

## 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 <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	<i>n</i> -C <sub><i>x</i></sub> H <sub>2<i>x</i>+2</sub> <b>A</b>	C <sub><i>y</i></sub> H <sub><i>z</i></sub> <b>B</b>
<i>t</i> <sub>кип</sub> , °C	–	-0,5	36,1	68,8	98,5	?	–
<i>t</i> <sub>R</sub> , с	20	32,5	45	70	120	418	91
<i>t</i> ' <sub>R</sub>	–	12,5	25	50	100	398	71
lg <i>t</i> ' <sub>R</sub>	–	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 C<sub>6</sub>/C<sub>7</sub>:

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

откуда  $a = -0,107$ ,  $b = 0,301$ .

Тогда для вещества **A**  $n_C = 9$ , это *n*-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub>.

По аналогии с вышеописанным пробуем логарифмическую зависимость исправленного времени удерживания от температуры кипения:  $lgt'_R = A + B \cdot t_{кин}$ . 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**  $t_{кин} = 157,9^\circ\text{C}$ .

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  $\text{FeCl}_3$ . 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;**

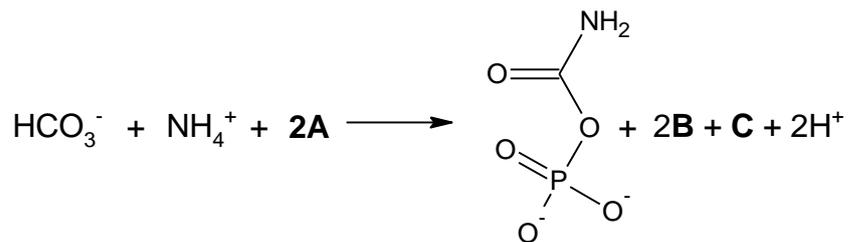
**2-я итерация:**  $y = 2.39 \cdot 10^{-12} \text{ M} \Rightarrow x = \frac{c}{1+\beta y} = 0.00399 \text{ M} \Rightarrow y = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{x}} = 2.51 \cdot 10^{-12} \text{ M}$   
 $\Rightarrow$  **pH = 2.40**

**О важности локализации биохимических процессов (8 баллов)**

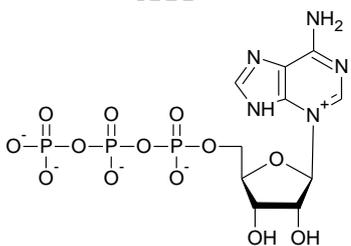
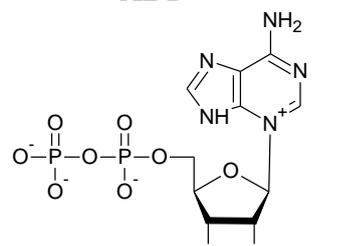
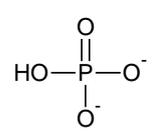
Автор – А.К. Гладилин

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	3	5	8	4	<b>20</b>
Проверка					

Существуют две формы фермента карбамоилфосфатсинтетазы, катализирующего приведенную ниже реакцию:



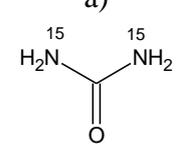
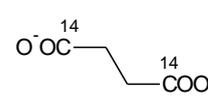
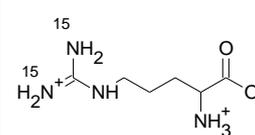
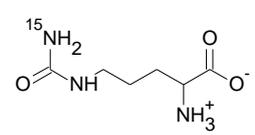
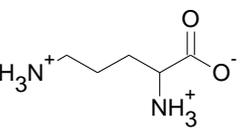
1. Изобразите продукты субстрат **A** и продукты **B** и **C** (3 балла).

<b>A</b> <b>ATP<sup>4-</sup></b>	<b>B</b> <b>ADP<sup>3-</sup></b>	<b>C</b> <b>HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>
		

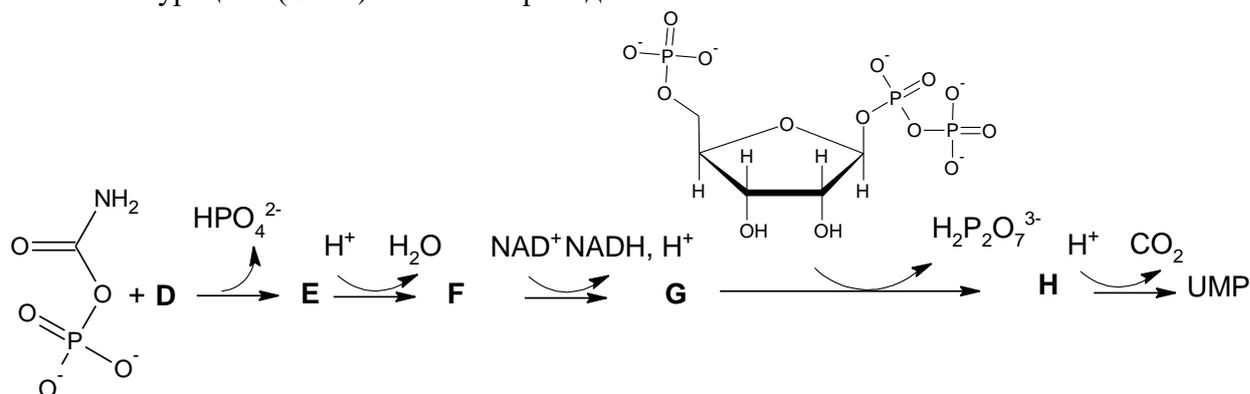
Карбамоилфосфатсинтетаза I локализована в митохондриальном матриксе клеток печени. Один из продуктов этой реакции поступает в цикл мочевины, основной физиологической задачей которого является выведение из организма излишков азота в нетоксичной форме.

В печени животного происходит окислительное расщепление глутаминовой кислоты, меченной <sup>14</sup>C по второму атому углерода и <sup>15</sup>N 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 <sup>14</sup> и <sup>15</sup>, 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  $\alpha$ -аминокислота (48,08 мас. % O), а все стадии на схеме – ферментативные реакции (8 баллов).

<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>	<b>UMP</b>

Тимин является метилированным по положению 5 производным урацила.

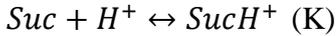
4. Изобразите (или приведите ключевые фрагменты) двух метилирующих агентов, которые могут быть использованы организмом для превращения урацила в тимин. Укажите, какие канонические  $\alpha$ -аминокислоты служат реальными источниками метильной группы в случае каждого метилирующего агента (4 балла).

Метилирующий агент	 Метил-тетрагидрофолат	 SAM
Соответствующая $\alpha$ -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 – CH<sub>3</sub>COOH. Концентрации обеих кислот в изучаемой системе были равны 10<sup>-3</sup> М. При температурах 7°C и 17°C герои получили следующие эффективные константы скорости (**k<sub>eff</sub>**):

Подкисление	7°C	17°C
HCl	2.1 ч <sup>-1</sup>	6.0 ч <sup>-1</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	0.25 ч <sup>-1</sup>	0.71 ч <sup>-1</sup>

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

Для расчёта используем данные эксперимента Мальвины.

$$[H^+] = 10^{-3} M$$

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

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

**kK = 159.6 M<sup>-2</sup>ч<sup>-1</sup> (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<sub>A</sub> = 70.9 кДж/моль (1 балл)**

3. Рассчитайте по кинетическим данным константу кислотности CH<sub>3</sub>COOH при 7°C

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

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

**K<sub>a, AcOH</sub> = 1.6 · 10<sup>-5</sup> (2 балла)**

У Карабаса-Барабаса испортилось настроение, и он решил наказать Мальвину и Пьеро, велел им измерить константу скорости при температуре  $-3^{\circ}\text{C}$ . 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  $-3^{\circ}\text{C}$ , 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 ( $-3^{\circ}\text{C}$ ):

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

Система Мальвины: (А), (1)

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

6. Рассчитайте эффективные константы ( $k_{\text{eff}}$ ), которые получают Мальвина и Пьеро при  $-3^{\circ}\text{C}$  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)

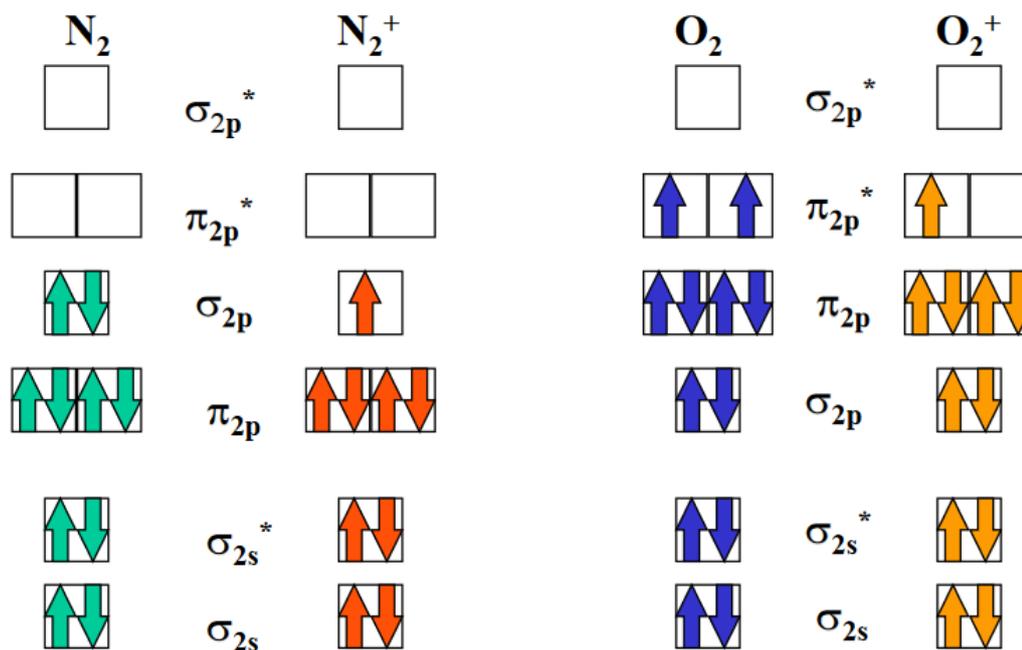
Автор – В.В. Еремин

Вопрос	1	2	3	4	5	<b>Всего</b>
Техн. баллы	3	3	2	3	1	<b>12</b>
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 <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N <sub>2</sub>
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

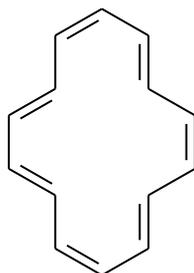


**ВО:**  $1/2(8-2) = 3$      $1/2[7-2] = 2.5$      $1/2(8-4) = 2$      $1/2(8-3) = 2.5$

В ионе N<sub>2</sub><sup>+</sup> все электроны – на связывающих МО, в O<sub>2</sub><sup>+</sup> 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  $\pi$ -электронов для всех аннуленов выражаются формулой

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

где  $\alpha$  и  $\beta$  – параметры молекулы ( $\alpha$  называют кулоновским интегралом,  $\beta$  – 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><b>1 балл</b></p>	<p>Схема уровней энергии</p> <p><b>1 балл</b></p>
--	---

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

3. Найдите энергию резонанса в [6]аннулене (выразите через  $\alpha$  и  $\beta$ )  
(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 ( $\varphi_i$  обозначает  $2p_z$ -АО  $i$ -го атома углерода). Для каждой из них определите номер уровня  $n$  (3 балла)

$\Psi$	Номер уровня $n$
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6)$	<b>1</b>
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6)$	<b>2</b>
$0.408(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	<b>0</b>
$0.408(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$	<b>3</b>
$0.289(\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 + \varphi_6)$	<b>2</b>
$0.289(\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - 2\varphi_5 - \varphi_6)$	<b>1</b>

**По 0.5 балла за каждое правильное отнесение**

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

Расчет:

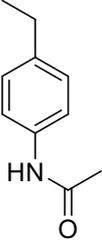
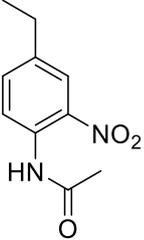
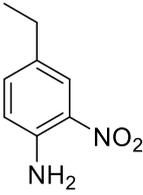
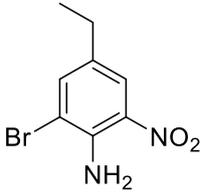
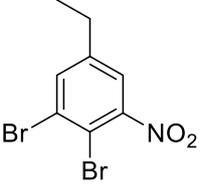
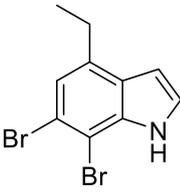
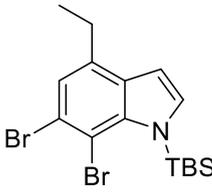
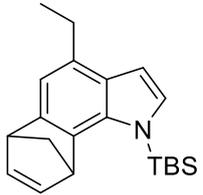
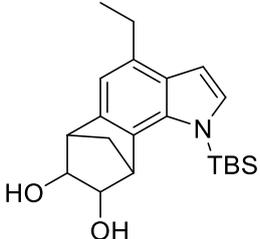
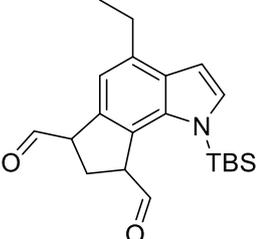
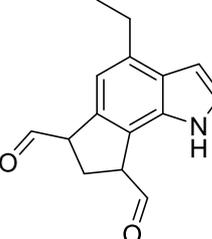
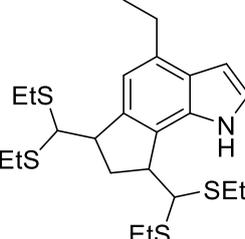
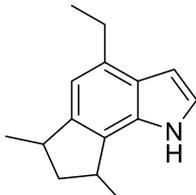
$$E_{\text{НСМО}} - E_{\text{ВЗМО}} = (\alpha - \beta) - (\alpha + \beta) = -2\beta = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{255 \cdot 10^{-9}} = 470\,000 \text{ Дж/моль}$$

$$\beta = -235 \text{ кДж/моль}$$

## 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.

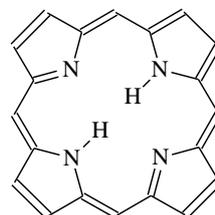
A	B	C	D
			
E	F	G	H
 <p style="text-align: center;"><i>Вариация реакции Зандмейера</i></p>			 <p style="text-align: center;"><i>Продукт реакции Дильса-Альдера с дегидробензолом</i></p>
I	J	K	L
			
M		Название реакции E в F	
		<p style="text-align: center;"><i>Реакция Бартоли</i></p>	

# Самосборка полиядерных комплексов

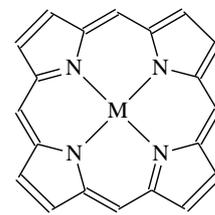
Автор – А.С.Белов

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

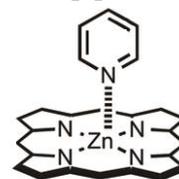
Металлопорфирины можно рассматривать как комплексы, образованные катионом металла и порфином – ароматическим лигандом с четырьмя атомами азота. Благодаря ароматичности молекулы металлопорфиринов плоские и весьма жесткие. Так как атомы азота порфина занимают всего четыре места в координационной сфере 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.



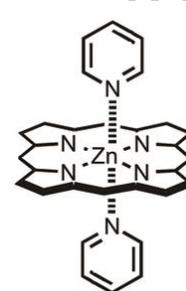
Порфин



Металлопорфирин



Zn-порфирин·Py



Zn-порфирин·Py<sub>2</sub>

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

(по 1 баллу за элемент)

Гемоглобин

Fe

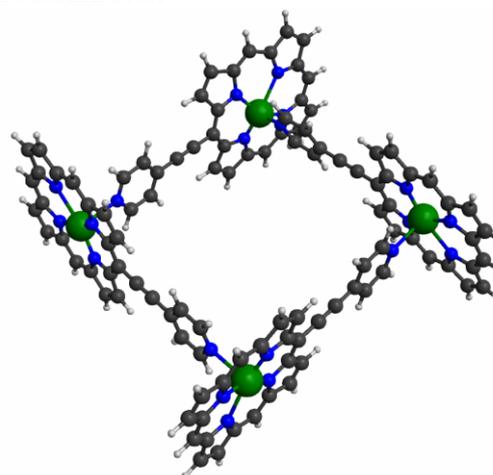
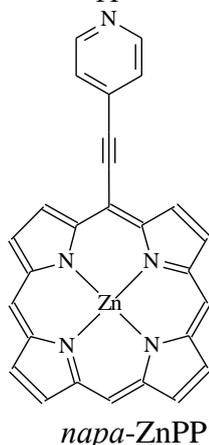
Витамин В12

Co

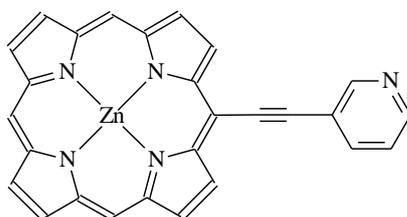
Хлорофилл

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.



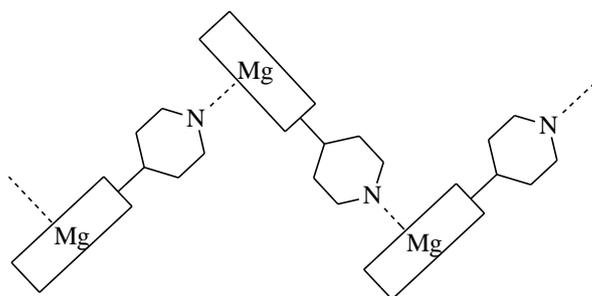
2. Вещество, изображенное ниже (*meta*-ZnPP), также способно образовывать при самокоординации цикл без углового напряжения. Определите минимальный размер (т.е. число молекул) в таком цикле приняв, что а) все атомы цинка и все атомы азота пиридиновых колец находятся в одной плоскости и б) пиридиновые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



Количество молекул в цикле =

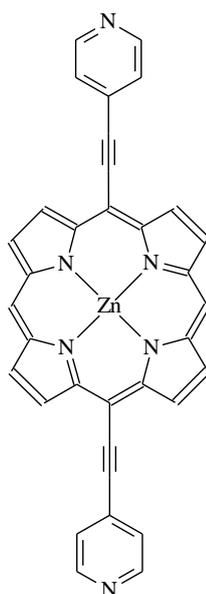
4 (ответ 12 также принимается)

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.



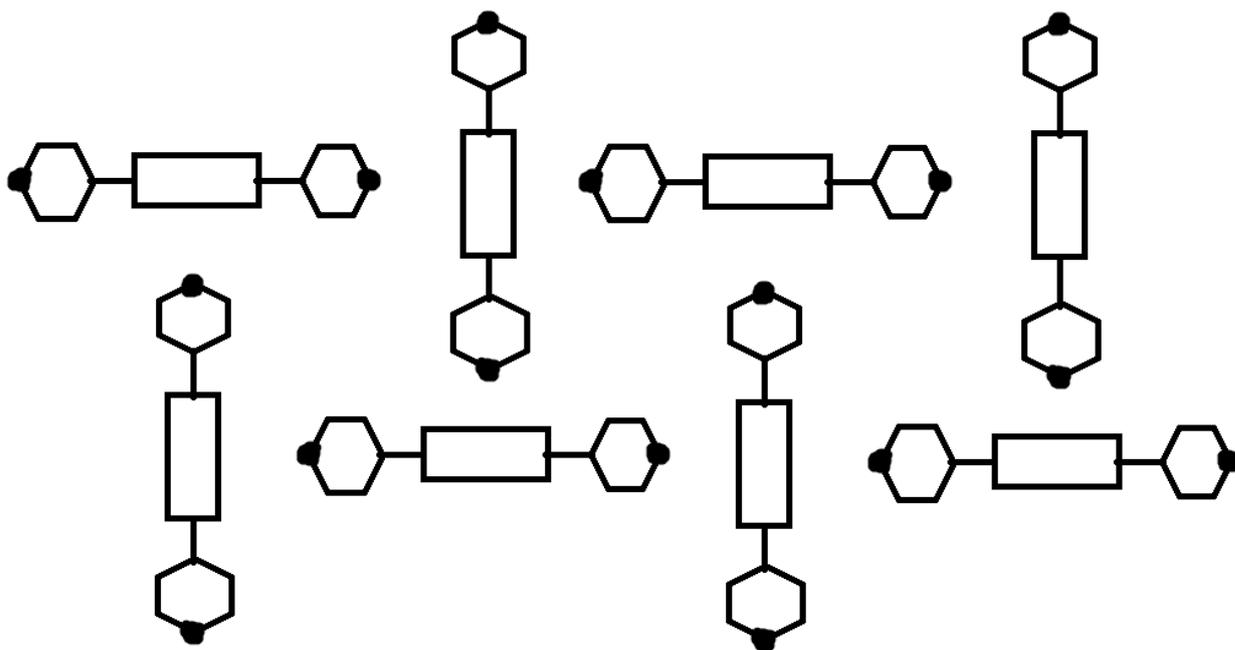
3. Нарисуйте структуру Zn-порфирина-пиридинового производного, которое само по себе полимерным не является, но может образовать полимер с двумерной сеткой координационных связей без угловых напряжений. Помимо структурной формулы, нарисуйте также схему образуемого этим веществом полимера (для схемы используйте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