

## Задача X

Газированную воду «Колокольчик» получают, насыщая воду углекислотой под давлением 10 атм. В качестве подкислителя и усилителя вкуса добавляют моногидрат лимонной кислоты  $C_3H_4OH(COOH)_3 \cdot H_2O$  до концентрации 6,30 г/л и вводят консервант – бензоат натрия, до 0,1% по массе. Константы кислотности составляют:

для угольной кислоты  $K_1 = 10^{-6,4}$ ,  $K_2 = 10^{-10,3}$

для лимонной кислоты  $K_1 = 10^{-3,1}$ ,  $K_2 = 10^{-4,8}$ ,  $K_3 = 10^{-6,4}$

для бензойной кислоты  $K = 10^{-4,2}$ .

1. Оцените концентрацию (моль/л) углекислого газа в газированной воде в неоткупоренной бутылке, а также в бутылке, которую уже открыли (примите  $p(CO_2) = 1$  атм). Константа Генри для углекислого газа составляет  $K_H = 1,26 \cdot 10^6$  мм рт.ст.
2. Запишите уравнения возможных протолитических равновесий, имеющих место в данной системе, и выражения для констант этих равновесий.
3. Изобразите для всех кислот (лимонной, бензойной и угольной) распределительные диаграммы (графики зависимости мольной доли  $\alpha$  каждой формы, имеющейся в растворе, от pH раствора).
4. Сделав различные разумные предположения (какие именно?), выведите выражение для оценки величины pH «Колокольчика» в открытой бутылке ( $p(CO_2) = 1$  атм). Используйте при выводе выражения уравнения электронейтральности и материального баланса, а также данные распределительных диаграмм, построенных в п.3.

## Решение:

1. Из уравнения  $p(CO_2) = \chi(CO_2) \cdot K_H$  найдем мольную долю  $CO_2$  в растворе, насыщенном при 10 атм (неоткупоренная бутылка):

$$\chi(CO_2) = \frac{p(CO_2)}{K_H} = \frac{10 \cdot 760}{1,25 \cdot 10^6} = 6,08 \cdot 10^{-3};$$

масса раствора  $m_{p-ра} = 6,08 \cdot 10^{-3} \cdot 44 + (1 - 6,08 \cdot 10^{-3}) \cdot 18 = 17,89$  г; плотность разбавленного раствора  $\sim 1$  г/мл.

Тогда  $m_{p-ра} \approx V_{p-ра}$ ;  $c(CO_2) = 6,08 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 / 17,89 = 0,34$  моль/л.

Если принять, что над водой в открытой бутылке находится углекислый газ, более тяжелый, чем воздух, под давлением 760 мм рт.ст., то

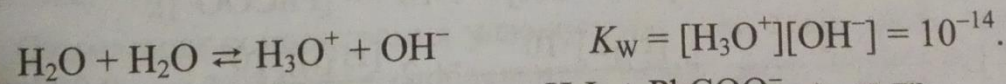
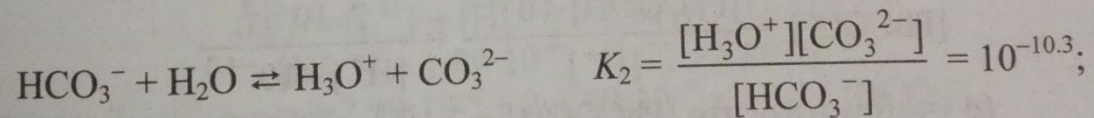
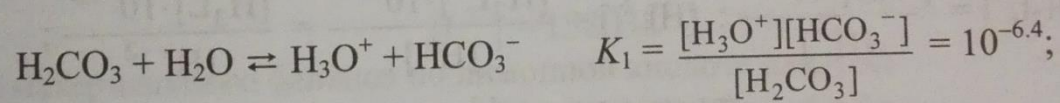
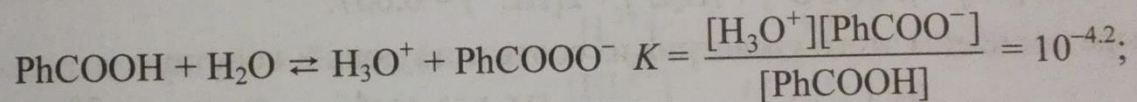
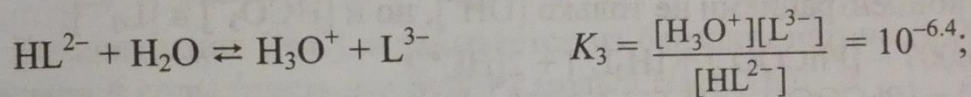
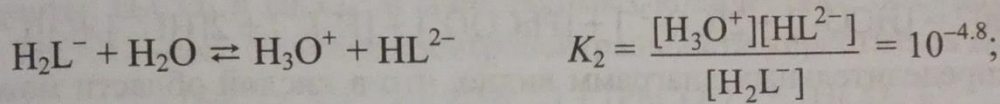
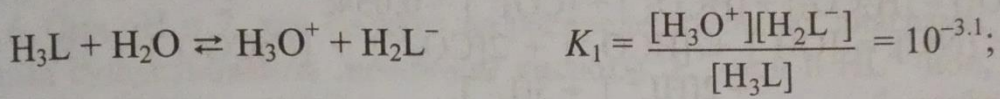
$$\chi(CO_2) = \frac{p(CO_2)}{K_H} = \frac{760}{1,25 \cdot 10^6} = 6,08 \cdot 10^{-4}.$$

Тогда масса раствора  $m_{p-ра} = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot 44 + (1 - 6,08 \cdot 10^{-4}) \cdot 18 = 17,99$  г.

Считая объем раствора в мл приблизительно численно равным его массе в г, получим для откупоренной бутылки следующее значение:

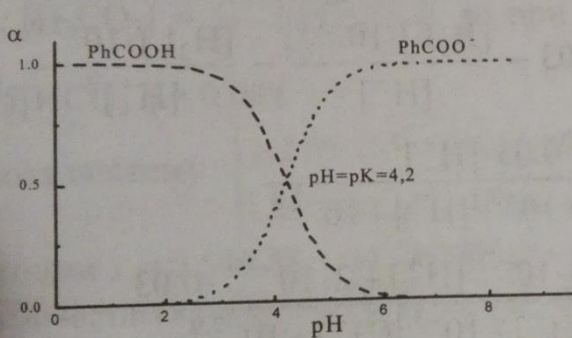
$$c(CO_2) = 6,08 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3 / 17,99 = 0,034 \text{ моль/л.}$$

2. Обозначим для простоты формулу трехосновной кислоты как  $H_3L$ , а ее анионы как  $H_2L^-$ ,  $HL^{2-}$ ,  $L^{3-}$ ; формула бензойной кислоты  $PhCOOH$ . Основные процессы:

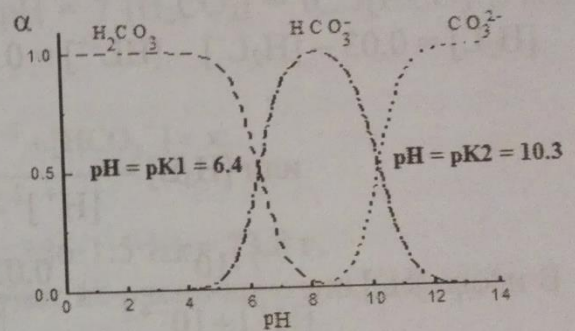


Возможны также реакции типа  $H_3L + PhCOO^- \rightarrow$  и др.

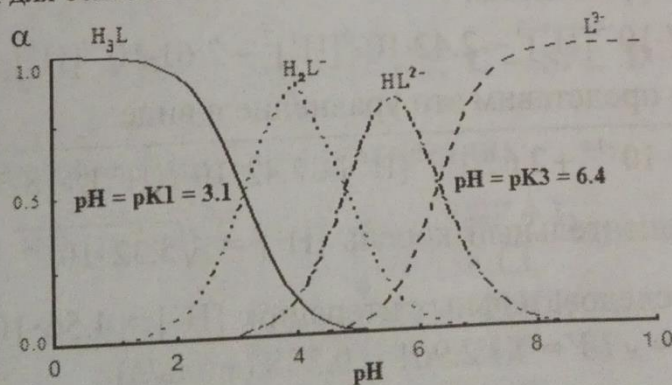
3.



Распределение форм для бензойной кислоты



Распределение форм для угольной кислоты



Распределение форм для лимонной кислоты



4. Здесь и далее будем считать для воды  $\rho = 1$  г/мл.

$c_0(\text{H}_3\text{L}) = 6.3/210 = 0.030$  моль/л;  $c_0(\text{PhCOOH}) = 1/144 = 0.007$  моль/л.

Запишем уравнения материального баланса для каждой из кислот и условие электронейтральности раствора:

$$c(\text{H}_3\text{L}) = [\text{H}_3\text{L}] + [\text{H}_2\text{L}^-] + [\text{HL}^{2-}] + [\text{L}^{3-}] = 0.030;$$

$$c(\text{PhCOOH}) = [\text{PhCOOH}] + [\text{PhCOO}^-] = 0.007;$$

$$c(\text{H}_2\text{CO}_3) = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 0.034;$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}] + 3[\text{L}^{3-}].$$

$$[\text{H}^+] + 0.007 = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}] + 3[\text{L}^{3-}].$$

Из распределительных диаграмм видно, что в кислой области можно пренебречь концентрациями не только  $[\text{OH}^-]$ , но и  $[\text{HCO}_3^-]$  и  $[\text{L}^{3-}]$ :

$$[\text{H}^+] + 0.007 = [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}]$$

$$\text{или } [\text{H}^+] = [\text{PhCOO}^-] + [\text{H}_2\text{L}^-] + 2[\text{HL}^{2-}] - 0.007.$$

Выразим члены этого уравнения из соответствующих констант:

$$[\text{H}_2\text{L}^-] = \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-3.1}}{[\text{H}^+]}; \quad [\text{HL}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{L}^-] \cdot 10^{-4.8}}{[\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-7.9}}{[\text{H}^+]^2};$$

$$[\text{PhCOO}^-] = \frac{[\text{PhCOOH}] \cdot 10^{-4.2}}{[\text{H}^+]} = \frac{7 \cdot 10^{-7.2}}{[\text{H}^+] + 10^{-4.2}}$$

(с учетом того, что  $[\text{PhCOOH}] = 7 \cdot 10^{-3} - [\text{PhCOO}^-]$ ).

$$\text{Отсюда } [\text{H}^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7.2}}{[\text{H}^+] + 10^{-4.2}} + \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-3.1}}{[\text{H}^+]} + 2 \cdot \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-7.9}}{[\text{H}^+]^2} - 0.007.$$

Чтобы избавиться от  $[\text{H}_3\text{L}]$ , выразим ее из материального баланса:

$$[\text{H}_3\text{L}] = 0.03 - [\text{H}_2\text{L}^-] - [\text{HL}^{2-}] = 0.03 - \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-3.1}}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}_3\text{L}] \cdot 10^{-7.9}}{[\text{H}^+]^2},$$

$$\text{или } [\text{H}_3\text{L}] = \frac{0.03 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + 10^{-3.1}[\text{H}^+] + 10^{-7.9}}.$$

$$\text{В итоге } [\text{H}^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7.2}}{[\text{H}^+] + 10^{-4.2}} + \frac{0.03 \cdot 10^{-3.1}[\text{H}^+] + 2 \cdot 10^{-7.9} \cdot 0.03}{[\text{H}^+] + 10^{-3.1}[\text{H}^+] + 10^{-7.9}} - 0.007,$$

что равносильно уравнению:

$$[\text{H}^+]^4 + 8.57 \cdot 10^{-4}[\text{H}^+]^3 - 2.42 \cdot 10^{-5}[\text{H}^+]^2 - 2.61 \cdot 10^{-9}[\text{H}^+] - 5.32 \cdot 10^{-14} = 0.$$

Для решения предположим, что

## Биохимия

Подсказка. Рисуйте структуры аккуратно. Это поможет Вам решить задачу.

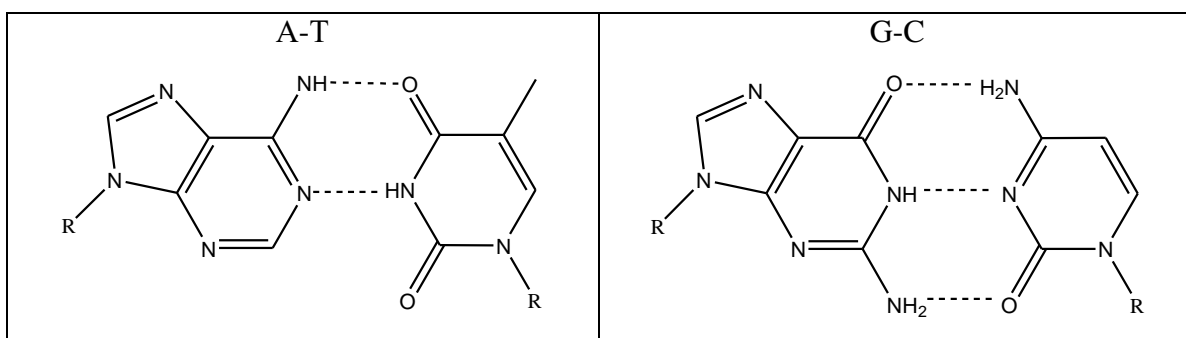
Хугстиновские пары — альтернативный вариант связывания главных азотистых оснований, предложенный К. Хустиным через 10 лет после опубликования Дж. Уотсоном и Ф. Криком модели двойной спирали. Для образования Хугстиновских пар пурины поворачиваются на  $180^\circ$ , в результате чего в образовании водородной связи обязательно участвует не вовлеченный в N-гликозидную связь азот пятичленного кольца пурина.

1. Изобразите Уотсон-Криковские пары А-Т и G-С с водородными связями. Примечания:

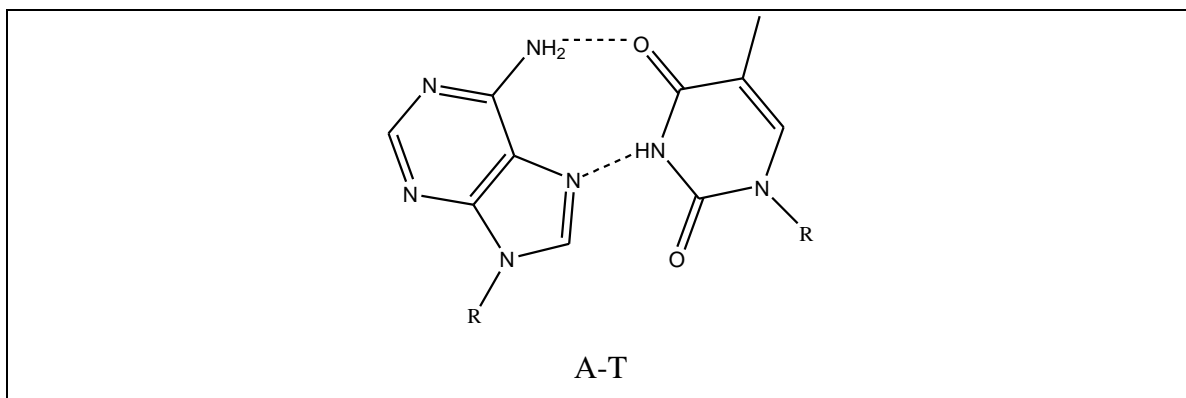
А) во всех вопросах данной задачи пара считается существующей, если между основаниями образуется не менее 2 водородных связей;

Б) здесь и далее рассматривайте только структуры оснований, содержащие экзоциклические группы в форме  $-C=O$  и  $-NH_2$ ;

В) здесь и далее обозначайте углеводную часть нуклеозида как R.

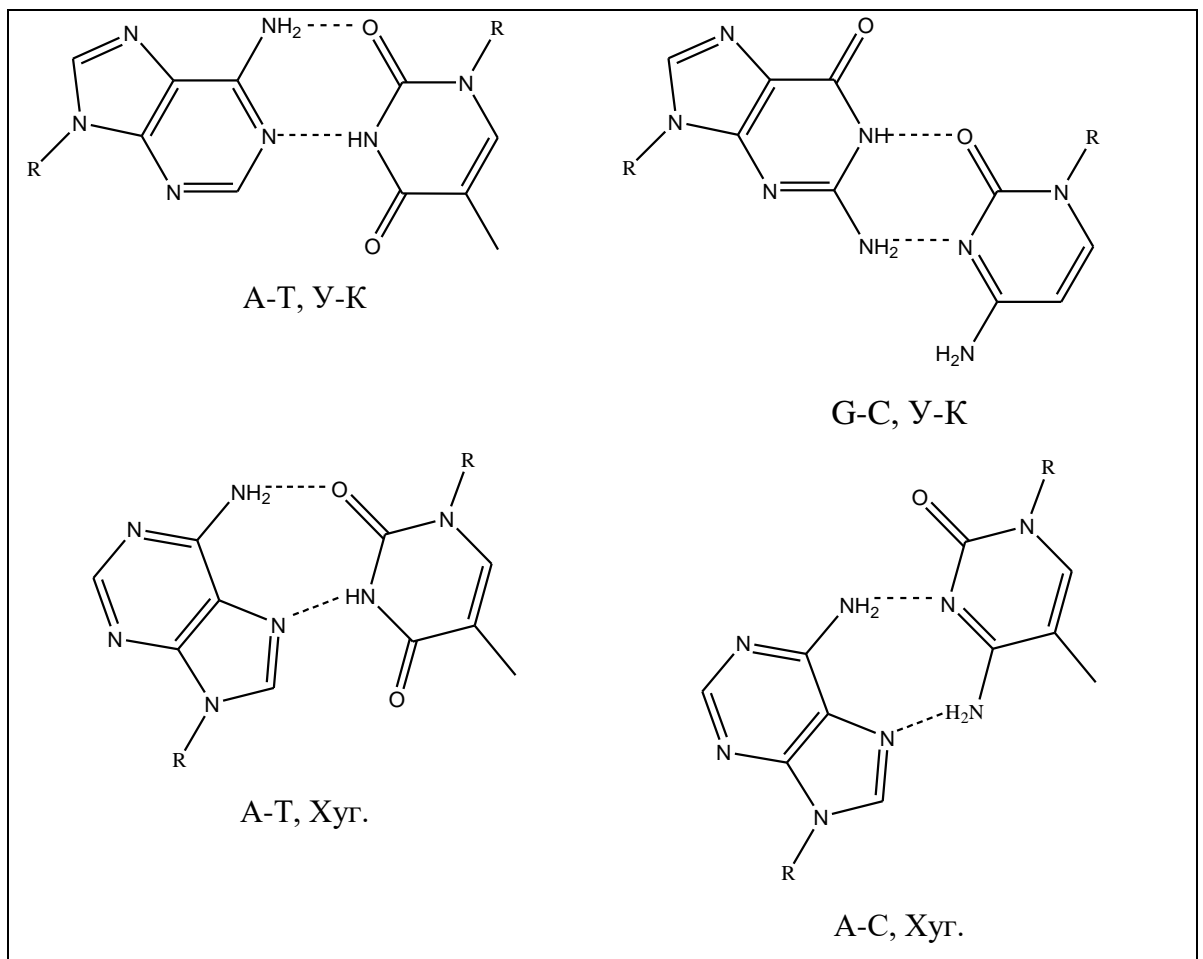


2. Изобразите все возможные (рассмотрите не только А-Т и G-С) Хугстиновские пары главных азотистых оснований ДНК. Учтите, что в Хугстиновской паре обязательно присутствуют одно пуриновой и одно пиримидиновое основание;



Как в Уотсон-Криковских, так и в Хугстиновских парах азотистые основания внутри пары могут быть ориентированы друг относительно друга двумя разными способами. Соответственно, различают прямые и обратные пары. В первом случае угол между двумя N-гликозильными связями составляет чуть менее  $90^\circ$ , а во втором — близок к  $180^\circ$ , что достигается за счет поворота пиримидинового основания.

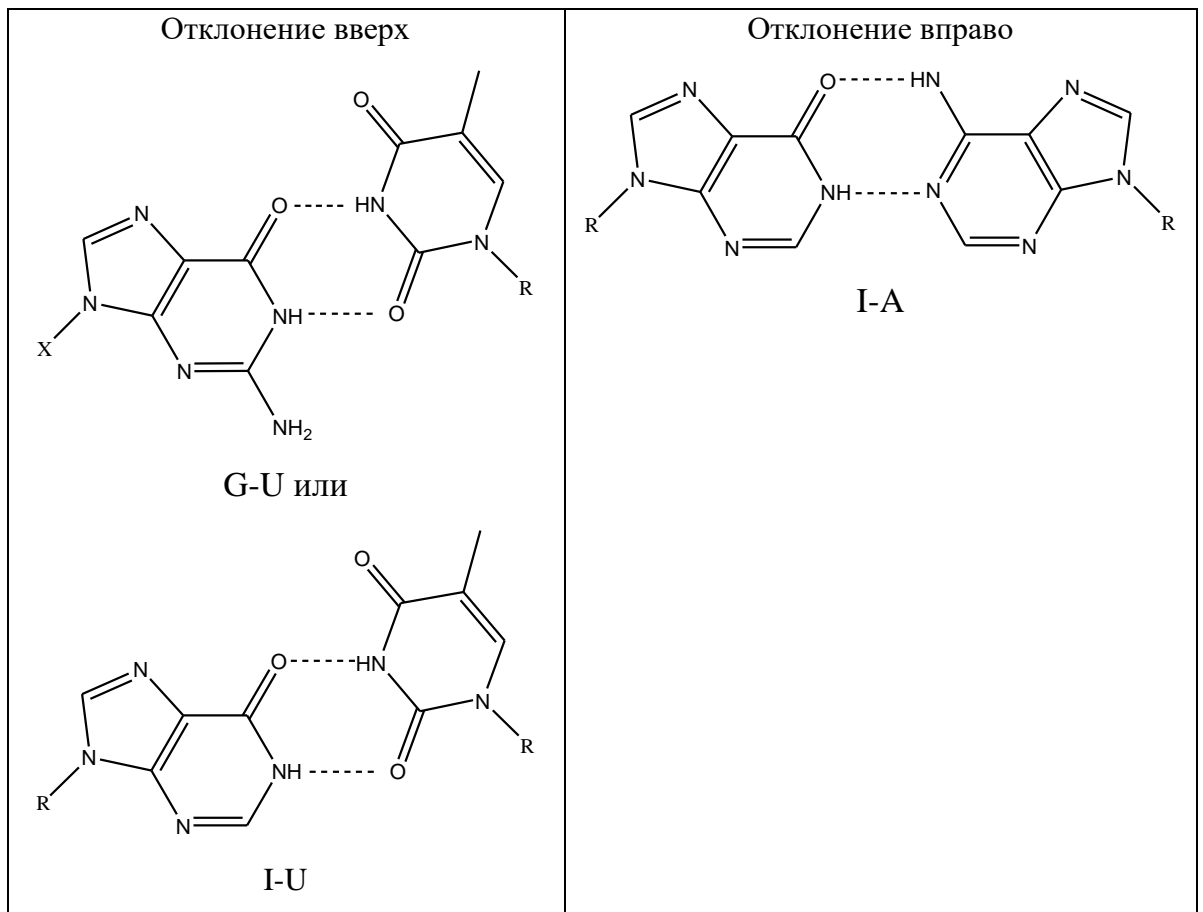
3. Изобразите все возможные обратные Уотсон-Криковские и Хугстиновские пары, каждая из которых состоит из одного главного пуринового и одного главного пиримидинового оснований.



В генетическом коде возможно 64 разных кодона. 3 из них являются стоп-кодонами, а 61 комбинация кодирует аминокислоты. В процессе трансляции каждому кодону должна соответствовать индивидуальная тРНК. Однако в реальности вариантов тРНК существенно меньше, следовательно, некоторые тРНК должны спариваться с несколькими кодонами. Для объяснения этого феномена Ф. Крик выдвинул гипотезу качания (Wobble), которая гласит, что 5'-концевое основание антикодона не столь существенно, как два других, и оно может участвовать в образовании так называемых неоднозначных пар оснований, тем самым компенсируя недостаток вариантов тРНК.

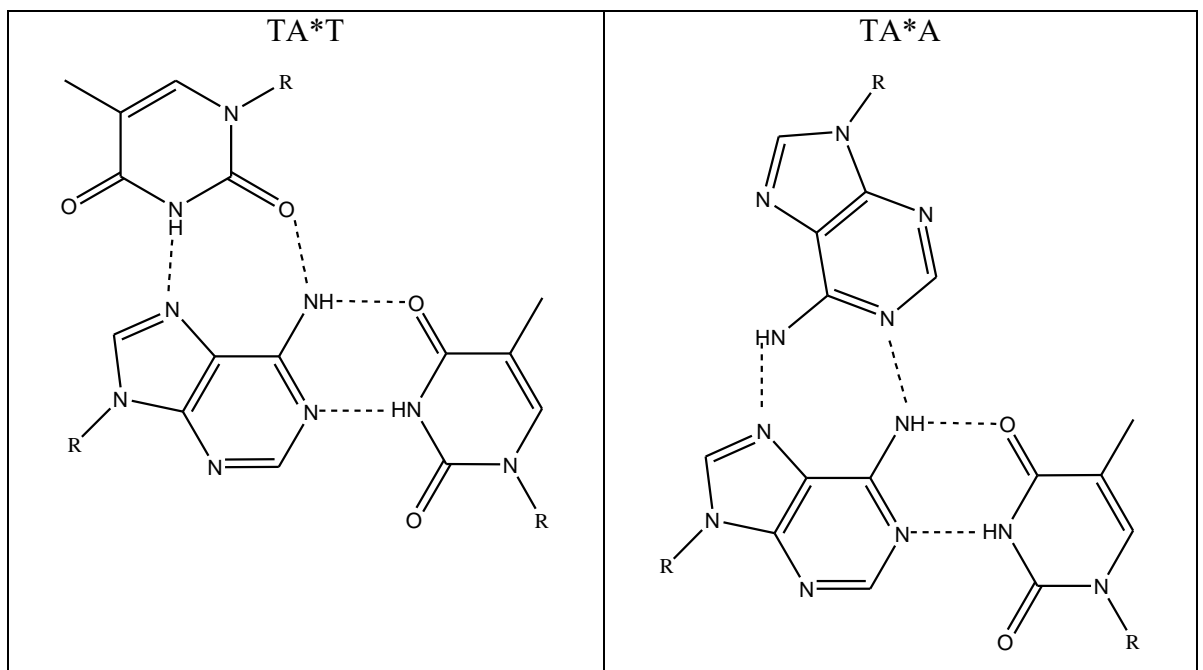
В нестандартных парах действительно наблюдается «качание», то есть отклонение геометрических параметров пары от канонических. Наиболее часто встречающимися нестандартными парами являются Уотсон-Криковские прямые пары G-U, I-C, I-U, I-A (I – гипоксантин).

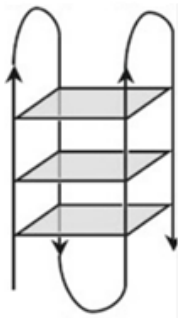
4. Изобразите нестандартные пары из перечисленных выше, в которых реализуется отклонения вверх и вправо от стандартной пары G-C. За точку отсчета примите 1'-углеродный атом рибозы, связанный с основанием, указанным в паре слева (G или I).



Наряду с общеизвестной двойной спиралью ДНК, ученые обнаружили и куда менее распространенные и загадочные тройные спирали, в которых дополнительная нить ДНК присоединяется за счет Хугстиновского спаривания (обозначено ниже «\*») к традиционному дуплексу.

5. Изобразите фрагменты тройной спирали ТА\*Т и ТА\*А.





Обнаруженные относительно недавно фрагменты четырехцепочечной ДНК (квадруплексы) возникают в участке гена, содержащем повторяющиеся гексануклеотидные последовательности, образованные только двумя главными азотистыми основаниями. Молекулярная масса соответствующего гексануклеотида с полностью протонированными фосфатными группами составляет 1913 Да.

6. Определите молекулярную формулу искомого гексануклеотида.

Молекулярные массы полностью протонированных dTMP, dCMP, dAMP и dGMP составляют 323.2, 307.2, 331.2 и 347.2 Да, соответственно. Рассчитаем среднюю молярную массу dNMP в составе искомого гексануклеотида:

$$M_{av} = \frac{1913 + 5 \cdot 18}{6} = 333.8 \text{ Да}$$

Видно, что гексануклеотид должен содержать dGMP. Отсюда можно составить три уравнения для поиска второго нуклеотида. Порядок решения приведен для правильного варианта (второй нуклеотид – dCMP):

$$347.2 \cdot n + 307.2 (6 - n) = 1913 + 5 \cdot 18, \text{ где } n - \text{ число остатков dGMP}$$

Тогда молекулярная формула гексануклеотида  $G_4C_2$  ( $n=4$ ):  $4 \cdot C_{10}H_{14}N_5O_7P + 2 \cdot C_9H_{14}N_3O_7P - 5 \cdot H_2O = C_{58}H_{74}N_{26}O_{37}P_6$ .

7. Изобразите квадруплекс ДНК, формирующийся в гене за счет восьми водородных связей в любой воображаемой плоскости, изображенной на рисунке.

Так как в квадруплекс содержит 8 водородных связей, каждое азотистое основание участвует в формировании 4-х из них, соответственно, имея четыре центра их образования (варианты 1 или 2). Асимметричный вариант 3 не возможен в виду того, что одно из оснований должно образовывать шесть водородных связей.



1

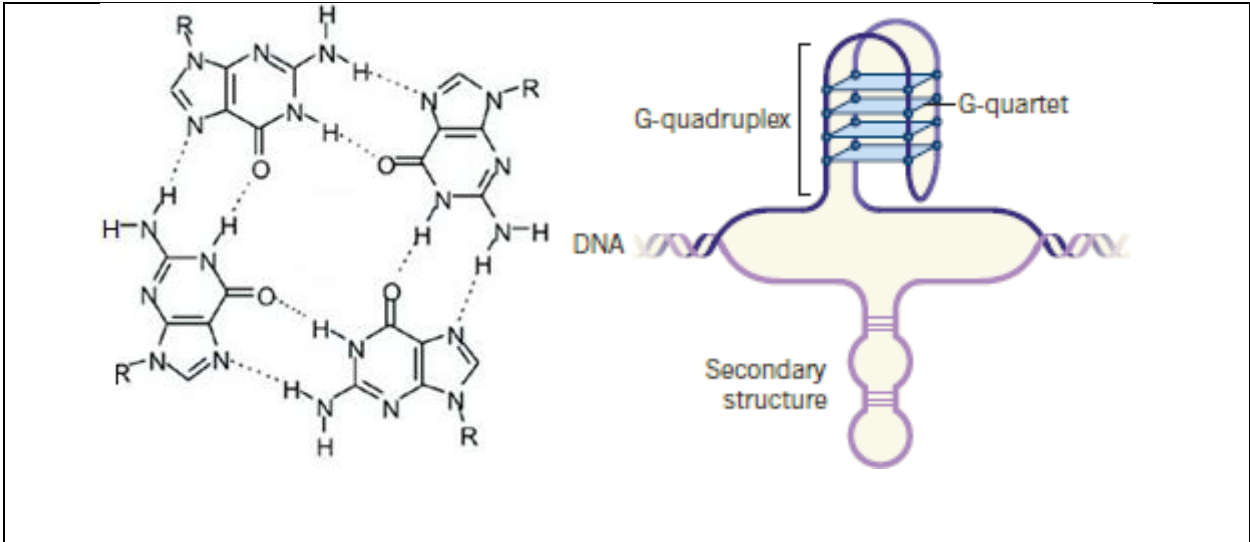


2



3

Варианту 1 удовлетворяет структура  $G_4$  (водородные связи образованы взаимодействием Уотсон-Криковской стороны одного гуанинового основания с Хугстиновской стороной другого):





## Лист ответов

1. Установите молекулярные формулы **A1-A4**.

Выкладки			
<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>	<b>A4</b>

2. Изобразите структурные формулы **A4** и **A5**. Более токсичную для человека частицу обведите кружком.

<b>A4</b>	<b>A5</b>
-----------	-----------

3. Установите аминокислоты **B1-B3**. Используйте общепринятые трехбуквенные обозначения аминокислот.

<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>
-----------	-----------	-----------

4. Могут ли мутации Mut1 и Mut2 быть обусловлены одностадийной химической модификацией азотистых оснований ДНК человека? Выберите один правильный ответ.

- a) могут в обоих случаях;
- b) возможна только мутация Mut1 в случае воздействия пероксида водорода;
- c) возможна только мутация Mut2, обусловленная гидролизом;
- d) нет, не могут.

5. Изобразите пару главных азотистых оснований, связанных в ДНК тремя водородными связями.

--

6. Молекулярная формула искомого гексануклеотида:

Выкладки

Формула

7. Изобразите квадруплекс ДНК, содержащий восемь водородных связей в одной плоскости.

8. Рассчитайте количество гексануклеотидов, изомерных рассматриваемой последовательности и имеющих идентичный состав главных азотистых оснований.

Выкладки

Количество:

## Решение (авторы Ю.С. Головки, Б.Н. Гарифуллин)

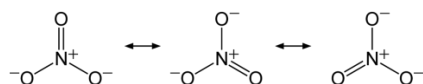
1. Общее число атомов, приходящееся на два реагента: 4 кислорода и 2 водорода. С учетом коэффициентов перед **C1** и **C2** возможны два варианта:  $\text{OH} + \text{O}$  (1) или  $\text{O}_2 + \text{H}$  (2). Вариант (1) теоретически может быть объяснен реакцией между короткоживущими гидроксил-радикалом и атомарным кислородом, однако протекание такой реакции в живой материи маловероятно. В свою очередь, вариант (2) может быть разумно объяснен реакцией заряженных частиц: супероксидного аниона  $\text{O}_2^-$  и протона  $\text{H}^+$  (тем более, что соблюдается баланс по зарядам). Отсюда фермент **E** – супероксиддисмутаза [Cu-Zn].

Так как соединение **A3** будучи молекулой образовано как минимум двумя атомами, то **A1** – супероксидный анион. Соответственно, частица **A4** состоит из 4-х атомов, являясь моноанионом (баланс по атомам и зарядам). Пусть **A4** содержит  $n$  атомов кислорода ( $n=0$  или 1), тогда молярная масса  $M$  соединения **A3**:

$$M(\mathbf{A3}) = 20.67 \cdot n + 9.34$$

Разумный ответ обнаруживается только при  $n=1$  и  $M(\mathbf{A3})=30.01$  г/моль, что соответствует оксиду азота (II)  $\text{NO}$ . Тогда молекулярная формула **A4** –  $\text{NO}_3^-$ .

2. Механизм реакции супероксидного аниона и  $\text{NO}$  подразумевает образование пероксинитрита  $\text{O-O-N=O}$  (**A4**), который изомерен нитрат-иону (**A5**).



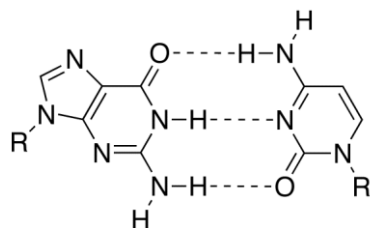
Соли азотной кислоты малотоксичны для человека, однако у младенцев способны вызывать патологическое состояние – метгемоглобинемию. В тоже время пероксинитрит будучи сильным окислителем несет гораздо бóльшую опасность для млекопитающих.

В целом, накопление активных форм кислорода, обладающих выраженным окислительным действием (**A1** и **A4**), может обуславливать гибель двигательных нейронов спинного и/или головного мозга, лежащей в основе ALS.

3. Обратим внимание, что аминокислота **B1** присутствует в обоих случаях. Это означает, что некоторые кодоны **B1-B3** имеют идентичные первую и третью буквы, различаясь только по второй. При этом в рассмотрении остаются только аминокислоты, имеющие по два или четыре кодона (один и три кодона в генетическом коде имеют по две аминокислоты в каждом случае). Легко видеть, что условию удовлетворяют тройки Phe-Tyr-Cys и Val-Ala-Gly. Однако кодоны тройки Phe-Tyr-Cys содержат больше пиримидиновых, чем пуриновых оснований, поэтому

правильный ответ – Val-Ala-Gly. В рамках заданного условия соотнести **В1-В3** с конкретными аминокислотами Val, Ala и Gly невозможно.

4. Биохимическая модификация (трансверсия) в составе нуклеиновой кислоты пуринового основания до пиримидинового, как и одностадийная трансформация С→Т и Т→С (транзакция) невозможны ни с одним реагентом. Правильный ответ – **d**).



5. Guanine Cytosine

6. Молекулярные массы полностью протонированных dTMP, dCMP, dAMP и dGMP составляют 323.2, 307.2, 331.2 и 347.2 Да, соответственно. Рассчитаем среднюю молярную массу dNMP в составе искомого гексануклеотида:

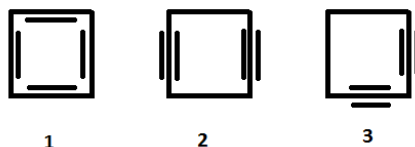
$$M_{av} = \frac{1913 + 5 \cdot 18}{6} = 333.8 \text{ Да}$$

Видно, что гексануклеотид должен содержать dGMP. Отсюда можно составить три уравнения для поиска второго нуклеотида. Порядок решения приведен для правильного варианта (второй нуклеотид – dCMP):

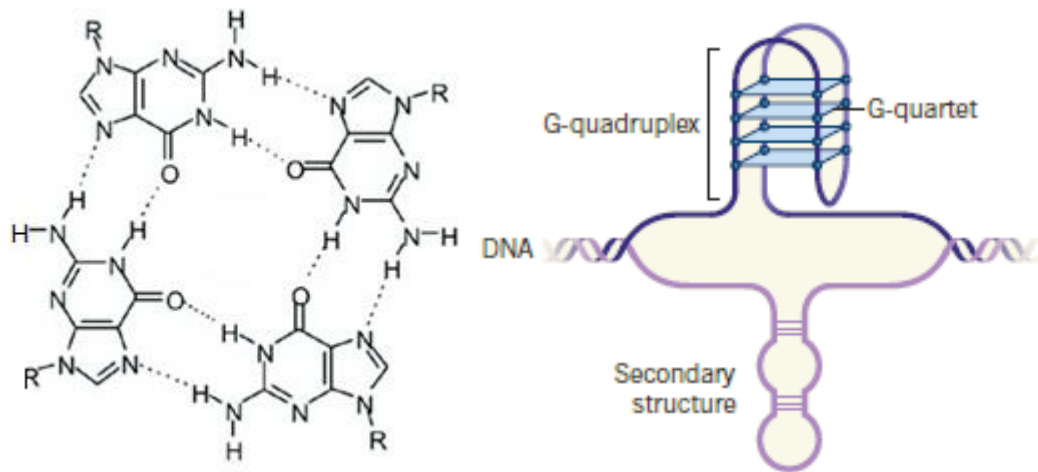
$$347.2 \cdot n + 307.2 (6 - n) = 1913 + 5 \cdot 18, \text{ где } n - \text{ число остатков dGMP}$$

Тогда молекулярная формула гексануклеотида G<sub>4</sub>C<sub>2</sub> (n=4): 4\*C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>P + 2\*C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>P – 5\*H<sub>2</sub>O = C<sub>58</sub>H<sub>74</sub>N<sub>26</sub>O<sub>37</sub>P<sub>6</sub>.

7. Так как в квадруплекс содержится 8 водородных связей, каждое азотистое основание участвует в формировании 4-х из них, соответственно, имея четыре центра их образования (варианты 1 или 2). Асимметричный вариант 3 не возможен в виду того, что одно из оснований должно образовывать шесть водородных связей.



Варианту 1 удовлетворяет структура G<sub>4</sub> (водородные связи образованы взаимодействием Уотсон-Криковской стороны одного гуанинового основания с Хугстиновской стороной другого):



8. Асимметричный вариант 3 не возможен в виду того, что одно из оснований

Участок гена *C9orf72*, способный образовывать квадруплексы, является местом первичного размещения РНК-полимеразы, т.е. обуславливает начало трансляции. Любые изменения его вторичной структуры приводят к нарушению процесса образования матричной РНК и соответствующих белков.

9. В виду неравнозначности 5'- и 3'-концов гексануклеотида для него можно может существовать количество вариантов, равное:

$$C_n^m = \frac{n!}{m!(n-m)!} = \frac{6!}{2!(6-2)!} = 15$$

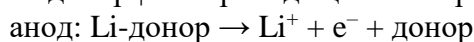
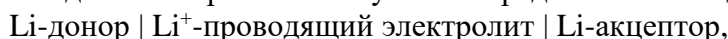


Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

### Литий-ионные аккумуляторы: катодные и анодные материалы (X баллов)

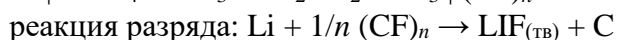
Вопрос	1а	1б	1в	1г	2а	2б	2в	всего
Макс. балл	1	1	3	3	3	2	3	16
Балл								

Устройство любого литий-ионного гальванического элемента и происходящие в нем реакции на первый взгляд весьма просты и могут быть представлены следующей схемой:



Однако выбор конкретного катодного и анодного материалов и электролита – это, что определяет такие параметры элемента как емкость, э.д.с., максимальный ток, число циклов разрядки-зарядки, температурный интервал использования, безопасность, цену, и в конечном итоге, пригодность элемента для тех или иных приложений. В данной задаче речь пойдет о некоторых катодных и анодных материалах, используемых в этих элементах.

Одним из интересных катодных материалов является монофторид углерода  $(\text{CF})_n$  – бесцветное кристаллическое вещество, получаемое прямым фторированием графита. Как и графит, оно имеет слоистую структуру (ни одна ковалентная связь C-C не рвется в процессе его образования из графита), однако не проводит электрический ток – из-за этого к нему добавляют химически инертные электропроводящие добавки. Примером гальванического элемента с таким катодом может быть такой элемент:



Э.д.с., развиваемая таким элементом, равна 3.2 В при 25°C.

1а. Определите тип гибридизации орбиталей в графите и монофториде углерода

Sp2	Sp3
C	$(\text{CF})_n$

0.5 балла за каждый правильный ответ

1б. Одним из важных параметров гальванического элемента является его внутреннее электрическое сопротивление, которое возникает из-за ограниченной проводимости электролита (ионной) и электродов (электронной). Как будет меняться внутреннее сопротивление вышеприведенного Li- $(\text{CF})_n$  элемента по мере разряда? Кратко поясните свой ответ.

Поскольку на катоде образуется графит, сопротивление будет падать

1 балл

Известно, что при 25°C:

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

- а) Стандартная э.д.с. элемента  $\text{Li} | \text{Li}^+$  - твердый электролит  $| \text{F}_2$  равна 6.10 В;  
б) Стандартные электродные потенциалы пар  $\text{Li}^+_{(\text{aq})}/\text{Li}$  и  $\text{F}_2/\text{F}^-_{(\text{aq})}$  равны -3.04 и +2.87 В, соответственно;  
в) Стандартные энтальпия и энтропия образования газообразного  $\text{CF}_4$  равны -930 кДж/моль и -148 Дж/моль/К, соответственно.

1в. Рассчитайте равновесное давление пара  $\text{CF}_4$  над монофторидом углерода при 25°C.



$$p(\text{CF}_4)^{1/4} = \exp(-59000/8.314/298) = 4.5 \cdot 10^{-11}$$

$$p(\text{CF}_4) = 4.3 \cdot 10^{-42} \text{ бар (1 балл)}$$

Всего 3 балла

1г. Рассчитайте произведение растворимости  $\text{LiF}$  в воде при 25°C.

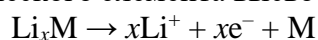


$$K_s = 4.7 \cdot 10^{-4} \quad (1 \text{ балл})$$

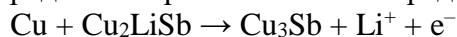
Всего 3 балла

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

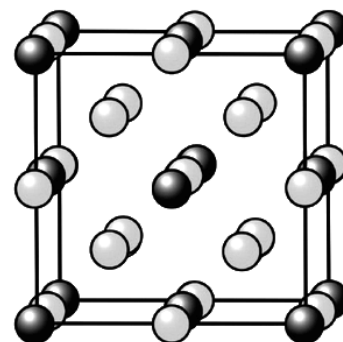
Любопытным типом анодных материалов являются Li-содержащие интерметаллиды, которые в ходе разряда гальванического элемента высвобождают ионы лития по схеме



Недостатком таких материалов является то, что в результате заряда/разряда происходит значительное изменение объема анодного материала, что негативно сказывается на механических свойствах батареи. По этой причине большое число работ посвящено исследованию пар металл/интерметаллид, в которых другой металл способен вытеснять литий из интерметаллида. Примером такой пары является система Cu/Cu<sub>2</sub>LiSb, электродная полуреакция разряда в которой может быть представлена следующей схемой:



Элементарная ячейка Cu<sub>3</sub>Sb представлена на рисунке справа и может быть описана так: атомы сурьмы занимают узлы ГЦК-решетки, а атомы меди занимают центры всех ребер, центр ячейки и центры всех октантов (малых кубов). Замещение меди на литий в этом интерметаллиде не приводит к изменению кристаллической структуры во всем диапазоне составов вплоть до Li<sub>3</sub>Sb, хотя, конечно, при этом изменяется параметр кристаллической решетки.



2а. Как известно, ГЦК-решетка появляется в результате трехслойной плотнейшей упаковки шаров, и в этой упаковке имеются пустоты. Определите, какая доля атомов меди в интерметаллиде Cu<sub>3</sub>Sb приходится на пустоты каждого типа в ПШУ, образованной атомами сурьмы.

октаэдрические пустоты:	1/3
тетраэдрические пустоты:	2/3
пустоты иного типа:	0

1 балл за каждый правильный ответ, -1 балл за каждый неправильный ответ, но не меньше 0

2б. Известно, что кристаллическая медь имеет ГЦК-решетку, а кристаллический литий – ОЦК-решетку. Плотности меди и лития равны соответственно 8.96 и 0.534 г/см<sup>3</sup>. Рассчитайте отношение металлических радиусов меди и лития.

Параметры ячейки: Cu – 361 пм, Li - 351 пм (0.5 балла за каждый)

Радиус меди = 361\*1.41/4 = 127 пм (0.4 балла)

Радиус лития = 351\*1.73/4 = 152 пм (0.4 балла)

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

$$R(\text{Cu})/R(\text{Li}) = 127/152 = 0.836 \text{ (0.2 балла)}$$

Всего 2 балла

2в. Радиус атома сурьмы в 1.09 раз больше радиуса атома меди. Рассчитайте плотность интерметаллида  $\text{Cu}_3\text{Sb}$ .

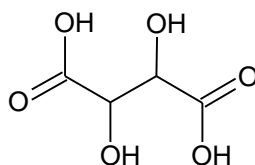
$$\text{Параметр ячейки: } a = 4(r(\text{Cu}) + r(\text{Sb}))^{1/2} = 613 \text{ пм (2 балла)}$$

Плотность: 9.00 г/см<sup>3</sup> (1 балл если параметр ячейки посчитан правильно)

Всего 3 балла

## Энантиселективное эпоксидирование

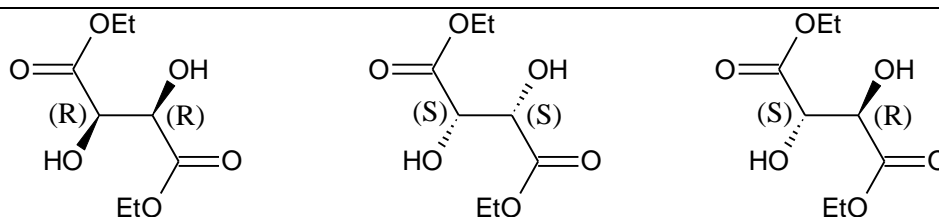
Эпоксидирование по Шарплессу – пример энантиоселективной реакции с участием хирального катализатора. За открытие этой реакции в частности, Шарплесс (Sharpless) получил Нобелевскую премию по химии 2001 года совместно с Нойори (Noyori) и Ноулзом (Knowles). Суть реакции – эпоксидирование аллиловых спиртов перекисью трет-бутилового спирта в присутствии катализатора – комплекса титана. Оказалось, что если комплекс содержит *хиральный лиганд*, энантиомеры образуются в неравных количествах, при этом общая скорость расходования спирта остаётся *неизменной*. Классическим лигандом, используемым в синтезе, является диэтиловый эфир винной кислоты – DET. В этой задаче катализатор на основе, например, (+)-DET будет обозначен как Ti-(+)-DET. Порядок по катализатору первый.



Структура винной кислоты

При попытке приготовить (+)-диэтилтарtrat из чистой (+)-винной кислоты синтетик не уследил за количеством выделяющейся в ходе синтеза кислоты, в результате чего продукт претерпел частичную рацемизацию (с образованием (-)- и *мезо*-форм). Раствор выделенного диэфира в этаноле концентрации 3.28 моль/л в кювете 6 см имеет вращение 2.3°. Удельное вращение (1.00 г/мл, EtOH) (+)-DET составляет 7.5°.

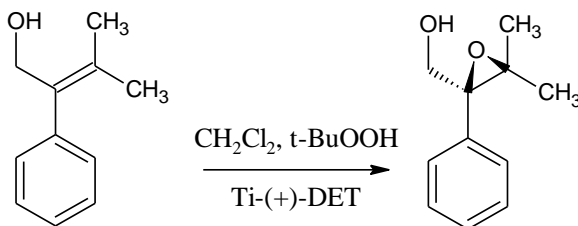
1. Нарисуйте структурные стереохимические формулы форм DET, присутствующих в выделенной смеси, и подпишите абсолютные конфигурации хиральных центров.



По 0.3 за структуру, по 0.1 за верно подписанный дескриптор, всего 1.5 балла



Катализатор Ti-(+)-DET участвует в реакции ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $ee = 0.92$  при  $0^\circ\text{C}$ ):



2. Энергия активации образования R-изомера при катализе Ti-(+)-DET ( $E_{R+}$ ) составляет 110.5 кДж/моль. Считая предэкспоненциальный множитель неизменным, определите энергию активации образования R-изомера при катализе Ti-(-)-DET ( $E_{R-}$ ) и рассчитайте температуру, при которой можно достичь  $ee = 0.95$ .

В ахиральном растворителе справедливо  $E_{R+} = E_{S-}$ .

Согласно схеме, основной продукт - S-изомер.

Из  $ee = 0.92$ , следует, что  $\frac{[S]}{[R]} = 24 = \frac{k_S}{k_R} = \exp\left(\frac{E_{R-} - E_{S-}}{RT}\right) \rightarrow E_{R-} - E_{R+} = 7.2$  кДж/моль

Для ответа на вторую часть, запишем  $ee = \frac{[S]/[R] - 1}{[S]/[R] + 1} = \frac{x-1}{x+1} = 0.95$ ,

где  $x = \exp\left(\frac{E_{R-} - E_{S-}}{RT}\right)$ .

**$E_{R+} = 103.3$  кДж/моль (2 балла)**

**$T_{0.95} = 236$  К (1 балл)**

Из синтезированного DET (смесь, описанная перед п.1) приготовили катализатор Шарплесса, который использовали для эпоксирирования приведённого выше соединения при  $0^\circ\text{C}$ . Выяснилось, что смесь эпоксидов имеет энантиомерный избыток 0,72. Примите, что при катализе Ti-мезо-DET S-эпоксид образуется в 9 раз быстрее, чем с Ti-(-)-DET в тех же условиях.

3. Рассчитайте состав (мольные доли) синтезированного DET и энантиомерный избыток в нём (считайте, что состав катализатора отвечает составу DET).

Вращение смеси DET  $> 0$ , значит в ней  $[(+)\text{-DET}] > [(-)\text{-DET}]$ , поэтому в смеси больше S-продукта. По условию  $k_M/k_S^- = 9$ . Тогда:

$$\frac{k_S}{k_R} = \frac{x_+k_S^+ + x_-k_S^- + x_M 9k_S^-}{x_+k_R^+ + x_-k_R^- + x_M 9k_S^-} = \frac{1 + ee}{1 - ee} = 6.15$$

$$x_+ + x_- + x_M = 1$$

$$x_+ - x_- = 0.75$$

Последнее следует из того, что  $\alpha = \alpha_+ + \alpha_- = [\alpha]_+ l(C_+ - C_-)M/1000 = [\alpha]_+ l(x_+ - x_-)C_{\text{общ}}M/1000$ . Решая эту систему уравнений с условием  $k_S^+/k_R^+ = k_R^-/k_S^- = 24$ , а также  $k_R^+ = k_S^-$ ;  $k_R^- = k_S^+$ , получаем:

**Состав: 0.80 (+) : 0.15 (мезо) : 0.05 (-) (по 1.5 б за любые 2 верные доли, 0.5 б за третью)  $ee = 0.88$  (0.5 балла)**

4. 20.0 г синтезированной смеси DET было очищено перекристаллизацией, в результате чего удалось отделить 2.2 г смеси с нулевым удельным вращением. Рассчитайте, какое вращение имеет оставшаяся фракция в описанных ранее условиях (3.28 моль/л в этаноле, кювета 6 см).

Пусть было  $a$  моль (+)-DET,  $b$  моль (-)-DET и  $c$  моль мезо-DET. Так как отделившаяся часть имеет нулевое вращение, в её составе рацемат и мезо-форма, и состав оставшейся смеси можно выразить как  $(a-z)$ ,  $(b-z)$ ,  $(c-w)$ .

Как уже показано ранее,  $\alpha = [\alpha]_+ l(x_+ - x_-) C_{\text{общ}} M / 1000$ , поэтому

$$\alpha(\text{новое}) = [\alpha]_+ l \frac{a - b}{\Sigma n(\text{новое})} C_{\text{общ}} M / 1000 = \alpha(\text{старое}) \frac{m(\text{старая})}{m(\text{новая})} = 2.3 * \frac{20.0}{17.8} = 2.6^\circ$$

**$\alpha = 2.6^\circ$  (1.5 балла)**

5. Равновесие D-, L- и мезо-форм винной кислоты в водном растворе HCl было изучено релаксационными методами. Считая  $x = [M] - [M]_{\text{eq}} = [D]_{\text{eq}} + [L]_{\text{eq}} - [D] - [L]$ , запишите уравнение, связывающее  $\frac{dx}{dt}$  и  $x$ . Время релаксации оказалось в этих условиях равным 84 минуты. Рассчитайте константы скорости превращения мезо-формы в оптически активные и обратно. ( $M$  – мезо-форма)

Рассматриваем равновесия  $D \leftrightarrow M \leftrightarrow L$  ( $k_{M \rightarrow D} = k_{M \rightarrow L}$ ,  $k_{D \rightarrow M} = k_{L \rightarrow M}$ ). Тогда

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d[M]}{dt} = k_{D \rightarrow M}([D] + [L]) - 2k_{M \rightarrow D}[M] = -(k_{D \rightarrow M} + 2k_{M \rightarrow D})x \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$x(t) = x(0) \exp(-(k_{D \rightarrow M} + 2k_{M \rightarrow D})t)$$

В равновесии мезо-формы в 2 раза больше, чем любой хиральной, отсюда  $k_{D \rightarrow M} = 2k_{M \rightarrow D}$ .

Тогда

$$\tau_{\text{рел}} = \frac{1}{4k_{M \rightarrow D}} = 84 \text{ мин}$$

**$k_{M \rightarrow D} = k_{M \rightarrow L} = 0.003 \text{ мин}^{-1}$  (0.75 балла)**

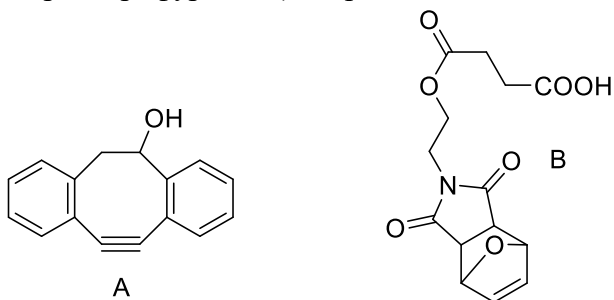
**$k_{D \rightarrow M} = k_{L \rightarrow M} = 0.006 \text{ мин}^{-1}$  (0.75 балла)**

### Задача 7. Синтез и модификация полимера (6 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	Всего
Очки	5	3	1.5	1.5	11
Оценка					

Полимер **P** был получен по следующей методике. К раствору 9-хлорметилантрацена (0.25 г), 2-этил-2-оксазолина (1.203 г) и 2-(дец-9-енил)-2-оксазолина (0.461 г) в 3.15 г дихлорметана прибавили 0.165 г иодида натрия. Реакционную смесь нагревали до 140°C в микроволновой печи в течение 20 мин. После охлаждения добавили пятикратный мольный избыток (по отношению к инициатору) азидата натрия и перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Полученный белый осадок был отделен фильтрованием, а раствор полимера промыт водой и высушен над MgSO<sub>4</sub>. После упаривания растворителя при пониженном давлении полимерный продукт был высажен ледяным диэтиловым эфиром.

После выделения полимер **P** был последовательно модифицирован тремя способами: а) перемешивание с дибензоциклооктинолом (**A**) в хлороформе при комнатной температуре, б) облучение (356 нм) в смеси с тиолом (RSH) и 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном в тетрагидрофуране, в) нагревание с малеимидом (**B**) в диметилформамиде (120°C, 48 ч).



1. Считая все протекающие реакции количественными, изобразите структуру полимера **P**, включая концевые группы. Укажите тип распределения звеньев в цепи полимера.

#### Расчет

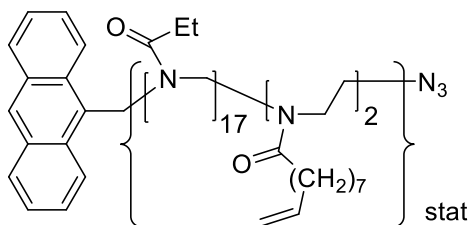
Реакция инициирована 9-хлорметилантраценом. Эквивалентное инициатору количество иодида натрия – соинициатор, ускоряющий реакцию (в структуре полимера не появится). В качестве терминатора использован избыток азидата.

Так как реакция протекает по живому механизму (быстрое инициирование и медленный рост цепи при практически полном отсутствии реакций обрыва и передачи), то на одном конце образующейся макромолекулы будет находиться остаток инициатора (9-метилантрацен), а на другом – остаток терминатора (азидная группа). Для определения длины полимерной цепи и соотношения мономерных звеньев определим количества веществ, введенных в реакцию. Инициатор (9-хлорметилантрацен) – 0.25 г / 226.7 г/моль = 1.1 ммоль, мономер 1 (2-этил-2-оксазолин) – 1.203 г / 99.13 г/моль = 12.1 ммоль, мономер 2 (2-(дец-9-енил)-2-оксазолин) – 0.461 г / 209.33 г/моль = 2.2 ммоль.

Фамилия

Таким образом, макромолекула **P** в среднем содержит 11 звеньев мономера 1 и 2 звена мономера 2, распределенных по цепи статистически (т.к. в условии не сказано о существенно различной реакционной способности мономеров).

Структура полимера

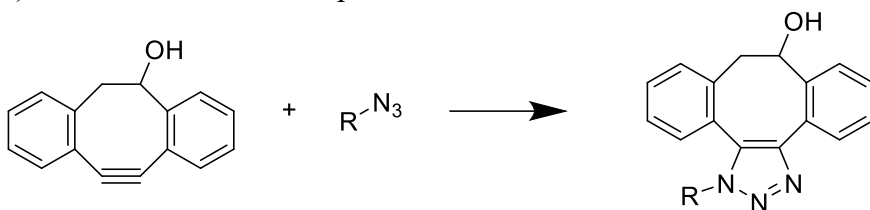


Тип распределения:

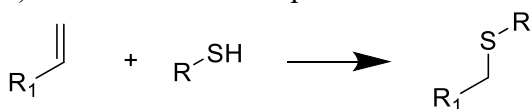
статистическое (случайное)

2. Приведите схемы реакций модификации (допустимо не перерисовывать сохраняющиеся неизменными фрагменты молекул).

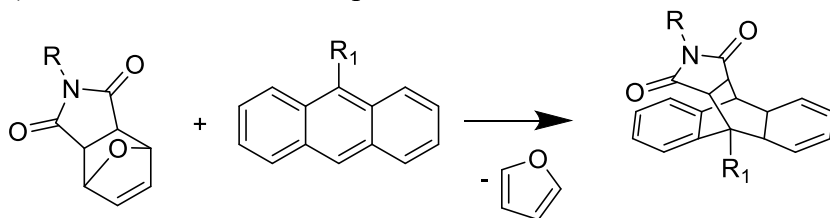
а) Азид-алкиновая клик-реакция



б) Тиол-еновая клик-реакция:



в) Реакция Дильса–Альдера



Фамилия \_\_\_\_\_

3. Укажите, в каком порядке оптимально осуществлять перечисленные в условии модификации полимера **Р**. Ответ мотивируйте.

Ответ и объяснение

В первую очередь выгодно провести клик-реакцию с участием азидной группы. Во-первых, она протекает в наиболее мягких условиях, а во-вторых, азидная группа может мешать протеканию остальных реакций. Второй оптимально провести реакцию Дильса–Альдера. Она не требует введения дополнительного реагента; кроме того, под действием УФ-облучения может протекать межмолекулярная реакция Дильса–Альдера между концевыми группами пары макромолекул. Наконец, тиол-еновую реакцию, требующую введения дополнительного реагента и облучения, оптимально проводить в последнюю очередь. (Для общего развития: было показано, что эти модификации можно проводить в режиме *single-pot*, без выделения продукта на каждой стадии). (Принимается также вариант с проведением тиол-еновой модификации перед реакцией Дильса–Альдера, исходя из опасения побочной реакции Дильса–Альдера между антраценовым фрагментом и двойной связью деценильного фрагмента).

4. Приведите примеры заместителей **R** в структуре тиола, использованного для модификации, позволяющих затем включить в структуру модифицированного полимера меченые атомы а) калия, б) иода, в) меди.

а) Например, калий можно ввести в структуру полимера, используя тиол, заместитель **R** которого содержит подходящий краун-эфирный фрагмент (вариант с простыми кислотными группами (карбоксильной или сульфонатной) не так удачен из-за легкого ионного обмена в биологических жидкостях и, соответственно, перераспределения метки).

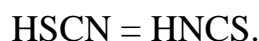
б) Иод проще всего ввести путем модификации полимера фенолсодержащим тиолом и последующим действием иодидом натрия в присутствии хлорамина Т (замещение иодом в бензольное кольцо в орто-положение к гидроксильной группе). Другие методы иодирования менее удачны из-за возможности побочных реакций по антраценовому кольцу или алифатическим группам мономера 2.

в) Медь можно включить через тиол, фрагмент **R** которого содержит либо несколько аминокрупп (хелатное комплексообразование), либо несколько карбоксильных групп (хелатное образование соли). Возможно также использование фрагмента **R** на основе углевода (по реакции меди с 1,2-диолами).



## Изотопный эффект

Роданистоводородная кислота может существовать в двух таутомерных формах:



Однако константа равновесия приведенной реакции  $K = 60400$  при комнатной температуре, поэтому в действительности она находится исключительно в виде HNCS.

Частоты колебаний связи H-S в HSCN и H-N в HNCS составляют  $2650 \text{ см}^{-1}$  и  $3528 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

1) Рассчитайте, как изменятся частоты этих колебаний при замене изотопа протия на дейтерий, считайте, что в колебаниях участвуют только два атома.

$$\omega(\text{D-S}) = \omega(\text{H-S}) \sqrt{\frac{\mu_{\text{HS}}}{\mu_{\text{DS}}}} = 1903 \text{ см}^{-1} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\omega(\text{D-N}) = \omega(\text{H-S}) \sqrt{\frac{\mu_{\text{HS}}}{\mu_{\text{DS}}}} = 2578 \text{ см}^{-1} \quad (1 \text{ балл})$$

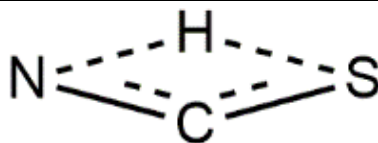
2) Как изменится энергия Гиббса реакции при замене протия на дейтерий? Чему будет равна константа равновесия реакции для дейтерированных форм? Какова величина термодинамического изотопного эффекта? При ответе считайте, что молекулы находятся в основном колебательном состоянии и при изотопозамещении меняется только одна частота.

$$\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{H}) = (\omega(\text{D-N}) - \omega(\text{D-S}))/2 - (\omega(\text{H-N}) - \omega(\text{H-S}))/2 =$$
$$= -102 \text{ см}^{-1} = -1215 \text{ Дж/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

$$K(\text{D}) = K(\text{H}) \exp(-(\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{H}))/RT) = 98700 \quad (1 \text{ балла})$$

$$K(\text{D})/K(\text{H}) = \exp(-(\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{H}))/RT) = 1,63 \quad (1 \text{ балла})$$

3) Предположите структуру переходного состояния для приведенной реакции.



Переходное состояние плоское, угол N-C-S примерно равен 160°. (2 балла)

При изотопозамещении в переходном состоянии значительно изменяются частоты одного из колебаний. В случае протия она составляет 2541 см<sup>-1</sup>, а в случае дейтерия 1850 см<sup>-1</sup>.

4) На сколько изменится энергия активации прямой реакции (E<sub>1</sub>) и обратной (E<sub>2</sub>) при изотопозамещении? Считайте, что как реагенты, так и переходное состояние в ходе реакции остаются в нулевых колебательных состояниях.

$$E_1(\text{D}) - E_1(\text{H}) = (1850 - 1903)/2 - (2541 - 2650)/2 = 28 \text{ см}^{-1} = 340 \text{ Дж/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

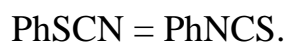
$$E_2(\text{D}) - E_2(\text{H}) = (1850 - 2578)/2 - (2541 - 3528)/2 = 130 \text{ см}^{-1} = 1555 \text{ Дж/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

5) Какова величина кинетического изотопного эффекта для прямой и обратной реакций?

$$k_1(\text{D})/k_1(\text{H}) = \exp(-(E_1(\text{D}) - E_1(\text{H}))/RT) = 0,87 \quad (1 \text{ балл})$$

$$k_2(\text{D})/k_2(\text{H}) = \exp(-(E_2(\text{D}) - E_2(\text{H}))/RT) = 0,53 \quad (1 \text{ балл})$$

6) Аналогичная реакция наблюдается для органических тиоцианатов, например для фенильных производных:



Будет ли наблюдаться изотопный эффект при замене фенильных водородов на дейтерий?

Изотопный эффект будет отсутствовать или проявляться незначительно, поскольку водород в этом случае не связан непосредственно с серой и азотом

и в ходе реакции, то есть не образует связи, которые разрываются и образуются. (1 балл)

Всего 15 баллов.