

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ
ЗАДАНИЯ 41-Й МЕЖДУНАРОДНОЙ
ХИМИЧЕСКОЙ ОЛИМПИАДЫ**

**Кембридж, Великобритания
18-27 июля 2009 г.**

Перевод на русский язык:

В.В. Еремин (Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова)

Ю.В. Холин (Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина)

Сайт украинских химических олимпиад

<http://www-chemo.univer.kharkov.ua/olympiad.htm>

Авторы задач

Stephen Ashworth	University of East Anglia
Jonathan Burton	University of Oxford
Jon Dilworth	University of Oxford
Nicholas Green	University of Oxford
Philip Mountford	University of Oxford
William Nolan	University of Cambridge
Jeremy Rawson	University of Cambridge
Kathryn Scott	University of Oxford
Malcolm Seddon	University of East Anglia
Simon Titmuss	University of Oxford
Claire Vallance	University of Oxford
Peter Wothers	University of Cambridge

Разделы повышенной сложности

Теория

Кинетика: интегральная форма уравнения скорости первого порядка; анализ умеренно сложных механизмов реакций с использованием квазистационарного приближения, использование уравнения Аррениуса, элементарная теория столкновений.

Термодинамика: электрохимические ячейки, связь между константами равновесия, электродвижущей силой и стандартной энергией Гиббса, зависимость константы равновесия от температуры.

Квантовая механика: расчеты орбитального и спинового углового моментов, расчет магнитного момента по величине спина.

Спектроскопия: интерпретация сравнительно простых ЯМР спектров ^{13}C и ^1H ; химические сдвиги, мультиплеты, константы спин-спинового взаимодействия и интегральные интенсивности.

Масс-спектрометрия: молекулярные ионы и фрагментация.

Problem 1 *Возраст лунной породы*

Во время миссии корабля Аполлон-16 на Луну астронавты собрали образцы лунной породы. Затем в минералах **A** и **B**, найденных в породе, определили соотношения нуклидов $^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$.

Минерал	$^{87}\text{Rb} / ^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$
A (Plagioclase)	0.004	0.699
B (Quintessence)	0.180	0.709

- a) ^{87}Rb – β^- -излучатель. Запишите уравнение ядерного распада. Период этого полураспада равно 4.8×10^{10} лет.
- b) Рассчитайте возраст лунной породы, если известно, что начальные отношения $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ в минералах **A** и **B** одинаковы, а нуклиды ^{87}Sr и ^{86}Sr являются устойчивыми.

Problem 2 *Подводное плавание*

Давление газа – это сила, с которой газ давит на единицу площади стенок сосуда или на воображаемую поверхность единичной площади, помещенную в газ. Сила возникает из столкновений между частицами газа и поверхностью. В идеальном газе частота столкновений (число столкновений за 1 секунду) с поверхностью единичной площади выражается уравнением

$$Z_{\text{surface}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}},$$

где p – давление, T – температура газа, m – масса частиц газа, k_B – константа Больцмана ($k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ Дж К $^{-1}$).

На уровне моря атмосферное давление составляет ~ 101.3 кПа. Средняя дневная температура в Британии летом равна 15°C .

- a) Принимая, что воздух состоит на 79% из азота и на 21% из кислорода, рассчитайте среднюю массу молекул воздуха.
- b) Человеческие легкие имеют поверхность около 75 м^2 . В среднем вдых-

выдох человека длится около 5 с. Оцените число столкновений молекул с поверхностью легких во время одного вдоха-выдоха для типичного британского летнего дня. Примите, что давление в легких остается постоянным и равно атмосферному давлению (это вполне разумное приближение, поскольку в цикле вдох-выдох давление в легких меняется менее, чем на 1%).

Дыхание возможно, если наружное давление превышает давление в легких не более, чем на $1/20$ атмосферного давления. Если ныряльщица использует для дыхания трубку, мы можем использовать эти сведения, чтобы определить, насколько глубоко она может погрузиться.

Давление, действующее на ныряльщицу на глубине d , определяется как сила тяжести массы воды над ныряльщицей, отнесенная к единице поверхности. Сила тяжести F массы воды m находим, исходя из уравнения $F = mg$, где $g = 9.8 \text{ м с}^{-2}$ – ускорение свободного падения.

- c) Запишите выражение для массы столба воды с площадью поперечного сечения A и высотой d .
- d) Выведите выражение для силы, которую оказывает на ныряльщицу объем воды, рассчитанный в п. (c). Затем выведите уравнение, выражающее разность давления на ныряльщицу на глубине d и на поверхности воды.
- e) Рассчитайте максимальную глубину погружения ныряльщицы, которая дышит через трубку.

Problem 3 Идеальные и неидеальные газы

Сила, с которой газ давит на стенки сосуда, вызвана столкновениями частиц газа с поверхностью. В единичном столкновении значение импульса силы, действующей на поверхность, равна изменению импульса $m\Delta v$ по нормали к поверхности. Сила, действующая на поверхность, тогда равна произведению импульса на частоту соударений частиц газа с поверхностью.

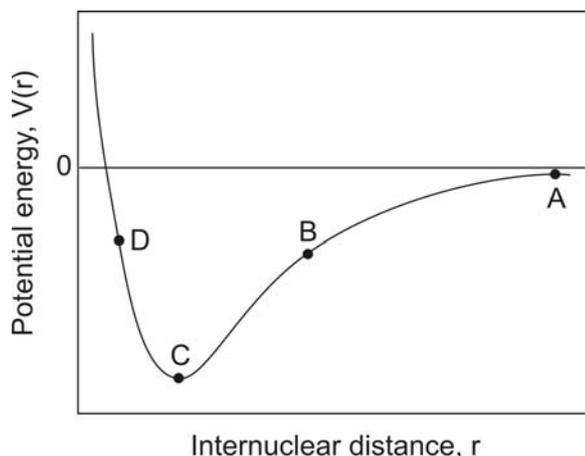
Поскольку частицы в газе движутся случайным образом, число столкновений в единицу времени постоянно при постоянной температуре газа.

Температура газа отражает распределение частиц по скоростям. Средняя скорость частиц газа с ростом температуры увеличивается.

a) Используя приведенную выше информацию и принимая, что изначально газ находится при комнатной температуре и атмосферном давлении, рассмотрите, как подействуют на давление указанные ниже действия. Выберите для каждого из п.п. i-iv один из ответов: давление вырастет вдвое; уменьшится вдвое, немного возрастет; немного снизится; не изменится.

- i) Удвоение числа частиц в газе.
- ii) Увеличение вдвое объема сосуда с газом.
- iii) Увеличение вдвое массы частиц газа (примите, что скорости частиц остаются неизменными).
- iv) Повышение температуры на 10°C .

В модели идеального газа принимают, что частицы газа не взаимодействуют между собой. В реальном газе существуют диполь-дипольные, диполь-индуцированный диполь и Ван-дер-Ваальсовы (индуцированный диполь – индуцированный диполь) взаимодействия частиц. Типичная кривая потенциальной энергии взаимодействия двух частиц приведена на рисунке справа.



Силу, с которой взаимодействуют две частицы в газе на расстоянии r , можно рассчитать из градиента кривой потенциальной энергии: $F = -dV / dr$.

b) Какими силы взаимодействия преобладают в четырех точках, отмеченных на рисунке буквами **A**, **B**, **C** и **D**?

(притяжения/ отталкивания / близки к нулю)

Степень отклонения свойств газа от идеальности часто выражают через коэффициент сжимаемости, Z :

$$Z = \frac{V_m}{V_m^0}$$

где V_m – мольный объем реального газа, V_m^0 – мольный объем идеального газа при тех же температуре и давлении.

- с) Поставьте в соответствие значения Z и преобладающие взаимодействия частиц в газе.

[$Z = 1$]

[$Z < 1$]

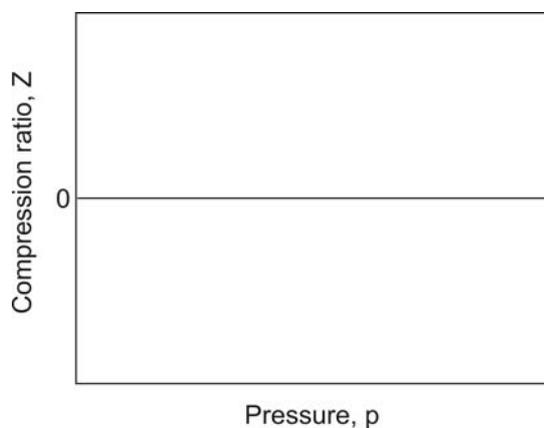
[$Z > 1$]

Преобладают силы притяжения

Преобладают силы отталкивания

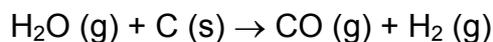
Межмолекулярные взаимодействия отсутствуют, газ ведет себя как идеальный

- d) Коэффициент сжимаемости зависит от давления. Рассмотрите средние расстояния между частицами газа при различных давлениях (от очень низкого до очень высокого) и доминирующие типы межмолекулярных взаимодействий, соответствующие этим расстояниям. Покажите на рисунке, как зависит коэффициент сжимаемости от давления. [Не беспокойтесь о правильных численных значениях Z ; приведите только общий вид зависимости].



Problem 4 Газификация угля

В процессе газификации угля последний превращают в горючую смесь CO и H₂, так называемый «каменноугольный газ»:



- a) Рассчитайте для этой реакции изменение стандартной энтальпии. Используйте следующие данные:



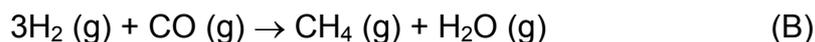
Каменноугольный газ можно использовать в качестве топлива:



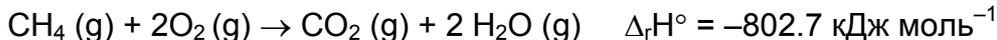
- b) Используя информацию, приведенную ниже, рассчитайте изменение энтальпии для реакции (A).



Каменноугольный газ также можно использовать для получения метана (процесс *метанирования*):



- c) Используя данные, приведенные ниже, определите изменение стандартной энтальпии для реакции *метанирования*.



Problem 5 Промышленное получение водорода

В промышленности водород можно получить нагреванием углеводородов, например, метана, с водяным паром:



- a) Используя приведенные ниже термодинамические данные, рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ для реакции **A** при 298K, а также константу равновесия K_p .

	$\Delta_f H^\circ (298) / \text{кДж моль}^{-1}$	$S^\circ (298) / \text{Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
CH ₄ (g)	-74.4	186.3
H ₂ O (g)	-241.8	188.8
H ₂ (g)		130.7
CO (g)	-110.5	197.7

- b) Как зависит эта константа равновесия от температуры?

Промышленный синтез водорода можно провести без катализатора при атмосферном давлении и высокой температуре. Обычно в смеси в условиях равновесия остается 0.2 объемных % метана.

- c) Принимая, что в реакцию ввели равные объемы метана и водяного пара, рассчитайте значение K_p , если в условиях равновесия смесь содержит 0.2 объемных % метана.
- d) Используйте ответ на вопрос (c) и интегральную форму уравнения изохоры Вант-Гоффа для того, чтобы оценить температуру, при которой в промышленности проводят синтез водорода из метана.

Problem 6 Связи в дибензиле

В этой задаче рассмотрен типичный пример использования термодинамических циклов для оценивания энтальпии диссоциации связи.

Первой стадией пиролиза толуола является разрыв связи $C_6H_5CH_2-H$. Энтальпия активации этого процесса равна $378.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ (практически совпадает с энтальпией диссоциации связи).

- a) Напишите уравнения реакции горения толуола.

Стандартные энтальпии приведены ниже. Согласно обозначениям ИЮПАК, f – образование (formation), c – горение (combustion), vap – испарение (vaporisation), at – атомизация (atomisation); g – газ, l – жидкость.

$$\Delta_f H^\circ(CO_2, g, 298K) = -393.5 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\circ(H_2O, l, 298K) = -285.8 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_c H^\circ(C_7H_8, l, 298K) = -3910.2 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_{vap} H^\circ(C_7H_8, l, 298K) = +38.0 \text{ кДж моль}^{-1}$$

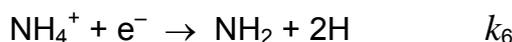
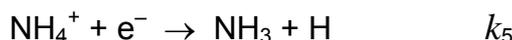
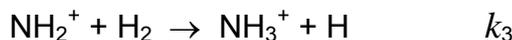
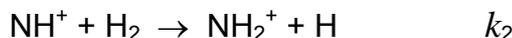
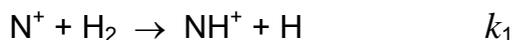
$$\Delta_{at} H^\circ(H_2, g, 298K) = +436.0 \text{ кДж моль}^{-1}.$$



- i) Рассчитайте $\Delta_f H^\circ(\text{C}_7\text{H}_8, \text{l}, 298\text{K})$
- ii) Оцените $\Delta_f H^\circ$ радикала бензила $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2(\text{g})$ при 298 К.
- b) Стандартная энтропия испарения толуола равна $99.0 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$.
- i) Рассчитайте для толуола $\Delta_{\text{vap}} G^\circ$ при 298 К.
- ii) Какое состояние является для толуола стандартным при 298 К?
- iii) Рассчитайте температуру кипения толуола.
- c) Стандартная энтропия образования дибензил(1,2-дифенилэтана) равна $143.9 \text{ кДж моль}^{-1}$. Рассчитайте энтальпию диссоциации центральной связи C—C в дибензиле $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Problem 7 Химия межзвездного пространства

Возможный ионно-молекулярный механизм реакции синтеза аммиака в облаках межзвездного газа показан ниже.



- a) Используя метод квазистационарных концентраций, выведите уравнения, выражающие зависимости концентраций интермедиатов NH^+ , NH_2^+ , NH_3^+ и NH_4^+ от концентраций реагентов $[\text{N}^+]$, $[\text{H}_2]$ и $[\text{e}^-]$. Обращайтесь с электронами как с обычными реагентами.
- b) Покажите, что общая скорость синтеза NH_3 выражается уравнением

$$\frac{d[\text{NH}_3]}{dt} = k_{2\text{nd}}[\text{N}^+][\text{H}_2],$$

где $k_{2\text{nd}}$ – константа скорости реакции второго порядка. Выразите

k_{2nd} через константы скоростей элементарных стадий $k_1 - k_6$.

с) Почему у химических реакций существует энергия активации?

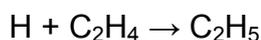
Скорости многих ионно-молекулярных реакций практически не зависят от температуры.

d) Что можно сказать об энергии активации таких реакций?

e) Какое значение этот факт имеет для реакций, происходящих в межзвездном пространстве?

Problem 8 Простая теория активных столкновений

Для элементарной реакции в газовой фазе



известны такие данные о температурной зависимости константы скорости реакции второго порядка:

T / K	198	298	400	511	604
$k \times 10^{12} / \text{см}^3 \text{ молекула}^{-1} \text{ с}^{-1}$	0.20	1.13	2.83	4.27	7.69

a) На основе приведенных данных рассчитайте энергию активации, E_a , и предэкспоненциальный множитель, A , для этой реакции.

В простой теории активных столкновений для бимолекулярных реакций получено выражение для константы скорости:

$$k = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right),$$

где μ – приведенная масса реагентов, σ – эффективное сечение соударений в реакции.

b) Объясните физический смысл следующих величин: σ , экспоненты и множителя с квадратным корнем.

c) Используя ответ на вопрос (a), оцените σ для температуры 400 К.

d) Сравните полученное вами значение с оценкой $4.0 \times 10^{-19} \text{ м}^2$ для эффективного сечения столкновений.

Problem 9 Хиншельвуд

Сирил Норман Хиншельвуд (*и академик Николай Николаевич Семенов – Ю.Х.*) получили в 1956 г. Нобелевскую премию по химии за работы по механизмам реакций при высоких температурах.

a) Пиролиз этанала описывает следующий упрощенный механизм:

Реакция	константа скорости	E_a / кДж моль ⁻¹
$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{HCO}\cdot$	k_1	358
$\text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	k_2	8
$\text{CH}_3\text{CO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CO}$	k_3	59
$\text{HCO}\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{CO}$	k_4	65
$\text{H}\cdot + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CO}\cdot$	k_5	15
$2\text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	k_6	0

- b) Какие из этих реакций являются реакциями инициирования, роста цепи и обрыва цепи?
- c) Используя для радикалов-интермедиатов квазистационарное приближение, выведите выражения для стационарных концентраций радикалов HCO, H, CH₃ и CH₃CO.
- d) Выведите кинетические уравнения для скорости расходования этанала и скоростей образования метана, этана, водорода и CO.
- e) Есть два пути диссоциации этанала. Для каждой пути напишите уравнения реакций, определите порядки реакции по этаналу и их энергии активации.

Problem 10 Ферментативная кинетика

Ферментативные реакции обычно характеризуют двумя параметрами, V_{\max} и K_m . Эти параметры определяют, анализируя зависимость начальной скорости реакции от концентрации субстрата.

Многие ферментативные реакции описывает следующая схема:



где **E** – свободный фермент, **S** – субстрат, **ES** – комплекс фермента с субстратом, **P** – продукт.

а) Принимая, что система находится в стационарном состоянии, а $[\mathbf{S}] \gg [\mathbf{E}]$, выразите

- i) скорость образования **ES** через $[\mathbf{E}]$, $[\mathbf{S}]$, $[\mathbf{ES}]$ и соответствующие константы скоростей;
- ii) скорость образования **P** через $[\mathbf{ES}]$ и соответствующие константы скоростей.

При выполнении экспериментов значение $[\mathbf{E}]$ неизвестно, но общее количество фермента при реакции не меняется, т.е.

$$[\mathbf{E}]_0 = [\mathbf{E}] + [\mathbf{ES}]$$

где $[\mathbf{E}]_0$ – начальная концентрация фермента.

В ферментативной кинетике константу Михаэлиса, K_m , определяют как

$$K_m = (k_{-1} + k_2) / k_1$$

б) Выразите $[\mathbf{ES}]$ через $[\mathbf{S}]$, $[\mathbf{E}]_0$ и K_m .

в) Выразите скорость образования **P** через $[\mathbf{E}]_0$, $[\mathbf{S}]$ и соответствующие константы.

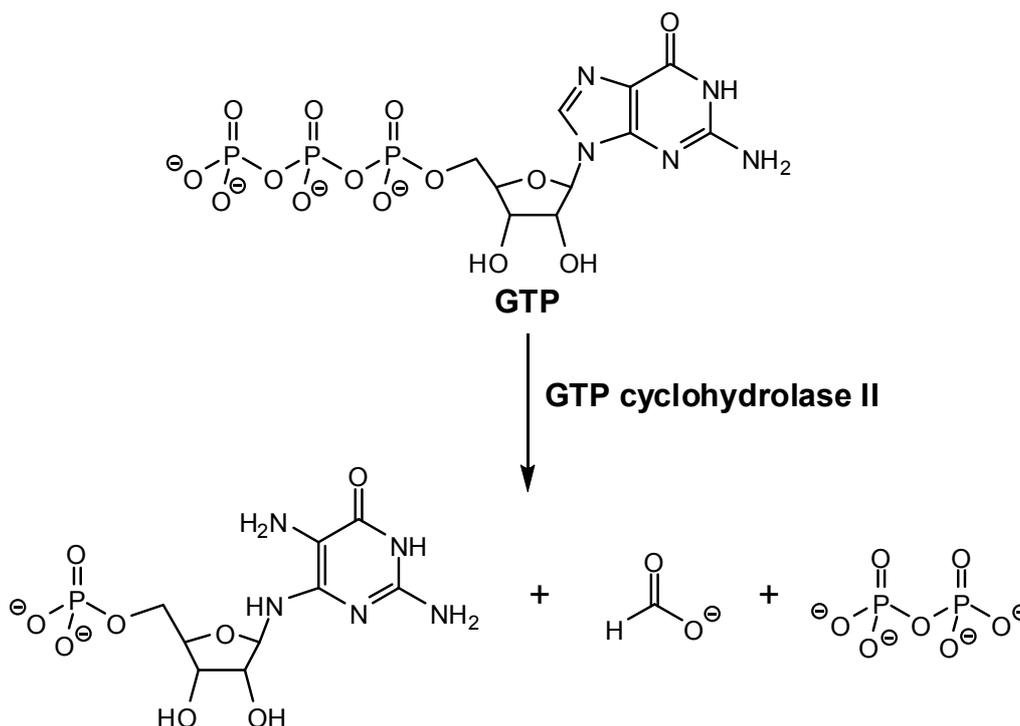
Максимальная скорость реакции, V_{\max} , достигается, когда все молекулы

фермента связаны с субстратом, т.е. когда $[ES] = [E]_0$. Тогда

$$V_{\max} = k_2 \times [E]_0$$

d) Выразите скорость образования **P** через V_{\max} , $[S]$ и соответствующие константы.

Фермент *GTP* циклогидролаза II (*GTP cyclohydrolase II*) катализирует первую стадию биосинтеза рибофлавина бактериями:



Поскольку этот фермент в высших организмах отсутствует, *GTP* циклогидролазу II можно считать потенциальной мишенью антимикробных препаратов.

Образцы протеина быстро смешали с растворами *GTP* различной концентрации. Фиксировали, как со временем меняется оптическая плотность растворов. Измерения проводили при 299 нм в ячейке объемом 1 мл при длине оптического пути 1 см. Раствор очищенного продукта с концентрацией 100 μM имеет оптическую плотность 0.9 (длина волны 299 нм, длина оптического пути 1 см).

Время / с	Концентрация GTP						
	200 μM	150 μM	100 μM	80 μM	60 μM	40 μM	20 μM
6	0.00514	0.00469	0.00445	0.00393	0.00377	0.00259	0.00197
7	0.00583	0.00547	0.00477	0.00454	0.00388	0.00253	0.00247
8	0.00708	0.00639	0.00568	0.00506	0.00452	0.00309	0.00253
9	0.00698	0.00703	0.00639	0.00591	0.00521	0.00325	0.00295
10	0.00818	0.00800	0.00709	0.00645	0.00574	0.00387	0.00302
11	0.00901	0.00884	0.00752	0.00702	0.00638	0.00445	0.00352
12	0.0103	0.00922	0.00849	0.00771	0.00707	0.00495	0.00386

- e) Рассчитайте начальную скорость реакции при каждой концентрации GTP.
- f) Запишите уравнение, полученное в п. (d), в виде $y = mx + c$.
- g) С использованием этого уравнения определите V_{max} и K_m для этого фермента (примите, что кинетическая схема, рассмотренная выше, справедлива для этого фермента)

Problem 11 Синильная кислота

Синильная кислота слабая, ее константа диссоциации $K_a = 4.93 \times 10^{-10}$.

- a) Найдите pH 1.00 M раствора HCN.
- b) В 10 л чистой воды случайно попал NaCN. pH полученного раствора оказался равным 7.40. Запишите уравнения, связывающие молярные концентрации всех веществ в растворе* (Na^+ , H^+ , OH^- , CN^- , HCN) и на этой основе рассчитайте массу добавленного NaCN.

* используйте уравнения ЗДМ, принципы материального баланса и электронейтральности.

Problem 12 Электрохимия хлора

- a) Запишите уравнение Нернста.
- b) В таблице приведены значения стандартных электродных потенциалов полуреакций хлорсодержащих соединений.

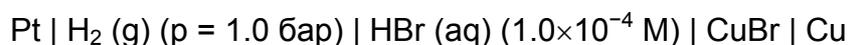
Щелочная среда	E°/ В	Кислая среда	E°/ В
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} / \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.37	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ / \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.20
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} / \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.30	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ / \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} / \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.68	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ / \text{HOCl} + \text{H}_2\text{O}$	1.67
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} / \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$	0.42	$\text{HOCl} + \text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1.36	$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	1.36

Рассчитайте:

- ионное произведение воды, K_w ;
- константы равновесия реакций диспропорционирования хлора в соединения со степенями окисления хлора +1 и –1 в кислой и щелочной средах;
- pK_a для HOCl.
- концентрации HOCl и ClO^- в растворе с pH 7.5 и общей концентрацией гипохлорита $0.20 \text{ ммоль дм}^{-3}$, а также электродный потенциал восстановления этой системы до хлора (примите pH 7.5, активность хлора 1). Указанные условия типичны для плавательного бассейна.

Problem 13 Растворимость CuBr

ЭДС гальванического элемента



равна при 298 К 0.559 В. Все вещества в элементе ведут себя как идеальные.

- Запишите уравнения полуреакций, происходящих на правом и левом электродах, уравнение Нернста для гальванического элемента и выражение для стандартного потенциала CuBr-идного электрода.
- Стандартный электродный потенциал пары Cu/Cu⁺(aq) равен 0.522 В. Рассчитайте ΔG° растворения CuBr при 298 К и произведение растворимости CuBr.
- Рассчитайте молярную концентрацию ионов Cu⁺(aq) в растворе в показанном выше гальваническом элементе.
- Насколько изменится ЭДС элемента, если давление водорода увеличится вдвое?

Problem 14 Электрохимические равновесия

- Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары [Fe(CN)₆]³⁻ / [Fe(CN)₆]⁴⁻ в водном растворе, исходя из приведенных ниже данных

$$E^\circ(\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) | \text{Fe}^{2+}(\text{aq})) = + 0.770 \text{ В}$$



Известны значения следующих стандартных электродных потенциалов:



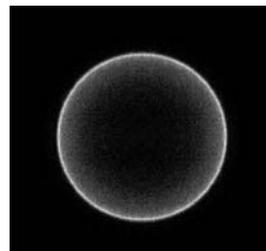
- Рассчитайте константы равновесия реакций диспропорционирования $3\text{M}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{M}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{M}(\text{s})$ для M = In и Tl. Прокомментируйте результаты расчетов.

Problem 15 Фотодиссоциация Cl_2

При фотодиссоциации молекула поглощает фотон с энергией, достаточной для разрыва химической связи, и распадается на фрагменты. Разрыв связей – один из важнейших процессов в химии, и его исследовали весьма детально.

Разрыв связи $\text{Cl}-\text{Cl}$ изучали методом времяпролетной масс-спектрометрии. В этом методе лазерный луч направляют на пучок молекул Cl_2 , и в точке пересечения происходит диссоциация молекулы $\text{Cl}-\text{Cl}$. Образовавшиеся атомы хлора под действием второго лазерного луча превращаются в ионы (при этом скорость частиц не меняется). Ионы ускоряются тщательно подобранным внешним электрическим полем и летят до чувствительного детектора, установленного на расстоянии 40 см.

Справа приведено изображение атомарных фрагментов, полученное детектором. Обратите внимание, что это – двумерная проекция трехмерного распределения по скоростям.



- Для направления ионизированных атомов Cl к детектору используется электрический потенциал 3000 В. Чему равно время полета? Атомную массу Cl примите равной 35 г моль^{-1} .
- Изображение атомов Cl имеет кольцевую форму благодаря сохранению энергии и импульса. Внешний диаметр кольца равен 12.68 мм. Какую скорость приобрели атомы Cl в результате фотодиссоциации?
- Энергия связи в Cl_2 равна $243 \text{ кДж моль}^{-1}$. Используя закон сохранения энергии, определите длину волны ионизирующего лазера.

Problem 16 Лазерное охлаждение

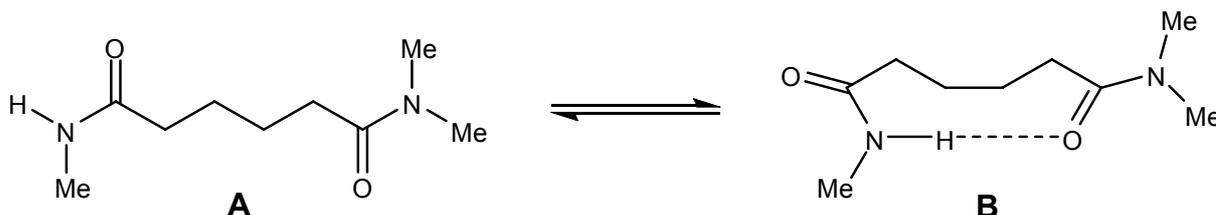
Лазерное охлаждение – быстрый и эффективный способ охлаждения ионов до очень низких температур. Средняя кинетическая энергия молекулы связана с температурой уравнением $E = \frac{3}{2} k_B T$, где k_B – константа Больцмана.

- Атомы кальция вылетают из печи при $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Рассчитайте их среднюю кинетическую энергию, а из нее – среднеквадратичный импульс и

среднеквадратичную скорость атомов ^{40}Ca , если их относительная атомная масса равна 39.96.

- b) Атомы попадают в ионную ловушку, где они подвергаются фотоионизации и улавливаются. Находясь в этой ловушке, атомы облучаются лазерным излучением с длиной волны 396.96 нм. Рассчитайте частоту, энергию и импульс фотона с этой длиной волны (используйте уравнение де Бройля – Ю.Х.).
- c) Для охлаждения ионы несколько раз проходят через оптический цикл. Каждый ион поглощает фотон от лазера, когда движется в сторону от источника света (это достигается с помощью эффекта Доплера), а затем испускает фотон в произвольном направлении. В результате такого цикла ион немного замедляется. Рассчитайте изменение среднего импульса и средней скорости в каждом цикле и определите, сколько фотонов должно быть поглощено, чтобы ион практически остановился (на практике такой процесс приводит к понижению температуры до ~ 0.5 мК.)
- d) Запишите электронную конфигурацию основного состояния иона Ca^+ и рассчитайте орбитальный и спиновый угловой моменты неспаренного электрона.
- e) В возбужденном электронном состоянии, участвующем в лазерном охлаждении, неспаренный электрон переходит на низшую вакантную p орбиталь. Рассчитайте орбитальный и спиновый угловой момент неспаренного электрона.
- f) В этом возбужденном состоянии электрон находится под действием магнитного поля, вызванного орбитальным движением электрона вокруг заряженного ядра. Спин электрона может быть параллелен или антипараллелен направлению этого поля, и эти два состояния немного различаются по энергии. Квантовое число полного электронного углового момента, j , может принимать значения от $|l - s|$ до $|l + s|$ с целым шагом. Определите возможные значения j .
- g) При лазерном охлаждении происходит переход на низший из этих двух уровней, а переход из основного состояния на более высокий уровень соответствует длине волны 393.48 нм. Рассчитайте разность энергий между двумя уровнями в возбужденной конфигурации.

Problem 17 Определение энергии водородной связи



В эксперименте по определению энергии внутримолекулярной водородной связи в веществе **B** измерили химические сдвиги амидного протона $\delta_{\text{эксп}}$ при разных температурах.

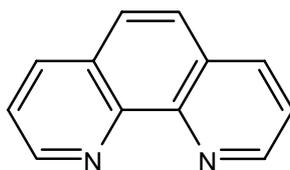
T / K	$\delta_{\text{эксп}}$ / ppm
220	6.67
240	6.50
260	6.37
280	6.27
300	6.19

Измеренный химический сдвиг $\delta_{\text{эксп}}$ представляет собой средневзвешенное значение сдвигов N–H протонов для ситуаций, когда амидный водород полностью вовлечен в образование водородной связи (δ_{H}) и когда он полностью свободен (δ_{f}).

- Выведите выражение для расчета наблюдаемого химического сдвига N–H протона, δ_{obs} .
- Выведите формулу, выражающую через $\delta_{\text{жксп}}$, δ_{H} , и δ_{f} константу равновесия K процесса **A** \rightleftharpoons **B**.
- Известно, что δ_{H} и δ_{f} равны 8.4 ppm и 5.7 ppm, соответственно. Рассчитайте константу равновесия циклизации при разных температурах.
- Построив в подходящих координатах график, определите стандартное изменение энтальпии и стандартное изменение энтропии для процесса $\text{A} \rightarrow \text{B}$ при 300 K.
- Обсудите значение полученного ответа для вопроса (b).

Problem 18 Магнитные комплексы

Взаимодействие FeCl_2 с фенантролином (phen) и двумя эквивалентами $\text{K}[\text{NCS}]$ приводит к образованию октаэдрического комплекса $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (**A**). При температуре жидкого азота **A** имеет нулевой магнитный момент, а при комнатной температуре его магнитный момент равен ~ 4.9 магнетонов Бора [Эффективный магнитный момент, μ_{eff} , комплекса, содержащего n неспаренных электронов, вычисляют как $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)}$, магнетонов Бора].



phen

- Изобразите структуры возможных изомеров **A**.
- Определите число валентных электронов на d -орбиталях центрального атома в **A**.
- Изобразите схему заполнения d -орбиталей, согласующуюся с магнитными свойствами **A** при высоких и низких температурах. [Следует определить ожидаемый магнитный момент для каждого случая].
- Какое(ие) утверждение(я) согласуются с данными о магнитном моменте комплекса при низкой температуре? Поставьте птичку в нужном квадрате.

ДА НЕТ Недостаточно данных

Правило Хунда соблюдается

Принцип запрета Паули соблюдается

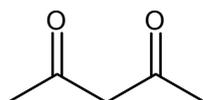
- Какое(ие) утверждение(я) согласуются с данными о магнитном моменте комплекса при высокой температурах? Поставьте птичку в нужном квадрате.

ДА НЕТ Недостаточно данных

Правило Хунда соблюдается

Принцип запрета Паули соблюдается

Ниже приведена структура лиганда ацетилацетона асас (**B**, $C_5H_8O_2$). При обработке NH_3 он дает анион асас⁻ (**C**), в котором связи C–O длиннее, чем в **B**, а спектр 1H ЯМР содержит ровно два пика. Добавление трех эквивалентов асас⁻ к водному раствору $FeCl_3$ приводит к образованию ярко-красного октаэдрического комплекса (**D**) состава $C_{15}H_{21}O_6Fe$ с эффективным магнитным моментом 5.9 магнетонов Бора.

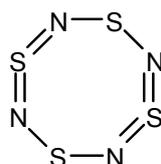


Насас

- Изобразите структуру аниона асас⁻ (**C**) и укажите, какие резонансные структуры объясняют различие в длинах связи C–O между **B** и **C**.
- Изобразите структуры **B** и **C** и укажите тип гибридизации каждого атома углерода в этих структурах.
- Изобразите возможные изомеры **D** и определите конфигурацию *d*-подуровня, согласующуюся с его магнитными свойствами.

Problem 19 Взрывчатый S_4N_4

Пропускание газообразного NH_3 через раствор SCl_2 ведет к образованию красного взрывчатого твердого вещества S_4N_4 . Его структуру можно изобразить несколькими способами. Один из них показан ниже.



- Запишите уравнение образования S_4N_4 из NH_3 и SCl_2 .
- Составьте цикл Борна-Габера для образования S_4N_4 и, используя приведенные ниже данные, рассчитайте энтальпию образования S_4N_4 .
- Используя дополнительные данные и ваш ответ на вопрос в п. (а), определите энтальпию реакции между NH_3 с SCl_2 .

Молекула S_4N_4 весьма реакционноспособна, она вступает в реакции как окисления, так и восстановления. Обработка S_4N_4 избытком AsF_5 в жидком SO_2 приводит к образованию соли $[S_4N_4][AsF_6]_2$, а обработка избытком $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в

метаноле дает $S_4N_4H_4$.

d) Запишите уравнения этих двух реакций.

$$E(S-S) = 226 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$E(N\equiv N) = 946 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$E(S-N) = 273 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$E(S=N) = 328 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(S_8) = 77 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(S_4N_4) = 88 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H(NH_3) = -45.9 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H(SCl_2) = -50.0 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_f H(HCl) = -92.3 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Problem 20 Соединения серы

Установите соединения **A** – **D** в приведенной ниже схеме и опишите их структуры.

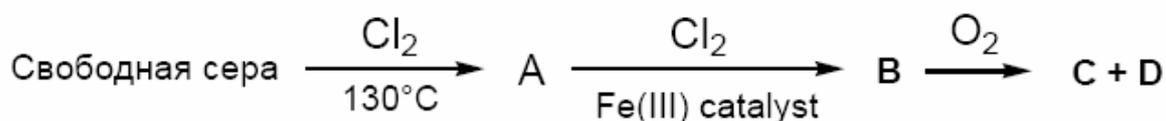
Вы можете использовать следующую дополнительную информацию:

Вещество **A** представляет собой желтую жидкость, массовые доли элементов в **A**: Cl 52.5%, S 47.5%.

Вещество **B** – гигроскопичная красная жидкость.

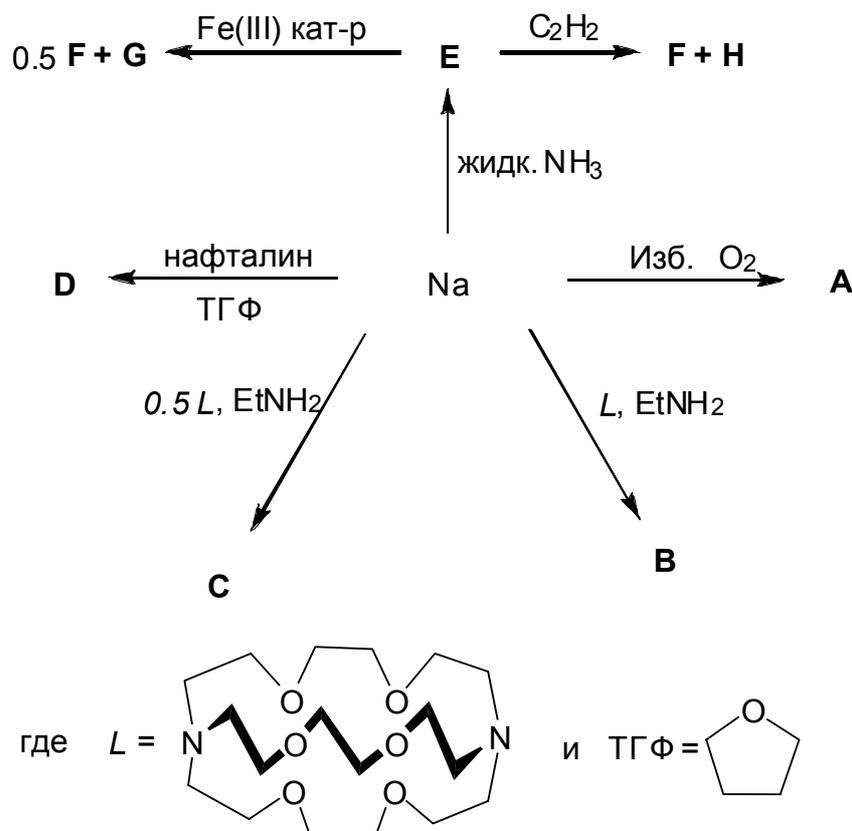
Вещество **C** – бесцветная жидкость, массовые доли элементов в **C**: 59.6% Cl, 26.95% S и 13.45% O.

Молярная масса **D** 134.96 г моль⁻¹. Вещество **D** можно получить прямым взаимодействием **C** с O₂.

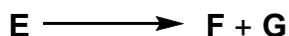
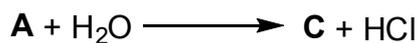


Problem 21 Химические свойства металлического натрия

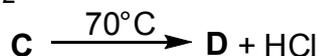
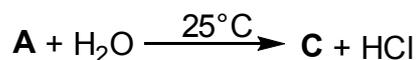
Нижеприведенная схема описывает некоторые реакции металлического натрия.



- Соединение **A** – белое кристаллическое вещество. Определите, что это за соединение, и обсудите природу связи в анионе. Как реагируют с избытком O_2 металлические литий и калий?
- Соединения **B** и **C** – интенсивно окрашенные жидкости. Идентифицируйте их и кратко обсудите движущую силу реакций их образования. Обратите внимание, что EtNH_2 в этих реакциях играет только роль растворителя.
- Растворы **D** и **E** интенсивно окрашены в зеленый и синий цвет, соответственно. Какие частицы присутствуют в этих растворах (и отвечают за их окраску – Ю.Х.)?
- Соединение **G** – белое кристаллическое ионное соединение, а **F** – бесцветный, легко воспламеняющийся газ, который не сжижается при температуре жидкого аммиака. Определите вещества **F** и **G**.
- Соединение **H** – белое ионное твердое вещество. На каждый моль вещества **H** образуется один моль газа **F**. Что собой представляет **H**?



- b) Запишите структурные формулы веществ **B**, **D**, **F** и **H**. Охарактеризуйте особенности структуры вещества **H**.
- c) Объясните, почему в приведенной ниже схеме необходимы именно такие условия:

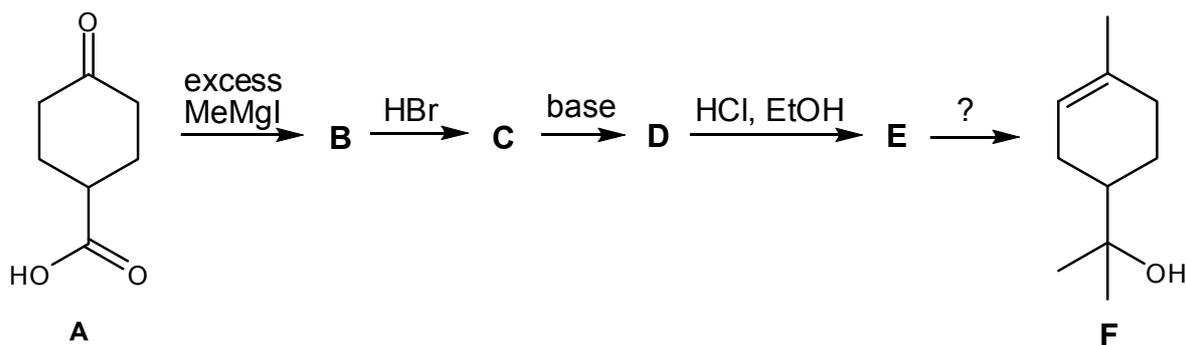


Problem 23 *Перкин-младший*

Сэр Уильям Генри Перкин – первооткрыватель «мовеина», первого коммерческого синтетического красителя. Свое открытие (1856 г.) он сделал случайно, работая в домашней лаборатории. Его любовь к химии передалась к старшему из сыновей, Уильяму Генри Перкину, младшему (1860-1929). Младший из Перкинов прославился своими работами по установлению структуры и синтезу природных соединений, включая α -терпинеол. В основе данной задачи – синтез монотерпенов по Перкину.

Как писал Перкин, синтез α -терпинеола (**F**) *“был затеян не только из творческого интереса к синтезам такого рода, но и в надежде, что он позволит надежно установить строение этого важного класса соединений”*.

Синтез α -терпинеола по Перкину начинается с кетона **A**.



- Установите строение промежуточных веществ **B**, **C**, **D** и **E**.
- Какой реагент надо использовать для превращения **E** в α -терпинеол **F**?
- Предложите реагенты для получения соединения **A**, исходя из 4-гидроксibenзойной кислоты.

α -Терпинеол **F** использовали для получения других монотерпенов.

- Обработка α -терпинеола **F** гидросульфатом калия дает хиральный продукт **G**, который реагирует с двумя эквивалентами брома. Установите строение продукта **G**, если известно, что его молекула хиральна.
- Обработка α -терпинеола **F** водным раствором кислоты ведет к образованию соединения **H**. Под действием более сильной кислоты **H** превращается в **I**. Установите строение **H** и **I**.

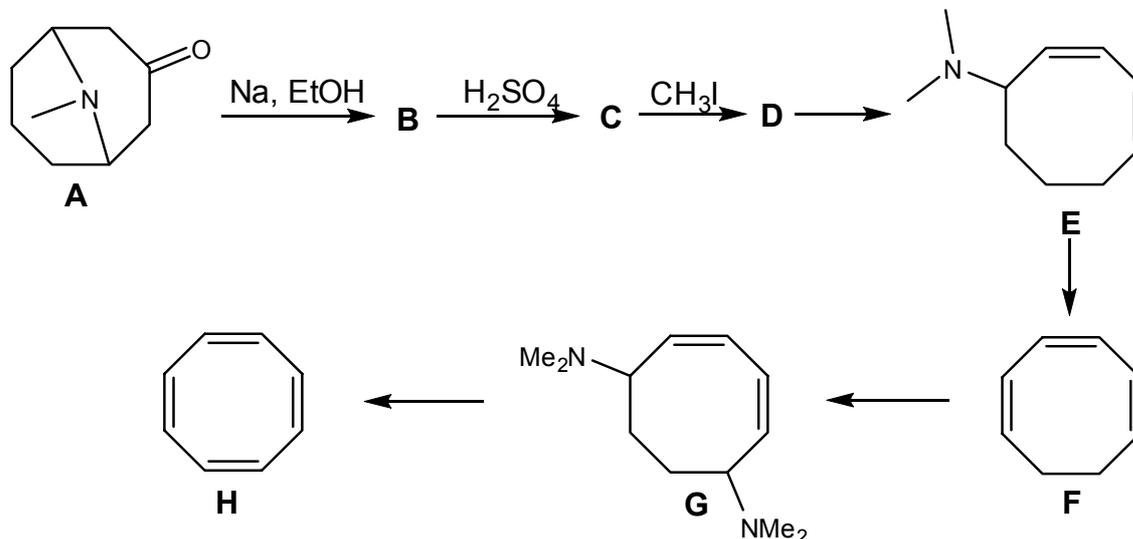
Добавление D_2O к соединению **H** приводит к исчезновению одного сигнала в спектре ^1H ЯМР, соответствующего двум водородам; в то же время, спектр соединения **I** не меняется под действием D_2O .

Вещества **H** и **I** не являются хиральными и не реагируют с бромом.

Problem 24 Циклооктатетраен

Молекула циклооктатетраена **H** сыграла весьма важную роль в развитии структурной теории органических соединений. Циклооктатетраен принадлежит к соединениям, которые, несмотря на наличие в циклической системе молекулы чередующихся простых и двойных связей, не проявляют повышенной устойчивости, характерной для ароматических соединений, таких, как бензол. Циклооктатетраен был впервые синтезирован Вильштеттером в 1913 из природного соединения – алкалоида псевдопельтьерина **A**, схема синтеза приведена ниже.

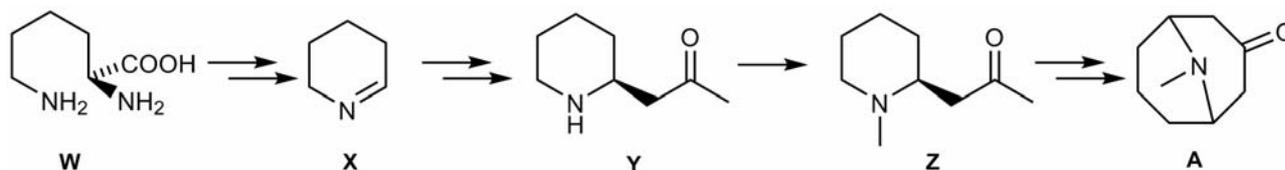
В 1940 году Реппе сообщил об одностадийном синтезе циклооктатетраена из ацетилена, сделав труднодоступное вещество в коммерчески доступным продуктом.



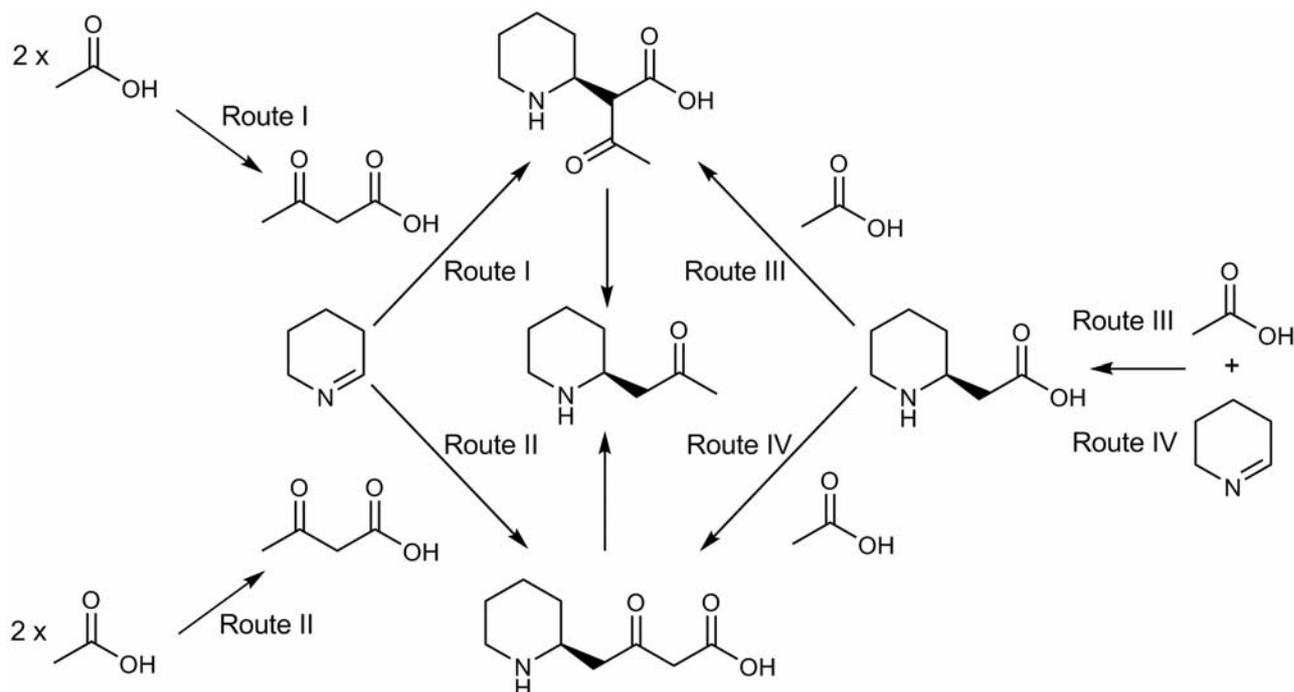
a) Установите строение промежуточных веществ **B**, **C** и **D**.

b) Предложите реагенты для превращения **D** в **E**, **E** в **F**, **F** в **G** и **G** в циклооктатетраен.

Псевдопельтьерин **A** был обнаружен в коре гранатового дерева. Биохимические исследования с использованием меченых атомов показали, что он синтезируется растениями из лизина **W** и ацетата (этаноята) через стадии образования Δ^1 -пиперидеина **X**, пельтьерина **Y** и N-метилпельтьерина **Z**.



Путь, по которому пельтьерин образуется из Δ^1 -пиперидеина и ацетата, был установлен благодаря использованию с помощью меченых атомов ¹³C. Можно предположить четыре возможные пути синтеза:



Для того чтобы различить эти биосинтетические пути, провели два эксперимента. В первом растения усваивали смесь ацетата натрия, меченного нуклидами ^{13}C в обоих положениях (натрия $[1,2-^{13}\text{C}_2]$ ацетат), и обычного соединения, не содержащего меченых атомов (смесь использовали для увеличения вероятности того, что только один меченый остаток ацетата войдет в состав каждой молекулы пельтьерина).

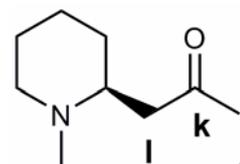
- с) Для каждого из возможных биосинтетических путей реакции приведите структурные формулы пельтьерина, отметив позиции меченых атомов. Считайте, что в каждом случае только один из остатков ацетата, вошедших в состав пельтьерина, был мечен нуклидом ^{13}C .
- д) Какие биосинтетические пути можно распознать в данном эксперименте?

Во втором эксперименте растения усваивали смесь 3-оксобутирата натрия, меченого нуклидом ^{13}C во всех четырех положениях (натрия $[1,2,3,4-^{13}\text{C}_4]$ -3-оксобутаноат) и соединения, не содержащего меченых атомов.

- е) Какие из биосинтетических путей можно различить по результатам этого эксперимента?

Образцы N-метилпельтьерина выделили из растений, выращенных в каждом из описанных экспериментов, а также из растений, произраставших на почве с нормальным содержанием нуклида ^{13}C (контрольный эксперимент). Для всех образцов записали спектры ЯМР ^{13}C .

В ЯМР ^{13}C спектре N-метилпельтьерина, полученного в контрольном эксперименте, для атомов, обозначенных символами j, k и l (см. рисунок справа) химические сдвиги равны 31.0, 207.8 и 47.1, соответственно. Все сигналы являются синглетами.

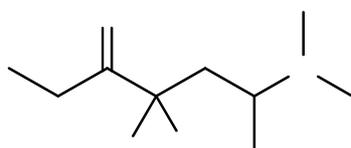


Эти сигналы наблюдаются также в спектрах образцов N-метилпельтьерина, полученных в экспериментах 1 и 2. Однако спектры содержат и другие пики:

Эксперимент 1			Эксперимент 2		
Хим. сдвиг ^{13}C (ppm)	Мультиплетность	Константа взаимодействия (Гц)	Хим. сдвиг ^{13}C (ppm)	Мультиплетность	Константа взаимодействия (Гц)
31.0	дублет	40.4 ± 1.8	31.0	дублет	39.8 ± 1.8
				дублетов	14.4 ± 1.8
207.8	дублет	39.5 ± 1.8	47.1	дублет	39.4 ± 1.8
				дублетов	13.7 ± 1.8
			208.7	дублет	39.4 ± 1.8
				дублетов	39.5 ± 1.8

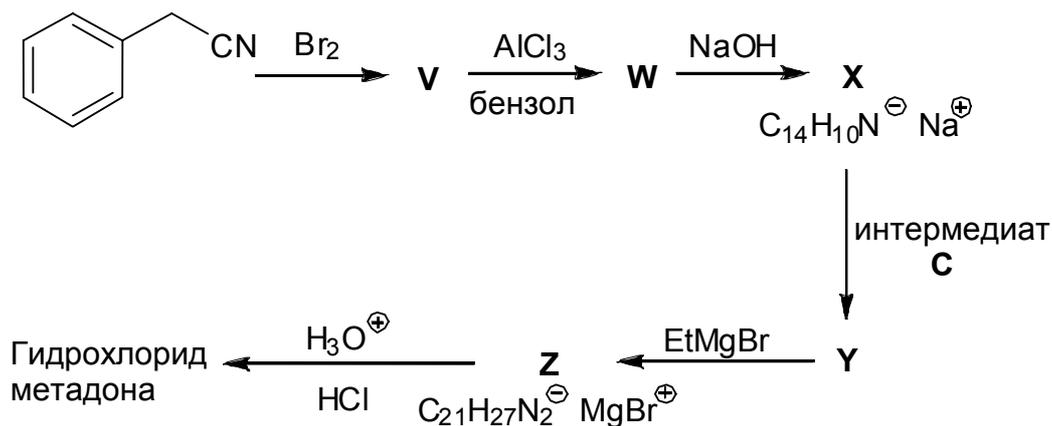
f) По какому пути происходит биосинтез пельтьерина?

Problem 25 Синтез метадона

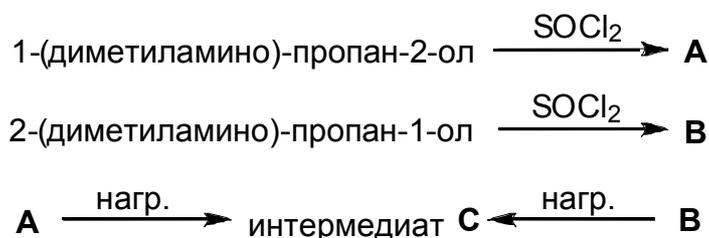


Метадон

Метадон – анальгетик, близкий по активности к морфину. Метадон применяют в терапии героиновой наркотической зависимости. Метадон гидрохлорид можно получить в следующем многостадийном синтезе:



Интермедиат **C** – соль, содержащая хлорид-анион. Ее можно получить при обработке SOCl_2 каждого из приведенных ниже двух изомеров с последующем нагревании реакционной смеси:



- Установите строение веществ **V**, **W** и **X**.
- Установите строение веществ **A**, **B** и интермедиата **C**.
- Установите строение веществ **Y**, **Z** и метадон гидрохлорида.
- По возможности полно отнесите сигналы в ^1H ЯМР спектре метадона.

^1H ЯМР δ 7,40–7,30 (10H, м), 2,78 (1H, дквд, 10,6 Гц, 6,2 Гц, 2,3 Гц), 2,49 (2H, кв, 6,8 Гц), 2,26 (6H, с), 2,22 (1H, дд, 11,5 Гц, 10,6 Гц), 2,00 (1H, дд, 11,5 Гц, 2,3 Гц), 1,10 (3H, д, 6,2 Гц), 1,05 (3H, т, 6,8 Гц).

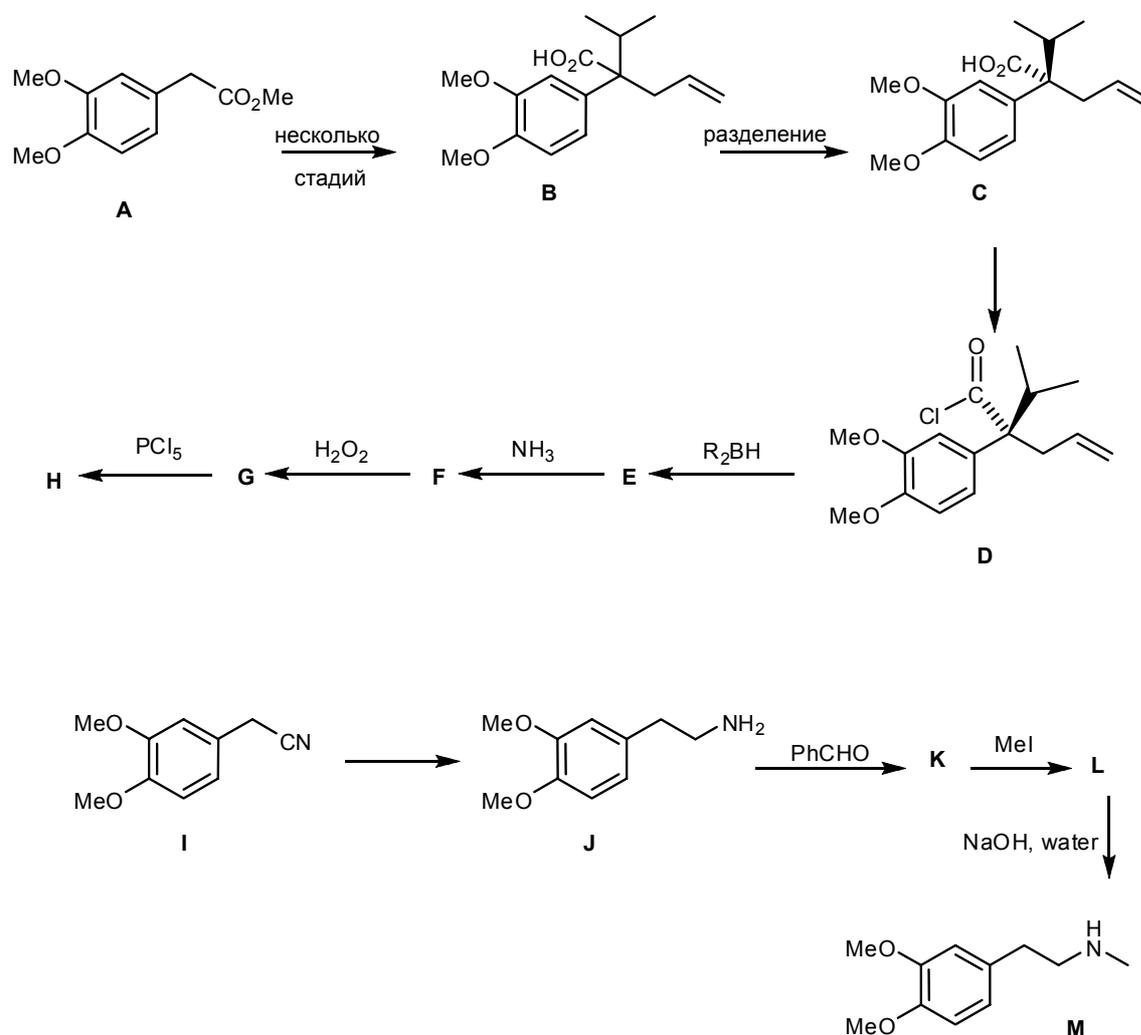
В описанном выше синтезе получается рацемическая смесь. Для выделения чистого биологически активного (*R*)-энантиомера метадона используют кристаллизацию с (+)-винной кислотой.

- Изобразите структуру (с учетом стереохимии – Ю.Х.) биологически активного энантиомера метадона.

Problem 26 Верапамил



Верапамил – блокатор кальциевых каналов. Его применяют для лечения гипертензии и сердечной аритмии. Верапамил можно получить по реакции между соединениями **H** и **M**, которые, в свою очередь, можно синтезировать по следующим схемам:



- а) Предложите реагенты, с помощью которых **A** в несколько стадий превращается в рацемическую кислоту **B**.

Из рацемической кислоты **B** ее энантиомерно чистую форму **C** можно выделить с помощью обработки цинкохонидином.

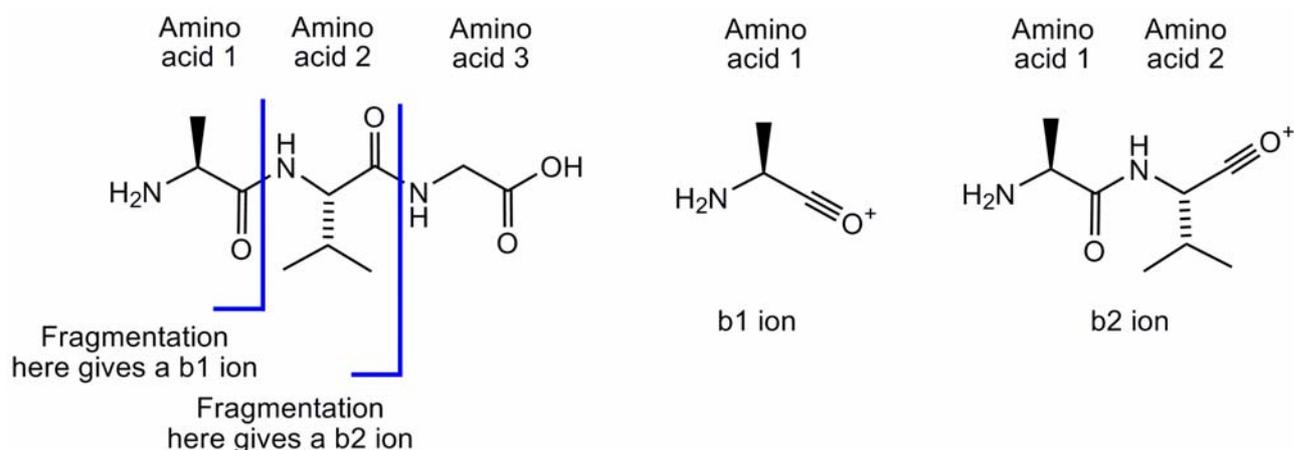
- b) Предложите реагент для превращения соединения **C** в **D**.
- c) Приведите структуры промежуточных веществ **E**, **F**, **G** и **H**.
- d) Предложите реагент для превращения соединения **I** в **J**.
- e) Прямое метилирование аминов с помощью MeI, как правило, невозможно. Амин **J** превратили в амин **M** через промежуточные продукты **K** и **L**. Определите структуры **K** и **L**.
- f) Как получить сложный эфир **A** из нитрила **I**?

Problem 27 Масс-спектрометрия пептида

Замечание: структурные формулы, названия и коды аминокислот приведены в Приложении.

В состав змеиного яда входит множество полипептидов и ряд низкомолекулярных веществ. Полипептиды змеиного яда проявляют биологическую активность, например, вызывают паралич мускулатуры и поражения нервной системы. Идентификация компонентов змеиного яда важна для разработки новых лекарств и создания противоядий от змеиных укусов.

Для быстрого определения аминокислотной последовательности в полипептидах используют тандемную масс-спектрометрию (tandem mass spectrometry, MS-MS). Ее суть сводится к выделению одного характерного иона (иона-прекурсора) и его фрагментации с образованием ионов меньшей массы. Фрагментация пептидов обычно происходит по амидной связи, приводя к так называемым 'b-ионам'. b-Ионы, образовавшиеся при фрагментации пептида аланил-валил-глицин, показаны на схеме ниже. Напоминаем, что первым аминокислотным остатком считают тот, у которого есть свободная $-NH_2$ группа.



Полипептид **X** выделили из яда бразильской гадюки. Аминокислотный состав полипептида **X** можно установить по результатам кислотного гидролиза. В условиях гидролиза Asp и Asn неразличимы и обозначаются Asx; неразличимы также Glu и Gln, обозначаемые Glx. Гидролиз показал, что **X** имеет следующий состав: 1 × Asx, 2 × Glx, 1 × His, 1 × Ile, 4 × Pro и 1 × Trp.

a) Сколько индивидуальных декапептидных последовательностей можно образовать из этих аминокислот:

- i) если считать, что Glx – это одна и та же аминокислота?
- ii) если считать, что одна из Glx аминокислот – это Glu, а другая – Gln?

b) Какие молекулярные массы возможны для полипептида **X**?

В масс-спектре **X** ион-прекурсор давал пик при $m/z = 1196.8$. Известно, что хотя, змеиные токсины синтезируются из 20 обычных аминокислот (см. Приложение), некоторые из этих аминокислот могут подвергаться после синтеза полипептида химической модификации. Анализ масс-спектра иона-прекурсора показывает, что один из аминокислотных остатков в полипептиде **X** был модифицирован, причем способ модификации после кислотного гидролиза определить нельзя.

Полипептид **X** проанализировали с помощью тандемной масс-спектрометрии.

Массовые числа b-ионов приведены в таблице.

ИОН	m/z	ИОН	m/z	ИОН	m/z
b_1	112.2	b_4	509.7	b_7	872.0
b_2	226.4	b_5	646.7	b_8	985.0
b_3	412.5	b_6	743.8	b_9	1082.2

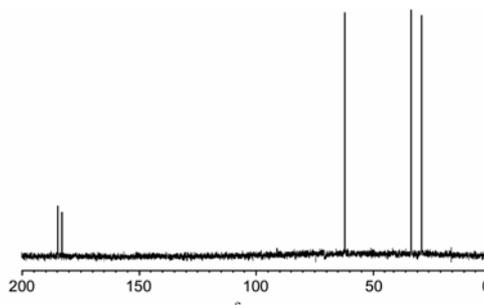
с) Какова аминокислотная последовательность полипептида **X**? Используйте для модифицированного аминокислотного остатка обозначение Mod.

д) Какова молекулярная масса модифицированной аминокислоты?

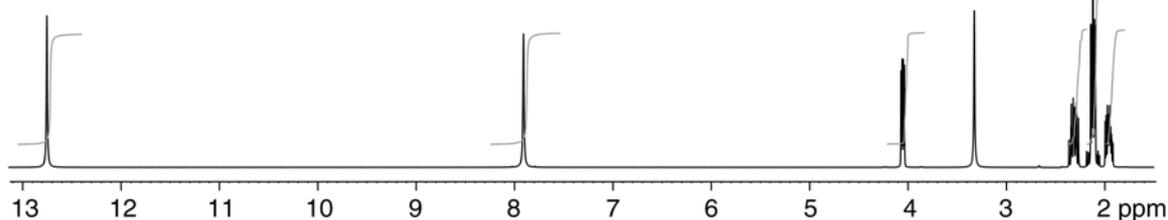
^{13}C ЯМР спектр аминокислоты Mod в

D_2O показан на рисунке справа.

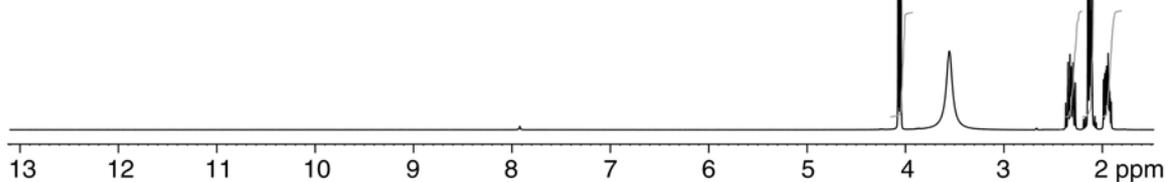
^1H ЯМР спектры, полученные в органическом растворителе и в D_2O , приведены на рисунках внизу.



^1H NMR spectrum of "Mod" in organic solvent



^1H NMR spectrum of "Mod" in D_2O

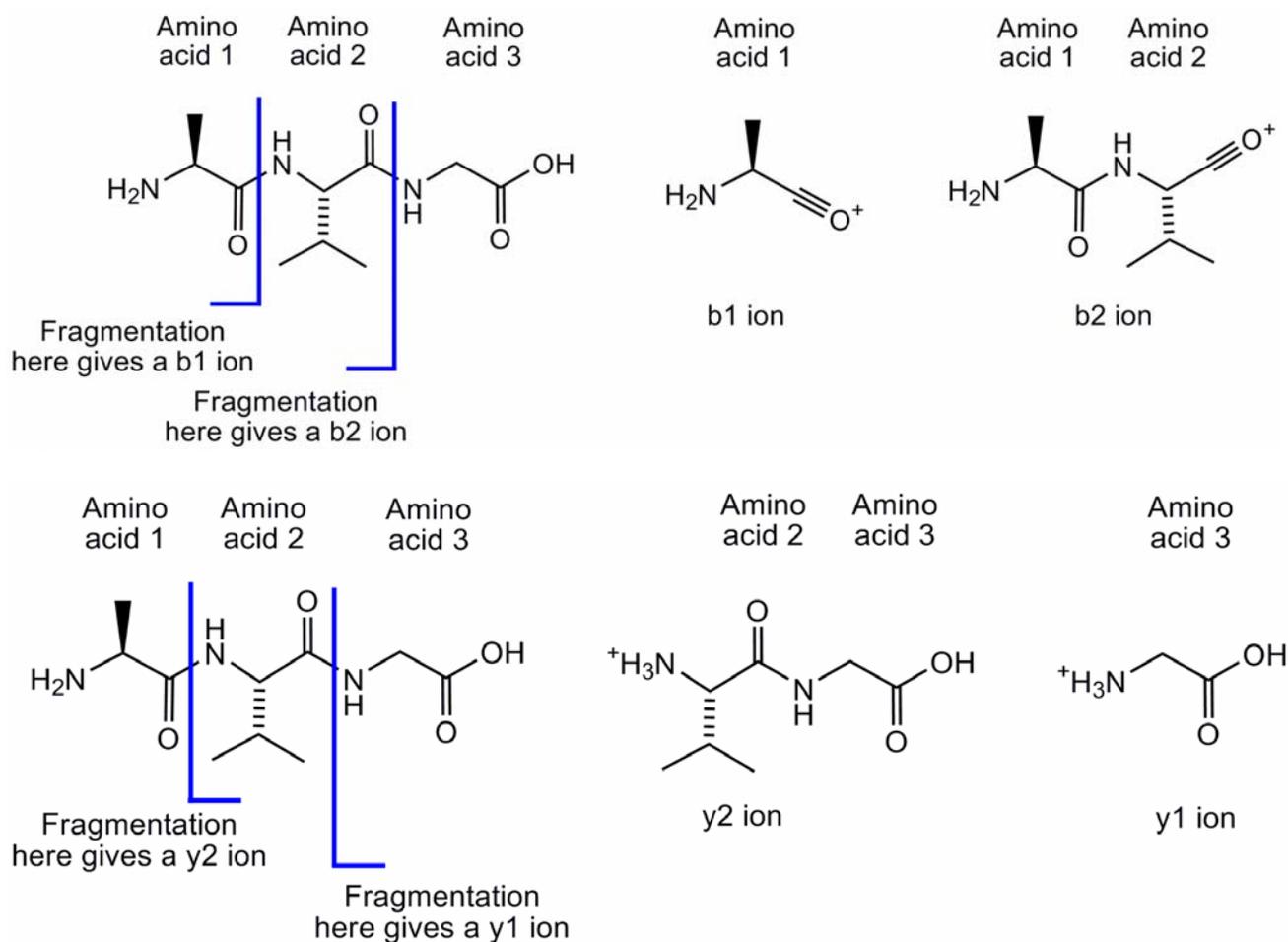


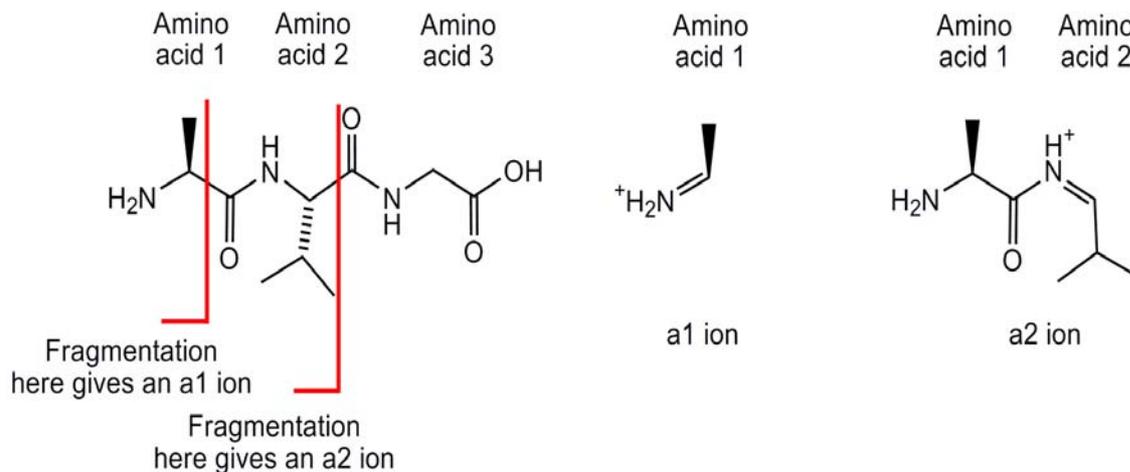
е) Приведите структурную формулу аминокислотного остатка Mod и отнесите сигналы протонов в спектре ^1H ЯМР. Мультиплетность сигналов объяснять не надо.

Problem 28 Ископаемый пептид

Замечание: структурные формулы, названия и коды аминокислот приведены в Приложении.

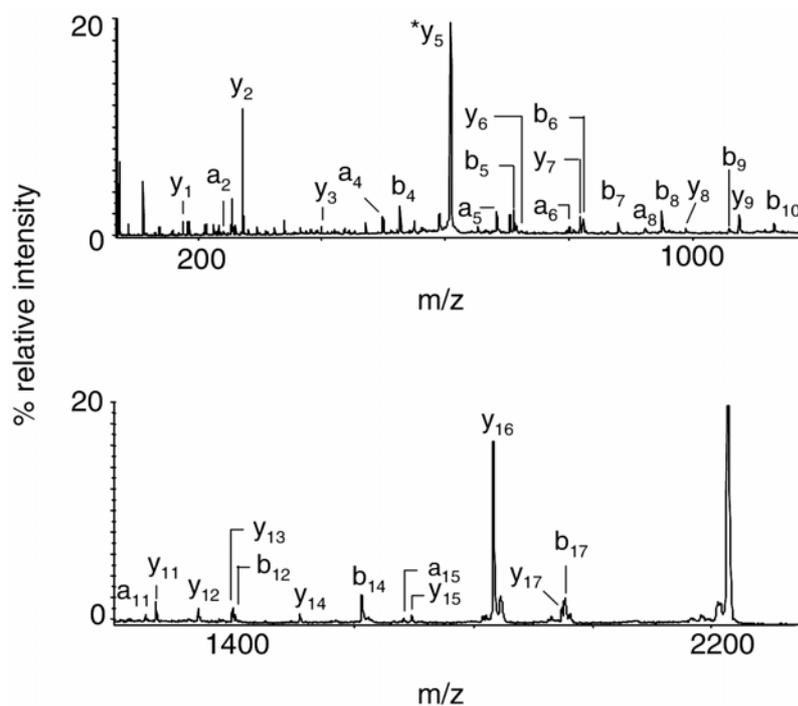
Тандемная масс-спектрометрия (MS-MS) позволяет быстро определить последовательность аминокислот в полипептидах. Ее суть сводится к выделению одного характерного иона (иона-прекурсора) и его фрагментации с образованием ионов меньшей массы. В пептидах фрагментация ионов происходит обычно по амидной связи; полученные ионы называют по-разному, в зависимости от того, в каком месте происходит разрыв, и какой атом сохраняет положительный заряд. Ниже показаны некоторые ионы, полученные из пептида аланин-валин-глицин:





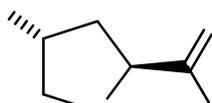
Ископаемые остатки могут содержать ДНК и белки, секвенирование которых поможет проследить эволюцию к современным видам. Современная масс-спектрометрия позволяет секвенировать даже субпикомолярные количества полипептидов, что может быть использовано для анализа материалов из ископаемых остатков. В реальности для секвенирования малых количеств ископаемых полипептидов требует использовать масс-спектрометрию в сочетании с поиском в базах данных и применением синтетических полипептидов в качестве стандартов. Однако, для менее старых ископаемых, где доступны большие количества материала, для секвенирования достаточно одних масс-спектров.

Белок остеокальцин был выделен из костных останков возрастом 42000 лет, найденных в Можжевеловой пещере, штат Вайоминг, США. Тандемный (MS-MS) масс-спектр фрагмента из 19 аминокислотных остатков, входящего в состав этого белка, показан ниже:



ИОН	<i>m/z</i>	ИОН	<i>m/z</i>	ИОН	<i>m/z</i>	ИОН	<i>m/z</i>
y ₁	175.1	b ₅	715.3	y ₈	986.5	b ₁₂	1400.7
a ₂	249.1	y ₆	726.4	b ₉	1069.5	y ₁₄	1508.8
y ₂	272.2	a ₆	800.4	y ₉	1083.5	b ₁₄	1612.7
y ₃	401.2	y ₇	823.4	b ₁₀	1140.5	a ₁₅	1681.8
a ₄	501.2	b ₆	828.4	a ₁₁	1209.6	y ₁₅	1694.9
b ₄	529.2	b ₇	885.4	y ₁₁	1267.6	y ₁₆	1831.9
y ₅	611.4	a ₈	928.4	y ₁₂	1338.7	y ₁₇	1946.9
a ₅	687.3	b ₈	956.5	y ₁₃	1395.7	b ₁₇	1951.9

- а) Используя масс-спектр и таблицу масс ионов, определите настолько полно, насколько это возможно аминокислотную последовательность этого полипептида. Во всех случаях, где в каком-либо положении возможно более одной аминокислоты, запишите все возможные варианты. Первые два аминокислотных остатка в полипептиде – это Tyr-Leu. Последовательность включает также остаток аминокислоты окиспролина, Нур, молекулярная масса которой равна 131,1:



Фрагменты аминокислотных последовательностей остеокальцина современных живых существ приведены ниже:

Карп	DLTVAQLESLSKEVCEANLACEHMMDVSGIIAAAYTAYYGPITY
Курица	HYAQDSGVAGAPPNPLEAQREVCELSPPDCDELADQIGFQEAAYRRFYGPV
Корова	YLDHWLGAPAPYPDPLEPKREVCELNPPDCDELADHIGFQEAAYRRFYGPV
Лошадь	YLDHWLGAPAPYPDPLEPRREVCELNPPDCDELADHIGFQEAAYRRFYGPV

Человек	YLYQWLGA P V P Y P DP P LE P RR E V C EL N P D C D E L A D H I G F Q E A Y R R F Y G P V
Кролик	QLINGQGA P AP P Y P DP P LE P PK R EV C EL N P D C D E L A D Q V G L Q D A Y Q R F Y G P V
Овца	YLDPGLGA P AP P Y P DP P LE P RR E V C EL N P D C D E L A D H I G F Q E A Y R R F Y G P V
Жаба	SYGN N V G Q G A A V G S P L E S Q R E V C EL N P D C D E L A D H I G F Q E A Y R R F Y G P V

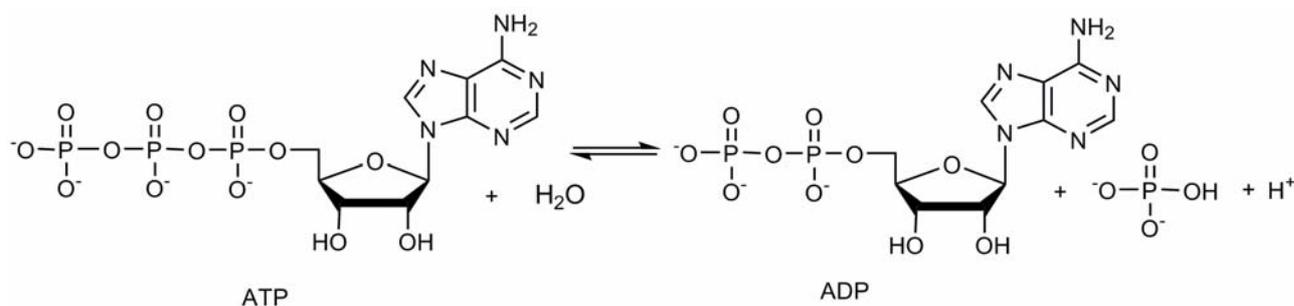
В этих последовательностях символом Р обозначены окиспролин и пролин.

- б) Судя по составу остеокальцина, к какому из современных живых существ ближе всего найденные ископаемые останки?

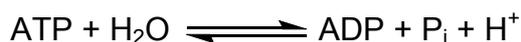
Problem 29 Креатинкиназа

Знание факторов, регулирующих выработку энергии в мышцах, важно для понимания реакций организма на физические нагрузки, анализа физиологических эффектов, связанных с сердечными расстройствами, мышечными заболеваниями и др.

Аденозинтрифосфат (adenosine triphosphate, ATP) служит источником энергии для процессов внутри клеток; гидролиз ATP до аденозиндифосфата (adenosine diphosphate, ADP) часто сопряжен с другими биохимическими реакциями.



В учебниках по биохимии реакцию гидролиза ATP часто записывают в такой форме:



Для того чтобы упростить термодинамические расчеты, для биохимических реакций часто пользуются изменением стандартной энергии процесса при pH 7.0 (обозначается $\Delta_r G^\circ$). Константу равновесия при pH 7.0 обозначают K' . Для реакции гидролиза ATP связь между $\Delta_r G'$ и концентрациями

участников реакции задает выражение:

$$\Delta_r G' = \Delta_r G^{\circ'} + RT \ln \left(\frac{[\text{ADP}][\text{P}_i]}{[\text{ATP}]} \right).$$

При 37 °С константа равновесия K' реакции гидролиза АТФ до АДФ равна 138000.

- а) Приготовили раствор АТФ с концентрацией 10 мМ (температура 37°С, с помощью буфера установлен рН 7.0). Каковы равновесные концентрации АТФ, АДФ и P_i ?
- б) Чему равно значение $\Delta_r G^{\circ'}$ при 37 °С?

Одна из гипотез объясняет усталость после физической нагрузки тем, что после нагрузки увеличивается отношение концентраций АДФ/АТФ, что, в свою очередь, ведет к тому, что значение $\Delta_r G'$ реакции гидролиза АТФ превышает значение, при котором клеточный метаболизм осуществляется нормально.

Концентрации АТФ и P_i в организме (*in vivo*) можно измерить, используя ЯМР на ядрах ^{31}P . К сожалению, концентрация АДФ настолько мала, что ее этим методом измерить не удастся. Концентрацию АДФ определяют косвенно, применяя метод спектроскопии ^{31}P ЯМР для измерения концентрации креатинфосфата и используя значение константы K' для реакции, катализируемой ферментом креатинкиназой:



В клетке для этой реакции достигается равновесие, а константа равновесия $K' = 0.006$. Известно, что сумма концентраций ([креатин] + [креатинфосфат]) в клетке постоянна и равна 42.5×10^{-3} моль дм^{-3} .

Измерили спектры ^{31}P ЯМР предплечных мышц группы добровольцев в состоянии бездействия и после выполнения физических упражнений различной интенсивности (добровольцы сжимали резиновые мячики). По спектрам рассчитали концентрации следующих фосфорсодержащих вещества:

Условия	[креатинфосфат] / моль дм^{-3}	[АТФ] / моль дм^{-3}	[P_i] / моль дм^{-3}
Бездействие	38.2×10^{-3}	8.2×10^{-3}	4.0×10^{-3}

Легкие упражнения	20.0×10^{-3}	8.5×10^{-3}	22×10^{-3}
Интенсивные упражнения	10.0×10^{-3}	7.7×10^{-3}	35×10^{-3}

Принимая, что pH в клетке постоянен и равен 7.0,

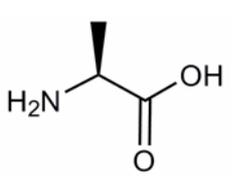
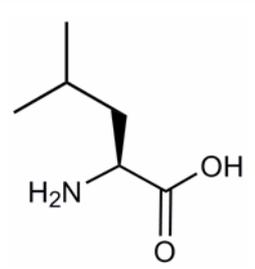
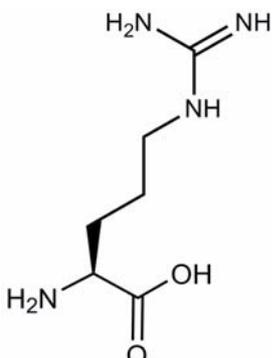
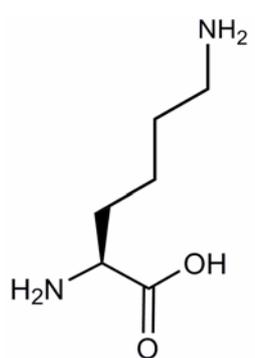
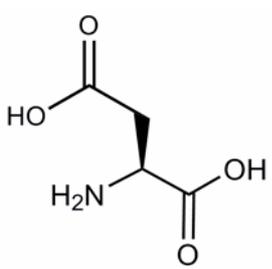
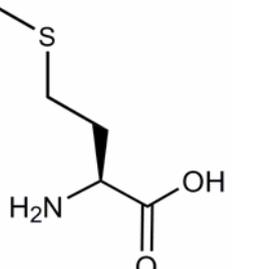
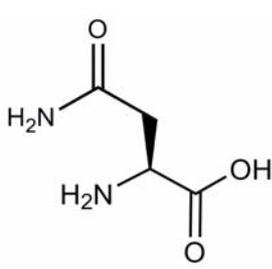
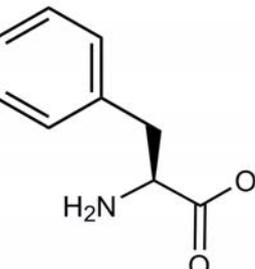
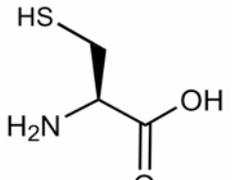
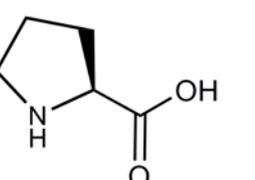
- c) рассчитайте концентрацию ADP для указанных трех условий;
- d) рассчитайте значение $\Delta_r G'$ для гидролиза ATP для указанных трех условий;
- e) как вы считаете, подтверждают ли полученные вами данные упомянутую выше гипотезу о причинах усталости после физической нагрузки?

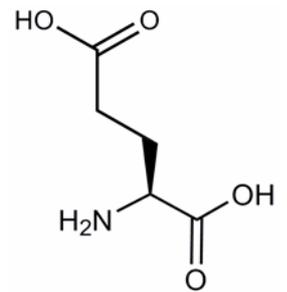
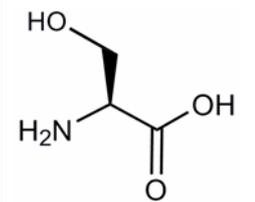
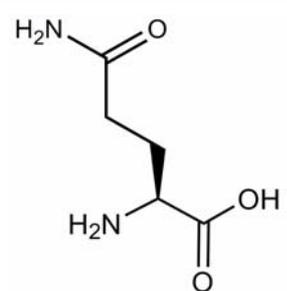
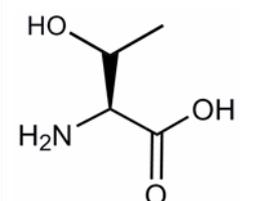
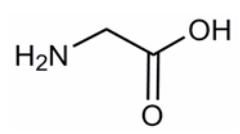
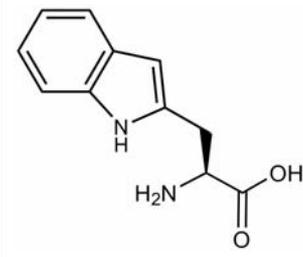
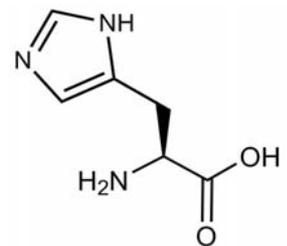
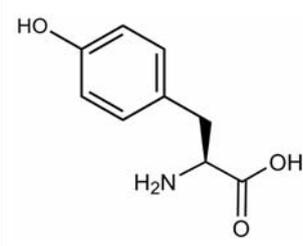
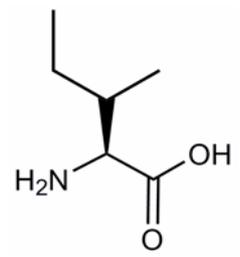
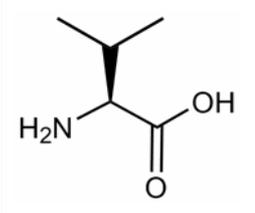
Приложение

Физические постоянные

Название	Обозначение	Значение
Постоянная Авогадро	N_A	6.0221×10^{23} моль ⁻¹
Константа Больцмана	k_B	1.3807×10^{-23} Дж К ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	R	8.3145 Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96485 К моль ⁻¹
Скорость света в вакууме	c	2.9979×10^8 м с ⁻¹
Постоянная Планка	h	6.6261×10^{-34} Дж с
Стандартное давление	p°	10^5 Па
Атмосферное давление	p_{atm}	1.01325×10^5 Па
Ноль градусов по Цельсию		273.15 К

АМИНОКИСЛОТЫ

Название	Масса	Строение	Название	Масса	Строение
Аланин Ala A	89.0		Лейцин Leu L	131.1	
Аргинин Arg R	174.1		Лизин Lys K	146.1	
Аспарагиновая кислота Asp D	133.0		Метионин Met M	149.1	
Аспарагин Asn N	132.1		Фенил-аланин Phe F	165.1	
Цистеин Cys C	121.0		Пролин Pro P	115.1	

Название	Масса	Строение	Название	Масса	Строение
Глутаминовая кислота Glu E	147.1		Серин Ser S	105.0	
Глутамин Gln Q	146.1		Треонин Thr T	119.1	
Глицин Gly G	75.0		Триптофан Trp W	204.1	
Гистидин His H	155.1		Тирозин Tyr Y	181.1	
Изолейцин Ile I	131.1		Валин Val V	117.1	

Массовые числа рассчитаны для наиболее распространенных нуклидов.