

**№11-9-2018респ. Элементы теории кристаллического поля.**

1. Нарисуйте диаграмму расщепления d-орбиталей комплексобразителя в сферическом, октаэдрическом и тетраэдрическом поле лигандов. Нарисуйте расположение  $d_e$  и  $d_y$  орбиталей.

Ион в сферическом поле	Ион в октаэдрическом поле	Ион в тетраэдрическом поле

2. Расположите нижеперечисленные лиганды в порядке повышения энергии расщепления:  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{F}^-$ . (1 балл, за каждую ошибку - 0,1 б)

Спектрохимический ряд:	$\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{H}_2\text{O} < \text{NH}_3 < \text{NO}_2^- < \text{CN}^-$
------------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

3. Напишите уравнение для вычисления энергии расщепления в расчета на 1 моль поглощающего вещества, указывая что и как обозначено!

Уравнение: $\Delta = E \times N_A = h\nu N_A = \frac{hcN_A}{\lambda}$	<b>Обозначения:</b> скорость света $c = 3 \cdot 10^8$ м/с, постоянная Планка $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с, постоянная Авогадро $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ 1/моль, $\nu$ и $\lambda$ - частота и длина волны (нм) поглощаемого света.
--------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Различным окрашенным участкам видимой части спектра соответствуют следующие длины волн (нм):

Фиолетовый	Голубой	Зеленый	Желтый	Оранжевый	Красный
400-424	424-490	490-575	575-585	585-647	647-710

При поглощении веществом определенной части спектра само вещество оказывается окрашенным в дополнительный цвет:

Поглощаемая часть	Фиолетовая	Синяя	Голубая	Сине-зел.	Зеленая
Окраска вещества	Зелено-желт.	Желтая	Оранжевая	Красная	Пурпурн.

4. Объясните, почему соединения меди (II) окрашены, а соединения меди (I) нет!

<b>Объяснение:</b> Ион меди (I) $\text{Cu}^+$ имеет электронную конфигурацию $\dots 3d^{10}$ . Все d орбитали заполнены и переход электронов с $d_e$ на $d_y$ подуровень невозможен. Электронная конфигурация иона меди (II) $\text{Cu}^{2+} \dots 3d^9$ , следовательно, на верхнем подуровне ( $d_y$ ) имеется одна вакансия. Переход электронов при поглощении света с подуровня $d_e$ на $d_y$ обуславливает окраску соединений меди (II).
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

5. Для комплексного иона  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  максимум поглощения видимого света соответствует длине волны 304 нм, а для иона  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  - длине волны 365 нм. Вычислите энергию расщепления d-подуровня в этих комплексных ионах. Как изменяется сила поля лиганда при переходе от  $\text{NH}_3$  к  $\text{H}_2\text{O}$ ?

**Расчеты и объяснения:**

Подставляя значения фундаментальных констант и длины волны в формулу для расчета энергии расщепления, получим:

$$\Delta = \frac{hcN_A}{\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{3,04 \cdot 10^{-7}} = 39,21 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль} = 392,1 \text{ кДж/моль.}$$

$$\Delta = \frac{hcN_A}{\lambda} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{3,65 \cdot 10^{-7}} = 32,66 \cdot 10^4 \text{ Дж/моль} = 326,6 \text{ кДж/моль.}$$

При переходе от  $\text{NH}_3$  к  $\text{H}_2\text{O}$  сила поля лиганда **увеличивается!**

6. Какова окраска соединений марганца (III) в водных растворах, если для иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\Delta = 250,5 \text{ кДж/моль}$ . Какой длине волны соответствует максимум поглощения видимого света этим ионом?

**Расчеты и объяснения:**

$$\lambda = \frac{hcN_A}{\Delta} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{250,5 \cdot 10^3} = 0,4758 \cdot 10^6 \text{ м} = 476 \text{ нм.}$$

Окраска соединений марганца (III) в водных растворах ожидается **оранжевым**.

7. Для иона  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$   $\Delta = 321,6 \text{ кДж/моль}$ . Определите окраску этого иона и положения максимума поглощения.

**Расчеты и объяснения:**

$$\lambda = \frac{hcN_A}{\Delta} = \frac{6,6 \cdot 10^{-34} \times 3 \cdot 10^8 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{321,6 \cdot 10^3} = 0,3706 \cdot 10^6 \text{ м} = 371 \text{ нм.}$$

Окраска соединений марганца (III) в водных растворах ожидается **бесцветным**.

8. Почему бесцветны ионы  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Zn}^{2+}$ ?

**Расчеты и объяснения:**

Ион серебра (I)  $\text{Ag}^+$  имеет электронную конфигурацию  $\dots 4d^{10}$ . Все d орбитали заполнены и переход электронов с  $d_e$  на  $d_y$  подуровень невозможен.

Электронная конфигурация иона цинка (II)  $\text{Zn}^{2+} \dots 3d^{10}$ . Также все d орбитали заполнены и переход электронов с  $d_e$  на  $d_y$  подуровень невозможен.

9. Какие из перечисленных ионов бесцветны и почему? (во второй строчке напротив бесцветного иона напишите слово «бесцветен»!)

Ион	$[\text{CuCl}_2]^-$	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	$[\text{ZnCl}_4]^{2-}$	$[\text{FeCl}_4]^-$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
Бесцветен	Бесцвет.		Бесцвет.		Бесцвет	Бесцвет.

так как в этих ионах центральный ион имеет завершённую 3d орбитали.

X-11-9

X-10-7

9.1 Biochemistry notes p-8 Lynne B. Jorde, Ph.D.

Биохимия Северин Е.С. 144стр

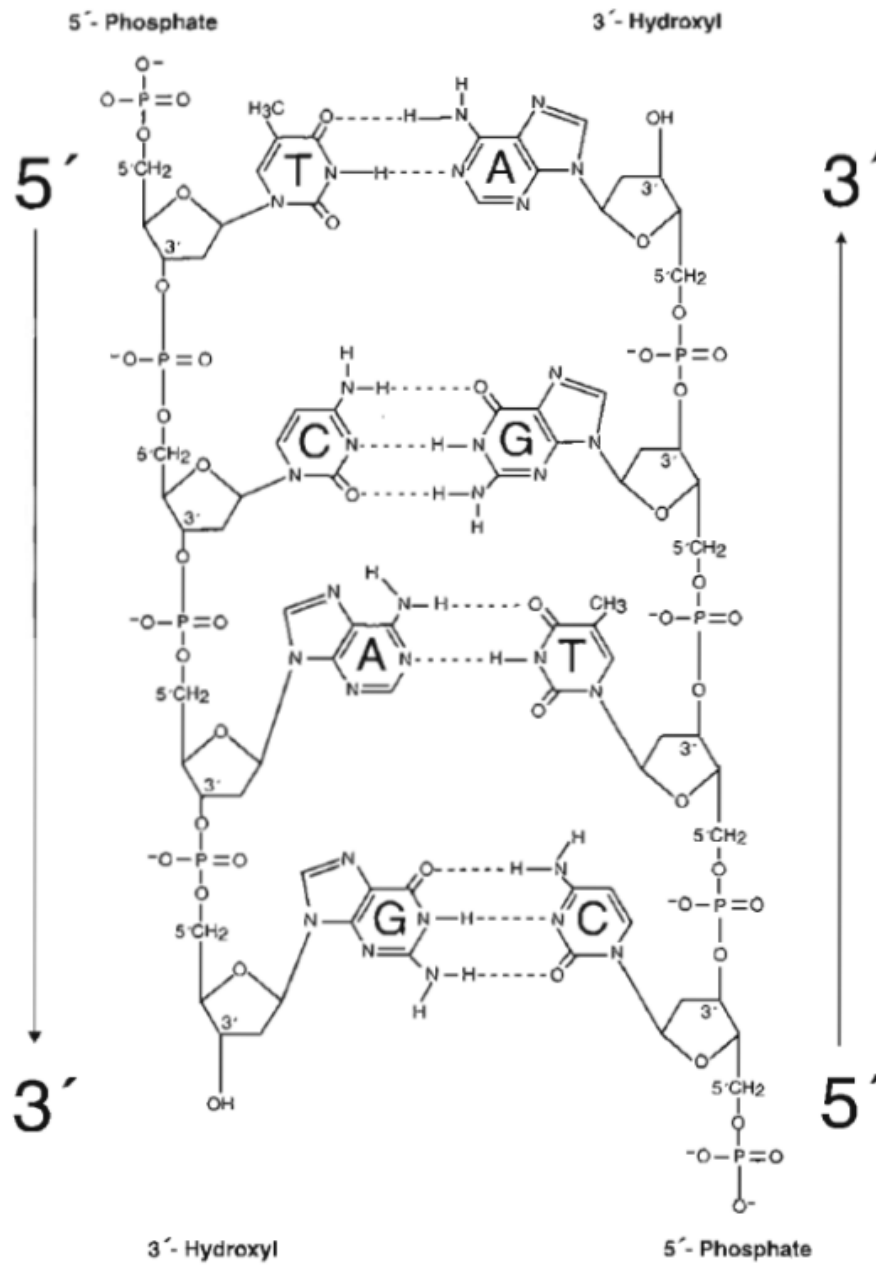


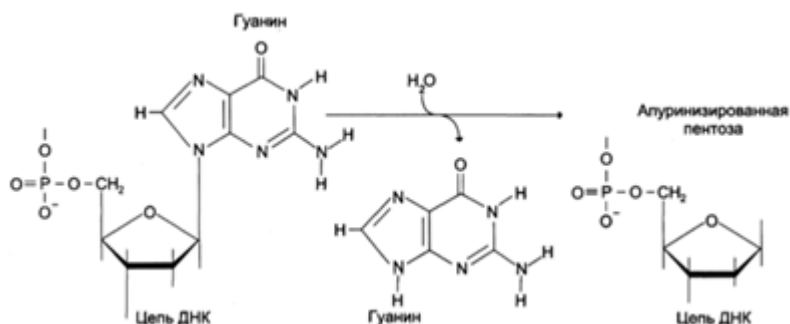
Figure I-1-8. Hydrogen-Bonded Base Pairs In DNA

9.2 Essential biochemistry 83p

а) Полипептид поли(Phe).

б) поли(A) – поли(Lys) поли (C) - поли (Pro) поли (G) – поли(Gly).

9.3 Е.С. Северин 159-160стр

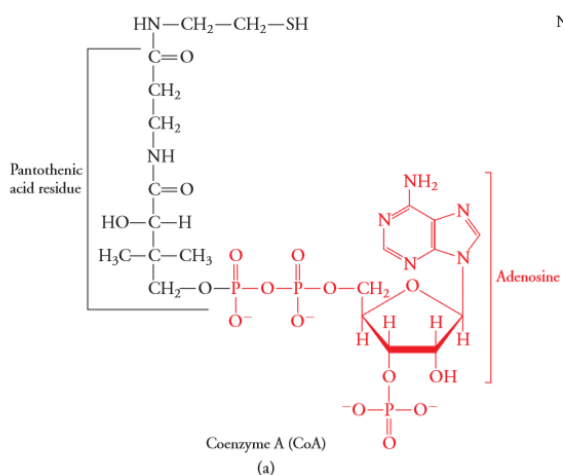


9.4 Essential biochemistry (Charlotte Pratt, 54-56p)

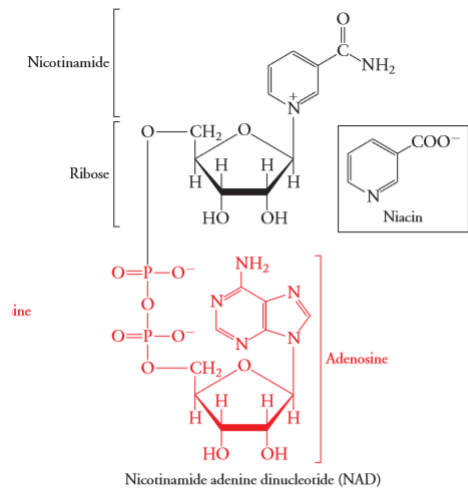
Кофермент А

С КоА связан ряд биохимических реакций, лежащих в основе окисления и синтеза жирных кислот, биосинтеза жиров, окислительных превращений распада продуктов углеводов.

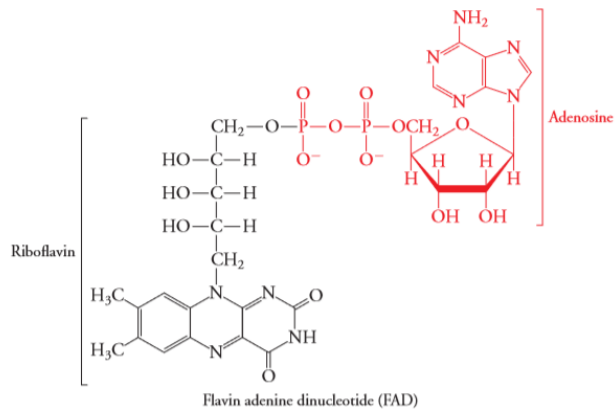
Во всех случаях КоА действует в качестве промежуточного звена, связывающего и переносящего кислотные остатки на другие вещества.

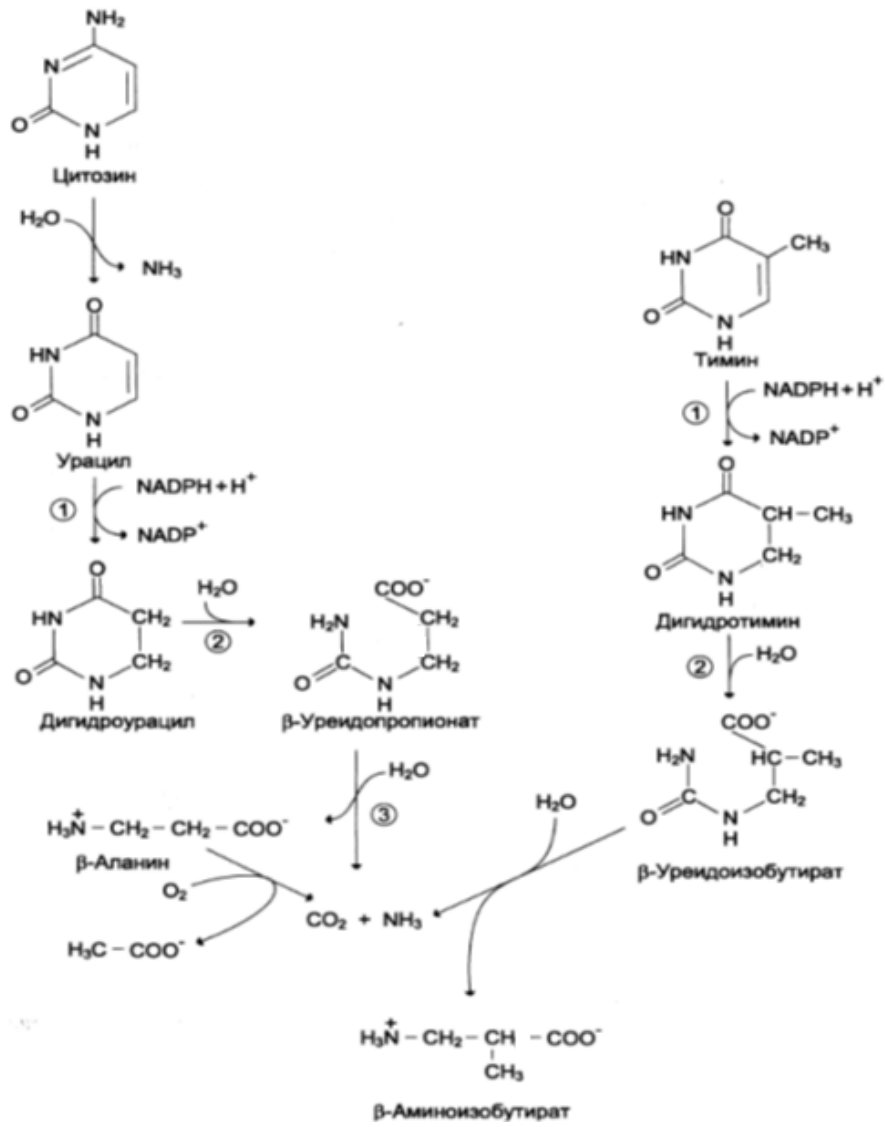


НАД – в метаболизме НАД задействован в окислительно-восстановительных реакциях, перенося электроны из одной реакции в другую. Таким образом НАД в клетках бывает в двух состояниях, НАД<sup>+</sup> окисленной формы и НАД-Н вещество которая служит восстановителем и отдает электроны.



ФАД- кофермент, принимающий участие во многих окислительно-восстановительных биохимических процессах. ФАД существует в двух формах, окисленной и восстановленной, его биохимическая функция заключается в переходе между этими формами.





### X-11-2

А)

$$V_1 = V_2 * P_1 / P_2 = 0.02479 * (1/5) = 0.004958 \text{ m}^3$$

$$\text{1-stage: } P = \text{const. } T' = T_1 * V_2 / V_1 = 298.15(0.004958 / 0.02479) = 59.63 \text{ K}$$

$$Q = \Delta H = C_p \Delta T = 29.10(59.63 - 298.15) = -6941 \text{ Дж}$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P \Delta V = -6341 - (1 * 10^5)(0.004958 - 0.02479) = -4958 \text{ Дж}$$

$$\text{2-Stage: } V = \text{const. } \Delta U = Q = C_v \Delta T = (20.78)(298.15 - 59.63) = 4958 \text{ Дж}$$

Весь процесс

$$Q = -6941 + 4958 = -1983 \text{ Дж}$$

$$\Delta U = -4958 + 4958 = 0$$

$$\Delta U = Q + W \rightarrow W = \Delta U - Q = 0 + 1983 = 1983 \text{ Дж}$$

$$\Delta U = \Delta H = 0 \quad Q = -W = -1983 \text{ Дж}$$

Б)

1 стадия:  $V = \text{const}$

$$T' = T_1(P_2/P_1) = 298.15(5/1) = 1490.75 \text{ K}$$

$$Q = \Delta U - C_v \Delta T = (20.78)(1490.75 - 298.15) = 24788 \text{ Дж}$$

2 стадия:  $P = \text{const.}$

$$Q = \Delta H = C_p \Delta T = 29.10(298.15 - 1490.75) = -34703 \text{ Дж}$$

Весь процесс

$$Q = 24788 - 34703 = -9915$$

$$\Delta U = 24788 - 24788 = 0$$

$$W = \Delta U - Q = 0 - (-9915) = 9915 \text{ Дж}$$

Задание. Ферментативный катализ.

.1 (2 балла)

$$(1) (E)_0 = (E) + (ES)$$

$$(2) \frac{d(ES)}{dt} = 0 = k_1(E)(S) - (k_{-1} + k_2)(ES)$$

$$(3) \vartheta = k_2(ES) = \frac{dP}{dt} = \frac{k_1 k_2 (E)(S)}{(k_{-1} + k_2)} = \frac{k_2 (E)_0 (S)}{\left(\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + (S)\right)}$$

$$\vartheta_{max} = k_2 (E)_0, \text{ когда } (S) \rightarrow \infty$$

$$\text{Ответ: } \vartheta_{max} = k_2 (E)_0$$

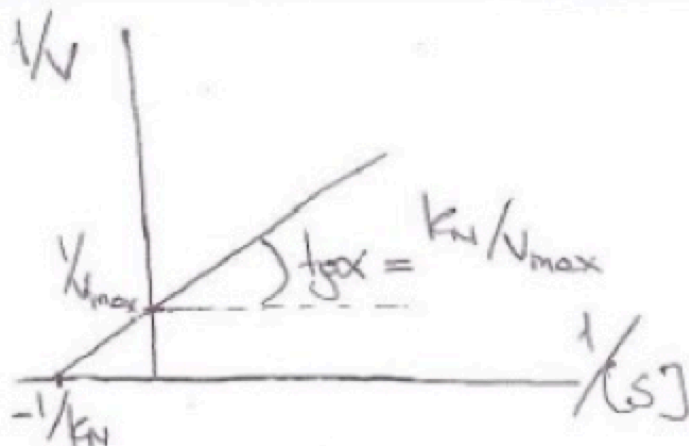
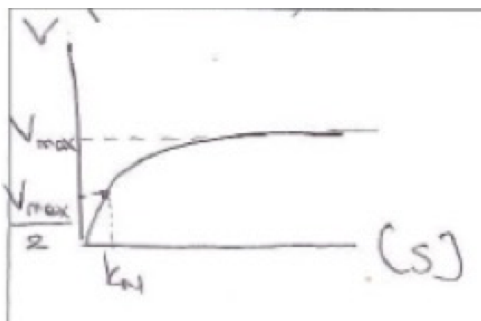
.2 (2 балла)

$$k_m = \frac{(k_{-1} + k_2)}{k_1} \gg \vartheta = \frac{k_2 (E)_0 (S)}{(k_m + (S))} = \frac{\vartheta_{max} (S)}{(k_m + (S))}$$

$$\text{Когда } (S) = k_m \gg \vartheta = \frac{\vartheta_{max}}{2}$$

$$\text{Ответ: } \vartheta = \frac{\vartheta_{max}}{2}$$

.3 (1 балла)

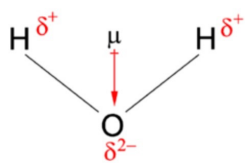




Задание 1. Дипольные моменты

1.1(2 балла)

$Cl \leftarrow Be \rightarrow Cl$  линейная структура ( $\vec{M} = 0$ ); (0,5 баллов)

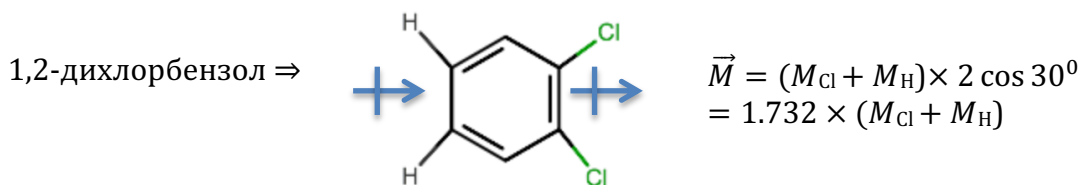
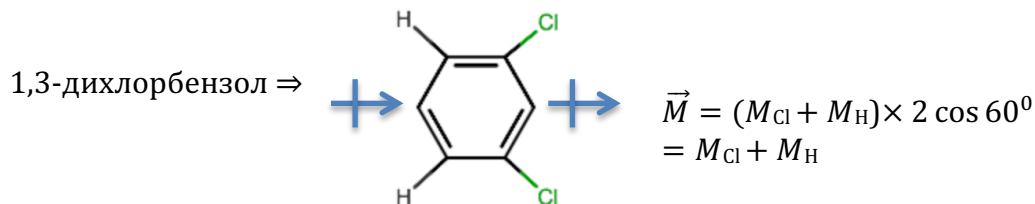
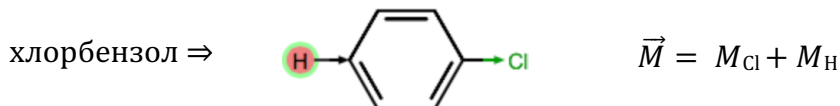
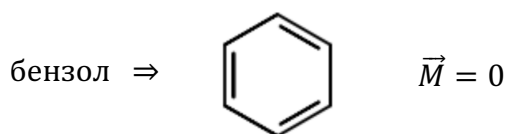


угловая структура ( $\vec{M} \neq 0$ ); (0,5 баллов)

$BeCl_2 \Rightarrow$  неполярное соединение; (0,5 баллов)

$H_2O \Rightarrow$  полярное соединение. (0,5 баллов)

1.2(2 балла)

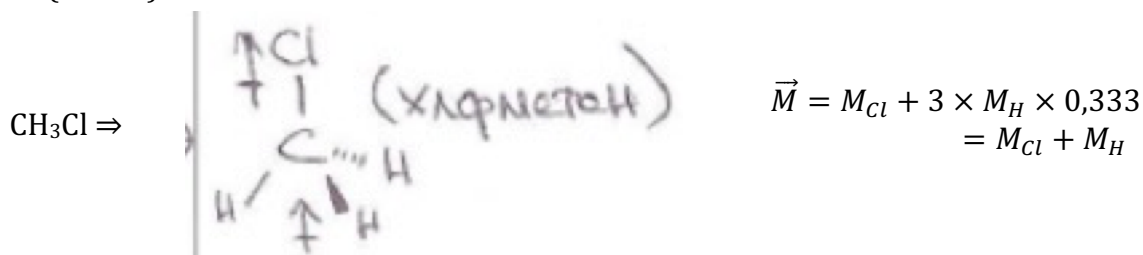


Ответ: бензол < хлорбензол = 1,3 – дихлорбензол < 1,2 – дихлорбензол

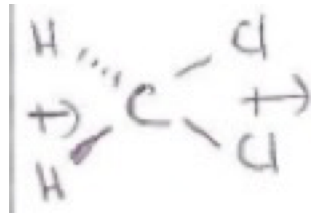
1.3 (2 балла)

У всех соединений тетраэдрическая геометрия

$CH_4$  (метан)  $\vec{M} = 0$



$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (дихлорметан)  
 $\Rightarrow$



$$\vec{M} = (M_{Cl} + M_H) \times 2 \cos \frac{109,5^\circ}{2} \\ = 1,154(M_{Cl} + M_H)$$

$\text{CHCl}_3$  (хлороформ)  $\vec{M} = M_H + 3 \times M_{Cl} \times 0,333 = M_{Cl} + M_H$

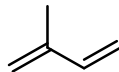
$\text{CCl}_4$  (тетрахлорметан)  $\vec{M} = 0$

Ответ:  $\text{Metan} = \text{CCl}_4 < \text{CH}_3\text{Cl} = \text{CHCl}_3 < \text{CH}_2\text{Cl}_2$

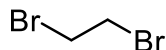
## Решения

### №11-6-2018 и №10-9-2018

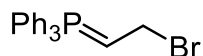
Исходя из структуры фосфатного производного терпена, а также структуры кетона, приведенного в цепочке превращений, можно заключить что терпен — это транс алкадиен.



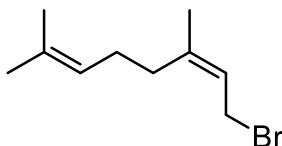
Реакция этилена с бромом дает присоединение по двойной связи –



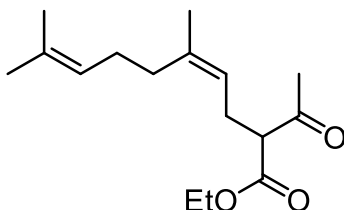
Добавление 1 эквивалента трифенилфосфина, а затем бутиллития приводит к образованию реагента Виттига –



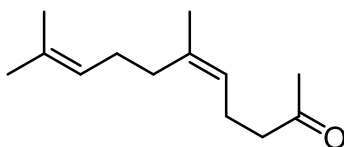
Взаимодействие с кетоном приводит к образованию цис-алкена, согласно механизму реакции Виттига –



Исходя из полученного бромалкадиена, вторая цепочка превращений непосредственно удлиняет углеродный скелет до нужного количества атомов углерода. Первая реакция в этой цепочке это – нуклеофильное замещение брома ацетоацетатом (**1.5 балла**) –

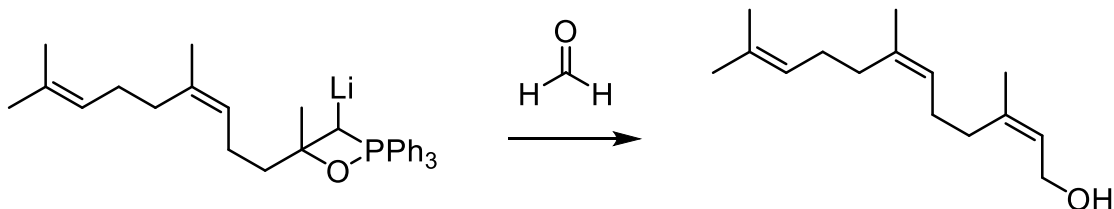


Концентрированная щелочь приводит к элиминированию этилового эстера из структуры (**термодинамический продукт**). Разбавленная же щелочь приводит к простому замещению этиловой группы (кинетический продукт) сложного эфира –

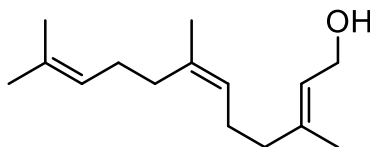


Таким образом мы получили новый удлиненный кетон, реакционноспособный для дальнейших превращений.

1) Реакция с реагентом Виттига, с последующей обработкой формальдегидом дает (*Z*) – алкен



2) Реакция же удлиненного кетона с Реагентом Хорнера-Водсворта-Эммонса дает (E) – алкен



Разделить изомеры в обоих случаях можно с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии. Разделение происходит по причине различия дипольных моментов транс- и цис-алкенов.

№11-7-2018

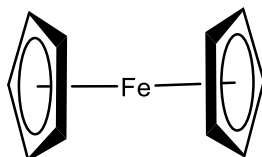
Учитывая сказанное в тексте, можно заключить что бинарное соединение с хлором — это хлорид металла.



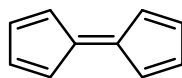
Подыскивая целое число n, можно прийти к выводу что при n=3, бинарное соединение — это хлорид железа (III) :

$$M_w(Me) = \frac{35.5 \times 3}{0.6559} - 35.5 \times 3 = 55.85 \text{ Fe (FeCl}_3\text{)}$$

Реакция с Реагентом Гриньяра дает органожелезный комплекс (1 балл) –



Учитывая, что в реакцию вступают только два эквивалента реагента Гриньяра, можно заключить что реакция окислительно-восстановительная. Тогда, побочный продукт I – это окисленная форма реагента Гриньяра, так как железо восстанавливается с +3 до +2 в этой реакции. Наиболее подходящий алкен в этом случае это (1 балл) –

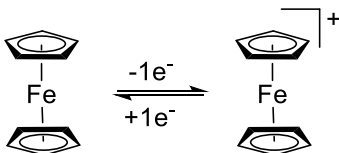


Конформером же будет структура, где вершины лиганда не совпадают при просмотре с верху-вниз (1 балл).

$$w_{cis} = \frac{N_{cis}}{N_{cis} + N_{trans}} = \frac{e^{-E_{cis}/RT}}{e^{-E_{cis}+E_{trans}}/RT} = \frac{e^{-(-2.726 \times 10^{-21} J) / \frac{1.38 \times 10^{-23} J}{K} \times 298.15 K}}{e^{-(-2.726 \times 10^{-21} J - 3.407 \times 10^{-21} J) / \frac{1.38 \times 10^{-23} J}{K} \times 298.15 K}} = 51.55\%$$

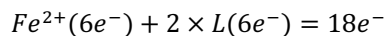
$$w_{trans} = (1 - w_{cis}) \times 100\% = (1 - 0.5155) \times 100\% = 48.45\%$$

Реакция окисления-восстановления схематично проходит следующим образом:



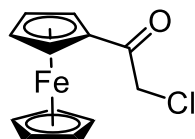
Степень окисления железа изменяется от +2 до +3.

Комплекс **B** является 18e комплексом по правилу Сиджвика:

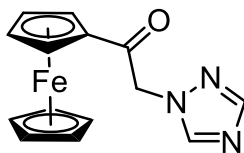


Таким образом, комплекс является термодинамически стабильным, и вполне удовлетворяет первому и главному условию всех стандартных электродов – стабильность.

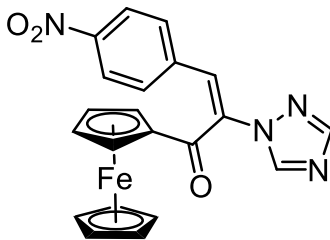
Реакция электрофильного присоединения происходит на первой стадии –



На второй стадии происходит нуклеофильное замещение хлора слабым азотным основанием –

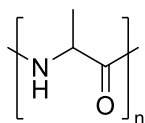


Далее идет конденсация альдегида и кетона с помощью вторичного амина –

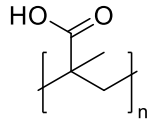


**№11-8-2018**

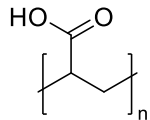
1) Слабый электролит:



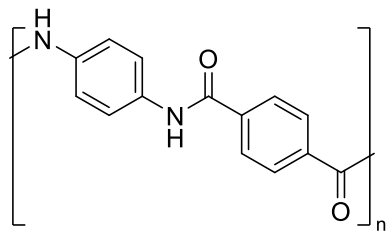
2) Сильный электролит:



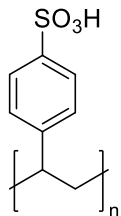
3) Сильный электролит:



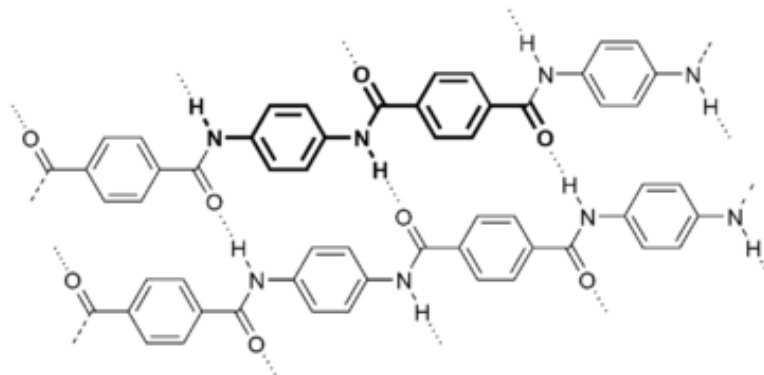
4) Слабый электролит:



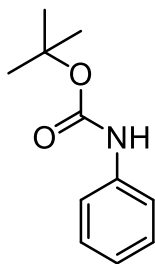
5) Сильный электролит:



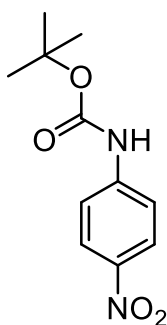
Наличие множества **водородных связей** между водородом азота и карбоксильной группы обеспечивает столь высокую прочность Кевлара.



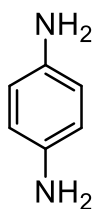
В первой стадии защита аминной группы обеспечивает возможность электрофильного присоединения по ароматическому кольцу –



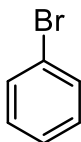
Далее возможно нитрование в пара положение –



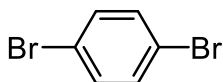
Восстановление на катализаторе Линдлара одновременно снимает защиту и восстанавливает нитро группу до амина:



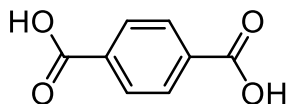
Во второй цепочке первым идет бромирование бензола в присутствии хлорида железа для активирования ароматического кольца:



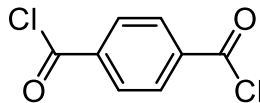
Фторобром преимущественно бромует в пара положение из-за стерических эффектов брома:



Добавление магния приводит к образованию реагента Гриньяра, а продувание углекислым газом приводит к присоединению углекислого газа:



Для наибольшей электрофильной реакционной способности реагента, гидроксильные группы заменяют на хлор путем воздействия тионил хлорида:



Возьмем 1.00г исходного мономера, тогда количество соляной кислоты, которая испарилась в ходе поликонденсации равна:

$$1.00g \times 0.1288 = 0.1288g$$

С учетом остаточной влажности смеси, общая масса образовавшейся соляной кислоты:

$$0.1288g + (1 - 0.1288)g \times 0.0011 = \mathbf{0.1297g}$$

Так как один моль ацил хлорида производит один моль соляной кислоты, то

$$v_{COCl} = v_{HCl} = \frac{0.1297g}{36.5g/mol} = 3.55 \times 10^{-3}mol$$

Общее количество групп ацил хлорида:

$$v_{total} = \frac{1.00g}{238.26g/mol} = 4.19 \times 10^{-3}mol$$

Конверсия ацил хлоридных групп:

$$w_{conversion} = \frac{v_{COCl}}{v_{total}} \times 100\% = \frac{3.55}{4.19} \times 100\% = \mathbf{84.72\%}$$

Среднечисловая степень полимеризации:

$$\bar{W}_n = \frac{1}{1 - w_{conversion}} = \frac{1}{1 - 0.8472} = 6.5 \sim \mathbf{6 \text{ or } 7}$$

Среднечисловая молекулярная масса Кевлара:

Если n=6:

$$\bar{M}_w = 6 \times 238.26 + 36.5 = \mathbf{1466.1 g/mol}$$

Если n=7:

$$\bar{M}_w = 7 \times 238.26 + 36.5 = \mathbf{1704.3 g/mol}$$

Ответ принимается для этих двух чисел.