

IChO 1981

Теоретические задачи и решения · Бургас, Болгария · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1981/

Задача 1: Схема превращений вещества **A** и его соединений (вещества **A-L**)

Образец **A** участвует в превращениях, представленных на схеме 1. На схеме 1 показаны только продукты, содержащие **A**.

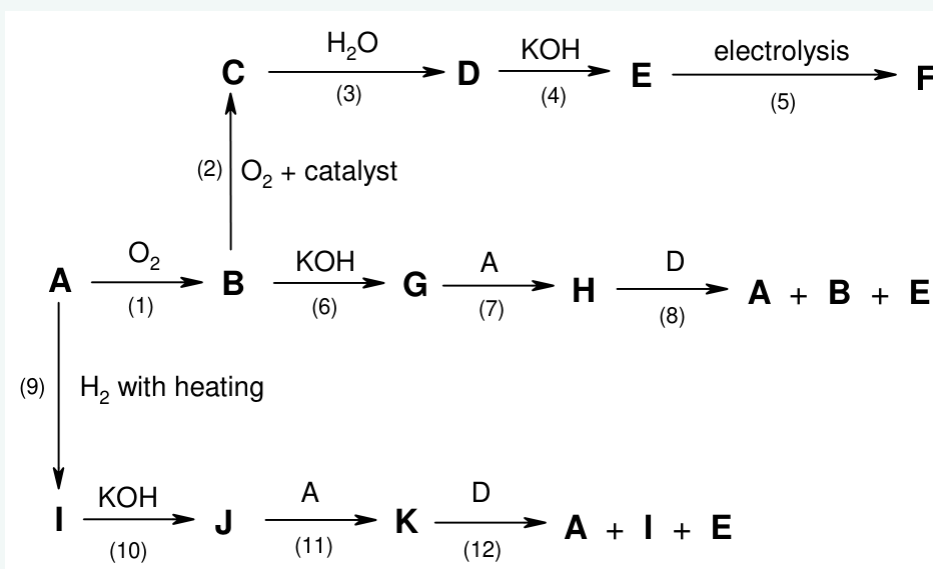
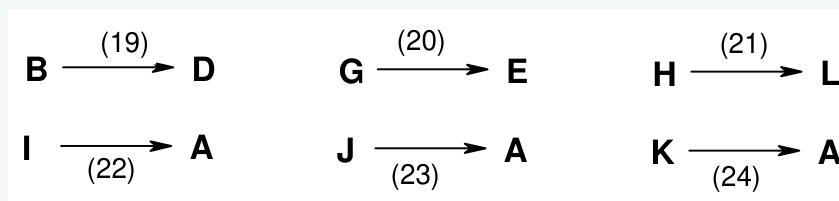


Схема 1

- Вещество **A** — твёрдое и нерастворимо в воде.
- Вещества **B** и **I** — газы, растворимые в воде.
- Вещества **E**, **F**, **J** и **K** — твёрдые и растворимы в воде.
- Водные растворы **B**, **G**, **H**, **I**, **J** и **K** реагируют с **F**, причём во всех случаях продуктами являются **E** и **D**.
- При взаимодействии с водным раствором иода происходят следующие превращения:



Напишите уравнения приведённых выше химических реакций и расставьте коэффициенты.

Ответы

Ниже приведены установленные вещества. **K** — полисульфид калия, K_2S_n , где $n \geq 2$; точная длина его цепи не указана.

Обозначение	Формула	Название и SMILES
A	S, обычно в виде молекул S_8	Сера; циклооктасера: <chem>s1sssssss1</chem>
B	SO_2	Диоксид серы: <chem>O=S=O</chem>
C	SO_3	Триоксид серы: <chem>O=S(=O)=O</chem>
D	H_2SO_4	Серная кислота: <chem>OS(=O)(=O)O</chem>
E	K_2SO_4	Сульфат калия: <chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
F	$K_2S_2O_8$	Пероксодисульфат калия, также называемый персульфатом калия: <chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]</chem>
G	K_2SO_3	Сульфит калия: <chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)[O-]</chem>
H	$K_2S_2O_3$	Тиосульфат калия: <chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
I	H_2S	Сероводород: <chem>SH2</chem>
J	K_2S	Сульфид калия: <chem>[K+].[K+].[S-2]</chem>
K	K_2S_n	Полисульфид калия; при $n = 2$ — дисульфид калия: <chem>[K+].[K+].[S-][S-]</chem>
L	$K_2S_4O_6$	Тетратионат калия: <chem>[K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Для полисульфида в общем случае следует вставить $n - 2$ нейтральных атомов S между двумя концевыми атомами $[S-]$ в SMILES вещества K. Записи SMILES с отдельно представленными ионами не описывают кристаллические решётки. SMILES серного кольца не задаёт обычную для S_8 конформацию короны.

Другие вещества, встречающиеся в уравнениях: вода O, кислород $O=O$, водород $[H][H]$, гидроксид калия [K+].[OH-], иод II , иодоводород $[H]I$ (иодоводородная кислота в водном растворе) и иодид калия [K+].[I-].

В уравнениях простое вещество сера условно записано как S, поэтому коэффициенты перед ним соответствуют числу атомов серы.

Схема 1: реакции (1)–(12)

- (1) $S + O_2 \longrightarrow SO_2$
- (2) $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{catalyst}} 2SO_3$
- (3) $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
- (4) $H_2SO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$
- (5) $2K_2SO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{electrolysis}} K_2S_2O_8 + 2KOH + H_2$
- (6) $SO_2 + 2KOH \longrightarrow K_2SO_3 + H_2O$

- (7) $K_2SO_3 + S \longrightarrow K_2S_2O_3$
- (8) $K_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow S + SO_2 + K_2SO_4 + H_2O$
- (9) $S + H_2 \xrightarrow{\Delta} H_2S$
- (10) $H_2S + 2KOH \longrightarrow K_2S + 2H_2O$
- (11) $K_2S + (n-1)S \longrightarrow K_2S_n$
- (12) $K_2S_n + H_2SO_4 \longrightarrow (n-1)S + H_2S + K_2SO_4$

d): реакции с F

Ниже шесть взаимодействий пронумерованы **(13)–(18)** в порядке, указанном в условии: **B, G, H, I, J, K**.

- (13) $SO_2 + K_2S_2O_8 + 2H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2H_2SO_4$
- (14) $K_2SO_3 + K_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow 2K_2SO_4 + H_2SO_4$
- (15) $K_2S_2O_3 + 4K_2S_2O_8 + 5H_2O \longrightarrow 5K_2SO_4 + 5H_2SO_4$
- (16) $H_2S + 4K_2S_2O_8 + 4H_2O \longrightarrow 4K_2SO_4 + 5H_2SO_4$
- (17) $K_2S + 4K_2S_2O_8 + 4H_2O \longrightarrow 5K_2SO_4 + 4H_2SO_4$
- (18)



e): реакции с водным раствором иода

- (19) $SO_2 + I_2 + 2H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI$
- (20) $K_2SO_3 + I_2 + H_2O \longrightarrow K_2SO_4 + 2HI$
- (21) $2K_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow K_2S_4O_6 + 2KI$
- (22) $H_2S + I_2 \longrightarrow S + 2HI$
- (23) $K_2S + I_2 \longrightarrow S + 2KI$
- (24) $K_2S_n + I_2 \longrightarrow nS + 2KI$

Решение

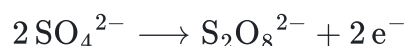
а)–с): определение А и его соединений

Сочетание нерастворимого твёрдого простого вещества, растворимого в воде газообразного оксида и растворимого в воде газообразного водородного соединения позволяет установить, что **А — сера**. Продукт её сгорания **В** — диоксид серы, а продукт её взаимодействия с водородом при нагревании, **I**, — сероводород.

(1)–(4). При сгорании серы образуется диоксид серы. Каталитическое окисление повышает степень окисления серы с +4 до +6, что позволяет определить **С как триоксид серы**.

Последующая гидратация даёт **D — серную кислоту**. Полная нейтрализация гидроксидом калия даёт **E — сульфат калия**.

(5). При электролизе возможно окислительное соединение сульфат-ионов с образованием **F — пероксодисульфата калия**. В условиях, благоприятствующих этой анодной реакции, уравнения полуреакций имеют вид



и, для восстановления воды на катоде,



Здесь сульфат-ион имеет SMILES [O-]S(=O)(=O)[O-], пероксодисульфат-ион — SMILES [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-], а гидроксид-ион — SMILES [OH-].

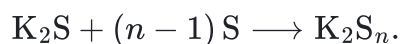
Сложение этих уравнений полуреакций и добавление ионов калия, [K+], даёт уравнение (5). Водород и гидроксид калия отсутствуют на схеме, поскольку не содержат серы.

(6)–(8). Полная нейтрализация диоксида серы даёт **G — сульфит калия**. Сульфит соединяется с элементарной серой, образуя **H — тиосульфат калия**. При его разложении под действием кислоты образуются сера и диоксид серы:



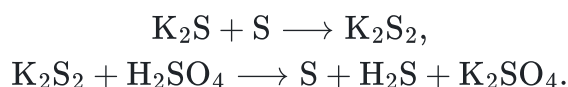
Это в точности объясняет образование трёх серосодержащих продуктов, показанных в реакции (8): **A + B + E**.

(9)–(12). Водород и сера при нагревании образуют **I — сероводород**. Полная нейтрализация даёт **J — сульфид калия**. Присоединение дополнительного количества серы приводит к образованию **K — полисульфида калия**:



При подкислении выделяется один эквивалент сероводорода, а оставшиеся $n - 1$ эквивалентов серы выделяются в виде простого вещества. Калий образует сульфат калия. Таким образом, в реакции (12) образуются именно **A + I + E**.

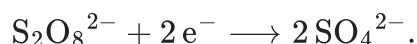
Для простейшего представителя, $n = 2$, реакции (11) и (12) принимают вид



Установленные соли калия соответствуют твёрдым, растворимым в воде веществам, указанным в с).

d), (13)–(18): окисление пероксодисульфатом

Пероксодисульфат содержит связь O—O. Два атома кислорода в его пероксидной группе имеют степень окисления -1 , тогда как атомы серы сохраняют степень окисления $+6$. При восстановлении пероксидная связь разрывается и образуется сульфат:



Таким образом, каждая формульная единица **F** принимает **два электрона**. Вся сера в реагирующих соединениях окисляется до сульфата, что даёт следующие электронные балансы:

Реакция	Реагент	Исходная сумма степеней окисления серы	Конечная сумма	Число отданных электронов	Необходимое число эквивалентов F
(13)	B, <chem>SO2</chem>	+4	+6	2	1
(14)	G, <chem>K2SO3</chem>	+4	+6	2	1
(15)	H, <chem>K2S2O3</chem>	+4	+12	8	4
(16)	I, <chem>H2S</chem>	-2	+6	8	4

Реакция	Реагент	Исходная сумма степеней окисления серы	Конечная сумма	Число отданных электронов	Необходимое число эквивалентов F
(17)	J, K ₂ S	−2	+6	8	4
(18)	K, K ₂ S _n	−2	+6n	6n + 2	3n + 1

В тиосульфате два атома серы имеют степени окисления +5 и −1. Их одновременное повышение до +6, +6 сопровождается отдачей восьми электронов, что объясняет коэффициент 4 перед пероксодисульфатом в (15).

После определения коэффициента перед окислителем баланс калия определяет количество **E**, баланс серы — количество **D**, а балансы водорода и кислорода — коэффициент перед водой. Например, в (15):

- Одна формульная единица тиосульфата и четыре формульные единицы пероксодисульфата содержат десять атомов калия, что требует образования пяти формульных единиц сульфата калия.
- Всего они содержат десять атомов серы, из которых пять остаются для образования пяти молекул серной кислоты.
- Пять молекул воды обеспечивают необходимые десять атомов водорода и завершают баланс кислорода.

Для полисульфида в общем случае в (18) необходимое количество окислителя составляет

$$\frac{6n + 2}{2} = 3n + 1.$$

Баланс калия затем даёт $3n + 2$ формульных единиц сульфата калия; оставшаяся сера даёт $4n$ молекул серной кислоты, для чего требуется $4n$ молекул воды. В частности, для дисульфида калия:



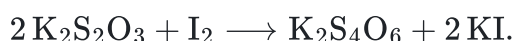
Согласно этим балансам, во всех случаях образуются **E** и **D**, как и требуется.

е), (19)–(24): окисление иодом

Каждая молекула иода принимает два электрона с образованием двух иодид-ионов, SMILES которых — [I−].

(19)–(20). И диоксид серы, и сульфит содержат серу в степени окисления +4. Окисление до сульфата, в котором сера имеет степень окисления +6, сопровождается отдачей двух электронов на каждый атом серы. Следовательно, каждый из них расходует одну молекулу иода. Уравнивание водорода и кислорода с помощью воды даёт уравнения **(19)** и **(20)**.

(21). Иод превращает тиосульфат в **L** — **тетратионат калия**:



Концевые атомы серы двух тиосульфат-ионов образуют новую связь сера–сера. Степень окисления каждого из них изменяется с −1 до 0, при этом в сумме отдаются два электрона. Атомы серы, связанные с кислородом, сохраняют степень окисления +5.

Таким образом, тетратионат содержит цепь из четырёх атомов серы, причём каждый концевой атом серы связан с тремя атомами кислорода. Этот порядок соединения атомов представлен в SMILES вещества L в таблице идентифицированных веществ.

(22)–(23). Иод окисляет серу в сероводороде или сульфиде калия из степени окисления -2 до элементарной серы со степенью окисления 0 . Каждая формульная единица отдаёт два электрона и поэтому расходует одну молекулу иода. Соответствующим продуктом, не содержащим серы, является иодоводород или иодид калия.

(24). Сумма степеней окисления всех атомов серы в полисульфидной цепи равна -2 , независимо от её длины. Поэтому превращение всех n атомов серы в простое вещество сопровождается отдачей всего двух электронов на один полисульфид-ион. Следовательно, одна молекула иода даёт n эквивалентов серы:



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

Задача 2: Диссоциация малеиновой кислоты и выбор кислотно-основных индикаторов

Малеиновая кислота (H_2A) — слабая двухосновная кислота. Зависимость относительных количеств H_2A , HA^- , A^{2-} :

$$\alpha_0 = \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c} \quad \alpha_1 = \frac{c(\text{HA}^-)}{c} \quad \alpha_2 = \frac{c(\text{A}^{2-})}{c}$$

от значений pH раствора показывает, что:

a) $\alpha_0 = \alpha_1$ при $\text{pH} = 1.92$

b) $\alpha_1 = \alpha_2$ при $\text{pH} = 6.22$

Найдите:

2.1 Значения констант диссоциации малеиновой кислоты по первой (K_1) и второй (K_2) ступеням.

2.2 Значения α_0 , α_1 и α_2 при $\text{pH} = 1.92$ и $\text{pH} = 6.22$.

2.3 При каком значении pH величина α_1 достигает максимума? Найдите максимальное значение α .

2.4 Какие из кислотно-основных индикаторов, приведённых в таблице, подходят для титрования 0.1 M раствора малеиновой кислоты (как одноосновной и как двухосновной кислоты) 0.1 M раствором NaOH ?

Заполните таблицу 1 правильными ответами.

Все коэффициенты активности следует считать равными 1.

Индикатор	Интервал pH
Метиловый зелёный	0.1 – 2.0

Индикатор	Интервал pH
Тропеолин 00	1.4 – 3.2
β -Динитрофенол	2.4 – 4.0
Бромфеноловый синий	3.0 – 4.6
Конго красный	3.0 – 5.2
Метиловый красный	4.4 – 6.2
Бромфеноловый красный	5.0 – 6.8
Бромтимоловый синий	6.0 – 7.6
Феноловый красный	6.8 – 8.0
Крезоловый красный	7.2 – 8.8
Тимоловый синий	8.0 – 9.6
Фенолфталеин	8.2 – 10.0
Ализариновый жёлтый	10.1 – 12.1
Тропеолин 0	11.0 – 13.0
1,3,5-Тринитробензол	12.2 – 14.0

Таблица 1

2.1		$K_1 =$
		$K_2 =$
2.2	pH = 1.92	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
	pH = 6.22	$\alpha_0 =$
		$\alpha_1 =$
		$\alpha_2 =$
2.3		pH =
		$\alpha_1 =$
2.4	Первая точка эквивалентности: индикаторы	pH =
		1. 2. 3. 4.
	Вторая точка эквивалентности: индикаторы	pH =
		1. 2. 3. 4.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 2.1: $K_1 = 1.2 \times 10^{-2}, \quad K_2 = 6.0 \times 10^{-7}$.

• 2.2:

pH	α_0	α_1	α_2
1.92	0.49999	0.49999	2.5×10^{-5}
6.22	2.5×10^{-5}	0.49999	0.49999

• 2.3: $\text{pH} = 4.07, \quad \alpha_{1,\text{max}} = 0.986 \text{ (98.6\%)}$.

• 2.4: Согласно приведённым интервалам перехода окраски:

• Первая точка эквивалентности: $\text{pH} \approx 4.12$; бромфеноловый синий и конго красный. Обычное упрощённое приближение для амфолита даёт pH 4.07.

• Вторая точка эквивалентности: $\text{pH} \approx 9.37$; тимоловый синий и фенолфталеин.

SMILES, идентифицирующие эти индикаторы, приведены в решении пункта 2.4.

Решение

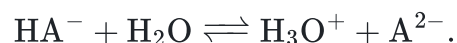
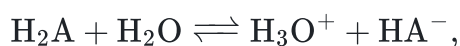
2.1 — Константы диссоциации

Кислота и её сопряжённые основания:

Обозначение	Название	SMILES
H_2A	Малеиновая кислота, (<i>Z</i>)-бут-2-ендиовая кислота	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>
HA^-	Гидромалеат-ион	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)[O-]</chem>
A^{2-}	Малеат-ион	<chem>O=C([O-])/C=C\C(=O)[O-]</chem>

Эти SMILES задают *Z*-конфигурацию двойной связи; они не определяют конкретную конформацию карбоксильных групп. Другие используемые ниже частицы и вещества — вода H_2O , ион гидроксония $[\text{H}_3\text{O}^+]$, гидроксид-ион $[\text{OH}^-]$ и гидроксид натрия $[\text{Na}^+]$. $[\text{OH}^-]$, ион натрия $[\text{Na}^+]$ которого не участвует в реакции.

Последовательные ступени диссоциации:



Обозначим $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$. В приведённых ниже выражениях для равновесия используются молярные концентрации; стандартное состояние 1 mol L^{-1} подразумевается. Тогда

$$K_1 = \frac{h[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = h \frac{\alpha_1}{\alpha_0}, \quad K_2 = \frac{h[\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} = h \frac{\alpha_2}{\alpha_1}.$$

При $\alpha_0 = \alpha_1$ имеем $K_1 = h$. Следовательно,

$$\text{p}K_1 = 1.92, \quad K_1 = 10^{-1.92} = 1.2023 \times 10^{-2} \approx 1.2 \times 10^{-2}.$$

Аналогично, из $\alpha_1 = \alpha_2$ следует $K_2 = h$, откуда

$$pK_2 = 6.22, \quad K_2 = 10^{-6.22} = 6.0256 \times 10^{-7} \approx 6.0 \times 10^{-7}.$$

2.2 — Доли форм кислоты

Аналитическая концентрация равна

$$c = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}], \quad \alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1.$$

Из равновесных соотношений получаем

$$[\text{HA}^-] = \frac{K_1}{h} [\text{H}_2\text{A}], \quad [\text{A}^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{h^2} [\text{H}_2\text{A}].$$

Поэтому, обозначив $D = h^2 + K_1 h + K_1 K_2$, получаем

$$\alpha_0 = \frac{h^2}{D}, \quad \alpha_1 = \frac{K_1 h}{D}, \quad \alpha_2 = \frac{K_1 K_2}{D}.$$

Пусть

$$r = \frac{K_2}{K_1} = 10^{-4.30} = 5.0119 \times 10^{-5}.$$

При **pH** 1.92 имеем $h = K_1$, поэтому

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(1, 1, r)}{2 + r}.$$

Таким образом,

$$\alpha_0 = \alpha_1 = 0.49998747, \quad \alpha_2 = 2.50587 \times 10^{-5}.$$

При **pH** 6.22 имеем $h = K_2$, поэтому

$$(\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2) = \frac{(r, 1, 1)}{2 + r}.$$

Таким образом,

$$\alpha_0 = 2.50587 \times 10^{-5}, \quad \alpha_1 = \alpha_2 = 0.49998747.$$

2.3 — Максимальная доля гидромалеат-иона

Перепишем выражение для α_1 в виде

$$\alpha_1 = \frac{1}{1 + h/K_1 + K_2/h}.$$

Для положительных h неравенство между средним арифметическим и средним геометрическим даёт

$$\frac{h}{K_1} + \frac{K_2}{h} \geq 2\sqrt{\frac{K_2}{K_1}},$$

причём равенство достигается тогда и только тогда, когда

$$\frac{h}{K_1} = \frac{K_2}{h}, \quad h = \sqrt{K_1 K_2}.$$

При этом знаменатель минимален, и, следовательно, достигается глобальный максимум:

$$\text{pH}_{\max} = \frac{pK_1 + pK_2}{2} = \frac{1.92 + 6.22}{2} = 4.07.$$

Максимальная доля равна

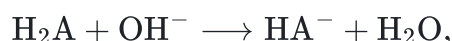
$$\alpha_{1,\max} = \frac{1}{1 + 2\sqrt{K_2/K_1}} = \frac{1}{1 + 2(10^{-2.15})} = 0.98603876 \approx 0.986.$$

При этом pH доли остальных форм равны:

$$\alpha_0 = \alpha_2 = \frac{1 - \alpha_{1,\max}}{2} \approx 0.00698.$$

2.4 — Точки эквивалентности и индикаторы

Две степени нейтрализации:



Пусть начальный объём раствора кислоты равен V_0 . Поскольку концентрации кислоты и титранта одинаковы и равны 0.1 mol L^{-1} , для достижения первой и второй точек эквивалентности требуются объёмы титранта V_0 и $2V_0$ соответственно.

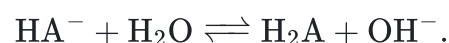
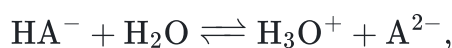
Используем общепринятое значение $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ при 25°C .

Первая точка эквивалентности.

С учётом разбавления получаем

$$C_1 = \frac{0.1V_0}{2V_0} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}.$$

В растворе преобладает амфипротный гидромалеат-ион. Его реакции как кислоты и как основания:



Известное приближение для амфолита имеет вид

$$h \approx \sqrt{K_1 K_2}, \quad \text{pH} \approx \frac{pK_1 + pK_2}{2} = 4.07.$$

При указанной концентрации следует внести небольшую поправку, поскольку $K_1/C_1 \approx 0.24$. В этой точке эквивалентности $[\text{Na}^+] = C_1$, поэтому условие электронейтральности требует

$$h + C_1 = \frac{K_w}{h} + C_1\alpha_1 + 2C_1\alpha_2.$$

Используя выражения для долей форм кислоты, получаем

$$h - \frac{K_w}{h} = C_1(\alpha_2 - \alpha_0) = C_1 \frac{K_1 K_2 - h^2}{h^2 + K_1 h + K_1 K_2}.$$

Решение этого уравнения даёт

$$\text{pH}_{\text{eq},1} = 4.1174 \approx 4.12.$$

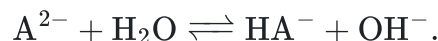
Оба значения, 4.07 и 4.12, попадают в приведённые интервалы для **бромфенолового синего** и **конго красного**.

Вторая точка эквивалентности.

Теперь аналитическая концентрация малеата равна

$$C_2 = \frac{0.1V_0}{3V_0} = \frac{0.1}{3} = 0.0333 \text{ mol L}^{-1}.$$

Малеат подвергается гидролизу:



Его константа диссоциации как основания равна

$$K_b = \frac{K_w}{K_2} = \frac{10^{-14}}{6.0256 \times 10^{-7}} = 1.6596 \times 10^{-8}.$$

Обозначив $x = [OH^-]$, в приближении слабого основания получаем

$$K_b = \frac{x^2}{C_2 - x} \approx \frac{x^2}{C_2},$$

$$x \approx \sqrt{K_b C_2} = \sqrt{(1.6596 \times 10^{-8})(0.0333)} = 2.3520 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}.$$

Здесь $x/C_2 \approx 7.1 \times 10^{-4}$, что подтверждает применимость приближения. Следовательно,

$$pOH = 4.6286, \quad \boxed{pH_{eq,2} = 14.00 - 4.6286 \approx 9.37}.$$

Это значение находится в пределах интервалов для **тимолового синего** и **фенолфталеина**.

Таким образом, в таблицу 1 следует внести следующие индикаторы:

Точка эквивалентности	pH	Индикатор	Приведённый интервал перехода окраски
Первая	4.12, или 4.07 в упрощённом приближении	Бромфеноловый синий	3.0–4.6
Первая	То же	Конго красный	3.0–5.2
Вторая	9.37	Тимоловый синий	8.0–9.6
Вторая	То же	Фенолфталеин	8.2–10.0

Они занимают две строки для индикаторов в каждом блоке; остальные строки можно оставить пустыми.

Следующие SMILES идентифицируют выбранные соединения. Для трёх фталеиновых/сульфоталеиновых индикаторов показаны нейтральные исходные формы с замкнутым кольцом; конго красный представлен в виде его обычной динатриевой соли. Их формы в растворе изменяются в зависимости от pH.

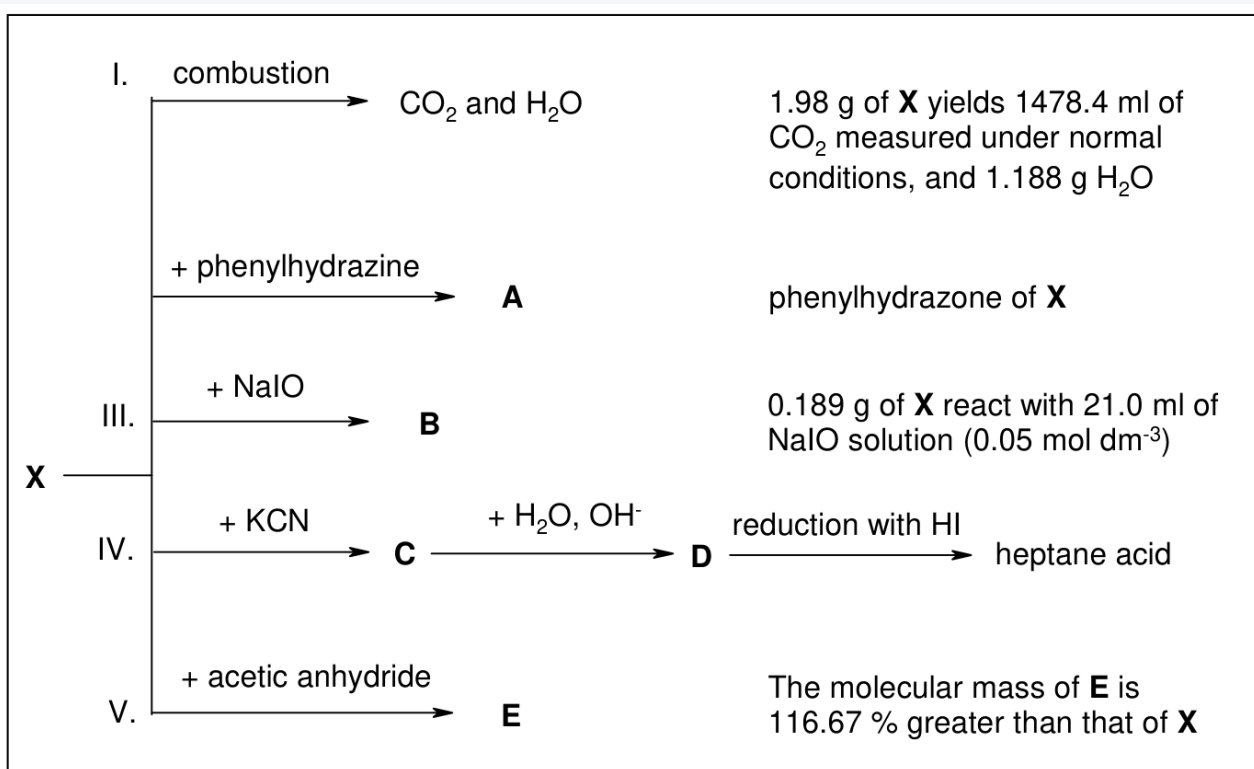
Индикатор	SMILES
Бромфеноловый синий (бромфеноловый синий)	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)(c2cc(Br)c(O)c(Br)c2)c2ccccc21</chem>
Конго красный	<chem>[Na+].[Na+].Nc1c(/N=N/c2ccc(-c3ccc(/N=N/c4cc(S(=O)(=O)[O-])c5ccccc5c4N)cc3)cc2)cc(S(=O)(=O)[O-])c2ccccc12</chem>
Тимоловый синий	<chem>O=S1(=O)OC(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)(c2cc(C(C)C)c(O)cc2C)c2ccccc21</chem>

Индикатор	SMILES
Фенолфталеин	<chem>O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21</chem>

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Установление строения природного соединения X по его реакциям

Соединение X было выделено из нейтрального продукта. Для установления строения X использовали различные реагенты. Были получены следующие результаты:



3.1 Какие выводы о составе и строении X можно сделать на основании данных, полученных в каждой из приведённых выше реакций? Выводы следует сформулировать как можно более кратко и ясно. Заполните таблицу, не описывая, как вы пришли к своим выводам.

I.	
II.	
III.	
IV.	
V.	

3.2 Напишите формулу вещества X на основании данных о составе и строении, полученных в пункте 1.

3.3 Напишите формулы веществ A, B, C, D, и E, а также формулу гептановой кислоты.

3.4 Каким природным веществам может соответствовать это строение? Напишите название вещества и изобразите структурную формулу, которая наилучшим образом описывает особенности его строения.

3.5 Укажите три свойства этого соединения, которые не соответствуют строению, установленному в пункте 2.

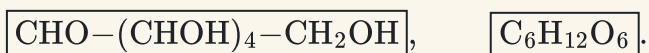
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 3.1

Реакция	Вывод
I	Простейшая формула: CH_2O .
II	X содержит реакционноспособную карбонильную группу.
III	X содержит одну альдегидную группу; его молярная масса равна 180 g mol^{-1} , что даёт формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.
IV	X имеет неразветвлённый скелет из шести атомов углерода с карбонильной группой на конце цепи.
V	X содержит пять гидроксильных групп, способных к ацетилированию.

- 3.2** Структура с открытой цепью представляет собой **альдогексозу**, 2,3,4,5,6-пентагидроксигексаналя:



SMILES: O=CC(O)C(O)C(O)C(O)CO. Конфигурация этими опытами не определяется.

- 3.3** Продукты приведены ниже. Для **B** и **D** показаны соответствующие нейтральные кислоты; в щелочной среде присутствуют их карбоксилаты. Стереохимия, не установленная по имеющимся данным, намеренно не указана.

Продукт	Название и молекулярная формула	SMILES
A	Фенилгидразон альдогексозы, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$	<chem>OCC(O)C(O)C(O)C(O)C=NNc1ccccc1</chem>
B	2,3,4,5,6-Пентагидроксигексановая кислота, альдоновая кислота, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
C	Циангидрин альдогексозы, 2,3,4,5,6,7-гексагидроксигептаннитрил, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_6$	<chem>N#CC(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
D	2,3,4,5,6,7-Гексагидроксигептановая кислота, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_8$	<chem>O=C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
E	Пента- <i>O</i> -ацетильное производное, $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; здесь показано в виде 1,2,3,4,6-пента- <i>O</i> -ацетил-D-глюкопиранозы без указания аномера	<chem>CC(=O)OC[C@H]1OC(OC(C)=O)[C@H](OC(C)=O)[C@@H](OC(C)=O)[C@@H]1OC(C)=O</chem>

Продукт	Название и молекулярная формула	SMILES
«Гептановая кислота»	Гептановая кислота, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$	<chem>CCCCCCC(=O)O</chem>

Предварительная формула **E** с открытой цепью обсуждается в решении.

- **3.4** К природным соединениям, согласующимся с установленным порядком соединения атомов в открытой цепи, относятся:

Соединение	Стереохимическая запись SMILES для открытой цепи
D-Глюкоза	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Манноза	<chem>O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Галактоза	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO</chem>

Если взять в качестве представителя **D-глюкозу**, то её преобладающими структурами являются циклические полуацетали:

- **α -D-Глюкопираноза:** OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **β -D-Глюкопираноза:** OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

В стандартной проекции Хеурса гидроксильные группы при C2, C3 и C4 направлены соответственно **вниз, вверх и вниз**; гидроксиметильная группа при C5 направлена **вверх**. Аномерная гидроксильная группа при C1 направлена **вниз в α -форме и вверх в β -форме**.

- **3.5** Три свойства, которые нельзя объяснить одной лишь формулой с открытой цепью: 1. Существование различных **α - и β -аномеров**. 2. **Мутаротация** в водном растворе. 3. Неспособность пентаацетата глюкозы образовывать оксим с **гидроксиламином**, но, что свидетельствует об отсутствии у него свободной альдегидной группы.

Решение

3.1 — Выводы из отдельных реакций

Используем общепринятые значения $V_m = 22.4 \text{ L mol}^{-1}$ при нормальных условиях и атомные массы 12, 1, 16 для углерода, водорода и кислорода.

I. Анализ продуктов сгорания

Количества вещества **диоксида углерода**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, и **воды**, O , равны

$$n(\text{CO}_2) = \frac{1.4784 \text{ L}}{22.4 \text{ L mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol},$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.188 \text{ g}}{18.0 \text{ g mol}^{-1}} = 0.0660 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(\text{C}) = 0.0660 \text{ mol}, \quad n(\text{H}) = 2(0.0660) = 0.132 \text{ mol}.$$

Их массы равны

$$m_{\text{C}} = 0.792 \text{ g}, \quad m_{\text{H}} = 0.132 \text{ g}.$$

Считая, что оставшаяся масса приходится на кислород, получаем

$$m_{\text{O}} = 1.980 - 0.792 - 0.132 = 1.056 \text{ g},$$
$$n(\text{O}) = \frac{1.056}{16.0} = 0.0660 \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$n_{\text{C}} : n_{\text{H}} : n_{\text{O}} = 1 : 2 : 1,$$

что даёт простейшую формулу $\boxed{\text{CH}_2\text{O}}$. Массовые доли составляют 40.0% углерода, 6.67% водорода и 53.3% кислорода.

II. Образование фенилгидразона

Фенилгидразин, NNc1ccccc1 , конденсируется с карбонильной группой альдегида или кетона, замещая её кислород фенилгидразонной группой с отщеплением воды.

Таким образом, этот опыт устанавливает наличие реакционноспособной карбонильной группы, но сам по себе не позволяет отличить альдегид от кетона.

III. Окисление гипоиодитом натрия

Реагентом является **гипоиодит натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{I}$, NaIO . В предполагаемой реакции окисления альдегида один моль гипоиодита окисляет один моль альдегидных групп до карбоксильных групп.

$$n(\text{NaIO}) = (0.05 \text{ mol L}^{-1})(21.0 \times 10^{-3} \text{ L}) = 1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

При наличии одной альдегидной группы в молекуле

$$M_{\text{X}} = \frac{0.189 \text{ g}}{1.05 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 180 \text{ g mol}^{-1}.$$

Поскольку молярная масса, соответствующая простейшей формуле, равна 30 g mol^{-1} ,

$$\frac{180}{30} = 6, \quad \boxed{\text{X} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6}.$$

Получение неразветвлённой удлинённой цепи в IV независимо подтверждает наличие концевой альдегидной группы.

IV. Присоединение цианида, гидролиз и восстановление

Присоединение цианида вводит **один дополнительный атом углерода** при исходном карбонильном атоме углерода. Гидролиз превращает нитрильный атом углерода в карбоксильный. Последующее восстановление удаляет атомы кислорода спиртовых групп, не изменяя углеродного скелета.

Конечным продуктом является неразветвлённая гептановая кислота с семью атомами углерода. Следовательно, **X** имеет неразветвлённый скелет из шести атомов углерода, а его карбонильная группа является концевой. Кетон с карбонильной группой внутри цепи после этой последовательности реакций дал бы карбоновую кислоту с разветвлённым скелетом.

V. Ацетилирование

Замещение каждого атома водорода гидроксильной группы ацетильной группой увеличивает молярную массу на

$$\Delta M_{\text{на одну OH}} = 43 - 1 = 42 \text{ g mol}^{-1}.$$

Указанное увеличение составляет 116.67%, поэтому

$$M_E = 2.1667 M_X \approx 390 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно, число ацетилованных гидроксильных групп равно

$$N_{\text{OH}} = \frac{390 - 180}{42} = \boxed{5}.$$

Таким образом, реагент **уксусный ангидрид**, $\text{CC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})=\text{O}$, превращает **X** в пентаацетат.

3.2 — Строение X

Совокупность данных позволяет установить:

- Шесть атомов углерода в неразветвлённой цепи.
- Одну концевую альдегидную группу.
- Пять гидроксильных групп.
- Молекулярную формулу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Соответствующая обычная структура полигидроксиальдегида имеет вид



Это порядок соединения атомов в открытой цепи альдогексозы. Конфигурации её четырёх стереогенных центров этими опытами не устанавливаются.

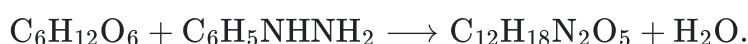
Уравнение горения с расставленными коэффициентами, в котором используется **молекулярный кислород**, $\text{O}=\text{O}$, имеет вид



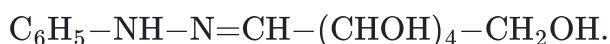
3.3 — Продукты и уравнения реакций с расставленными коэффициентами

А: фенилгидразон

Конденсация происходит по альдегидной группе:



Продукт имеет следующий порядок соединения атомов:



В условии явно указан фенилгидразон; дальнейшая реакция с избытком фенилгидразина не требуется.

В: альдоновая кислота или альдонат

Окисляется только альдегидная группа:



Уравнение с расставленными коэффициентами, в котором продукт записан в виде нейтральной кислоты, имеет вид



где **иодид натрия** имеет запись $[\text{Na}^+] \cdot [\text{I}^-]$.

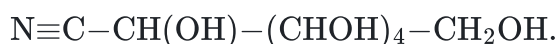
Если в растворе поддерживается щелочная среда, продуктом является **альдонат-ион**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$, а ионное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



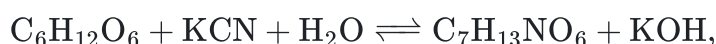
Здесь **гипоиодит-ион**, **гидроксид-ион** и **иодид-ион** имеют записи SMILES $[\text{O}-]\text{I}$, $[\text{OH}-]$ и $[\text{I}-]$ соответственно.

С: циангидрин

Цианид-ион, $[\text{C}-]\#\text{N}$, атакует карбонильный атом углерода; протонирование даёт



Для водного раствора **цианида калия**, $[\text{K}+].[\text{C}-]\#\text{N}$, уравнение с расставленными коэффициентами можно записать следующим образом:



где **гидроксид калия** имеет запись $[\text{K}+].[\text{OH}-]$.

Присоединение создаёт новый стереогенный центр на месте бывшего альдегидного атома углерода. Данные не определяют его конфигурацию, поэтому возможны два эписмерных циангидрина.

D: гидроксикислота с удлинённой цепью

Щелочной гидролиз нитрила даёт **2,3,4,5,6,7-гексагидроксигептаноат-ион**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CO}$, и **аммиак**, N :



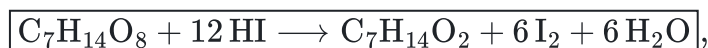
Соответствующая нейтральная кислота имеет вид



При обработке **иодоводородом**, HI , карбоксилат сначала протонируется:

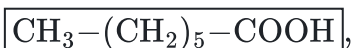


Восстановление в жёстких условиях заменяет все шесть спиртовых гидроксильных групп атомами водорода:



где **иод** имеет запись II .

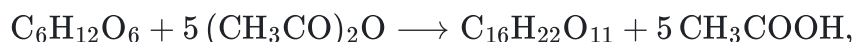
Таким образом, продуктом является



гептановая кислота. Это объясняет как появление дополнительного атома углерода, так и неразветвлённость скелета.

E: пентаацетат

Уравнение ацетилирования с расставленными коэффициентами имеет вид



при этом сопутствующим продуктом является **уксусная кислота**, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

Формальное ацетилирование предварительной структуры с открытой цепью даёт **пента-О-ацетилальдогексозу с открытой цепью**:



SMILES: O=CC(OC(=O)C)C(OC(=O)C)C(OC(=O)C)C(OC(=O)C)COC(=O)C.

Однако в действительности глюкоза обычно даёт **циклический пентаацетат глюкопиранозы**, как показано в таблице ответов. Обе структуры имеют молекулярную формулу $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; следовательно, одно лишь увеличение массы не позволяет их различить.

3.4 — Природные соединения и соответствующее изображение структуры

Реакции устанавливают порядок соединения атомов, характерный для альдогексозы, которому соответствуют D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза и другие альдогексозы. Они не позволяют выбрать определённую конфигурацию.

Для **D-глюкозы**, взятой в качестве представителя, в проекции Фишера открытой цепи гидроксильные группы при C2–C5 расположены **справа, слева, справа, справа**, а альдегидная группа находится сверху.

Её преобладающие молекулярные структуры представляют собой шестичленные циклические полуацетали. Атом кислорода гидроксильной группы при C5 внутримолекулярно присоединяется к альдегидному атому углерода C1:

- Атом кислорода при C5 становится атомом кислорода цикла.
- Бывший карбонильный атом кислорода становится атомом кислорода гидроксильной группы при C1.
- C1 становится новым стереогенным центром, что приводит к образованию α- и β-аномеров.
- При образовании полуацетала вода не отщепляется.

Для требуемого рисунка поместите атом кислорода цикла в правую верхнюю вершину шестиугольника Хеуорса, а далее по часовой стрелке расположите C1, C2, C3, C4 и C5. Изобразите заместители следующим образом:

Положение	Направление заместителя
C1	Гидроксильная группа вниз для α; вверх для β
C2	Гидроксильная группа вниз
C3	Гидроксильная группа вверх
C4	Гидроксильная группа вниз
C5	Гидроксиметильная группа вверх

Атом водорода в каждом положении направлен в противоположную сторону.

Оба аномера преимущественно принимают конформацию кресла ${}^4C_1$. В β-D-глюкопиранозе все гидроксильные и гидроксиметильный заместители находятся в экваториальных положениях; в α-D-глюкопиранозе аномерная гидроксильная группа находится в аксиальном положении. Записи SMILES задают конфигурацию, но сами по себе не задают эту предпочтительную конформацию кресла.

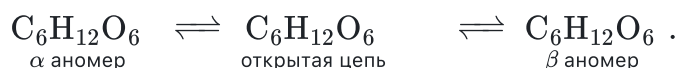
3.5 — Три свойства, для объяснения которых необходима циклическая структура

1. Две аномерные формы.

α - и β -формы имеют одинаковые конфигурации при C2–C5, но различаются конфигурацией при C1. Альдегидный атом углерода в открытой цепи имеет плоское окружение и не может служить таким дополнительным стереогенным центром. Этот центр возникает при образовании полуацетала.

2. Мутаротация.

Раствор, приготовленный из любого чистого аномера, изменяет своё оптическое вращение по мере взаимопревращения аномеров через присутствующую в малом равновесном количестве форму с открытой цепью:



При достижении равновесия оптическое вращение становится постоянным.

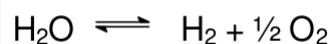
3. Пентаацетат не образует оксим с гидросиламином.

Ацетилирование пяти гидроксильных групп в модели с открытой цепью оставило бы альдегидную группу, способную к образованию оксима. В реальном циклическом пентаацетате аномерный атом углерода является ацетальным атомом углерода, а свободная альдегидная группа отсутствует. Это объясняет отрицательный результат реакции.

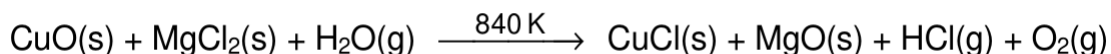
Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 4: Термохимический цикл разложения воды при умеренной температуре

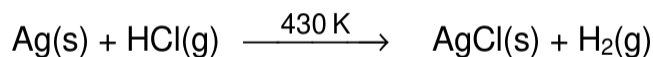
Термическое разложение воды



можно обнаружить ($\alpha = 10^{-3}$) при температуре выше 1700 K. Этот процесс можно осуществить и при температурах 800 – 900 K посредством последовательных стадий, образующих цикл. Предложите такой процесс на основе реакций:



и



удовлетворяющий следующим требованиям:

а) В ходе процесса должна расходоваться только вода.

- b) Конечными продуктами процесса должны быть только кислород и водород.
- c) Помимо указанных выше веществ, для осуществления цикла необходим 25 % раствор аммиака.
- d) Температура на каждой стадии цикла не должна превышать 840 К.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **a)** Регенерируйте оксид меди(II), хлорид магния, серебро и аммиак с помощью приведённого ниже цикла. Его суммарная реакция имеет вид

$$2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{H}_2 + \text{O}_2.$$
- **b)** Единственными конечными продуктами являются водород, $[\text{H}][\text{H}]$, и кислород, $\text{O}=\text{O}$, в молярном соотношении 2 : 1.
- **c)** Водный раствор аммиака, NH_3 , позволяет хлориду меди(I) восстанавливать хлорид серебра до серебра с образованием амминного комплекса меди(II). Удаление аммиака в присутствии оксида магния регенерирует оксид меди и хлорид магния.
- **d)** Проводите первую из заданных реакций при 840 К, а вторую — при 430 К. Комплексообразование и операции регенерации можно проводить при температуре ниже 840 К.

Названия и SMILES остальных химических частиц приведены в решении.

Решение

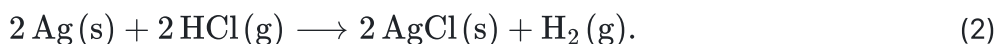
a) Построение замкнутого цикла

Сначала расставим коэффициенты в заданном уравнении реакции выделения кислорода:



Эта стадия протекает при 840 К. Четыре атома меди изменяют степень окисления с +2 на +1, принимая в общей сложности четыре электрона. Образование одной молекулы кислорода из кислорода в степени окисления –2 сопровождается отдачей четырёх электронов.

Отделим хлороводород от кислорода и используем его во второй заданной реакции при 430 К:

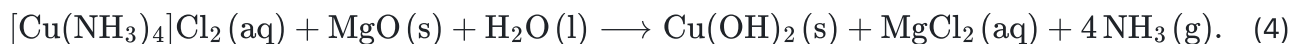


Для замыкания цикла хлорид меди(I) и хлорид серебра должны регенерировать медь(II) и металлическое серебро. Это достигается их реакцией в водном растворе аммиака:



Здесь медь(I) отдаёт электрон, необходимый для восстановления серебра(I); аммиак стабилизирует образующийся комплекс меди(II).

Затем добавим оксид магния из реакции (1) и удалим аммиак нагреванием. По мере диссоциации амминного комплекса оксид магния создаёт щелочную среду, необходимую для осаждения гидроксида меди(II). Суммарное уравнение имеет вид

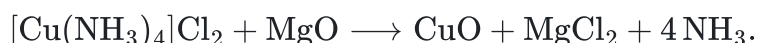


Уловим аммиак водой, возвращаемой в цикл, чтобы восстановить раствор аммиака. При нагревании гидроксид меди(II) образует оксид меди(II):

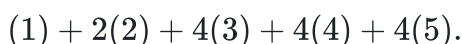


Отфильтруем оксид меди(II) и выделим хлорид магния из раствора. Для его возвращения в цикл в виде безводного твёрдого вещества обезвоживание следует проводить в атмосфере циркулирующего хлороводорода, чтобы подавить гидролиз. Хлороводород уже является промежуточным веществом цикла и улавливается для повторного использования.

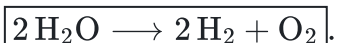
Таким образом, реакции (4) и (5), взятые вместе, регенерируют и оксид, и хлорид, необходимые для замыкания цикла:



Сложим реакции в соотношении



После улавливания аммиака и операций по возврату растворителя и восстановлению фазового состояния веществ все вспомогательные вещества сокращаются:



Расходуется только вода.

б) Определение конечных продуктов

В реакции (1) выделяется кислород; в реакции (2) выделяется водород. Собирайте эти газовые потоки отдельно, удерживая хлороводород и аммиак внутри процесса.

На каждые 2 mol израсходованной воды

$$n(\text{H}_2) = 2 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 1 \text{ mol}.$$

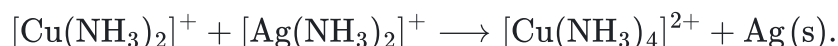
Серебро, соединения меди, соединения магния, хлорид-ионы и аммиак циркулируют внутри цикла.

с) Объяснение роли 25 % раствора аммиака

Аммиак растворяет малорастворимые хлориды меди(I) и серебра(I) за счёт образования амминных комплексов:



Растворённые комплексы вступают в реакцию переноса электрона



Степень окисления центрального атома меди изменяется с +1 на +2, а центрального атома серебра — с +1 на 0. В результате перераспределения лигандов вокруг меди(II) оказываются четыре аммиачных лиганда. Добавление двух уравнений растворения даёт реакцию (3).

Таким образом, аммиак обеспечивает регенерацию серебра и стабилизирует промежуточный комплекс меди(II). Затем он выделяется в реакции (4), улавливается и используется повторно.

d) Соблюдение ограничения по температуре

Операция	Температура или подходящие условия
Выделение кислорода, реакция (1)	840 К, согласно условию
Выделение водорода, реакция (2)	430 К, согласно условию
Образование амминного комплекса и регенерация серебра, реакция (3)	Обычная температура
Удаление аммиака и осаждение гидроксида, реакция (4)	Нагревание водной смеси
Разложение гидроксида меди(II), реакция (5)	Слабое нагревание; легко осуществимо при температуре ниже 840 К
Выделение хлорида магния	Выпаривание и обезвоживание при температуре ниже 840 К, с подавлением гидролиза циркулирующим хлороводородом

Аммиак и водяной пар улавливают посредством охлаждения и абсорбции. Ни одна стадия не требует температуры выше указанного предела.

Приведённые ниже SMILES идентифицируют используемые химические частицы. Для ионных твёрдых веществ SMILES с отдельно записанными ионами отражают состав и формальные заряды, а не кристаллическую решётку.

Химическая частица	Название	SMILES
H ₂ O	Вода	O
H ₂	Водород	[H][H]
O ₂	Кислород	O=O
HCl	Хлороводород	Cl
NH ₃	Аммиак	N
CuO	Оксид меди(II)	[Cu+2].[O-2]
CuCl	Хлорид меди(I)	[Cu+].[Cl-]
MgO	Оксид магния	[Mg+2].[O-2]
MgCl ₂	Хлорид магния	[Mg+2].[Cl-].[Cl-]
Ag	Серебро	[Ag]
AgCl	Хлорид серебра	[Ag+].[Cl-]
Cu(OH) ₂	Гидроксид меди(II)	[Cu+2].[OH-].[OH-]
Cl ⁻	Хлорид-ион	[Cl-]
[Cu(NH ₃) ₂] ⁺	Ион диамминмеди(I)	[NH3]->[Cu+]<-[NH3]
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Ион диамминсеребра(I)	[NH3]->[Ag+]<-[NH3]
[Cu(NH ₃) ₄] ²⁺	Ион тетраамминмеди(II)	[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]
[Cu(NH ₃) ₄]Cl ₂	Хлорид тетраамминмеди(II)	[NH3]->[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3].[Cl-].[Cl-]

Амминные комплексы меди(I) и серебра(I) с координационным числом два имеют приблизительно линейное строение. В водном растворе меди(II) четыре аммиачных лиганда занимают приблизительно экваториальные положения, причём координация молекул воды в аксиальных положениях в сокращённой формуле не показана. SMILES не задают ни эту координационную геометрию, ни триpletное основное электронное состояние кислорода.

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

Задача 5: Хлорирование углеводорода **A**: промежуточные соединения для получения нейлона и хлоропренового каучука

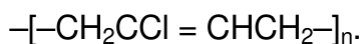
Соединения **B** и **C** являются структурными изомерами. Их можно получить при взаимодействии углеводорода **A** с хлором. Углеводород **A** — один из основных продуктов промышленного органического синтеза. Он может реагировать с озоном с образованием озонида.

Изомер **B** можно использовать для промышленного получения соединений **D** и **E**, служащих исходными веществами при производстве волокна нейлон:



Соединение **D** растворимо в основаниях, а **E** — в кислотах.

При реакции изомера **C** со спиртовым раствором щёлочи образуется мономер **F**, который используют для производства хлоропренового (неопренового) каучука



Этот метод имеет промышленное применение.

5.1 Напишите структурные формулы **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и их названия по номенклатуре ИЮПАК.

5.2 Напишите механизм реакции углеводорода **A** с хлором. К какому типу относится эта реакция по механизму? Какой из двух изомеров образуется в большем количестве в обычных условиях?

5.3 Напишите уравнения:

- получения **D** и **E** из изомера **B**,
- получения мономера **F** из изомера **C**,
- озонлиза углеводорода **A** и гидролиза озонида.

5.4 Напишите химическую схему промышленного получения углеводорода **A** из углеводорода, являющегося основным компонентом природного газа.

5.5 Для хлоропренового каучука напишите формулы возможных пространственных форм элементарного звена.

Ответы

• 5.1

Обозначение	Структурная формула	Название по ИЮПАК	SMILES
A	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Бута-1,3-диен	<chem>C=CC=C</chem>
B	$\text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$	1,4-Дихлорбут-2-ен	<chem>ClCC=CCC1</chem>
C	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	3,4-Дихлорбут-1-ен	<chem>C=CC(Cl)CC1</chem>
D	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Гександиовая кислота (адипиновая кислота)	<chem>O=C(O)CCCCC(=O)O</chem>
E	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Гексан-1,6-диамин	<chem>NCCCCCN</chem>
F	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$	2-Хлорбута-1,3-диен (хлоропрен)	<chem>C=C(Cl)C=C</chem>

- **5.2** Электрофильное присоединение через делокализованный аллильный интермедиат даёт **B** в результате 1,4-присоединения и **C** в результате 1,2-присоединения. **B** — термодинамически предпочтительный продукт, и именно его преимущественное образование предполагается для обычных условий с учётом приведённой ниже оговорки.
- **5.3** Замещение цианид-ионом с последующим гидрированием превращает **B** в гександинитрил, N#CCCCC#N. Гидролиз даёт **D**; восстановление даёт **E**. Спиртовой раствор основания превращает **C** в **F** путём отщепления хлороводорода. Полный озonoлиз даёт две молекулы метаналя, C=O, и одну молекулу этандиаля, O=CC=O; при формальном гидролизе озонида также образуется пероксид водорода, OO.
- **5.4** Одна из последовательностей промышленного синтеза: метан (C) → этин (C#C) → этаналь (CC=O) → этанол (CCO) → **A**; последняя стадия представляет собой процесс Лебедева.
- **5.5** Указанное 1,4-звено имеет две конфигурации:
 - **цис-1,4**, в которой метиленовые группы основной цепи находятся по одну сторону: *C/C(Cl)=C\Cl*, что соответствует **E**.
 - **транс-1,4**, в которой эти группы находятся по разные стороны: *C/C(Cl)=C/Cl*, что соответствует **Z**.

Решение

5.1 — Идентификация A–F

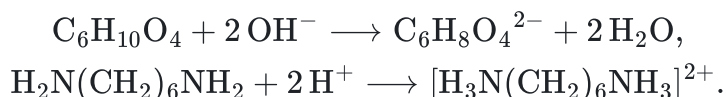
Повторяющееся звено нейлона-6,6, представленное записью *NCCCCCNC(=O)CCCCC(=O)*, содержит шестиуглеродный фрагмент диамина и шестиуглеродный фрагмент дикарбоновой кислоты. Здесь и далее * обозначает продолжение полимерной цепи.

Разрыв амидных связей позволяет определить два мономера:



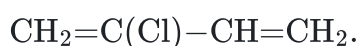
Кислота — это **D**, гександиовая кислота, поскольку она растворяется в основаниях с образованием солей. Диамин — это **E**, гексан-1,6-диамин, поскольку его аминогруппы протонируются кислотами.

Например,



Использованные здесь частицы: гидроксид-ион, $[\text{OH}^-]$; вода, O ; ион водорода, $[\text{H}^+]$; гександиоат-ион, $\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{CCCC}(=\text{O})[\text{O}^-]$; и ион гексан-1,6-диаммония, $[\text{NH}_3^+]\text{CCCCCC}[\text{NH}_3^+]$.

Изображённое звено хлоропренового каучука образуется при 1,4-полимеризации **F**, 2-хлорбута-1,3-диена:



Поскольку **F** получают отщеплением хлороводорода от **C**, подходящим предшественником является



то есть 3,4-дихлорбут-1-ен.

Это продукт 1,2-присоединения хлора к **A**, бута-1,3-диену. Соответствующий продукт 1,4-присоединения — **B**, 1,4-дихлорбут-2-ен. Замещение двух концевых атомов хлора в **B** цианид-ионами вводит два дополнительных атома углерода, образуя шестичленный скелет, необходимый для обоих мономеров нейлона.

Названия, сокращённые структурные формулы и SMILES всех шести соединений приведены в таблице ответов.

5.2 — Механизм хлорирования и преимущественное образование продукта

Хлор, Cl_2 , вступает в реакцию **электрофильного присоединения** к сопряжённому диену.

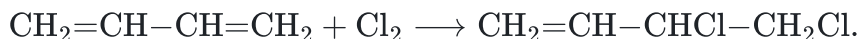
Пронумеруем атомы углерода в **A** последовательно от 1 до 4. В обычном ионном представлении:

1. π -Электроны связи $\text{C}_1=\text{C}_2$ атакуют электрофильный конец поляризованной молекулы хлора.
2. Связь хлор-хлор разрывается гетеролитически с образованием хлорид-иона, $[\text{Cl}^-]$.
3. Образующийся хлорированный аллильный катион имеет две основные резонансные структуры:

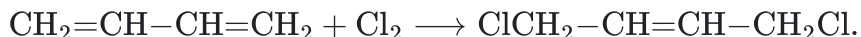


Это структуры с зарядом на C_2 , $\text{ClC}[\text{CH}^+]\text{C}=\text{C}$, и с зарядом на C_4 , $\text{ClCC}=\text{C}[\text{CH}_2^+]$, одного и того же делокализованного аллильного катиона. Чтобы изобразить перемещение электронов при переходе между резонансными структурами, переместите π -электронную пару связи $\text{C}_3=\text{C}_4$ на связь C_2-C_3 .

Атака хлорид-иона по C_2 даёт **1,2-аддукт C**:



Атака хлорид-иона по C4 даёт **1,4-аддукт В**:



Внутренняя дизамещённая двойная связь в **В** устойчивее концевой монозамещённой двойной связи в **С**. Следовательно, **В преимущественно образуется в условиях термодинамического контроля**, и именно такое предсказание для обычных условий используется здесь. В условиях кинетического контроля преимущественно может образовываться **С**; фактическое соотношение зависит от температуры, среды и обратимости реакции.

5.3 — Требуемые уравнения реакций

Получение D и E из B

Сначала заменим оба концевых атома хлора цианогруппами:



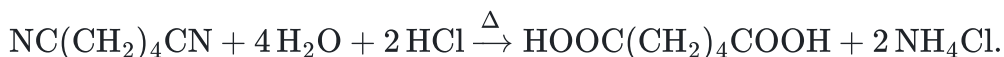
Органический продукт — **гекс-3-ендинитрил**, $\text{N}\#\text{CCC}=\text{CCC}\#\text{N}$. Цианид калия имеет запись $[\text{K}^+]\cdot[\text{C}^-]\#\text{N}$, а хлорид калия — $[\text{K}^+]\cdot[\text{Cl}^-]$.

Каталитическое гидрирование его двойной связи углерод–углерод даёт **гександинитрил**, также называемый адипонитрилом, $\text{N}\#\text{CCCCCC}\#\text{N}$:



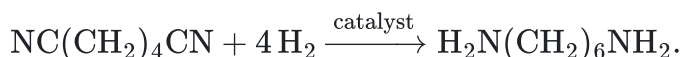
Молекулярный водород имеет SMILES $[\text{H}][\text{H}]$.

Кислотный гидролиз обеих нитрильных групп даёт **D**:



Хлороводород имеет запись $[\text{H}]\text{Cl}$, а хлорид аммония — $[\text{NH}_4^+]\cdot[\text{Cl}^-]$. Явное включение кислоты в уравнение учитывает образование азотсодержащего продукта в виде иона аммония, а не свободного аммиака.

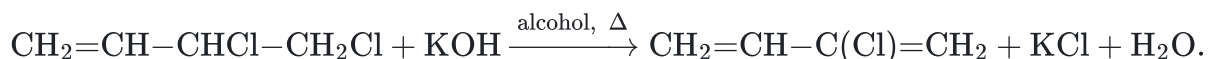
Другой вариант — гидрирование обеих нитрильных групп, которое даёт **E**:



Каждый атом углерода нитрильной группы превращается в концевой метиленовый атом углерода, поэтому диамин содержит шесть метиленовых групп.

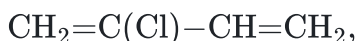
Получение F из C

При использовании гидроксида калия, $[\text{K}^+]\cdot[\text{OH}^-]$, в этаноле, CCO:



Это **дегидрохлорирование** под действием основания. При нумерации, принятой для **С**, основание отщепляет водород от C3, а хлор уходит от C4; новая связь C3=C4 завершает образование сопряжённого диена.

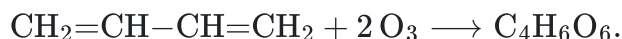
Формула продукта, записанная с противоположного конца:



это **F**, хлоропрен.

Озонолиз А и гидролиз озонида

При полном озонолизе расходуются два эквивалента озона, $[O-][O+]=O$:



Формальное структурное представление **бис(озонида) бутадиена** — $O_1O_3(C_2O_3CO_2)O_3O_1$.

Каждая исходная двойная связь включается в пятичленный 1,2,4-триоксолановый цикл, а исходная центральная связь углерод–углерод соединяет эти два цикла. Какой-либо конкретный стереоизомер озонида не подразумевается.

Формальный гидролиз:



Продукты:

- **Метаналь (формальдегид)**, $C=O$: по одной молекуле из каждой концевой метиленовой группы.
- **Этандиаль (глиоксаль)**, $O=CC=O$: два центральных атома углерода остаются связанными друг с другом.
- **Пероксид водорода**, OO .

Это первичные карбонильные продукты расщепления. Восстановительная обработка удаляет пероксид и сохраняет альдегиды; окислительная обработка может привести к их дальнейшему окислению.

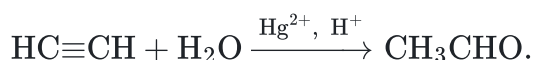
5.4 — Промышленный синтез А из метана

Основной углеводород природного газа — **метан**, C . Путь через этанол включает следующие уравненные реакции.

Сначала высокотемпературный крекинг даёт **этин (ацетилен)**, $C\equiv C$:



Гидратация этина даёт **этаналь (ацетальдегид)**, $CC=O$:

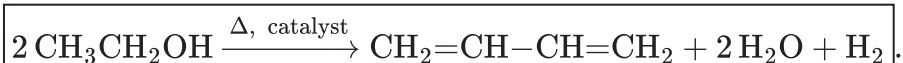


Обозначение катализатора указывает на ион ртути(II), $[Hg^{+2}]$, в кислом растворе.

Гидрирование даёт **этанол**, CCO :

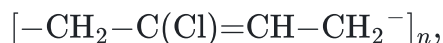


Наконец, промышленный **процесс Лебедева**, протекающий при нагревании на оксидном катализаторе, превращает этанол в **А**, бута-1,3-диен:



5.5 — Пространственные формы звена хлоропренового каучука

Для указанного 1,4-звена



сохраняющаяся двойная связь допускает две геометрические конфигурации.

Форма	Точное описание изображения	SMILES фрагмента повторяющегося звена	Конфигурация по CIP
цис-1,4	Изобразите двойную связь горизонтально, расположив обе метиленовые группы основной цепи под ней. Тогда хлор и водород будут находиться над ней.	<chem>*C/C(Cl)=C\C*</chem>	E
транс-1,4	Изобразите одну метиленовую группу основной цепи под двойной связью, а другую — над ней. Хлор находится с противоположной стороны от первой метиленовой группы; водород — с противоположной стороны от второй.	<chem>*C/C(Cl)=C/C*</chem>	Z

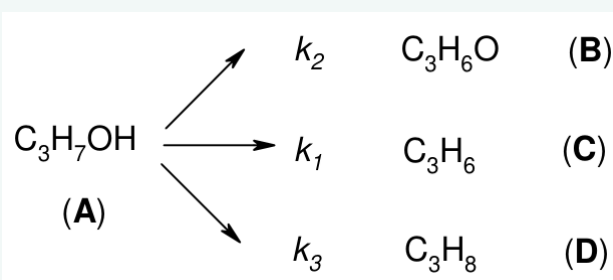
Кажущееся несоответствие между обозначениями цис/транс и E/Z следует из правил старшинства. У атома углерода двойной связи, несущего хлор, хлор имеет более высокий приоритет, чем атом углерода основной цепи. У другого атома углерода двойной связи атом углерода основной цепи имеет более высокий приоритет, чем водород.

Таким образом, **цис-расположение групп основной цепи даёт E**, а **транс-расположение групп основной цепи даёт Z**. Записи SMILES кодируют эти конфигурации двойной связи; они не задают общую конформацию полимерной цепи.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Кинетика каталитического разложения изопропанола на V₂O₅

Каталитическое разложение изопропанола на поверхности катализатора V₂O₅, приводящее к образованию продуктов, указанных на схеме, подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

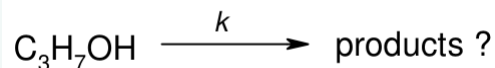


Через пять секунд после начала реакции при 590 K концентрации компонентов в реакционной смеси составляют:

$$\begin{aligned}
 c_A &= 28.2 \text{ mmol dm}^{-3} \\
 c_B &= 7.8 \text{ mmol dm}^{-3} \\
 c_C &= 8.3 \text{ mmol dm}^{-3} \\
 c_D &= 1.8 \text{ mmol dm}^{-3}
 \end{aligned}$$

6.1 Какова начальная концентрация c_0 соединения C_3H_7OH в системе?

6.2 Каково значение константы скорости k процесса:



6.3 За какой промежуток времени ($\tau_{1/2}$) концентрация C_3H_7OH достигнет значения $c = c_0/2$?

6.4 Каковы значения констант скорости k_1 , k_2 и k_3 ?

6.5 Каковы значения концентраций c_B , c_C , c_D при $t = \tau_{1/2}$?

Уравнение, описывающее изменение концентрации **A** со временем t для реакции первого порядка, имеет вид:

$$c_A = c_0 \exp(-kt)$$

или

$$\log(c_0/c_A) = 0.4343 kt$$

или

$$\ln(c_0/c_A) = kt$$

Заполните таблицу полученными ответами.

1	$c_0 =$
2	$k =$
3	$\tau_{1/2}$
4	$k_1 =$
	$k_2 =$
	$k_3 =$
5	$c_B =$
	$c_C =$
	$c_D =$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** $c_0 = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}$.
- **6.2:** $k = 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.
- **6.3:** $\tau_{1/2} = 7.05 \text{ s}$, считая от начала реакции.
- **6.4:** $k_1 = 4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

- 6.5: При $t = \tau_{1/2}$ $c_B = 10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$, $c_C = 10.7 \text{ mmol dm}^{-3}$ и $c_D = 2.32 \text{ mmol dm}^{-3}$.

Решение

6.1 — Начальная концентрация

Исходное вещество A — изопропанол (пропан-2-ол), CC(O)C . При дегидрировании этого вторичного спирта образуется кетон B , ацетон (пропан-2-он), CC(=O)C ; при дегидратации образуется алкен C , пропилен, C=CC . Насыщенный продукт D , C_3H_8 , — пропан, CCC .

Приведённая кинетическая схема включает три параллельных необратимых пути реакции. В начальный момент продукты отсутствуют. Из каждой израсходованной молекулы A образуется одна молекула B , C или D с сохранением всех трёх атомов углерода. Следовательно, при постоянном объёме

$$c_0 = c_A + c_B + c_C + c_D.$$

Используя концентрации при $t = 5 \text{ s}$, получаем

$$c_0 = (28.2 + 7.8 + 8.3 + 1.8) \text{ mmol dm}^{-3} = 46.1 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

6.2 — Общая константа скорости

Вклады трёх путей реакции в скорость расщепления A складываются:

$$-\frac{dc_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3)c_A = kc_A.$$

Следовательно,

$$k = k_1 + k_2 + k_3.$$

Интегральное кинетическое уравнение первого порядка даёт

$$k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{c_0}{c_A} \right).$$

Таким образом, при 590 K

$$k = \frac{1}{5 \text{ s}} \ln \left(\frac{46.1}{28.2} \right) = 0.0982982 \text{ s}^{-1} \approx 9.83 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

6.3 — Период полупревращения

По истечении периода полупревращения $c_A = c_0/2$, поэтому

$$\frac{c_0}{2} = c_0 e^{-k\tau_{1/2}}.$$

Следовательно,

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693147}{0.0982982 \text{ s}^{-1}} = 7.05 \text{ s}.$$

Это время, прошедшее с начала реакции.

6.4 — Константы скорости отдельных реакций

На схеме константа k_2 соответствует образованию B , k_1 — образованию C , а k_3 — образованию D . Поэтому скорости их образования равны

$$\frac{dc_B}{dt} = k_2 c_A, \quad \frac{dc_C}{dt} = k_1 c_A, \quad \frac{dc_D}{dt} = k_3 c_A.$$

Например, интегрирование первого уравнения при условии $c_B(0) = 0$ даёт

$$c_B(t) = k_2 \int_0^t c_0 e^{-kt'} dt' = \frac{k_2}{k} c_0 (1 - e^{-kt}) = \frac{k_2}{k} (c_0 - c_A).$$

Аналогично,

$$c_C = \frac{k_1}{k} (c_0 - c_A), \quad c_D = \frac{k_3}{k} (c_0 - c_A).$$

Уменьшение концентрации A за пять секунд составляет

$$c_0 - c_A = 46.1 - 28.2 = 17.9 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$k_1 = k \frac{c_C}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{8.3}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.56 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_2 = k \frac{c_B}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{7.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{4.28 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}},$$

$$k_3 = k \frac{c_D}{c_0 - c_A} = (0.0982982) \frac{1.8}{17.9} \text{ s}^{-1} \approx \boxed{9.88 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}}.$$

Неокруглённые значения удовлетворяют равенству $k_1 + k_2 + k_3 = k$.

6.5 — Концентрации продуктов по истечении периода полупревращения

При $t = \tau_{1/2}$ уменьшение концентрации A составляет

$$c_0 - c_A = \frac{c_0}{2} = 23.05 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Поскольку все три продукта образуются непосредственно из одного и того же реагента по реакциям первого порядка, соотношение их концентраций остаётся постоянным:

$$c_B : c_C : c_D = k_2 : k_1 : k_3 = 7.8 : 8.3 : 1.8.$$

Следовательно,

$$c_B(\tau_{1/2}) = \frac{7.8}{17.9} (23.05) = 10.0441 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.0 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_C(\tau_{1/2}) = \frac{8.3}{17.9} (23.05) = 10.6880 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{10.7 \text{ mmol dm}^{-3}},$$

$$c_D(\tau_{1/2}) = \frac{1.8}{17.9} (23.05) = 2.31788 \text{ mmol dm}^{-3} \approx \boxed{2.32 \text{ mmol dm}^{-3}}.$$

Сумма неокруглённых концентраций продуктов равна $23.05 \text{ mmol dm}^{-3} = c_0/2$, как и должно быть.

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