})^2 = 1.00 \times 10^{-27} < K_{\text{sp}}.$$

Следовательно, гидроксид меди(II) не выпадает в осадок, и концентрация меди(II) остаётся равной 0.100 mol L^{-1} . Используем уравнение Нернста для

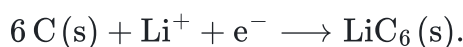
$$\begin{aligned} \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- &\longrightarrow \text{Cu}(\text{s}) : \\ E &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 0.340 + \frac{0.0591593}{2} \log_{10}(0.100) \\ &= 0.310420 \text{ V}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$E = +0.310 \text{ V}.$$

6.8 — Теоретическая электрическая ёмкость графита

При предельном соотношении углерода и лития 6 : 1 интеркаляцию можно записать как



На каждый интеркалированный ион лития требуется один электрон. Таким образом, шести молям углерода соответствует один моль переносимых электронов. Литий занимает позиции между слоями графита.

Для 1.00 g графита

$$n_e = \frac{1.00 \text{ g}}{6(12.01 \text{ g mol}^{-1})} = 0.0138773 \text{ mol}.$$

Заряд равен

$$Q = n_e F = (0.0138773 \text{ mol})(96485.3 \text{ C mol}^{-1}) = 1338.96 \text{ C}.$$

Поскольку

$$1 \text{ mAh} = (10^{-3} \text{ A})(3600 \text{ s}) = 3.6 \text{ C},$$

удельная ёмкость равна

$$\frac{Q}{m} = \frac{1338.96}{3.6(1.00)} = 371.933 \text{ mAh g}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\frac{Q}{m} = 372 \text{ mAh g}^{-1}.$$

Хотя в условии ёмкость названа количеством энергии, мА·ч — это единица электрического заряда. Для расчёта запасённой энергии потребовалось бы также знать напряжение аккумулятора.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Водородная энергетика

По отношению к массе водород обладает большей энергоёмкостью, чем углерод. Поэтому исторически происходил переход к топливу с более высоким содержанием водорода: уголь → нефть → природный газ → водород. Экономически эффективное получение и безопасное хранение водорода — два основных препятствия на пути к успешному становлению водородной энергетики.

7.1 Рассмотрите водород в баллоне под давлением 80 МПа при 25 °С. Используя уравнение состояния идеального газа, оцените плотность водорода в баллоне в кг м^{-3} .

7.2 Рассчитайте отношение количества теплоты, выделяющейся при сгорании водорода, к количеству теплоты, выделяющейся при сгорании такой же массы углерода. Различие в значительной степени обусловлено тем, что наиболее распространённый изотоп водорода не содержит нейтронов, а атом водорода не имеет внутренней электронной оболочки.

$$\Delta H_f^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = -286 \text{ kJ/mol}, \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}.$$

7.3 Рассчитайте теоретически максимальную работу, которую можно получить при сгорании 1 кг водорода (а) с помощью электродвигателя, питаемого водородным топливным элементом, и (б) с помощью теплового двигателя, работающего между температурами 25 °С и 300 °С. КПД (отношение совершённой работы к поглощённой теплоте) идеального теплового двигателя, работающего между температурами T_{cold} и T_{hot} , определяется выражением $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$.

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$S_{298}^\circ[\text{H}_2\text{O}(\text{l})] = 70 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Если топливный элемент работает при мощности 1 Вт и стандартной разности потенциалов, как долго будет работать электродвигатель и при какой силе тока?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1:** $\rho \approx 65.1 \text{ kg m}^{-3}$, согласно уравнению состояния идеального газа.
- **7.2:** $q_{\text{hydrogen}}/q_{\text{carbon}} \approx 4.32$ для одинаковых масс топлива.
- **7.3(a):** $W_{\text{max}} \approx 1.18 \times 10^8 \text{ J} = 118 \text{ MJ}$.
- **7.3(b):** $W_{\text{max}} \approx 6.81 \times 10^7 \text{ J} = 68.1 \text{ MJ}$.

- **7.3, работа при мощности 1 Вт:** $t \approx 1.18 \times 10^8 \text{ s} \approx 3.73 \text{ года}$, при $I \approx 0.813 \text{ A}$ и стандартном напряжении элемента $E^\circ \approx 1.23 \text{ V}$.

Эти значения получены при использовании $M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}$ и $M(\text{C}) = 12.01 \text{ g mol}^{-1}$.

Решение

Используем

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

Рассматриваемые молекулярные вещества — молекулярный водород, H_2 , [H][H]; молекулярный кислород, O_2 , O=O; вода, H_2O , O; и диоксид углерода, CO_2 , O=C=O. Углерод как простое вещество принимается в форме графита, протяжённую решётку которого нельзя представить одной молекулярной строкой SMILES.

7.1 — Плотность сжатого водорода

Из уравнения состояния идеального газа

$$PV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

следует

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}.$$

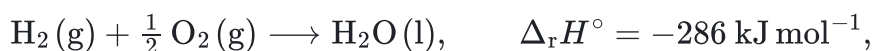
Подставляя значения в единицах СИ, получаем

$$\rho = \frac{(80 \times 10^6 \text{ Pa})(2.016 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 65.1 \text{ kg m}^{-3}.$$

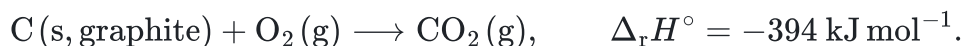
Это и есть требуемая оценка в приближении идеального газа.

7.2 — Теплота, выделяющаяся при сгорании одинаковых масс

Уравнения реакций горения с расставленными коэффициентами имеют вид



и



Энтальпии реакций равны приведённым энтальпиям образования продуктов, поскольку каждый реагент представляет собой простое вещество в стандартном состоянии.

Положительные величины теплоты, выделяющейся на грамм, равны

$$q_{\text{hydrogen}} = \frac{286}{2.016} = 141.9 \text{ kJ g}^{-1},$$

$$q_{\text{carbon}} = \frac{394}{12.01} = 32.81 \text{ kJ g}^{-1}.$$

Таким образом, для одинаковых масс

$$\frac{q_{\text{hydrogen}}}{q_{\text{carbon}}} = \frac{286/2.016}{394/12.01} = 4.32.$$

7.3(a) — Максимальная работа топливного элемента и электродвигателя

При постоянных температуре и давлении максимальная электрическая работа, совершаемая обратимо работающим топливным элементом, равна убыли энергии Гиббса:

$$W_{\text{electrical,max}} = -n\Delta_r G^\circ.$$

Идеальный электродвигатель преобразует всю эту электрическую работу в механическую.

Для реакции горения водорода

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) - S^\circ(\text{H}_2(g)) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2(g)) \\ &= 70 - 131 - \frac{1}{2}(205) \\ &= -163.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Используя приведённые значения энтропии при 298 K для температуры 298.15 K, получаем

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -286 - (298.15)(-0.1635) \\ &= -237.252 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Количество вещества водорода в 1 kg составляет

$$n = \frac{1000 \text{ g}}{2.016 \text{ g mol}^{-1}} = 496.03 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$W_{\text{max}} = (496.03)(237.252) \text{ kJ} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ J}}.$$

7.3(b) — Максимальная работа теплового двигателя

Температуры необходимо выразить в кельвинах:

$$T_{\text{cold}} = 298.15 \text{ K}, \quad T_{\text{hot}} = 573.15 \text{ K}.$$

КПД цикла Карно равен

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{298.15}{573.15} = 0.4798.$$

С использованием приведённой энтальпии сгорания количество теплоты, которое можно получить из 1 kg водорода, составляет

$$Q = n|\Delta_r H^\circ| = (496.03)(286) = 1.41865 \times 10^5 \text{ kJ}.$$

В идеализированной модели теплового двигателя, заданной в условии,

$$W_{\text{max}} = \eta_{\text{max}}Q = (0.4798)(1.41865 \times 10^8 \text{ J}) = \boxed{6.81 \times 10^7 \text{ J}}.$$

7.3 — Время работы и сила тока при мощности 1 Вт

Каждый атом водорода изменяет степень окисления с 0 в H_2 до +1 в воде. Следовательно, при сгорании одной молекулы H_2 по внешней цепи переносятся два электрона.

Таким образом, стандартное напряжение элемента определяется из соотношения

$$\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ :$$

$$E^\circ = \frac{237252 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.2295 \text{ V}.$$

Поскольку электрическая мощность равна $P = E^\circ I$,

$$I = \frac{1 \text{ W}}{1.2295 \text{ V}} = \boxed{0.813 \text{ A}}.$$

При постоянной мощности $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$ максимальное время работы составляет

$$t = \frac{W_{\text{electrical,max}}}{P} = \frac{1.17685 \times 10^8 \text{ J}}{1 \text{ J s}^{-1}} = \boxed{1.18 \times 10^8 \text{ s}}.$$

Принимая продолжительность года равной 365.25 суток, получаем

$$\boxed{t \approx 3.73 \text{ года}}.$$

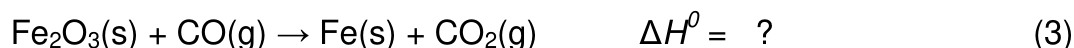
Если вместо этого использовать округлённые молярные массы $M(\text{H}_2) = 2.00$ и $M(\text{C}) = 12.0 \text{ g mol}^{-1}$, соответствующие результаты составят 64.5 kg m^{-3} , 4.36, 119 MJ, 68.6 MJ и 3.76 года. Напряжение и сила тока не изменятся.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Химия оксидов железа

Ядро железа является наиболее стабильным среди ядер всех элементов, поэтому железо накапливается в ядрах массивных звёзд — красных гигантов, где происходит нуклеосинтез многих элементов, необходимых для жизни (таких как C, N, O, P, S и т. д.). В результате железо довольно широко распространено во Вселенной среди тяжёлых элементов. Железо также широко распространено на Земле.

Разработка технологии восстановления оксида железа до железа стала важным этапом развития человеческой цивилизации. Основные реакции, протекающие в доменной печи, представлены ниже.



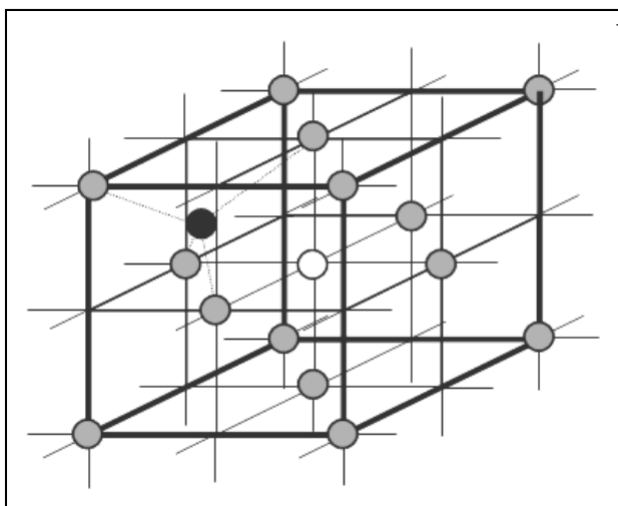
8.1 Укажите восстановитель в каждой реакции.

8.2 Расставьте коэффициенты в реакции (3) и рассчитайте константу равновесия реакции (3) при 1200°C . $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) = -824.2 \text{ kJ mol}^{-1}$,

$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$: $\text{Fe(s)} = 27.28$, $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) = 87.40$, $\text{C(s)} = 5.74$, $\text{CO(g)} = 197.674$, $\text{CO}_2(\text{g}) = 213.74$



При изготовлении селадоновой керамики Fe_2O_3 частично восстанавливается в печи на древесном угле до смеси оксидов Fe_3O_4 и FeO . По-видимому, соотношение различных оксидов связано с «загадочным» цветом селадоновой керамики. Сам Fe_3O_4 (магнетит) представляет собой смешанный оксид, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , и относится к группе соединений с общей формулой AB_2O_4 . Оксид-ионы образуют гранецентрированную кубическую решётку. На рисунке показано расположение ионов кислорода (серые кружки) и характерные позиции двухвалентных катионов А и трёхвалентных катионов В. Тёмный кружок обозначает тетраэдрическую позицию, а белый — октаэдрическую.



8.3 Сколько доступных октаэдрических позиций для ионов железа приходится на одну единицу AB_2O_4 ? Некоторые позиции являются общими для соседних единиц.

AB_2O_4 может иметь структуру нормальной или обращённой шпинели. В структуре нормальной шпинели два иона В занимают две октаэдрические позиции, а один ион А занимает одну тетраэдрическую позицию. В структуре обращённой шпинели один из двух ионов В занимает тетраэдрическую позицию. Другой ион В и единственный ион А занимают октаэдрические позиции.

8.4 Какой процент доступных тетраэдрических позиций в Fe_3O_4 занят ионами Fe^{2+} или Fe^{3+} ?

8.5 Fe_3O_4 имеет структуру обращённой шпинели. Изобразите схему расщепления орбиталей Fe^{2+} в кристаллическом поле и заполните их электронами. Энергия спаривания электронов превышает энергию расщепления в октаэдрическом поле.

Ответы

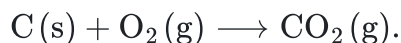
- **8.1:** (1) Углерод, $C(s)$; (2) углерод, $C(s)$; (3) монооксид углерода, CO , $[C-]\#[O+]$.
- **8.2:** $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \longrightarrow 2Fe(s) + 3CO_2(g)$. При $1200\text{ }^\circ C$, $K \approx 47.9$, безразмерная величина, полученная с использованием приведённых термодинамических данных без температурных поправок.
- **8.3:** 4 доступные октаэдрические позиции на одну формульную единицу AB_2O_4 .
- **8.4:** Занято 12.5% доступных тетраэдрических позиций.
- **8.5:** Железо(II), Fe^{2+} , $[Fe+2]$, находится в октаэдрическом окружении и высокоспиновом состоянии: $t_{2g}^4 e_g^2$. На трёх нижних орбиталях находятся одна пара и два одиночных электрона; на каждой из двух верхних — по одному электрону. Имеются **четыре неспаренных электрона**.

Решение

8.1 — Восстановители

Восстановителем является частица или вещество, которое окисляется.

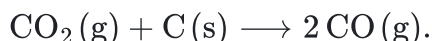
1. Реакция (1):



Степень окисления углерода изменяется от 0 до +4, а кислорода — от 0 до −2. Таким образом, **восстановителем является углерод**.

Молекулярные вещества — кислород, O_2 , $O=O$, и диоксид углерода, CO_2 , $O=C=O$.

2. Реакция (2):



Степень окисления углерода, изначально присутствующего в виде $C(s)$, изменяется от 0 до +2. Степень окисления углерода, изначально входящего в состав диоксида углерода, изменяется от +4 до +2. Таким образом, **восстановителем является твёрдый углерод**.

Продукт реакции — монооксид углерода, CO , $[C-]\#[O+]$.

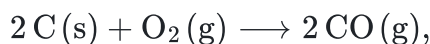
3. В реакции (3) степень окисления углерода в монооксиде углерода изменяется от +2 до +4, а железа в оксиде железа(III) — от +3 до 0. Таким образом, **восстановителем является монооксид углерода**.

8.2 — Уравнение реакции с расставленными коэффициентами и константа равновесия

На каждую формульную единицу оксида железа(III) должны образоваться два атома железа. Три атома кислорода этой формульной единицы превращают три молекулы монооксида углерода в диоксид углерода:



Сначала найдём стандартную энтальпию образования монооксида углерода. Сложение реакций (1) и (2) даёт



с энтальпией

$$-393.51 + 172.46 = -221.05 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}(\text{g})) = \frac{-221.05}{2} = -110.525 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Реакция (1) также даёт

$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) = -393.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Принимая стандартную энтальпию образования железа как простого вещества равной нулю, получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= [2(0) + 3(-393.51)] - [-824.2 + 3(-110.525)] \\ &= -24.755 \text{ kJ mol}^{-1} \approx -24.8 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Стандартное изменение энтропии реакции равно

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= [2S^\circ(\text{Fe}(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}_2(\text{g}))] \\ &\quad - [S^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})) + 3S^\circ(\text{CO}(\text{g}))] \\ &= 2(27.28) + 3(213.74) - 87.40 - 3(197.674) \\ &= 15.358 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Теплоёмкости и данные о фазовых переходах не приведены, поэтому используем эти значения энтальпии и энтропии без температурных поправок. При

$$T = 1200 + 273.15 = 1473.15 \text{ K},$$

стандартное изменение энергии Гиббса равно

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -24.755 - (1473.15)(0.015358) \\ &= -47.3796 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Поскольку

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

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

$$\ln K = \frac{47379.6}{(8.314)(1473.15)} \approx 3.868,$$

а значит,

$$\boxed{K = e^{3.868} \approx 47.9}.$$

Для чистых твёрдых фаз и идеальных газов безразмерная константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{(p_{\text{CO}_2}/p^\circ)^3}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)^3} = \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \right)^3.$$

8.3 — Число доступных октаэдрических позиций

Оксид-ион — это O^{2-} , [O-2]. Его запись SMILES описывает отдельный ион; гранецентрированное кубическое расположение является свойством протяжённой кристаллической структуры.

Обычная элементарная ячейка гранецентрированной кубической решётки ионов кислорода содержит

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

оксид-иона. Таким образом, содержание кислорода в ней соответствует одной формульной единице AB_2O_4 .

Октаэдрические позиции расположены в центре ячейки и в центрах двенадцати рёбер. Позиция в центре ячейки целиком принадлежит этой ячейке, а каждая позиция в центре ребра является общей для четырёх ячеек:

$$N_{\text{oct}} = 1 + 12 \left(\frac{1}{4} \right) = \boxed{4}.$$

Это **доступные** октаэдрические позиции; в каждой из двух описанных структур шпинели на одну формульную единицу заняты только две из них.

8.4 — Доля занятых тетраэдрических позиций

В гранецентрированной кубической ячейке ионов кислорода имеются восемь тетраэдрических позиций, все внутри ячейки, причём каждая из их дробных координат независимо принимает значение $1/4$ или $3/4$. Следовательно, на четыре оксид-иона, или на одну формульную единицу AB_2O_4 , приходится восемь доступных тетраэдрических позиций.

На одну формульную единицу занята ровно одна тетраэдрическая позиция:

- В нормальной шпинели её занимает ион железа(II), Fe^{2+} , [Fe+2].
- В обращённой шпинели её занимает ион железа(III), Fe^{3+} , [Fe+3].

Следовательно, процентная доля одинакова для обеих структур:

$\frac{1 \text{ занятая тетраэдрическая позиция}}{8 \text{ доступных тетраэдрических позиций}} \times 100\% = 12.5\%.$
--

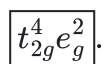
8.5 — Расщепление в кристаллическом поле и заполнение орбиталей электронами

В магнетите со структурой обращённой шпинели двухвалентный ион железа занимает **октаэдрическую позицию**. Железо(II), Fe^{2+} , имеет конфигурацию $[Ar] 3d^6$.

Октаэдрическое кристаллическое поле расщепляет пять d -орбиталей на:

- Три орбитали t_{2g} с более низкой энергией: d_{xy} , d_{xz} и d_{yz} , каждая из которых имеет энергию $-\frac{2}{5} \Delta_o$ относительно центра тяжести уровней.
- Две орбитали e_g с более высокой энергией: d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$, каждая из которых имеет энергию $+\frac{3}{5} \Delta_o$.

Поскольку энергия спаривания превышает Δ_o , конфигурация является **высокоспиновой**. Первые пять электронов занимают по одному каждую из пяти орбиталей с параллельными спинами; шестой образует пару на одной из нижних орбиталей t_{2g} :



На требуемом рисунке энергия должна возрастать вверх; три линии орбиталей на одной высоте должны располагаться ниже двух линий орбиталей на другой высоте, а расстояние по энергии между этими группами должно быть равно Δ_o . На одной из нижних орбиталей изобразите стрелку вверх и стрелку вниз, а на каждой из остальных четырёх орбиталей — по одной стрелке вверх. Пара может находиться на любой из трёх нижних орбиталей.

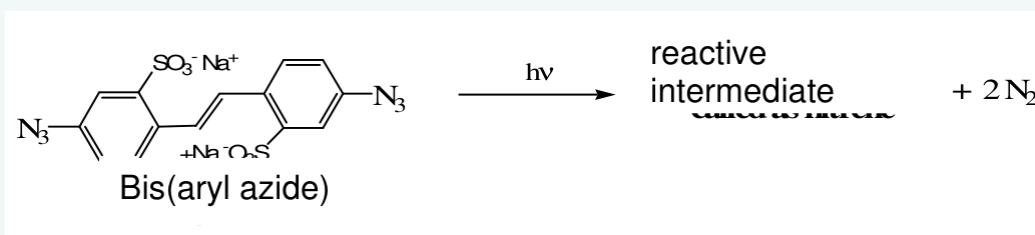
Таким образом, получаются **одна электронная пара и четыре неспаренных электрона**. Ионная запись SMILES [Fe+2] не кодирует ни октаэдрическую геометрию координационного окружения, ни такое заполнение орбиталей.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 9: Фотолитографический процесс

Фотолитография — это процесс, используемый при изготовлении полупроводниковых приборов для переноса рисунка с фотошаблона на поверхность подложки. В типичном фотолитографическом процессе свет через маску, задающую определённую электрическую схему, проецируется на кремниевую пластину, покрытую тонким слоем фоторезиста.

Первые фоторезисты были основаны на фотохимическом образовании реакционноспособных промежуточных частиц из бис(арилазида). Формирование рисунка становится возможным благодаря реакции сшивания с участием нитренов, образующихся из азидов.



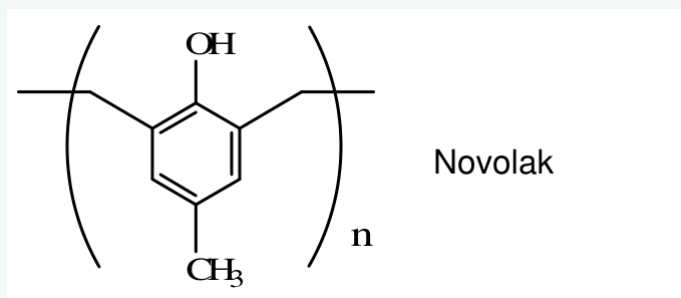
9.1 Изобразите две возможные структуры Льюиса для CH_3-N_3 , простейшего соединения с той же активной функциональной группой, что и у бис(арилазида). Укажите формальные заряды.

9.2 Изобразите структуру Льюиса нитрена, ожидаемую для CH_3-N .

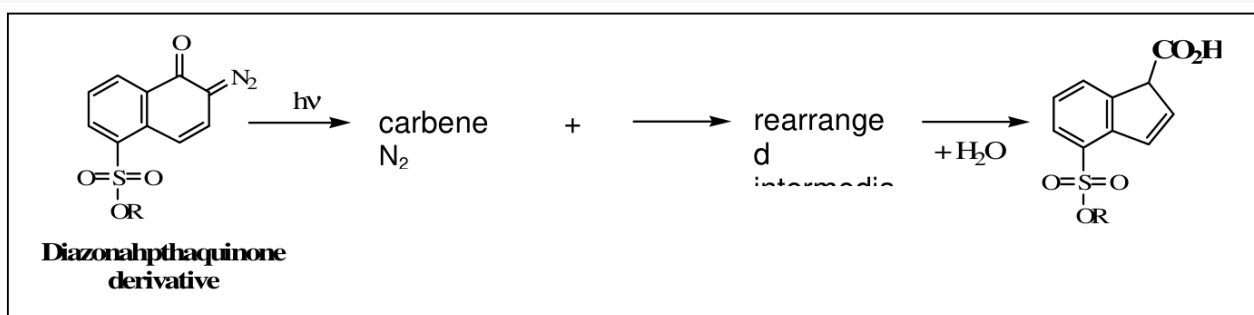
9.3 Изобразите структуры двух возможных продуктов реакции этого нитрена, полученного из CH_3-N_3 , с газообразным этиленом (CH_2CH_2).

В фоторезистах на основе новолачных полимеров для изменения растворимости используется кислота. Кислотный компонент может образовываться фотохимически из диазонафтохинона. Фактически «новолаки» стали типичными «позитивными»

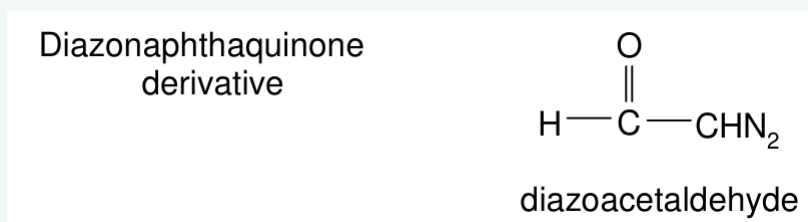
фоторезистами современной микроэлектронной революции.



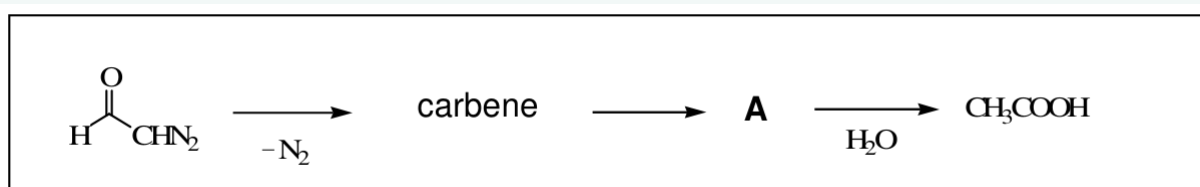
При облучении диазонафтохинон подвергается фотохимическому разложению с последующей перегруппировкой, в конечном счёте приводящей к образованию карбоновой кислоты.



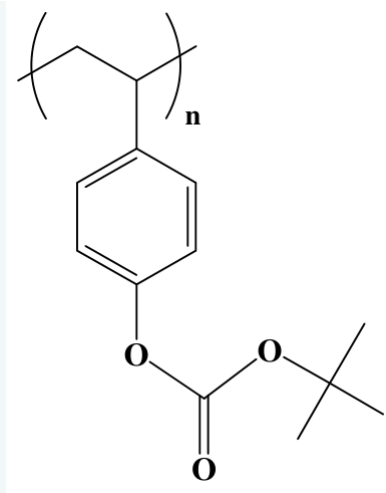
9.4 Изобразите три структуры Льюиса диазоацетальдегида (см. ниже), простейшего соединения с той же активной функциональной группой, что и у диазонафтохинона. Укажите формальные заряды.



9.5 Изобразите структуру Льюиса промежуточного соединения **A** (см. ниже), образующегося при перегруппировке диазоацетальдегида после отщепления N_2 . **A** удовлетворяет правилу октета Льюиса и реагирует с водой с образованием уксусной кислоты, CH_3COOH .

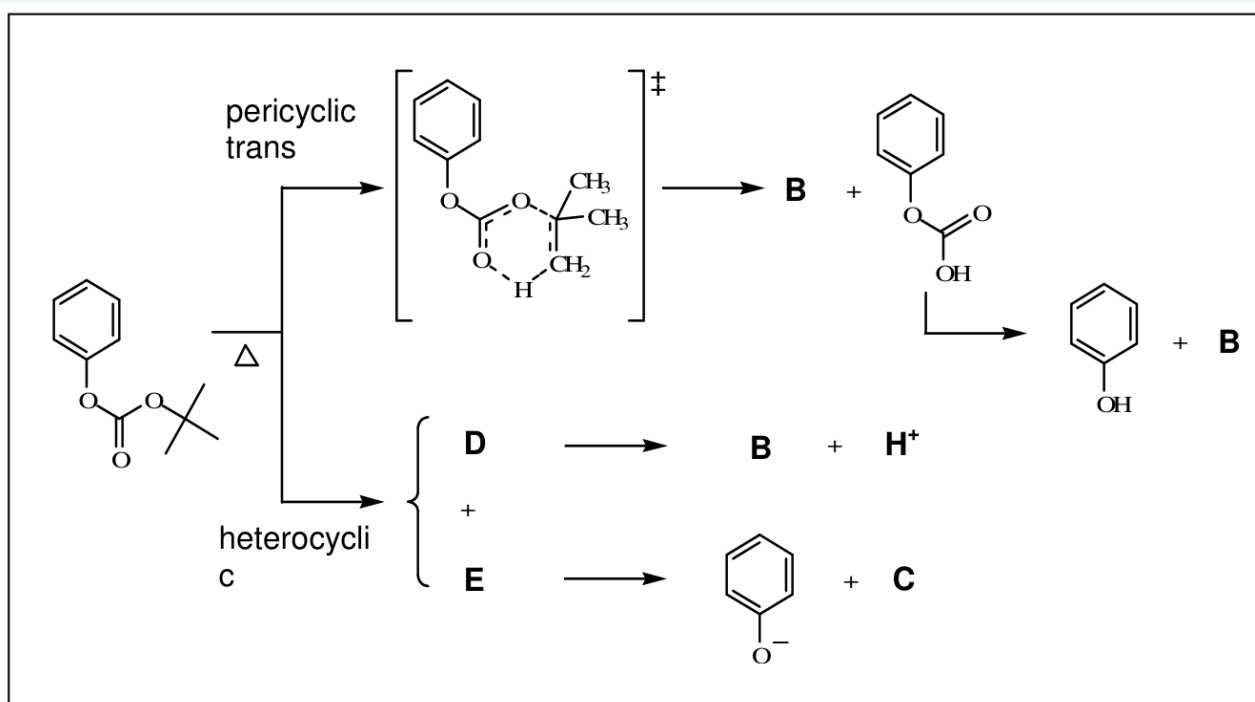


В 1982 году были изобретены усовершенствованные фоторезисты на основе химического усиления. Наиболее распространённый способ химического усиления для позитивных фоторезистов включает катализируемое кислотой снятие защитных групп с полимерной смолы поли(*p*-гидроксистирола), защищённой различными кислотолабильными группами, такими как *трет*-бутоксикарбонильная группа (*t*-BOC).

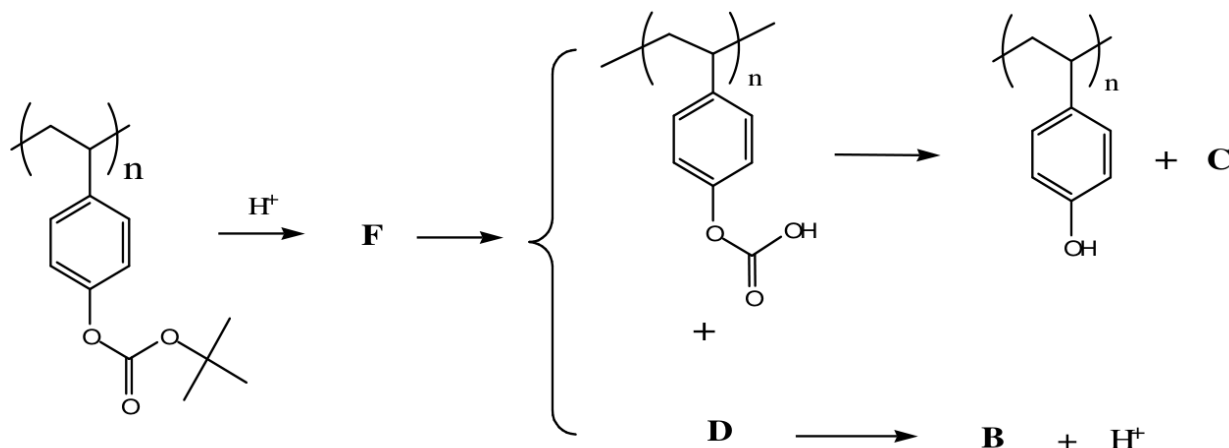


Термическое разложение самого сложного эфира угольной кислоты обычно происходит при температуре значительно выше $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

9.6 Для этой реакции разложения с относительно высокой энергией активации предложены два правдоподобных механизма. Изобразите ожидаемые промежуточные соединения и продукты этой реакции.



9.7 В присутствии следовых количеств кислоты температуру реакции можно снизить до значений ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Изобразите ожидаемое промежуточное соединение F в следующем процессе химического усиления, основанном на использовании *t*-BOC.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 9.1.** Две основные резонансные структуры **метилязида**: $CH_3-N=N^+=N^-$, $CN=[N^+]=[N^-]$, и $CH_3-N^--N^+\equiv N$, $C[N^-][N^+] \# N$. Формальные заряды атомов, для которых заряд не указан, равны нулю.
- 9.2. Метилнитрен**, CH_3-N , $C[N]$: азот имеет одну одинарную связь и четыре несвязывающих электрона, что даёт секстет и нулевой формальный заряд. В синглетном изображении имеются две неподелённые пары; в триплетном — одна неподелённая пара и два неспаренных электрона. SMILES не задаёт это различие спиновых состояний.
- 9.3. 1-Метилязиридин**, $CN1CC1$, образующийся при присоединении по двойной связи, и **N-метилэтенамин (N-метилвиниламин)**, $CH_2=CH-NH-CH_3$, $C=CNCS$, образующийся при внедрении по связи углерод-водород.
- 9.4.** Три резонансные структуры **диазоацетальдегида**: $H-C(=O)-CH=N^+=N^-$, $O=CC=[N^+]=[N^-]$; $H-C(=O)-CH^--N^+\equiv N$, $O=C[CH^-][N^+] \# N$; и $O^--CH=CH-N^+\equiv N$, $[O^-]C=C[N^+] \# N$.
- 9.5. А — кетен (этенон)**, $CH_2=C=O$, $C=C=O$. У кислорода две неподелённые пары; все формальные заряды равны нулю.
- 9.6. В:** 2-метилпропен (изобутен), $CH_2=C(CH_3)_2$, $C=C(C)C$; **С:** диоксид углерода, CO_2 , $O=C=O$; **D:** трет-бутильный катион, $(CH_3)_3C^+$, $C[C^+](C)C$; **E:** фенолкарбонат-анион, $PhO-C(=O)-O^-$, $O=C([O^-])Oc1ccccc1$. Газ, показанный рядом с фенолом в верхнем пути реакции, должен быть обозначен **С**, несмотря на напечатанное обозначение **B**.

- **9.7. F — протонированный Вос-карбонат**, который обычно изображают с протоном на карбонильном кислороде: $\text{Ar}-\text{O}-\text{C}(=\text{OH}^+)-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$. Протонированное повторяющееся звено полимера представляется записью $[\ast]\text{CC}([\ast])\text{C1CCC}(\text{OC}(=\text{OH}^+))\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{C1}$, где $[\ast]$ обозначает продолжение полимерной цепи. Альтернативный вариант с протонированием кислорода трет-бутоксигруппы обсуждается ниже.

Решение

Здесь Ph обозначает фенил, а Ar — связанную с полимером пара-замещённую фенильную группу в 9.7. Используемые ниже низкомолекулярные частицы: **молекулярный азот**, $\text{N}\equiv\text{N}$; **этен (этилен)**, $\text{C}=\text{C}$; **вода**, O ; и **протон**, $[\text{H}^+]$.

9.1

Формальный заряд вычисляется по формуле

$$q_{\text{formal}} = V - n_{\text{nonbonding}} - \frac{1}{2}n_{\text{bonding}},$$

где V — число валентных электронов свободного атома.

Две основные структуры Льюиса метилазида являются резонансными структурами:



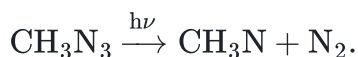
Пронумеруем атомы азота со стороны метильной группы.

Резонансная структура	Формальные заряды трёх атомов азота	Неподелённые пары на трёх атомах азота
$\text{CH}_3-\text{N}=\text{N}^+=\text{N}^-$	0, +1, -1	1, 0, 2
$\text{CH}_3-\text{N}^--\text{N}^+\equiv\text{N}$	-1, +1, 0	2, 0, 1

Обе структуры содержат 22 валентных электрона, удовлетворяют правилу октета и имеют нулевой суммарный заряд. Они различаются только распределением электронов.

9.2

При фотолизе отщепляется молекулярный азот:



Оставшаяся частица — метилнитрен, $\text{C}[\text{N}]$. Изобразите метильную группу, соединённую с азотом одинарной связью.

У азота остаются четыре несвязывающих электрона. В синглетной структуре Льюиса они образуют две неподелённые пары; в триплетном представлении это одна неподелённая пара и два неспаренных электрона. В обоих случаях

$$q_{\text{N}} = 5 - 4 - \frac{2}{2} = 0.$$

Вокруг азота находится всего шесть электронов: четыре несвязывающих электрона и два электрона его связи углерод–азот. Эта электронная недостаточность объясняет его высокую реакционную способность. Одна лишь последовательность связей между атомами молекулы не

задаёт её спиновое состояние.

9.3

Две типичные реакции нитрена дают искомые продукты.

1. Присоединение по двойной связи даёт 1-метилазиридин, CN1CC1 :



Изобразите трёхчленный цикл в виде треугольника с атомом азота в одной вершине и метиленовой группой в каждой из двух остальных вершин. Присоедините к азоту метильную группу. У азота три одинарные связи, одна неподелённая пара и нулевой формальный заряд.

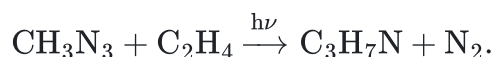
Двойная связь этена превращается в одинарную, а азот образует связь с каждым атомом углерода.

2. Внедрение по винильной связи углерод–водород даёт N-метилэтенамин, $\text{C}=\text{CNC}$:



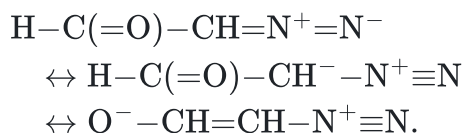
Азот образует связи с обоими атомами исходной связи углерод–водород. Двойная связь углерод–углерод сохраняется. Изобразите открытую цепь $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{NH}-\text{CH}_3$ с одной неподелённой парой на азоте.

Для любого из двух продуктов суммарное фотохимическое уравнение имеет вид



9.4

Диазогруппа сопряжена с карбонильной группой. Поэтому её отрицательный заряд можно изобразить на концевом атоме азота, соседнем атоме углерода или кислороде:



Это три резонансные структуры диазоацетальдегида, а не три различных соединения.

Резонансная структура	Ненулевые формальные заряды	Неподелённые пары, которые следует указать
$\text{O}=\text{CC}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$	Центральный азот +1; концевой азот −1	Две на кислороде; две на концевом азоте
$\text{O}=\text{C}[\text{CH}^-][\text{N}^+\#\text{N}]$	Углерод, несущий диазогруппу, −1; центральный азот +1	Две на кислороде; одна на отрицательно заряженном углероде; одна на концевом азоте
$[\text{O}^-]\text{C}=\text{C}[\text{N}^+\#\text{N}]$	Кислород −1; центральный азот +1	Три на кислороде; одна на концевом азоте

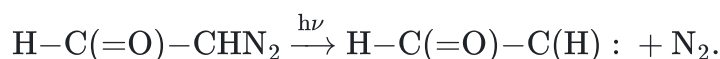
Положительно заряженный азот не имеет неподелённых пар ни в одной из резонансных структур. Все атомы, для которых заряд не указан, нейтральны.

При переходе от первой структуры ко второй образуется тройная связь азот–азот, а π -электронная пара связи углерод–азот перемещается на углерод. Смещение этой неподелённой пары углерода к карбонильной группе, сопровождаемое перемещением карбонильных π -электронов на кислород, даёт третью резонансную структуру.

Каждая структура имеет 26 валентных электронов, полные октеты и нулевой суммарный заряд.

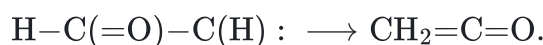
9.5

Отщепление молекулярного азота первоначально даёт **формилкарбен (2-оксоэтилиден)**, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}]$:



Двоеточие обозначает электронную пару карбена в синглетном представлении Льюиса; SMILES не задаёт спин.

Затем при перегруппировке Вольфа альдегидный атом водорода переносится на карбеновый углерод с одновременным образованием двойной связи углерод–углерод:



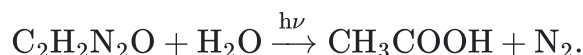
Таким образом, **A — кетен**, $\text{C}=\text{C}=\text{O}$.

Изобразите последовательность углерод–углерод–кислород с двумя последовательными двойными связями. Концевой углерод несёт два атома водорода, а кислород — две неподелённые пары. Оба атома углерода и кислород удовлетворяют правилу октета; все формальные заряды равны нулю.

Гидратация даёт **уксусную кислоту (этановую кислоту)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Формально водород присоединяется к концевому углероду, а гидроксильная группа — к центральному. Полная реакция имеет вид



9.6

Модельный субстрат — **трет-бутилфенилкарбонат**, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{OC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1}$.

В верхнем пути реакции через шестичленное циклическое переходное состояние происходит перенос водорода от метильной группы трет-бутильного фрагмента к карбонильному кислороду. Образование двойной связи углерод–углерод, разрыв связи трет-бутил–кислород и перераспределение связей карбонатной группы происходят одновременно.

При этом образуются **B, изобутен**, и **фенилгидрокарбонат**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{Oc1ccccc1}$:

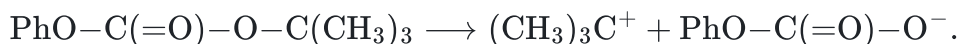


Затем фенилгидрокарбонат отщепляет **C, диоксид углерода**, с образованием **фенола**, Oc1ccccc1 :



Это позволяет выявить очевидную ошибку в обозначениях верхней схемы: вещество, выделяющееся наряду с фенолом, — диоксид углерода, **C**.

В нижнем пути реакции при гетеролитическом разрыве связи трет-бутил-кислород её электронная пара остаётся на кислороде:



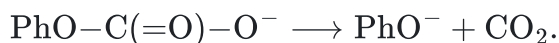
Следовательно:

- **D — трет-бутильный катион**, $\text{C}[\text{C}^+](\text{C})\text{C}$. Изобразите его центральный положительно заряженный углерод, связанный с тремя метильными группами.
- **E — фенолкарбонат-анион**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{Oc1ccccc1}$. Укажите отрицательный заряд на концевом кислороде, связанном одинарной связью; этот заряд делокализован по двум атомам кислорода, не входящим в феноксигруппу.

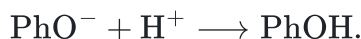
Последующие стадии, показанные в условии задачи:



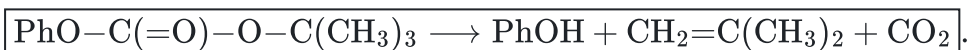
и



Затем **фенолят-ион**, $[\text{O}^-]\text{c1ccccc1}$, протонируется:



Оба пути имеют одно и то же уравненное суммарное уравнение реакции:

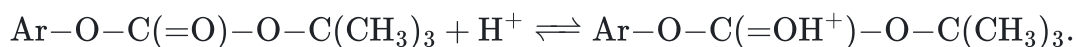


Таким образом, из одной карбонатной группы образуется по одной молекуле фенола, изобутена и диоксида углерода.

9.7

Исходный материал — **поли(п-гидроксистирол), защищённый Вос-группами**. Одно повторяющееся звено можно представить как $[*]\text{CC}([*])\text{c1ccc}(\text{OC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{cc1}$; атомы, обозначенные символом подстановки, указывают на продолжение цепи, а стереохимия полимера в условии не задана.

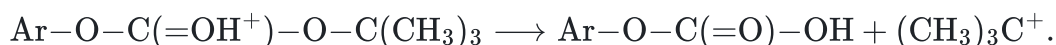
Обычная первая стадия — протонирование карбонильного кислорода:



Это **F**, карбонат, протонированный по карбонильному кислороду, со SMILES повторяющегося звена $[*]\text{CC}([*])\text{c1ccc}(\text{OC}(=[\text{OH}^+])\text{OC}(\text{C})(\text{C})\text{C})\text{cc1}$.

Для требуемого изображения сохраните основную цепь полимера и пара-замещённое ароматическое кольцо. Добавьте водород к карбонильному кислороду карбонатной группы и укажите на этом кислороде положительный заряд. У него одна неподелённая пара и сумма порядков связей, равная трём.

При разрыве связи высвобождается трет-бутильный катион:



В ходе этого разрыва кислород трет-бутоксигруппы может образовать новую карбонильную π -связь, тогда как исходные карбонильные π -электроны перемещаются на протонированный кислород. Последний в результате становится гидроксильным кислородом моноэфира угольной

кислоты.

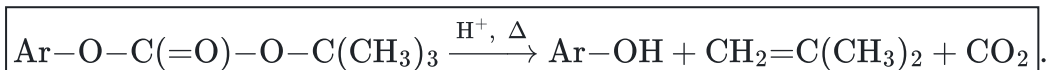
Связанный с полимером гидрокарбонат имеет SMILES повторяющегося звена [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)O)cc1. Он разлагается с образованием звена **поли(п-гидроксистирила) со снятой защитой**, [*]CC([*])c1ccc(O)cc1, и диоксида углерода:



Тем временем D теряет протон с образованием B:



Таким образом, суммарная реакция имеет вид



Протон регенерируется. Поэтому одна фотохимически образовавшаяся молекула кислоты может способствовать удалению многих защитных групп: в этом и состоит химическое усиление.

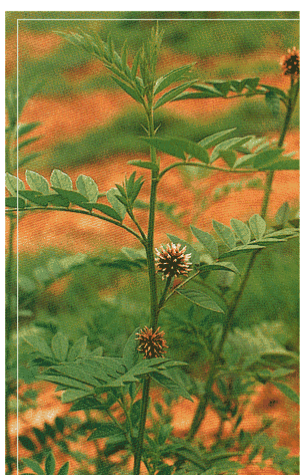
В альтернативном представлении активированного кислотой промежуточного соединения протонируется **кислород трет-бутоксигруппы**:



Этот **протомер карбоната с протоном на кислороде трет-бутоксигруппы** имеет SMILES повторяющегося звена [*]CC([*])c1ccc(OC(=O)[OH+](C(C)C)C)cc1. Разрыв его связи трет-бутил-кислород непосредственно даёт тот же гидрокарбонат и D. Две структуры с разными местами протонирования являются различными протомерами, а не резонансными структурами.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 10: Природные соединения — структурный анализ



Солодка (Glycyrrhizia. Uralensis)



Корень солодки

Вкусовой экстракт из корня солодки в 50 – 150 раз слаще столового сахара. Наиболее важным и наиболее распространённым соединением, обуславливающим сладость и лечебное действие солодки, является *глицирризин* ($C_{42}H_{62}O_{16}$).

Для нейтрализации *глицирризина* требуется три эквивалента NaOH. При кислотном гидролизе *глицирризина* были получены *глицирризиновая кислота* (**A** ($C_{30}H_{46}O_4$)) и **B** ($C_6H_{10}O_7$) в молярном соотношении 1:2 (схема 1).

Scheme 1

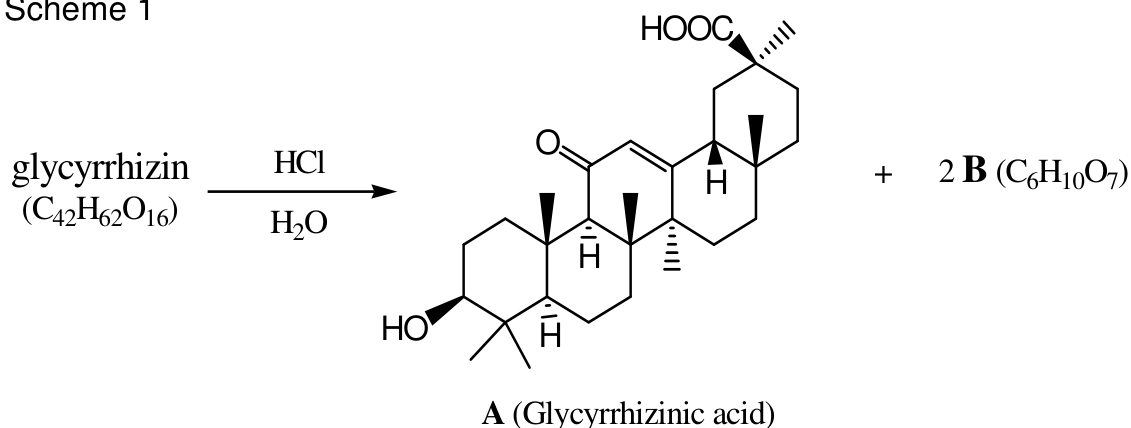


Схема 1

Когда перед гидролизом *глицирризин* метилировали иодметаном (MeI) по всем возможным положениям, в результате гидролиза образовались **A'** (метилглицирризинат), а также **C** и **D** (схема 2).

B, **C** и **D** существуют в виде смесей аномеров.

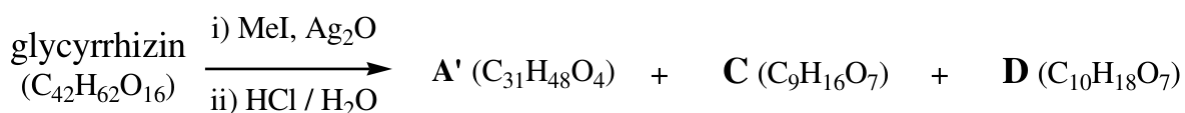


Схема 2

Метилирование **C** и **D** с помощью MeI давало одну и ту же смесь изомерных соединений **J** (схема 3).

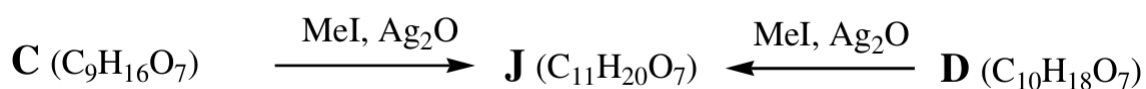


Схема 3

Соединение **C** восстанавливали с помощью LiAlH_4 с получением **K**, а восстановлением **K** получали **L**. Окислительное расщепление вицинальных диольных групп **L** с помощью NaIO_4 давало **M** и два эквивалента формальдегида. Восстановление **M** давало **N**. Строение и стереохимия **N** были подтверждены синтезом **N** из D-(-)-винной кислоты путём метилирования с последующим восстановлением (схема 4). В спектре ЯМР ^1H соединения **L** наблюдались два отдельных сигнала метильных групп. (В **L** отсутствует симметрия.)

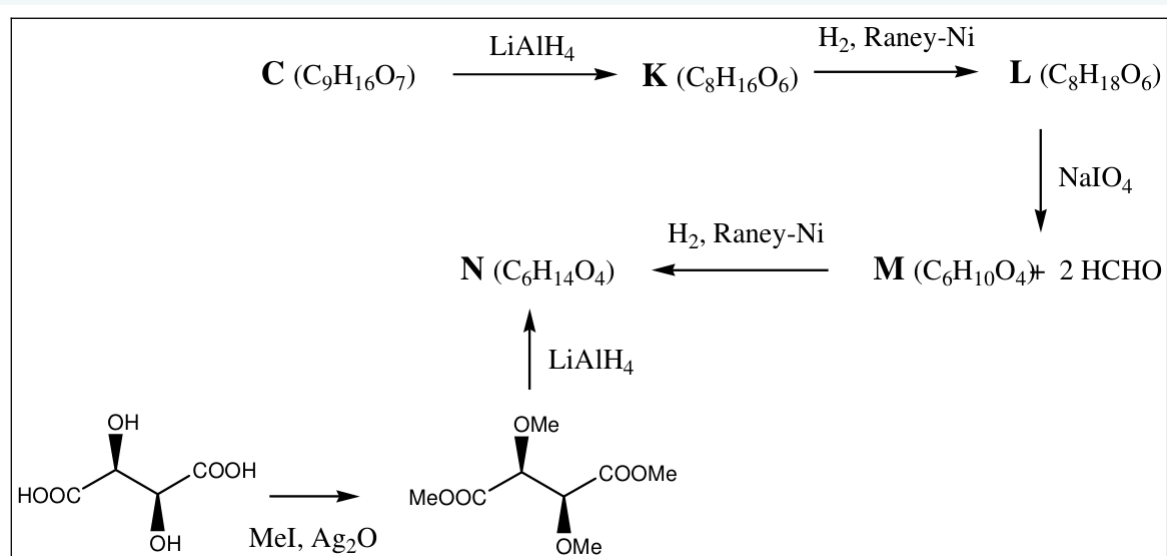


Схема 4

10.1 Дополните структуры **L**, **M** и **N** в листе ответов.

10.2 Сколько структур возможно для **C**? Дополните возможные структуры **C**.

Для определения правильной структуры **C** была проведена следующая последовательность реакций.

Соединение **J** восстанавливали до **E**, а кислотный гидролиз **E** давал **F**. Восстановление **F** приводило к **G**, которое окисляли с помощью NaIO_4 до **H** с образованием одного эквивалента формальдегида. Соединение **I** получали из **H** восстановлением. Среди всех соединений от **A** до **I** только **I** было оптически неактивным (схема 5).

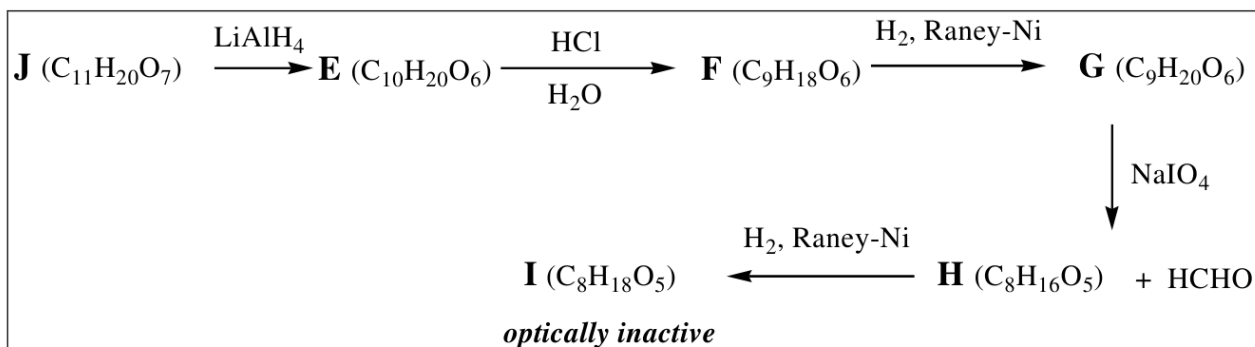


Схема 5

10.3 Дополните структуры **G** и **I**.

10.4 Какая из структур, изображённых вами в пункте 10-2, является правильной структурой **C**?

10.5 Дополните структуры **B**, **D** и **J**.

10.6 Дополните структуру глицирризина.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 10.1.

L: 3,4-ди-О-метил-D-глюцит, $C_8H_{18}O_6$.

SMILES: OC[C@H](O)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

M: (2S,3S)-2,3-диметоксибутан-1,4-диаль, $C_6H_{10}O_4$.

SMILES: O=C[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O

N: (2R,3R)-2,3-диметоксибутан-1,4-диол, $C_6H_{14}O_4$.

SMILES: OC[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- **10.2.** Возможны две конфигурации сахара, каждая из которых существует в виде двух аномеров: таким образом, две аномерные пары, или четыре отдельных циклических стереоизомера.

Вариант 1: метил-3,4-ди-О-метил-D-глюкопирануранат.

α : COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

Вариант 2: метил-3,4-ди-О-метил-L-гулопирануранат.

α : COC(=O)[C@@H]1O[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

β : COC(=O)[C@@H]1O[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC

• 10.3.

G: 2,3,4-три-О-метил-D-глюцит, $C_9H_{20}O_6$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@H](O)CO

I: мезо-2,3,4-три-О-метилксилит, $C_8H_{18}O_5$.

SMILES: OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)CO

- **10.4.** Правильным является вариант 1: **C** — метил-3,4-ди-О-метил-D-глюкопирануранат в виде пары α/β -аномеров, указанной в 10.2.

• 10.5.

В: D-глюкопиранурановая кислота, $C_6H_{10}O_7$.

α : $O=C(O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O$

β : $O=C(O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O$

Д: метил-2,3,4-три-O-метил-D-глюкопирануранат, $C_{10}H_{18}O_7$.

α : $COC(=O)[C@H]1O[C@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC$

β : $COC(=O)[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC$

Ж: метил-1,2,3,4-тетра-O-метил-D-глюкопирануранат, $C_{11}H_{20}O_7$; иначе говоря, метиловый эфир с метилгликозидной группой при C1 и метоксигруппами при C2, C3 и C4.

α : $COC(=O)[C@H]1O[C@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC$

β : $COC(=O)[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC$

- 10.6. Установленный порядок соединения фрагментов — **3-O-[D-глюкопирануранозил-(1→2)-D-глюкопирануранозид] А**, причём все три карбоксильные группы свободны.

Общепринятая **β, β -структура глицирризина**, $C_{42}H_{62}O_{16}$:

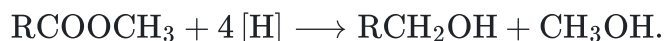
$CC1(C)[C@@H](O[C@@H]6O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]6O[C@@H]7O[C@H](C(=O)O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]7O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12$

Оговорка: приведённые эксперименты по расщеплению устанавливают порядок соединения фрагментов и конфигурации сахаров, но не позволяют независимо установить две исходные β -аномерные конфигурации.

Решение

В описанных ниже проекциях Фишера углеродная цепь расположена вертикально, горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а водород занимает положение, противоположное указанному кислородсодержащему заместителю. Нумерация положений сахара относится к исходной шестиуглеродной цепи.

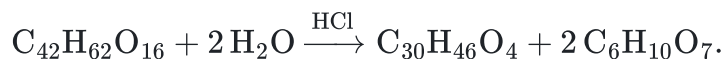
В уравнениях восстановления $[H]$ обозначает формальный эквивалент восстановительного водорода. Восстановление сложного эфира записывается как



Это уравнение выражает суммарное превращение органических веществ после обработки реакционной смеси.

10.1. Структуры L, M и N

Стехиометрически сбалансированное уравнение гидролиза имеет вид

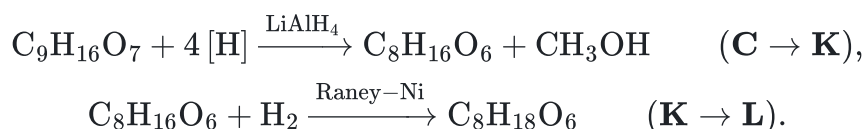


Агликон содержит одну карбоксильную группу. Поскольку глицирризин расходует три эквивалента основания и даёт две одинаковые молекулы **B**, каждая молекула **B** содержит ещё одну карбоксильную группу.

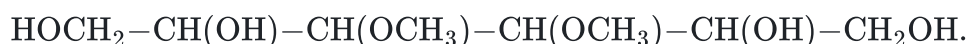
Замена водорода связи O–H на метильную группу добавляет CH₂. По сравнению с **B** состав **C** отличается на три таких фрагмента:



Одна метильная группа образует метиловый эфир карбоновой кислоты; две другие входят в состав простых метиловых эфиров. При восстановлении сложноэфирной группы её метильный атом углерода удаляется из выделяемого углеводного продукта в виде метанола с образованием **K**, после чего восстановление даёт альдит **L**:



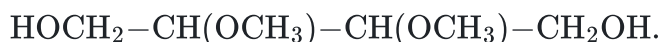
Образование **двух эквивалентов формальдегида** требует наличия концевых вицинальных диольных фрагментов на каждом конце **L**. Следовательно, его строение должно быть следующим:



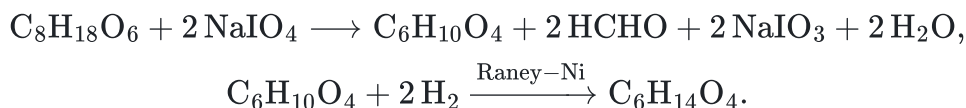
Периодат расщепляет связи C1–C2 и C5–C6, оставляя



в качестве **M**. Восстановление двух его альдегидных групп даёт **N**:



Сбалансированные уравнения реакций:

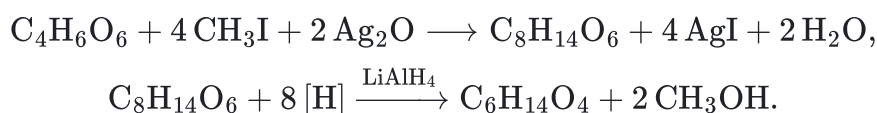


Эксперимент с винной кислотой устанавливает абсолютные конфигурации двух центральных атомов углерода.

D-(–)-Винная кислота — это **(2S,3S)-2,3-дигидроксипентандиовая кислота**, SMILES O=C(O)[C@H](O)[C@H](O)C(=O)O.

Её полностью метилированное производное — **диметил-(2S,3S)-2,3-диметоксибутандиоат**, SMILES COCC(=O)[C@H](OC)[C@H](OC)C(=O)OC.

Сбалансированные уравнения:



Ни одно из превращений не изменяет пространственную конфигурацию двух существующих стереоцентров. Следовательно, в проекциях Фишера **M** и **N**, имеющих одинаковые концевые группы сверху и снизу, **первая метоксигруппа находится слева, а следующая — справа**.

Таким образом, **M** имеет конфигурацию $(2S, 3S)$, а **N** — $(2R, 3R)$. Это изменение дескрипторов обусловлено изменением приоритетов по правилам CIP при восстановлении; оно не означает обращения конфигурации.

В **L** центральные метоксигруппы также расположены слева при C3 и справа при C4. Оставшиеся варианты касаются гидроксильных групп при C2 и C5:

Гидроксил при C2	Гидроксил при C5	Следствие
Справа	Слева	Симметрия, меняющая концы цепи местами, делает метоксигруппы эквивалентными
Слева	Справа	Симметрия, меняющая концы цепи местами, делает метоксигруппы эквивалентными
Справа	Справа	Метоксигруппы неэквивалентны
Слева	Слева	Тот же альдит, что и в предыдущей строке, после поворота проекции Фишера на 180°

Таким образом, два различных сигнала метильных групп позволяют выбрать единственный асимметричный альдит **L**, приведённый в ответах.

Чтобы изобразить его, поместите CH_2OH на обоих концах и расположите кислородсодержащие заместители от C2 до C5 следующим образом:

ОН справа; \ ОМе слева; \ ОМе справа; \ ОН справа.

10.2. Возможные структуры C

Восстановление до **L** превращает оба конца исходного сахара в CH_2OH . Поэтому оно устраняет различие между исходным восстанавливающим концом и исходным карбоксильным концом.

Два возможных способа сопоставить эти концы дают следующие конфигурации в проекции Фишера. Сверху находится исходное положение альдегидной группы C1, а снизу — метиловый эфир при C6.

Вариант C	C2–ОН	C3–ОМе	C4–ОМе	C5–ОН
Конфигурация D-глюкуроновой кислоты	Справа	Слева	Справа	Справа
Конфигурация L-гулуруновой кислоты	Слева	Слева	Справа	Слева

В циклических структурах кислород при C5 образует пиранозное кольцо, а C1 представляет собой полуацетальный центр со свободной гидроксильной группой. Поэтому каждая конфигурация даёт α - и β -аномер.

Следовательно, существуют **два конфигурационных варианта, представленных четырьмя отдельными аномерами**.

Для стандартной проекции Хеуорса с кислородом кольца вверху справа:

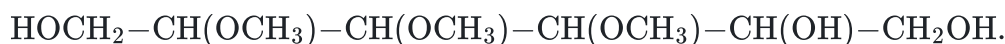
- **Вариант D-глюкуроновой кислоты:** C5– COOCH_3 вверх, C2–ОН вниз, C3–ОМе вверх, C4–ОМе вниз; C1–ОН вниз для α и вверх для β .
- **Вариант L-гулуруновой кислоты:** C5– COOCH_3 вниз, C2–ОН вверх, C3–ОМе вверх, C4–ОМе вниз; C1–ОН вверх для α и вниз для β .

Именно эти структуры закодированы четырьмя строками SMILES в 10.2.

10.3. Структуры G и I

Исчерпывающее метилирование даёт **J** с метильными группами при карбоксильном кислороде и при O1, O2, O3 и O4.

Восстановление сложного эфира даёт первичную спиртовую группу при C6. Затем кислотный гидролиз удаляет аномерную метильную группу, сохраняя обычные простые метиловые эфирные группы при C2, C3 и C4. Восстановление полученного восстанавливающего сахара, следовательно, даёт альдит следующего строения:



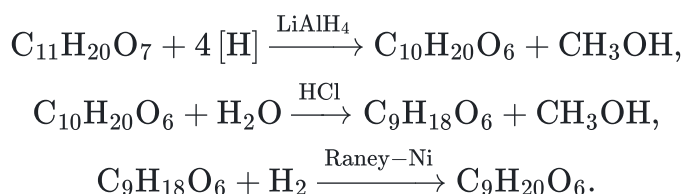
Для варианта D-глюкуроновой кислоты это **G**, 2,3,4-три-O-метил-D-глюцит. Последовательность кислородсодержащих заместителей в его проекции Фишера:

OMe справа;\ OMe слева;\ OMe справа;\ OH справа.

Структуры промежуточных соединений для этого варианта:

Соединение	Название	SMILES представительного β-аномера
E	Метил-2,3,4-три-O-метил-D-глюкопиранозид	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](OC)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>
F	2,3,4-Три-O-метил-D-глюкопираноза	<chem>OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@@H]1OC</chem>

Соответствующие α-формы отличаются только конфигурацией при C1. Сбалансированные уравнения превращений:



Только фрагмент C5–C6 в **G** является свободным вицинальным диолом. Его расщепление даёт одну молекулу формальдегида и альдегид **H**:



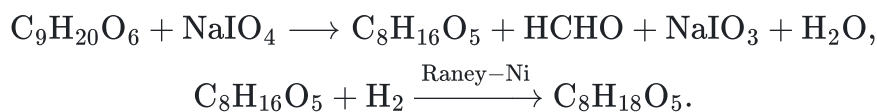
H — открытоцепная форма 2,3,4-три-O-метил-L-ксилозы, SMILES

OC[C@H](OC)[C@@H](OC)[C@H](OC)C=O.

Восстановление даёт **I** с CH₂OH на обоих концах и последовательностью метоксигрупп в проекции Фишера **справа–слева–справа**:



Сбалансированные уравнения реакций:



Оба конца **I** одинаковы. Его внутренняя зеркальная симметрия меняет местами C2 и C4, что делает его **мезосоединением** и, следовательно, оптически неактивным. Это даёт требуемую структуру **I**.

10.4. Выбор С

Вариант L-гулурановой кислоты вместо этого дал бы пентит с последовательностью метоксигрупп в проекции Фишера **слева–слева–справа**.

Этот альтернативный продукт — **2,3,4-три-О-метил-D-ликсит**, SMILES OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO.

Он хирален и оставался бы оптически активным. Поэтому указанная в условии оптическая неактивность **I** позволяет выбрать **вариант D-глюкуроновой кислоты**:

С = метил-3,4-ди-О-метил-D-глюкопирануронат.

Восстановление концевой альдегидной группы не создаёт нового стереоцентра, поэтому оптическая неактивность объясняется мезоструктурой без привлечения рацемизации.

При таком выборе **К** представляет собой **3,4-ди-О-метил-D-глюкопиранозу**; SMILES представительного β-аномера: OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OC)[C@@H]1OC.

10.5. Структуры В, D и J

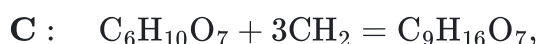
Удаление метильных групп из установленной структуры **С** даёт **В**, D-глюкуроновую кислоту.

Расположение заместителей:

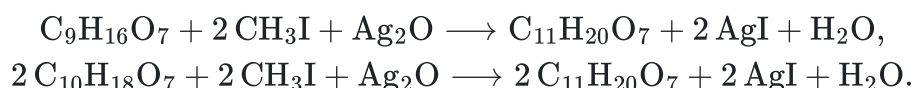
Соединение	Заместитель при C1	Заместитель при C2	Заместитель при C3	Заместитель при C4	Группа при C6
В	ОН	ОН	ОН	ОН	COOH
С	ОН	ОН	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
D	ОН	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃
J	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	OCH ₃	COOCH ₃

Во всех соединениях сохраняется D-глюко-конфигурация при C2–C5.

Различия молекулярных формул подтверждают эти отнесения:



Для получения **J** из **С** требуется метилирование O1 и O2, тогда как из **D** — метилирование только O1:



Таким образом, оба соединения дают одну и ту же пару аномеров метилгликозида **J**, как и требуется.

10.6. Структура глицирризина

Анализ методом метилирования устанавливает исходные положения гликозидных связей: гидроксильные группы, высвобождающиеся только при гидролизе, были недоступны для метилирования в нерасщеплённом глицирризине.

Присоединение к агликону. Изображённый агликон **A** обычно называют **глицирретиновой кислотой**, хотя в условии он обозначен как «глицирризиновая кислота». Его стереохимическая запись SMILES:

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)O)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

После метилирования и гидролиза **A'** содержит только одну добавленную метильную группу. Это **метилглицирретионат**, SMILES

```
CC1(C)[C@@H](O)CC[C@]2(C)[C@H]3C(=O)C=C4[C@@H]5C[C@@](C)(C(=O)OC)CC[C@]5(C)CC[C@@]4(C)[C@]3(C)CC[C@@H]12
```

Его карбоксильная группа была метилирована, но гидроксил при C3 во время метилирования был защищён гликозидной связью. Гидролиз восстанавливает этот гидроксил. Следовательно, сахарная цепь присоединена через **кислород при C3 агликона**.

Связь между сахарами. Внутренний сахар даёт **C**, в котором после гидролиза имеется неметилованный гидроксил при C2. Следовательно, его O2 должен был участвовать в гликозидной связи между сахарами. Концевой сахар даёт **D**, метилированное по всем трём неаномерным гидроксильным группам.

Таким образом, порядок соединения фрагментов следующий:

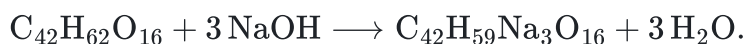


где Glc pA обозначает остаток глюкopiрануриновой кислоты.

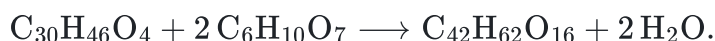
Для построения структуры скопируйте агликон со схемы 1 и:

1. Замените водород его гидроксильной группы при C3 аномерным атомом углерода внутреннего остатка D-глюкopiрануриновой кислоты.
2. Присоедините аномерный атом углерода концевой остатка через O2 внутреннего остатка.
3. Сохраните карбоксильную группу агликона и карбоксильную группу при C6 каждого сахара в виде свободных кислот.
4. Для общепринятой β, β -структуры глицирризина изобразите оба аномерных гликозидных заместителя с той же стороны, что и соответствующий карбоксильный заместитель при C5.

Три свободные карбоксильные группы объясняют нейтрализацию:



Состав также согласуется с конденсацией **A** и двух молекул **B**:



В глицирризине имеются пять свободных спиртовых гидроксильных групп и три свободные карбоксильные группы, что даёт восемь актов метилирования. Суммарное сбалансированное уравнение исчерпывающего метилирования с последующим гидролизом:



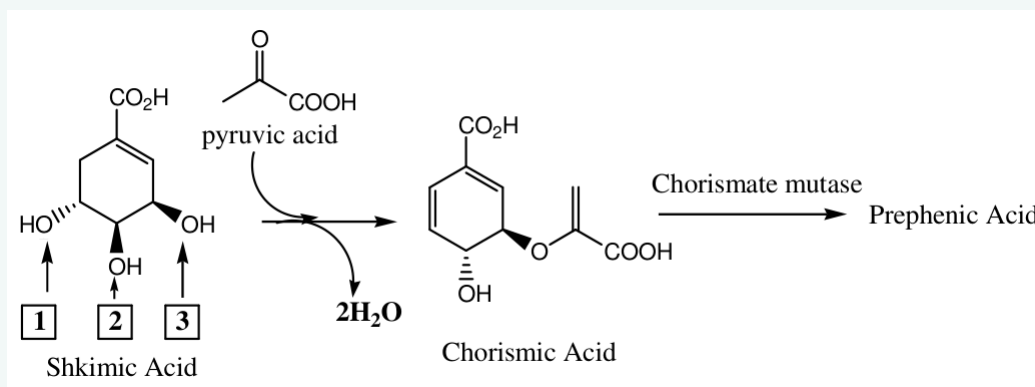
в котором органическими продуктами являются соответственно **A'**, **C** и **D**.

Для полноты приведём SMILES низкомолекулярных веществ, использованных в этих уравнениях: формальдегид C=O; метанол CO; вода O; водород [H][H]; иодметан CI; хлороводород Cl; алюмогидрид лития [Li+].[AlH4-]; оксид серебра(I) [Ag+].[Ag+].[O-2]; иодид серебра [Ag+].[I-]; периодат натрия [Na+].[O-]I(=O)(=O)=O; иодат натрия [Na+].[O-]I(=O)=O; гидроксид натрия [Na+].[OH-]. Никель Ренея — пористый твёрдый катализатор, для которого [Ni] обозначает элемент, но не морфологию катализатора.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 11: Ферментативная реакция

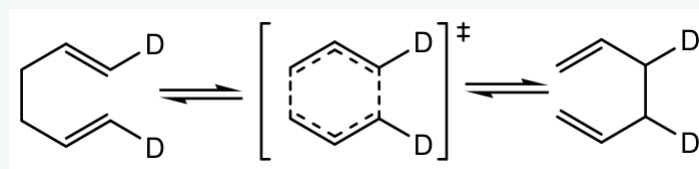
Биосинтез шикимовой кислоты — важный путь образования аминокислот, алкалоидов и гетероциклических природных соединений. В природе шикимовая кислота превращается в хоризмовую кислоту посредством каскада ферментативных реакций. Затем хоризматмутаза катализирует превращение хоризмовой кислоты в префеновую кислоту в точке разветвления путей биосинтеза ароматических аминокислот, таких как тирозин и фенилаланин.



11.1 При превращении шикимовой кислоты в хоризмовую происходит дегидратация.

Рассмотрев все возможные реакции, выберите гидроксильную группу шикимовой кислоты, которая отщепляется при указанной дегидратации.

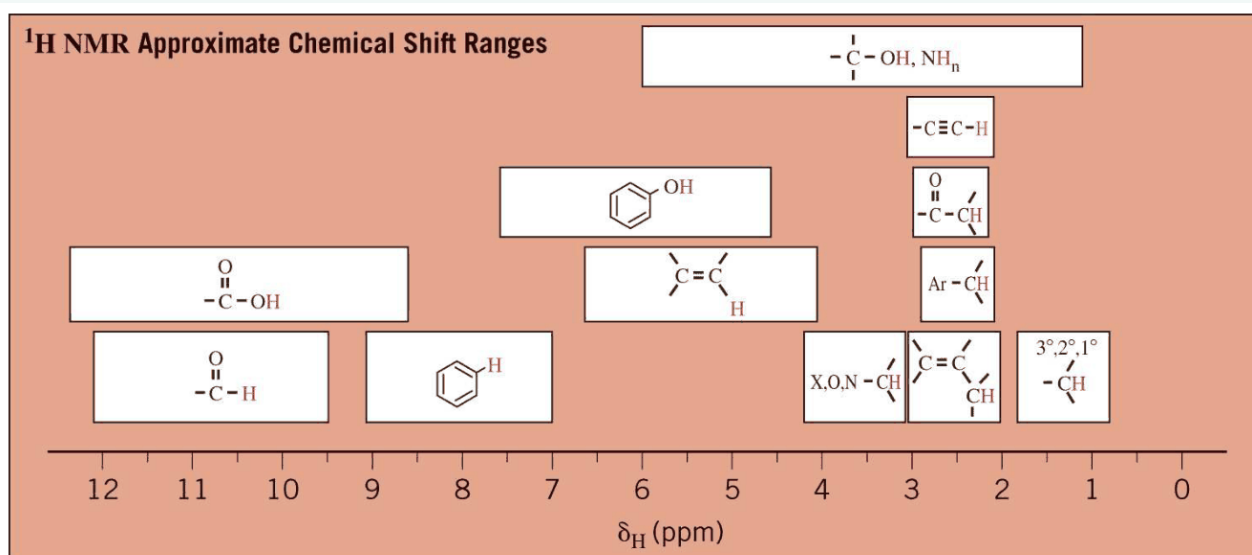
11.2 Хоризматмутаза осуществляет перегруппировку хоризмовой кислоты в префеновую без изменения молекулярной формулы. Хоризмовая кислота превращается в префеновую посредством перегруппировки Кляйзена — согласованного перициклического процесса, подобного перегруппировке Коупа, как показано ниже:



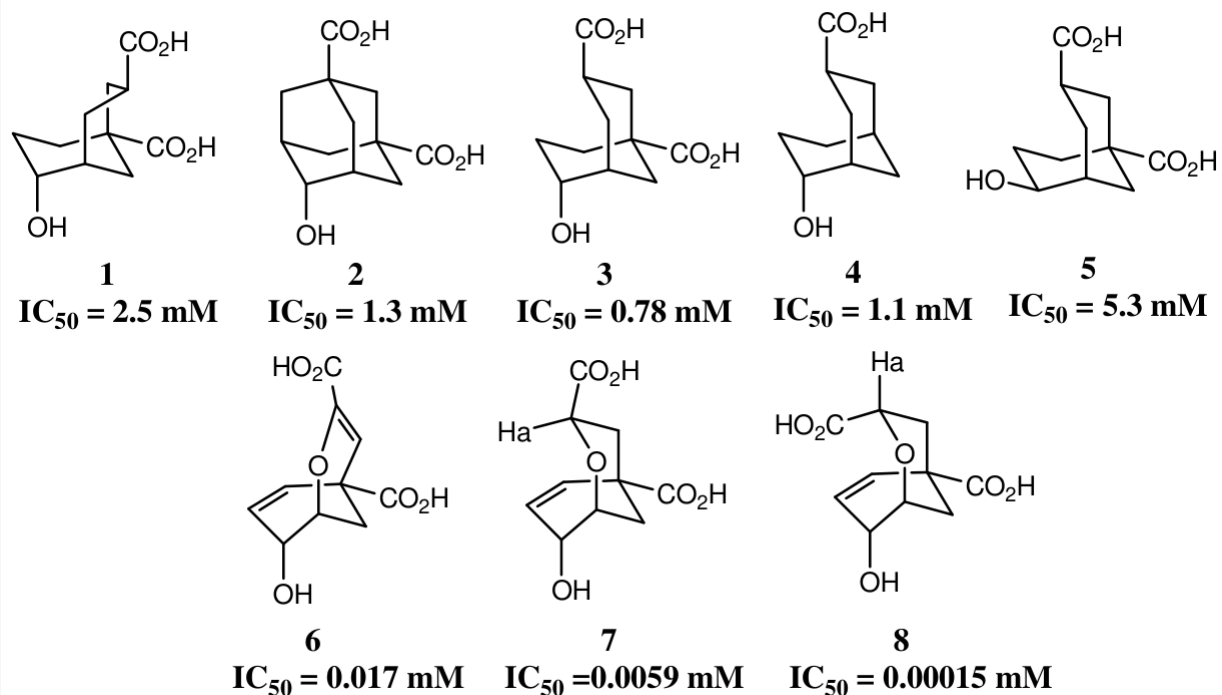
На основании следующих спектральных данных предложите структуру префеновой кислоты.

ЯМР ^1H (D_2O , 250 МГц): δ 6.01 (2H, d, $J = 10.4$ Гц), 5.92 (2H, dd $J = 10.4, 3.1$ Гц), 4.50 (1H, t, $J = 3.1$ Гц), 3.12 (2H, s). Обратите внимание, что в префеновой кислоте имеются три протона, которые очень быстро обмениваются с D_2O , и два протона при δ 3.12, которые обмениваются медленно. ЯМР ^{13}C (D_2O , 75 МГц): δ 203, 178, 173, 132 (для двух эквивалентных атомов углерода), 127 (для двух эквивалентных атомов углерода), 65, 49, 48.

δ , химический сдвиг; H, интегральная интенсивность; d, дублет; dd, дублет дублетов; J, константа спин-спинового взаимодействия; t, триплет; s, синглет



Считается, что хоризматмутаза стабилизирует переходное состояние перегруппировки Кляйзена. Поэтому она представляет интерес как мишень для разработки ингибиторов. Ингибиторы, называемые аналогами переходного состояния (TSA) и напоминающие переходное состояние (TS, *например*, частицу в скобках «[]» выше) реакции, разрабатывают таким образом, чтобы они занимали активный центр. Было разработано и синтезировано несколько ингибиторов, и восемь из них оказались эффективными ингибиторами этого фермента. Чем ниже значение IC_{50} (концентрация ингибитора, при которой ферментативная активность составляет 50 %), тем эффективнее ингибитор.



11.3 Выберите все верные утверждения на основании структур и значений IC_{50} приведённых выше ингибиторов. Увеличение в 5 раз считается существенным.

- (a) Конфигурация гидроксильной группы играет важную роль в переходном состоянии и при разработке ингибиторов.
- (b) Наличие обеих карбоксильных групп важно для переходного состояния и разработки ингибиторов.
- (c) Переходное состояние реакции содержит два шестичленных цикла, один из которых имеет конформацию кресла, а другой — твист-ванны.
- (d) **7** и **8** можно различить на основании ЯМР ^1H по сигналу H_a .

11.4 Изобразите переходное состояние превращения хоризмовой кислоты в префеновую на основании структур TSA и их значений IC_{50} .

11.5 По сравнению с некатализируемым термическим превращением хоризматмутаза ускоряет превращение хоризмовой кислоты в префеновую в 1.0×10^6 раз при $25^\circ C$, снижая энергию активации реакции. Рассчитайте снижение энергии активации под действием хоризматмутазы при $25^\circ C$.

Для термического превращения хоризмовой кислоты в префеновую $\Delta H_{uncat}^\ddagger$ составляет $86,900 \text{ Дж моль}^{-1}$. При какой температуре скорость *некатализируемого* термического превращения будет такой же, как скорость превращения, *катализируемого ферментом*, при $25^\circ C$, если принять, что $E_a = \Delta H^\ddagger$?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 11.1:** Гидроксильная группа **3**.

- **11.2: Префеновая кислота**, $O=C(O)[C@H]1(CC(=O)C(=O)O)C=C[C@H](O)C=C1$. Её гидроксильная группа в цикле и карбоксильная группа, связанная с циклом, находятся в **цис-положении**.
- **11.3: (a), (c) и (d).**
- **11.4:** Согласованное переходное состояние [3, 3]-перегруппировки Кляйзена, напоминающее ингибитор **8**, с **перициклическим контуром в конформации, близкой к креслу**, и **карбоциклическим кольцом в конформации твист-ванны**. Связь между циклом и кислородом разрывается, одновременно образуется связь между атомом углерода цикла, несущим карбоксильную группу, и атомом углерода концевой метиленовой группы боковой цепи.
- **11.5:** Снижение энергии активации: 34.2 kJ mol^{-1} . Соответствующая температура некатализируемой реакции: 492 K , **приблизительно 219°C** .

Решение

11.1 — Определение отщепляющейся гидроксильной группы

Структуры веществ, участвующих в суммарном превращении:

Название	SMILES
Шикимовая кислота	<chem>O=C(O)C1=C[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
Пировиноградная кислота	<chem>CC(=O)C(=O)O</chem>
Хоризмовая кислота	<chem>O=C(O)C1=C[C@H](OC(=C)C(=O)O)[C@H](O)C=C1</chem>
Вода	<chem>O</chem>

Уравненное суммарное уравнение, соответствующее приведённой схеме, имеет вид



Определяющее значение имеет **относительная стереохимия**, а не расположение групп на странице:

- В шикимовой кислоте гидроксильные группы **1** и **2** находятся в **транс-положении**, тогда как **2** и **3** — в **цис-положении**.
- В хоризмовой кислоте оставшаяся гидроксильная группа цикла и атом кислорода, несущий енолпирувильную боковую цепь, находятся в **транс-положении**.

Таким образом, гидроксильная группа **2** сохраняется как спиртовая группа, а кислород гидроксильной группы **1** становится атомом кислорода простой эфирной связи. Гидроксильная группа **3** отщепляется.

Чтобы явно проследить изменения углеродного скелета, пронумеруем исходный цикл шикимата по часовой стрелке, начиная с атома углерода, несущего карбоксильную группу, как $S_1, \dots, S_6$. Тогда гидроксильные группы 3, 2 и 1 занимают положения S_3, S_4, S_5 соответственно. Конечные двойные связи — $S_2 = S_3$ и $S_6 = S_1$, а боковая цепь присоединена через кислород при S_5 . Если обходить цикл продукта в противоположном направлении, получим ориентацию, использованную на приведённом рисунке хоризмовой кислоты. Инверсия ни одного из двух сохраняющихся кислородсодержащих стереоцентров не требуется.

11.2 — Определение структуры префеновой кислоты

Хоризмовая кислота имеет формулу $C_{10}H_{10}O_6$, которая сохраняется при перегруппировке. Её степень ненасыщенности равна

$$DBE = \frac{2(10) + 2 - 10}{2} = 6.$$

Согласно углеродному спектру, эти шесть единиц ненасыщенности соответствуют одному циклу, двум двойным связям углерод–углерод и трём карбонильным группам:

δ_C , м. д.	Отнесение
203	Кетонная карбонильная группа
178, 173	Две карбонильные группы карбоксильных групп
132, 127, каждый сигнал соответствует двум атомам углерода	Четыре алкеновых атома углерода, образующих две эквивалентные пары
65	Метиновый атом углерода, несущий спиртовую группу
49, 48	Четвертичный атом углерода цикла и метиленовый атом углерода боковой цепи

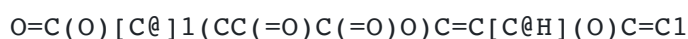
Эти признаки требуют симметричного циклогекса-2,5-диенового кольца, несущего при C1 одновременно карбоксильную группу и боковую цепь $-CH_2-C(=O)-CO_2H$, со спиртовой группой при C4.

Протонный спектр подтверждает такой порядок соединения атомов:

Сигнал	Отнесение и объяснение
$\delta 6.01$, 2H, d, $J = 10.4$ Hz	H2 и H6; каждый взаимодействует преимущественно с другим протоном при своей двойной связи. При C1 нет атома водорода.
$\delta 5.92$, 2H, dd, $J = 10.4, 3.1$ Hz	H3 и H5; каждый взаимодействует с соседним алкеновым протоном и с H4.
$\delta 4.50$, 1H, t, $J = 3.1$ Hz	H4 при атоме углерода, несущем спиртовую группу; он в равной степени взаимодействует с H3 и H5.
$\delta 3.12$, 2H, s	Метиленовая группа боковой цепи между четвертичным атомом углерода и кетонной карбонильной группой; ни один из соседних атомов углерода не несёт водорода.

Три быстро обменивающихся атома водорода принадлежат двум карбоксильным и одной спиртовой группе. Атомы водорода метиленовой группы медленнее обмениваются с тяжёлой водой, $[2H]O[2H]$, посредством енолизации в соседнем с кетонной группой положении.

Следовательно, продукт — **префеновая кислота**:



Её гидроксильная группа в цикле находится в **цис-положении** к карбоксильной группе, связанной с циклом, и в **транс-положении** к углеродной боковой цепи. ЯМР устанавливает порядок соединения атомов и симметрию; указанная относительная конфигурация следует из приведённой стереохимии исходного вещества и согласованного характера перегруппировки.

Уравненное уравнение изомеризации имеет вид



11.3 — Оценка утверждений

Для однозначного определения структур пронумерованные ингибиторы, используемые при сравнении, можно представить следующим образом. Их конформации кресла и твист-ванны необходимо описывать отдельно от SMILES.

Название в условии	SMILES
Карбоциклический ингибитор 3	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Монокарбоксильный ингибитор 4	<chem>[C@H]12C[C@H]([C@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Эпимер по гидроксильной группе 5	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@@H](O)CC1)C[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Оксабициклический ингибитор 7	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@@H](C(=O)O)C2</chem>
Оксабициклический ингибитор 8	<chem>O=C(O)[C@]12C[C@H]([C@H](O)C=C1)O[C@H](C(=O)O)C2</chem>

(a) Верно. Сравним эпимеры по гидроксильной группе **3** и **5**:

$$\frac{IC_{50}(5)}{IC_{50}(3)} = \frac{5.3}{0.78} = 6.8.$$

Изменение конфигурации гидроксильной группы снижает ингибирующую активность более чем в указанные пять раз.

(b) Неверно. Сравним дикарбоксильный ингибитор **3** с монокарбоксильным ингибитором **4**:

$$\frac{IC_{50}(4)}{IC_{50}(3)} = \frac{1.1}{0.78} = 1.4.$$

Удаление этой карбоксильной группы изменяет ингибирующую активность менее чем в пять раз. Таким образом, данные не подтверждают утверждение о важности наличия **обеих** карбоксильных групп согласно заданному критерию.

(c) Верно. Структура переходного состояния содержит два разных шестичленных цикла. Шестиатомный цикл, участвующий в перераспределении электронов при перегруппировке Кляйзена, имеет **конформацию, близкую к креслу**, тогда как исходный карбоцикл принимает конформацию **твист-ванны**. Геометрия эффективного бициклического аналога **8** соответствует обеим конформациям. Описание только перегруппировывающегося цикла с конформацией, близкой к креслу, оставило бы второй цикл без внимания.

(d) Верно. Соединения **7** и **8** являются диастереомерами, различающимися конфигурацией атома углерода, несущего H_a . В изображённом каркасе с конформацией кресла H_a занимает приблизительно аксиальное положение в **7** и экваториальное положение в **8**. Поэтому характер их вицинального спин-спинового взаимодействия различается: аксиальный протон может иметь большую константу взаимодействия с соседним аксиальным атомом водорода метиленовой группы при приблизительно антиперипланарном расположении, тогда как для экваториального протона соответствующие константы меньше. Следовательно, их можно различить по сигналам H_a .

Правильный выбор — **(a), (c) и (d)**.

11.4 — Описание изображения переходного состояния

Пронумеруем цикл горизонтальной кислоты по часовой стрелке, начиная с атома углерода, несущего карбоксильную группу:

- C1 несёт карбоксильную группу цикла.
- Исходные двойные связи цикла — C1=C2 и C5=C6.
- C3 несёт атом кислорода простой эфирной связи O_e .
- C4 несёт спиртовую группу.
- В боковой цепи обозначим замещённый алкеновый атом углерода как C_α , а концевой метиленовый атом углерода — как C_β . Таким образом, боковая цепь имеет вид $O_e - C_\alpha (= C_\beta) - CO_2H$.

Шестиатомный перациклический контур имеет вид



Изобразите этот контур в **конформации, близкой к креслу**, а исходный карбоцикл — в **конформации твист-ванны**, по аналогии с ингибитором **8**. Его ингибирующая активность относительно **7** составляет

$$\frac{IC_{50}(7)}{IC_{50}(8)} = \frac{0.0059}{0.00015} \approx 39,$$

что подтверждает ориентацию заместителей, представленную в **8**.

На рисунке следует показать следующие одновременные изменения связей:

Связь	Изменение при перегруппировке
C3– O_e	Разрыв
C_β –C1	Образование
C1=C2	Двойная становится одинарной
C2–C3	Одинарная становится двойной
O_e – C_α	Одинарная становится двойной карбонильной связью
$C_\alpha = C_\beta$	Двойная становится одинарной

Три согласованных перемещения электронных пар:

1. π -электроны C1=C2 образуют π -связь C2=C3.
2. σ -электроны C3– O_e образуют карбонильную π -связь $O_e = C_\alpha$.
3. π -электроны $C_\alpha = C_\beta$ образуют новую σ -связь C_β –C1.

Покажите образующуюся и разрывающуюся связи пунктирными частичными связями, обозначьте частичное перераспределение π -связей вдоль остальных четырёх сторон контура и заключите всю структуру в скобки с надстрочным символом ‡.

Боковая цепь подходит к циклу с той же стороны, с которой находится разрывающаяся связь C3–кислород. Гидроксильная группа при C4 расположена с противоположной стороны. Разместите карбоксильную группу боковой цепи в ориентации, моделируемой соединением **8**. Это приводит к цис-расположению гидроксильной группы цикла и связанной с циклом карбоксильной группы в префеновой кислоте.

Обычная запись SMILES не позволяет кодировать связи переходного состояния с дробным порядком или эти конформации; SMILES исходного и конечного соединений и указанные изменения связей определяют требуемый рисунок.

11.5 — Снижение энергии активации и эквивалентная температура

Используем модель Аррениуса

$$k = Ae^{-E_a/(RT)},$$

с допущением о неизменности предэкспоненциального множителя, неявно содержащимся в объяснении ускорения снижением энергии активации.

При $T_0 = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT_0}\right) = 10^6.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= RT_0 \ln(10^6) \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})(13.8155) \\ &= 3.4246 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Таким образом, снижение энергии активации составляет

$$\boxed{\Delta E_a = 34.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

При $E_{a,\text{uncat}} = 86.900 \text{ kJ mol}^{-1}$ соответствующий барьер катализируемой реакции в этой модели составляет приблизительно 52.7 kJ mol^{-1} .

Чтобы некатализируемая реакция достигла скорости катализируемой реакции при 298.15 K , её скорость должна увеличиться в 10^6 раз:

$$\ln(10^6) = \frac{E_{a,\text{uncat}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Отсюда

$$\begin{aligned}T &= \left[\frac{1}{298.15 \text{ K}} - \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{86\,900 \text{ J mol}^{-1}} \ln(10^6) \right]^{-1} \\ &= 492.07 \text{ K}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{T \approx 492 \text{ K} \approx 219^\circ \text{C}}.$$

Решение проверено по официальному решению.