

Решение задачи по аналитической химии

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Техн. баллы	10	10	30	20	30	100
Полный балл	1	1	3	2	3	10

I. Обязательная программа

Идентификация веществ в газовой хроматографии и поиск оптимальных параметров работы колонки.

1. На основании данных таблицы определите углеводород **A** и его примерную температуру кипения.

Решение:

Используя данные таблицы 1 рассчитаем исправленные времена удерживания и их логарифмы:

Компонент	Неудерживаемый	<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	<i>n</i> -C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₆ H ₁₄	<i>n</i> -C ₇ H ₁₆	<i>n</i> -C _{<i>x</i>} H _{2<i>x</i>+2} A	C _{<i>y</i>} H _{<i>z</i>} B
<i>t</i> _{кип} , °C	–	-0,5	36,1	68,8	98,5	?	–
<i>t</i> _R , с	20	32,5	45	70	120	418	91
<i>t</i> ' _R	–	12,5	25	50	100	398	71
lg <i>t</i> ' _R	–	1,097	1,398	1,699	2,000	2,600	1,851

Из условия задания и данных таблицы следует, что при постоянных ГХ параметрах системы lgt'_R в гомологическом ряду пропорционален числу атомов углерода (n_C) в молекуле: $lgt'_R = a + b \cdot n_C$, где a и b - константы, зависящие от условий анализа и функциональной группы гомологического ряда. Следовательно, можно найти число атомов углерода в соединении **A**, составив и решив систему уравнений с двумя неизвестными, например для C₆/C₇:

$$\begin{cases} 1,699 = a + 6b \\ 2,000 = a + 7b, \end{cases}$$

откуда $a = -0,107$, $b = 0,301$.

Тогда для вещества **A** $n_C = 9$, это *n*-C₉H₂₀.

По аналогии с вышеописанным пробуем логарифмическую зависимость исправленного времени удерживания от температуры кипения: $lgt'_R = A + B \cdot t_{кип}$. Для нахождения температуры кипения **A** также составим систему линейных уравнений с двумя неизвестными по данным для гексана и гептана:

$$\begin{cases} 1,699 = A + 68,8B \\ 2,000 = A + 98,5B, \end{cases}$$

откуда $A = 1,0052$, $B = 0,0101$.

Тогда для вещества **A** $t_{кип} = 157,9^\circ\text{C}$.

2. Используя данные таблицы 1 и справочные данные по индексам Ковача определите углеводород **B**.

Углеводород	Бензол	Толуол	Нафталин	Циклогесан	Циклогептан
Индекс Ковача, <i>I</i>	650	740	1090	620	725

Решение:

Рассчитаем по данным таблицы 1 индекс Ковача для соединения **B**:

$$I(B) = 100 \cdot 6 + 100 \cdot \frac{1,851 - 1,699}{2,000 - 1,699} = 650,5.$$

При сравнении с данными таблицы 2 находим, что **B** - это бензол.

3. Для разделения смеси углеводородов использовали колонку для ГХ длиной 5 м и внутренним диаметром 4 мм, размер частиц сорбента составлял 50 мкм. При объемных скоростях подвижной фазы $F_1 = 19$ мл/мин и $F_2 = 50$ мл/мин эффективность колонки составляет соответственно 12 250 и 11 000 теоретических тарелок. Какова оптимальная объемная скорость потока подвижной фазы и какой будет эффективность колонки при этой скорости? Считайте, что колонка упакована равномерно и коэффициент гомогенности минимален.

Решение:

Согласно уравнению Ван-Деемтера, эффективность колонки будет максимальной при минимальном значении N . Продифференцируем уравнение по u ; N минимально,

$$\text{когда } \frac{dN}{du} = -\frac{B}{u^2} + C = 0, \text{ т.е. } u_{\text{опт}} = \sqrt{\frac{B}{C}}.$$

Поскольку в уравнении Ван-Деемтера фигурирует линейная скорость потока, то необходимо предварительно рассчитать ее из объемной скорости. Линейная скорость u связана с объемной скоростью F соотношением:

$$F = u \cdot S = u \cdot 2\pi d^2 / 4$$

Тогда $u_1 = 15,11$ см/мин, а $u_2 = 39,78$ см/мин, при этом $H_1 = 0,0408$ см и $H_2 = 0,0455$ см.

Найдем значение параметра $A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p = 2 \cdot 0,1 \cdot 0,005$ см = 0,001 см.

Составим систему уравнений и двумя неизвестными для нахождения В и С:

$$\begin{cases} 0,0408 = 0,001 + \frac{B}{15,11} + 15,11C \\ 0,0455 = 0,001 + \frac{B}{39,78} + 39,78C, \end{cases}$$

решив которую получаем $B = 0,4043$ и $C = 8,63 \cdot 10^{-4}$. Тогда $u_{\text{опт}} = 21,64$ см/мин.

При этом $H_{\text{опт}} = 0,0384$ см, $N_{\text{опт}} = L/H_{\text{опт}} = 500/0,0384 = 13\,021$ ТТ.

II. По запросам трудящихся

Расчет pH начала осаждения.

4. Рассчитайте величину pH (с точностью 0.05 pH) в 0,01 М водном растворе FeCl_3 . Катион $\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}$ считайте одноосновной кислотой с константой кислотности $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$.

Решение:



$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]} = 6,3 \cdot 10^{-3}$$

$c(\text{Fe}) = 0,010$ М = $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6^{3+}]$ (далее записываем как $[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})^{2+}]$ (далее записываем как $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$);

$$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = [\text{H}^+] = x$$

Тогда

$$6,3 \cdot 10^{-3} = \frac{x^2}{0,01 - x} \Rightarrow x = 5,4 \cdot 10^{-3} \text{ М} = [\text{H}^+] \Rightarrow \text{pH} = \mathbf{2,27}$$

Примечание. Формулу $\sqrt{K_a c}$ использовать нельзя, поскольку константа диссоциации акваиона железа высока и значением x в знаменателе нельзя пренебречь.

5. Какое значение pH (с точностью 0.05 pH) необходимо создать в этом растворе для того, чтобы начал выпадать осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$? Произведение растворимости $\text{Fe}(\text{OH})_3$ равно $K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-38}$.

Решение:

$$K_{sp} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 6,3 \cdot 10^{-38};$$

$$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] = c(\text{Fe}) = 0,010;$$

$$K_a = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Fe}^{3+}]} \Rightarrow$$

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2] = [\text{Fe}^{3+}] \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]\beta, \text{ где } \beta = \frac{K_a}{K_w} = 6.3 \cdot 10^{11}.$$

Из вышеприведенных уравнений получается кубическое уравнение относительно $[\text{OH}^-]$, которое можно решить итеративным методом, как показано ниже.

Пусть $[\text{Fe}^{3+}] = x$, $[\text{OH}^-] = y$, тогда получим:

$$x(1+\beta y) = c \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y}$$

$$K_{sp} = xy^3 \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} \Rightarrow \text{pH} = -\log K_w + \log y.$$

Нулевое приближение: $y = 0 \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y} = 0.010 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow$
pH = 2.27;

1-я итерация: $y = 1.85 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y} = 0.00462 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M}$
 \Rightarrow **pH = 2.38;**

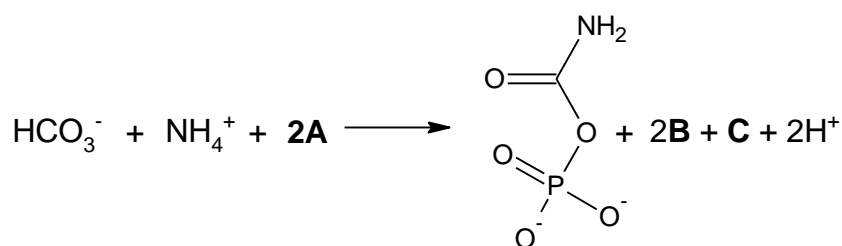
2-я итерация: $y = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y} = 0.00399 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.51 \cdot 10^{-12} \text{ M}$
 \Rightarrow **pH = 2.40**

О важности локализации биохимических процессов (8 баллов)

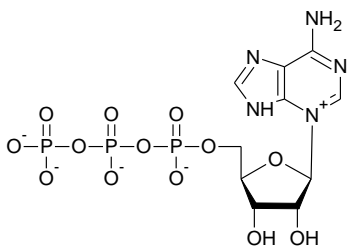
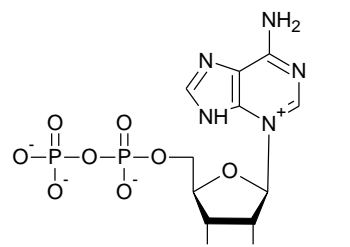
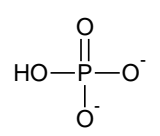
Автор – А.К. Гладилин

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	3	5	8	4	20
Проверка					

Существуют две формы фермента карбамоилфосфатсинтетазы, катализирующего приведенную ниже реакцию:



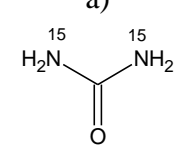
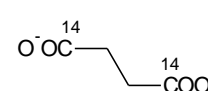
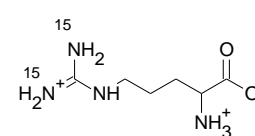
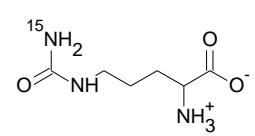
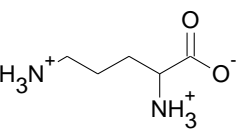
1. Изобразите продукты субстрат **A** и продукты **B** и **C** (3 балла).

<p>A ATP⁴⁻</p> 	<p>B ADP³⁻</p> 	<p>C HPO₄²⁻</p> 
---	--	---

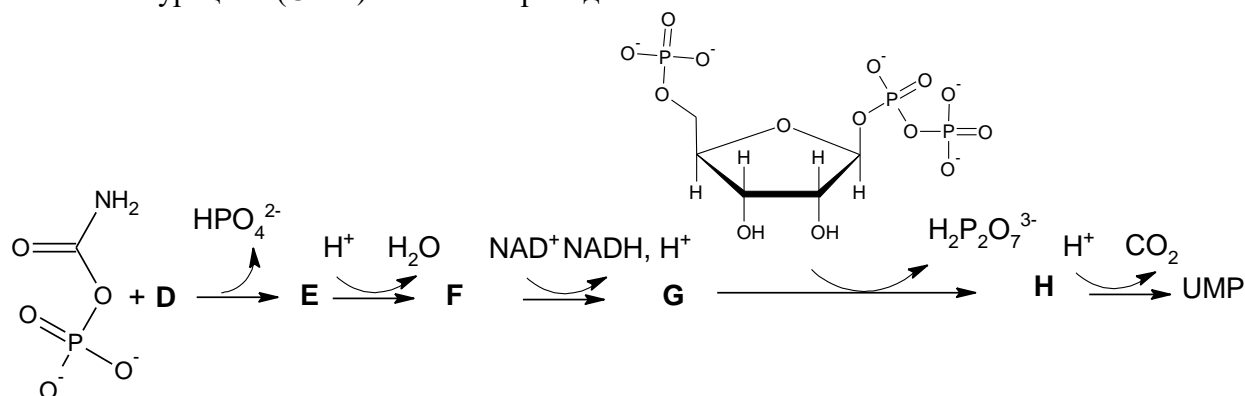
Карбамоилфосфатсинтетаза I локализована в митохондриальном матриксе клеток печени. Один из продуктов этой реакции поступает в цикл мочевины, основной физиологической задачей которого является выведение из организма излишков азота в нетоксичной форме.

В печени животного происходит окислительное расщепление глутаминовой кислоты, меченной ¹⁴C по второму атому углерода и ¹⁵N по аминогруппе. В каком положении могут быть обнаружены метки в следующих метаболитах глутаминовой кислоты: а) мочевины, б) сукцинат, с) аргинин, д) цитруллин, е) орнитин.

2. Изобразите вышеперечисленные соединения, обозначая все возможные меченные атомы надстрочными индексами ¹⁴ и ¹⁵, соответственно. (5 баллов)

<p>a)</p> 	<p>b)</p> 	<p>c)</p> 	<p>d)</p> 	<p>e)</p> 
---	---	---	--	---

Карбамоилфосфатсинтетаза II локализована в цитозоле. Катализируемая ею реакция оказывается в начале превращения, ведущего к мононуклеотиду пиридинового основания урацила (UMP) согласно приведенной ниже схеме:



3. Изобразите соединения **D-H** и UMP, если **D** – каноническая α -аминокислота (48,08 мас. % O), а все стадии на схеме – ферментативные реакции (8 баллов).

D	E	F
G	H	UMP

Тимин является метилированным по положению 5 производным урацила.

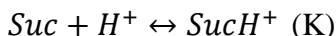
4. Изобразите (или приведите ключевые фрагменты) двух метилирующих агентов, которые могут быть использованы организмом для превращения урацила в тимин. Укажите, какие канонические α -аминокислоты служат реальными источниками метильной группы в случае каждого метилирующего агента (4 балла).

Метилирующий агент		
Соответствующая α -аминокислота		

Химическая кинетика

Автор – С.В. Кузин

Сахароза (*Suc*, $C_{12}H_{22}O_{11}$) – широко распространённый дисахарид, в водной среде медленно гидролизуется на глюкозу (*Glc*) и фруктозу (*Fru*). Этот процесс катализируется кислотами:



В рамках квазистационарного приближения скорость процесса выражается как

$$r = kK[H^+][H_2O][Suc] = k_{eff}[Suc]$$

Карабас-Барабас решил изучить кинетику реакции инверсии сахарозы. Он выдал Мальвине и Пьеро раствор сахарозы 1.5М, при этом поручил Мальвине использовать для подкисления HCl, а Пьеро – CH₃COOH. Концентрации обеих кислот в изучаемой системе были равны 10⁻³ М. При температурах 7°C и 17°C герои получили следующие эффективные константы скорости (**k_{eff}**):

Подкисление	7°C	17°C
HCl	2.1 ч ⁻¹	6.0 ч ⁻¹
CH ₃ COOH	0.25 ч ⁻¹	0.71 ч ⁻¹

1. Вычислите величину **kK** при 17°C ($\rho = 1.19$ г/мл)

Для расчёта используем данные эксперимента Мальвины.

$$[H^+] = 10^{-3} \text{ М}$$

$$[H_2O] = \frac{m_{H_2O}}{VM_{H_2O}} = \frac{m - m_{сах}}{VM_{H_2O}} = \frac{\rho}{M_{H_2O}} - \frac{v_{сах}M_{сах}}{VM_{H_2O}} = \frac{\rho}{M_{H_2O}} - c_{сах} \frac{M_{сах}}{M_{H_2O}} = \frac{1190}{18} - 1.5 \frac{342}{18} = 37.6 \text{ М}$$

$$kK = \frac{k_{eff}}{[H^+][H_2O]} = \frac{6.0}{10^{-3} \cdot 37.6} = 159.6 \text{ М}^{-2}\text{ч}^{-1}$$

kK = 159.6 М⁻²ч⁻¹ (2 балла)

2. Вычислите энергию активации реакции инверсии сахарозы.

$$E_A = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{8.314 \cdot 280 \cdot 290}{290 - 280} \ln \frac{6.0}{2.1} = 70.9 \text{ кДж/моль}$$

E_A = 70.9 кДж/моль (1 балл)

3. Рассчитайте по кинетическим данным константу кислотности CH₃COOH при 7°C

$$\frac{k_{eff}(\text{Мальвина})}{k_{eff}(\text{Пьеро})} = \frac{[H^+](\text{Мальвина})}{[H^+](\text{Пьеро})} = \frac{10^{-3}}{[H^+](\text{Пьеро})} \rightarrow [H^+] = 10^{-3} \frac{0.25}{2.1} = 1.19 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{C - [H^+]} = \frac{(1.19 \cdot 10^{-4})^2}{10^{-3} - 1.19 \cdot 10^{-4}} = 1.6 \cdot 10^{-5}$$

K_{a, AcOH} = 1.6 · 10⁻⁵ (2 балла)

У Карабаса-Барабаса испортилось настроение, и он решил наказать Мальвину и Пьеро, велел им измерить константу скорости при температуре -3°C . Ребята нашли выход из положения и решили добавить KCl для понижения температуры плавления раствора. Криоскопическая константа воды равна $1.86 \text{ K}\cdot\text{л/моль}$.

4. Рассчитайте массу KCl, который необходимо добавить к 1 литру 1.5M раствор сахарозы, чтобы температура замерзания раствора стала равна -3°C , и ионную силу, создаваемую этим электролитом.

$$\Delta T_{\text{плав}} = K_K(c_{\text{сах}} + c_{\text{K}^+} + c_{\text{Cl}^-})$$

$$c_{\text{KCl}} = c_{\text{K}^+} = c_{\text{Cl}^-} = \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{K_K} - c_{\text{сах}} \right) = 0.5 \left(\frac{3}{1.86} - 1.5 \right) = 0.0565 \text{ M}$$

$$I = c_{\text{KCl}} = 0.0565 \text{ M}$$

$$m_{\text{KCl}} = c_{\text{KCl}} V M_{\text{KCl}} = 4.21 \text{ г}$$

$$m(\text{KCl}) = 4.21 \text{ г (1 балл)}$$

$$I = 0.0565 \text{ M (1 балл)}$$

5. Выберите из списков пункты, относящиеся к системам Мальвины и Пьеро.

При добавлении KCl (-3°C):

- | | |
|---|--|
| А) Солевой эффект не наблюдается | 1) k_{eff} совпадёт с рассчитанной по ур. Аррениуса |
| Б) Наблюдается первичный солевой эффект | 2) k_{eff} превысит рассчитанную по ур. Аррениуса |
| В) Наблюдается вторичный солевой эффект | 3) k_{eff} меньше рассчитанной по ур. Аррениуса |

Система Мальвины: (А), (1)

Система Пьеро: (В), (2) (по 0.25 балла, всего 1 балл)

6. Рассчитайте эффективные константы (k_{eff}), которые получают Мальвина и Пьеро при -3°C в присутствии KCl. Температурной зависимостью константы диссоциации уксусной кислоты пренебрегите, берите значение из п.3. Если Карабас-Барабас вас напугал, и вы не смогли её рассчитать, используйте значение 10^{-5} .

У Мальвины нет проявления солевых эффектов, поэтому константу скорости можно рассчитать по уравнению Аррениуса.

$$k_{\text{eff}}(-3^{\circ}\text{C}) = k_{\text{eff}}(7^{\circ}\text{C}) \exp\left(-\frac{E_A}{R} \frac{280-270}{280 \cdot 270}\right) = 0.68 \text{ ч}^{-1} \text{ (1 балл)}$$

В случае Пьеро в первую очередь следует пересчитать константу скорости на новую температуру:

$$k'_{\text{eff}}(-3^{\circ}\text{C}) = 0.081 \text{ ч}^{-1}$$

Далее учитываем *вторичный* солевой эффект

$$[H^+] = \frac{a_{H^+}}{\gamma_{H^+}} = \frac{1.19 \cdot 10^{-4}}{10^{-0.5914\sqrt{0.0565}}} = 1.64 \cdot 10^{-4} \text{ M (точное вычисление даёт: } 1.60 \cdot 10^{-4} \text{ M)}$$

Таким образом, $k''_{\text{eff}} = 0.11 \text{ ч}^{-1}$ (2 балла)

Молекулярные орбитали и уровни энергии (8 баллов)

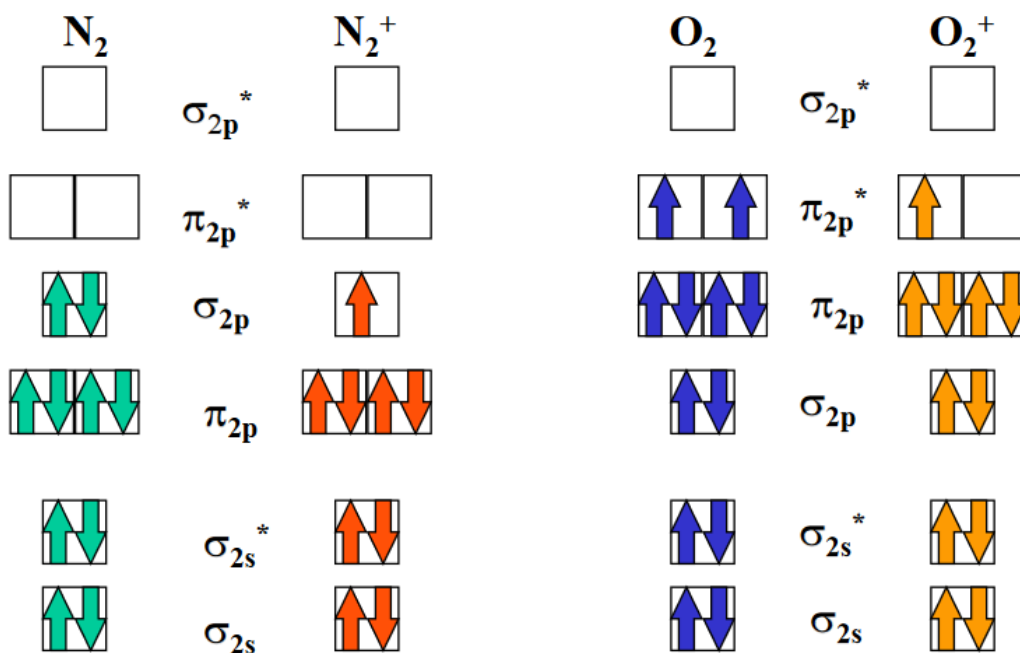
Автор – В.В. Еремин

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Техн. баллы	3	3	2	3	1	12
Проверка						

1. В таблице приведены данные о двухатомных гомоядерных молекулах и положительных ионах. Заполните пустые места в таблице. Укажите частицы с одинаковым порядком связи и объясните (качественно), почему энергия связи у них заметно различается. (3 балла)

Частица	O ₂	O ₂ ⁺	N ₂ ⁺	N ₂
Энергия связи, кДж/моль	498	623	841	945
Длина связи, пм	121	112	112	110
Порядок связи	2	2.5	2.5	3
Число валентных электронов	12	11	9	10

Объяснение

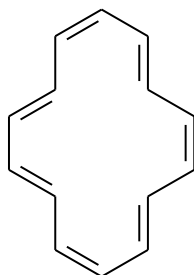


ВО: $1/2(8-2) = 3$ $1/2[7-2] = 2.5$ $1/2(8-4) = 2$ $1/2(8-3) = 2.5$

В ионе N₂⁺ все электроны – на связывающих МО, в O₂⁺ один электрон – на разрыхляющей МО. Последняя по энергии находится дальше от АО, чем связывающая МО, поэтому наличие электрона на ней уменьшает энергию связи.

По 0.25 балла за каждую клетку таблицы и 1 балл за любое разумное объяснение.

Аннулены – циклические углеводороды с сопряженной системой двойных связей. В названиях аннуленов число атомов С в цикле обозначают цифрой в квадратных скобках:



[14]Аннулен

В рамках теории Хюккеля уровни энергии π -электронов для всех аннуленов выражаются формулой

$$E_n = \alpha + 2 \cos\left(\frac{\pi}{N} \cdot n\right) \cdot \beta$$

где α и β – параметры молекулы (α называют кулоновским интегралом, β – резонансным интегралом, $\beta < 0$), N – число двойных связей в аннулене, n – номер уровня ($n = 0, 1, \dots, N$). Уровни с $n = 0$ и $n = N$ однократно вырождены, все остальные вырождены двукратно.

2. Составьте диаграмму энергетических уровней для [6]аннулена, изобразите распределение электронов по уровням для основного и первого возбужденного состояния (3 балла).

<p>Расчет:</p> $E_0 = \alpha + 2\beta$ $E_1 = \alpha + \beta$ $E_2 = \alpha - 2\beta$ $E_3 = \alpha - 2\beta$ <p>1 балл</p>	<p>Схема уровней энергии</p> <p>1 балл</p>
--	---

<p>Основное состояние</p> <p>0.5 балла</p>	<p>Первое возбужденное состояние</p> <p>0.5 балла</p>
---	--

3. Найдите энергию резонанса в [6]аннулене (выразите через α и β)
(2 балла)

Расчет:

Энергия связывающей МО для изолированной двойной связи равна $\alpha + \beta$. **1 балл**

Энергия резонанса: $E_{\text{резон}} = 6(\alpha + \beta) - (4(\alpha + \beta) + 2(\alpha + 2\beta)) = -2\beta$ **1 балл**

$$E_{\text{резон}} = -2\beta$$

4. Ниже приведены нормированные волновые функции [6]аннулена в приближении Хюккеля (φ_i обозначает $2p_z$ -АО i -го атома углерода). Для каждой из них определите номер уровня n (3 балла)

Ψ	Номер уровня n
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6)$	1
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6)$	2
$0.408(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	0
$0.408(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$	3
$0.289(\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 + \varphi_6)$	2
$0.289(\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - 2\varphi_5 - \varphi_6)$	1

По 0.5 балла за каждое правильное отнесение

5. В электронном спектре [6]аннулена максимум наблюдается при 256 нм. Найдите значение β (в кДж/моль) (1 балл)

Расчет:

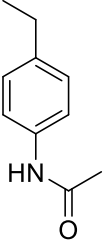
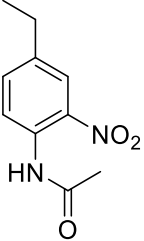
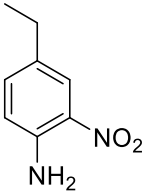
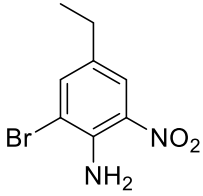
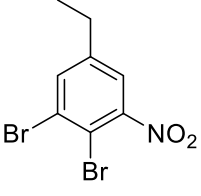
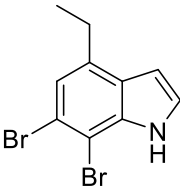
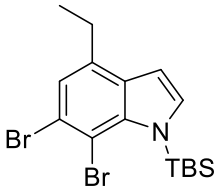
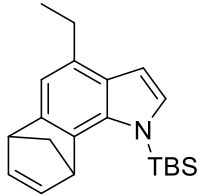
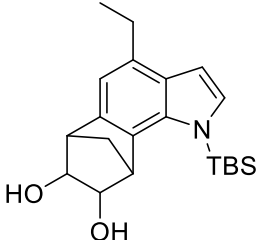
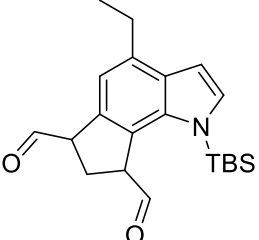
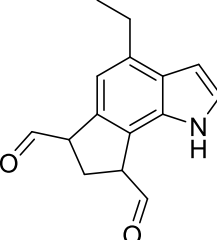
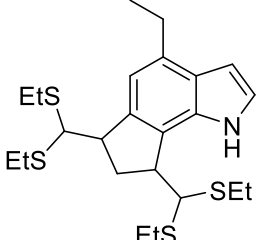
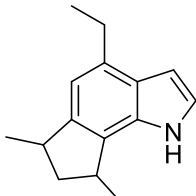
$$E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{255 \cdot 10^{-9}} = 470\,000 \text{ Дж/моль}$$

$$\beta = -235 \text{ кДж/моль}$$

Органическая химия (решение)

Автор – Л.В. Ромашов

За каждое соединение дается по 1 баллу. Дополнительный балл за название реакции Е в F.
Итого возможно набрать 14 технических баллов.

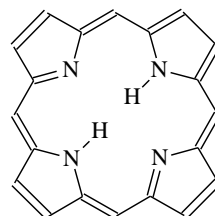
А	В	С	D
			
E	F	G	H
 <p style="text-align: center;"><i>Вариация реакции Зандмейера</i></p>			 <p style="text-align: center;"><i>Продукт реакции Дильса-Альдера с дегидробензолом</i></p>
I	J	K	L
			
M		Название реакции E в F	
		<p style="text-align: center;"><i>Реакция Бартоли</i></p>	

Самосборка полиядерных комплексов

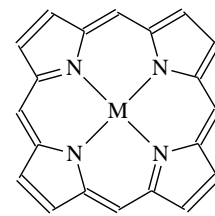
Автор – А.С.Белов

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Макс. тех. балл	3	4	5	8	20

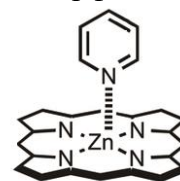
Металлопорфирины можно рассматривать как комплексы, образованные катионом металла и порфином – ароматическим лигандом с четырьмя атомами азота. Благодаря ароматичности молекулы металлопорфиринов плоские и весьма жесткие. Так как атомы азота порфина занимают всего четыре места в координационной сфере металла, металлопорфирины способны к дополнительной координации одного или двух лигандов. Например, цинк-порфирин может связываться с одной или двумя молекулами пиридина (см. рис. справа; пиридин обозначен как Py). Заметьте, что две дополнительные координационные связи перпендикулярны плоскости порфиринового кольца. Похожим образом разнообразные производные порфина связаны в веществах природного происхождения – гемоглобине, витамине В12 и хлорофилле.



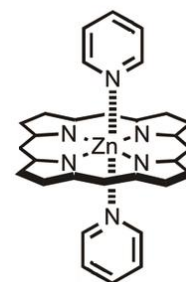
Порфин



Металлопорфирин



Zn-порфирин·Py



Zn-порфирин·Py₂

1. В ячейках укажите, атомы какого металла присутствуют в данных молекулах.

(по 1 баллу за элемент)

Гемоглобин

Fe

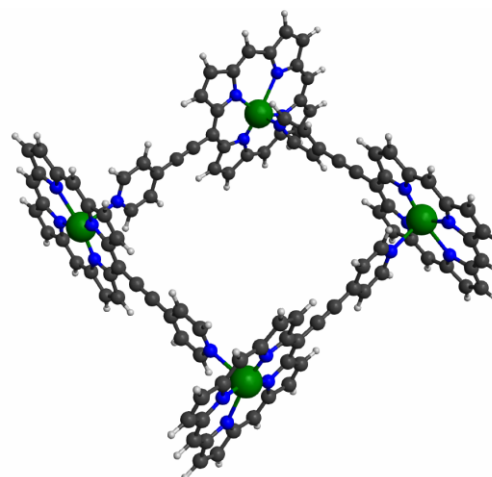
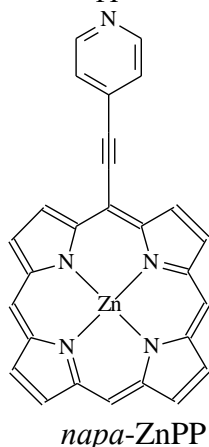
Витамин В12

Co

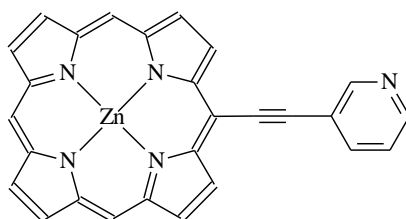
Хлорофилл

Mg

Что если молекула вещества содержит и порфириновый фрагмент, и лиганд? Такое вещество способно к самокоординации с образованием полиядерных комплексов. Например, изображенное ниже производное Zn-порфина и пиридина (*para*-ZnPP) может образовывать четырехъядерный квадратный комплекс. Заметьте, что в нем нет углового напряжения (вызванного изменением валентных углов): координационные связи перпендикулярны плоскости порфина, а углы между порфириновым, ацетиленовым и пиридиновым фрагментами при координации не меняются.



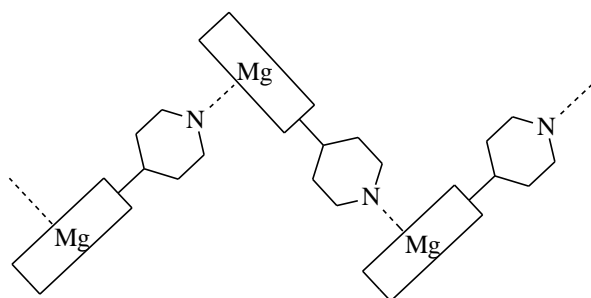
2. Вещество, изображенное ниже (*meta*-ZnPP), также способно образовывать при самокоординации цикл без углового напряжения. Определите минимальный размер (т.е. число молекул) в таком цикле приняв, что а) все атомы цинка и все атомы азота пиридиновых колец находятся в одной плоскости и б) пиридиновые кольца – правильные шестиугольники.



Количество молекул в цикле =

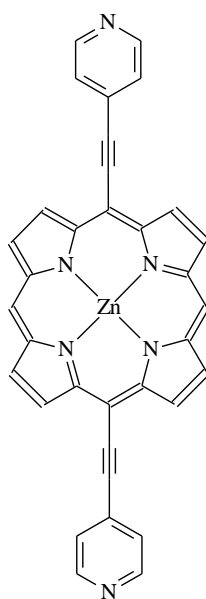
4 (ответ 12 также принимается)

Такие молекулы могут образовывать не только циклы, но и координационные полимеры. Например, *para*-ZnPP помимо тетрамера, может образовать и бесконечную цепь, в которой сетка координационных связей простирается в одном направлении (см. схему). Таким образом, образуется одномерный полимер.



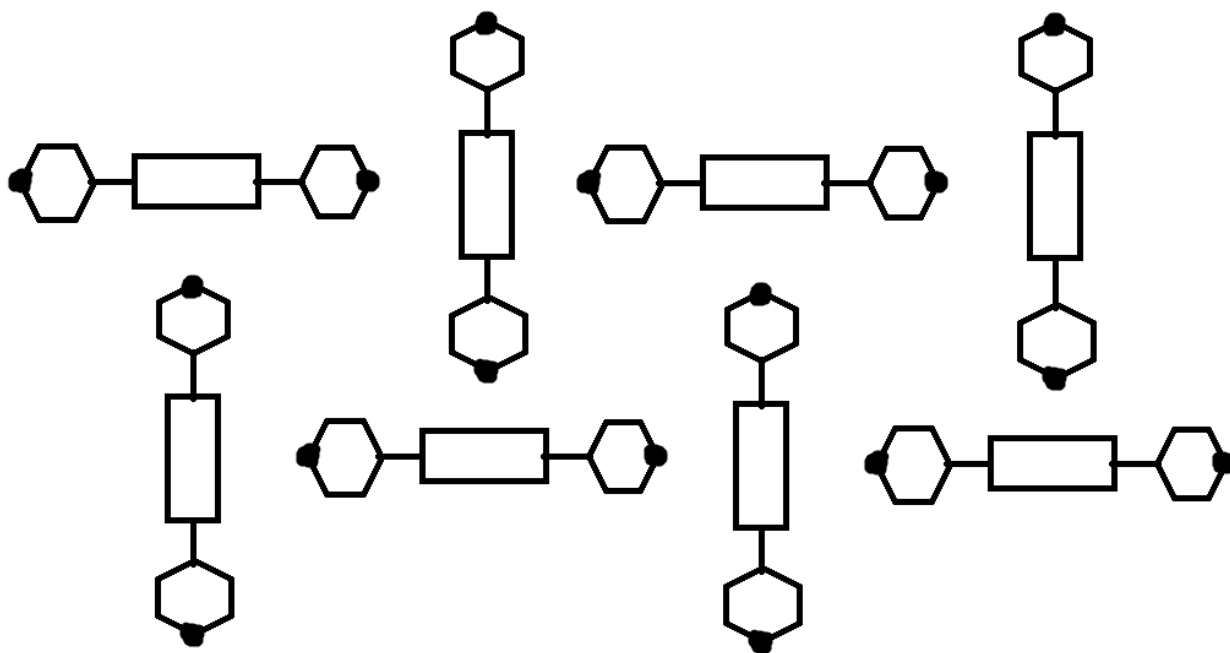
3. Нарисуйте структуру Zn-порфирина-пиридинового производного, которое само по себе полимерным не является, но может образовать полимер с двумерной сеткой координационных связей без угловых напряжений. Помимо структурной формулы, нарисуйте также схему образуемого этим веществом полимера (для схемы используйте обозначения как показано выше).

Структурная формула:



(3 балла за формулу)

Полимер:



(2 балла за схему)

Из-за тепловых колебаний некоторые связи в полиядерных комплексах разрываются и в равновесии с ними присутствуют разнообразные олигомеры. В следующем вопросе вам предстоит проанализировать равновесие между олигомерами, образованными *para*-ZPP. Если принять, что атом цинка в *para*-ZPP (далее обозначен как M) координируется только один раз, то это вещество может образовать два типа олигомеров:

а) цепи с числом молекул $N \geq 1$ (обозначайте цепи длины N как M_N^C)

б) кольца, содержащие $N = 4$ или $N \geq 6$ молекул (обозначайте кольца из N молекул как M_N^R)

Различие между кольцами и цепями существенно, т.к. M_N^R содержит N координационных связей, а M_N^C – $(N - 1)$ координационных связей. В хлороформе при 25°C равновесия между различными формами характеризуются константами, равными

$$M_N^C + M = M_{N+1}^C \quad K_1 = 3400$$

$$M_N^C = M_N^R \quad K_2 = 4600$$

и не зависящими от N .

4. Имеется раствор 0.01 моль *para*-ZPP в 1 л хлороформа при 25°C. Рассчитайте равновесную концентрацию некоординированных молекул *para*-ZPP. Определите, какой из олигомеров преобладает (т.е. имеет наибольшую концентрацию) из всех, и оцените, какая доля от всего количества *para*-ZPP в растворе связана в этот преобладающий олигомер.

Указание: Вам придется сделать разумные допущения для ответа на этот вопрос, т.к. точно система уравнений «равновесия + материальный баланс» не решается. Вам могут пригодиться следующие формулы:

Для $0 < x < 1$ верно:

$$\sum_{N=1}^{\infty} x^N = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{N=1}^{\infty} Nx^N = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\sum_{N=6}^{\infty} x^N = \frac{x^6}{1-x}$$

$$\sum_{N=6}^{\infty} Nx^N = \frac{x^6(6-5x)}{(1-x)^2}$$

Обозначим $K_1[M]$ как Q :
 $Q = K_1[M]$.

Тогда
 $[M_N^C] = Q^N/K_1$
 $[M_N^R] = K_2Q^N/K_1$

Поскольку $K_2 \gg 1$, можно пренебречь цепными олигомерами по сравнению с кольцевыми в материальном балансе:

$$0.01 = Q/K_1 + 4K_2Q^4/K_1 + 6K_2Q^6/K_1 + \dots$$

или

$$0.01K_1/K_2 = Q/K_2 + 4Q^4 + 6Q^6 + \dots > 4Q^4$$

отсюда

$$Q < (0.01K_1/K_2/4)^{1/4} = 0.207$$

Видно, что при таком значении Q концентрация олигомера M_N^R быстро убывает с ростом N , поэтому олигомером с наибольшей концентрацией является циклический тетрамер.

$$[M] = Q/K_1 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{доля } M \text{ в тетрамере} \approx 4Q^4 / (Q/K_2 + 4Q^4 + 6Q^6 + 7Q^7 + 8Q^8) = 0.91 = 91\%$$

Концентрация несвязанного мономера $[M] = \underline{6 \cdot 10^{-5} \text{ M}}$

Преобладающий олигомер: $\underline{M_4^R}$

Доля M в нем: $\underline{91\%}$

(3 балла за $[M]$, 5 баллов за нахождение преобладающего олигомера и доли M в нем)