

**Подготовительные задания  
к 41-й Международной химической олимпиаде**

**Великобритания, Кембридж, 2009**

**Перевод:**

**В.Н. Хвалюк**

**Е.В. Павлечко**

**Ю.С. Головки**

**(Республика Беларусь)**



## Теоретические вопросы повышенной сложности, встречающиеся в задачах

*Кинетика:* интегральное уравнение скорости первого порядка; анализ механизма реакций умеренной сложности с использованием метода стационарных концентраций; использование уравнения Аррениуса, упрощенной теории столкновений

*Термодинамика:* электрохимические ячейки, связь между константой равновесия, э.д.с. и стандартной энергией Гиббса, зависимость константы равновесия от температуры

*Квантовая механика:* вычисление орбитального и спинового углового моментов, вычисление магнитных моментов комплексов на основании спина

*Спектроскопия:* интерпретация относительно простых  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР спектров; химические сдвиги, мультиплетность, константы спин-спинового взаимодействия, интегральные интенсивности

*Масс-спектрометрия:* молекулярные ионы и фрагментация

## Теоретические задачи

### 1. Определение возраста лунной породы

Возраст пород, собранных на Луне миссией «Аполлон-16», был определен по соотношениям  $^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$  для различных минералов, найденных в образце.

Минерал	$^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$
<b>A</b> (плагиоклаз)	0.004	0.699
<b>B</b> (типичный минерал)	0.180	0.709

- а)  $^{87}\text{Rb}$  излучает частицы  $\beta^-$ . Напишите соответствующее уравнение ядерного распада. Период полураспада равен  $4.8 \times 10^{10}$  лет.
- б) Вычислите возраст породы. Можете допустить, что начальное соотношение  $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$  одинаково в **A** и **B**, а также что  $^{87}\text{Sr}$  и  $^{86}\text{Sr}$  являются устойчивыми.

### 2. Подводное плавание

Давление газа можно рассматривать как силу, которую газ оказывает на единицу площади стенок сосуда, в котором он находится, или на воображаемую поверхность единичной площади, размещенную где-нибудь внутри газа. Данная сила возникает из-за столкновений частиц газа с поверхностью. В идеальном газе частота столкновений (число столкновений в секунду) с поверхностью единичной площади описывается выражением:

$$Z_{\text{нов}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

где  $p$  и  $T$  – давление и температура газа,  $m$  – масса частиц газа, а  $k_B$  – константа Больцмана ( $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$  Дж К<sup>-1</sup>).

На уровне моря атмосферное давление обычно близко к 101.3 кПа, а средняя температура в типичный британский летний день равна +15°C.

- а) Считая, что воздух на 79% состоит из азота и на 21 % – из кислорода, вычислите среднюю массу молекулы воздуха.
- б) Площадь поверхности легких человека равна примерно 75 м<sup>2</sup>. Цикл дыхания (вдох – выдох) человека продолжается в среднем 5 с. Оцените число столкновений молекул воздуха с поверхностью легких за один цикл дыхания в типичный британский летний день. Предположите, что давление в легких остается постоянным и равным атмосферному; это предположение является разумным, поскольку давление в легких на протяжении одного цикла дыхания

изменяется менее, чем на 1 %.

Легкие человека могут работать при разности давлений, не превышающей одной двадцатой атмосферного давления. Мы можем использовать данный факт, чтобы определить, на какой глубине может плавать ныряльщица, если она использует трубку для дыхания.

Давление, которое действует на ныряльщицу на глубине  $d$ , определяется силой, действующей на единицу площади массой воды над ней. Сила тяжести, действующая на тело массой  $m$ , равна  $F = mg$ , где  $g = 9.8 \text{ м с}^{-2}$  – ускорение свободного падения.

- c) Напишите выражение для вычисления массы столба воды с поперечным сечением  $A$  и высотой  $d$ .
- d) Выведите выражение для силы, действующей на ныряльщицу столбом воды из вопроса (c), а затем выражение для разности давлений на глубине  $d$  и на поверхности воды.
- e) Вычислите максимальную глубину, на которой ныряльщица может плавать, если она будет дышать через трубку.

### 3. Идеальные и не очень идеальные газы

Сила, с которой газ воздействует на стенки сосуда, в котором он находится, обусловлена столкновениями частиц газа с поверхностью. При одном столкновении величина импульса силы, действующей на поверхность, равна изменению импульса  $m\Delta v$ , перпендикулярного поверхности. Таким образом, сила, действующая на поверхность, равна произведению импульса на частоту соударений частиц газа с поверхностью.

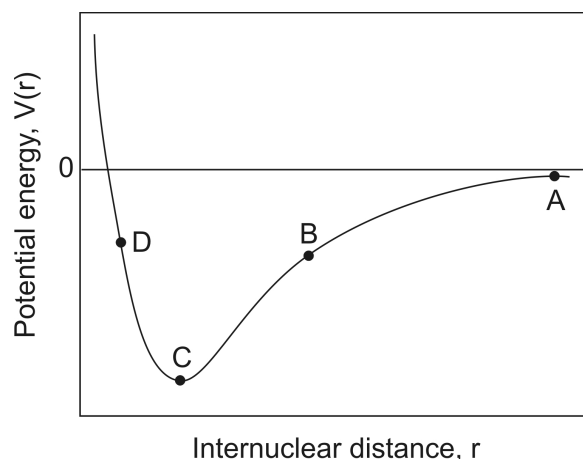
Поскольку движение частиц в газе является случайным, число столкновений в единицу времени остается постоянным для газа при постоянной температуре.

Температура газа отражает распределение скоростей частиц в газе. Для данного газа скорости частиц в среднем будут выше при более высоких температурах.

- a) С учетом приведенной выше информации и полагая, что газ изначально находится при комнатной температуре и атмосферном давлении, укажите, как следующие действия будут влиять на давление (давление может увеличиться в два раза, уменьшиться в два раза, немного увеличиться, немного уменьшиться, остаться неизменным).
  - i) Увеличение числа частиц газа в два раза.
  - ii) Увеличение в два раза объема сосуда, в котором находится газ.
  - iii) Увеличение в два раза массы частиц газа (предположите, что скорости частиц остаются постоянными).

iv) Увеличение температуры на 10°C.

Модель идеального газа предполагает, что между частицами газа отсутствует взаимодействие. Частицы реального газа взаимодействуют посредством ряда сил, таких как силы диполь-дипольного взаимодействия, силы взаимодействия между диполем и наведенным диполем и Ван-дер-ваальсовы силы (силы взаимодействия между наведенными диполями). Типичная кривая потенциальной энергии взаимодействия двух частиц показана справа.



Potential energy – потенциальная энергия  
Internuclear distance – расстояние между ядрами

Сила, возникающая между двумя частицами газа на заданном расстоянии  $r$ , может быть вычислена из градиента кривой потенциальной энергии, т.е.  $F = -dV / dr$ .

b) Какая сила является преобладающей в точках **A**, **B**, **C** и **D** на рисунке?

(притяжение / отталкивание / сила примерно равна нулю)

Для количественного описания отклонения газа от идеальности часто используют фактор сжимаемости  $Z$ .

$$Z = \frac{V_m}{V_m^0}$$

где  $V_m$  - молярный объем (реального) газа, а  $V_m^0$  - молярный объем идеального газа при тех же условиях (температуре, давлении и т.д.)

c) Установите соответствие между следующими значениями  $Z$  и доминирующим типом взаимодействия в газе.

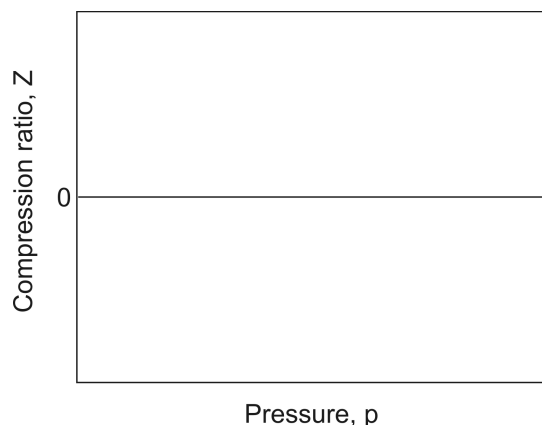
[  $Z = 1$  ] [  $Z < 1$  ] [  $Z > 1$  ]

Доминируют силы притяжения

Доминируют силы отталкивания

Силы межмолекулярного взаимодействия отсутствуют, газ обладает свойствами идеального газа

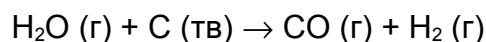
d) Фактор сжимаемости зависит от давления. Рассмотрите среднее расстояние между частицами газа при различных давлениях (от очень низкого до очень высокого давления) и области потенциала межмолекулярного взаимодействия, которым соответствуют эти расстояния. В координатах, указанных справа, изобразите, как, по вашему мнению, будет изменяться фактор сжимаемости при изменении давления. [Замечание: не волнуйтесь о действительных численных значениях  $Z$ ; от вас требуется только общая форма кривой зависимости фактора сжимаемости от давления.]



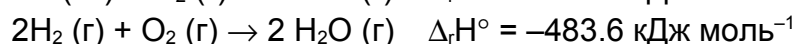
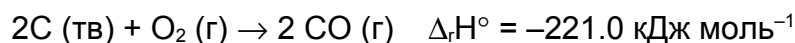
Compression ratio – фактор сжимаемости,  
Pressure - давление

#### 4. Газификация угля

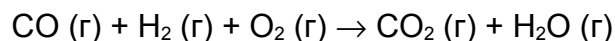
В процессе газификации уголь превращают в горючую смесь монооксида углерода и водорода, которая называется водяным газом



a) Вычислите изменение стандартной энтальпии данной реакции на основании следующих химических уравнений и изменений стандартной энтальпии



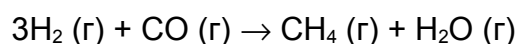
Водяной газ можно использовать в качестве топлива:



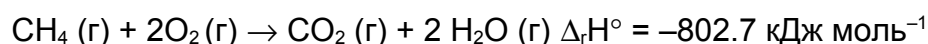
b) С использованием приведенной ниже информации вычислите изменение энтальпии для указанного процесса горения.



Водяной газ также может участвовать в процессе получения метана (*methanation*).

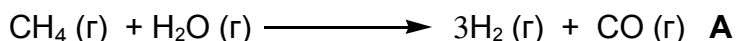


c) С использованием приведенных ниже данных определите изменение стандартной энтальпии реакции получения метана.



### 5. Промышленное получение водорода

Газообразный водород может быть получен в промышленности при нагревании углеводородов, таких как метан, с водяным паром:



- a) С использованием термодинамических данных из таблицы вычислите  $\Delta_r G^\circ$  для реакции **A** при 298 К, а затем значение константы равновесия  $K_p$ .

	$\Delta_f H^\circ (298) / \text{кДж моль}^{-1}$	$S^\circ (298) / \text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
$\text{CH}_4 (\text{г})$	-74.4	186.3
$\text{H}_2\text{O} (\text{г})$	-241.8	188.8
$\text{H}_2 (\text{г})$		130.7
$\text{CO} (\text{г})$	-110.5	197.7

- b) Как указанная константа равновесия будет изменяться с температурой?

В промышленности процесс можно осуществлять без катализатора при атмосферном давлении и высокой температуре. Обычно в равновесной смеси остается 0.2 об. % газообразного метана.

- c) Полагая, что в начальный момент в реакционной смеси находились равные объемы метана и водяного пара, вычислите значение  $K_p$  для промышленного процесса, при котором в равновесной смеси содержится 0.2% метана по объему.
- d) Используйте свой ответ на вопрос (c) и интегральное уравнение изобары Вант-Гоффа для оценки температуры, при которой в промышленности получают водород из метана.

### 6. Связи в дибензиле

Данная задача является типичным приложением термодинамических циклов для оценки энтальпии диссоциации связи.

Первой стадией пиролиза толуола (метилбензола) является разрыв связи  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-H}$ . Установлено, что энергия активации этого процесса, которая примерно равна энтальпии диссоциации данной связи, составляет  $378.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

- a) Напишите уравнение химической реакции полного сгорания толуола.

Стандартные энтальпии приведены ниже с использованием обозначений, рекомендованных ИЮПАК (например, f = образование, c = сгорание, var = испарение, at = атомизация)



$$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_2, \text{г}, 298\text{К}) = -393.5 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298\text{К}) = -285.8 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{ж}, 298\text{К}) = -3910.2 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{ж}, 298\text{К}) = +38.0 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{at}} H^\circ(\text{H}_2, \text{г}, 298\text{К}) = +436.0 \text{ кДж моль}^{-1}.$$

i) Вычислите  $\Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{ж}, 298\text{К})$

ii) Оцените  $\Delta_f H^\circ$  бензильного радикала  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\cdot(\text{г})$  при 298 К.

**b)** Стандартная энтропия испарения толуола равна  $99.0 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ .

i) Вычислите  $\Delta_{\text{vap}} G^\circ$  толуола при 298 К.

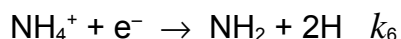
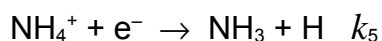
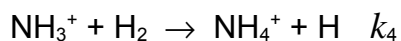
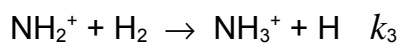
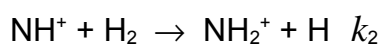
ii) Какое состояние является стандартным для толуола при 298 К?

iii) Вычислите нормальную температуру кипения толуола.

**c)** Стандартная энтальпия образования дибензила (1,2-дифенилэтана) равна  $143.9 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Вычислите энтальпию диссоциации центральной связи C–C в дибензиле  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ .

## 7. Межзвездная химия

Возможный ионно-молекулярный механизм реакции синтеза аммиака в межзвездных газовых облаках показан ниже.



Используйте метод стационарных концентраций, чтобы вывести уравнения зависимости концентрации промежуточных веществ  $\text{NH}^+$ ,  $\text{NH}_2^+$ ,  $\text{NH}_3^+$  и  $\text{NH}_4^+$  от концентраций реагентов  $[\text{N}^+]$ ,  $[\text{H}_2]$  и  $[\text{e}^-]$ . Рассматривайте электроны как обычные реагенты.

a) Покажите, что общая скорость получения  $\text{NH}_3$  описывается уравнением

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_{2\text{nd}}[\text{N}^+][\text{H}_2]$$

где  $k_{2\text{nd}}$  – константа скорости второго порядка для данной реакции. Выразите  $k_{2\text{nd}}$  через константы скорости элементарных реакций  $k_1 - k_6$ .

b) В чем причина возникновения энергии активации химической реакции?

Скорости многих ионно-молекулярных реакций практически не зависят от температуры.

c) Что это говорит об их энергии активации?

d) Насколько это важно для реакций, протекающих в межзвездном пространстве?

### 8. Простая теория активных столкновений

Константа скорости элементарной реакции второго порядка  $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ , протекающей в газовой фазе, изменяется с температурой следующим образом:

T / K	198	298	400	511	604
$k \times 10^{12} / \text{см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$	0.20	1.13	2.83	4.27	7.69

a) С использованием этих данных вычислите энергию активации  $E_a$  и предэкспоненциальный множитель  $A$  для данной реакции.

В простой теории активных столкновений для бимолекулярных реакций выведено следующее выражение для константы скорости:

$$k = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

где  $\mu$  - приведенная масса реагентов, а  $\sigma$  - эффективное сечение соударения для реакции.

b) Объясните физический смысл следующих трех величин в данном выражении:  $\sigma$ , экспоненты, множителя с квадратным корнем.

c) Используйте ответ на вопрос (a) для оценки  $\sigma$  указанной реакции при 400 K.

d) Сравните полученное значение с оценкой эффективного сечения соударения в  $4.0 \times 10^{-19} \text{ м}^2$ .

## 9. Хиншельвуд

В 1956 г. сэр С.Н. Хиншельвуд получил Нобелевскую премию по химии (совместно с советским ученым Н.Н.Семеновым – *прим. переводчика*) за свою работу по механизмам высокотемпературных реакций.

а) Пиролиз этанала протекает по следующему упрощенному механизму:

Реакция	Константа скорости	$E_a$ / кДж моль <sup>-1</sup>
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCO}\cdot$	$k_1$	358
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	$k_2$	8
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}$	$k_3$	59
$\text{HCO}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}$	$k_4$	65
$\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	$k_5$	15
$2\text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	$k_6$	0

- б) Укажите, к какому типу (инициирование, рост цепи, обрыв цепи) относится каждая реакция.
- в) Используйте приближение стационарных концентраций для промежуточных радикалов, чтобы найти выражения для стационарных концентраций радикалов HCO, H, CH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CO.
- г) Найдите кинетические уравнения для скорости расходования этанала и скорости образования метана, этана, водорода и CO.
- е) Диссоциация этанала может протекать двумя способами. Напишите химические уравнения для обоих случаев, а также определите порядок по этаналу и энергию активации этих реакций.

## 10. Ферментативная кинетика

Описание ферментативной кинетики может играть важную роль в разработке лекарств. Хорошее понимание того, как себя ведет фермент в присутствии его естественного субстрата, необходимо еще до того, как действенность потенциальных лекарственных средств сможет быть оценена. Ферменты обычно характеризуют двумя параметрами -  $V_{\max}$  и  $K_m$ ; их определяют по зависимости начальной скорости реакции от концентрации субстрата.

Многие ферментативные реакции можно моделировать с использованием следующей схемы:



где **E** – свободный фермент, **S** - субстрат, **ES** – комплекс, образованный ферментом и субстратом, а **P** - продукт.

**a)** Полагая, что система находится в стационарном состоянии и что  $[S] \gg [E]$ , выразите зависимость

i) скорости образования **ES** от  $[E]$ ,  $[S]$ ,  $[ES]$  и соответствующих констант скорости.

ii) скорости образования **P** от  $[ES]$  и соответствующих констант скорости.

При выполнении эксперимента  $[E]$  является неизвестным, однако общее количество присутствующего фермента остается постоянным в ходе всей реакции.

Следовательно,

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

где  $[E]_0$  – начальная концентрация фермента.

Кроме этого, в ферментативной кинетике вводят константу Михаэлиса  $K_m$ , которую определяют как

$$K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$$

**b)** Получите зависимость  $[ES]$  от  $[S]$ ,  $[E]_0$  и  $K_m$ .

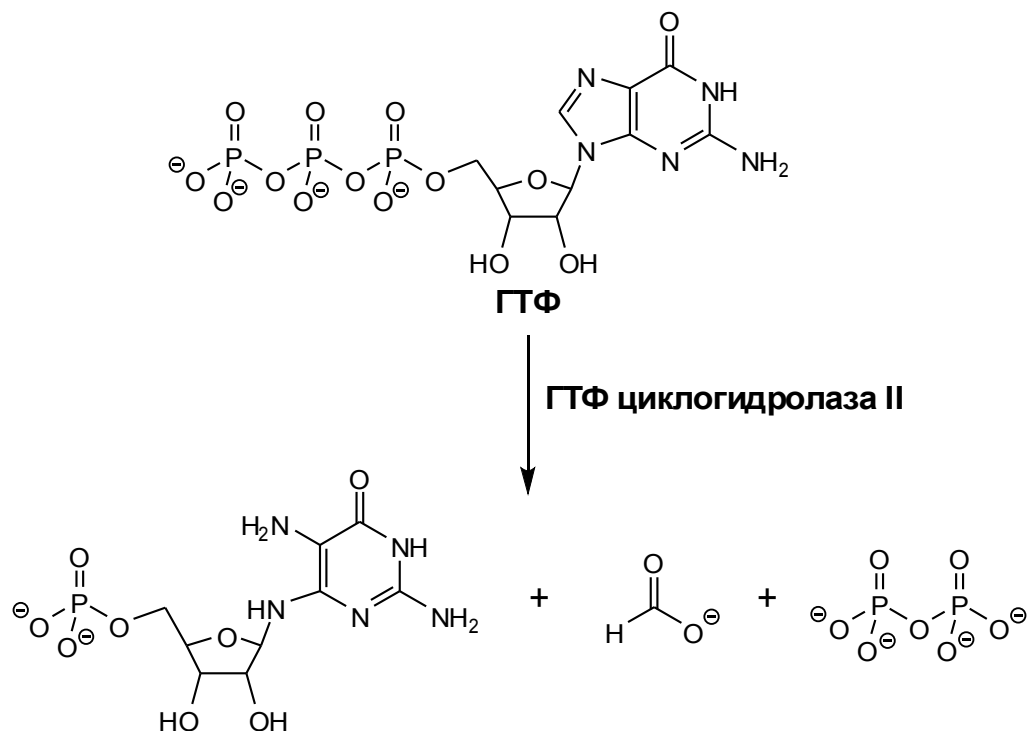
**c)** Затем получите выражение, описывающее зависимость скорости образования **P** от  $[E]_0$ ,  $[S]$  и соответствующих констант.

Скорость реакции равна максимальному значению  $V_{\max}$ , когда все молекулы фермента связаны с субстратом, т.е., когда  $[ES] = [E]_0$ . Отсюда следует, что

$$V_{\max} = k_2 \times [E]_0$$

**d)** Выразите скорость образования **P** через  $V_{\max}$ ,  $[S]$  и соответствующие константы.

Фермент *ГТФ циклогидролаза II* катализирует первую стадию биосинтеза рибофлавина в бактериях:



Отсутствие этого фермента в высших организмах делает ГТФ циклогидролазу II потенциальной мишенью антимикробных лекарственных средств.

Образцы белка быстро смешали с растворами ГТФ различной концентрации. Зависимость поглощения (оптической плотности) на длине волны 299 нм от времени измеряли в ячейке объемом 1 мл с длиной оптического пути 1 см. Раствор очищенного продукта концентрации 100 мкМ имеет поглощение (оптическую плотность) 0.9 при длине волны 299 нм и длине оптического пути 1 см.

Время / с	Концентрация ГТФ						
	200 мкМ	150 мкМ	100 мкМ	80 мкМ	60 мкМ	40 мкМ	20 мкМ
6	0.00514	0.00469	0.00445	0.00393	0.00377	0.00259	0.00197
7	0.00583	0.00547	0.00477	0.00454	0.00388	0.00253	0.00247
8	0.00708	0.00639	0.00568	0.00506	0.00452	0.00309	0.00253
9	0.00698	0.00703	0.00639	0.00591	0.00521	0.00325	0.00295
10	0.00818	0.00800	0.00709	0.00645	0.00574	0.00387	0.00302
11	0.00901	0.00884	0.00752	0.00702	0.00638	0.00445	0.00352
12	0.0103	0.00922	0.00849	0.00771	0.00707	0.00495	0.00386

е) Вычислите начальную скорость реакции для каждой концентрации ГТФ.

- f) Выразите уравнение, полученное в части (d), в виде  $y = mx + c$ .
- g) Затем определите  $V_{\max}$  и  $K_m$  для этого фермента (можете допустить, что кинетическая схема, приведенная выше, справедлива для этого фермента).

### 11. Циановодородная кислота

Циановодородная кислота относится к слабым кислотам. Ее константа диссоциации равна  $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$

- a) Рассчитайте величину pH в 1.00 M растворе HCN.
- b) В чистую воду объемом 10 л случайно попало небольшое количество NaCN. Было установлено, что величина pH полученного раствора равна 7.40. Рассчитайте молярную концентрацию следующих частиц в растворе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CN}^-$ , HCN. Установите массу NaCN, попавшего в воду.

### 12. Электрохимия хлора

- a) Приведите уравнение Нернста.
- b) В вашем распоряжении имеются данные по стандартным потенциалам полуреакций с участием хлорсодержащих частиц.

Щелочная среда	$E^\circ / \text{В}$	Кислая среда	$E^\circ / \text{В}$
	0.37		1.20
	0.30		1.19
	0.68	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ / \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$	1.67
	0.42		1.63
$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1.36	$\frac{1}{2} \text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1.36

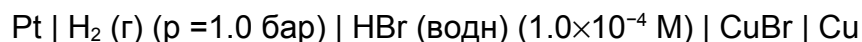
Рассчитайте следующие величины:

- i) Ионное произведение воды,  $K_w$ .
- ii) Константу равновесия реакции диспропорционирования хлора до состояний со степенью окисления +1 и -1 в щелочной и в кислой средах.
- iii) Величину  $pK_a$  для HOCl.
- iv) Концентрации HOCl и  $\text{ClO}^-$  при pH 7.5 в растворе, в котором суммарная

концентрация гипохлорита равна  $0.20 \text{ ммоль дм}^{-3}$ ; а также электродный потенциал полуреакции восстановления этой системы до хлора при этом рН и активности хлора, равной  $1 \text{ моль/дм}^3$ . Такие условия являются типичными для плавательного бассейна.

### 13. Растворимость CuBr

ЭДС ячейки



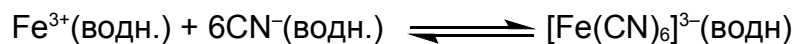
равна  $0.559 \text{ В}$  при  $298 \text{ К}$ . (Считайте, что коэффициенты активности всех веществ равны единице).

- Запишите полуреакцию для правого и левого электродов, уравнение Нернста для ячейки и найдите стандартный электродный потенциал CuBr электрода.
- Стандартный электродный потенциал для пары  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  (водн.) равен  $0.522 \text{ В}$ . Рассчитайте величину  $\Delta G^\circ$  процесса растворения CuBr при  $298 \text{ К}$  и произведение растворимости CuBr.
- Рассчитайте молярную концентрацию ионов  $\text{Cu}^+$  (водн.) в ячейке, приведенной выше.
- Насколько изменится ЭДС ячейки при увеличении давления водорода в два раза?

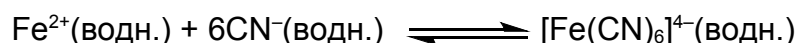
### 14. Электрохимические равновесия

- Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  в водном растворе исходя из следующих данных:

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{водн.}) \mid \text{Fe}^{2+}(\text{водн.})) = + 0.770 \text{ В}$$



$$\lg K_c = 43.9$$



$$\lg K_c = 36.9$$

Известны следующие стандартные электродные потенциалы:





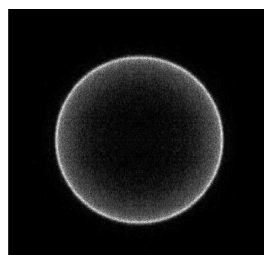
- b)** Рассчитайте константу равновесия для реакции диспропорционирования  $3\text{M}^+(\text{водн.}) \rightarrow \text{M}^{3+}(\text{водн.}) + 2\text{M}(\text{тв.})$  для In и Tl. Прокомментируйте полученный результат.

### 15. Фотодиссоциация $\text{Cl}_2$

Фотодиссоциация представляет собой процесс, при котором молекула разрушается на фрагменты после поглощения фотона с энергией, достаточной для разрыва химической связи. Разрыв химической связи является одним из наиболее важных химических процессов, который был исследован в мельчайших подробностях.

Одна из методик изучения процесса разрыва связи Cl–Cl основана на времяпролетной масс-спектрометрии. Лазерный луч пересекает пучок молекул  $\text{Cl}_2$ , в результате чего в точке пересечения происходит разрыв химической связи Cl–Cl. Под действием второго лазерного луча образовавшиеся атомы хлора превращаются в катионы (при этом их скорость не изменяется). Катионы ускоряются надлежаще подобранным внешним электрическим полем и пролетают расстояние 40 см до чувствительного детектора.

Изображение катионов  $\text{Cl}^+$ , записанное детектором, показано справа. Снимок представляет собой двумерную проекцию полного трехмерного распределения скоростей.



- a)** Потенциал 3000 В используется для того, чтобы направить ионизированные атомы Cl к детектору. Рассчитайте время полета частиц от точки ионизации до детектора. Примите молярную массу атомов хлора равной  $35 \text{ г моль}^{-1}$ .
- b)** На детекторе получается изображение в виде кольца (вследствие выполнения законов сохранения энергии и импульса). Внешний диаметр кольца равен 12.68 мм. Какую скорость приобрели атомы Cl в результате фотодиссоциации?
- c)** Энергия связи в молекуле  $\text{Cl}_2$  равна  $243 \text{ кДж моль}^{-1}$ . Рассчитайте длину волны лазерного излучения, необходимого для разрыва этой связи (используйте закон сохранения энергии).

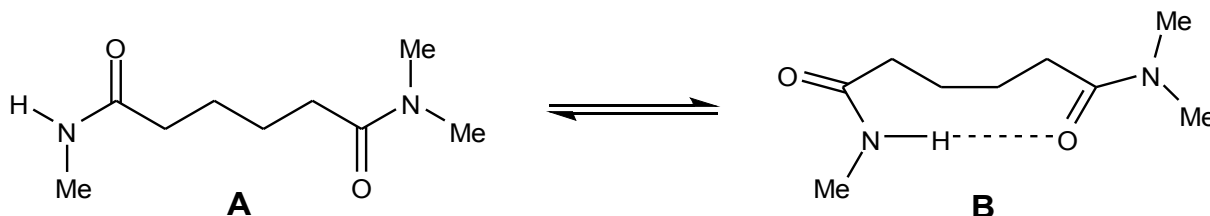
### 16. Лазерное охлаждение

Эта задача посвящена лазерному охлаждению, представляющему собой быстрый и эффективный способ охлаждения ионов до очень низких температур. Средняя кинетическая энергия молекулы связана с ее температурой уравнением  $E = \frac{3}{2} k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана.



- a) Атомы кальция испускаются из источника с температурой 600 °С. Рассчитайте среднюю кинетическую энергию атомов кальция и среднеквадратичные импульс и скорость атомов  $^{40}\text{Ca}$ , чья относительная атомная масса равна 39.96.
- b) Атомы попадают в ионную ловушку, где они подвергаются фотоионизации и улавливаются. Находясь в этой ловушке, они облучаются лазерным излучением с длиной волны 396.96 нм. Рассчитайте частоту, энергию и импульс (по Де Бройлю) фотона с этой длиной волны.
- c) Ионы многократно участвуют в оптическом цикле, описание которого дано далее. Ионы поглощают фотоны лазерного излучения при движении строго навстречу лазерному лучу (это достигается за счет эффекта Допплера) и затем испускают фотон в случайном направлении. Итогом этого является небольшое понижение скорости иона. Рассчитайте изменение средних импульса и скорости в одном таком оптическом цикле, а также число фотонов, которые должны быть поглощены для того, чтобы ион стал неподвижным (на практике это соответствует величине температуры примерно 0.5 мК.)
- d) Запишите формулу электронной конфигурации основного состояния для иона  $\text{Ca}^+$  и рассчитайте орбитальный и спиновый угловые моменты неспаренного электрона.
- e) В возбужденной конфигурации, принимающей участие в процессе лазерного охлаждения, неспаренный электрон находится на низшей доступной  $p$  орбитали. Рассчитайте орбитальный и спиновый угловые моменты такого неспаренного электрона.
- f) В таком возбужденном состоянии электрон порождает магнитное поле вследствие собственного орбитального движения вокруг заряженного ядра. Спин электрона может быть ориентирован либо параллельно, либо антипараллельно этому полю. В результате эти два состояния немного отличаются по энергии. Как итог, квантовое число  $j$  суммарного углового момента электрона принимает целые значения от  $|l - s|$  до  $|l + s|$ .  
Рассчитайте возможные значения  $j$ .
- g) При лазерном охлаждении переход осуществляется на низший из двух уровней из вопроса f). Переходу из основного состояния на более высокий уровень соответствует излучение с длиной волны 393.48 нм. Рассчитайте разность энергий между двумя этими уровнями возбужденного состояния  $\text{Ca}^+$ .

### 17. Определение прочности водородной связи



В эксперименте по определению прочности внутримолекулярной водородной связи в веществе **B** были измерены химические сдвиги амидного протона  $\delta_{\text{эксп.}}$  при разных температурах.

Т / К	$\delta_{\text{эксп.}}$ / ppm
220	6.67
240	6.50
260	6.37
280	6.27
300	6.19

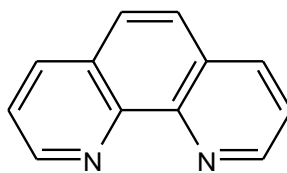
Измеренный химический сдвиг  $\delta_{\text{эксп.}}$  представляет собой среднее сдвигов N–H протонов когда амидный водород полностью вовлечен в образование водородной связи  $\delta_{\text{h}}$  и когда он полностью свободен  $\delta_{\text{f}}$ .

- Выведите выражение для расчета наблюдаемого химического сдвига N–H протона,  $\delta_{\text{эксп.}}$ .
- Выведите выражение для константы равновесия  $K$  процесса **A**  $\rightleftharpoons$  **B** через величины  $\delta_{\text{эксп.}}$ ,  $\delta_{\text{h}}$  и  $\delta_{\text{f}}$ .
- Приняв, что  $\delta_{\text{h}} = 8.4$  ppm и  $\delta_{\text{f}} = 5.7$  ppm, рассчитайте константу равновесия циклизации при разных температурах.
- Изобразив в подходящих координатах график, определите изменение стандартной энтальпии и изменение стандартной энтропии для процесса **A**  $\rightarrow$  **B** при 300 К.
- Обсудите важность полученного вами ответа для вопроса (b).

### 18. Магнитные комплексы

Взаимодействие  $\text{FeCl}_2$  с фенантролином (phen) и двумя эквивалента  $\text{K}[\text{NCS}]$  приводит к образованию октаэдрического комплекса железа(II) состава  $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$  (**A**). При температуре жидкого азота **A** обладает магнитным моментом 0.0 м.Б., а при комнатной температуре его магнитный момент равен около 4.9 м.Б. [Эффективный магнитный

момент  $\mu_{eff}$  комплекса, содержащего  $n$  неспаренных электронов, равен  $\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$  магнетонов Бора, сокращенно м.Б.]



Фенантролин

- a) Изобразите формулы возможных изомеров **A**
- b) Установите число валентных электронов, которые занимают  $d$ -орбитали в **A**
- c) Изобразите схему заполнения  $d$ -орбиталей, согласующуюся с магнитными свойствами **A** при высоких и низких температурах. [Вам следует определить ожидаемый магнитный момент для каждого случая]
- d) Какое(ие) утверждение(я) согласуются с магнитным моментом комплекса при низких температурах:

ДА    НЕТ    Недостаточно данных

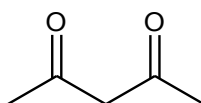
Правило Хунда соблюдается	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Принцип Паули соблюдается	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

- e) Какое(ие) утверждение(я) согласуются с магнитным моментом комплекса при высоких температурах:

ДА    НЕТ    Недостаточно данных

Правило Хунда соблюдается	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Принцип Паули соблюдается	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

Ниже приведена структура лиганда Насас (**B**,  $C_5H_8O_2$ ). Обработка этого вещества  $NH_3$  приводит к образованию аниона асас<sup>-</sup> (**C**), в котором длина связи C–O больше, чем таковая в **B**, а в спектре  $^1H$  ЯМР аниона имеются только два пика. Добавление трех эквивалентов асас<sup>-</sup> к водному раствору  $FeCl_3$  приводит к образованию ярко красного октаэдрического комплекса (**D**) состава  $C_{15}H_{21}O_6Fe$ , имеющего эффективный магнитный момент, равный 5.9 м.Б.



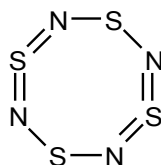
Насас

- f) Изобразите структуру аниона асас<sup>-</sup> (**C**) и установите резонансные структуры, с помощью которых можно объяснить различие в длине связи C–O в **B** и **C**.

- g) Изобразите структуру **B** и **C** и укажите вид гибридизации каждого атома углерода в этих структурах.
- h) Изобразите формулы возможных изомеров **D** и предскажите заселенность *d*-орбиталей с точки зрения наблюдаемого магнитного момента.

### 19. Взрывчатый $S_4N_4$

Пропускание газообразного  $NH_3$  через раствор  $SCl_2$  приводит к образованию красного взрывчатого  $S_4N_4$ . Его структура может быть представлена разными способами. Один из них приведен ниже.



- a) Запишите уравнение образования  $S_4N_4$  из  $NH_3$  и  $SCl_2$
- b) Составьте цикл Борна-Габера образования  $S_4N_4$  и, используя приведенные ниже данные, рассчитайте энтальпию образования  $S_4N_4$
- c) Используя дополнительные данные и ваш ответ на вопрос (a), рассчитайте изменение энтальпии в реакции  $NH_3$  с  $SCl_2$

Молекула  $S_4N_4$  обладает широким набором химических свойств, включая реакции окисления и восстановления. Обработка  $S_4N_4$  избытком  $AsF_5$  в жидком  $SO_2$  приводит к соли  $[S_4N_4][AsF_6]_2$ , а обработка избытком  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  в метаноле дает  $S_4N_4H_4$

- d) Приведете уравнения этих двух реакций

$$E(S-S) = 226 \text{ кДж моль}^{-1} \quad E(N \equiv N) = 946 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$E(S-N) = 273 \text{ кДж моль}^{-1} \quad E(S=N) = 328 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(S_8) = 77 \text{ кДж моль}^{-1} \quad \Delta H_{\text{vap}}(S_4N_4) = 88 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H(NH_3) = -45.9 \text{ кДж моль}^{-1} \quad \Delta_f H(SCl_2) = -50.0 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H(HCl) = -92.3 \text{ кДж моль}^{-1}$$

### 20. Соединения серы

Установите состав веществ **A–D** из приведенной ниже схемы и опишите их структуру с помощью подходящих формул.

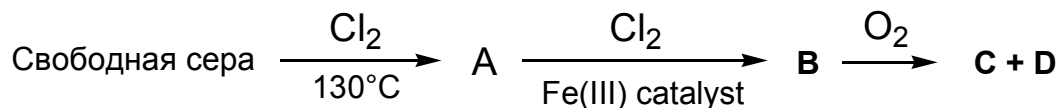
Вы можете воспользоваться следующей дополнительной информацией:

Вещество **A** представляет собой желтую жидкость, содержащую 52.5% Cl и 47.5% S.

Вещество **B** представляет собой гигроскопичную красную жидкость.

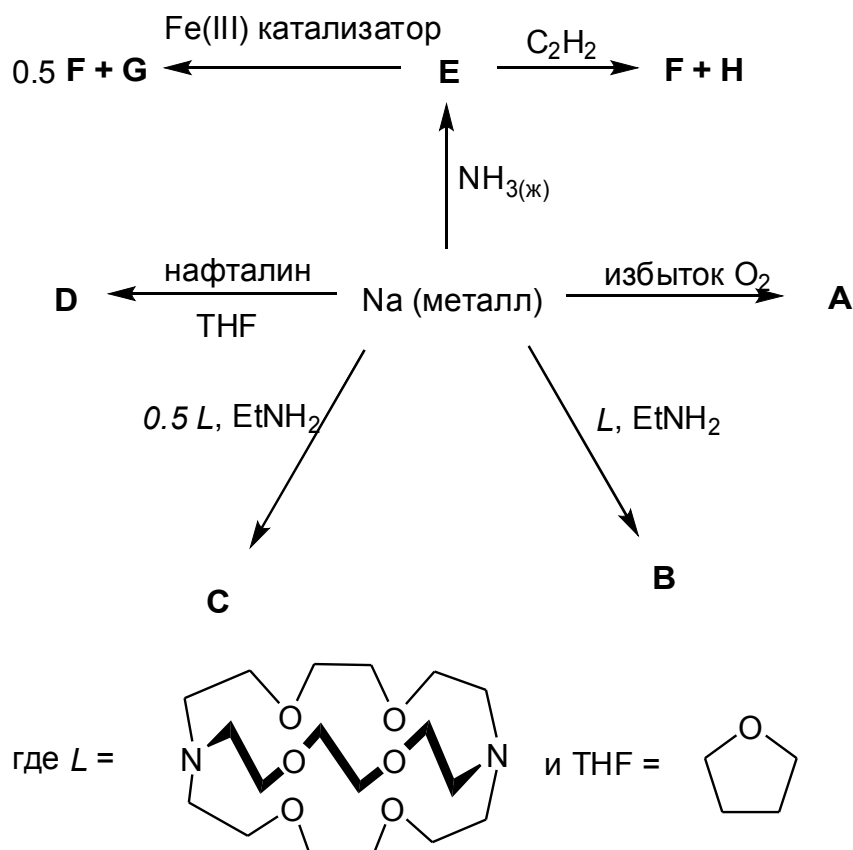
Вещество **C** представляет собой бесцветную жидкость, содержащую 59.6% Cl, 26.95% S и 13.45% O.

Вещество **D** имеет молярную массу 134.96 г моль<sup>-1</sup>. Вещество **D** может быть получено прямой реакцией **C** с O<sub>2</sub>.



## 21. Химия натрия

Нижеприведенная схема обобщает некоторые химические свойства натрия.



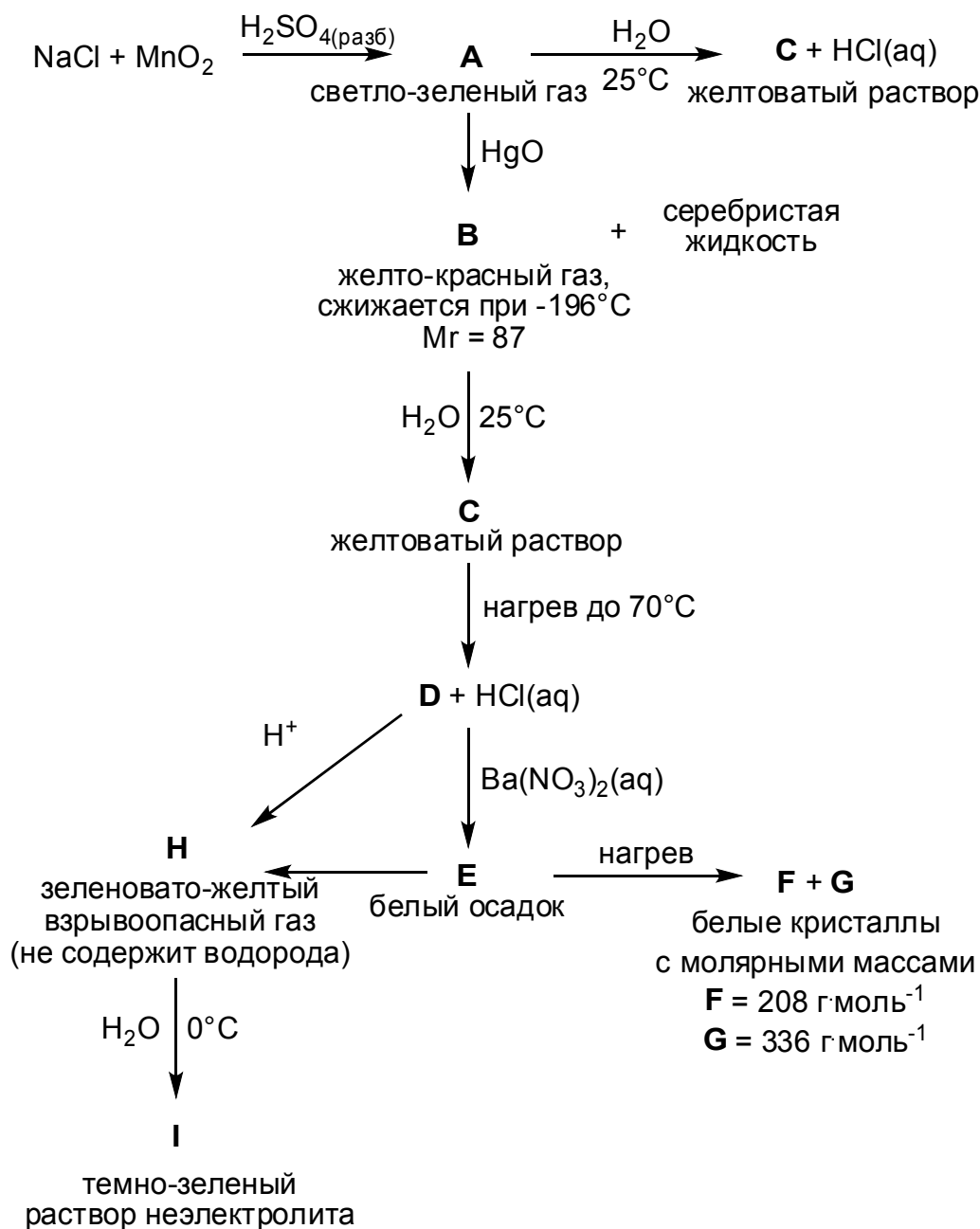
**a)** **A** представляет собой бесцветное кристаллическое вещество. Приведите его формулу и опишите образование химической связи в анионе этого вещества. Что образуется при реакции металлического Li и K с избытком O<sub>2</sub>?

**b)** Установите, что представляют собой интенсивно окрашенные твердые соединения **B** и **C**. Кратко опишите, что является движущей силой их образования. (Этиламин EtNH<sub>2</sub> в обеих реакциях выступает только в качестве растворителя.)

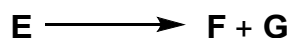
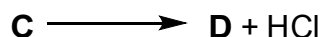
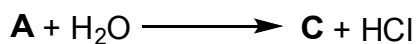
- с) Полученные в результате реакций растворы веществ **D** и **E** интенсивно окрашены в зеленый и синий цвет соответственно. Какие частицы находятся в этих растворах и обуславливают их окраску?
- д) Установите природу веществ **F** и **G**, если известно, что соединение **G** образует бесцветные ионные кристаллы, а **F** – бесцветный горючий газ нерастворимый в жидком аммиаке  $\text{NH}_3$ .
- е) Установите соединение **H**, если известно, что при образовании каждого моля бесцветных ионных кристаллов этого вещества по приведенной реакции выделяется 1 моль газа **F**.

## 22. Химия соединений хлора

Все вещества (**A** – **I**), приведенные на следующей схеме, содержат хлор.

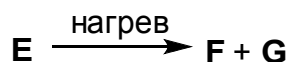
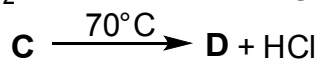
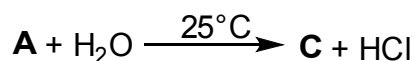


a) Установите соединения **A** – **I** и запишите уравнения следующих реакций:



b) Приведите структурные формулы веществ **B**, **D**, **F** и **H**. Для последнего вещества охарактеризуйте особенности его структуры.

c) Поясните, почему для осуществления данных превращений используются те или иные условия проведения реакций:

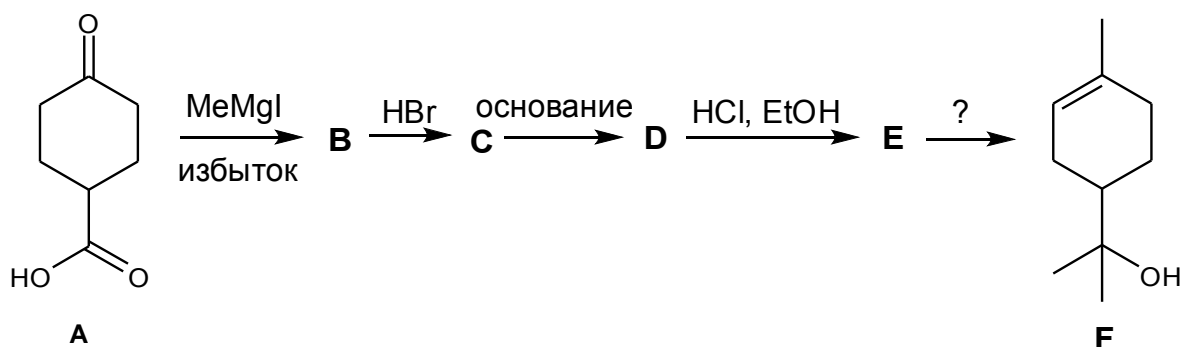


### 23. Перкин-младший

Сэр Уильям Генри Перкин в 1856 году, работая в своей домашней лаборатории и сам того не ожидая, открыл “мовейн”, ставший впоследствии первым коммерческим синтетическим красителем. Его страсть к химии передалась по наследству и старшему сыну – Уильяму Генри Перкину-младшему (1860-1929). Младший из Перкинов знаменит прежде всего своими работами по установлению структуры и синтезу ряда природных веществ, в том числе и  $\alpha$ -терпинеола. Осуществленный Перкином синтез этого монотерпена лежит в основе данной задачи.

Как отмечал сам Перкин-младший: “синтез  $\alpha$ -терпинеола (**F**) был осуществлен с целью ...синтезировать терпинеол..., и не только из-за интереса, который всегда вызывают у исследователей подобные синтетические вызовы, но также в надежде разработать такой простой синтетический подход, который бы не оставил ни малейшего сомнения относительно строения этих важнейших веществ (монотерпенов).”

Начнем рассмотрение синтеза Перкиным  $\alpha$ -терпинеола из кетона **A**.



- a) Установите строение веществ **B**, **C**, **D** и **E**.
- b) Предложите реагент, который можно использовать для превращения вещества **E** в  $\alpha$ -терпинеол **F**.
- c) Предложите реагенты для получения соединения **A** исходя из 4-гидроксibenзойной кислоты.

$\alpha$ -Терпинеол **F** используют для получения других монотерпенов.

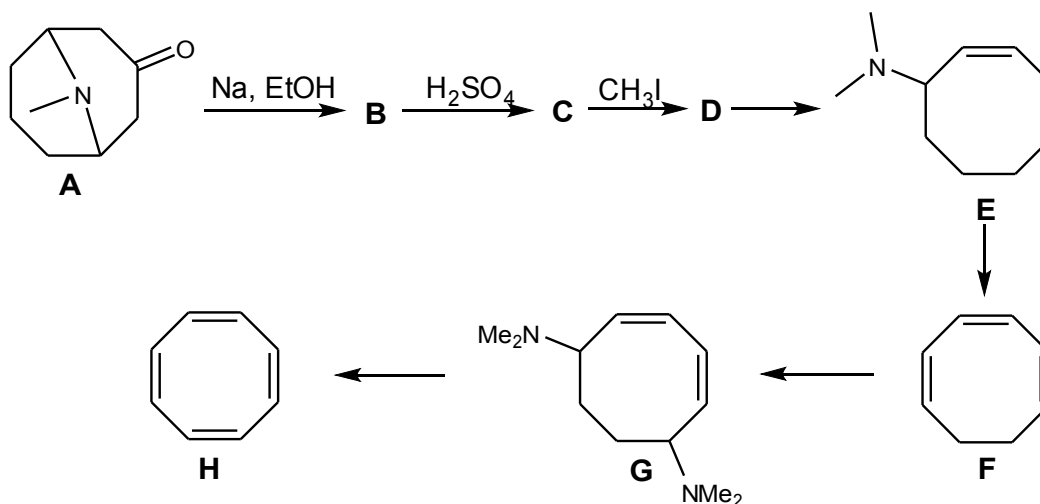
- d) Обработка **F** гидросульфатом калия дает хиральный продукт **G**, способный прореагировать с двумя эквивалентами брома. Установите строение **G**.
- e) Обработка  $\alpha$ -терпинеола **F** разбавленным водным раствором кислоты приводит к образованию вещества **H**. При более сильном кислотном характере среды **H** превращается в **I**. Что собой представляют **H** и **I**.

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР вещества **H** при добавлении  $\text{D}_2\text{O}$  исчезает один из сигналов, отвечающий двум атомам водорода, тогда как в аналогичном спектре соединения **I** добавление  $\text{D}_2\text{O}$  не вызывает изменений.

Ни вещество **H**, ни вещество **I** не являются хиральными и не реагируют с раствором брома.

## 24. Циклооктатетраен

Циклооктатетраен **H** оказался чрезвычайно важной молекулой для развития теоретической органической химии. Он принадлежит к группе соединений, которые, в отличие от бензола, несмотря на наличие чередующихся простых и двойных связей в циклической системе, не проявляют повышенной устойчивости – ароматичности. Циклооктатетраен был впервые получен Вильштеттером исходя из природного алкалоида псевдопельтьерины **A** по приведенной ниже схеме. В 1940 году Реппе предложил одностадийный синтез циклооктатетраена из ацетилена, превратив тем самым ранее труднодоступное вещество в промышленно производимый реактив.

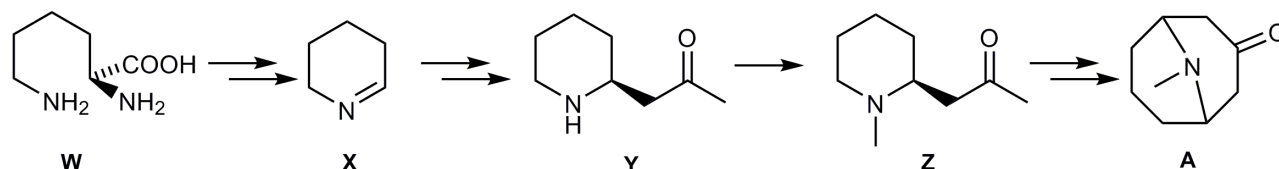




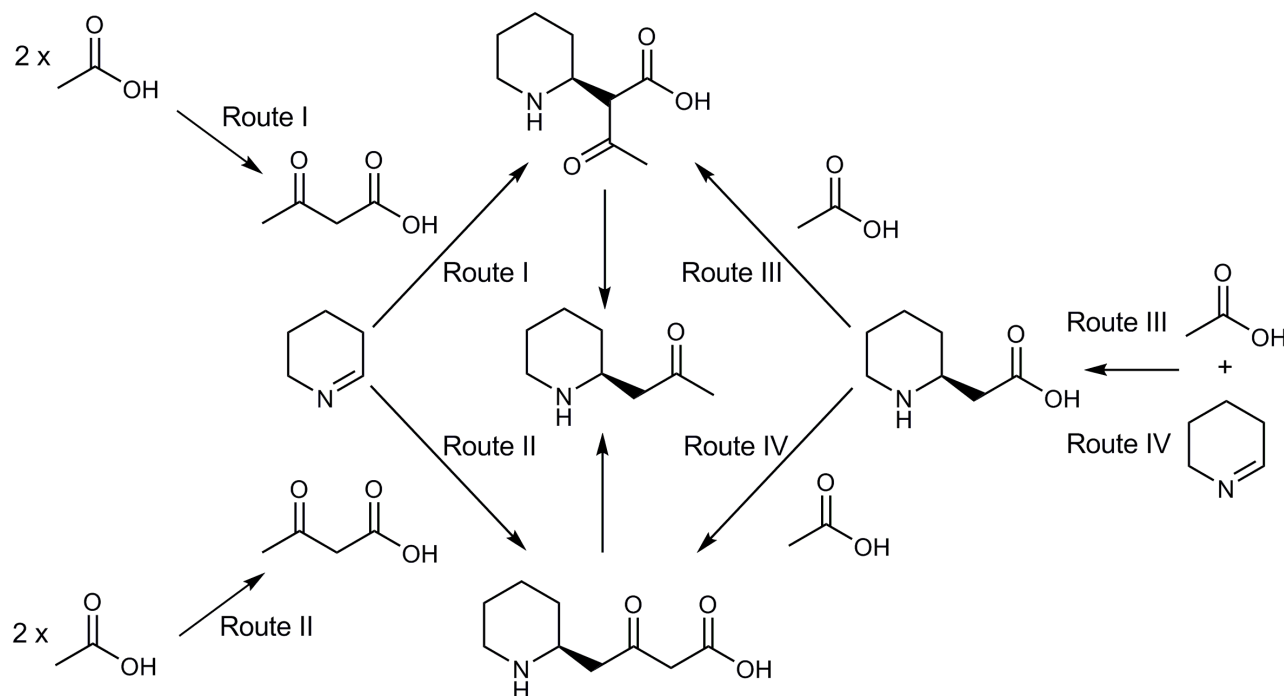
а) Установите структуры промежуточных продуктов **B**, **C** и **D**.

б) Предложите реагенты, которые можно использовать в данном синтезе для превращения **D** в **E**, **E** в **F**, **F** в **G** и **G** в циклооктатетраен.

Псевдопельтьерин **A** найден в коре гранатового дерева. Биохимические исследования с использованием меток показали, что это вещество синтезируется растениями исходя из лизина **W** и ацетата через стадии образования  $\Delta^1$ -пиперидеина **X**, пельтьерина **Y** и *N*-метилпельтьерина **Z**.



Путь по которому пельтьерин образуется из  $\Delta^1$ -пиперидеина и ацетата был установлен благодаря исследованию с привлечением  $^{13}\text{C}$ -меток. Можно предположить 4 возможных схемы синтеза:



Для различия между этими гипотетическими путями провели два эксперимента. В первом из них подкормка растений осуществлялась смесью ацетата натрия меченого изотопом  $^{13}\text{C}$  по обоим положениям (натрия  $[1,2-^{13}\text{C}_2]$  ацетат) и немеченого вещества (смесь использовали для увеличения вероятности того, что лишь один фрагмент меченого ацетата войдет в ходе синтеза в состав одной молекулы целевого пельтьерина).

с) Для каждого из возможных биосинтетических направлений приведите структурную формулу пельтьерина с указанием позиций меченных атомов  $^{13}\text{C}$ . Считайте, что в каждом случае только один из использованных остатков ацетата был изотопно-меченым.

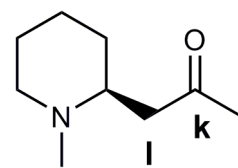
d) Какие из предложенных путей можно различить с помощью этого эксперимента?

Во втором опыте подкормка растений осуществлялась смесью 3-оксобутаноата натрия меченного изотопом  $^{13}\text{C}$  по всем четырем положениям (натрия  $[1,2,3,4-^{13}\text{C}_4]$ -3-оксобутаноат) и немеченого вещества.

e) Какие из биосинтетических путей можно различить с помощью этого опыта?

Образцы *N*-метилпельтьерина были выделены из растений, выращенных в каждом из описанных экспериментов, а также из растений, произраставших на среде с естественным содержанием в органических веществах нуклида  $^{13}\text{C}$  (контрольный опыт). Для каждого из образцов был записан спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

В ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектре *N*-метилпельтьерина из контрольного опыта для атомов обозначенных **j**, **k** и **l** (формула справа) химические сдвиги составили 31,0, 207,8 и 47,1 м.д. соответственно. Все сигналы – синглеты.

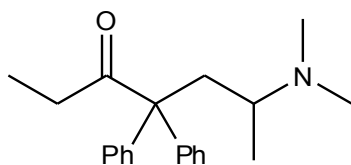


Указанные сигналы наблюдаются также и в спектрах образцов вещества, полученных в опытах 1 и 2. Эти спектры, однако же, содержат и ряд дополнительных пиков, в частности следующие:

Опыт 1			Опыт 2		
Химический сдвиг $^{13}\text{C}$ (м.д.)	Мультиплетность	Константа расщепления (Гц)	Химический сдвиг $^{13}\text{C}$ (м.д.)	Мультиплетность	Константа расщепления (Гц)
31,0	дублет	$40,4 \pm 1,8$	31,0	дублет	$39,8 \pm 1,8$
				дублетов	$14,4 \pm 1,8$
207,8	дублет	$39,5 \pm 1,8$	47,1	дублет	$39,4 \pm 1,8$
				дублетов	$13,7 \pm 1,8$
			208,7	дублет	$39,4 \pm 1,8$
				дублетов	$39,5 \pm 1,8$

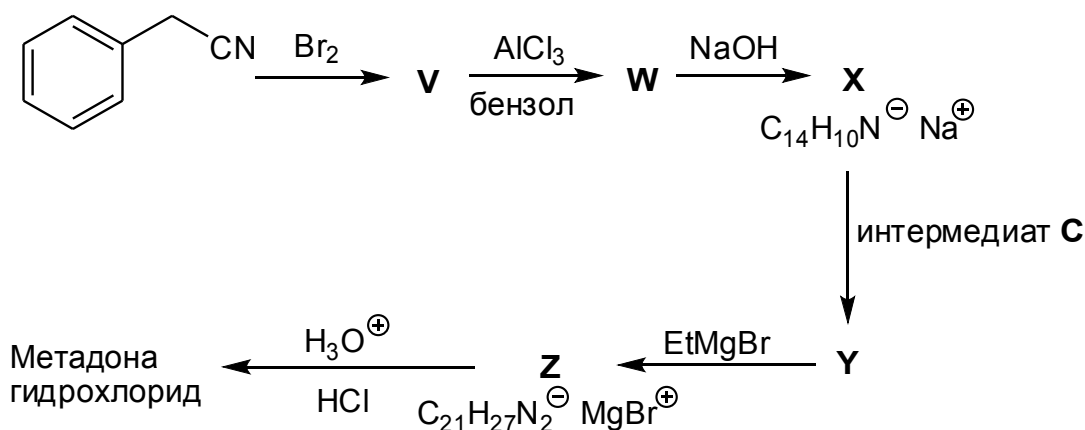
f) По какому из путей реализуется биосинтез пельтьерина?

## 25. Синтез метадона

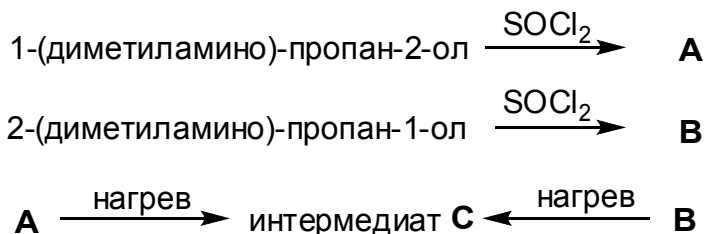


Метадон

Метадон является лекарством-анальгетиком с активностью близкой к активности морфина и применяется в терапии героиновой наркотической зависимости. Метадон (в виде гидрохлорида) может быть получен в результате следующего многостадийного синтеза:



Интермедиат **C** – соль, содержащая хлорид-анион. Ее можно получить при обработке с помощью  $\text{SOCl}_2$  любого из двух нижеприведенных изомерных веществ с последующим нагреванием реакционной смеси:



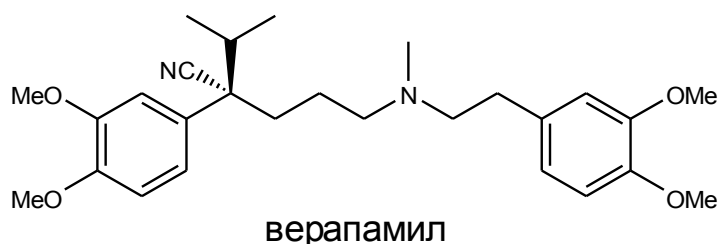
- Установите структурные формулы веществ **V**, **W** и **X**.
- Приведите структурные формулы соединений **A**, **B**, а также интермедиата **C**.
- Установите структурные формулы веществ **Y**, **Z** и гидрохлорида метадона.
- По возможности полно сделайте отнесение сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре метадона.

$^1\text{H}$  ЯМР  $\delta$  7,40–7,30 (10H, м), 2,78 (1H, дквд, 10,6 Гц, 6,2 Гц, 2,3 Гц), 2,49 (2H, кв, 6,8 Гц), 2,26 (6H, с), 2,22 (1H, дд, 11,5 Гц, 10,6 Гц), 2,00 (1H, дд, 11,5 Гц, 2,3 Гц), 1,10 (3H, д, 6,2 Гц), 1,05 (3H, т, 6,8 Гц).

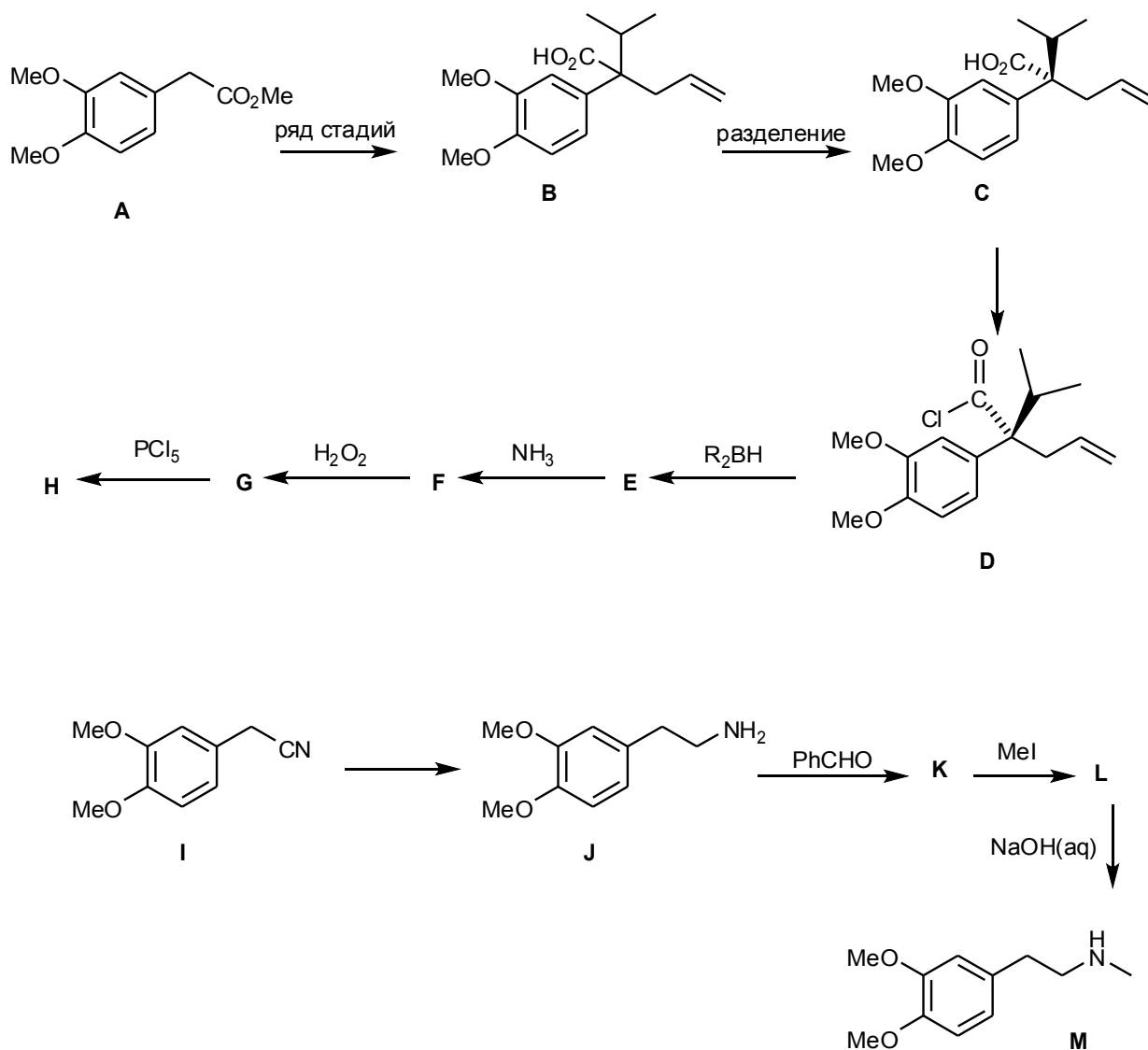
Описанный выше синтез дает рацемическую смесь веществ. Для выделения чистого биологически активного (*R*)-энантиомера метадона используется кристаллизация с (+)-винной кислотой.

- е) Изобразите стереохимическую формулу для биологически активного энантиомера метадона.

### 26. Верапамил



Верапамил является препаратом, относящимся к терапевтической группе блокаторов кальциевых каналов, и применяется для лечения артериальной гипертензии и некоторых видов аритмий. Данное вещество может быть получено по реакции между соединениями **H** и **M**, которые, в свою очередь, синтезируют по следующим схемам:



- а) Предложите набор реагентов, позволяющих в несколько стадий превратить **A** в рацемическую кислоту **B**.

Выделить из рацемической кислоты **B** ее энантимерно чистую форму **C** можно с помощью обработки хинидином.

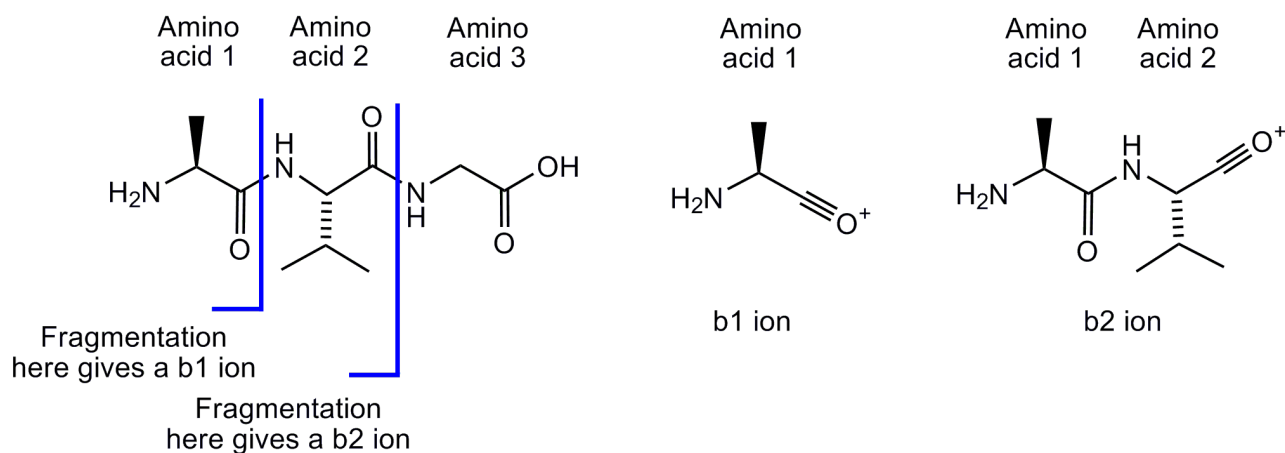
- b) Предложите подходящий реагент для превращения соединения **C** в **D**.
- c) Приведите структуры веществ **E**, **F**, **G** и **H**.
- d) Предложите подходящий реагент для превращения соединения **I** в **J**.
- e) Поскольку, как правило, прямое метилирование аминов с помощью MeI невозможно, то амин **J** был превращен в амин **M** через стадии образования веществ **K** и **L**. Предложите возможные структуры **K** и **L**.
- f) Как бы Вы получили сложный эфир **A** из нитрила **I**?

## 27. Масс-спектрометрия пептида

*Замечание: структурные формулы, названия и сокращенные обозначения аминокислот приведены в Приложении.*

Змеиный яд обычно состоит из набора полипептидов и ряда других низкомолекулярных веществ. Полипептиды яда оказывают ряд воздействий на организм, включая паралич мускулатуры и нарушение передачи нервного импульса. Идентификация строения компонентов змеиного яда важна для разработки противоядий, а также как отправная точка при создании новых лекарственных препаратов.

Тандемная масс-спектрометрия (MS-MS) является методом быстрого определения аминокислотной последовательности полипептидов. В данном методе сперва образуется молекулярный ион, впоследствии распадающийся с образованием более мелких ионов. Фрагментация пептидных молекулярных ионов наиболее часто сопровождается расщеплением амидной связи с образованием так называемых 'b-ионов'. Так, b-ионы, образованные при фрагментации аланил-валил-глицина, показаны на схеме ниже. (Помните, что первым аминокислотным остатком считается тот, у которого свободна NH<sub>2</sub> группа.)



Полипептид **X** был выделен из яда бразильской гремучей гадюки *Bothrops insularis*. Аминокислотный состав полипептида **X** был установлен по результатам его кислотного

гидролиза. В условиях гидролиза остатки Asp и Asn неразличимы и обозначаются Asx; аналогично неразличимы Glu и Gln, далее обозначаемые Glx. По результатам анализа было установлено, что в состав **X** входят: 1 × Asx, 2 × Glx, 1 × His, 1 × Ile, 4 × Pro и 1 × Trp.

**a)** Сколько различных декапептидов могут быть образованы таким набором аминокислот:

i) считая, что Glx – одинаковые аминокислоты?

ii) считая, что одна из Glx аминокислот – это Glu, а другая – Gln?

**b)** Какой может быть относительная молекулярная масса полипептида **X**?

В масс-спектре полипептида **X** пик молекулярного иона находится при  $m/z$  1196,8. Известно, что хотя змеиные токсины и синтезируются на основе 20 канонических аминокислотных остатков приведенных в Приложении, часть из этих остатков может химически модифицироваться после завершения синтеза полипептида. Вид масс-спектра исходного иона наводит на мысль, что один из аминокислотных остатков полипептида **X** был модифицирован так, что это невозможно определить по результатам кислотного гидролиза.

Полипептид **X** был проанализирован с помощью тандемного метода (MS-MS). Массовые числа b-ионов приведены в таблице:

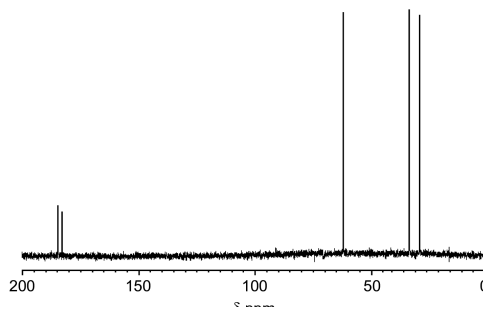
ион	$m/z$	ион	$m/z$	ион	$m/z$
b <sub>1</sub>	112,2	b <sub>4</sub>	509,7	b <sub>7</sub>	872,0
b <sub>2</sub>	226,4	b <sub>5</sub>	646,7	b <sub>8</sub>	985,0
b <sub>3</sub>	412,5	b <sub>6</sub>	743,8	b <sub>9</sub>	1082,2

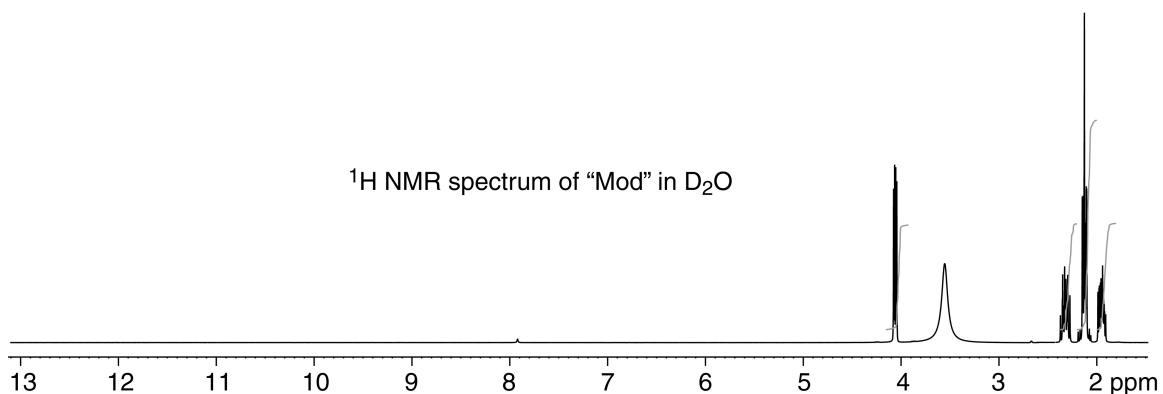
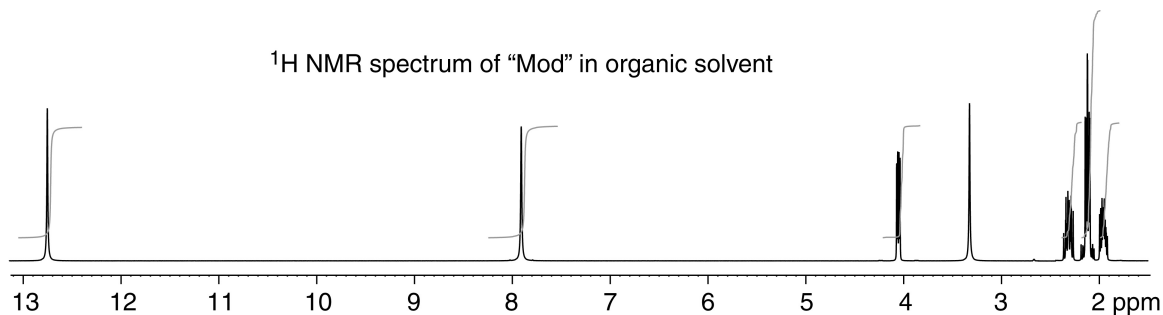
**c)** Какова аминокислотная последовательность пептида **X**? Можете использовать обозначение Mod для модифицированного аминокислотного остатка.

**d)** Какова молярная масса модифицированной аминокислоты?

<sup>13</sup>C ЯМР спектр аминокислоты Mod в D<sub>2</sub>O показан справа.

<sup>1</sup>H ЯМР спектры, полученные в органическом растворителе и в D<sub>2</sub>O приведены снизу.



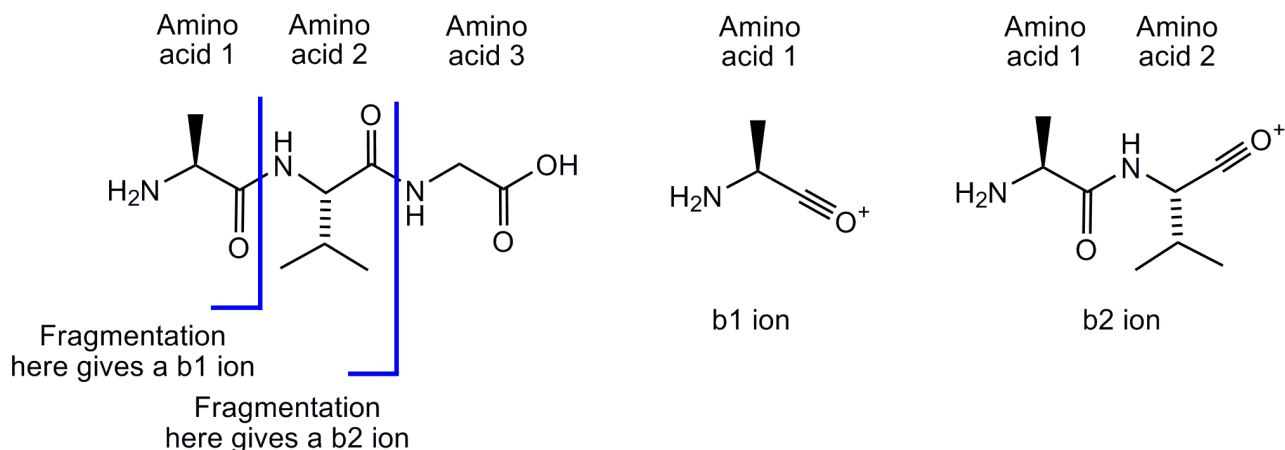


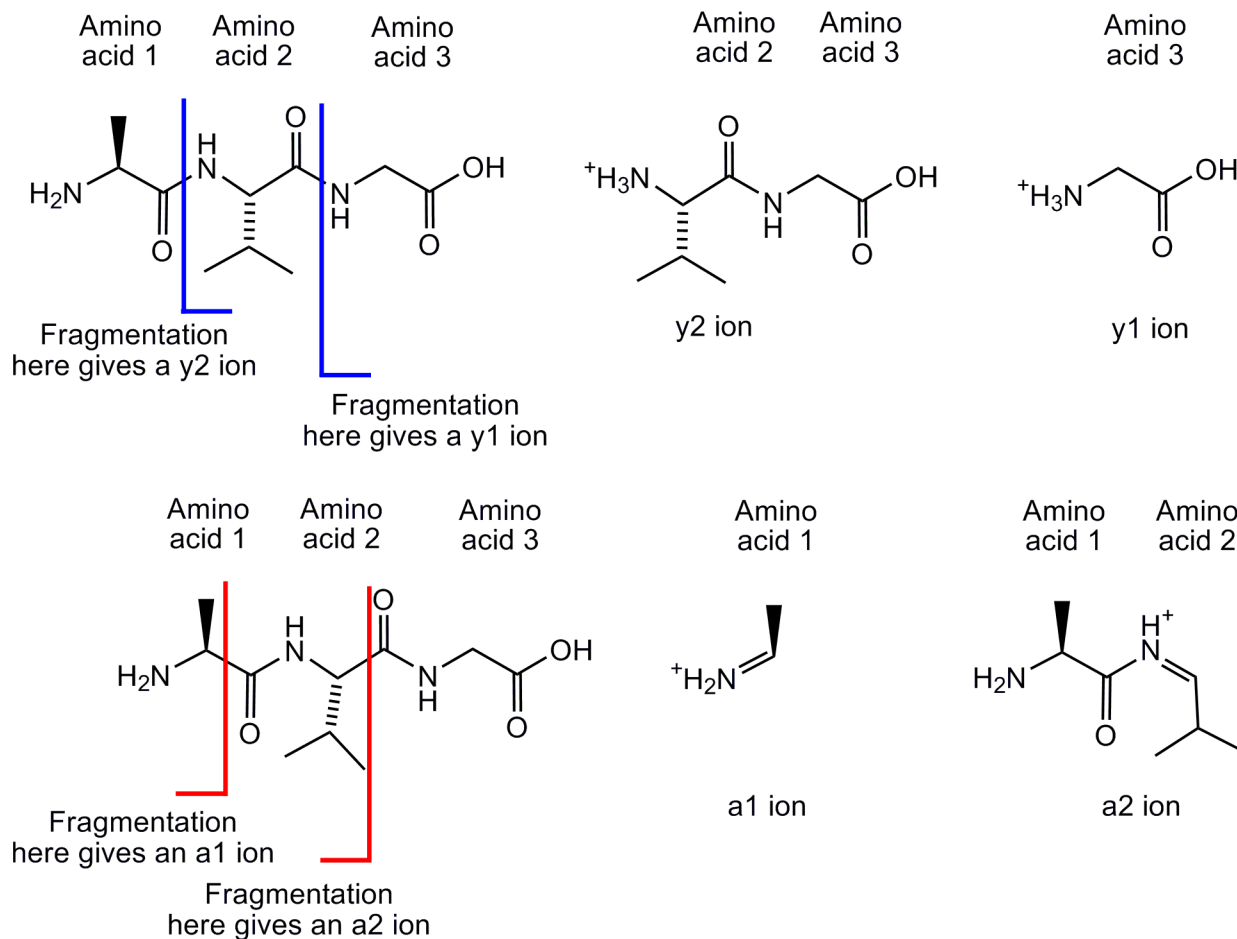
- е) Приведите структурную формулу аминокислотного остатка Mod и сделайте отнесение сигналов в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР (мультиплетность сигналов обосновывать необязательно).

## 28. Ископаемый пептид

*Замечание: структурные формулы, названия и сокращенные обозначения аминокислот приведены в Приложении.*

Тандемная масс-спектрометрия (MS-MS) является методом быстрого определения аминокислотной последовательности полипептидов. В данном методе сперва образуется молекулярный ион, впоследствии распадающийся с образованием более мелких ионов. В случае пептидов фрагментация наиболее часто происходит в основной пептидной цепи; образующиеся ионы называют, исходя из места фрагментации и атома, несущего положительный заряд. Некоторые из ионов, образующихся при фрагментации аланил-валил-глицина, показаны на схеме ниже:



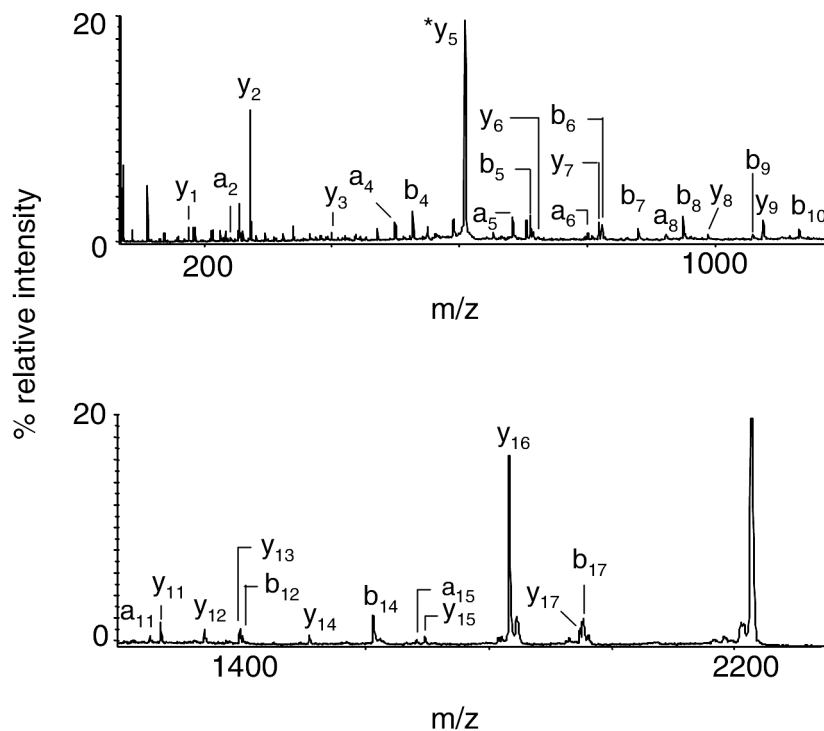


Окаменелые костные останки являются потенциальным источником ДНК и белковых молекул, что может быть использовано для установления эволюционных путей современных видов. Достижения в масс-спектрометрии сделали возможным получение информации о структуре полипептидов при наличии их субпикомолярных количеств, что в свою очередь позволяет анализировать материал, полученный при раскопках. На практике, аминокислотная последовательность ископаемых пептидов определяется из масс-спектра с привлечением данных, полученных ранее для набора стандартных синтезированных пептидов, содержащихся в обширных базах данных. Для более «молодых» останков (из которых можно извлечь больше белкового материала) можно определить аминокислотную последовательность и на основании ионов, детектированных в масс-спектре.

Белок остеокальцин был выделен из древних костных останков (возрастом 42000 лет), найденных в Можжевеловой пещере, штат Вайоминг, США.

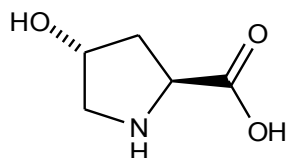
Тандемный (MS-MS) масс-спектр фрагмента из 19 аминокислотных остатков, входящего в состав этого белка, приведен ниже:





ион	<i>m/z</i>	ион	<i>m/z</i>	ион	<i>m/z</i>	ион	<i>m/z</i>
y <sub>1</sub>	175,1	b <sub>5</sub>	715,3	y <sub>8</sub>	986,5	b <sub>12</sub>	1400,7
a <sub>2</sub>	249,1	y <sub>6</sub>	726,4	b <sub>9</sub>	1069,5	y <sub>14</sub>	1508,8
y <sub>2</sub>	272,2	a <sub>6</sub>	800,4	y <sub>9</sub>	1083,5	b <sub>14</sub>	1612,7
y <sub>3</sub>	401,2	y <sub>7</sub>	823,4	b <sub>10</sub>	1140,5	a <sub>15</sub>	1681,8
a <sub>4</sub>	501,2	b <sub>6</sub>	828,4	a <sub>11</sub>	1209,6	y <sub>15</sub>	1694,9
b <sub>4</sub>	529,2	b <sub>7</sub>	885,4	y <sub>11</sub>	1267,6	y <sub>16</sub>	1831,9
y <sub>5</sub>	611,4	a <sub>8</sub>	928,4	y <sub>12</sub>	1338,7	y <sub>17</sub>	1946,9
a <sub>5</sub>	687,3	b <sub>8</sub>	956,5	y <sub>13</sub>	1395,7	b <sub>17</sub>	1951,9

а) Используя приведенные масс-спектр и таблицу масс ионов, определите, насколько это возможно, аминокислотную последовательность этого полипептида. Там, где в определенном положении может располагаться более чем одна конкретная аминокислота, следует указать все возможные варианты. Первые два остатка в полипептиде – Tyr-Leu. В последовательности присутствует также остаток аминокислоты окиспролина (Hyp), имеющей массовое число 131,1:



Часть полипептидной последовательности остеокальцина, выделенного из различных современных видов организмов, приводится ниже:

Сазан DLTVAQLESLSKEVCEANLACEHMMDVSGIIAAAYTAYYGPIPY

Курица NYAQDSGVAGAPPNPLEAQREVCELS PDCDELADQIGFQEAYRRFYGPV

Корова YLDHWLGAPAPYPDPLEPKREVCELN PDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

Лошадь YLDHWLGAPAPYPDPLEPRREVCELN PDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

Человек YLYQWLGAPVPYPDPLEPRREVCELN PDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

Кролик QLINGQGAPAPYPDPLEPKREVCELN PDCDELADQVGLQDAYQRFYGPV

Овца YLDPGLGAPAPYPDPLEPRREVCELN PDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

Жаба SYGNVVGQGA AVGSPLESQREVCELN PDCDELADHIGFQEAYRRFYGPV

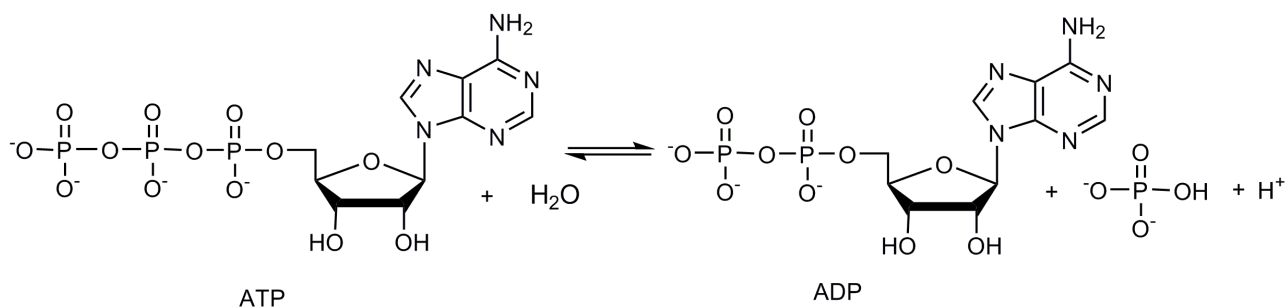
Как окиспролин, так и пролин в этих последовательностях обозначены символом Р.

**b)** Установите, к какому из современных видов эволюционно наиболее близок ископаемый пептид.

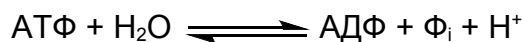
## 29. Креатинкиназа

Факторы, управляющие производством энергии в мышечной ткани, чрезвычайно важны: как для понимания влияния физической нагрузки на организм, так и для выявления физиологических эффектов, лежащих в основе сердечных и мышечных заболеваний.

Клетки используют аденозинтрифосфат (АТФ) как молекулярный аккумулятор энергии: гидролиз АТФ до аденозиндифосфата (АДФ) часто сопряжен с протеканием других важных биохимических превращений.



В учебниках по биохимии этот процесс часто описывается уравнением:



Для упрощения расчетов энергетики биохимических реакций часто используют изменение стандартной энергии процесса при pH 7,0, обозначаемое  $\Delta_r G^{\circ'}$ . Константу равновесия процесса при pH 7,0 обозначают  $K'$ . Так, для реакции гидролиза АТФ соотношение между  $\Delta_r G'$  и концентрациями участников реакции задается уравнением:

$$\Delta_r G' = \Delta_r G^{\circ'} + RT \ln \left( \frac{[\text{АДФ}][\text{P}_i]}{[\text{АТФ}]} \right)$$

При 37 °С величина  $K'$  для реакции гидролиза АТФ с образованием АДФ равна 138000.

- Приготовили 10 мМ раствор АТФ при 37 °С (его pH доведен до 7,0 с помощью буфера). Рассчитайте концентрации частиц АТФ, АДФ и  $\text{P}_i$  в растворе по достижении равновесия.
- Чему равно значение  $\Delta_r G^{\circ'}$  при 37 °С?

Одна из гипотез связывает крайнюю усталость после интенсивных физических нагрузок с увеличением концентрации АДФ по сравнению с АТФ, что ведет к росту величины  $\Delta_r G'$  для процесса гидролиза АТФ выше значения, позволяющего осуществлять нормальный клеточный метаболизм.

*In vivo* концентрации АТФ и  $\text{P}_i$  можно определять с помощью спектроскопии  $^{31}\text{P}$  ЯМР. К сожалению, концентрация АДФ слишком мала, чтобы также быть определенной этим методом. Ее определяют косвенно: по результатам измерения содержания креатинфосфата с помощью  $^{31}\text{P}$  ЯМР, зная значение  $K'$  для реакции, катализируемой ферментом креатинкиназой:



Можно принять, что равновесному состоянию этой реакции в клетке отвечает величина  $K'$  равная 0,006. Известно, что сумма концентраций [креатин] + [креатинфосфат] поддерживается клеткой на уровне  $42,5 \times 10^{-3}$  М.

Спектр  $^{31}\text{P}$  ЯМР мышц предплечья был получен в группе добровольцев в состоянии покоя и после физических нагрузок различной интенсивности (сжатие резинового мячика). Эти спектры использовались для расчета концентраций фосфорсодержащих частиц (данные в таблице):

Условия опыта	[креатинфосфат] / М	[АТФ] / М	[ $\text{P}_i$ ] / М
Покой	$38,2 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$
Легкая нагрузка	$20,0 \times 10^{-3}$	$8,5 \times 10^{-3}$	$22 \times 10^{-3}$

Интенсивная нагрузка	$10,0 \times 10^{-3}$	$7,7 \times 10^{-3}$	$35 \times 10^{-3}$
----------------------	-----------------------	----------------------	---------------------

Считая, что pH клетки в ходе исследования поддерживается на уровне 7,0:

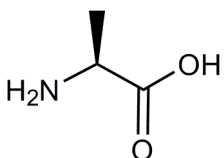
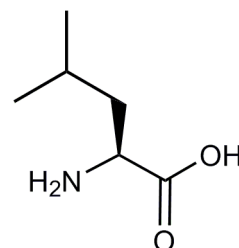
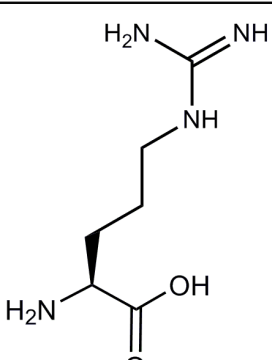
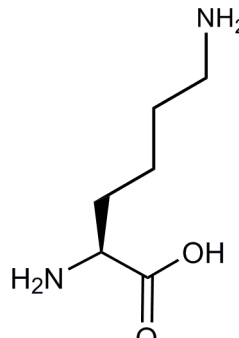
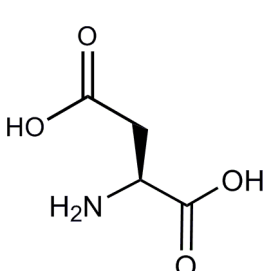
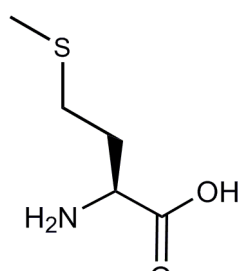
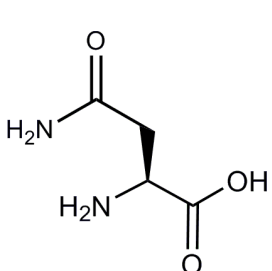
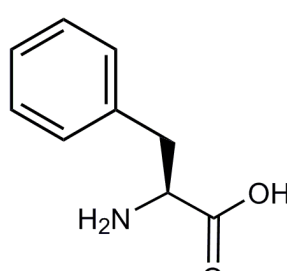
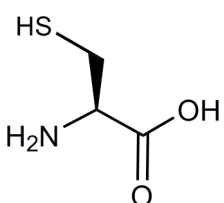
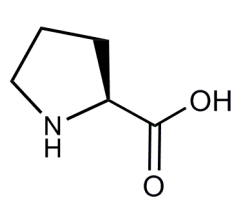
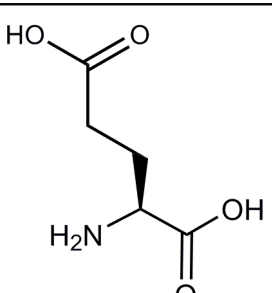
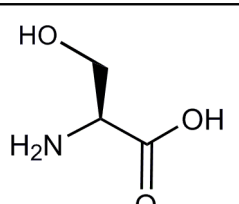
- c) Рассчитайте концентрацию АДФ в клетке при каждом из условий проведения опыта.
- d) Рассчитайте значение  $\Delta_r G'$  для гидролиза АТФ во всех трех режимах нагрузки.
- e) Объясните, подтверждают ли полученные данные обсуждаемую гипотезу о причинах утомления после физической нагрузки.

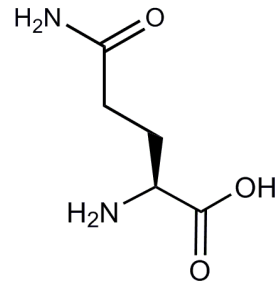
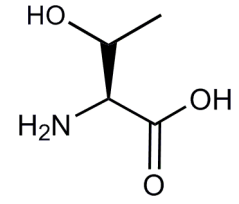
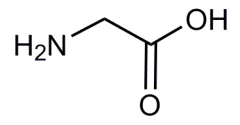
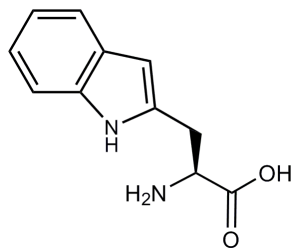
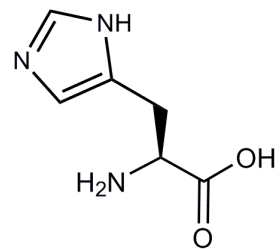
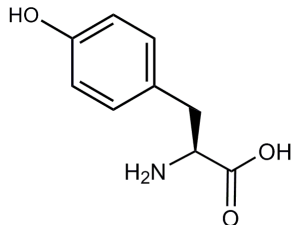
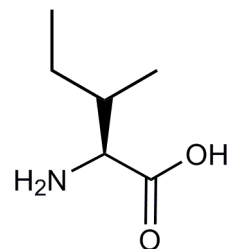
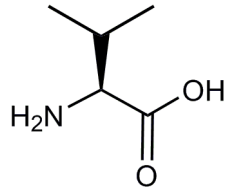
## Приложение

### Физические постоянные

Название	Символ	Значение
Постоянная Авогадро	$N_A$	$6,0221 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Постоянная Больцмана	$k_B$	$1,3807 \times 10^{-23}$ Дж К <sup>-1</sup>
Универсальная газовая постоянная	$R$	$8,3145$ Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея	$F$	$96485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Скорость света в вакууме	$c$	$2,9979 \times 10^8$ м с <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	$h$	$6,6261 \times 10^{-34}$ Дж с
Стандартное давление	$p^\circ$	$10^5$ Па
Атмосферное давление	$p_{\text{atm}}$	$1,01325 \times 10^5$ Па
Нуль по Цельсию		$273,15$ К

## АМИНОКИСЛОТЫ

Название	Масса	Структура	Название	Масса	Структура
Аланин Ala A	89,0		Лейцин Leu L	131,1	
Аргинин Arg R	174,1		Лизин Lys K	146,1	
Аспарагино вая кислота Asp D	133,0		Метионин Met M	149,1	
Аспарагин Asn N	132,1		Фенилала нин Phe F	165,1	
Цистеин Cys C	121,0		Пролин Pro P	115,1	
Глутамино вая кислота Glu E	147,1		Серин Ser S	105,0	

Название	Масса	Структура	Название	Масса	Структура
Глутамин Gln Q	146,1		Треонин Thr T	119,1	
Глицин Gly G	75,0		Триптофан Trp W	204,1	
Гистидин His H	155,1		Тирозин Tyr Y	181,1	
Изолейцин Ile I	131,1		Валин Val V	117,1	

Массовые числа соответствуют наиболее распространенным изотопам.