

Дорогие участники!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Химия и жизнь» и «Физическая химия». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом.

Обязательное условие:

- участники из 9 классов выбирают задачи не менее, чем из двух (2) различных блоков;

- участники из 10 классов выбирают задачи не менее, чем из трёх (3) различных блоков, причем из блока «Неорганической химии» можно выбирать только из задач 5, 6, 7, 8;

- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока, причем из блока «Неорганической химии» можно выбирать только из задач 7, 8.

Желаем удачи!

Неорганическая химия

Задача 1

При пропускании электрического тока силой 0,2 А через 50 мл жидкости X на одном из двух платиновых электродов сразу же (t_0) началось выделение газа (катодное и анодное пространство разделены). Вскоре ($t_1 = 51$ мин. 30 сек.) газ начал выделяться и на втором электроде. Спустя некоторое время (t_2) электролиз закончили. Газы, выделяющиеся на электродах в разные моменты времени, пропускали через водный раствор йодида калия. Сделанные при этом наблюдения приведены в таблице:

Момент отбора пробы газа	Наблюдения, сделанные при пропускании через водный раствор йодида калия...	
	...газа, выделяющегося на первом электроде	...газа, выделяющегося на втором электроде
t_0	Раствор вначале приобрёл коричневую окраску, которая через некоторое время исчезла.	—
t_1	Раствор вначале приобрёл коричневую окраску, которая через некоторое время исчезла.	Видимых изменений не произошло.
t_2	Видимых изменений не произошло	Видимых изменений не произошло.

Электроды извлекли из раствора и взвесили. Оказалось, что масса второго электрода увеличилась на 0,2048 г.

1. Определите качественный и количественный состав исходной жидкости, если известно, что массы осадков, образующихся при смешении равных объёмов этой жидкости (50 мл) со взятыми в избытке водными растворами фосфата натрия и ацетата свинца (II), равны 0,5080 и 1,2541 г, соответственно.

2. Какое время проводили электролиз ($t_2 = ?$), если объёмы газообразных продуктов, выделившихся на обоих электродах оказались равны?

3. Напишите уравнения всех упомянутых в тексте задачи реакций.

Примечание. При расчетах используйте формулу:

$$m = (M \cdot I \cdot t) / (z \cdot F),$$

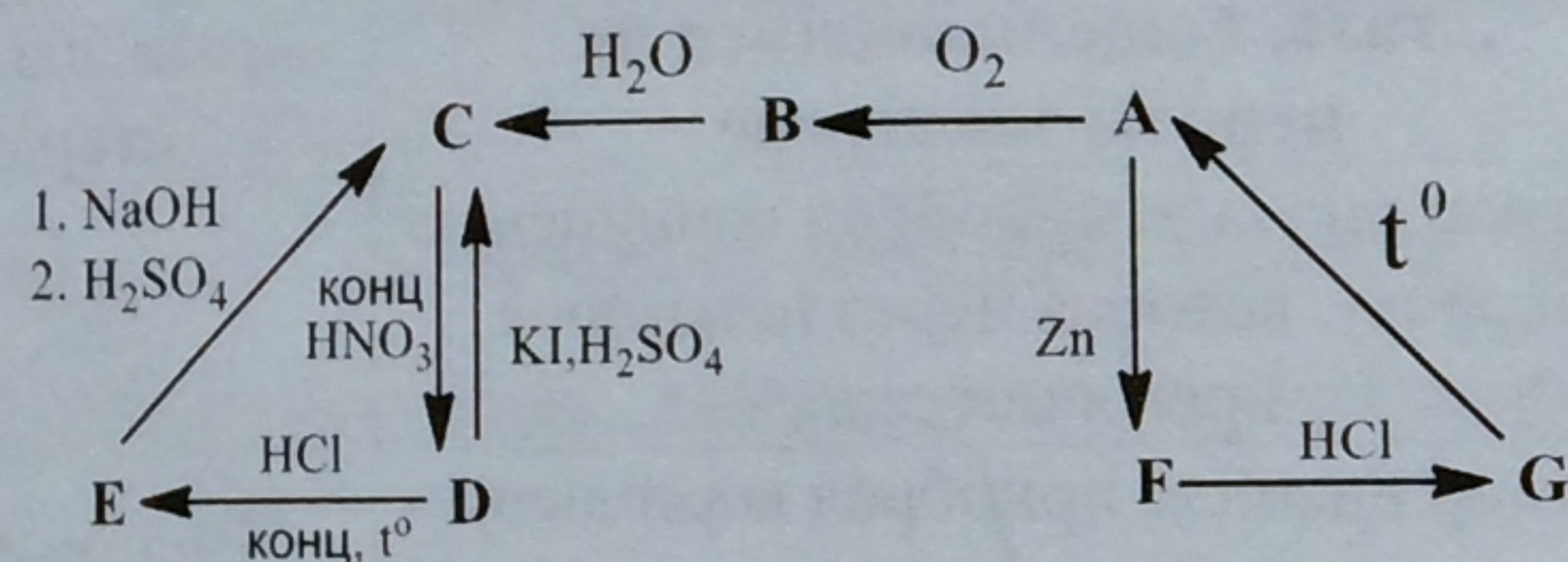
где m – масса вещества, образовавшегося на катоде или аноде, [г], M – его молярная масса, [г/моль]; I – сила тока, [А]; t – время электролиза, [с]; z – количество принимаемых или отдаваемых электронов, которое приходится на 1 молекулу образующегося на электроде вещества, $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея (заряд 1 моль электронов).

При расчетах примите, что выходы по току составляют 100%.

Задача 2

животное + самолет
(загадка)

Простое вещество **A** участвует в цепочке превращений:



Известно, что **B** представляет собой белый порошок, при растворении в воде дающий кислую реакцию среды, **C** – бесцветную ядовитую жидкость, а **G** – бесцветный ядовитый газ. Соединение **H** – первое органическое производное **A**, представляющее собой дурно пахнущую жидкость (7.08% кислорода, 21.24% углерода по массе), – было получено действием хлорида **E** на водный ацетат калия. Реакция сопровождается выделением углекислого газа.

Задание:

1. Определите, о каких веществах идет речь в задаче (вещества **A** – **G**), напишите уравнения всех представленных на схеме реакций (10 реакций).
2. Определите состав **H** и приведите уравнение реакции его образования.
3. Объясните, почему **E** не образует димеров в паровой фазе, в отличие от $AlCl_3$?
4. Реакция $G \rightarrow A$ имеет некоторое аналитическое значение по сей день, приведите уравнения реакций, позволяющих отличить **A**, образующийся

в виде серого налета, от его более тяжелого аналога по таблице Менделеева?

Задача 3

Юный химик взял в лаборатории белый порошок бинарного соединения **A**, содержащего элемент **X**, растворил в холодной воде (**р-ция 1**). После этого добавил в полученный раствор избыток раствора гидроксида натрия и пропустил через него ток хлора (**р-ция 2**). При этом образовался бесцветный раствор вещества **B**.

Раствор соли **B**, в котором содержался также избыток гипохлорита натрия, Юный химик смешал с раствором бледно-розовой соли **B** металла **Y**. При этом получился ярко-красный раствор (**р-ция 3**), при высаливании¹ этиловым спиртом из раствора выпал осадок кристаллогидрата **Г**.

Для анализа полученного вещества Юный химик нагревал 0,5000 г **Г** его при $150^\circ C$ пока масса не перестала изменяться, масса остатка составила 0,3664 г (**р-ция 4**). Далее Юный химик пропустил в ток сернистого газа в водный раствор 0,5000г **Г** (**р-ция 5**). После прекращения реакции он нагрел раствор для удаления избытка сернистого газа из раствора и разделил его на две равные части. К первой он добавил небольшой избыток нитрата серебра (**р-ция 6**). При этом выпал желтоватый осадок **Д** массой 0,1452 г. А после отделения осадка к фильтрату Юный химик добавил небольшой избыток раствора хлорида бария (**р-ция 7**). Выпавший белый осадок **Е** он отделил высушил и взвесил, его масса составила 0,6252 г. Вторую часть раствора Юный химик охладил и добавил к ней раствор гидросульфида аммония (**р-ция 8**). При этом образовался осадок розового цвета **Ж**, содержащий металл **Y**, который Юный химик отделил и высушил в атмосфере азота при $100^\circ C$, масса осадка составила 0,0179 г.

¹ при добавлении этилового спирта снижается растворимость вещества **Г**

Дополнительная информация:

Вещество А способно реагировать с угарным газом даже при комнатной температуре (р-ция 9). В результате этого взаимодействия образуется простое вещество З, которое окрашивает крахмал, и бесцветный газ И, входящий в состав воздуха, с относительной плотностью по водороду равной 21.83.

Вещество Б является солью кислоты К, которая образует среднюю соль серебра Л.

Известно, что соль В дает осадок Е с солями бария. В природе металл У встречается в виде оксида М.

Массовые доли элементов Х и У в некоторых соединениях:

	А	Б	В	Д	Л	М
$\omega(X), \%$	76.04	43.18		54.05	16.65	
$\omega(Y), \%$			19.84			63.20

Вопросы:

1. Определите элементы Х, У, вещества А - М. Ответ обоснуйте. Состав А, Б, В, Д, Л, М подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций (1 - 9). Реакции 6 - 8 напишите в сокращенной ионной форме.
3. Почему вещество Ж юный химик сушил в атмосфере азота? Что произойдет, если нагревать это вещество на воздухе, напишите уравнение реакции.

Задача 4

1. Соли неорганической кислоты Х1, содержащей элемент А, могут быть получены при взаимодействии бинарного газообразного соединения А1 и кислых солей кислоты Х2 (реакция 1). Раствор безводной кислоты Х1 в диэловом эфире разлагается выше -5°C на соединение А1 и А2 - ангидрид устойчивой кислоты Х3 (реакция 2).

2. Натриевую соль А3 кислоты Х1 используют как «фиксаж» в фотографии

для растворения бромида серебра (реакция 3). Из этого раствора может быть выделена соль А4, содержащая 19.32 % серебра и 34.35 % элемента А.

3. Кислые соли кислоты Х2 – восстановители умеренной силы. В реакции с иодом, используемой в объемном анализе, получают соли кислоты Х3 (реакция 4). При взаимодействии цинковой пыли при низких температурах с ангидридом кислоты Х2 получается соль кислоты Х4 (реакция 5). Безводная натриевая соль А5 кислоты Х4 содержит 26.43% натрия. Соль А5 при нагревании в качестве одного из продуктов дает А3 (реакция 6)

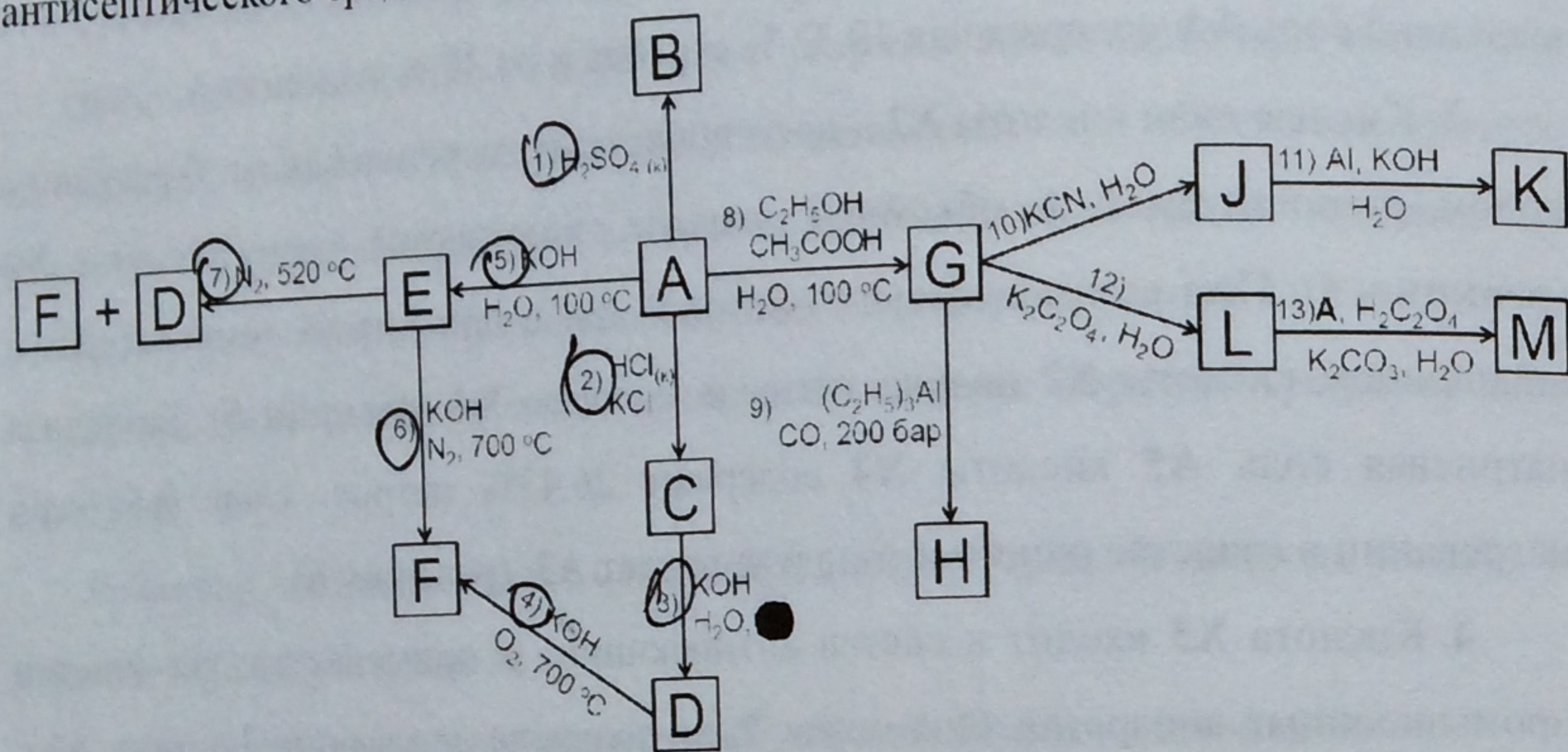
4. Кислота Х5 входит в состав антинакипина и применяется для очистки промышленных аппаратов. Она может быть получена при взаимодействии А2 с эквимолярным количеством аммиака (реакция 7). Соли кислоты Х5 находят применение в пиротехнике. Калийную соль А6 кислоты Х5 получают при взаимодействии кислоты Х5 с кислой солью кислоты Х3 в присутствии гидроксида кальция (реакция 8).

1. Определите элемент А. Ответ обоснуйте.
2. Установите формулы соединений Х1 – Х5 и А1 – А6. Во все упомянутые соединения входит элемент А.
3. Напишите уравнения реакций 1 – 8. Реакции 1, 4, 5 напишите в сокращенной ионной форме.
4. В газовой фазе молекулы А2 находятся в равновесии с тримером. Изобразите строение молекулы А2, тримера А2, аниона кислоты Х4 и кислоты Х5.

Задача 5

Элемент Х имеет огромное значение в металлургии, при производстве гальванических элементов и в тонком органическом синтезе, а его соединения демонстрируют чрезвычайно разнообразную окраску. В лабораторных условиях соединения элемента Х во всех доступных ему степенях окисления можно получить, исходя из вещества А, разбавленный водный раствор (малинового цвета) которого находит широкое применение в быту в качестве

антисептического средства. Примеры подобных синтезов показаны на схеме.



Все зашифрованные вещества содержат элемент X. А, С – М – кристаллические вещества, бинарное соединение В – жидкость. Окраска соединений и содержание элемента X в некоторых из них приведены в таблице.

Соединение	Цвет соединения	Массовое содержание элемента X, %
$KMnO_4$ А	$KMnO_4$ Темно-фиолетовый	34,76
Жидкость В	Mn_2O_7 Темно-зеленый (в отраженном свете), темно-красный (в проходящем свете)	49,55
Члм сб С	K_2MnCl_4 Черный	15,88
К/р/с D	Темно-коричневый (бурый)	
Е	Темно-зеленый	
Ф	Синий	
Г	Светло-розовый	22,42
Н	Золотистый $Mn_2(CO)_{10}$	
Ж	Синеваго-фиолетовый	13,03
К	Белый	
Л	Светло-розовый	30,69
М	Красно-фиолетовый	11,20

При небольшом нагревании 0,1 моль вещества С среди продуктов его разложения можно обнаружить 14,9 г KCl и удушливый желто-зеленый газ (реакция 14), на полное поглощение которого требуется 160 мл 1,25 М горячего

раствора NaOH (реакция 15).

При растворении 0,1 моль вещества F в воде образуется зеленый раствор вещества E (pH > 7) и выпадает осадок D, массой 4,35 г (реакция 16). Нейтрализация зеленого раствора приводит к постепенному выпадению дополнительного количества осадка D и изменению окраски раствора на малиновую, связанную с образованием A (реакция 17).

В соединениях G, J и L степень окисления X одинаковая; в J, K и M координационное число центрального иона равно шести; этанол в реакции 8, триэтилалюминий в реакции 9 и алюминий в реакции 11 – восстановители.

Вопросы:

1. Напишите все приведенные на схеме уравнения реакций (13 уравнений). Установите и подтвердите расчетом состав соединений А, В, С, G, J, L и М.
2. Напишите уравнения реакций 14 – 17.
3. Изобразите строение соединения Н.

Задача 6

X – серебристо-белый переходный металл, входящий в состав сплава, обладающего эффектом памяти формы². Тонкий порошок металла X реагирует при нагревании с кислородом, с образованием оксида А, это соединение является белым пигментом в красках. Спеканием металла X с его оксидом А можно получить В. При взаимодействии А с углем и хлором при высокой температуре образуется газообразный в условиях реакции С, при нормальных условиях это жидкость.

Металл X растворяется в соляной кислоте, при этом образуется фиолетовый раствор вещества D. Металл X реагирует с иодом в ацетонитриле (CH₃CN), из полученного раствора может быть выделено в кристаллическом виде парамагнитное вещество E. В этом ионном соединении катион металла X

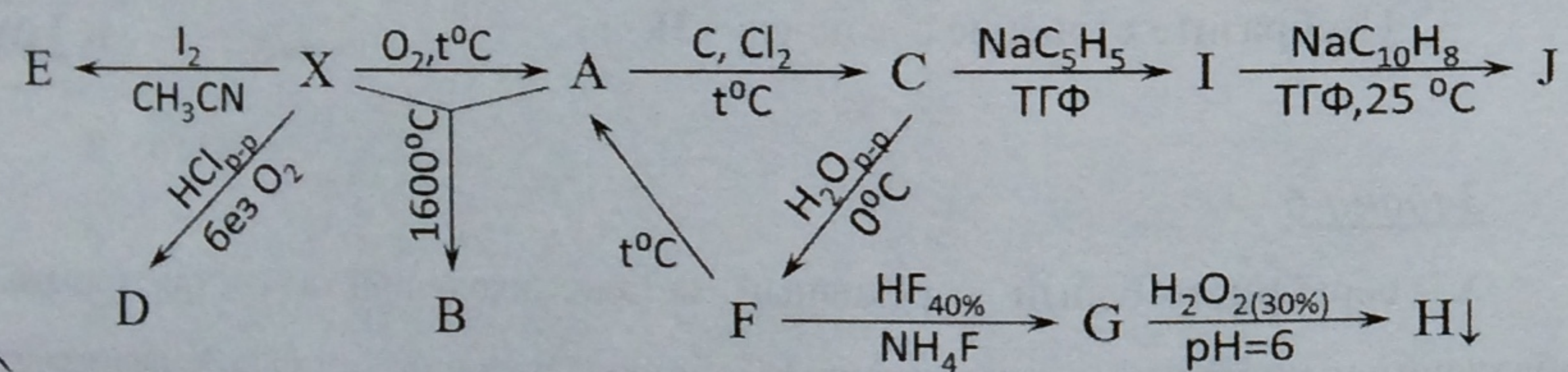
² Сплав с памятью формы при нагревании возвращается к первоначальной форме после деформации

находится в октаэдрическом окружении³ атомов азота, а все анионы идентичны.

Вещество **C** гигроскопично и «дымит» на воздухе. При взаимодействии **C** с холодной водой образуется белое вещество **F**, нагреванием которого можно получить **A**. Вещество **F** называют кислотой, но с щелочами оно практически не реагирует, зато растворяется в плавиковой кислоте с образованием вещества **G**, которое существует только в растворе. Если к раствору **G** добавить перекись водорода и нейтрализовать избыток плавиковой кислоты с помощью раствора аммиака, то при pH=6 почти количественно выпадает диамагнитное вещество **H**.

При добавлении **C** к раствору циклопентадиенилнатрия в тетрагидрофуране (ТГФ) образуется вещество **I**, которое может быть перекристаллизовано из толуола.

J синтезируют, добавляя раствор **I** к раствору натрия и нафталина в ТГФ при 25°C. Пирофорные кристаллы **J** получают перекристаллизацией из бензола.



В-во	$\omega(\text{X}), \%$	Цвет	В-во	$\omega(\text{X}), \%$	Цвет
B	66.6	фиолетовый	H	20.9	ярко-желтый
E	3.33	черный	I	19.2	ярко-красный
F	41.3	белый	J	26.9	зелёный

1) Определите металл **X** и вещества **A - J**, ответ обоснуйте. Состав **B, E, F, G, H, J** подтвердите расчетом.

2) Напишите уравнения всех реакций согласно приведенной схеме.

3) Напишите уравнение реакции **F** с раствором NaOH и **A** с расплавом NaOH.

4) Приведите химический состав и название минерала металла **X**.

³ Вокруг атома **X** ближайшие соседи располагаются в вершинах октаэдра (правильный многогранник с шестью вершинами)

Задача 7

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 непереходный 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 А и У «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 В и У₁, а с точки зрения соотношений элементов – как продукт присоединения А и У в соотношении 1:2.

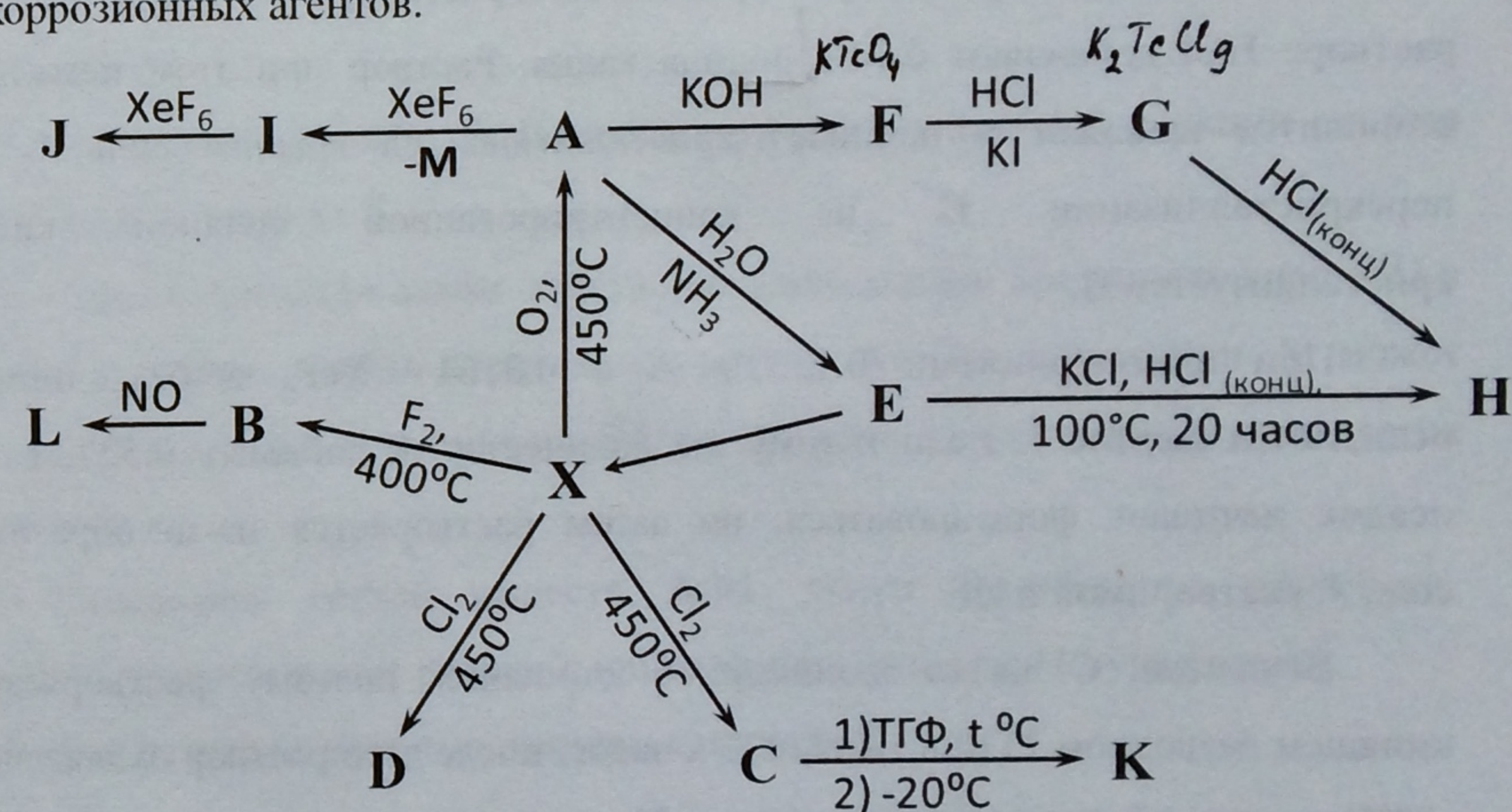
С и D реагируют с водой, в случае С продуктами, содержащими Z, являются А и Е (доля Z 73,23% в безводном веществе) (реакция 10), а в случае D – только Е (реакция 11), которое относительно стабильно в водном растворе, но весьма взрывоопасно в безводном виде. Раствор Е, если его осторожно обработать гидроксидом натрия, даёт монозамещённую соль F (реакция 12), которая в концентрированном щелочном растворе разлагается с выделением газа А 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 В, С и D. Объясните, почему эти соединения весьма обогатили представления о химической связи.
5. Какой параметр, важный для осуществления реакции с У, близок у газов А и X?

Задача 8

«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 А, которое кристаллизуется из газовой фазы в виде светло-жёлтых кристаллов, хорошо растворимых в воде, массовая доля X в А составляет 63,85%. X реагирует со фтором в закрытом никелевом сосуде при 400°C с образованием В. При взаимодействии X с хлором в запаянных ампулах в зависимости от количества хлора возможно образование С и D. Так, в избытке хлора, при

мольном отношении $\text{Cl}_2 : \text{X} = 6$ 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 TF_3 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 (15 уравнений).

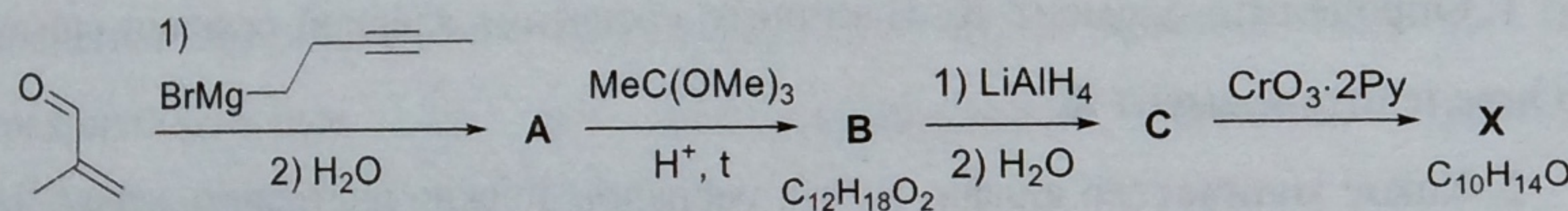
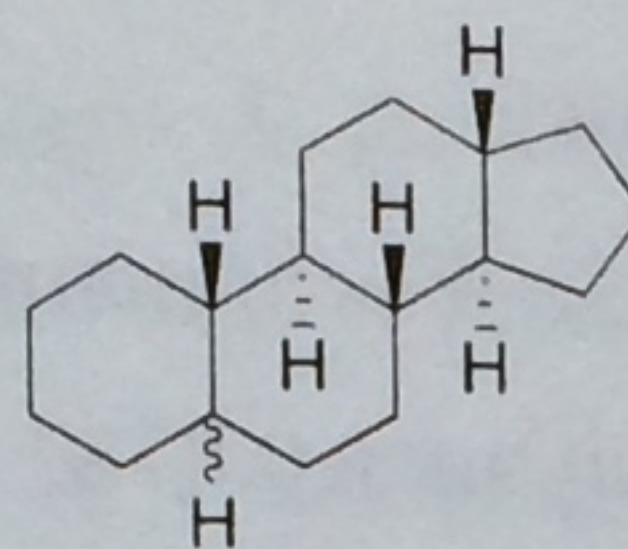
4. Изобразите возможные изомеры вещества **K**.

⁴ Координационное число – это число ближайших соседей в кристаллической структуре

⁵ Имеют различный состав, но одинаковые кристаллические структуры

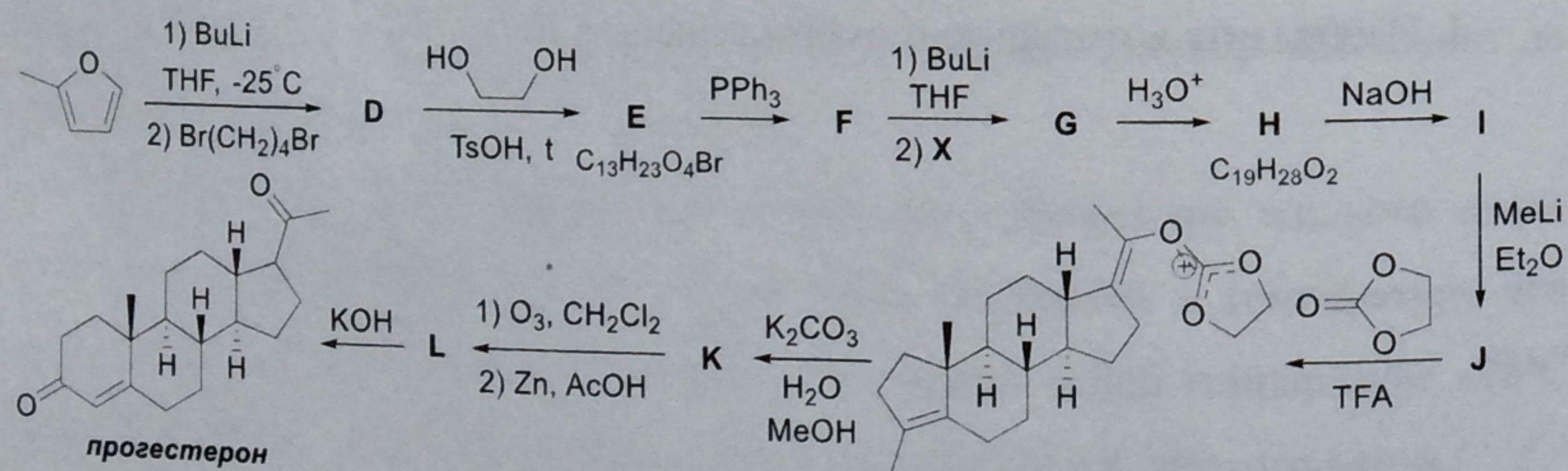
Задача 1

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*)-3-метилнон-3-ен-7-иналь (**X**), использованный далее в синтезе прогестерона.



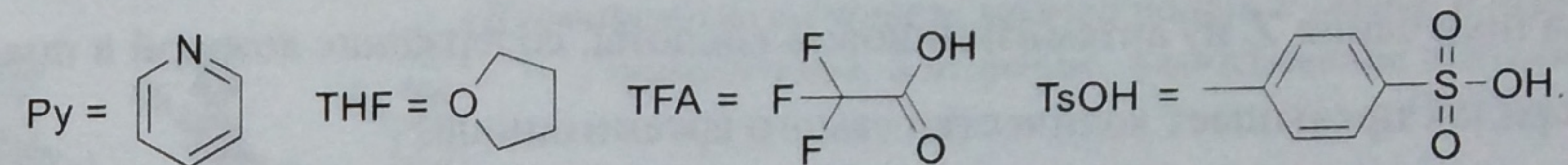
1. Приведите структурные формулы соединений **A–C**, учитывая, что превращение **A** в **B** является постадийным процессом, включающим в себя перегруппировку Кляйзена (так называемая перегруппировка Джонсона-Кляйзена).

Вторая часть синтеза показана на схеме ниже:



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

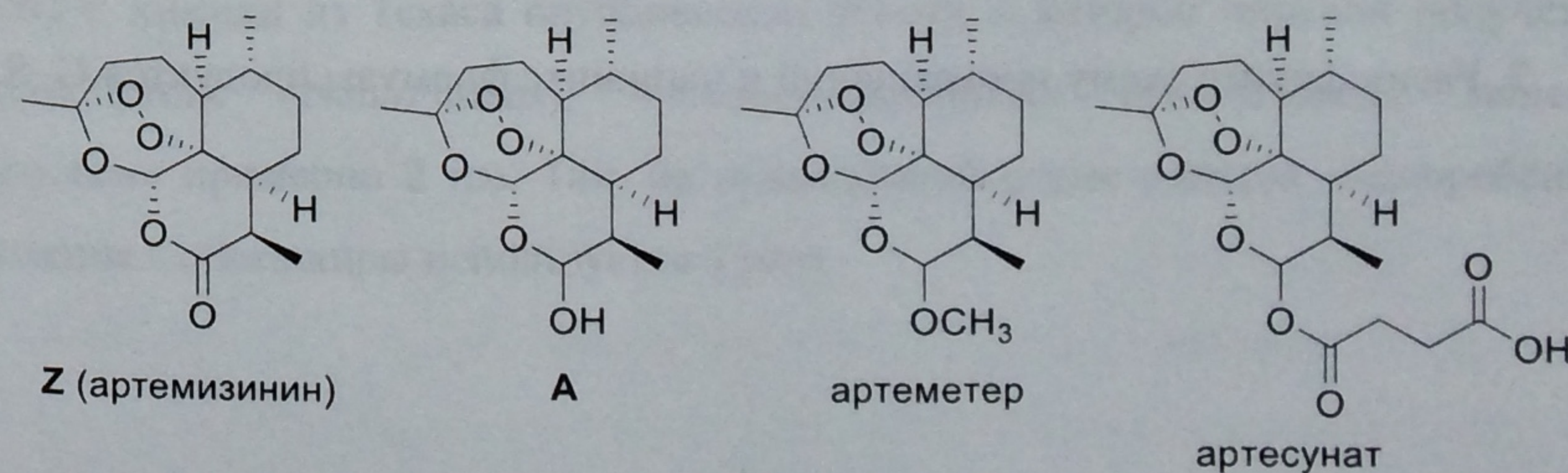
Примечание: Me = метил; Et = этил; Bu = бутил; Ph = фенил;



Задача 2

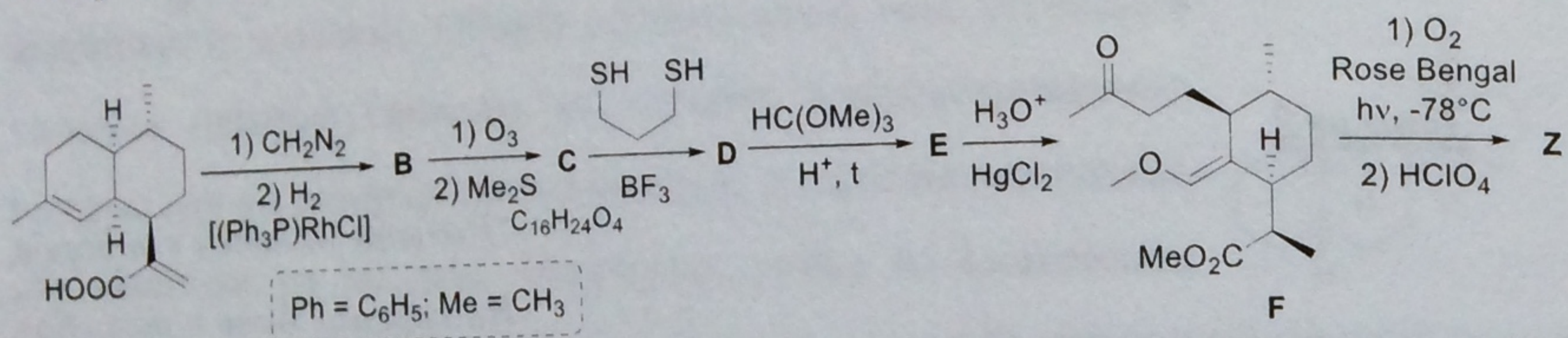
*Полынь ютится у заборов,
На крышах бань и погребов,
Цветёт на склонах косогоров,
В канавах, около столбов...*
(«Полынь», Тимофей Белозеров)

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.



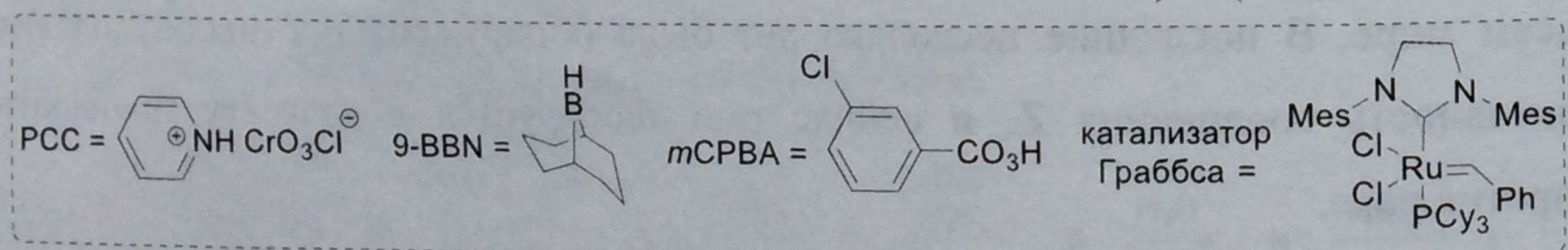
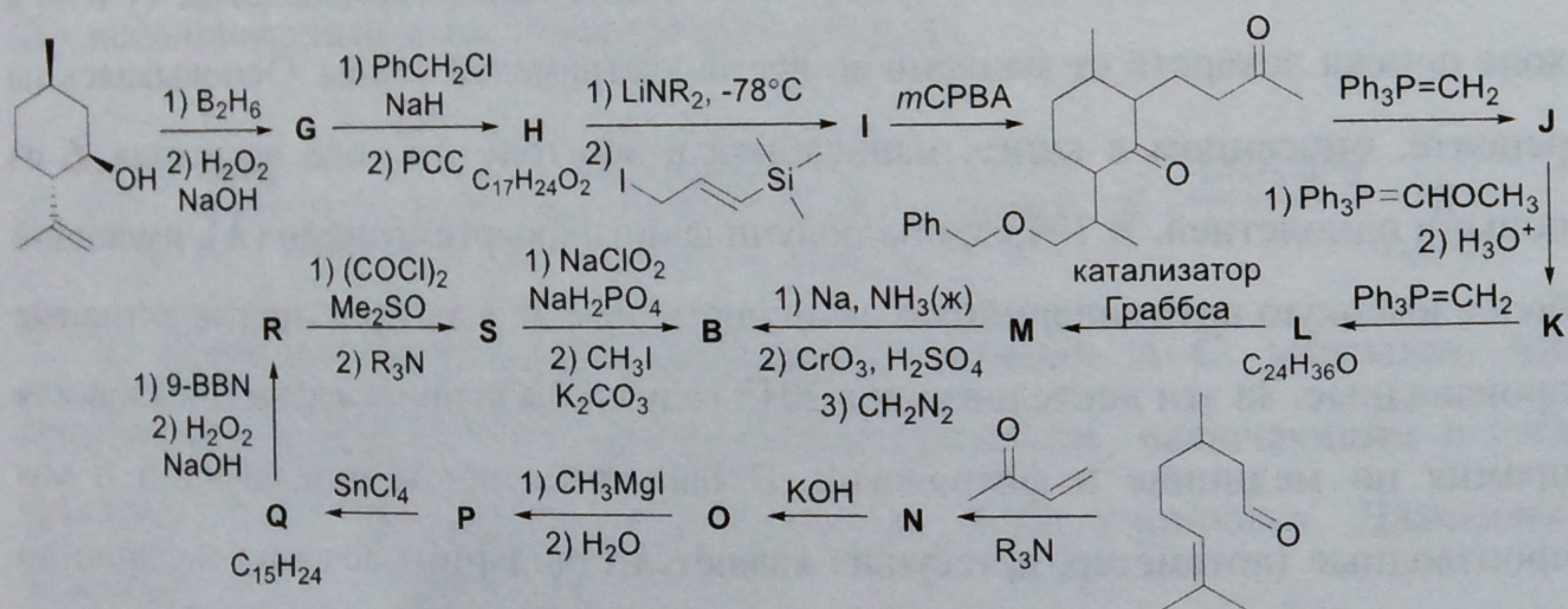
Высокая стоимость и ограниченная биологическая доступность **Z** привели к необходимости поиска синтетических методов его получения.

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



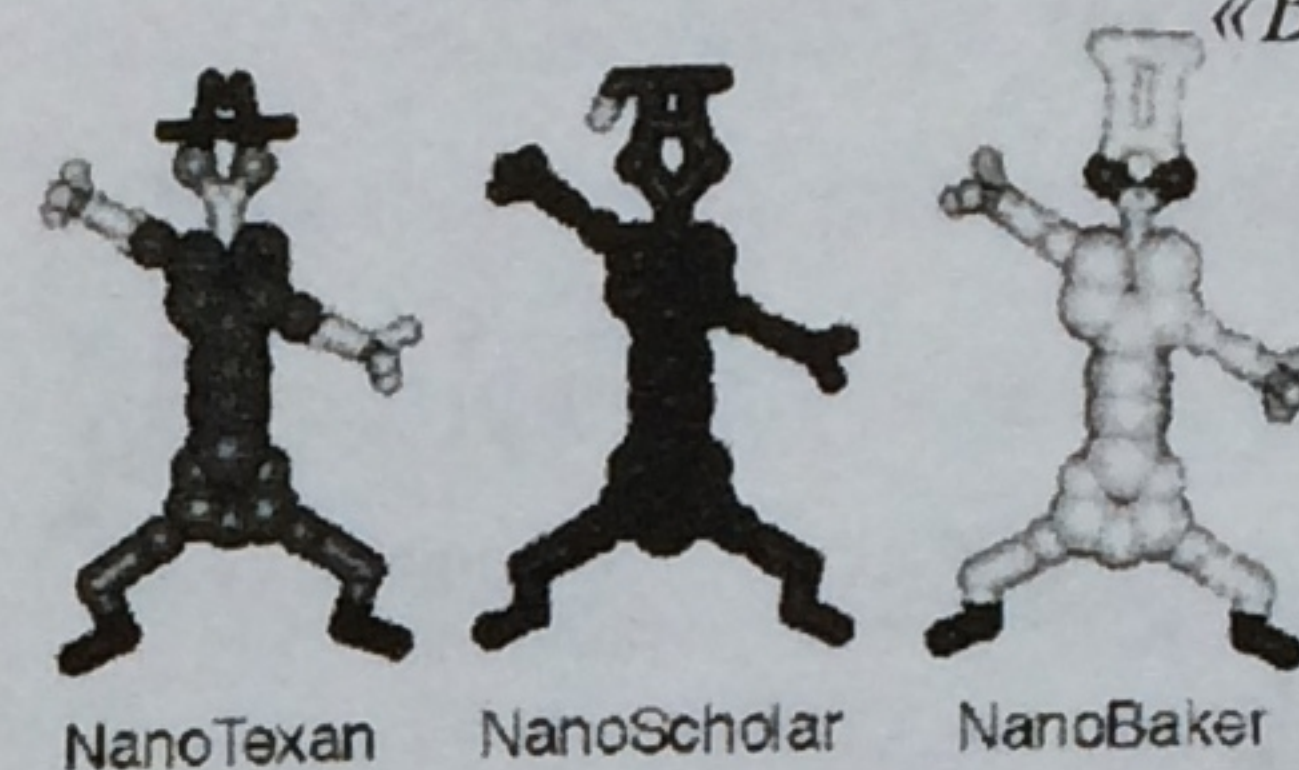
1. Расшифруйте схему превращений и напишите формулы продуктов **B–E**.

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



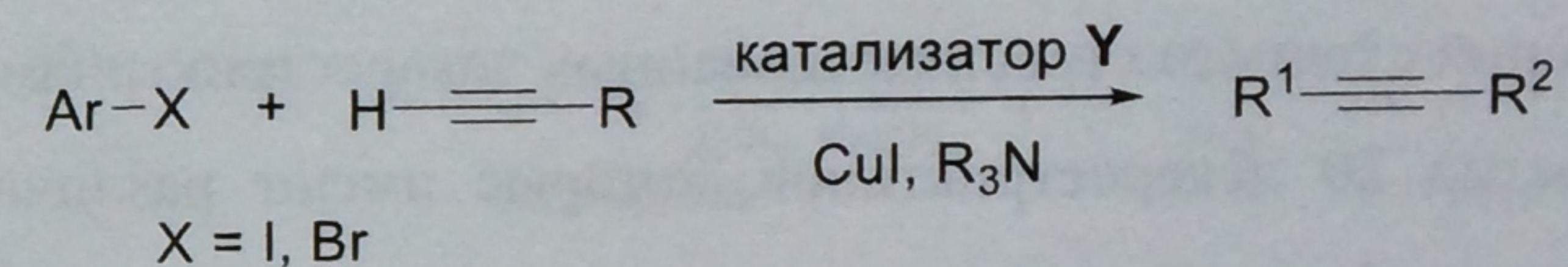
«В органическом синтезе можно найти и вызов, и дерзание приключения, и озарение, и вдохновение искусства.»

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.

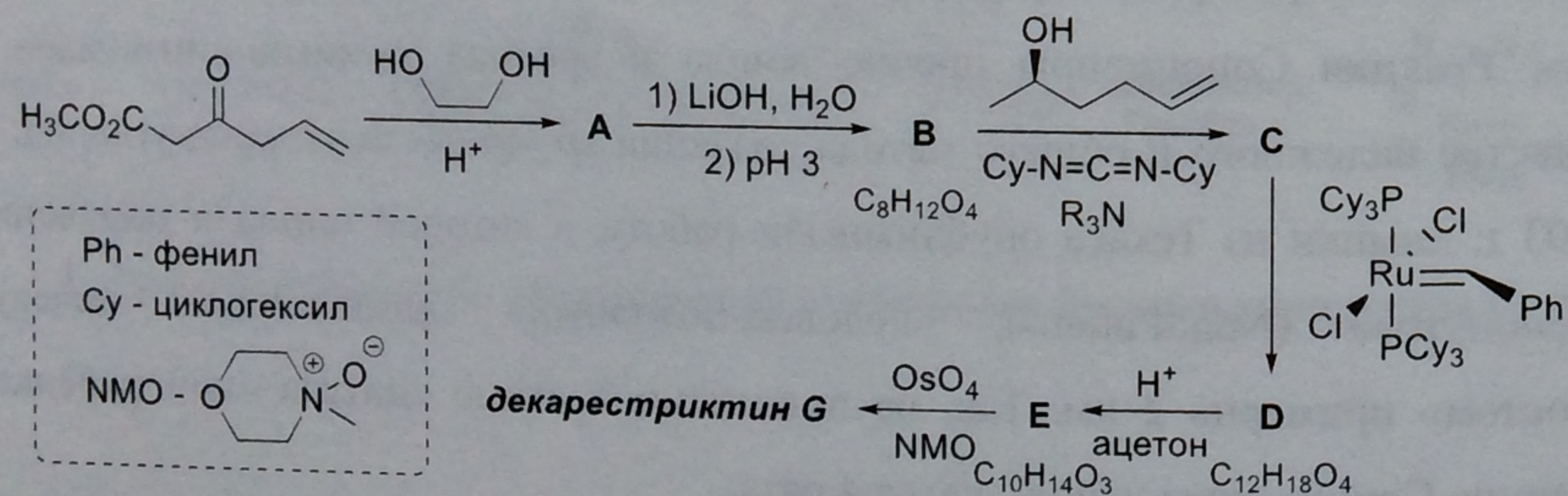
1. Определите галогениды **Q** и **R**, соль **Z** и состав комплекса **Y**. Предложите структурную формулу комплекса **Y**.

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.



Задача 4

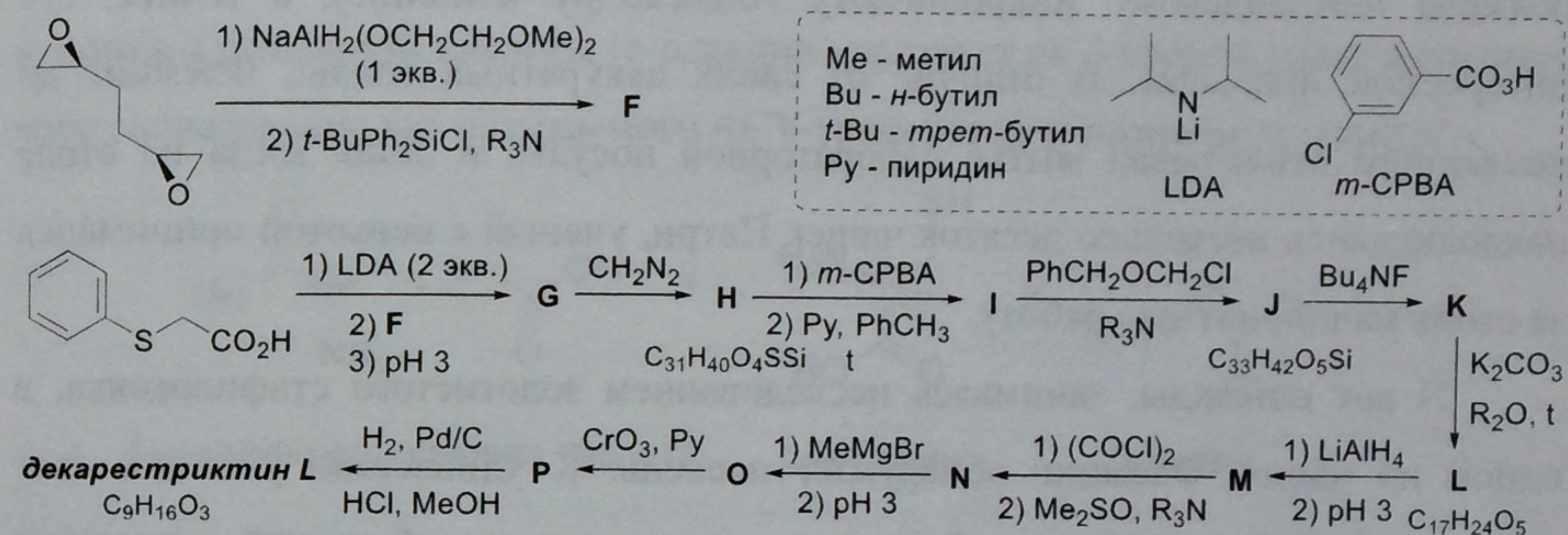
В 1992 году из плесневого гриба *Penicillium Simplicissimum* был выделен ряд соединений сходного строения, названных декарестриктинами. В настоящее время известно 20 декарестриктинов, которые имеют различные буквенные обозначения от А до О (например, «декарестриктин А₁»). Многие из этих соединений представляют 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.



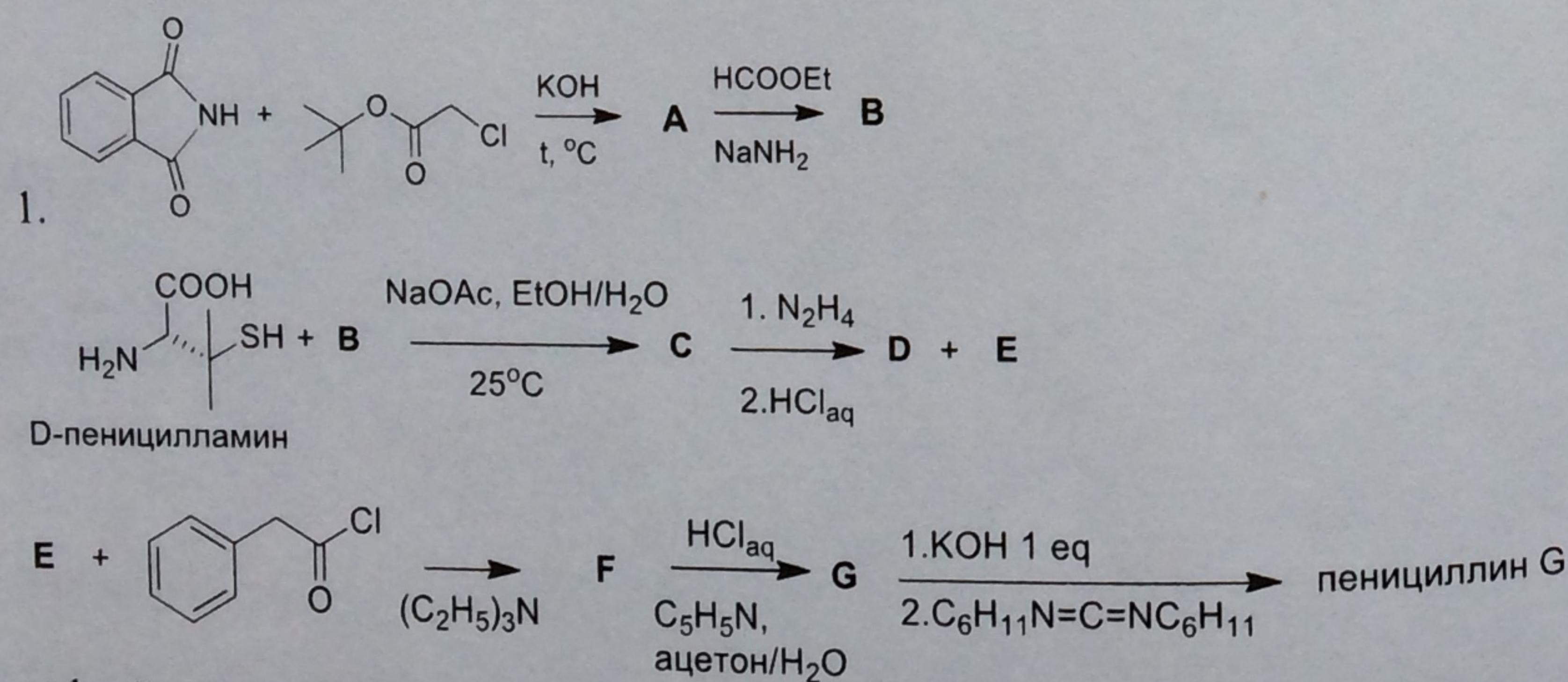
2. Напишите структурные формулы соединений **F-P** и декарестриктина L, если известно, что: а) на первой стадии затрагивается только один эпоксидный цикл, причём реакция протекает по механизму, родственному механизму S_N2 ; б) соединение **L** содержит два цикла.

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 мытье лабораторной посуды, и лишь когда на столе накапливалось несколько десятков чашек Петри, ученый с неохотой принимался за столь малоприятную работу.

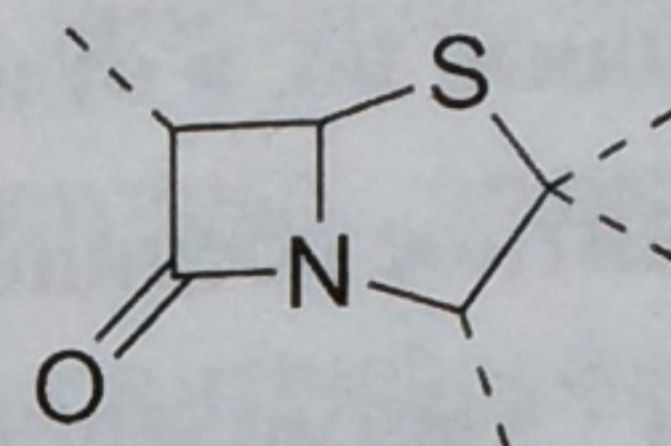
И вот однажды, занимаясь исследованием золотистого стафилококка, в одной из чашек Флеминг обнаружил плесень. К удивлению ученого, этот плесневый грибок растворил обитавшую в чашке колонию бактерий, оставив на ее месте лишь капельки какой-то странной жидкости, похожей на росу. Через несколько лет биохимикам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



Расшифруйте структурные формулы соединений А-Е и пенициллина G, если известно:

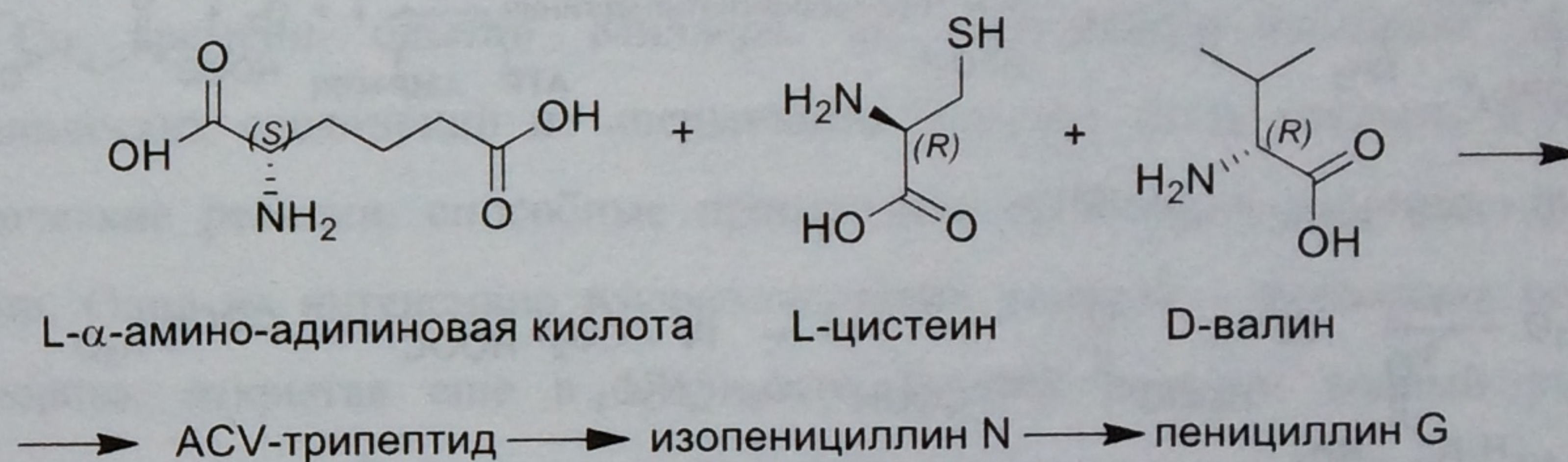
1) Центральной частью пенициллинов, отвечающей за биологическую

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



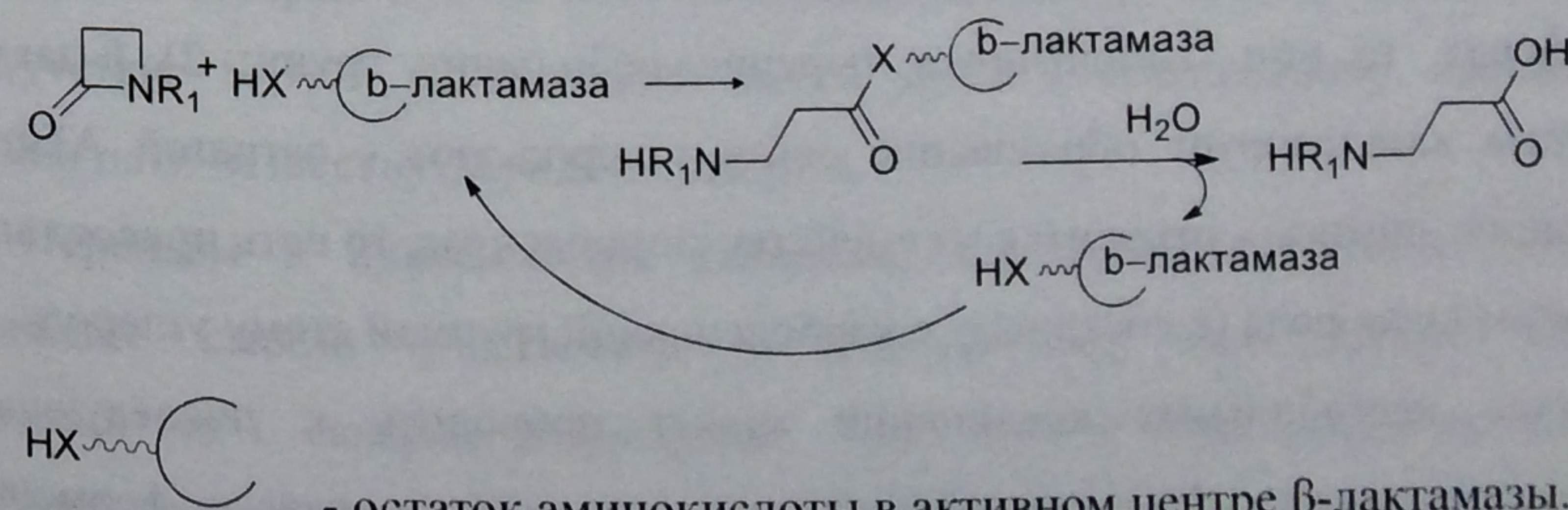
2) Соединения А, В и D - бициклические

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



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

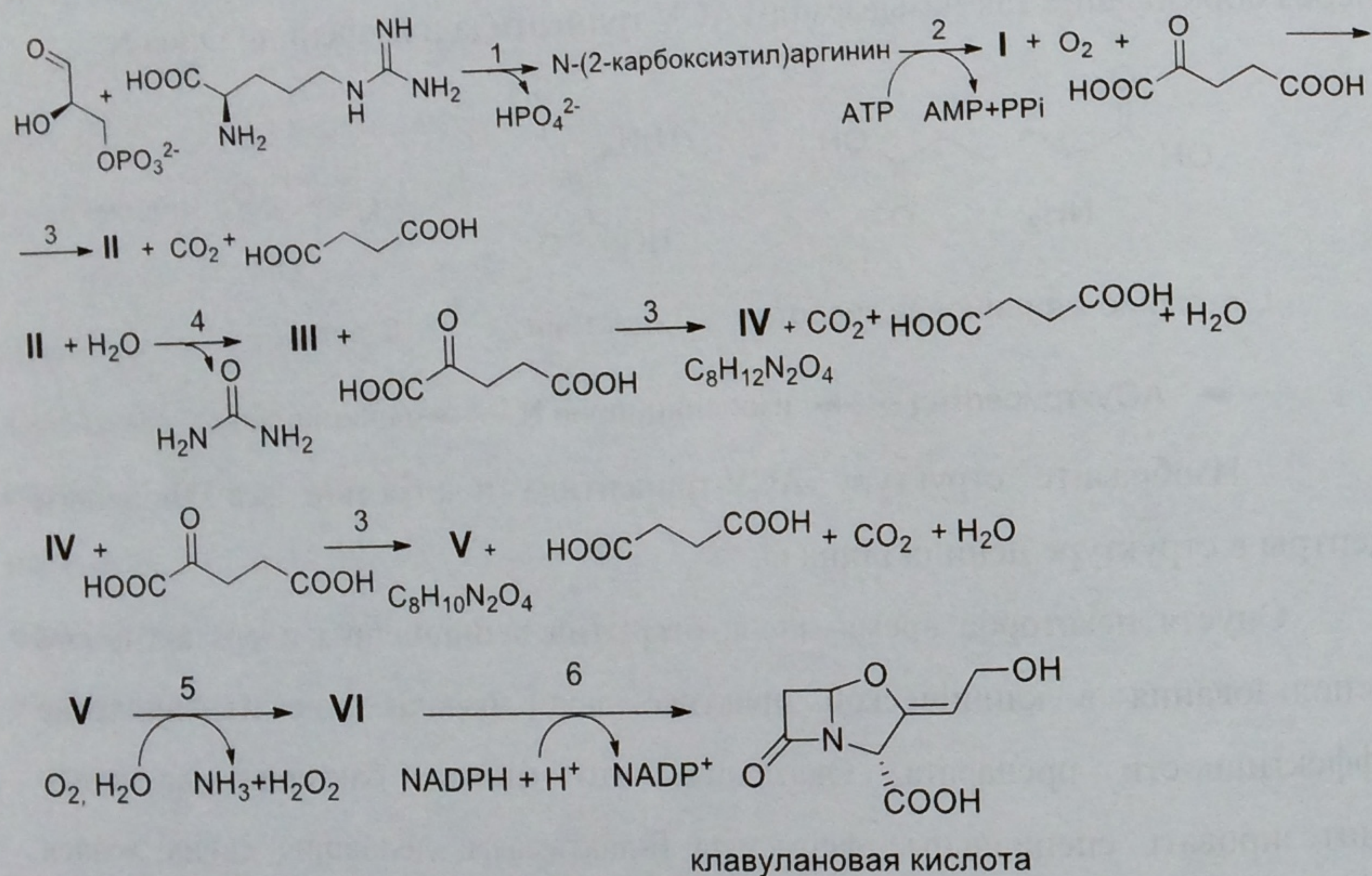
Спустя некоторое время после открытия пенициллина и его активного использования в клинической практике люди начали замечать снижение эффективности препарата. Оказалось, что многие бактерии научились синтезировать специальные ферменты β -лактамазы, делавшие своих хозяев устойчивыми к действию пенициллина.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



НХ - остаток аминокислоты в активном центре β -лактамазы.

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 пенициллинами, 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 -лактамаз-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; 6) 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 (Ca, 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)

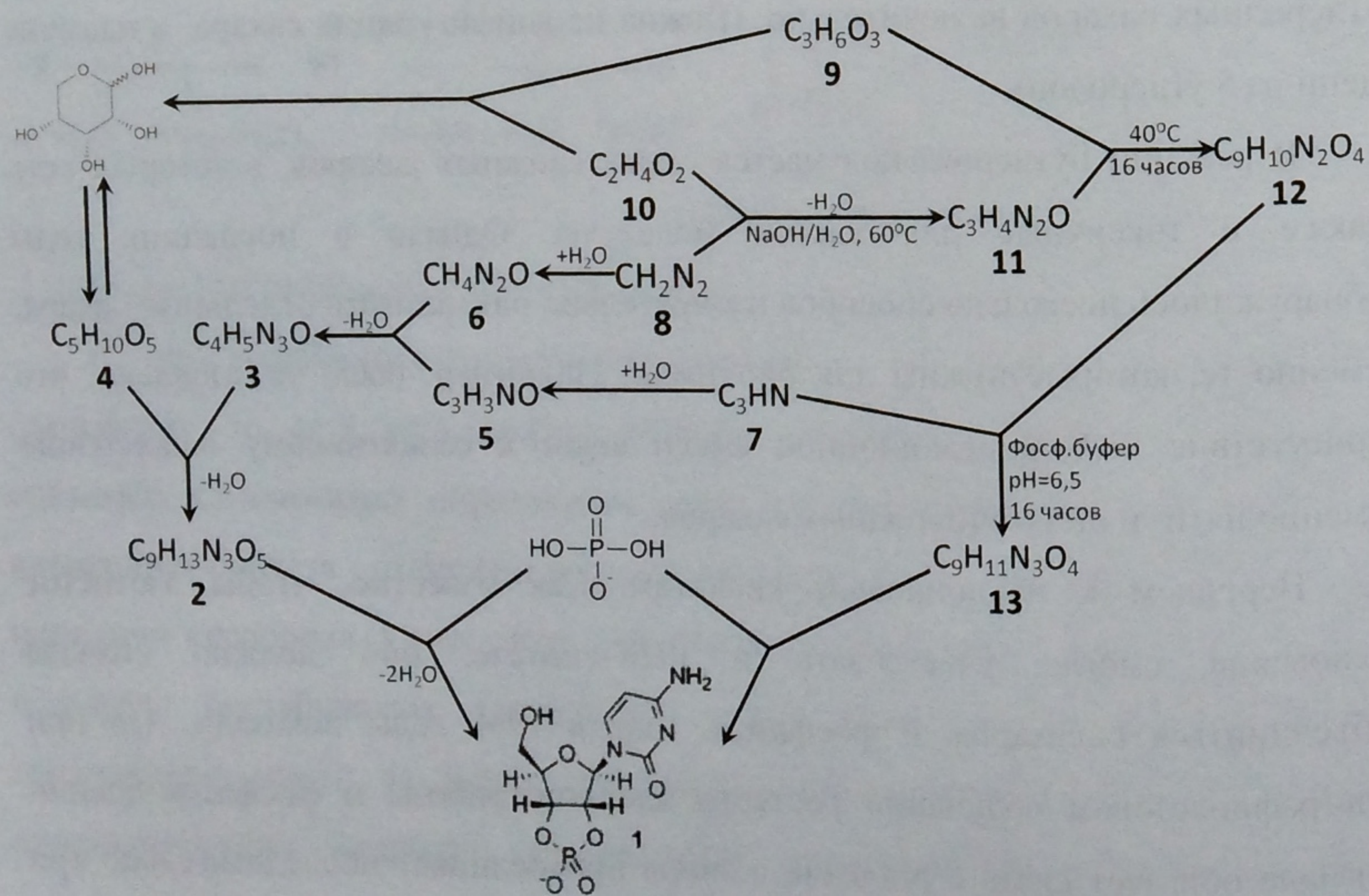
В реакции Бутлерова получается смесь сложных сахаров, в которых есть также и токсичные для клеток молекулы. Однако в последние годы обнаружилось несколько способов избирательно накапливать отдельные сахара, именно те, которые нужны для биохимии. Например, было установлено, что присутствие SiO_2 в реакционной 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 объединиться с сахаром и фосфатом. Еще в 1960 годы показали, что при ультрафиолетовом облучении раствора аденина, рибозы и фосфатов аденин сначала образует связь с рибозой, а затем присоединяет последовательно три

фосфатные группы, превращаясь в АТФ.

Однако этот способ синтеза активированных нуклеотидов не подходит для других азотистых оснований. Гуанин при облучении присоединяет рибозу, но практически не реагирует с фосфатом. Пиримидины не реагируют и с рибозой. Поэтому очень важной вехой в изучении предбиогенных синтезов стала вышедшая в 2009 году работа Сандерленда с коллегами.

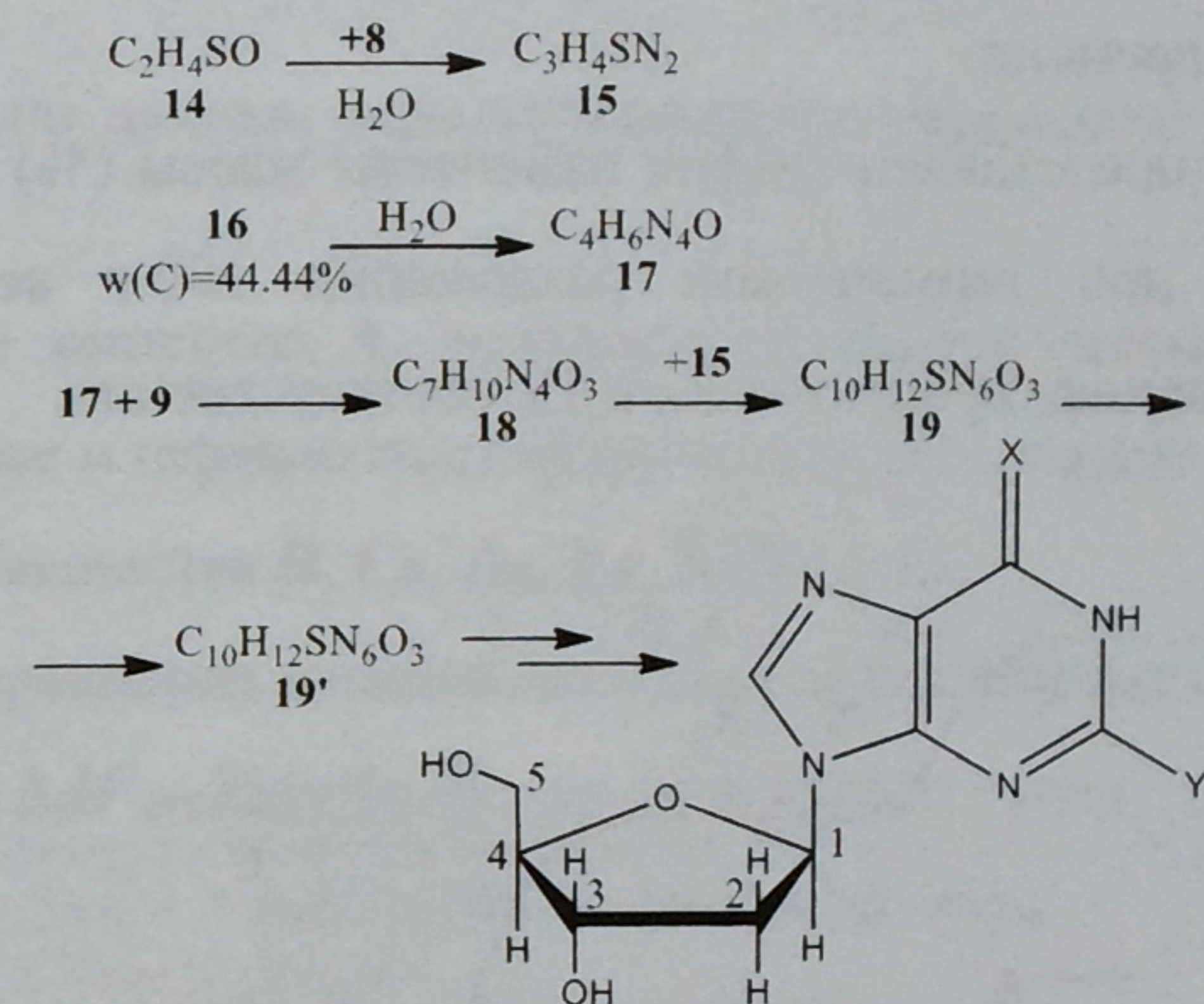
Авторы смешали *цианоацетилен (7)*, *цианамид (8)*, *глицеральдегид (9)*, *гликоальдегид (10)* и фосфат в воде и нагрели. Казалось бы, в данной смеси должно получаться огромное количество побочных продуктов. Но эксперимент опроверг это предположение. Этот синтез поражает своим изяществом: побочные продукты одних реакций здесь становятся катализаторами последующих, фосфат направляет реакции в нужную сторону задолго до того, как войти в конечный продукт, а ключевой промежуточный продукт (11, содержит в себе оксазолиновый цикл), способен к самоочищению и накоплению в высоких концентрациях благодаря своей высокой летучести — он хорошо испаряется из водных растворов при слегка повышенной 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.

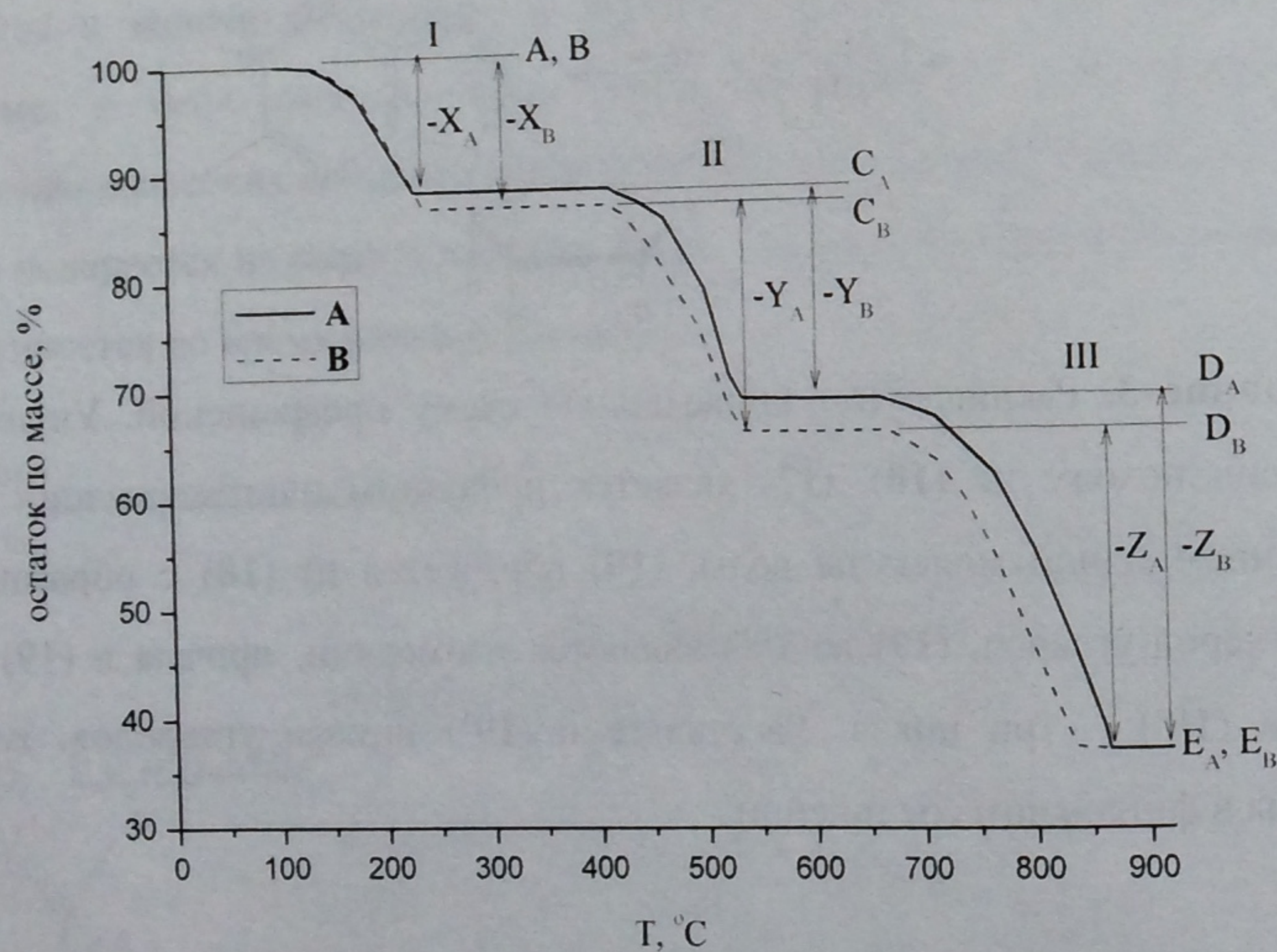


Задание 3. Расшифруйте приведенную схему превращений. Учтите, что (14) очень похоже на (10), (17) является продуктом олигомеризации (16) с добавлением одной молекулы воды, (19) образуется из (18) с образованием связи углерод-углерод, (19) и (19') являются изомерами, причем в (19) — два цикла, в (19')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

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 А и В с образованием конечных продуктов E_A и E_B соответственно.



А			В		
шаг	$\Delta_r H^\circ$, Дж/моль·К	потеря массы, %	шаг	$\Delta_r H^\circ$, Дж/моль·К	потеря массы, %
I	37	a	I	37.7	$a + 1.3$
II	35	19.0	II	35	19.0
III	177	30.6	III	177	30.6

На II стадии разложения А 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 А, навеску А 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 $KMnO_4$.

Задания

1. На основании данных термогравиметрии определите вещества C_A , D_A , E_A , X_A , Y_A и Z_A .
2. Определите вещество А, напишите уравнения реакций, протекающих при пробоподготовке и перманганатометрическом титровании.
3. Установите вещества В, C_B , D_B , E_B , X_B , Y_B и Z_B .
4. Напишите уравнения реакций всех стадий термического разложения В.
5. Определите $\Delta_f H^\circ_{298} X_B$ (кДж/моль), если известно, что

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

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

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

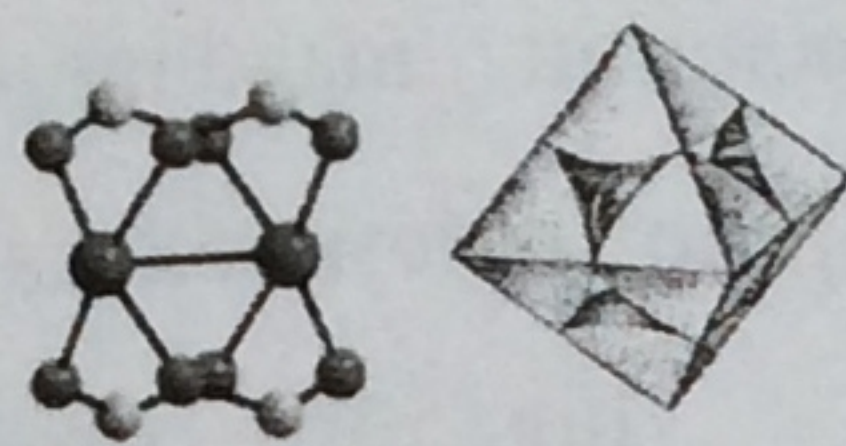
$$\Delta_f H^\circ_{298}(Z_B) = -394 \text{ кДж/моль.}$$

Задача 2

Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат

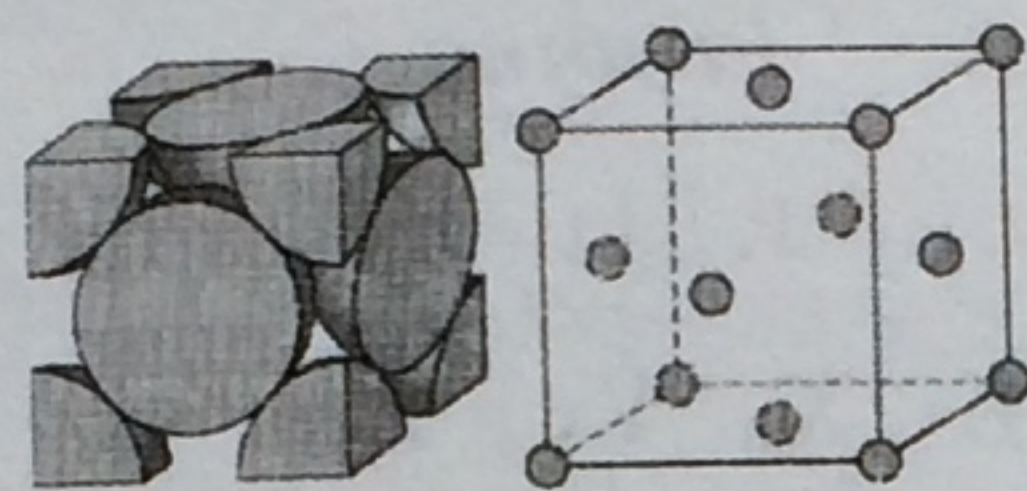
В 1989 г. был открыт новый класс пористых материалов, структура которых формируется из катионов переходных металлов, соединяющихся между собой мостиковыми органическими лигандами. Интерес к подобным материалам обусловлен перспективами их практического применения. Так, материал DUT-49 (голубые кубические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

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



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

Из В формируется кубическая элементарная ячейка DUT-49 (фрагмент С), в вершинах и в центрах граней которой находятся фрагменты В, связанные с помощью L. Плотность DUT-49 составляет 0.310 г/см³, а объем элементарной ячейки —

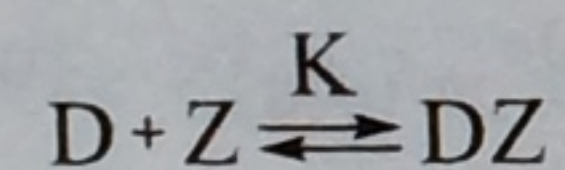


101 нм³.

2. Рассчитайте количество фрагментов В в элементарной ячейке С.

3. Установите металл X. Ответ подтвердите расчетом. Примите, что M(L(COOH)₄) = 660.6 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 (p₀ – давление насыщенных паров газа).

p/p ₀	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
a(N ₂), ммоль/Гматериала	3,1	5,9	8,6	11,0	13,3
a(CH ₄), ммоль/Гматериала	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 (см³/г) и его удельную площадь поверхности (м²/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/Гматериала.

Справочные данные, необходимые для решения задачи:

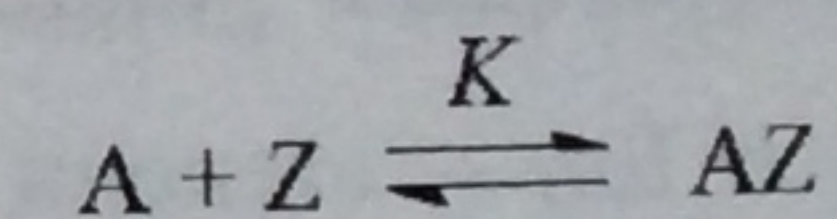
$$V_{\text{пор}} = \frac{a_{\max} M_D}{\rho_D}, S_{\text{уд.}} = N_A a_{\max} S_0$$

$$S_0(\text{N}_2) = 0,162 \text{ нм}^2, \rho(\text{N}_{2\text{ж}}) = 0,808 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}, \rho(\text{CH}_{4\text{ж}}) = 0,415 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

$$T_{\text{кип.}}(\text{N}_2) = 77 \text{ К}, T_{\text{кип.}}(\text{CH}_4) = 111 \text{ К}.$$

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

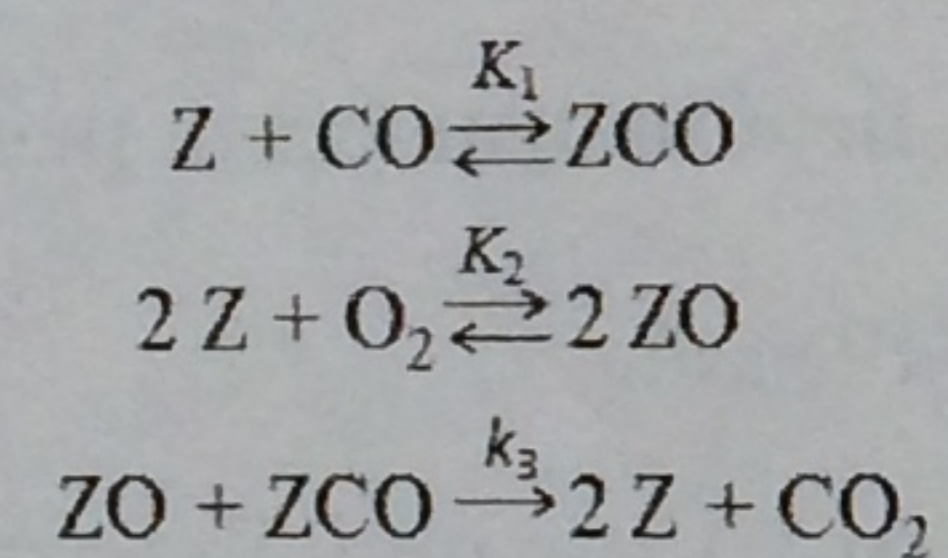
поверхности только одним слоем частиц, все центры поверхности равноценны и нет взаимодействий между адсорбированными частицами одного сорта.

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?

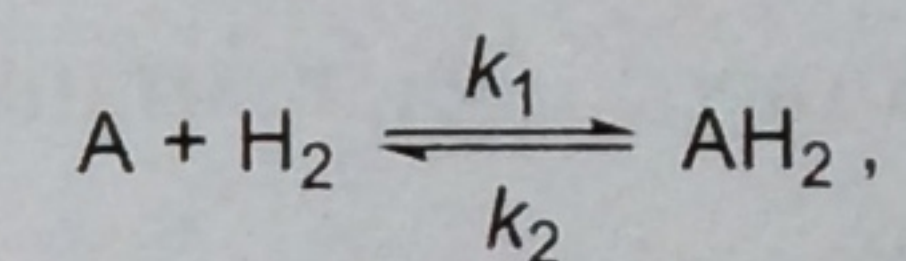
5. Скорость данной каталитической реакции может быть записана также как $V = k_{эфф} \theta_{ZCO} \theta_{ZO}$, где θ_{ZCO} и θ_{ZO} – степени заполнения активных центров поверхности катализатора молекулами CO и атомами O соответственно.

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 аминобораны с пространственно близко расположенными функциональными группами, которые способны обратимо связывать молекулу водорода по реакции



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

1. Объясните, каким образом аминоборан 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 °C 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 .

$T, ^\circ C$	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 ($\Delta_r H^\circ$) и энтропии ($\Delta_r S^\circ$) для реакции связывания водорода аминобораном BorylCAT. Аргументируйте свой ответ.

3. Найдите значения $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ для реакции связывания водорода аминобораном 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 $0^\circ C$. 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:

$$[H_2] = [H_2]_{\infty} \cdot (1 + K_c \cdot e^{-(K_c+1) \cdot k_2 \cdot t}),$$

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 $0^\circ C$. 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:

$$-RT \cdot \ln K_c = \Delta_r H^0 - T \cdot \Delta_r S^0$$

Уравнение Аррениуса: $k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$

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

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

1 бар = 10^5 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.

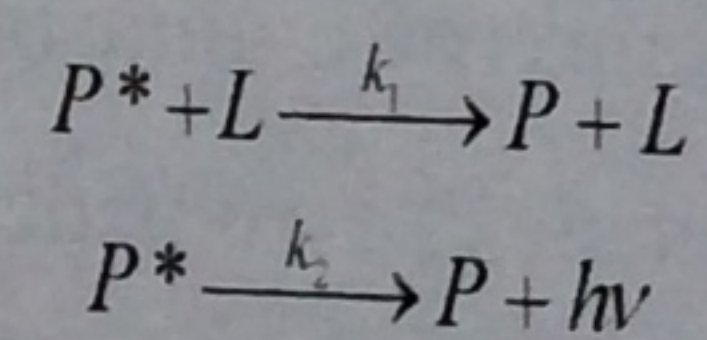
Белковые молекулы способны к флуоресценции за счет присутствия в их аминокислотной последовательности триптофана и тирозина. При образовании комплексов таких белков с низкомолекулярными соединениями флуоресценция может исчезать.

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.

$c_L / \text{М}$	$F, \text{отн. ед.}$
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 :



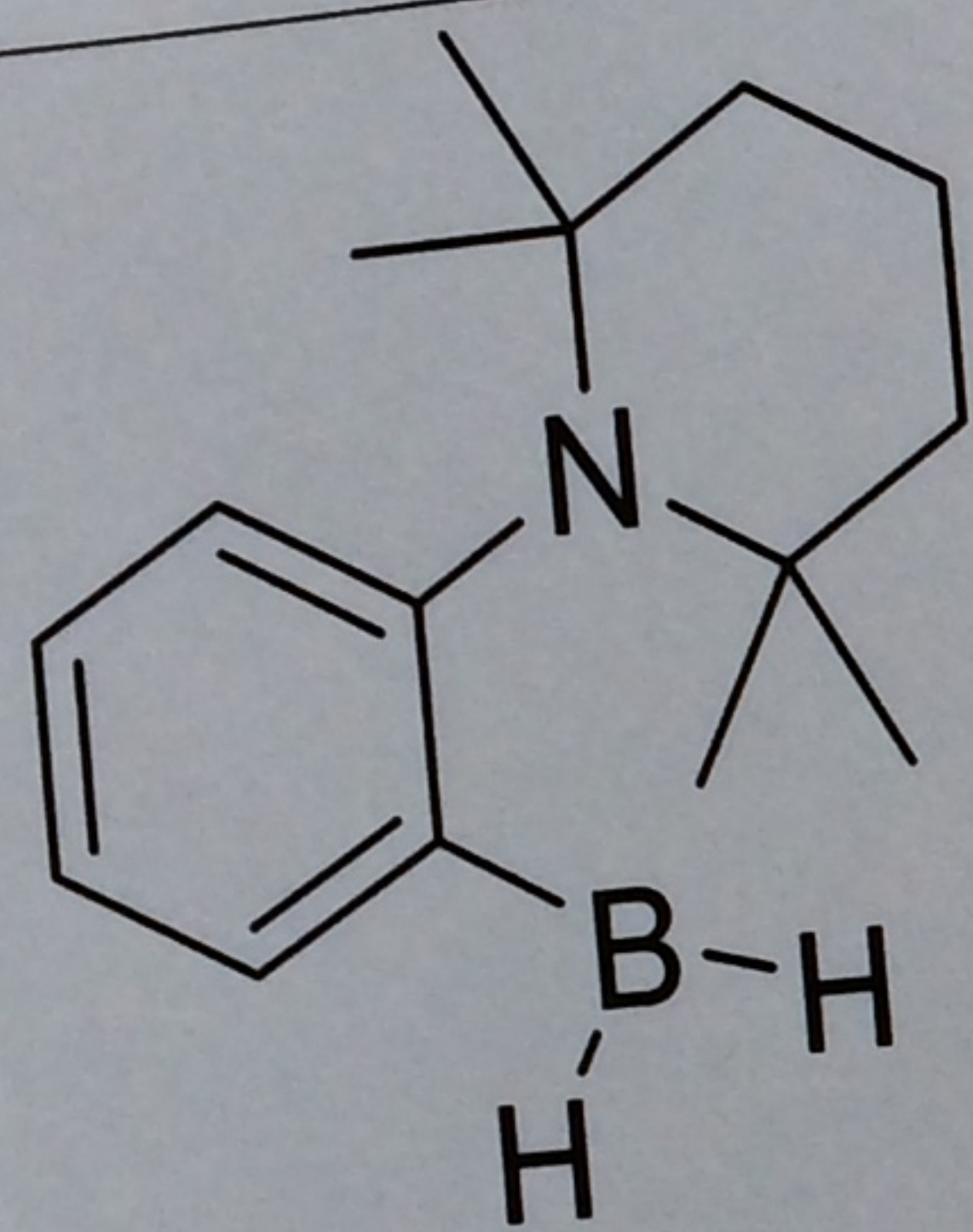
4. Покажите, что при гашении флуоресценции по вышеприведенному механизму и отсутствии комплексообразования между P и L зависимость интенсивности флуоресценции F от концентрации L (c_L) при постоянной

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.

$c_L / \text{М}$	$F, \text{отн. ед.}$
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.



BorylCAT

Физ. Химия 4

Стр. 35

ФХ-1, стр. 30

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