

IChO 1980

Теоретические задачи и решения · Линц, Австрия · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1980/

Задача 1: Фотодиссоциация хлора и квантовый выход реакции $\text{H}_2\text{-Cl}_2$

Диссоциация (молекулярного) хлора — эндотермический процесс, $\Delta H = 243.6 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Диссоциацию можно также вызвать действием света.

1.1 При какой длине волны можно ожидать диссоциирующего действия света?

1.2 Можно ли также добиться этого эффекта с помощью света, длина волны которого меньше или больше рассчитанной критической длины волны?

1.3 Какова энергия фотона с критической длиной волны?

При облучении смеси газообразных хлора и водорода светом, способным вызвать диссоциацию хлора, образуется хлороводород. Смесь облучают ртутной УФ-лампой ($\lambda = 253.6 \text{ nm}$). Потребляемая мощность лампы составляет 10 Вт. Газовая смесь (в сосуде объёмом 10 литров) поглощает 2 % подводимой энергии. За 2.5 секунды облучения образуется 65 миллимоль HCl .

1.4 Каков квантовый выход (= число молекул продукта на один поглощённый фотон)?

1.5 Как можно (качественно) объяснить полученное значение? Опишите механизм реакции.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1** Критическая длина волны равна $\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}$; это максимальная длина волны, при которой выполняется требование к энергии диссоциации.
- 1.2** Свет с меньшей длиной волны может вызвать диссоциацию, если он поглощается. Свет с большей длиной волны не может обеспечить достаточную энергию для однофотонной диссоциации.
- 1.3** $E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}$ на один фотон.
- 1.4** $\Phi \approx 6.1 \times 10^4$ молекул хлороводорода ($[\text{H}]\text{Cl}$) на один поглощённый фотон.

- 1.5 Реакция протекает по радикальному цепному механизму. Фотодиссоциация инициирует цепи, при продолжении которых многократно образуется хлороводород и регенерируются радикалы — носители цепи. Рекомбинация радикалов приводит к обрыву цепей.

Решение

Используем стандартные константы

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1},$$

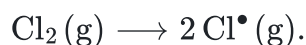
$$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Ниже используются следующие химические частицы:

Название	Формула	SMILES
Молекулярный хлор	Cl ₂	ClCl
Молекулярный водород	H ₂	[H][H]
Хлороводород	HCl	[H]Cl
Атом хлора (радикал хлора)	Cl•	[Cl]
Атом водорода (радикал водорода)	H•	[H]

1.1 — Критическая длина волны

Диссоциация описывается уравнением



Принимая заданную молярную энтальпию диссоциации за необходимую энергию диссоциации, получаем, что один поглощённый фотон должен сообщить энергию не менее

$$E_{\text{diss}} = \frac{\Delta H}{N_A}.$$

Поскольку энергия фотона равна $E = hc/\lambda$, для порогового значения выполняется соотношение

$$\frac{hc}{\lambda_{\text{crit}}} = \frac{\Delta H}{N_A}.$$

Следовательно,

$$\lambda_{\text{crit}} = \frac{N_A hc}{\Delta H} = \frac{N_A hc}{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 4.91078 \times 10^{-7} \text{ m}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\lambda_{\text{crit}} = 491.1 \text{ nm}}.$$

1.2 — Меньшие и большие длины волн

Энергия фотона обратно пропорциональна длине волны:

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Следовательно:

- При $\lambda < \lambda_{\text{crit}}$ энергия фотона превышает минимальную энергию диссоциации. Диссоциация энергетически возможна при условии, что фотон поглощается при подходящем переходе.
- При $\lambda > \lambda_{\text{crit}}$ энергия фотона недостаточна. Он не может вызвать диссоциацию молекулы в рассматриваемом здесь однофотонном процессе.

1.3 — Энергия фотона с критической длиной волны

$$E_{\text{crit}} = \frac{\Delta H}{N_A} = \frac{243.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

Отсюда

$$E_{\text{crit}} = 4.045 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

1.4 — Квантовый выход

Энергия, поглощённая за время облучения, равна

$$Q_{\text{abs}} = 0.02Pt = 0.02(10 \text{ J s}^{-1})(2.5 \text{ s}) = 0.50 \text{ J}.$$

При длине волны излучения лампы энергия одного фотона составляет

$$E_{\text{UV}} = \frac{hc}{253.6 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7.833 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Следовательно, число поглощённых фотонов равно

$$N_{\text{abs}} = \frac{Q_{\text{abs}}}{E_{\text{UV}}} = \frac{0.50}{7.833 \times 10^{-19}} = 6.383 \times 10^{17}.$$

Число образовавшихся молекул хлороводорода равно

$$N_{\text{HCl}} = n_{\text{HCl}} N_A = (65 \times 10^{-3} \text{ mol}) N_A = 3.914 \times 10^{22}.$$

Используя определение из условия, получаем

$$\Phi = \frac{N_{\text{HCl}}}{N_{\text{abs}}} = \frac{3.914 \times 10^{22}}{6.383 \times 10^{17}} = 6.132 \times 10^4.$$

Таким образом,

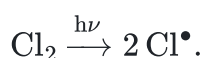
$$\Phi \approx 6.1 \times 10^4 \text{ молекул хлороводорода на один поглощённый фотон}.$$

Объём сосуда не требуется, поскольку в расчёте используются полная поглощённая энергия и общее количество образовавшегося продукта.

1.5 — Объяснение и механизм реакции

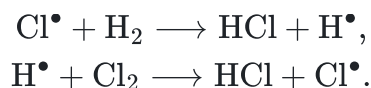
Очень большой квантовый выход показывает, что один поглощённый фотон приводит к множеству реакций образования продукта в ходе радикального цепного процесса.

Инициирование:



Свет вызывает гомолитический разрыв связи хлор–хлор: каждому атому хлора достаётся по одному электрону связи.

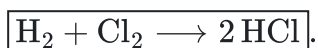
Продолжение цепи:



Сначала радикал хлора отрывает атом водорода от молекулы водорода. Затем образовавшийся радикал водорода отрывает атом хлора от молекулы хлора.

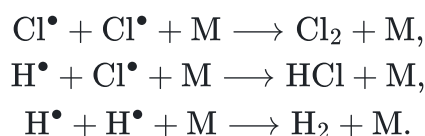
При каждом отрыве неспаренный электрон атакующего радикала и один электрон разрываемой связи образуют новую связь; второй электрон связи остаётся на атоме, высвобождающемся в виде радикала. Эти перемещения электронов не отображаются в SMILES.

Сложение двух стадий продолжения цепи даёт



Радикал хлора регенерируется, поэтому этот цикл может повторяться многократно без поглощения ещё одного фотона.

Обрыв цепи: радикалы исчезают в результате рекомбинации, например,



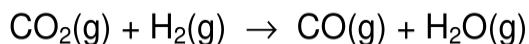
Здесь M обозначает третью частицу — участника столкновения, которая уносит избыток энергии. Радикалы могут также исчезать на стенках сосуда.

Поскольку стадии продолжения цепи многократно повторяются до её обрыва, на один поглощённый фотон может образоваться примерно 6.1×10^4 молекул хлороводорода. Фотон инициирует цепь; источником энергии, выделяющейся при её продолжении, служит суммарная экзотермическая химическая реакция.

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 2: Равновесие водяного газа

Гомогенная газовая реакция



называется реакцией водяного газа.

Задания:

2.1 Рассчитайте энергию Гиббса реакции, ΔG_{1000}^0 , для реакции водяного газа при 1000 K, используя энтальпию реакции:

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

и энтропию реакции:

$$\Delta S_{1000}^0 = 32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

2.2 Чему равна константа равновесия K_p реакции водяного газа при 1000 K?

2.3 Чему равны константы равновесия K_x и K_c (x : мольная доля, c : концентрация в mol dm^{-3}) при той же температуре (1000 K)? (Примечание: газ ведёт себя как идеальный.)

2.4 Газовую смесь, содержащую 35 об. % H_2 , 45 об. % CO и 20 об. % паров H_2O , нагревают до 1000 K. Каков состав смеси после установления равновесия водяного газа?

2.5 Рассчитайте энтальпию реакции, ΔH_{1400}^0 , при 1400 K, используя значение энтальпии реакции, ΔH_{1000}^0 , и значения молярной теплоёмкости, c_p^0 , (справедливые в диапазоне температур от 1000 K до 1400 K)

$$\Delta H_{1000}^0 = 35040 \text{ J mol}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}_2) = 42.31 + 10.09 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2) = 27.40 + 3.20 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{CO}) = 28.34 + 4.14 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$c_p^0(\text{H}_2\text{O}) = 30.09 + 10.67 \times 10^{-3} T \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

(Справедливо равенство $\int_a^b (c_1 + c_2 x) dx = c_1(b - a) + 0.5c_2(b^2 - a^2)$)

2.6 Что можно сказать на основании полученных выше результатов для ΔH^0 о смещении равновесия водяного газа при повышении температуры?

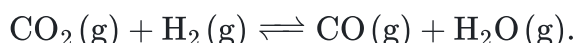
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** $\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.2:** $K_p = 0.703$ при 1000 K.
- **2.3:** $K_x = K_c = K_p = 0.703$, все константы безразмерны.
- **2.4:** Равновесный состав по объёму составляет приблизительно **45.4% водорода** ($[\text{H}][\text{H}]$), **34.6% монооксида углерода** ($[\text{C-}]\#[\text{O+}]$), **9.6% водяного пара** (O) и **10.4% диоксида углерода** (O=C=O).
- **2.5:** $\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.6:** Повышение температуры смещает равновесие в сторону продуктов записанной реакции, CO и H_2O ; константа равновесия увеличивается.

Решение

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами, в которой все вещества находятся в газообразном состоянии, имеет вид



Приведённые ниже термодинамические величины реакции относятся к одному молю реакции в соответствии с записанным уравнением.

2.1 — Энергия Гиббса реакции

Используя

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0,$$

получаем

$$\begin{aligned}\Delta G_{1000}^0 &= 35040 \text{ J mol}^{-1} - (1000 \text{ K})(32.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &= 2930 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{\Delta G_{1000}^0 = +2.93 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — Константа равновесия, выраженная через давления

Для идеальных газов безразмерная константа равновесия равна

$$K_p = \frac{(p_{\text{CO}}/p^0)(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0)}{(p_{\text{CO}_2}/p^0)(p_{\text{H}_2}/p^0)} = \frac{p_{\text{CO}}p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{CO}_2}p_{\text{H}_2}}.$$

Стандартная энергия Гиббса реакции удовлетворяет соотношению

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p.$$

Используя $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$\ln K_p = -\frac{2930}{8.314 \times 1000} = -0.35242,$$

и, следовательно,

$$\boxed{K_p = e^{-0.35242} = 0.70299 \approx 0.703}.$$

2.3 — Константы равновесия, выраженные через молярные доли и концентрации

Стехиометрическое изменение общего количества газообразных веществ равно

$$\Delta \nu_{\text{gas}} = (1 + 1) - (1 + 1) = 0.$$

Поскольку $p_i = x_i P$,

$$K_p = \frac{(x_{\text{CO}}P)(x_{\text{H}_2\text{O}}P)}{(x_{\text{CO}_2}P)(x_{\text{H}_2}P)} = \frac{x_{\text{CO}}x_{\text{H}_2\text{O}}}{x_{\text{CO}_2}x_{\text{H}_2}} = K_x.$$

Аналогично, соотношение для идеального газа $p_i = c_i RT$ при использовании согласованных единиц даёт

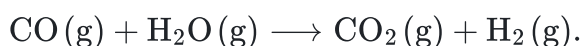
$$K_p = \frac{(c_{\text{CO}}RT)(c_{\text{H}_2\text{O}}RT)}{(c_{\text{CO}_2}RT)(c_{\text{H}_2}RT)} = \frac{c_{\text{CO}}c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{CO}_2}c_{\text{H}_2}} = K_c.$$

Все единицы давления и концентрации сокращаются, поскольку $\Delta \nu_{\text{gas}} = 0$. Поэтому

$$\boxed{K_x = K_c = K_p = 0.703}.$$

2.4 — Равновесный состав

Для идеальных газов объёмные доли равны молярным долям. Вначале диоксид углерода отсутствует, поэтому реакция протекает в обратном направлении:



Общее количество газообразных веществ остаётся постоянным. Пусть z — равновесная мольная доля диоксида углерода. Тогда из стехиометрии следует:

Газ	Начальная мольная доля	Равновесная мольная доля
CO ₂	0	z
H ₂	0.35	$0.35 + z$
CO	0.45	$0.45 - z$
H ₂ O	0.20	$0.20 - z$

Физически допустимый интервал: $0 < z < 0.20$. Подставляя в выражение константы равновесия для реакции в исходной записи, получаем

$$K_x = \frac{(0.45 - z)(0.20 - z)}{z(0.35 + z)} = 0.7029865.$$

Раскрывая скобки, получаем

$$(1 - K_x)z^2 - (0.65 + 0.35K_x)z + 0.0900 = 0,$$

или

$$0.2970135z^2 - 0.8960453z + 0.0900 = 0.$$

Корни приблизительно равны 0.1040285 и 2.91282. Только первый удовлетворяет физическим ограничениям:

$$z = 0.1040285.$$

Таким образом, равновесный состав имеет вид:

Газ	Равновесное содержание в объёмных процентах
Водород, H ₂	45.4%
Моноксид углерода, CO	34.6%
Водяной пар, H ₂ O	9.6%
Диоксид углерода, CO ₂	10.4%

Сумма этих процентных содержаний равна 100.0%. Использование неокруглённых мольных долей также воспроизводит значение $K_x = 0.7029865$.

2.5 — Энтальпия реакции при 1400 К

Закон Кирхгофа даёт

$$\Delta H_{1400}^0 = \Delta H_{1000}^0 + \int_{1000 \text{ К}}^{1400 \text{ К}} \Delta c_p^0(T) dT,$$

где

$$\Delta c_p^0 = c_p^0(\text{CO}) + c_p^0(\text{H}_2\text{O}) - c_p^0(\text{CO}_2) - c_p^0(\text{H}_2).$$

Постоянный коэффициент равен

$$28.34 + 30.09 - 42.31 - 27.40 = -11.28,$$

а коэффициент при T равен

$$(4.14 + 10.67 - 10.09 - 3.20) \times 10^{-3} = 1.52 \times 10^{-3}.$$

Следовательно,

$$\Delta c_p^0(T) = -11.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + (1.52 \times 10^{-3} \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-2})T.$$

Подставляя численные значения температур в кельвинах, получаем

$$\begin{aligned}\Delta H_{1400}^0 - \Delta H_{1000}^0 &= \left[-11.28(1400 - 1000) + \frac{1.52 \times 10^{-3}}{2}(1400^2 - 1000^2) \right] \text{ J mol}^{-1} \\ &= (-4512 + 729.6) \text{ J mol}^{-1} \\ &= -3782.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta H_{1400}^0 = 35040 - 3782.4 = 31257.6 \text{ J mol}^{-1},$$

так что

$$\boxed{\Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.6 — Влияние повышения температуры

Прямая реакция эндотермична при обеих температурах:

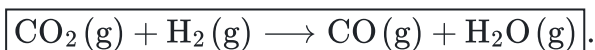
$$\Delta H_{1000}^0 = +35.040 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta H_{1400}^0 = +31.26 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Кроме того, $\Delta c_p^0 < 0$ во всём диапазоне 1000–1400 К, поэтому энтальпия реакции непрерывно уменьшается между этими положительными значениями и остаётся положительной во всём этом интервале.

Поэтому уравнение Вант-Гоффа даёт

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} > 0.$$

Повышение температуры увеличивает K_p и благоприятствует эндотермической прямой реакции:



Равновесие смещается в сторону монооксида углерода и водяного пара.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Химия ионов, стехиометрия, окислительно-восстановительные реакции: идентификация белого кристаллического соединения А

(Химия ионов, стехиометрия, окислительно-восстановительные реакции)

Белое твёрдое кристаллическое соединение **А** проявляет следующие реакции:

- 1) Пламя горелки Бунзена окрашивается в интенсивный жёлтый цвет.

2) Водный раствор **A** нейтрален. При добавлении по каплям сернистой кислоты (раствора SO_2) образуется тёмно-бурый раствор, который обесцвечивается в присутствии избытка сернистой кислоты.

3) Если к обесцвеченному раствору, полученному в 2) и подкисленному HNO_3 , добавить раствор AgNO_3 , образуется жёлтый осадок, который не растворяется при добавлении NH_3 , но легко растворяется при добавлении CN^- или $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

4) Если к водному раствору **A** добавить KI и разбавленную H_2SO_4 , образуется тёмно-бурый раствор, который можно обесцветить добавлением сернистой кислоты или раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

5) Навеску **A** массой 0.1000 г растворяют в воде, затем добавляют 0.5 г KI и несколько cm^3 разбавленной H_2SO_4 . Полученный тёмно-бурый раствор титруют 0.1000 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до полного обесцвечивания. Расход раствора составляет 37.40 cm^3 .

Вопросы:

3.1 Какие элементы входят в состав соединения **A**?

3.2 Какие соединения можно предположить на основании реакций 1)–4)? Рассчитайте их молярные массы.

3.3 Составьте уравнения реакций 2)–4) для предполагаемых соединений и запишите соответствующие уравнения в ионной форме.

3.4 На основании 5) определите, какое соединение присутствует.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** Натрий, иод и кислород.
- **3.2:** Иодат натрия, NaIO_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$, с $M = 197.9 \text{ g mol}^{-1}$; и метапериодат натрия, NaIO_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, с $M = 213.9 \text{ g mol}^{-1}$.
- **3.3:** Бурый продукт — иод, I_2 , II , который затем восстанавливается до иодид-иона, I^- , $[\text{I}-]$. Жёлтый осадок — иодид серебра, AgI , $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}-]$, который растворяется благодаря образованию цианидного или тиосульфатного комплекса. В подкисленном растворе иодат и периодат дают соответственно три и четыре молекулы иода на формульную единицу. Все ионные уравнения с расставленными коэффициентами приведены ниже.
- **3.4:** **A** — метапериодат натрия, NaIO_4 . При стехиометрическом соотношении тиосульфата и соединения восемь к одному экспериментальная молярная масса составляет 213.9 g mol^{-1} .

Решение

3.1 — Элементный состав

Интенсивное жёлтое окрашивание пламени указывает на ион натрия, Na^+ , $[\text{Na}^+]$.

Жёлтый осадок соли серебра, нерастворимый в аммиаке, но растворимый в цианиде и тиосульфате, позволяет определить **иодид серебра**. Следовательно, бесцветный раствор, полученный после восстановления, содержит иодид-ионы, а **A содержит иод**.

Сернистая кислота восстанавливает иодсодержащий анион соединения **A** до бурого иода, а затем до иодид-иона. В свою очередь, **A** окисляет добавленный иодид до иода. Эти наблюдения указывают на кислородсодержащий анион иода, обладающий окислительными свойствами.

Таким образом, в состав входят **натрий, иод и кислород**.

3.2 — Возможные соединения и их молярные массы

Обычные устойчивые натриевые соли кислородсодержащих кислот иода, соответствующие этим наблюдениям:

Соединение	Анион	Степень окисления иода
Иодат натрия, NaIO_3	Иодат, IO_3^-	+5
Метапериодат натрия, NaIO_4	Метапериодат, IO_4^-	+7

Иодид не объяснял бы ни образование иода при добавлении восстановителя, ни окисление добавленного иодида.

В условии задачи атомные массы не приведены. Использование стандартных значений

$$A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{I}) = 126.90, \quad A_r(\text{O}) = 16.00,$$

даёт

$$M(\text{NaIO}_3) = 22.99 + 126.90 + 3(16.00) = 197.89 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{NaIO}_4) = 22.99 + 126.90 + 4(16.00) = 213.89 \text{ g mol}^{-1}.$$

SMILES солей в ответах описывают составляющие их ионы, а не кристаллические решётки.

Иодат имеет форму тригональной пирамиды; метапериодат — тетраэдра. Эти геометрические характеристики не закодированы в SMILES.

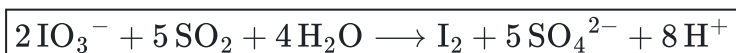
3.3 — Ионные уравнения с расставленными коэффициентами

Ниже сернистая кислота записана в виде водного раствора SO_2 , как указано в условии задачи. Названия и SMILES дополнительных химических частиц собраны после уравнений.

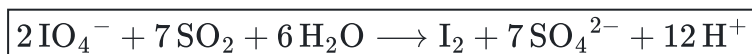
Реакция 2): восстановление сернистой кислотой

При ограниченном количестве сернистой кислоты образуется иод. Сера окисляется от +4 до +6.

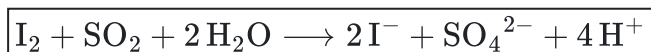
Для иодата:



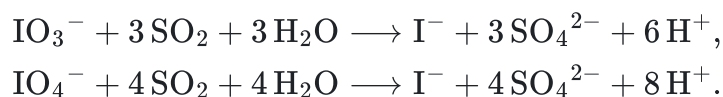
Для периодата:



Избыток сернистой кислоты восстанавливает иод до бесцветных иодид-ионов:

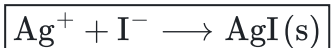


Таким образом, суммарные реакции с избытком сернистой кислоты имеют вид



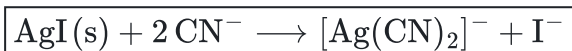
Реакция 3): осаждение и комплексообразование

Оба предполагаемых соединения после полного восстановления дают иодид-ионы, поэтому в обоих случаях образуется один и тот же осадок иодида серебра:

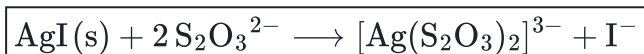


В указанных условиях качественной реакции аммиак не вызывает заметного растворения.

Цианид растворяет осадок с образованием дицианоаргентата(I):



Тиосульфат растворяет его с образованием бис(тиосульфато)аргентата(I):



Реакция 4): окисление иодида в кислом растворе

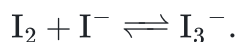
Для иодата:



Для периодата:



В присутствии иодид-ионов иод также образует бурый трииодид-ион:



Обесцвечивание сернистой кислотой происходит согласно уравнению восстановления иода, уже приведённому для реакции 2).

При взаимодействии с тиосульфатом иод восстанавливается до иодида, а тиосульфат окисляется до тетрагидратона:



Эквивалентная запись для трииодида:



Дополнительные молекулы и ионы, использованные выше, имеют следующие названия и SMILES:

Частица	Название	SMILES
IO_3^-	Иодат	[O-]I(=O)=O
IO_4^-	Метапериодат	[O-]I(=O)(=O)=O
SO_2	Диоксид серы	O=S=O
H_2O	Вода	O
H^+	Ион водорода, условное обозначение протона в водном растворе	[H+]
SO_4^{2-}	Сульфат	[O-]S(=O)(=O)[O-]

Частица	Название	SMILES
Ag^+	Ион серебра(I)	[Ag+]
NH_3	Аммиак	N
CN^-	Цианид	[C-]#N
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат	[O-]S(=O)(=O)[S-]
I_3^-	Трииодид	I[I-]I
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Тетратионат	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Дицианоаргентат(I)	[C-](#N)->[Ag+]<-[C-]#N
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	Бис(тиосульфато)аргентат(I)	[O-]S(=O)(=O)[S-]->[Ag+]<-[S-]S(=O)(=O)[O-]

В SMILES комплексов используется обозначение донорно-акцепторных связей: цианид координируется через атом углерода, а тиосульфат — через концевой атом серы. В этих простых представлениях с координационным числом два расположение донор–серебро–донор приблизительно линейное. Трииодид также линейен; его делокализованные связи не полностью отражены в SMILES.

3.4 — Идентификация по результатам титрования

Количество израсходованного тиосульфата составляет

$$\begin{aligned}
 n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= cV \\
 &= (0.1000 \text{ mol L}^{-1})(37.40 \times 10^{-3} \text{ L}) \\
 &= 3.740 \times 10^{-3} \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

Поскольку на один моль иода расходуются два моля тиосульфата, общее количество иода, определённое титрованием, составляет

$$n(\text{I}_2) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{2} = 1.870 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Из уравнений в 3.3 следуют соотношения:

Предполагаемое соединение	Количество иода на моль соединения	Расход тиосульфата на моль соединения
NaIO_3	3	6
NaIO_4	4	8

Для навески 0.1000 g расчётный объём титранта равен

$$V = \frac{r m}{M_c},$$

где r — мольное соотношение тиосульфата и соединения.

Таким образом,

$$V_{\text{NaIO}_3} = \frac{6(0.1000)}{197.89(0.1000)} = 0.03032 \text{ L} = 30.32 \text{ cm}^3,$$

тогда как

$$V_{\text{NaIO}_4} = \frac{8(0.1000)}{213.89(0.1000)} = 0.03740 \text{ L} = 37.40 \text{ cm}^3.$$

Только периодат соответствует измеренному объёму титранта. Эквивалентный расчёт:

$$n(A) = \frac{3.740 \times 10^{-3}}{8} = 4.675 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

и

$$M(A) = \frac{0.1000 \text{ g}}{4.675 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 213.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

В ходе титрования иодид регенерируется. Суммирование реакций выделения иода и его восстановления тиосульфатом даёт



Следовательно, соотношение восемь к одному остаётся справедливым, когда образование иода продолжается в ходе титрования.



Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Органическая химия, стереохимия: кислота C₅H₈O₂, её гидрирование и бромирование

(Органическая химия, стереохимия)

Карбоновая кислота **A** с молекулярной формулой C₅H₈O₂ существует в виде двух геометрических изомеров: цис (**A'**) и транс (**A''**). При гидрировании с Pt/H₂ из обоих стереоизомеров получается одна и та же рацемическая карбоновая кислота **B**, которую можно разделить на энантиомеры (+)-**B** и (-)-**B**.

A' и **A''** быстро реагируют с одним молем брома в CCl₄ в темноте при 20 °C с образованием **C**.

Вопросы:

4.1 Каково строение **A** и **B**?

4.2 Напишите стереохимические формулы **A'** и **A''** и проекционные формулы Фишера для энантиомеров **B** (без учёта знаков (+) или (-)).

4.3 Сколько стереоизомеров **C** одновременно образуется при обработке **A'** и **A''** бромом?

4.4 Кратко обоснуйте свой ответ на с).

4.5 Напишите проекционные формулы Фишера и по одной проекционной формуле Ньюмена (конформации) для всех стереоизомеров **C**. Укажите, какие из них являются энантиомерами и диастереоизомерами по отношению друг к другу.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже обозначениях A'/A'' **цис/транс** относится к двум метильным группам.

- **4.1:** **A** — 2-метилбут-2-еновая кислота, $\text{CC}=\text{C}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$. **B** — 2-метилбутановая кислота, $\text{CCC}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.
- **4.2:** A' — (E)-2-метилбут-2-еновая кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}(\text{C})=\text{C}/\text{C}$; A'' — (Z)-2-метилбут-2-еновая кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}(\text{C})=\text{C}\backslash\text{C}$. Энантиомеры **B** — (R)-2-метилбутановая кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})\text{CC}$, и (S)-2-метилбутановая кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{C}@@\text{H}](\text{C})\text{CC}$. Их проекции заданы ниже.
- **4.3:** Два энантиомера из каждого чистого алкена; всего четыре стереоизомера. Алкен *E* даёт $(2R, 3S)/(2S, 3R)$, а алкен *Z* — $(2R, 3R)/(2S, 3S)$.
- **4.4:** Бромирование представляет собой стереоспецифическое **анти-присоединение**. Продукт имеет два стереогенных центра и не имеет мезо-формы; каждый алкен даёт рацемическую пару.
- **4.5:** Четыре продукта являются стереоизомерами **2,3-дибром-2-метилбутановой кислоты**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{Br})(\text{C})\text{C}(\text{Br})\text{C}$. Их стереохимические SMILES, проекции Фишера и конформации в проекциях Ньюмена приведены в таблицах ниже. Энантиомерные пары — $(2R, 3S)/(2S, 3R)$ и $(2R, 3R)/(2S, 3S)$; любые два изомера, взятые по одному из каждой из этих пар, являются диастереомерами.

Решение

4.1 — Установление строения A и B

Степень ненасыщенности **A** равна

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 - 8}{2} = 2.$$

Карбонильная группа карбоксила обуславливает одну степень ненасыщенности. Геометрическая изомерия и быстрая реакция присоединения брома указывают на то, что в рамках предполагаемой в этой задаче химии алкенов вторая степень ненасыщенности обусловлена двойной связью алкена.

Гидрирование даёт насыщенную кислоту с формулой $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Возможность её разделения на энантиомеры требует наличия стереогенного центра. При наличии всего пяти атомов углерода необходимыми четырьмя различными заместителями являются карбоксил, этил, метил и водород. Таким образом, **B** — 2-метилбутановая кислота, $\text{CCC}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:

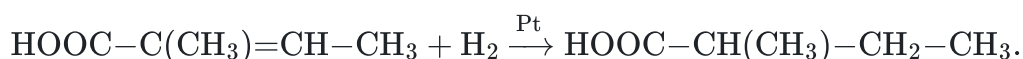


Восстановление двойной связи в этом углеродном скелете должно дать алкен с двумя различными заместителями при каждом атоме углерода двойной связи. Следовательно, двойная связь расположена между C2 и C3:



Поэтому **A** — 2-метилбут-2-еновая кислота, $\text{CC}=\text{C}(\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

Уравнение гидрирования молекулярным водородом, $[H][H]$, на платине имеет вид



C3 превращается в метиленовую группу, поэтому исходное геометрическое различие исчезает. C2 становится стереогенным центром; гидрирование в ахиральной среде даёт равные количества двух энантиомеров **B** из любого из двух алкенов.

4.2 — Геометрическое строение A и проекции Фишера для B

Обозначим карбоксильный атом углерода как C1. Для задания рисунков алкенов расположим **C2 слева, а C3 справа**, соединив их горизонтальной двойной связью. Расположим заместители над и под ней следующим образом:

Форма	Название и стереохимический SMILES	Над C2; над C3	Под C2; под C3
<i>A'</i> , метильные группы в цис-положении	(E)-2-метилбут-2-еновая кислота , <chem>O=C(O)/C(C)=C/C</chem>	COOH; H	CH ₃ ; CH ₃
<i>A''</i> , метильные группы в транс-положении	(Z)-2-метилбут-2-еновая кислота , <chem>O=C(O)/C(C)=C\C</chem>	COOH; CH ₃	CH ₃ ; H

При определении конфигураций *E/Z* старшим заместителем при C2 является COOH, а при C3 — CH₃. Следовательно, **цис-расположение метильных групп соответствует E**, тогда как **транс-расположение метильных групп соответствует Z**.

Для проекций Фишера **B** расположим COOH **сверху, а CH₂CH₃ снизу**. Горизонтальные связи направлены к наблюдателю, вертикальные — от него.

Энантиомер	Левый заместитель	Правый заместитель	Сtereохимический SMILES
(R)-2-метилбутановая кислота	H	CH ₃	<chem>O=C(O)[C@H](C)CC</chem>
(S)-2-метилбутановая кислота	CH ₃	H	<chem>O=C(O)[C@@H](C)CC</chem>

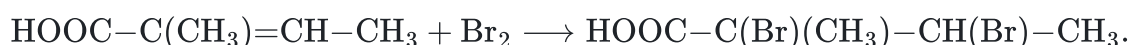
Порядок старшинства:



Эти проекции являются зеркальными отражениями друг друга. Их конфигурации *R/S* не определяют, у какого энантиомера оптическое вращение положительное, а у какого — отрицательное.

4.3 — Число продуктов бромирования

Бром, BrBr, присоединяется по двойной связи в тетрахлорметане, C1C(C1)(C1)C1, в темноте при 20 °C:



Таким образом, один моль **A** расходует один моль брома. Продукт **C** — **2,3-дибром-2-метилбутановая кислота**, O=C(O)C(Br)(C)C(Br)C, с формулой C₅H₈Br₂O₂.

И C2, и C3 являются стереогенными центрами. Продукт не обладает внутренней симметрией, которая могла бы обусловить существование мезо-формы, поэтому общее число его стереоизомеров равно

$$2^2 = \boxed{4}.$$

Стереоспецифическое анти-присоединение даёт:

Исходный алкен	Продукты
A_E , здесь A'	$(2R, 3S)$ и $(2S, 3R)$ в равных количествах
A_Z , здесь A''	$(2R, 3R)$ и $(2S, 3S)$ в равных количествах

Следовательно, **каждый геометрический изомер при отдельном бромировании даёт два стереоизомера**, тогда как бромирование смеси, содержащей оба изомера, даёт **все четыре**. Соотношение количеств двух рацемических пар зависит от состава исходной смеси.

4.4 — Причины стереохимического результата

В указанных условиях электрофильное бромирование представляет собой **анти-присоединение**: две новые связи углерод–бром образуются с противоположных сторон исходной двойной связи.

Для каждого из плоских алкенов два зеркально связанных пути присоединения равновероятны в ахиральной реакционной среде. Поэтому они дают равные количества двух энантиомеров.

Переход от исходного алкена E к алкену Z изменяет относительную конфигурацию, возникающую при анти-присоединении, и даёт другую энантиомерную пару. Ни один продукт не является мезо-формой, поскольку два стереогенных центра имеют разные наборы заместителей: C2 несёт карбоксильную и метильную группы, тогда как C3 несёт водород и метильную группу.

4.5 — Проекция Фишера, проекция Ньюмена и стереоизомерные отношения

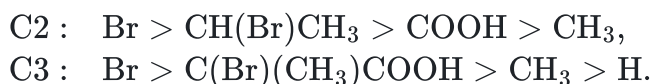
Для каждой проекции Фишера **C** изобразим вертикальную цепь в следующем порядке:



В таблице указаны все горизонтальные заместители. Как обычно, горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него.

Сtereoизомер 2,3-дибром-2-метилбутановой кислоты	C2: слева / справа	C3: слева / справа	Сtereoхимический SMILES
$(2R, 3S)$	Br / CH ₃	Br / H	<chem>O=C(O)[C@](Br)(C)[C@@H](Br)C</chem>
$(2S, 3R)$	CH ₃ / Br	H / Br	<chem>O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@H](Br)C</chem>
$(2R, 3R)$	Br / CH ₃	H / Br	<chem>O=C(O)[C@](Br)(C)[C@H](Br)C</chem>
$(2S, 3S)$	CH ₃ / Br	Br / H	<chem>O=C(O)[C@@](Br)(C)[C@@H](Br)C</chem>

Для определения конфигураций используются следующие порядки старшинства:



При C2 соседний бромированный атом углерода имеет более высокий приоритет, чем карбоксильный атом углерода, поскольку список связанных с ним атомов начинается с брома, который старше кислорода.

Для **проекций Ньюмена** будем смотреть **от C2 к C3**; C2 изображается передней точкой, а C3 — задней окружностью. Используем положения на циферблате так, как их видит наблюдатель:

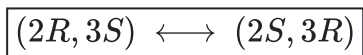
- Передние связи расположены в положениях **12, 4 и 8 часов**.
- Задние связи расположены в положениях **2, 6 и 10 часов**.

Следующая таблица задаёт по одной заторможенной конформации для каждого стереоизомера:

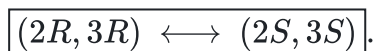
Конфигурация	Передний C2: 12 / 4 / 8 часов	Задний C3: 2 / 6 / 10 часов
(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / CH ₃ / Br	Br / CH ₃ / H
(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / Br / CH ₃	H / CH ₃ / Br
(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	COOH / CH ₃ / Br	H / CH ₃ / Br
(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	COOH / Br / CH ₃	Br / CH ₃ / H

Эти положения на циферблате задают конформации, которые не кодируются стереохимическими SMILES. Вращение вокруг одинарной связи C2–C3 изменяет конформацию, не изменяя конфигурацию; «анти-присоединение» описывает стороны, с которых происходит присоединение в ходе реакции.

Энантиомерные пары:



и



Каждый представитель первой пары является **диастереомером** каждого представителя второй пары.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Неорганическая химия: щелочной гидролиз частично метилированного дисилана

(Неорганическая химия)

При щелочном гидролизе 20 мг частично метилированного дисилана $\text{Si}_2\text{H}_{6-x}(\text{CH}_3)_x$ выделяется 27.8 см³ водорода при 294 К и 97400 Па.

5.1 Почему связь Si–Si в дисилане вступает в реакцию при гидролизе?

5.2 Почему связи Si–H в дисилане вступают в реакцию при гидролизе?

5.3 Рассчитайте степень замещения x метилированного дисилана.

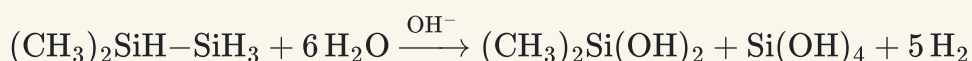
5.4 Запишите полное уравнение реакции гидролиза.

5.5 Сколько изомеров может иметь соединение с рассчитанным составом? Приведите структурную формулу каждого изомера.

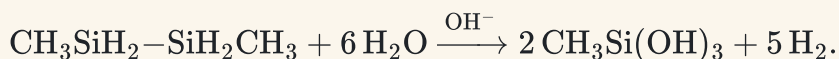
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** Нуклеофильная атака на атом кремния делает возможным расщепление связи Si—Si, движущей силой которого служит образование прочных связей Si—O. Замена этой связи гидроксильными группами у обоих атомов кремния приводит к образованию **одного эквивалента водорода**.
- **5.2:** Связи Si—H поляризованы в сторону водорода. Водород в этих связях имеет гидридный характер и соединяется с протонным водородом воды, образуя **один эквивалент водорода на каждую связь Si—H**.
- **5.3:** $x = 2$. Соединение представляет собой диметилдисилан $\text{Si}_2\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ с молекулярной формулой $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{Si}_2$.
- **5.4:** Если записать первичные, несконденсированные силанольные продукты, уравнения для двух возможных изомеров имеют вид



и



Их ионные формы в щелочной среде рассмотрены ниже.

- **5.5:** В пределах указанного семейства метилированных дисиланов существуют **два структурных изомера**:
- **1,1-Диметилдисилан:** $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$, $\text{c}[\text{sin}](\text{c})[\text{sin}3]$.
- **1,2-Диметилдисилан:** $\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$, $\text{c}[\text{sin}2][\text{sin}2]\text{c}$.

Решение

5.1 — Гидролиз связи кремний—кремний

Родоначальное соединение — дисилан, Si_2H_6 , $[\text{sin}3][\text{sin}3]$. В реакции участвуют следующие малые частицы: вода, H_2O , O ; гидроксид-ион, OH^- , $[\text{OH}-]$; и молекулярный водород, H_2 , $[\text{H}]$.

Атом кремния может подвергаться нуклеофильной атаке гидроксид-иона с увеличением своего координационного числа. Это облегчает расщепление относительно слабой связи Si—Si. Образование прочных связей Si—O делает суммарное превращение энергетически выгодным; исходная связь Si—Si не обязательно должна быть полярной.

Для подсчёта количества водорода учтём, что при расщеплении связи Si—Si у каждого атома кремния вместо этой связи появляется одна гидроксильная группа. Две молекулы воды предоставляют эти гидроксильные группы, а два оставшихся атома водорода образуют одну

молекулу водорода.

Таким образом,

$$\boxed{\text{одна связь Si—Si даёт одну молекулу H}_2\text{.}}$$

Это также согласуется с учётом степеней окисления: степень окисления каждого атома кремния изменяется от +III до +IV, что даёт в сумме два электрона для восстановления водорода из воды.

5.2 — Гидролиз связей кремний–водород

Кремний менее электроотрицателен, чем водород, поэтому в связи Si—H атом кремния имеет частичный положительный заряд, а атом водорода — частичный отрицательный заряд и гидридный характер.

При гидролизе гидроксильная группа замещает связанный с кремнием атом водорода. Этот атом водорода соединяется с протонным водородом воды, образуя молекулярный водород. Следовательно, при замене каждой связи Si—H группой Si—OH расходуется одна молекула воды и выделяется одна молекула водорода.

Метильные группы остаются присоединёнными посредством связей Si—C. Поэтому молекула, содержащая $6 - x$ связанных с кремнием атомов водорода и одну связь Si—Si, даёт

$$\boxed{n(\text{H}_2) = (7 - x) n(\text{метирированного дисилана}).}$$

5.3 — Расчёт x

Считая водород идеальным газом и используя

$$V = 27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

и $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{PV}{RT} \\ &= \frac{(97400 \text{ Pa})(27.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(294 \text{ K})} \\ &= 1.108 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Используя стандартные молярные массы атомов кремния, углерода и водорода, равные соответственно 28.085, 12.011 и 1.008 g mol⁻¹, получаем

$$\begin{aligned} M(x) &= 2(28.085) + (6 - x)(1.008) + x(12.011 + 3(1.008)) \\ &= (62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Масса образца составляет 0.020 g, поэтому

$$1.108 \times 10^{-3} \text{ mol} = (7 - x) \frac{0.020 \text{ g}}{(62.218 + 14.027x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

Решение с использованием неокруглённых промежуточных значений даёт $x \approx 2.00$. Поскольку x — число метильных заместителей,

$$\boxed{x = 2}.$$

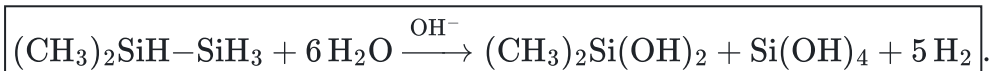
Для проверки: молярная масса составляет 90.27 g mol^{-1} , что соответствует приблизительно $2.22 \times 10^{-4} \text{ mol}$ соединения. Его четыре связи Si—H и одна связь Si—Si дают пять эквивалентов водорода, что согласуется с измеренным объёмом.

5.4 — Полные уравнения гидролиза

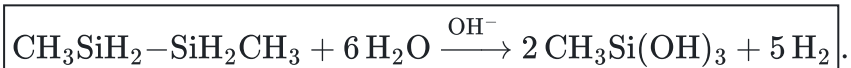
Каждый атом кремния присоединяет по одной гидроксильной группе на каждую связь Si—H и ещё одну при расщеплении связи Si—Si. Первичными продуктами являются:

Продукт	Название	SMILES
$(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$	Диметилсиландиол	<chem>C[Si](C)(O)O</chem>
$\text{Si}(\text{OH})_4$	Ортокремниевая кислота	<chem>O[Si](O)(O)O</chem>
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$	Метилсилантриол	<chem>C[Si](O)(O)O</chem>

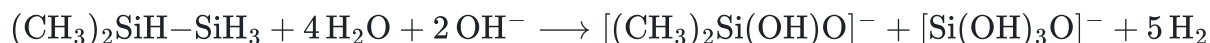
В случае **1,1-диметилдисилана** атом кремния, несущий две метильные группы, присоединяет две гидроксильные группы, а другой атом кремния — четыре:



В случае **1,2-диметилдисилана** каждый атом кремния присоединяет три гидроксильные группы:



Эти уравнения описывают полное расщепление гидролизуемых связей. В щелочном растворе гидроксильные продукты участвуют в кислотно-основных равновесиях. Например, **при депротонировании одной гидроксильной группы у каждого атома кремния** соответствующие сбалансированные сокращённые ионные уравнения имеют вид



и



В этих уравнениях представлены следующие ионы:

Ион	Название	SMILES
$[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})\text{O}]^-$	Гидрокси(диметил)силанолят	<chem>C[Si](C)(O)[O-]</chem>
$[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}]^-$	Тригидроортосиликат	<chem>O[Si](O)(O)[O-]</chem>
$[\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{O}]^-$	Дигидрокси(метил)силанолят	<chem>C[Si](O)(O)[O-]</chem>

Дальнейшее депротонирование или конденсация зависят от условий в растворе и не изменяют выход водорода, равный пяти эквивалентам.

5.5 — Подсчёт изомеров

Распределим две метильные группы между двумя эквивалентными атомами кремния.

Различные варианты распределения:



Распределение $(0, 2)$ совпадает с $(2, 0)$ при перестановке атомов кремния.

Изомер	Структурная формула	SMILES
1,1-Диметилдисилан	$(\text{CH}_3)_2\text{SiH}-\text{SiH}_3$	<chem>C[SiH](C)[SiH3]</chem>
1,2-Диметилдисилан	$\text{CH}_3\text{SiH}_2-\text{SiH}_2\text{CH}_3$	<chem>C[SiH2][SiH2]C</chem>

Ни одна из структур не содержит стереогенного атома кремния: у каждого атома кремния имеются по меньшей мере два одинаковых заместителя. Вращение вокруг одинарной связи Si—Si приводит к образованию конформаций, а не дополнительных структурных изомеров.

Таким образом, искомое число равно 2.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Органическая химия, синтезы: продукты из бензальдегида и малоновой кислоты

(Органическая химия, синтезы)

Бензальдегид и малоновая кислота реагировали в пиридине при 80 °C с образованием (среди прочего) CO_2 и соединения **A** с выходом около 80 % от теоретического. При каталитическом гидрировании 1.48 г **A** на Pt при комнатной температуре и нормальном давлении получено **B**, причём израсходовано 0.25 литра водорода. При взаимодействии **B** с полифосфорной кислотой (в условиях реакции Фриделя–Крафтса) можно выделить соединение **C**, образование которого сопровождается образованием двух изомерных побочных продуктов кислотного характера. Побочные продукты **Da** и **Db** могут образовываться в большем количестве при высокой концентрации **B** в реакционной среде, а их образование можно подавить разбавлением.

Элементный анализ **C** даёт содержание углерода 81.8 % и водорода 6.1 %.

Соответствующие значения для **Da** и **Db**, совпадающие в пределах экспериментальной погрешности, составляют 76.6 % и 6.4 % соответственно. Для нейтрализации 2.82 г как **Da**, так и **Db** требуется около 100 см³ 0.1 н. раствора гидроксида калия. **C** можно очистить перегонкой (т. кип. 243 – 245 °C); после этого его температура плавления составляет 40 °C, а плотность — 1.09 г/см³. Относительную молекулярную массу можно определить методом масс-спектрометрии; её значение равно 132.

Используя эту информацию, решите следующие задания:

6.1 Структурная формула **A**.

6.2 Структурная формула **B**.

6.3 Структурная формула **C**.

6.4 Структурные формулы **Da** и **Db**.

6.5 Предложите альтернативный путь синтеза **A** с использованием как можно более простых исходных веществ и образованием хотя бы одной связи C—C.

6.6 Предложите альтернативный путь синтеза **B** с использованием как можно более простых исходных веществ и образованием хотя бы одной связи C—C.

6.7 Приведите структурные формулы продуктов следующих реакций:

- a) **C** + hydroxylamine (with acid catalysis) $\rightarrow$
- b) **C** + phenylmagnesium bromide ($\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$) and subsequent treatment under acidic conditions $\rightarrow$
- c) **C** + benzaldehyde + $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- \text{Na}^+ \rightarrow$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

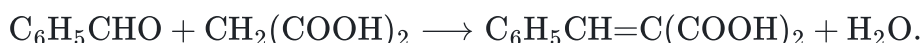
- **6.1 — A:** Коричная кислота, обычно преимущественно *E*-изомер:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})/\text{C}=\text{C}/\text{c1cccc1}$.
- **6.2 — B:** 3-Фенилпропановая кислота (гидрокоричная кислота): $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCc1cccc1}$.
- **6.3 — C:** Индан-1-он: $\text{O}=\text{C1CCc2cccc21}$.
- **6.4 — Da и Db:** При произвольном присвоении обозначений:
 - **Da:** 3-[2-(3-Фенилпропаноил)фенил]пропановая кислота, орто-изомер:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCc1cccc1C}(=\text{O})\text{CCc1cccc1}$.
 - **Db:** 3-[4-(3-Фенилпропаноил)фенил]пропановая кислота, пара-изомер:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CCc1ccc}(\text{C}(=\text{O})\text{CCc2cccc2})\text{cc1}$.
- **6.5:** Синтез **A** по Перкину из бензальдегида и уксусного ангидрида в присутствии ацетата натрия при нагревании с последующим гидролизом.
- **6.6:** Синтез **B** с помощью малонового эфира: бензилирование диэтилмалоната с последующими гидролизом и декарбоксилированием.
- **6.7(a):** Оксим индан-1-она: $\text{ON}=\text{C1CCc2cccc21}$; его *E/Z*-состав не указан.
- **6.7(b):** 3-Фенил-1H-инден: $\text{c1ccc}(\text{C2}=\text{CCc3cccc32})\text{cc1}$, образующийся при катализируемой кислотой дегидратации первоначально полученного третичного спирта.
- **6.7(c):** 2-Бензилидениндан-1-он, обычно преимущественно *E*-изомер:
 $\text{O}=\text{C1}/\text{C}(=\text{C}/\text{c2cccc2})\text{Cc2cccc21}$.

Решение

6.1 — Идентификация A

Бензальдегид $\text{O}=\text{Cc1cccc1}$ и малоновая кислота $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$ вступают в конденсацию Кнёвенагеля–Дёбнера в пиридине c1ccncc1 .

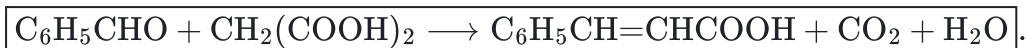
При конденсации сначала образуется бензилиденмалоновая кислота



Затем при декарбоксилировании образуется коричная кислота:



Побочные продукты — вода O и диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Таким образом, суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Следовательно, **A** — коричная кислота, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, с молярной массой

$$M_A = 9(12) + 8(1) + 2(16) = 148 \text{ g mol}^{-1}.$$

Обычно основным продуктом является более устойчивый *E*-изомер.

6.2 — Идентификация В

Количество вещества **A**, подвергнутого гидрированию, составляет

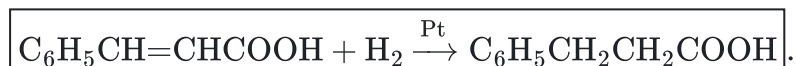
$$n_A = \frac{1.48 \text{ g}}{148 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0100 \text{ mol}.$$

Если на один моль **A** расходуется один моль молекулярного водорода, $[\text{H}][\text{H}]$, то наблюдаемый объём соответствует

$$V_m = \frac{0.25 \text{ L}}{0.0100 \text{ mol}} = 25 \text{ L mol}^{-1},$$

что в пределах точности данных задачи согласуется с газом при комнатной температуре и нормальном давлении. Таким образом, расходуется приблизительно один эквивалент водорода.

При гидрировании восстанавливается двойная связь боковой цепи:



Следовательно, **B** — 3-фенилпропановая кислота, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, с $M_B = 150 \text{ g mol}^{-1}$.

6.3 — Идентификация С

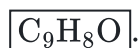
Процентное содержание кислорода составляет

$$100 - 81.8 - 6.1 = 12.1\%.$$

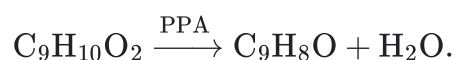
Используя $M_C = 132 \text{ g mol}^{-1}$ и обычные целочисленные атомные массы, получаем число атомов каждого элемента в молекуле:

$$N_C = \frac{0.818(132)}{12} = 9.00, \quad N_H = \frac{0.061(132)}{1} = 8.05, \quad N_O = \frac{0.121(132)}{16} = 1.00.$$

Следовательно, молекулярная формула имеет вид



Она отличается от формулы **B**, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, на одну молекулу воды:



Полифосфорная кислота активирует карбоксильную группу для внутримолекулярного ацилирования по Фриделю–Крафтсу. Атом углерода ароматического кольца в орто-положении образует связь с карбоксильным атомом углерода, замыкая пятичленный цикл.

Таким образом, **C** — **индан-1-он**. Его пятичленный цикл содержит карбонильный атом углерода и две метиленовые группы и имеет общую сторону с бензольным кольцом. Его формуле также соответствуют шесть степеней ненасыщенности:

$$\text{DBE} = \frac{2(9) + 2 - 8}{2} = 6,$$

которые обусловлены бензольным кольцом, дополнительным циклом и карбонильной связью.

6.4 — Идентификация Da и Db

Гидроксид калия $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ — однокислотное основание. Количество эквивалентов, израсходованное при титровании, составляет

$$n_{\text{eq}} = (0.100 \text{ L})(0.1 \text{ eq L}^{-1}) \simeq 0.010 \text{ eq}.$$

Таким образом, эквивалентная масса каждого побочного продукта равна

$$E = \frac{2.82 \text{ g}}{0.010 \text{ eq}} \simeq 282 \text{ g eq}^{-1}.$$

Зависимость от концентрации указывает на **межмолекулярную** реакцию с участием двух молекул **B**. Если активированная карбоксильная группа одной молекулы ацилирует ароматическое кольцо другой, в полученном продукте сохраняется одна карбоксильная группа:



Предполагаемые молекулярная формула и молярная масса имеют вид

$$2 \text{ C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} = \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3,$$

$$M_D = 2(150) - 18 = 282 \text{ g mol}^{-1}.$$

Поскольку этот продукт содержит одну карбоксильную группу, его эквивалентная масса также равна 282 g eq^{-1} , что согласуется с результатами титрования. Его расчётный элементный состав:

$$w_{\text{C}} = \frac{18(12)}{282} \times 100 = 76.6\%,$$

$$w_{\text{H}} = \frac{18(1)}{282} \times 100 = 6.38\% \approx 6.4\%.$$

Оба значения согласуются с измеренными.

Имеющийся заместитель $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ связан с ароматическим кольцом через алкильный атом углерода и направляет электрофильное замещение преимущественно в **орто-** и **пара-положения**. Вступающая группа $-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$. В результате образуются две структуры, приведённые под обозначениями **Da** и **Db**.

Разбавление подавляет образование этих продуктов, поскольку межмолекулярное ацилирование требует второй молекулы **B**, тогда как при образовании **C** цикл замыкается в пределах одной молекулы. Обозначения **Da** и **Db** можно поменять местами.

6.5 — Альтернативный синтез A

Подходящим альтернативным способом является **реакция Перкина**.

Нагрейте бензальдегид с уксусным ангидридом $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$ в присутствии ацетата натрия $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, затем обработайте реакционную смесь водой. Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



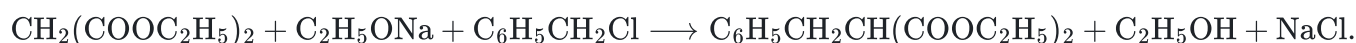
Другой органический продукт — уксусная кислота $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

Новая связь C–C соединяет исходный альдегидный атом углерода с метильным атомом углерода уксусного ангидрида. Конденсация и последующий гидролиз дают **A**, обычно преимущественно *E*-коричную кислоту.

6.6 — Альтернативный синтез В

Стандартным альтернативным способом является **синтез с помощью малонового эфира** с использованием диэтилмалоната $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$ и бензилхлорида ClCc1ccccc1 .

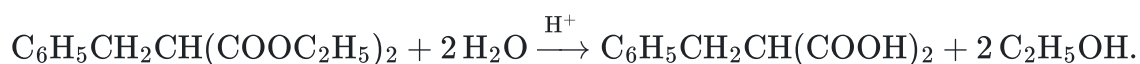
Сначала этилат натрия $\text{CC}[\text{O}-] \cdot [\text{Na}^+]$ отщепляет протон от диэтилмалоната. Образующийся малонат-анион, $\text{CCOC}(=\text{O})[\text{CH}-]\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$, атакует бензилхлорид в реакции S_N2 . Объединённое уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Органический продукт — диэтилбензилмалонат $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{Cc1ccccc1})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$.

Сопутствующие продукты — этанол CCO и хлорид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Гидролиз обеих сложноэфирных групп даёт бензилмалоновую кислоту



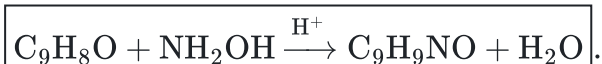
При последующем нагревании происходит декарбоксилирование:



Продуктом является **B**. Требуемая новая связь C–C образуется между бензильным атомом углерода и центральным атомом углерода малоната.

6.7(a) — Реакция с гидроксиламином

Гидроксиламин NO конденсируется с карбонильной группой кетона при кислотном катализе с образованием **оксима индан-1-она**:



Исходная группа $\text{C}=\text{O}$ превращается в $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$.

Порядок соединения атомов задаётся записью $\text{ON}=\text{C1CCc2ccccc21}$. Поскольку два направления обхода цикла от иминного атома углерода неэквивалентны, возможны геометрические изомеры:

- (*E*)-Оксим индан-1-она: $\text{O}/\text{N}=\text{C1}\backslash\text{CCc2ccccc21}$.
- (*Z*)-Оксим индан-1-она: $\text{O}/\text{N}=\text{C1}/\text{CCc2ccccc21}$.

Условие задачи не позволяет установить их соотношение.

6.7(b) — Присоединение реактива Гриньяра и последующая обработка кислотой

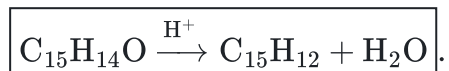
Фенилмагнийбромид $\text{Br}[\text{Mg}]\text{c1ccccc1}$ присоединяет фенильную группу к карбонильному атому углерода. Эта запись SMILES отражает формальный порядок соединения атомов; она не учитывает координацию растворителя и агрегацию.

При протонировании первоначально образуется **1-фенилиндан-1-ол**, $OC1(C2CCCCC2)CCC2CCCCC21$, в виде рацемата. Уравнение присоединения и последующей обработки кислотой с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь ионы, участвующие в обработке реакционной смеси, — ион водорода $[H^+]$, ион магния(II) $[Mg^{2+}]$ и бромид-ион $[Br^-]$.

Затем третичный бензильный спирт подвергается **катализируемой кислотой дегидратации**:

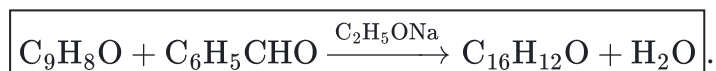


Протонирование гидроксильной группы делает возможным отщепление воды. Отщепление протона от соседней метиленовой группы приводит к образованию двойной связи между этим атомом углерода и бывшим карбонильным атомом углерода.

Таким образом, конечный продукт — **3-фенил-1H-инден**, $C1CCC(C2=CC3CCCCC32)CC1$. В исходной нумерации инданона фенильная группа остаётся при C1, а новая двойная связь находится между C1 и C2; перенумерация индена даёт приведённое выше название.

6.7(с) — Реакция с бензальдегидом и этилатом натрия

Этилат-ион отщепляет α -водород от C2 индан-1-она. Образующийся енолят атакует бензальдегид, и продукт альдольного присоединения отщепляет воду с образованием сопряжённого енона. Это конденсация Кляйзена–Шмидта:



Продукт — **2-бензилидениндан-1-он**. Исходная кетонная карбонильная группа сохраняется, а при C2 находится экзоциклическая группа $=CHC_6H_5$.

Обычно преимущественно образующийся *E*-продукт имеет запись $O=C1/C(=C/C2CCCCC2)CC2CCCCC21$; фенильная группа и сторона цикла, содержащая карбонильную группу, находятся по разные стороны экзоциклической двойной связи.

Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.