

Оглавление

<i>Неорганическая химия</i>	2
Задача 1 (9 класс)	2
Задача 2 (9 класс)	3
Задача 3 (9 класс)	3
Задача 4 (9 класс)	4
Задача 5 (9, 10 классы).....	5
Задача 6 (9, 10 классы).....	7
Задача 7 (9, 10, 11 классы).....	8
Задача 8 (9, 10, 11 классы).....	10
<i>Органическая химия</i>	13
Задача 1	13
Задача 2	14
Задача 3	15
Задача 4	16
<i>Химия и Жизнь</i>	18
Задача 1	18
Задача 2	20
<i>Физическая химия</i>	23
Задача 1	23
Задача 2	24
Задача 3	26
Задача 4	27
Задача 5	29

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 (9 класс)**

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). Через 51 мин. 30 сек (t_1) 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.

Задания:

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:

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

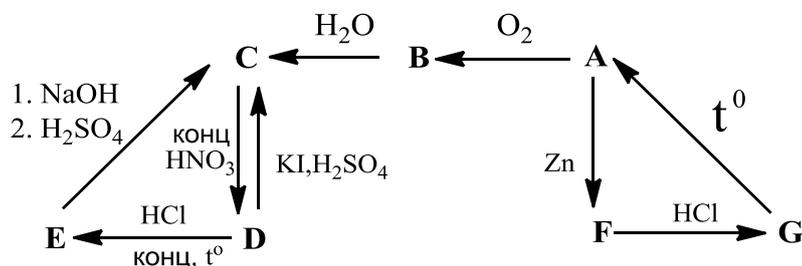
где m – масса вещества, образовавшегося на катоде или аноде, г; M – его молярная масса, г/моль; I – сила тока, А; t – время электролиза, с; z – количество принимаемых или отдаваемых электронов, которое приходится на 1 молекулу образующегося на электроде вещества, $F = 96485$ Кл/моль – постоянная Фарадея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

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

Задача 2 (9 класс)

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** – бесцветная ядовитая 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.

Задания:

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 $\text{G} \rightarrow \text{A}$ 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 (9 класс)

Юный химик взял в лаборатории белый порошок бинарного соединения **A**, содержащего элемент **X**, растворил в холодной воде (**реакция 1**). После этого добавил в полученный раствор избыток раствора гидроксида натрия и пропустил через него ток хлора (**реакция 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 (**реакция 3**), при высаливании* этиловым

* при добавлении этилового спирта снижается растворимость вещества **G**

спиртом из раствора выпал осадок кристаллогидрата Г.

Для анализа полученного вещества Юный химик нагревал 0.5000 г Г его при 150 °С пока масса не перестала изменяться, масса остатка составила 0.3664 г (*реакция 4*). Далее Юный химик пропустил в ток сернистого газа в водный раствор 0.5000г Г (*реакция 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 (*реакция 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 (*реакция 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 (*реакция 8*). При этом образовался осадок розового цвета Ж, содержащий металл Y, который Юный химик отделил и высушил в атмосфере азота при 100°С, масса осадка составила 0.0179 г.

Дополнительная информация:

Вещество А способно реагировать с угарным газом даже при комнатной температуре (*реакция 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 Y встречается в виде оксида М.

Массовые доли элементов X и Y 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

Задания:

1. Определите элементы X, Y, 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 (9 класс)

Соли неорганической кислоты X1, содержащей элемент А, могут быть получены при взаимодействии бинарного газообразного соединения А1 и кислот

солей кислоты **X2** (*реакция 1*). Раствор безводной кислоты **X1** в диэловом эфире разлагается выше $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ на соединение **A1** и **A2** – ангидрид устойчивой кислоты **X3** (*реакция 2*).

Натриевую соль **A3** кислоты **X1** использовали как «фиксаж» в фотографии для растворения бромида серебра (*реакция 3*). Из этого раствора может быть выделена соль **A4**, содержащая 19.32 % серебра и 34.35 % элемента **A**.

Кислые соли кислоты **X2** – восстановители умеренной силы. В реакции с иодом, используемой в объемном анализе, получают соли кислоты **X3** (*реакция 4*). При взаимодействии цинковой пыли при низких температурах с ангидридом кислоты **X2** получается соль кислоты **X4** (*реакция 5*). Безводная натриевая соль **A5** кислоты **X4** содержит 26.43 % натрия. Соль **A5** при нагревании в качестве одного из продуктов дает **A3** (*реакция 6*).

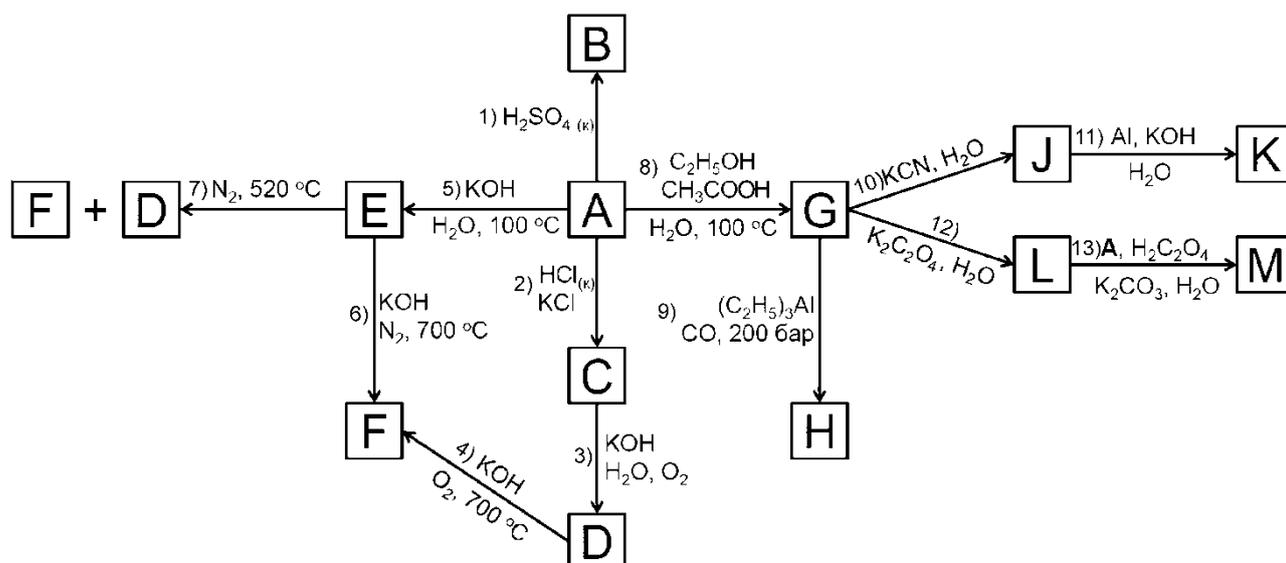
Кислота **X5** входит в состав антинакипина и применяется для очистки промышленных аппаратов. Она может быть получена при взаимодействии **A2** с эквимолярным количеством аммиака (*реакция 7*). Соли кислоты **X5** находят применение в пиротехнике. Калийную соль **A6** кислоты **X5** получают при взаимодействии кислоты **X5** с кислой солью кислоты **X3** в присутствии гидроксида кальция (*реакция 8*).

Задания:

1. Определите элемент **A**. Ответ обоснуйте.
2. Установите формулы соединений **X1** – **X5** и **A1** – **A6**. Во все упомянутые соединения входит элемент **A**.
3. Напишите уравнения реакций **1** – **8**. Реакции **1**, **4**, **5** напишите в сокращенной ионной форме.
4. В газовой фазе молекулы **A2** находятся в равновесии с тримером. Изобразите строение молекулы **A2**, тримера **A2**, аниона кислоты **X4** и кислоты **X5**.

Задача 5 (9, 10 классы)

Элемент **X** 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 **X** во всех доступных ему степенях окисления можно получить, исходя из вещества **A**, 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 . $A, C - M$ – кристаллические вещества, бинарное соединение B – жидкость. Окраска соединений и содержание элемента X в некоторых из них приведены в таблице.

Соединение	Цвет соединения	Массовое содержание элемента X , %
A	Темно-фиолетовый	34.76
B	Темно-зеленый (в отраженном свете), темно-красный (в проходящем свете)	49.55
C	Черный	15.88
D	Темно-коричневый (бурый)	
E	Темно-зеленый	
F	Синий	
G	Светло-розовый	22.42
H	Золотистый	
J	Синевато-фиолетовый	13.03
K	Белый	
L	Светло-розовый	30.69
M	Красно-фиолетовый	11.20

При небольшом нагревании 0.1 моль вещества C 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 коор-

динационное число центрального иона равно шести; этанол в реакции **8**, триэтилалюминий в реакции **9** и алюминий в реакции **11** – восстановители.

Задания:

1. Напишите все приведенные на схеме уравнения реакций (13 уравнений). Установите и подтвердите расчетом состав соединений **A, B, C, G, J, L** и **M**.

2. Напишите уравнения реакций **14 – 17**.

3. Изобразите строение соединения **H**.

Задача 6 (9, 10 классы)

X – серебристо-белый переходный металл, входящий в состав сплава, обладающего эффектом памяти формы*. Тонкий порошок металла **X** реагирует при нагревании с кислородом, с образованием оксида **A**, это соединение является белым пигментом в красках. Спеканием металла **X** с его оксидом **A** можно получить **B**. При взаимодействии **A** с углем и хлором при высокой температуре образуется газообразный в условиях реакции **C**, 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 (CH_3CN), из полученного раствора может быть выделено в кристаллическом виде парамагнитное вещество **E**. В этом ионном соединении катион металла **X** находится в октаэдрическом окружении[†] 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 $\text{pH} = 6$ почти количественно выпадает диамагнитное вещество **H**.

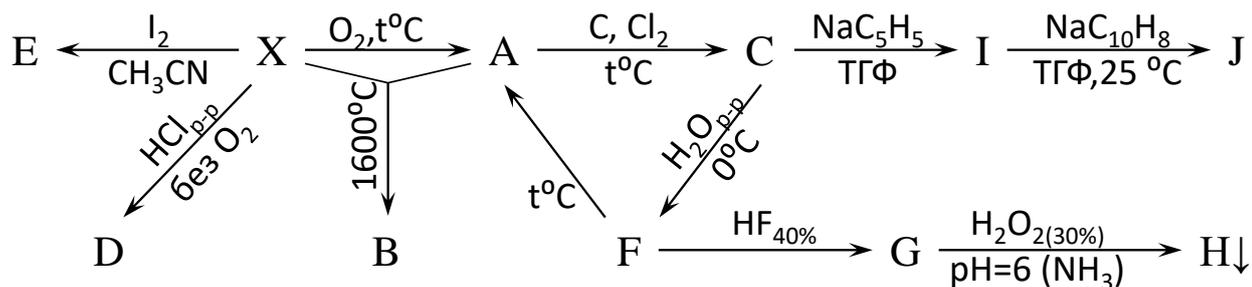
При добавлении **C** к раствору циклопентадиенилнатрия в тетрагидрофуране (ТГФ) образуется вещество **I**, которое может быть перекристаллизовано из толуола.

J синтезируют, добавляя раствор **I** к раствору натрия и нафталина в ТГФ

* Изделия из сплава с памятью формы при нагревании возвращается к первоначальной форме после деформации

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

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, H, I, 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**.

Задача 7 (9, 10, 11 классы)

Летучее красное бинарное вещество **Y** (массовая доля более тяжёлого элемента 63.12 %) является одним из сильнейших окислителей и может быть получено из простых веществ путём нагревания в электрической дуге одного из них в атмосфере другого (*реакция 1*). При нагревании **Y** способно разлагаться, давая в числе прочих продуктов **Y₁** (*реакция 2*). При разложении только до **Y₁** потеря массы составляет 6.15 %. **Y₁** также имеет красный цвет, в твёрдой фазе оно представляет из себя тетрамер, а в газовой фазе мономерно и способно диспропорционировать на **Y** и **Y₂** (*реакция 3*). При проведении реакций 1, 2 и 3 было обнаружено побочное образование на стенках сосуда коричневого налёта, который оказался солью **I**, содержащей в своём составе 3 элемента (массовая доля самого тяжёлого элемента 57.20 %). Эта соль в чистом виде имеет оранжево-красный цвет и относительно стабильна (возгоняется при 100°C), хотя также является очень сильным окислителем. Соль **I** образуется в ходе данного эксперимента из-за побочной реакции бесцветного газа **X** (одного из компонентов воздуха) с **Y** (*реакция 4*) и, с точки зрения стехиометрии, является продуктом присоединения 1:1 **X** и **Y**, однако данная реакция является окислительно-восстановительной.

Возможность получения **I** натолкнула исследователей на мысль о возможности проведения аналогичной реакции с получением «соли **II**» (которая также

должна была бы содержать 3 элемента, а массовая доля самого тяжёлого из них должна была бы составлять 44.30 %) при замене **X** на бесцветный тяжёлый газ **A** («*реакция 5*»). 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.

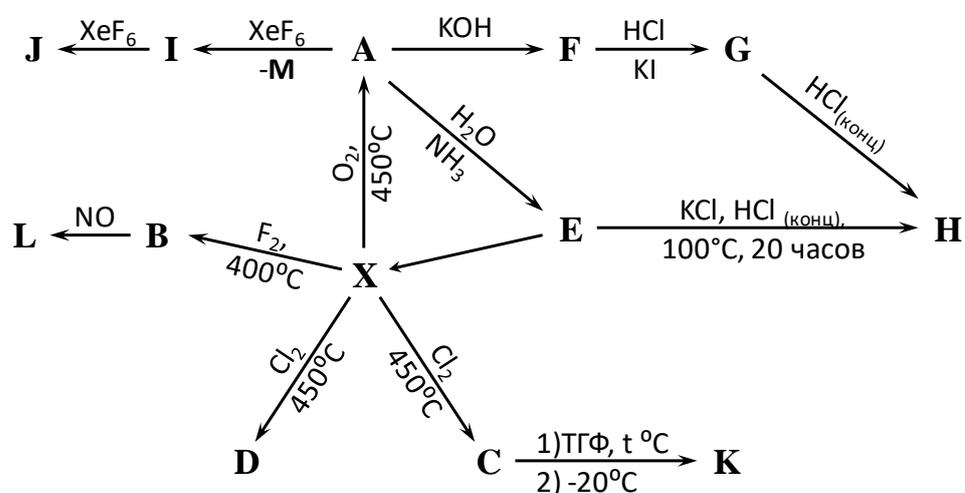
Через некоторое время выяснилось, что в ходе реакции **A** и **Y** «соль **II**» не образуется, а образуется сложная смесь продуктов, одним из которых является соль **III** (*реакция 9*), которую можно формально рассматривать с точки зрения степеней окисления как продукт реакции комплексообразования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

C и **D** реагируют с водой, в случае **C** продуктами, содержащими **Z**, являются **A** и **E** (доля **Z** 73.23 % в безводном веществе) (*реакция 10*), а в случае **D** – только **E** (*реакция 11*), которое относительно стабильно в водном растворе, но весьма взрывоопасно в безводном виде. Раствор **E**, если его осторожно обработать гидроксидом натрия, даёт монозамещённую соль **F** (*реакция 12*), которая в концентрированном щелочном растворе разлагается с выделением газа **A** и образованием средней соли **G**, которая содержит элемент **Z** в максимальной степени окисления (массовая доля **Z** 41.13 %) (*реакция 13*). Обработка бариевого аналога соли **G** концентрированной серной кислотой при отрицательных температурах приводит к образованию светло-жёлтого взрывчатого газа **H** (*реакция 14*).

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

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

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



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

При $450^\circ C$ в токе сухого кислорода **X** окисляется с образованием **A**, которое кристаллизуется из газовой фазы в виде светло-жёлтых кристаллов, хорошо растворимых в воде, массовая доля **X** в **A** составляет 63.85 %. **X** реагирует со фтором в закрытом никелевом сосуде при $400^\circ C$ с образованием **B**. При взаимодействии **X** с хлором в запаянных ампулах в зависимости от количества хлора возможно образование **C** и **D**. Так, в избытке хлора, при мольном отношении $Cl_2 : X = 6$ 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 **Н**, к раствору 0.3 г **Г** 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 **Г**. При перекристаллизации **Г** из концентрированной соляной кислоты кристаллизуется **Н**.

При взаимодействии 0.1332 г **А** с 0.3164 г XeF_6 в безводном HF осаждается желтое **И**. Если к тому же количеству **А** добавить 0.5273 г XeF_6 , осадок начинает формироваться, но затем растворяется из-за образования ионного соединения **Ж**, растворимого в HF.

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

Для получения **Л** в никелевый сосуд при температуре жидкого азота помещают 0.2427 г **В** и 0.13г 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 **Л** желтого цвета.

Дополнительные сведения:

В твердых соединениях **В**, **С**, **Г**, **Н**, **И**, **Ж**, **К**, **Л** координационное число (к. ч.)^{*} **X** равно 6. В соединениях **А**, **Е**, **Г** к. ч. = 4, а в **Д** к. ч. = 5.

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

Соединения **Н** и **Г** изоструктурные[†], при этом из 0.1000 г **Г** можно получить 0.0787 г **Н** (выход 75 %)

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

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

Задания:

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 наиболее стабильный изотоп **X**? Тот же изотоп **X** может образовываться и при делении ядра ^{235}U на два ядра, при этом также выделяется один нейтрон, запишите уравнение.

3. Определите состав веществ **А–М**. Ответ подтвердите расчётами. Напишите уравнения всех реакций, приведённых на схеме (14 уравнений).

4. Изобразите возможные изомеры вещества **К**.

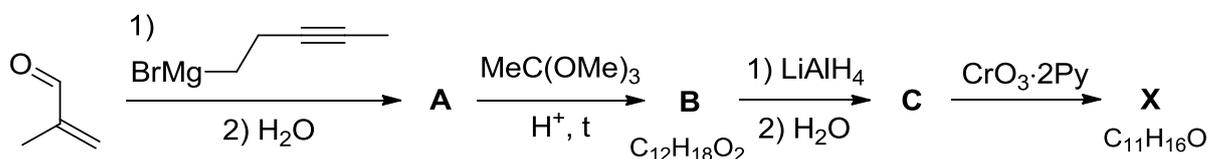
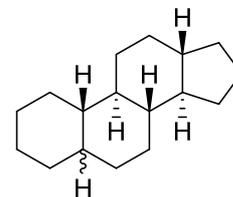
^{*} Координационное число – это число ближайших соседей в кристаллической структуре

[†] Имеют различный состав, но одинаковые кристаллические структуры

Органическая химия

Задача 1

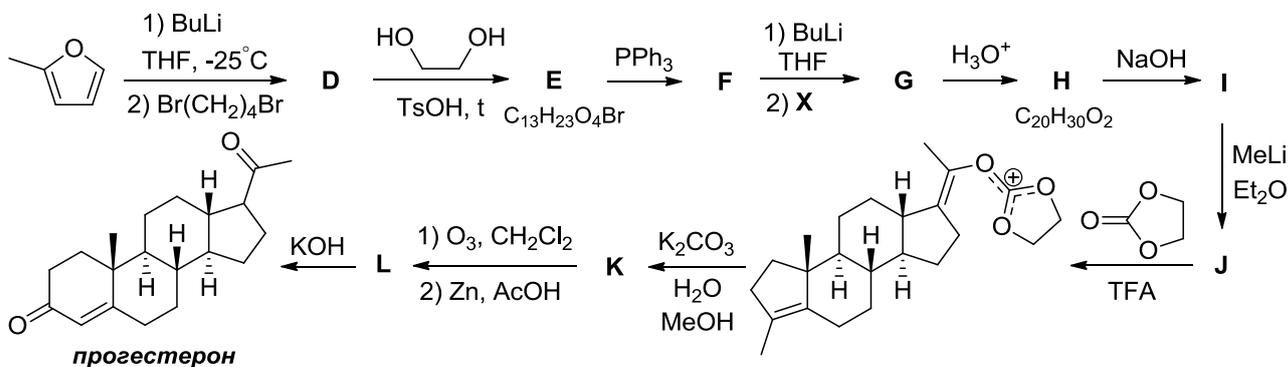
Стероидные гормоны регулируют процессы жизнедеятельности у животных и человека. Общей особенностью всех стероидов является наличие системы из четырёх конденсированных циклов, три из которых шестичленные, а один пятичленный, как показано на рисунке. Например, одним из важнейших женских половых гормонов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



Задания:

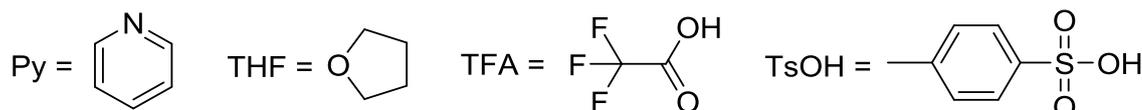
1. Приведите структурные формулы соединений **A–C**, учитывая, что превращение **A** в **B** является постадийным процессом, включающим в себя перегруппировку Кляйзена (так называемая перегруппировка Джонсона-Кляйзена).

Вторая часть синтеза показана на схеме ниже:



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

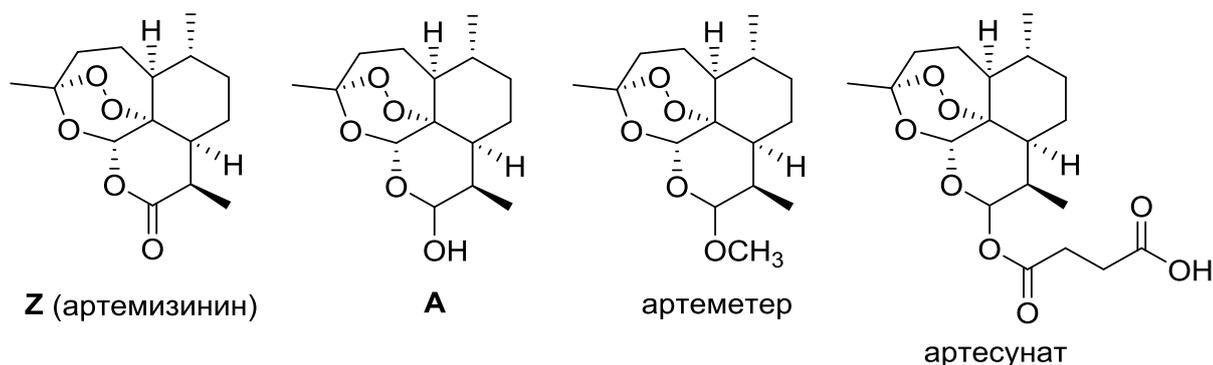
Примечание: Me = метил; Et = этил; Bu = бутил; Ph = фенил;



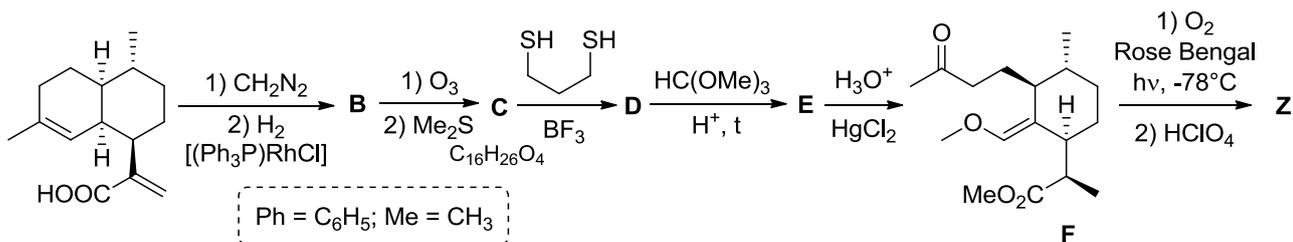
Задача 2

*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.



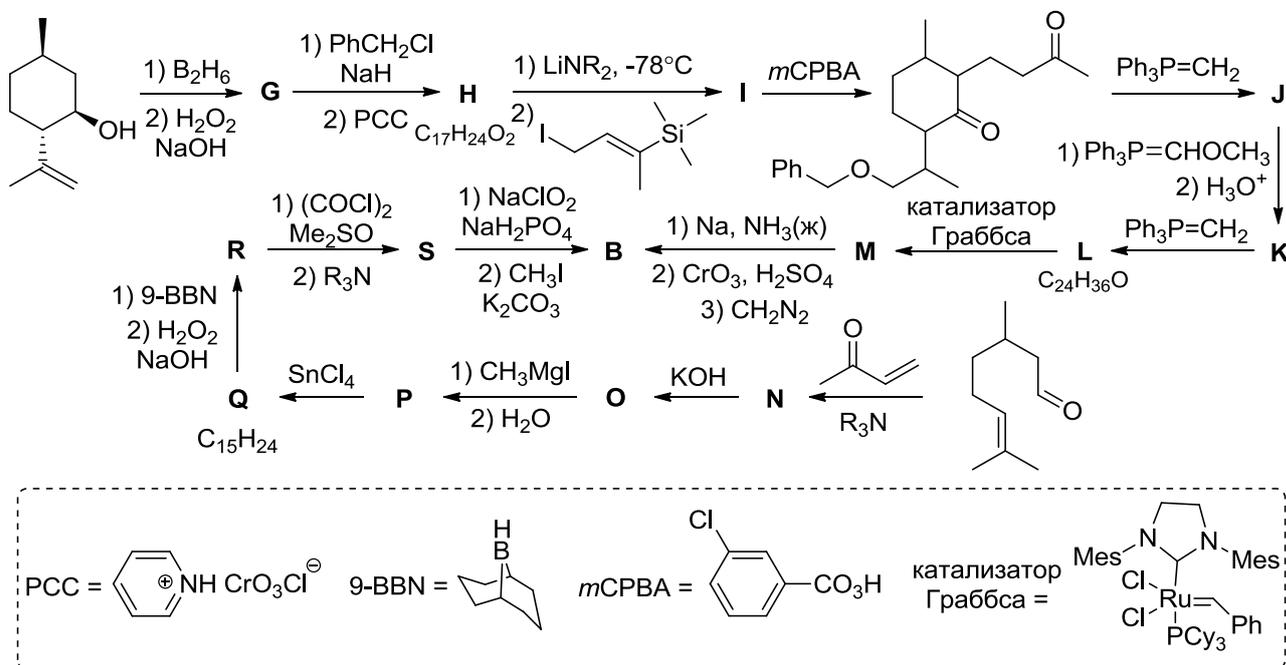
Высокая стоимость и ограниченная биологическая доступность **Z** привели к необходимости поиска синтетических методов его получения, позволяющих увеличить объем производства препарата. Ниже представлена схема получения **Z** из артемизининовой кислоты, содержание которой в полыни на порядок превышает количество самого артемизинина.



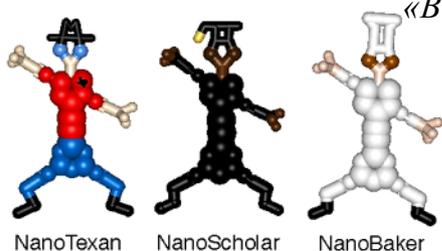
Задания:

1. Расшифруйте схему превращений и напишите формулы продуктов **В–Е**.

Соединение **В** 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.



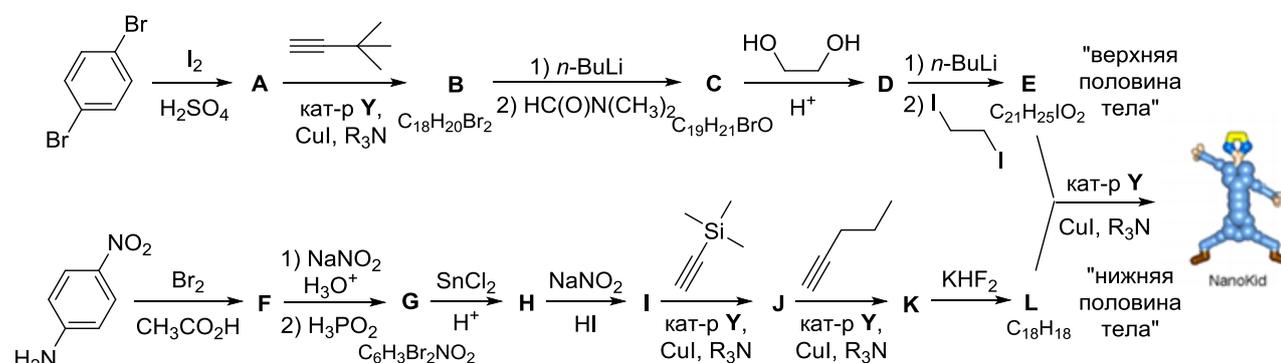
В качестве катализатора Соногашира использовал комплекс **Y**, полученный из коммерчески доступной соли **Z** и трифенилфосфина. Соль **Z** получают совместной кристаллизацией из водного раствора двух галогенидов **Q** и **R**. Из-

вестно, что содержание переходного металла в **Q**, **Z** и **Y** составляет 60.01 %, 36.17 % и 15.16 % соответственно.

Задания:

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

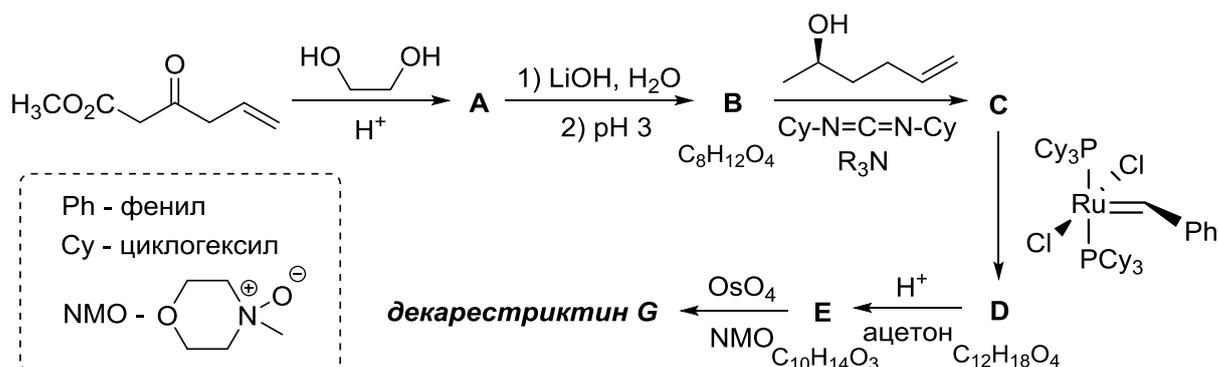
Реакция Соногаширы прочно вошла в арсенал химиков-синтетиков в качестве надежного и общего метода создания sp^2 - sp -связи углерод-углерод. В 2003 г. химики из Техаса опубликовали работу, в которой описали получение «нанопутов» (NanoPutians), «человекоподобных» органических молекул «ростом» примерно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



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

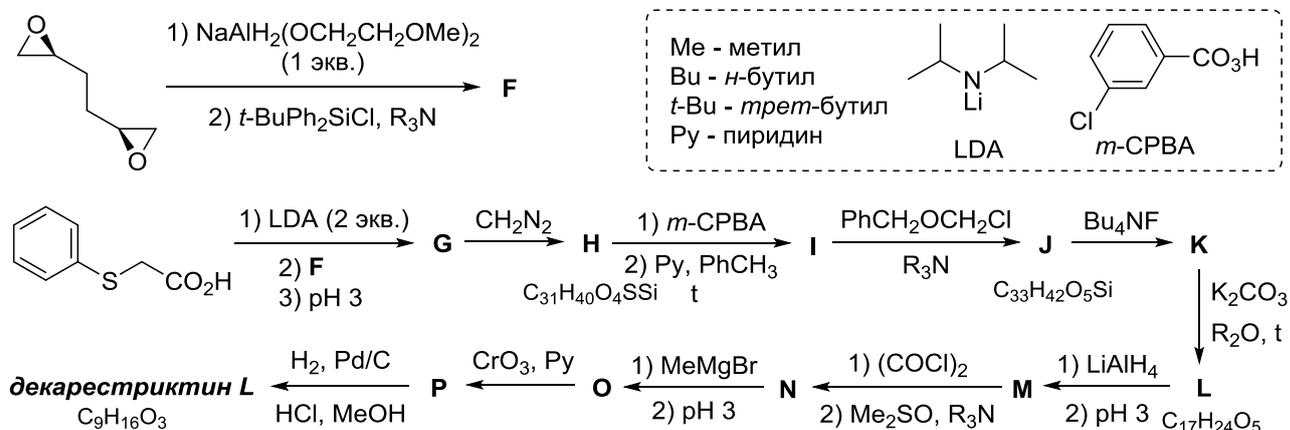
Задача 4

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

**Задания:**

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 $\text{S}_{\text{N}}2$; б) соединение **L** содержит два цикла.

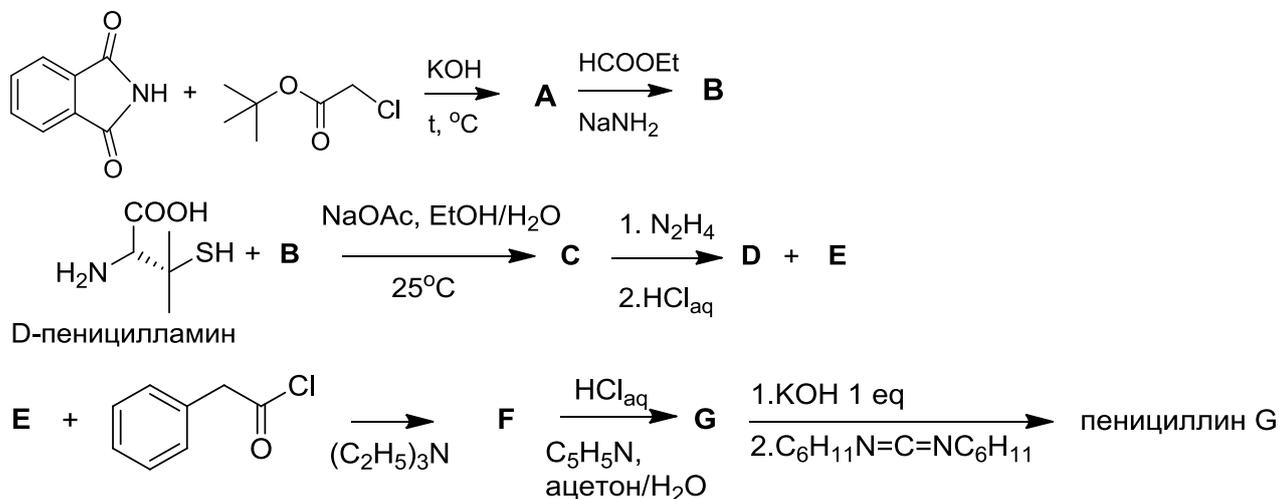
*Химия и Жизнь***Задача 1**

«В каждом большом деле всегда приходится
какую-то часть оставить на долю случая»

Наполеон ©

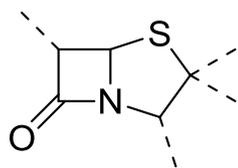
За всю историю человечества не было лекарства, которое спасло бы столько жизней, сколько пенициллин. Открытием этого антибиотика мы обязаны шотландскому микробиологу Александру Флемингу, а точнее, его интересной привычке. В отличие от своих аккуратных коллег, Флеминг до последнего откладывал мытье лабораторной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

**Задания:**

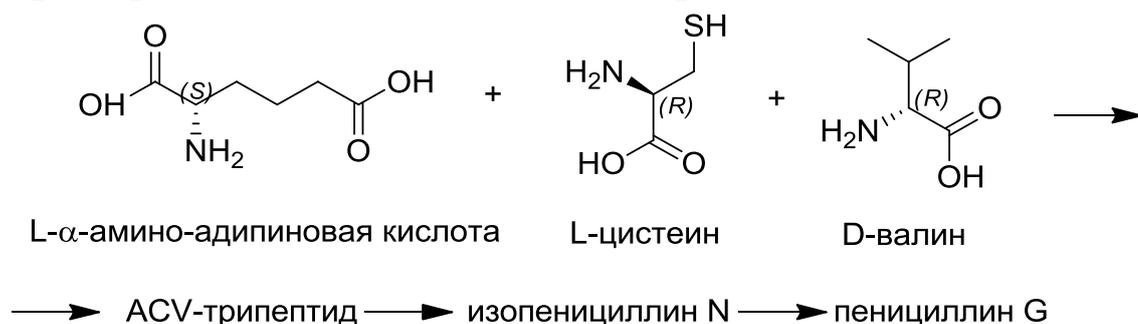
1. Расшифруйте структурные формулы соединений **A–F** и пенициллина **G**, если известно, что:

1) Центральной частью пенициллинов, отвечающей за биологическую активность, является конденсированная бициклическая β-лактам-тиазолидиновая система:



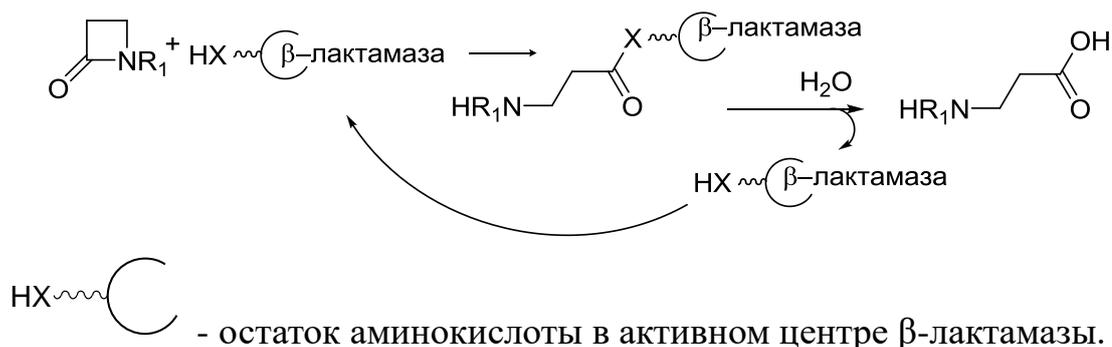
2) Соединения **A**, **B** и **D** – бициклические.

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



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

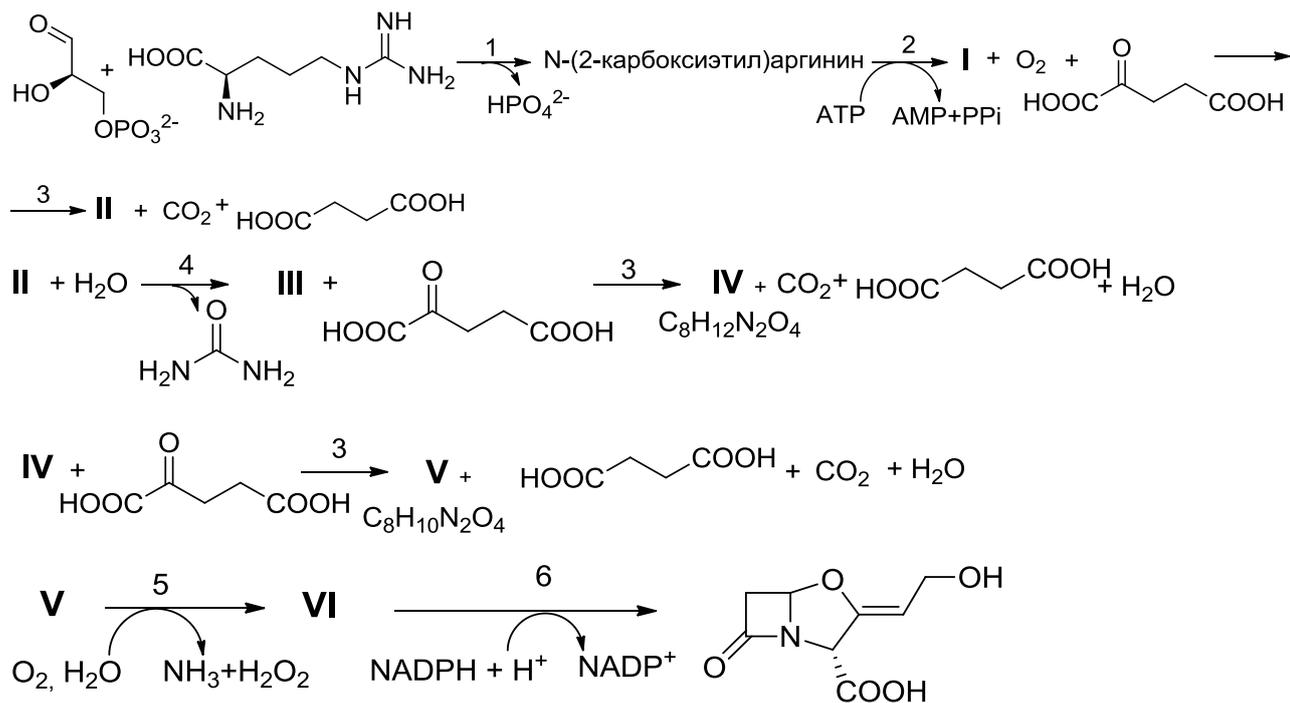
Спустя некоторое время после открытия пенициллина и его активного использования в клинической практике люди начали замечать снижение эффективности препарата. Оказалось, что многие бактерии научились синтезировать специальные ферменты β -лактамазы, делавшие своих хозяев устойчивыми к действию пенициллина.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



3. Атомом какого элемента мог бы быть **X**?

Но человечество не собиралось признавать свое поражение и начало искать выход. Вскоре он был найден, и на свет появились новые вещества – ингибиторы β -лактамаз. Структурно они схожи с 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:



клавулановая кислота

Ферменты (подписаны над стрелками):

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

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, откры-

тая 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.

Задания:

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

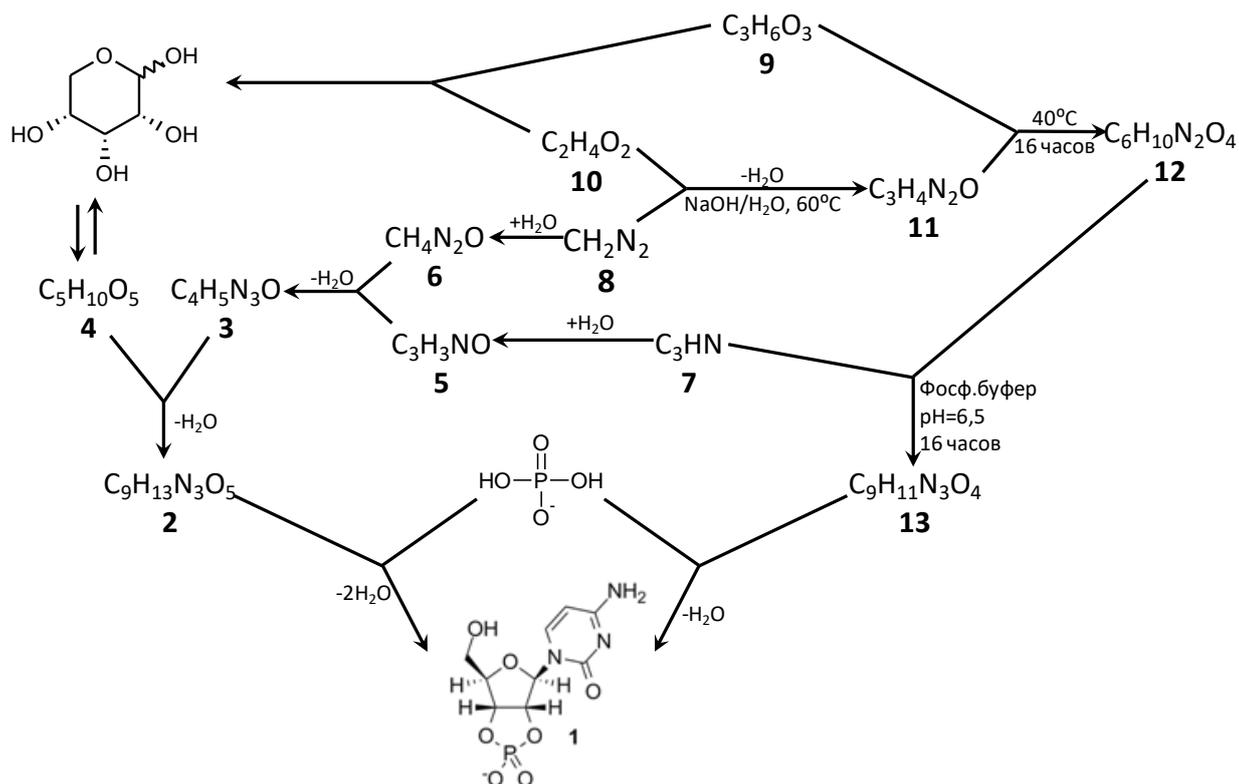
В реакции Бутлерова получается смесь сложных сахаров, в которых есть также и токсичные для клеток молекулы. Однако в последние годы обнаружилось несколько способов избирательно накапливать отдельные сахара, именно те, которые нужны для биохимии. Например, было установлено, что присутствие SiO_2 в реакционной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

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.

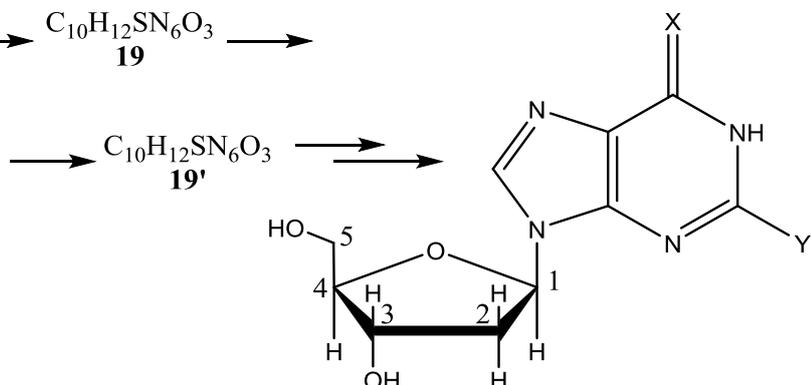
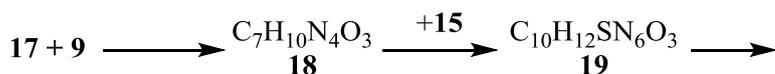
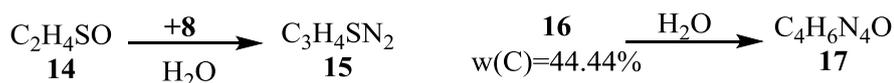
2. Расшифруйте приведенную ниже схему химических превращений:



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.

3. Расшифруйте приведенную ниже схему превращений:



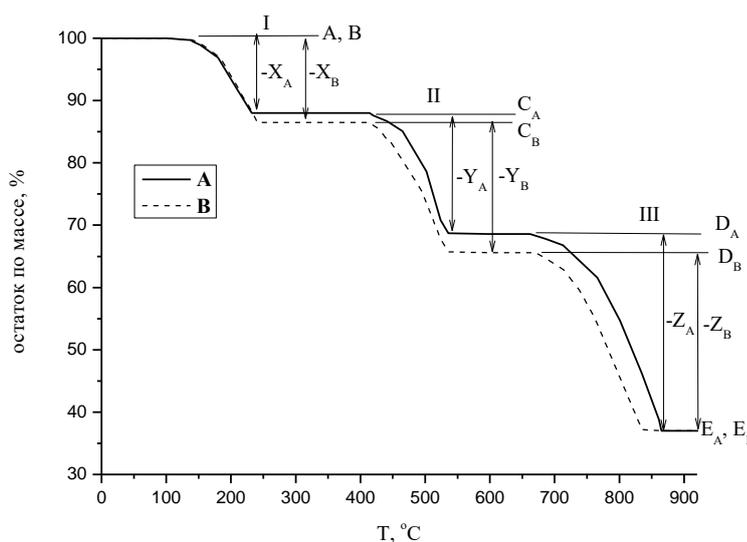
Учтите, что (14) очень похоже на (10), (17) является продуктом олигомеризации (16) с добавлением одной молекулы воды, (19) образуется из (18) с образованием связи углерод-углерод, (19) и (19') являются изомерами, причем в (19) – два цикла, в (19') – три цикла. Расставьте в (19') номера углеродов, которые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

Физическая химия

Задача 1

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

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



A			B		
Ш	$\Delta_r H^\circ$	по-	Ш	$\Delta_r H^\circ$	по-
а	, кДж	теря	а	, кДж	теря
г	/мол	масы,	г	/мол	масы,
	ь	сы,		ь	сы,
		%			%
I	37	a	I	37.7	a + 1.2
II	35	19.2	II	35.0	18.9
III	177	30.1	III	177	29.7

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

Для того, чтобы определить содержание **X_A** в **A**, навеску **A** массой 0.7373 г растворили в концентрированной серной кислоте, полученный раствор перенесли в мерную колбу на 100 мл и довели до метки дистиллированной водой. На титрование аликвоты объемом 10.0 мл понадобилось 20.2 мл 0.01 М раствора КМnО₄.

Задания:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

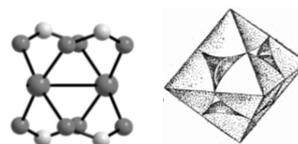
Задача 2

«Дышащие кристаллы»

Адсорбтив адсорбируется на адсорбенте, превращаясь в адсорбат

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

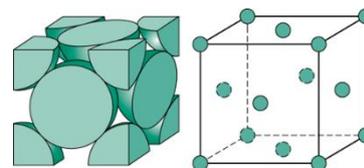
В основе структуры DUT-49 лежат фрагменты **A**, где два атома металла **X** соединены с помощью четырех карбоксильных групп анионов тетракарбоновых кислот $L(COO^-)_4$ (фрагмент **A**). Каждый фрагмент **A** находится в вершинах октаэдра, связанных между собой с помощью **L** (фрагмент **B**).



Задания:

1. Сколько атомов **X** и фрагментов $L(COO^-)_4$ приходится на один фрагмент **B**?

Из **B** формируется кубическая элементарная ячейка DUT-49 (фрагмент **C**), в вершинах и в центрах граней которой находятся фрагменты **B**, связанные с помощью **L**. Плотность DUT-49 составляет 0.310 г/см^3 , а объем элементарной ячейки — 101 нм^3 .

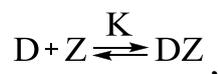


2. Рассчитайте количество фрагментов **B** в элементарной ячейке **C**.

3. Установите металл **X**. Ответ подтвердите расчетом. Примите, что

$M(\text{L}(\text{COOH})_4) = 660.6 \text{ г/моль}$.

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



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

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

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

p/p_0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25
$a(\text{N}_2)$, ммоль/г _{материала}	3.1	5.9	8.6	11.0	13.3
$a(\text{CH}_4)$, ммоль/г _{материала}	7.4	13.5	10.8	12.9	14.7

4. В каких координатах зависимость $a(p)$ имеет линейный вид? Используя эти координаты, определите a_{\max} для азота и рассчитайте суммарный объем пор на 1 грамм DUT-49 (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 $a_{\max} = 31.9 \text{ ммоль/г}_{\text{материала}}$.

Справочные данные, необходимые для решения задачи:

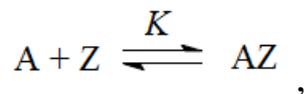
$$V_{\text{пор}} = \frac{a_{\max} M_{\text{D}}}{\rho_{\text{D}}}, S_{\text{уд.}} = N_A a_{\max} S_0,$$

$$S_0(\text{N}_2) = 0.162 \text{ нм}^2, \rho(\text{N}_{2\text{ж}}) = 0.808 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}, \rho(\text{CH}_{4\text{ж}}) = 0.415 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}$$

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

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.

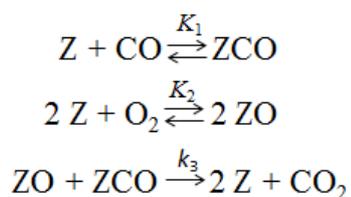
Задания:

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

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

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

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



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

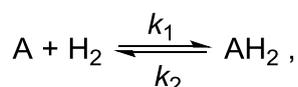
5. Скорость данной каталитической реакции может быть записана также как $V = k_{эфф} \theta_{\text{ZCO}} \theta_{\text{ZO}}$, где θ_{ZCO} и θ_{ZO} – степени заполнения активных центров поверхности катализатора молекулами CO и атомами O соответственно.

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

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

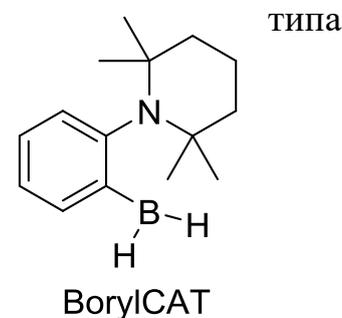
Задача 4

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



где А – аминоборан.

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



Задания:

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 °С методом спектроскопии ЯМР. В таблице приведены полученные значения констант равновесия K_c для прямой реакции (т. е. реакции связывания водорода) и констант скорости k_2 для обратной реакции диссоциации комплекса AH_2 .

T, °C	0	10	20	30
K_c, M^{-1}	110	50	30	10
k_2, c^{-1}	0.001	0.004	0.011	0.076

2. Не проводя расчётов, определите знаки энтальпии ($\Delta_r H^\circ$) 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 VorylCAT в CD_2Cl_2 в течение 1 секунды барботировали водород при $0\text{ }^\circ\text{C}$. Так как в этих условиях VorylCAT 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 VorylCAT 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 VorylCAT, от общего количества водорода в растворе. Эксперименты проводились при $0\text{ }^\circ\text{C}$. 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 $0\text{ }^\circ\text{C}$: $H = 2.10 \cdot 10^{-3}$ 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.

Задания:

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

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

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

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

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

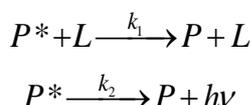
Белковые молекулы способны к флуоресценции за счет присутствия в их аминокислотной последовательности триптофана и тирозина. При образовании комплексов таких белков с низкомолекулярными соединениями флуоресценция может исчезать.

Белок альбумин связывается с аскорбиновой кислотой (L) в мольном соотношении 1 : 1. Были приготовлены растворы с одинаковой концентрацией белка $1.0 \cdot 10^{-6}$ М и различными концентрациями лиганда. Измеренные значения интенсивности флуоресценции F (которая пропорциональна концентрации несвязанного белка) приведены в таблице. Интенсивность возбуждающего излучения в ходе эксперимента не меняется.

c_L / M	$F, \text{отн. ед.}$	c_L / M	$F, \text{отн. ед.}$
0	923	$4.0 \cdot 10^{-4}$	126
$1.0 \cdot 10^{-4}$	352	$5.0 \cdot 10^{-4}$	101
$2.0 \cdot 10^{-4}$	218	$6.0 \cdot 10^{-4}$	84
$3.0 \cdot 10^{-4}$	160		

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

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



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

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

c_L / M	$F, \text{отн. ед.}$	c_L / M	$F, \text{отн. ед.}$
0	953	$8.0 \cdot 10^{-4}$	115
$2.0 \cdot 10^{-4}$	399	$1.0 \cdot 10^{-3}$	86
$4.0 \cdot 10^{-4}$	231	$1.2 \cdot 10^{-3}$	68
$6.0 \cdot 10^{-4}$	158		

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