

Задача 7 (9,10,11 классы)

Летучее красное бинарное вещество **Y** (массовая доля более тяжёлого элемента 63,12%) является одним из сильнейших окислителей и может быть получено из простых веществ путём нагревания в электрической дуге одного из них в атмосфере другого (**реакция 1**). При нагревании **Y** способно разлагаться, давая в числе прочих продуктов **Y₁** (**реакция 2**). При разложении только до **Y₁** потеря массы составляет 6,15%. **Y₁** также имеет красный цвет, в твёрдой фазе оно представляет из себя тетрамер, а в газовой фазе мономерно и способно диспропорционировать на **Y** и **Y₂** (**реакция 3**). При проведении реакций 1, 2 и 3 было обнаружено побочное образование на стенках сосуда коричневого налёта, который оказался солью **I**, содержащей в своём составе 3 элемента (массовая доля самого тяжёлого элемента 57,20%). Эта соль в чистом виде имеет оранжево-красный цвет и относительно стабильна (возгоняется при 100°C), хотя также является очень сильным окислителем. Соль **I** образуется в ходе данного эксперимента из-за побочной реакции бесцветного газа **X** (одного из компонентов воздуха) с **Y** (**реакция 4**) и, с точки зрения стехиометрии, является продуктом присоединения 1:1 **X** и **Y**, однако данная реакция является окислительно-восстановительной.

Возможность получения **I** натолкнула исследователей на мысль о возможности проведения аналогичной реакции с получением «соли **II**» (которая также должна была бы содержать 3 элемента, а массовая доля самого тяжёлого из них должна была бы составлять 44,30%) при замене **X** на бесцветный тяжёлый газ **A** («**реакция 5**») по причине близких значений некоторого параметра для молекул этих газов. Реакция между данными веществами действительно имела место, были получены твёрдые продукты, содержащие непреходный элемент **Z** (это, по сути, положило начало химии данного элемента и развеяло многие мифы, бытовавшие вокруг элемента **Z** и его аналогов).

Вскоре из **A** удалось синтезировать бинарные вещества **B**, **C** и **D**, массовые доли более лёгкого элемента в которых составляют 22,4%, 36,7% и

46,5% соответственно, используя один и тот же реагент при разных условиях (**реакции 6-8**). Существование и относительная стабильность этих веществ позволили значительно расширить представления о химической связи.

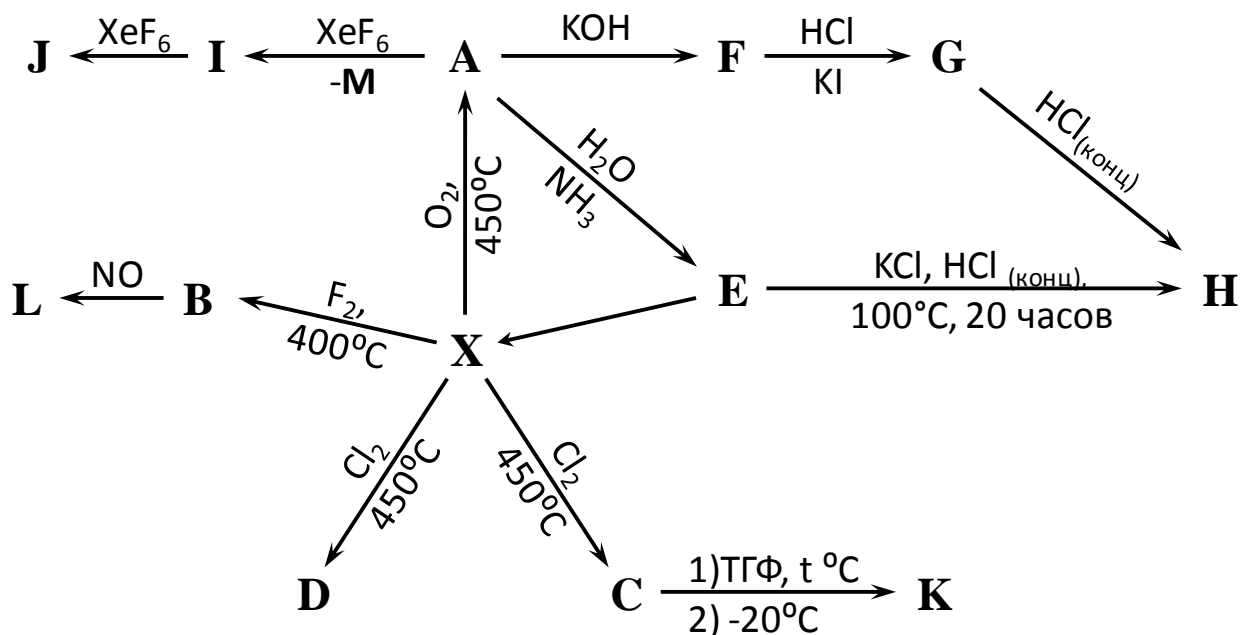
Через некоторое время выяснилось, что в ходе реакции **A** и **Y** «соль **II**» не образуется, а образуется сложная смесь продуктов, одним из которых является соль **III** (**реакция 9**), которую можно формально рассматривать с точки зрения степеней окисления как продукт реакции комплексообразования **B** и **Y₁**, а с точки зрения соотношений элементов – как продукт присоединения **A** и **Y** в соотношении 1:2.

C и **D** реагируют с водой, в случае **C** продуктами, содержащими **Z**, являются **A** и **E** (доля **Z** 73,23% в безводном веществе) (**реакция 10**), а в случае **D** – только **E** (**реакция 11**), которое относительно стабильно в водном растворе, но весьма взрывоопасно в безводном виде. Раствор **E**, если его осторожно обработать гидроксидом натрия, даёт монозамещённую соль **F** (**реакция 12**), которая в концентрированном щелочном растворе разлагается с выделением газа **A** и образованием средней соли **G**, которая содержит элемент **Z** в максимальной степени окисления (массовая доля **Z** 41,13%) (**реакция 13**). Обработка бариевого аналога соли **G** концентрированной серной кислотой при отрицательных температурах приводит к образованию светло-жёлтого взрывчатого газа **H** (**реакция 14**).

1. Расшифруйте все неизвестные вещества, если указаны массовые доли элементов – подтвердите состав расчётом.
2. Напишите уравнения всех указанных реакций
3. Укажите степени окисления элементов в соли **I**
4. Укажите геометрию **B**, **C** и **D**. Объясните, почему эти соединения весьма обогатили представления о химической связи.
5. Какой параметр, важный для осуществления реакции с **Y**, близок у газов **A** и **X**?

Задача 8 (9,10,11 классы)**«Химический динозавр»**

Существование элемента **X** было предсказано Д. И. Менделеевым на основе Периодического закона. Впервые **X** был получен искусственно, при облучении радиоактивного изотопа элемента **Z** ядрами дейтерия. При этом помимо **X** в ходе каждого акта превращения образуется один нейтрон. Позднее при тщательном анализе руд **Z** удалось обнаружить **X** в количестве 10^{-14} - 10^{-10} г/кг руды. В настоящее время соединения **X** преимущественно используются в медицине в качестве источника гамма-излучения при диагностике опухолей головного мозга и патологии костной ткани, а также в качестве мощных антикоррозионных агентов.



Буквой **X** в схеме превращений обозначено серебристо-белое простое вещество соответствующего элемента.

При 450°C в токе сухого кислорода **X** окисляется с образованием **A**, которое кристаллизуется из газовой фазы в виде светло-жёлтых кристаллов, хорошо растворимых в воде, массовая доля **X** в **A** составляет 63.85%. **X** реагирует со фтором в закрытом никелевом сосуде при 400°C с образованием **B**. При взаимодействии **X** с хлором в запаянных ампулах в зависимости от количества хлора возможно образование **C** и **D**. Так, в избытке хлора, при

мольном отношении $\text{Cl}_2 : \mathbf{X} = 6$ образуется **C** (массовая доля **X** – 41.09%). Для получения **D** в ампулу намораживают 0.10 г Cl_2 и помещают туда 0.14 г **X**, после чего ампулу вакуумируют, отпаивают и нагревают в течение нескольких часов.

При добавлении к концентрированному водному раствору **A** раствора аммиака выпадает белый кристаллический осадок соли **E**, восстановлением которой обычно получают чистое **X**. При взаимодействии **A** с раствором гидроксида калия образуется **F**.

При длительном кипячении **E** в присутствии хлорида калия в концентрированной соляной кислоте образуется желтое **H**.

Согласно другому методу получения **H**, к раствору 0.3 г **F** в 25 мл 11.3 М растворе HCl добавляют 0.74 г йодида калия. Раствор при этом немедленно становится красным и начинает кристаллизоваться красная соль **G**. При перекристаллизации **G** из концентрированной соляной кислоты кристаллизуется **H**.

При взаимодействии 0.1332 г **A** с 0.3164 г XeF_6 в безводном HF осаждается желтое **I**. Если к тому же количеству **A** добавить 0.5273 г XeF_6 , осадок начинает формироваться, но затем растворяется из-за образования соли **J**, растворимой в HF .

Вещество **C** имеет полимерное строение, поэтому растворяется в кипящем безводном ТГФ в течение 2-х часов, после чего раствор охлаждают до -20°C и через 12 часов отделяют желтое **K**.

Для получения **L** в никелевый сосуд при температуре жидкого азота помещают 0.2427 г **B** и 0.13 г NO , затем сосуд закрывают, а температуру его повышают до комнатной, через час сосуд охлаждают и при температуре -78°C испаряют в вакууме избыток NO и остается 0.2769 г соли **L** желтого цвета.

Дополнительные сведения:

В твердых соединениях **B**, **C**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K**, **L** координационное число (к.ч.)⁴ **X** равно 6. В соединениях **A**, **E**, **F** к.ч. =4, а в **D** к.ч. =5.

Вещество **B** имеет молекулярное строение как в газовой, так и в твердой фазе.

Соединения **H** и **G** изоструктурные⁵, при этом из 0.1000 г **G** можно получить 0.0787 г **H**(выход 75%)

При образовании вещества **I** образуется также вещество **M**, не содержащее **X**, имеющее в своем составе 7.17% кислорода.

Все исходные вещества взяты в стехиометрических количествах, если не указано иного.

Вопросы

1. Определите элемент **X**. Напишите уравнение ядерной реакции синтеза **X**. Определите элемент **Z**.

2. Какое количество альфа- и бета-распадов должно претерпеть ядро ^{235}U в ядерном реакторе, чтобы образовался изотоп **X**? Тот же изотоп **X** может образовываться и при делении ядра ^{235}U на два ядра, при этом также выделяется один нейтрон.

3. Определите состав веществ **A-M**. Ответ подтвердите расчётами. Напишите уравнения всех реакций, приведённых на схеме (14 уравнений).

4. Изобразите возможные изомеры вещества **K**.

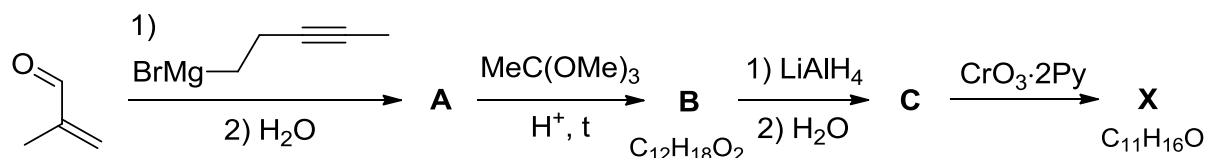
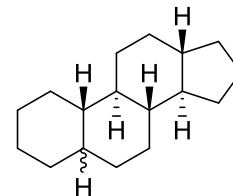
⁴ Координационное число – это число ближайших соседей в кристаллической структуре

⁵ Имеют различный состав, но одинаковые кристаллические структуры

Органическая химия

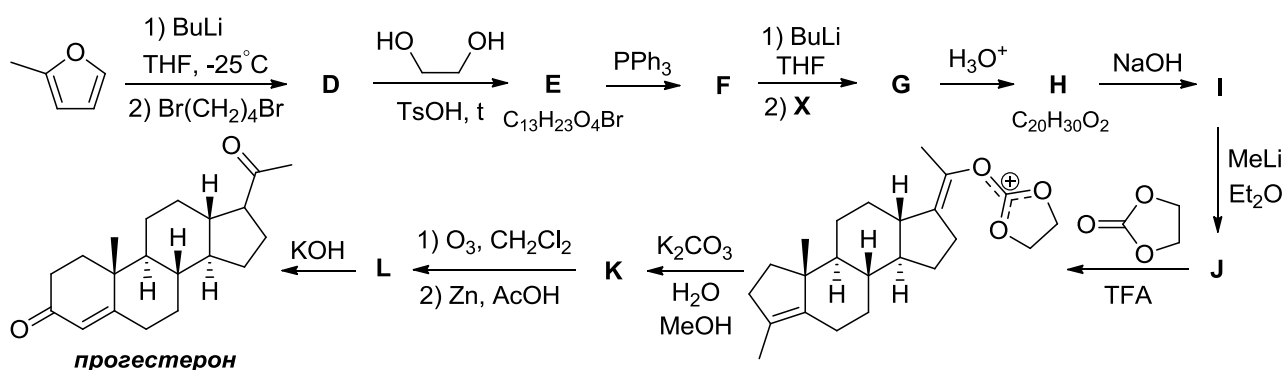
Задача 1

Стероидные гормоны регулируют процессы жизнедеятельности у животных и человека. Общей особенностью всех стероидов является наличие системы из четырёх конденсированных циклов, три из которых шестичленные, а один пятичленный, как показано на рисунке. Например, одним из важнейших женских половых гормонов является прогестерон (**Z**), играющий важную роль в беременности. Первый полный синтез, включающий в себя 15 стадий, прогестерона был опубликован В. Джонсоном в 1971 году. Этот синтез можно разбить на две части. Продуктом первой является (*E*)-4-метилдец-3-ен-8-иналь (**X**), использованный далее в синтезе прогестерона.



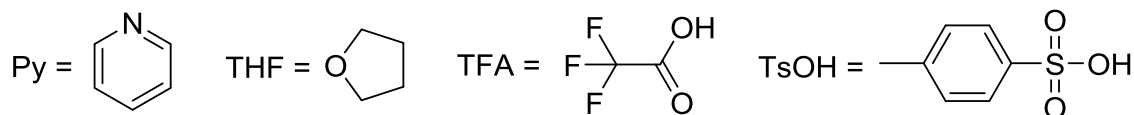
1. Приведите структурные формулы соединений **A–C**, учитывая, что превращение **A** в **B** является постадийным процессом, включающим в себя перегруппировку Кляйзена (так называемая перегруппировка Джонсона-Кляйзена).

Вторая часть синтеза показана на схеме ниже:



2. Приведите структурные формулы соединений **D–L**, учитывая что в **G** содержится две двойные связи *транс*-конфигурации.

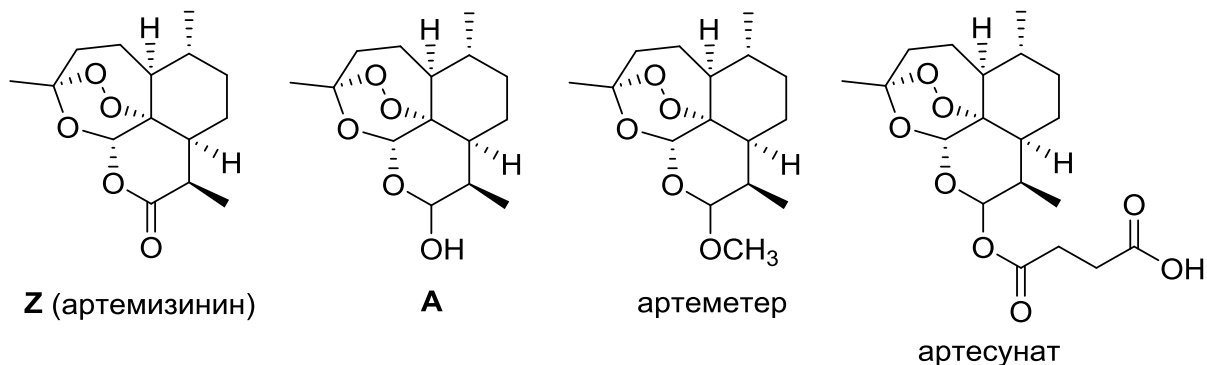
Примечание: Me = метил; Et = этил; Bu = бутил; Ph = фенил;



Задача 2

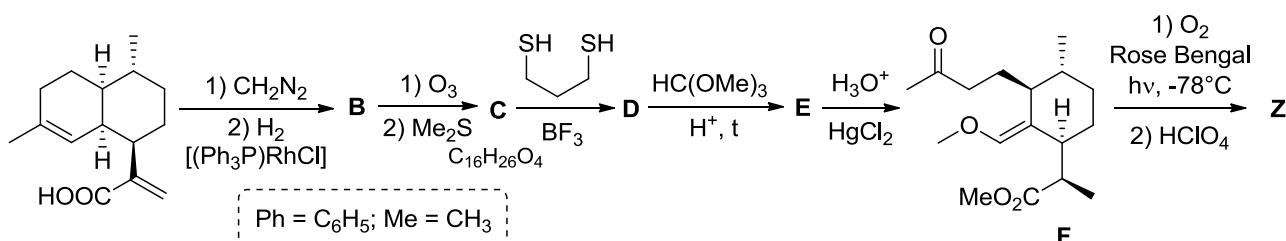
*Полынь ютится у заборов,
На крышах бань и погребов,
Цветёт на склонах косогоров,
В канавах, около столбов...*
(«Полынь», Тимофей Белозеров)

Артемизинин (**Z**) был открыт в 1971 г. китайским фармакологом Ту Юю в ходе поиска лекарств от малярии во время вьетнамской войны. Основываясь на рецепте, описанном в книге, написанной в 340 году н.э., она выделила **Z** из полыни однолетней. В 1973 г. она получила дигидроартемизинин (**A**), имеющий более высокую антималярийную активность, чем **Z**, а затем и другие активные производные. За эти исследования в 2015 году ей была присуждена Нобелевская премия по медицине и физиологии. В настоящее время артемизинин и его производные (артемизинин, артемизинин) являются стандартом лечения малярии во всем мире. В последние несколько лет была обнаружена противоопухолевая активность соединения **Z**, и сейчас оно тестируется в качестве препарата против рака.



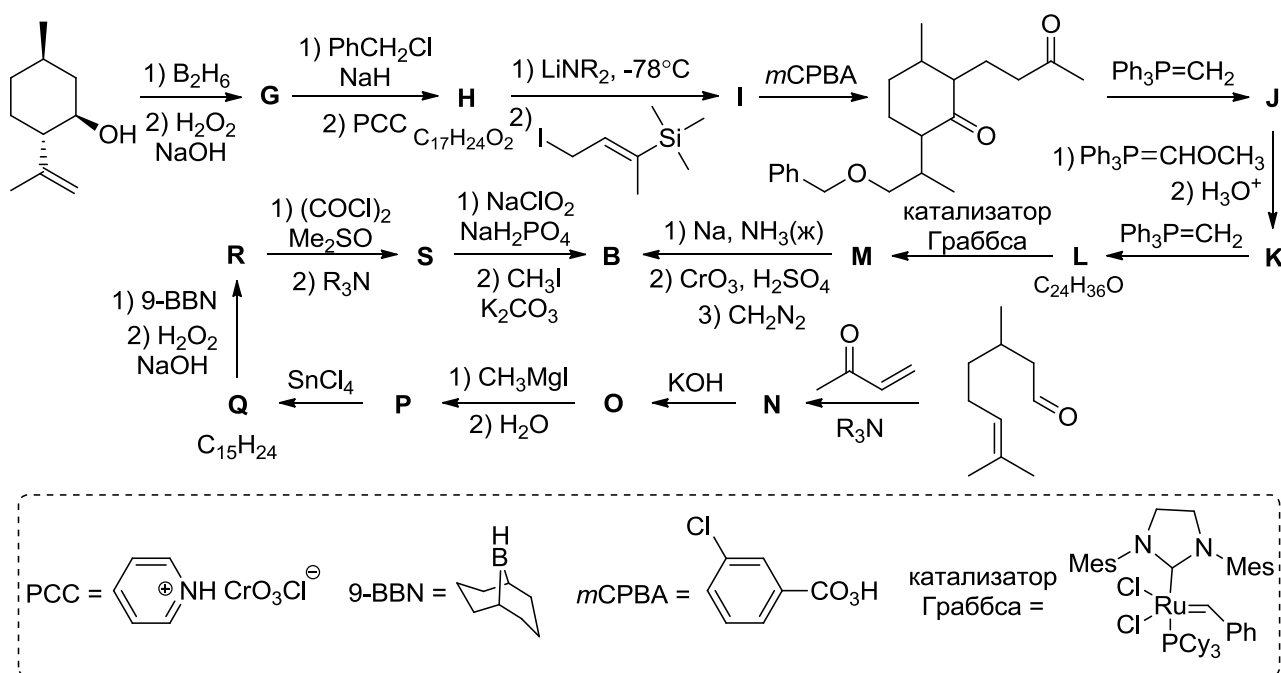
Высокая стоимость и ограниченная биологическая доступность **Z** привели к необходимости поиска синтетических методов его получения,

позволяющих увеличить объем производства препарата. Ниже представлена схема получения **Z** из артемизининовой кислоты, содержание которой в полыни на порядок превышает количество самого артемизинина.



1. Расшифруйте схему превращений и напишите формулы продуктов **B–E**.

Соединение **B** может быть получено также из доступных природных веществ – изопулегола и цитронеллала, которые содержатся в эфирных маслах.



2. Расшифруйте схему превращений и напишите формулы продуктов **G–S**.

Задача 3

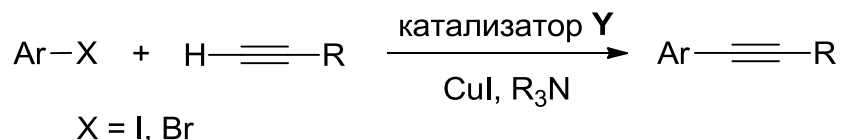
«В органическом синтезе можно найти и вызов, и дерзание приключения, и озарение, и вдохновение искусства.»

Р. Б. Вудворд

«Страна, в которую буря занесла Гулливера, называлась Лилипутия»

Дж. Свифт

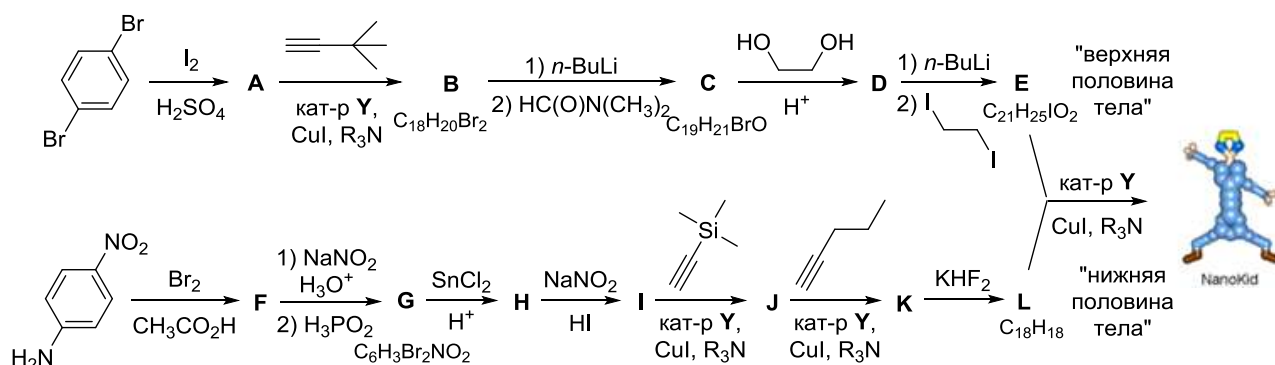
В октябре 2016 г. исполнилось 85 лет со дня рождения Кенкичи Соногаширы, который в 1975 г. описал реакцию кросс-сочетания между арилгалогенидами и алкинами, протекающую в очень мягких условиях в присутствии комплекса переходного металла.



В качестве катализатора Соногашира использовал комплекс **Y**, полученный из коммерчески доступной соли **Z** и трифенилфосфина. Соль **Z** получают совместной кристаллизацией из водного раствора двух галогенидов **Q** и **R**. Известно, что содержание переходного металла в **Q**, **Z** и **Y** составляет 60.01%, 36.17% и 15.16% соответственно.

1. Определите галогениды **Q** и **R**, соль **Z** и состав комплекса **Y**. Предложите структурную формулу комплекса **Y**.

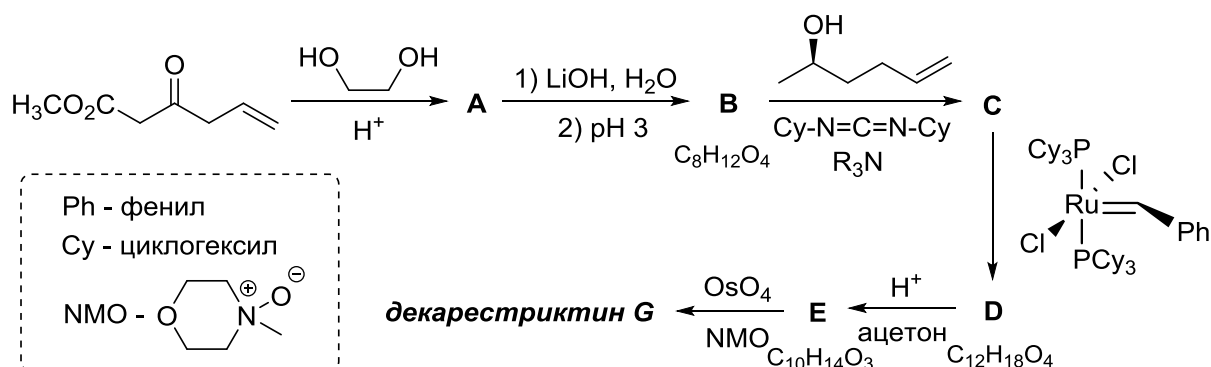
Реакция Соногаширы прочно вошла в арсенал химиков-синтетиков в качестве надежного и общего метода создания sp^2 - sp -связи углерод-углерод. В 2003 г. химики из Техаса опубликовали работу, в которой описали получение «нанопутов» (NanoPutians), «человекоподобных» органических молекул «ростом» примерно 2 нм. Так, на приведённой схеме синтеза «наноробёнка» реакция Соногаширы используется 4 раза.



2. Напишите структурные формулы соединений **A-L** и «наноробёнка» (**N**).

Задача 4

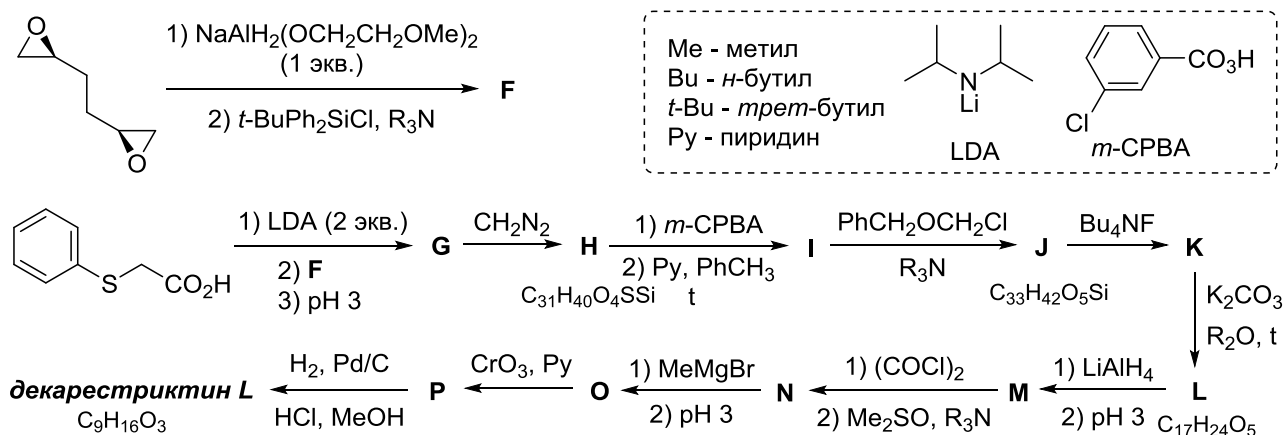
В 1992 году из плесневого гриба *Penicillium Simplicissimum* был выделен ряд соединений сходного строения, названных декарестриктинами. В настоящее время известно 20 декарестриктинов, которые имеют различные буквенные обозначения от **A** до **O** (например, «декарестриктин **A**₁»). Многие из этих соединений представляют значительный интерес вследствие обнаруженной у них способности ингибировать синтез холестерина, поэтому в последние годы были предприняты значительные усилия по разработке методов синтеза декарестриктинов. Так, в 2015 году по представленной ниже схеме был осуществлён первый синтез декарестриктина **G**, макроциклического лактона с десятичленным циклом.



1. Приведите структурные формулы соединений **A–E** и декарестриктина **G** (без указания стереохимии). Учтите, что: а) система OsO_4/NMO используется как эффективный и высокоселективный реагент, используемый вместо нейтрального водного раствора KMnO_4 ; б) *N,N'*-дициклогексилкарбодимид (Cy-

$N=C=N-Cy$) облегчает реакции конденсации, связывая молекулу воды. Напишите структуру образующегося при этом продукта.

В отличие от большинства других декарестриктинов, декарестриктин L не является лактоном и не содержит десятичленный цикл. Однако его высокая биологическая активность обусловила большой интерес к нему со стороны химиков-синтетиков. На схеме представлен первый синтез декарестриктина L, осуществлённый ещё в 1993 году.



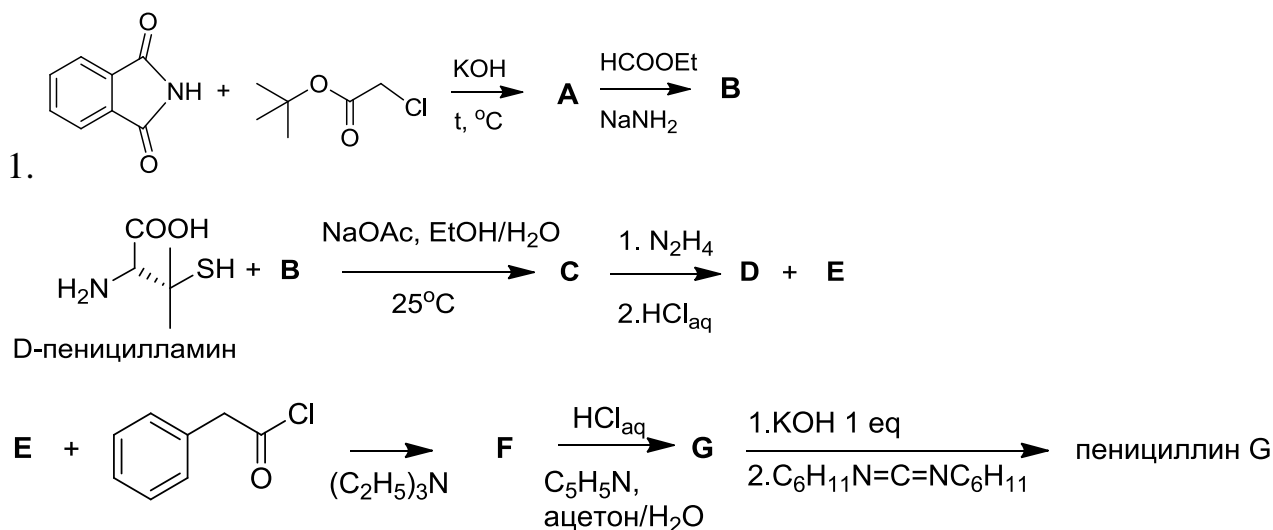
2. Напишите структурные формулы соединений F–P и декарестриктина L, если известно, что: а) на первой стадии затрагивается только один эпоксидный цикл, причём реакция протекает по механизму, родственному механизму S_N2 ; б) соединение L содержит два цикла.

*Химия и Жизнь*Задача 1

"В каждом большом деле всегда приходится
какую-то часть оставить на долю случая"
Наполеон ©

За всю историю человечества не было лекарства, которое спасло бы столько жизней, сколько пенициллин. Открытием этого антибиотика мы обязаны шотландскому микробиологу Александру Флемингу, а точнее, его интересной привычке. В отличие от своих аккуратных коллег, Флеминг до последнего откладывал мытьё лабораторной посуды, и лишь когда на столе накапливалось несколько десятков чашек Петри, ученый с неохотой принимался за столь малоприятную работу.

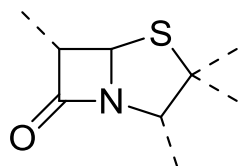
И вот однажды, занимаясь исследованием золотистого стафилококка, в одной из чашек Флеминг обнаружил плесень. К удивлению ученого, этот плесневый грибок растворил обитавшую в чашке колонию бактерий, оставив на ее месте лишь капельки какой-то странной жидкости, похожей на росу. Через несколько лет биохимикам Чейну и Флори удалось выделить в чистом виде неустойчивое вещество. После установления структуры пенициллина был осуществлен его первый лабораторный синтез.



Расшифруйте структурные формулы соединений A-F и пенициллина G, если известно:

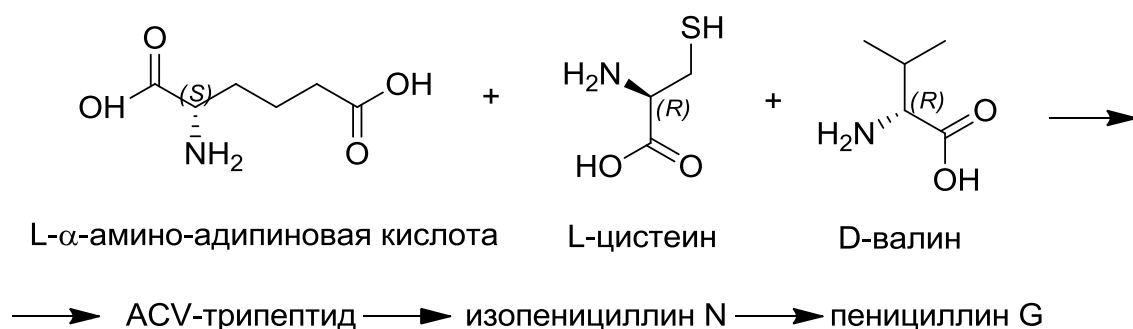
1) Центральной частью пенициллинов, отвечающей за биологическую

активность, является конденсированная бициклическая β-лактам-тиазолидиновая система:



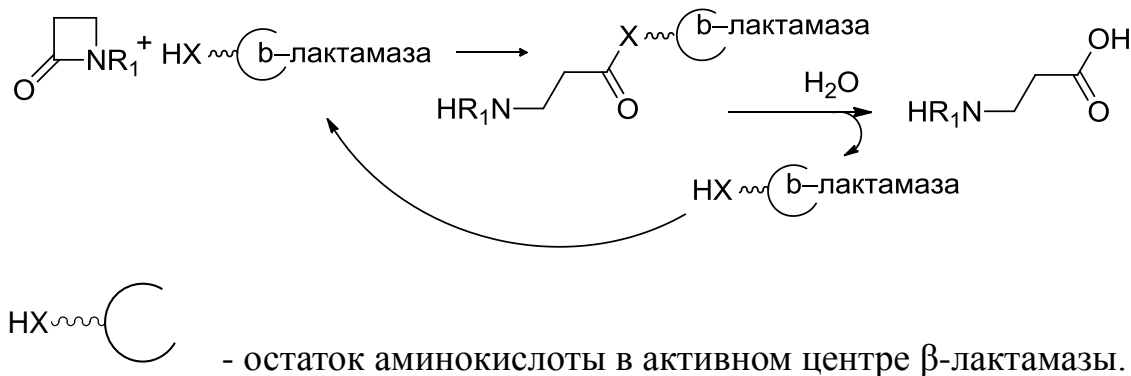
2) Соединения А, В и D - бициклические

Биосинтез пенициллина G идет в три стадии из L-цистеина, D-валина и L-α-амино-адипиновой кислоты (в реакции участвует ее δ-карбоксыльная группа), через образование так называемого ACV-трипептида и изопенициллина N.



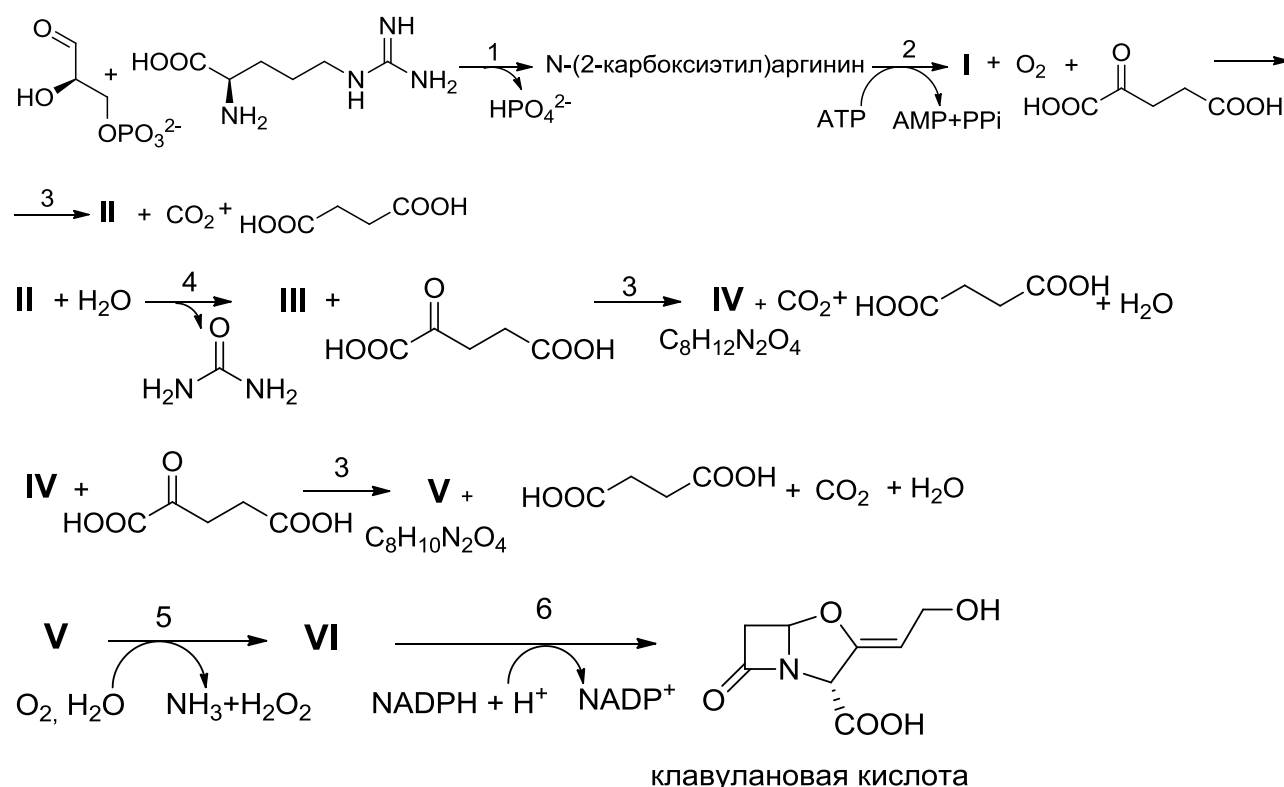
2. Изобразите структуру ACV-трипептида и отметьте все хиральные центры в структуре пенициллина G.

Спустя некоторое время после открытия пенициллина и его активного использования в клинической практике люди начали замечать снижение эффективности препарата. Оказалось, что многие бактерии научились синтезировать специальные ферменты β-лактамазы, делающие своих хозяев устойчивыми к действию пенициллина. В активном центре β-лактамаз происходит следующая реакция:



3. Атомом какого элемента мог бы быть X?

Но человечество не собиралось признавать свое поражение и начало искать выход. Вскоре он был найден, и на свет появились новые вещества – ингибиторы β -лактамаз. Структурно они схожи с пеницилинами, но, в отличие от них, ингибиторы β -лактамаз образуют с ферментом ковалентное соединение, не подвергающееся гидролизу, препятствуя тем самым взаимодействию фермента с антибиотиком. Одним из таких ингибиторов является клавулановая кислота, являющаяся метаболитом еще одного плесневого грибка, который синтезирует ее из аргинина и глицеральдегид-3-фосфата по следующей схеме:



Ферменты (подписаны над стрелками):

1) N^2 -(2-карбоксилэтил)-аргинин-синтаза - относится к семейству трансфераз, то есть катализирует перенос небольших групп; 2) β -лактам-синтаза катализирует образование связи углерод-азот с затратой АТФ; 3) клаваминат-синтаза - относится к семейству монооксидаз, то есть присоединяет один атом кислорода (к соседнему с карбоксильной группой атому углерода, что в случае нестабильных соединений может приводить к последующему отщеплению воды); 4) амидиногидролаза, относится к классу ферментов, катализирующих гидролиз; 5) фермент, катализирующий окислительное

дезаминирование; б) дегидрогеназа, фермент, катализирующий реакцию восстановления.

Замечание: образование продуктов **IV** и **V** протекает в две стадии, первая из которых является окислением; вещества **IV-VI** бициклические. АТФ – аденозинтрифосфат, АМР – аденозинмонофосфат, РРi - пирофосфат

4. Определите соединения **I-VI** и изобразите их структурные формулы.

Задача 2

Пребиотическая химия

Со времени опытов Миллера по получению жизненно важных органических соединений из «первичного бульона» были открыты и другие химические реакции, способные производить органику в условиях древней Земли. Одна из интенсивно изучаемых таких реакций – формозная реакция Бутлерова, открытая еще в 1865 году. В этой реакции водный раствор формальдегида с добавлением ионов щелочноземельных металлов (Са, Mg) при небольшом нагревании превращается в сложную смесь сахаров.

Задание 1. Напишите схему формозной реакции Бутлерова до 5-углеродных сахаров включительно. (Важна не конфигурация сахара, а наличие цепи из 5 углеродов)

В реакции Бутлерова получается смесь сложных сахаров, в которых есть также и токсичные для клеток молекулы. Однако в последние годы обнаружилось несколько способов избирательно накапливать отдельные сахара, именно те, которые нужны для биохимии. Например, было установлено, что присутствие SiO_2 в реакционной смеси ведет к селективному накоплению именно пяти- и шестиуглеродных сахаров.

Перейдем к нуклеиновым кислотам. Как известно, чтобы азотистое основание смогло участвовать в РНК-синтезе, оно должно сначала

, а затем присоединяет последовательно три

фосфатные группы, превращаясь в АТР.

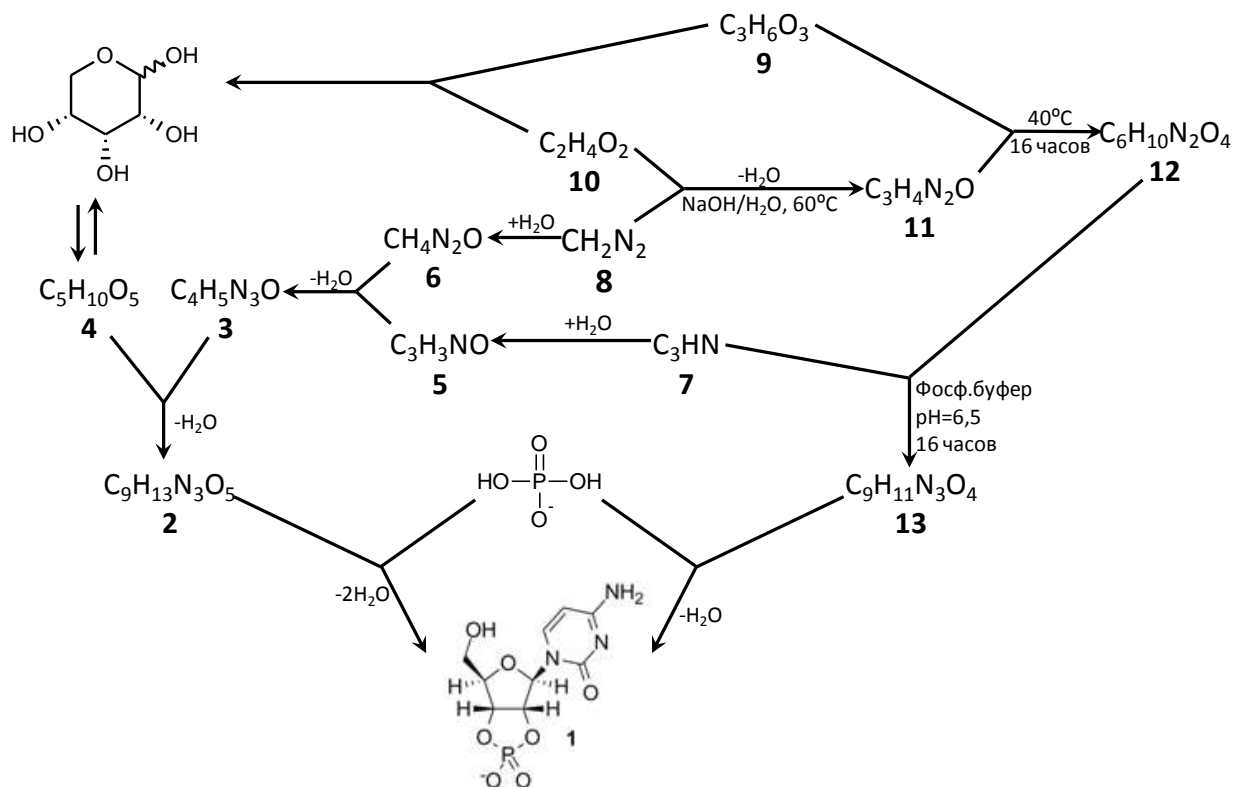
Одн

в изучении предбиогенных синтезов стала вышедшая в 2009 году работа Сандерленда с коллегами.

Авторы смешали *цианоацетилен (7)*, *цианамид (8)*, *глицеральдегид (9)*, *гликоальдегид (10)* и фосфат в воде и нагрели. Казалось бы, в данной смеси должно получаться огромное колич

здесь становятся катализаторами последующих, фосфат направляет реакции в нужную сторону задолго до того, как войти промежуточный продукт (11, содержит в себе оксазолиновый цикл

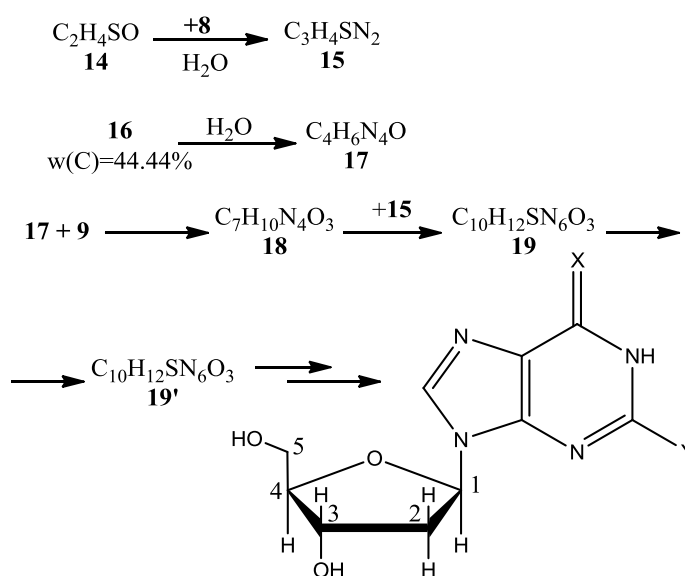
температуре и конденсируется во время ночных заморозков.



Задание 2. Расшифруйте приведенную схему химических превращений

После этого также было установлено, что L-пролин селективно связывается с L-9, что приводит к накоплению D-9 и, соответственно, стереоселективному синтезу получаемого рибонуклеотида.

В дальнейшем появились работы по возможному пребиотическому синтезу ДНК. Ключевым местом этих работ являлось использование серосодержащих соединений для получения 2'-дезоксирибонуклеотида.



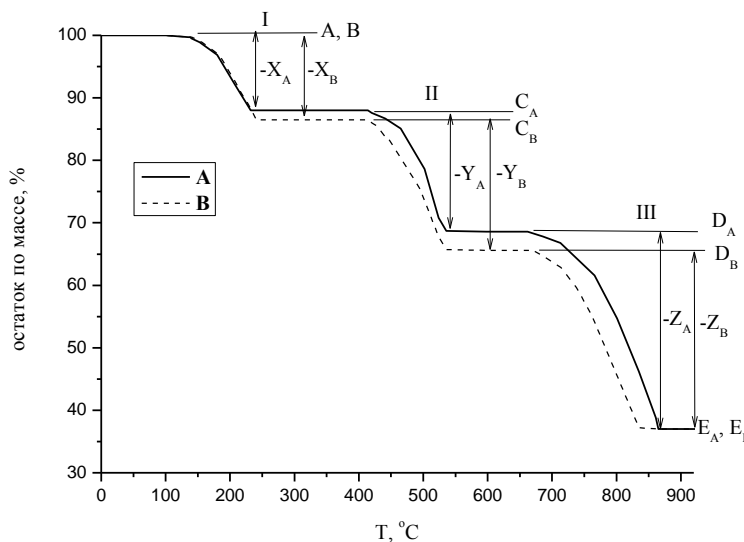
Задание 3. Расшифруйте приведенную схему превращений. Учтите, что (14) очень похоже на (10), (17) является продуктом олигомеризации (16) с добавлением одной молекулы воды, (19) образуется из (18) с образованием связи углерод-углерод, (19) и (19') являются изомерами, причем в (19) – два цикла, в (19') – три цикла. Расставьте в (19') номера углеродов, которые отмечены в финальном соединении

Физическая химия

Задача 1

Для установления компонентного состава, интервалов термической стабильности, чистоты веществ, кинетических параметров реакций разложения, применяют такой метод анализа, как термогравиметрия (ТГ). В этом методе изменение химических и физических параметров регистрируется как функция температуры или времени.

На рисунке представлен график изменения массы (%) твёрдого вещества от температуры при термическом разложении 100 г веществ **A** и **B** с образованием конечных продуктов **E_A** и **E_B** соответственно.



A			B		
шаг	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	потеря массы, %	шаг	$\Delta_r H^\circ$, кДж/моль	потеря массы, %
I	37	<i>a</i>	I	37.7	<i>a</i> + 1.2
II	35	19.2	II	35	18.9
III	177	30.1	III	177	29.7

На II стадии разложения **A** при 500 °С и нормальном атмосферном давлении выделяется 43 л **Y_A**. **Z_A** поглощается раствором Ba(OH)₂ с образованием осадка белого цвета.

Для того, чтобы определить содержание **X_A** в **A**, навеску **A** массой 0.7373 г растворили в концентрированной серной кислоте, полученный раствор перенесли в мерную колбу на 100 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование аликвоты объемом 10.0 мл понадобилось 20.2 мл 0.01 М раствора KMnO₄.

1. На основании данных термогравиметрии определите вещества **C_A**, **D_A**, **E_A**, **X_A**, **Y_A** и **Z_A**.

2. Определите вещество **A**, напишите уравнения реакций, протекающих при пробоподготовке и перманганатометрическом титровании.

3. Установите вещества **B**, **C_B**, **D_B**, **E_B**, **X_B**, **Y_B** и **Z_B**.

4. Напишите уравнения реакций всех стадий термического разложения **B**.

5. Определите $\Delta_f H^\circ_{298} X_B$ (кДж/моль), если известно, что

$$\Delta_f H^\circ_{298}(B) = -1685 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(Y_B) = -111 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(E_B) = -635 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta_f H^\circ_{298}(Z_B) = -394 \text{ кДж/моль}.$$

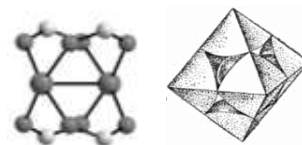
Задача 2

«Дышащие кристаллы»

Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат

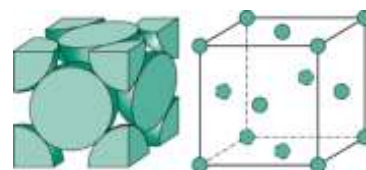
В 1989 г. был открыт новый класс пористых материалов, структура которых формируется из катионов переходных металлов, соединяющихся между собой мостиковыми органическими лигандами. Интерес к подобным материалам обусловлен перспективами их практического применения. Так, материал DUT-49 (голубые кубические кристаллы) демонстрирует самую высокую способность к адсорбции метана среди известных в настоящее время пористых соединений.

В основе структуры DUT-49 лежат фрагменты **A**, где два атома металла **X** соединены с помощью четырех карбоксильных групп анионов тетракарбоновых кислот **L(COO⁻)₄** (фрагмент **A**). Каждый фрагмент **A** находится в вершинах октаэдра, связанных между собой с помощью **L** (фрагмент **B**).



1. Сколько атомов **X** и фрагментов **L(COO⁻)₄** приходится на один фрагмент **B**?

Из **B** формируется кубическая элементарная ячейка DUT-49 (фрагмент **C**), в вершинах и в центрах

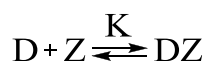


граней которой находятся фрагменты **B**, связанные с помощью **L**. Плотность DUT-49 составляет 0.310 г/см^3 , а объем элементарной ячейки — 101 нм^3 .

2. Рассчитайте количество фрагментов **B** в элементарной ячейке **C**.

3. Установите металл **X**. Ответ подтвердите расчетом. Примите, что $M(\text{L}(\text{COOH})_4) = 660.6 \text{ г/моль}$.

Физическая адсорбция представляет собой концентрирование вещества из объема в поверхностном слое материала. Молекулы газа **D** обратимо соединяются с активными центрами **Z** на поверхности пористого образца:



(K – константа адсорбционного равновесия). Зависимость адсорбции a от давления газа p описывается уравнением Ленгмюра:

$$a = a_{\max} \frac{Kp}{1 + Kp}$$

где a_{\max} – максимальная адсорбция, которая имеет место при очень высоком давлении, когда все активные центры **Z** заняты молекулами газа. Данные по адсорбции широко используются для установления таких характеристик образцов, как объем пор и площадь удельной поверхности. Ниже приведена таблица значений адсорбции азота (77 К) и метана (111 К) на DUT-49 в зависимости от их давлений (p_0 – давление насыщенных паров газа).

p/p_0	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
$a(\text{N}_2)$, ммоль/Г _{материала}	3,1	5,9	8,6	11,0	13,3
$a(\text{CH}_4)$, ммоль/Г _{материала}	7,4	13,5	10,8	12,9	14,7

4. В каких координатах зависимость $a(p)$ имеет линейный вид? Используя эти координаты, определите a_{\max} для азота и рассчитайте суммарный объем пор на 1 грамм DUT-49 ($\text{см}^3/\text{г}$) и его удельную площадь поверхности ($\text{м}^2/\text{г}$).

Значения адсорбции метана на DUT-49 изначально были приняты учеными за приборную ошибку эксперимента. Однако позднее им удалось установить истинную причину этого необычного явления.

5. Что вызвало удивление ученых? Какие значения адсорбции в области насыщения ожидали получить исследователи? Предложите разумное объяснение обнаруженного явления. Ответ подтвердите расчетом.

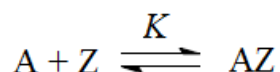
Дополнительно известно, что в случае адсорбции метана $a_{\max} = 31,9$ ммоль/ $\Gamma_{\text{материала}}$.

Справочные данные, необходимые для решения задачи:

—————, —————, —————, —————, —————, —————

Задача 3

Адсорбцию газов на твёрдой поверхности в ряде случаев можно описать как обратимую химическую реакцию



где A – молекула газа,

Z – свободный активный центр твёрдой поверхности,

AZ – занятый молекулой A активный центр поверхности.

K – константа равновесия адсорбции.

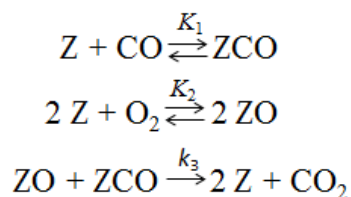
В приближениях Ленгмюра полагается, что происходит заполнение поверхности только одним слоем частиц, все центры поверхности равноценны и нет взаимодействий между адсорбированными частицами одного сорта.

1. Определите знаки функций $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ и $\Delta_r S$ для самопроизвольной адсорбции. Каким фактором – энтальпийным или энтропийным – определяется протекание данного процесса? Кратко объясните.

2. Как влияет изменение температуры на равновесие адсорбции? Ответ обоснуйте.

3. Зная давление газа и константу равновесия адсорбции, выведите выражение для равновесной степени заполнения θ поверхности (доли заполненной поверхности) молекулами A для приведённой модели адсорбции. Используйте понятие поверхностной концентрации для подсчёта свободных и занятых активных центров поверхности.

4. Процесс каталитического окисления угарного газа может быть упрощённо представлен совокупностью трёх стадий:



Зная полную концентрацию активных центров катализатора $[Z]_0$, давления газов и полагая, что адсорбция газов подчиняется приближениям Ленгмюра, выведите выражение для скорости представленной каталитической реакции (скорости образования CO_2). Считайте, что равновесия устанавливаются быстро. Какие порядки по O_2 и CO имеет реакция при их малых давлениях?

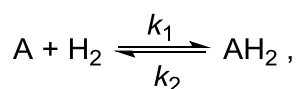
5. Скорость данной каталитической реакции может быть записана также как $V = k_{эфф} \theta_{\text{ZCO}} \theta_{\text{ZO}}$, где θ_{ZCO} и θ_{ZO} – степени заполнения активных центров поверхности катализатора молекулами CO и атомами O соответственно.

Используя данные пункта 4, выведите выражение для $k_{эфф}$ в данной записи.

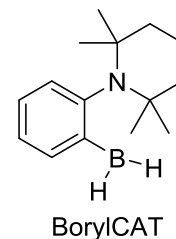
6. Липучка для мух работает до тех пор, пока на ней не образуется полный слой прилипших мух. Можно ли считать процессы в системе «мухи – липучка» аналогом ленгмюровской адсорбции? Ответ обоснуйте.

Задача 4

Молекулярные пинцеты – это химические соединения, способные захватывать другие молекулы меньшего размера, связываясь с ними с двух противоположных сторон. Одним из многочисленных примеров соединений подобного рода являются аминокислоты с пространственно близко расположенными функциональными группами, которые способны обратимо связывать молекулу водорода по реакции



где А – аминокоборан. Структурная формула одного из веществ такого типа 1-(2-борилфенил)-2,2,6,6-тетраметилпиперидина (BorylCAT) приведена на рисунке справа.



1. Объясните, каким образом аминокоборан BorylCAT может связывать молекулу водорода.

Термодинамика и кинетика реакции BorylCAT с водородом были изучены в растворе в CD_2Cl_2 при температурах от 0 до 30 °С методом спектроскопии ЯМР. В таблице приведены полученные значения констант равновесия K_c для прямой реакции (т. е. реакции связывания водорода) и констант скорости k_2 для обратной реакции диссоциации комплекса AH_2 .

T, °C	0	10	20	30
K_c, M^{-1}	110	50	30	10
k_2, c^{-1}	0,001	0,004	0,011	0,076

2. Не проводя расчётов, определите знаки энтальпии (Δ_rH°) и энтропии (Δ_rS°) для реакции связывания водорода аминокобораном BorylCAT. Аргументируйте свой ответ.

3. Найдите значения Δ_rH° и Δ_rS° для реакции связывания водорода аминокобораном BorylCAT, считая эти величины постоянными в использованном в экспериментах диапазоне температур.

4. Определите энергию активации для диссоциации комплекса BorylCAT с водородом.

В раствор BorylCAT в CD_2Cl_2 в течение 1 секунды барботировали водород при 0 °С. Так как в этих условиях BorylCAT находится в большом избытке по отношению к водороду, то можно считать, что зависимость $[H_2]$ от времени описывается следующей формулой:

где $[H_2]_\infty$ – равновесная концентрация водорода.

5. Оцените, через какое время после начала барботирования концентрация свободного водорода в растворе будет отличаться от равновесной в этих условиях не более чем на 1 %.

В две одинаковых ампулы для спектроскопии ЯМР, выдерживающие повышенные давления, поместили по 0,50 мл раствора BorylCAT в CD_2Cl_2 с концентрацией 0,05 М. Через оба раствора пропускали аргон при атмосферном давлении в течение минуты. Затем через раствор в первой ампуле с помощью тонкого капилляра, доходящего до дна ампулы, в проточном режиме барботировали водород при давлении 5,0 бар до установления термодинамического равновесия. В случае второй ампулы водород быстро напустили в верхнюю часть ампулы, изначально заполненную аргоном, до тех пор, пока общее давление в ампуле не достигло 5,0 бар (количество растворившегося за это время водорода пренебрежимо мало). Затем доступ водорода перекрыли, а ампулу оставили до установления термодинамического равновесия.

6. Для растворов в обеих ампулах рассчитайте мольную долю водорода φ , связанного в комплекс с BorylCAT, от общего количества водорода в растворе. Эксперименты проводились при 0 °С. Считайте, что ампулы имеют форму цилиндра с внешним диаметром 5,0 мм, толщиной стенок 0,77 мм и высотой 20,3 см. Зависимость растворимости водорода от давления подчиняется закону Генри (см. справочные данные).

Справочные данные:

Зависимость константы равновесия от температуры:

Уравнение Аррениуса:

Закон Генри: $C = \frac{P}{H}$, где C – концентрация газа в растворе, H – константа Генри, P – парциальное давление газа над раствором.

Константа Генри для H_2 при 0 °С: $H = 2,10 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹·бар⁻¹.

1 бар = 10⁵ Па.

Задача 5

Явление флуоресценции было открыто Стоксом при наблюдении того, что некоторые вещества при облучении невидимым ультрафиолетовым излучением

светятся синим светом. В общем случае при поглощении веществом света с определенной длиной волны λ_1 может излучаться свет с другой длиной волны λ_2 . Различие между длинами волн может быть обусловлено тем, что перешедшая в возбужденное электронное состояние молекула или кристаллическая решетка возвращается в невозбужденное состояние, но не на нулевой, а на один из возбужденных колебательных уровней. Известно, что энергия n -го колебательного уровня описывается формулой $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu$, где ν – частота колебаний.

1. Выразите длину волны испускания λ_2 через длину волны возбуждения λ_1 , номер колебательного уровня n , на который возвращается молекула, и частоту колебаний ν .

(Считайте, что до возбуждения, а также в возбужденном состоянии молекула находится на нулевых колебательных уровнях).

Часто вещества флуоресцируют, одновременно испуская свет с разными длинами волн. При этом разность частот испускаемого света для соседних максимумов интенсивности в спектре одинакова.

2. Выразите эту разность через те же переменные, что и в п.1.

С помощью измерения интенсивности флуоресценции можно определять очень малые концентрации флуоресцентных молекул, а также изучать химические процессы с их участием.

Белковые молекулы способны к флуоресценции за счет присутствия в их аминокислотной последовательности триптофана и тирозина. При образовании комплексов таких белков с низкомолекулярными соединениями флуоресценция может исчезать.

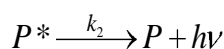
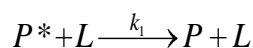
Белок альбумин связывается с аскорбиновой кислотой (L) в мольном соотношении 1 : 1. Были приготовлены растворы с одинаковой концентрацией белка $1,0 \cdot 10^{-6}$ М и различными концентрациями лиганда. Измеренные значения интенсивности флуоресценции F (которая пропорциональна концентрации несвязанного белка) приведены в таблице. Интенсивность возбуждающего

излучения в ходе эксперимента не меняется.

c_L / M	$F, \text{отн. ед.}$
0	923
$1,0 \cdot 10^{-4}$	352
$2,0 \cdot 10^{-4}$	218
$3,0 \cdot 10^{-4}$	160
$4,0 \cdot 10^{-4}$	126
$5,0 \cdot 10^{-4}$	101
$6,0 \cdot 10^{-4}$	84

3. Найдите значение константы устойчивости комплекса альбумина с аскорбиновой кислотой.

Снижение интенсивности флуоресценции может быть также связано с тем, что возбужденное состояние (P^*) при соударении с другой молекулой (L) переходит в невозбужденное (P) без испускания света. Пусть константа скорости этого процесса равна k_1 , в то время как константа скорости излучательного перехода равна k_2 :



4. Покажите, что при гашении флуоресценции по вышеприведенному механизму и отсутствии комплексообразования между P и L зависимость интенсивности флуоресценции F от концентрации L (c_L) при постоянной концентрации P выражается уравнением $\frac{F_0}{F} = K'c_L + 1$, где F_0 – интенсивность флуоресценции при $c_L = 0$. Выразите K' через k_1 и k_2 .

Некоторые молекулы способны одновременно гасить флуоресценцию белка и за счет связывания, и за счет столкновений с молекулами в возбужденном состоянии. Связывание альбумина с кофеином тоже происходит в мольном соотношении 1 : 1. Были приготовлены растворы с одинаковой концентрацией белка $5 \cdot 10^{-6}$ М и различными концентрациями кофеина. Измеренные значения интенсивности флуоресценции (которая пропорциональна концентрации несвязанного белка) приведены в таблице.

c_L / M	$F, \text{отн. ед.}$
0	953
$2,0 \cdot 10^{-4}$	399
$4,0 \cdot 10^{-4}$	231
$6,0 \cdot 10^{-4}$	158
$8,0 \cdot 10^{-4}$	115
$1,0 \cdot 10^{-3}$	86
$1,2 \cdot 10^{-3}$	68

5. Найдите возможные значения константы устойчивости комплекса альбумина с кофеином.