МЕЖДУНАРОДНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

IChO 1993

Теоретические задачи и решения · Перуджа, Италия · 5 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1993/

Задача 1: Радиоактивный йод-131 в ядерной медицине

$^{131}\mathrm{I}$ — радиоактивный изотоп йода (источник e^{-}-излучения), используемый в ядерной медицине для диагностических исследований с целью выявления нарушений эндокринной функции щитовидной железы методом сцинтиграфии. Константа скорости распада k изотопа $^{131}\mathrm{I}$ составляет $9.93 \times 10^{-7}\ \mathrm{s}^{-1}$.

Вопросы:

1.1 Напишите реакцию распада $^{131}\mathrm{I}$.

1.2 Рассчитайте период полураспада $^{131}\mathrm{I}$, выразив его в сутках.

1.3 Рассчитайте время (в сутках), необходимое для снижения активности образца $^{131}\mathrm{I}$ до 30 % от исходного значения.

1.4 Зная, что счётчик Гейгера регистрирует активность порядка $10^{-4}\ \mu\mathrm{c}$, рассчитайте минимальную массу $^{131}\mathrm{I}$ (в граммах), которую можно обнаружить с помощью этого счётчика.

1 кюри (c) — это количество радиоизотопа, в котором происходит 3.7×10^{10} распадов s^{1}.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1**

$$^{131}_{53}\mathrm{I} \longrightarrow {}^{131}_{54}\mathrm{Xe} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}_e.$$

  Дочерний изотоп — ксенон-131 (атомная запись SMILES: `[131Xe]`).
- **1.2** $t_{1/2} = \boxed{8.08\ \text{суток}}$.
- **1.3** $t = \boxed{14.0\ \text{суток}}$.
- **1.4** $m_{\min} \approx \boxed{8.1 \times 10^{-16}\ \mathrm{g}}$.

Решение

1.1

При бета-минус-распаде нейтрон в ядре превращается в протон с испусканием электрона и электронного антинейтрино $\bar{\nu}_e$. Поэтому массовое число остаётся неизменным, а атомный номер увеличивается на единицу.

Атомный номер йода равен 53, поэтому дочерний изотоп имеет атомный номер 54 и является ксеноном:

$$\boxed{{}^{131}_{53}\mathrm{I} \longrightarrow {}^{131}_{54}\mathrm{Xe} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e} + \bar{\nu}_e}.$$

Баланс массовых чисел выражается равенством $131 = 131 + 0$, а баланс зарядов ядер — равенством $53 = 54 - 1$. Антинейтрино имеет нулевой электрический заряд и нулевое нуклонное число.

Атомы этих изотопов — йод-131, `[131I]`, и ксенон-131, `[131Xe]`; эти атомные записи SMILES обозначают изотопы, а уравнение описывает ядерное превращение.

1.2

Радиоактивный распад подчиняется кинетическому закону первого порядка

$$-\frac{dN}{dt} = kN, \qquad N(t) = N_0 e^{-kt},$$

где $N(t)$ — число нераспавшихся ядер. По истечении периода полураспада $N/N_0 = 1/2$, откуда

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}.$$

Таким образом,

$$t_{1/2} = \frac{0.693147}{9.93 \times 10^{-7}\ \mathrm{s^{-1}}} = 6.9803 \times 10^{5}\ \mathrm{s}.$$

Используя соотношение $1\ \text{сутки} = 86400\ \mathrm{s}$, получаем

$$\boxed{t_{1/2} = 8.08\ \text{суток}}.$$

1.3

Активность равна $A = kN$, поэтому она уменьшается в той же пропорции, что и число радиоактивных ядер:

$$\frac{A(t)}{A_0} = e^{-kt}.$$

Для активности, равной 30% от исходного значения,

$$0.30 = e^{-kt}, \qquad t = \frac{-\ln(0.30)}{k}.$$

Следовательно,

$$t = \frac{1.203973}{9.93 \times 10^{-7}\ \mathrm{s^{-1}}} = 1.21246 \times 10^{6}\ \mathrm{s},$$

и

$$\boxed{t = \frac{1.21246 \times 10^{6}}{86400}\ \text{суток} = 14.0\ \text{суток}}.$$

1.4

Выразим минимальную регистрируемую активность в распадах в секунду:

$$A_{\min} = 10^{-4}\ \mu\text{c} = 10^{-10}\ \text{c}.$$

Используя приведённое соотношение для перевода кюри, получаем

$$A_{\min} = 10^{-10} \times 3.7 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1} = 3.7\ \text{s}^{-1} = 3.7\ \text{Bq}.$$

Поскольку $A = kN$, соответствующее число радиоактивных ядер равно

$$N_{\min} = \frac{A_{\min}}{k} = \frac{3.7\ \text{s}^{-1}}{9.93 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}} = 3.726 \times 10^{6}.$$

Принимая молярную массу йода-131 равной $M \approx 131\ \text{g}\,\text{mol}^{-1}$ и используя постоянную Авогадро $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$, получаем

$$m_{\min} = \frac{N_{\min}}{N_{\text{A}}} M = \frac{3.726 \times 10^{6}}{6.022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}} \left(131\ \text{g}\,\text{mol}^{-1}\right).$$

Отсюда

$$\boxed{m_{\min} \approx 8.1 \times 10^{-16}\ \text{g}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Определение желчных кислот методом ВЭЖХ

Предполагается, что рефлюкс содержимого двенадцатиперстной кишки, содержащего желчь, является основной причиной гастрита; медикаментозная терапия основана на применении антацидов, которые стабилизируют pH желудочного сока, связывая желчные кислоты и лизолецитин. Для изучения свойств некоторых коммерческих антацидных препаратов были выбраны две желчные кислоты: холевая кислота (CA) и гликохолевая кислота (GCA). Требовалось разделить и определить эти две кислоты в искусственном и натуральном желудочном соке; в качестве аналитического метода использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ).

На основании опубликованных литературных данных были выбраны две хроматографические колонки (A и B соответственно), и были проведены предварительные испытания для выбора той из них (A или B), которая обеспечивала бы наилучшее разделение указанных соединений. Времена удерживания (t) двух кислот, вещества, не удерживаемого хроматографическими колонками, и соединения, используемого в качестве внутреннего стандарта (i.s.), приведены в первых двух столбцах таблицы. Обе хроматографические колонки имеют длину 25 см и эффективность 2.56×10^{4} теоретических тарелок на метр ($N\,\text{m}^{-1}$).

При проведении анализа искусственный желудочный сок экстрагировали подходящей смесью растворителей, причём конечный раствор ($1\,\mathrm{cm}^3$) содержал 100 % обеих кислот, присутствовавших в исходной смеси. $100\,\mu\mathrm{cm}^3$ экстракта с 2.7 мкмоль внутреннего стандарта анализировали методом ВЭЖХ с использованием выбранной колонки. Коэффициенты отклика (F) CA и GCA относительно внутреннего стандарта и площади хроматографических пиков этих двух соединений приведены в таблице.

	Колонка A t (с)	**Колонка B t (с)**	**F**	**Площадь**
Неудерживаемое соединение	120	130	-	-
Холевая кислота (CA)	380	350	0.5	2200
Гликохолевая кислота (GCA)	399	395	0.2	3520
Внутренний стандарт	442	430	-	2304

При ответе на вопросы учитывайте, что:

$$R = \frac{\sqrt{N}}{4} \times \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{K'}{K' + 1} \tag{1}$$

$$\alpha = \frac{t_2'}{t_1'} = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \tag{2}$$

$$K' = K_2' = \frac{t_2'}{t_0} = \frac{t_2 - t_0}{t_0} \tag{3}$$

Вопросы:

2.1 Используя значения R, α и K', обоснуйте, какую из двух хроматографических колонок вы бы использовали, учитывая, что для точного определения требуется наилучшее возможное разделение всех соединений (до базовой линии; неудерживаемое соединение не учитывайте)?

2.2 Рассчитайте количество каждой кислоты в растворе экстракта.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Следует выбрать **колонку B**. Разрешение соседних пиков для неё составляет $R_{\mathrm{CA,GCA}} = 2.28$ и $R_{\mathrm{GCA,is}} = 1.63$; оба значения превышают обычный критерий разделения до базовой линии $R \geq 1.5$. Для колонки A $R_{\mathrm{CA,GCA}} = 0.952$, что недостаточно.
- **2.2:** Напечатанная единица объёма аликвоты и отсутствие определения коэффициента отклика требуют оговорок. **Если подразумевается аликвота объёмом** $100\,\mu\mathrm{L}$, количества веществ во всём экстракте составляют:

Смысл, приписываемый F_X	**Холевая кислота**	**Гликохолевая кислота**
Относительный отклик: $F_X = \dfrac{A_X/n_X}{A_{\mathrm{is}}/n_{\mathrm{is}}}$	$51.6\,\mu\mathrm{mol}$, приблизительно $52\,\mu\mathrm{mol}$	$206\,\mu\mathrm{mol}$, приблизительно $2.1 \times 10^2\,\mu\mathrm{mol}$

Смысл, приписываемый F_X	Холевая кислота	Гликохолевая кислота
Обратный поправочный коэффициент: $F_X = \dfrac{n_X/A_X}{n_{\mathrm{is}}/A_{\mathrm{is}}}$	$12.9\,\mu\mathrm{mol}$, приблизительно $13\,\mu\mathrm{mol}$	$8.25\,\mu\mathrm{mol}$, приблизительно $8.3\,\mu\mathrm{mol}$

Если же напечатанный объём аликвоты понимать буквально как $100 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3$, все эти количества будут **в 1 000 раз больше**: те же численные значения будут выражены в **ммоль**.

Решение

2.1 — Выбор хроматографической колонки

Число теоретических тарелок в каждой колонке по всей её длине равно

$$N = (2.56 \times 10^{4}\,\mathrm{m}^{-1})(0.25\,\mathrm{m}) = 6400, \qquad \frac{\sqrt{N}}{4} = 20.$$

Неудерживаемое соединение позволяет определить мёртвое время:

$$t_{0,A} = 120\,\mathrm{s}, \qquad t_{0,B} = 130\,\mathrm{s}.$$

В обеих колонках порядок элюирования следующий: CA, GCA, внутренний стандарт. Таким образом, соседние пары, которые необходимо разделить, — это CA–GCA и GCA–внутренний стандарт.

Для каждой пары обозначим более ранний пик цифрой 1, а более поздний — цифрой 2. Тогда

$$\alpha = \frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0}, \qquad K' = \frac{t_2 - t_0}{t_0}.$$

Подстановка в приведённое уравнение разрешения даёт полезное упрощение:

$$\begin{aligned} R &= 20\left(\frac{t_2 - t_1}{t_2 - t_0}\right)\left(\frac{t_2 - t_0}{t_2}\right) \\ &= 20\frac{t_2 - t_1}{t_2}. \end{aligned}$$

Все рассчитанные параметры безразмерны:

Колонка	Соседняя пара	α	K', для более позднего пика	R
A	CA–GCA	$\dfrac{399-120}{380-120} = 1.0731$	$\dfrac{399-120}{120} = 2.3250$	$\dfrac{20(399-380)}{399} = 0.9524$
A	GCA–i.s.	$\dfrac{442-120}{399-120} = 1.1541$	$\dfrac{442-120}{120} = 2.6833$	$\dfrac{20(442-399)}{442} = 1.9457$
B	CA–GCA	$\dfrac{395-130}{350-130} = 1.2045$	$\dfrac{395-130}{130} = 2.0385$	$\dfrac{20(395-350)}{395} = 2.2785$
B	GCA–i.s.	$\dfrac{430-130}{395-130} = 1.1321$	$\dfrac{430-130}{130} = 2.3077$	$\dfrac{20(430-395)}{430} = 1.6279$

Для пиков приблизительно гауссовой формы обычным условием разделения до базовой линии является $R \gtrsim 1.5$.

Колонка A разделяет GCA и внутренний стандарт, но пики двух кислот существенно перекрываются. Колонка B удовлетворяет критерию для обеих соседних пар, поэтому все три удерживаемых соединения можно определять раздельно:

$$\boxed{\text{Используйте колонку B.}}$$

2.2 — Количества желчных кислот

Определяемыми веществами являются:

- **Холевая кислота (CA)**, $\mathrm{C_{24}H_{40}O_5}$: `C[C@H](CCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C`
- **Гликохолевая кислота (GCA)**, глициновый амид холевой кислоты, $\mathrm{C_{26}H_{43}NO_6}$: `C[C@H](CCC(=O)NCC(=O)O)[C@H]1CC[C@H]2[C@@H]3[C@H](O)C[C@@H]4C[C@H](O)CC[C@]4(C)[C@H]3C[C@H](O)[C@]12C`

Эти изомерические записи SMILES кодируют стереохимию природных желчных кислот, включая гидроксильные группы $3\alpha, 7\alpha, 12\alpha$ и конфигурацию 5β.

Пусть n_X обозначает количество кислоты в анализируемой аликвоте. Количество внутреннего стандарта равно

$$n_{\mathrm{is}} = 2.7\,\mu\mathrm{mol}.$$

При определении коэффициента относительного отклика как

$$F_X = \frac{A_X/n_X}{A_{\mathrm{is}}/n_{\mathrm{is}}},$$

преобразование даёт

$$n_X = \frac{A_X}{A_{\mathrm{is}}}\,\frac{n_{\mathrm{is}}}{F_X}.$$

Следовательно,

$$n_{\mathrm{CA,aliquot}} = \frac{2200}{2304}\,\frac{2.7}{0.5} = 5.15625\,\mu\mathrm{mol},$$
$$n_{\mathrm{GCA,aliquot}} = \frac{3520}{2304}\,\frac{2.7}{0.2} = 20.625\,\mu\mathrm{mol}.$$

Если подразумеваемый объём аликвоты составляет $100\,\mu\mathrm{L} = 0.100\,\mathrm{cm^3}$, весь экстракт содержит десять аликвот:

$$D = \frac{1.00\,\mathrm{cm^3}}{0.100\,\mathrm{cm^3}} = 10.$$

Поэтому

$$\boxed{n_{\mathrm{CA,extract}} = 51.5625\,\mu\mathrm{mol} \approx 52\,\mu\mathrm{mol}},$$
$$\boxed{n_{\mathrm{GCA,extract}} = 206.25\,\mu\mathrm{mol} \approx 2.1\times10^{2}\,\mu\mathrm{mol}}.$$

Если же F обозначает обратный поправочный коэффициент, основанный на отношении количества вещества к площади пика,

$$F_X = \frac{n_X/A_X}{n_{\mathrm{is}}/A_{\mathrm{is}}}, \qquad n_X = F_X\,\frac{A_X}{A_{\mathrm{is}}}\,n_{\mathrm{is}},$$

то соответствующие количества веществ в экстракте для аликвоты объёмом $100\,\mu\mathrm{L}$ равны

$$n_{\mathrm{CA,extract}} = 10(0.5)\frac{2200}{2304}(2.7) = 12.890625\,\mu\mathrm{mol} \approx 13\,\mu\mathrm{mol},$$

$$n_{\mathrm{GCA,extract}} = 10(0.2)\frac{3520}{2304}(2.7) = 8.25\,\mu\mathrm{mol} \approx 8.3\,\mu\mathrm{mol}.$$

Наконец, если понимать напечатанный объём буквально как

$$V_{\mathrm{aliquot}} = 100 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm}^3 = 10^{-4}\,\mathrm{cm}^3$$

получаем

$$D = \frac{1\,\mathrm{cm}^3}{10^{-4}\,\mathrm{cm}^3} = 10^4.$$

Это увеличивает каждое из приведённых выше количеств веществ в экстракте в 10^3 раз. Поскольку степень извлечения при экстракции составляет 100%, рассчитанные количества веществ в экстракте также равны количествам, первоначально присутствовавшим в пробе желудочного сока.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Образование угарного газа в метановой горелке

Интерес к этой задаче обусловлен её связью с риском отравления угарным газом вследствие неисправности или неправильной регулировки отопительных систем. Случаи отравления по этой причине довольно распространены. Участнику, возможно, известно, что допустимая концентрация CO в воздухе составляет ≤ 5 ppm, а максимально переносимый уровень — 50 ppm.

В метановой горелке протекают следующие реакции:

$$\mathrm{CH_4(g) + 2\,O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)} \qquad \text{(I)}$$

$$\mathrm{CH_4(g) + 3/2\,O_2(g) \rightarrow CO(g) + 2\,H_2O(g)} \qquad \text{(II)}$$

Вещество	$\mathrm{CH_4}$	$\mathrm{O_2}$	$\mathrm{CO_2}$	CO	$\mathrm{H_2O}$
ΔH_f^0 ($\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$)	−74.9	0	−393.5	−110.5	−241.8
S^0 ($\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$)	186.2	205.0	213.6	197.6	188.7

Вопросы:

3.1 Рассчитайте константы равновесия обеих реакций при $T = 1500\ \mathrm{K}$, считая, что значения ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.

3.2 Найдите соотношение между количествами вещества кислорода и угарного газа при равновесии ($T = 1500\ \mathrm{K}$, $p = 1\ \mathrm{atm}$), если воздух подаётся в горелку в таком количестве, что мольное отношение $\mathrm{CH_4} : \mathrm{O_2}$ равно $1 : 2$.

Примите следующий объёмный состав воздуха: 80 % $\mathrm{N_2}$ и 20 % $\mathrm{O_2}$.

Используйте приближение $n(\mathrm{CH_4}) \cong 0$ при равновесии и обоснуйте его на основании ответов на вопрос 3.1.

3.3 Рассчитайте равновесную мольную долю x угарного газа CO в условиях, указанных в вопросе 3.2. Предположите, что мольная доля CO очень мала по сравнению с мольной долей $\mathrm{CO_2}$ и, следовательно, общее количество вещества практически не изменяется при сгорании. Обоснуйте это предположение.

3.4 Повторите расчёты пунктов 3.2 и 3.3, предполагая, что в горелку подаётся вдвое больше воздуха (по сравнению с условиями вопроса 3.2): 4 моль $\mathrm{O_2}$: 1 моль $\mathrm{CH_4}$.

3.5 Рассчитайте концентрации CO (выраженные в ppm по объёму) в дымовых газах после конденсации водяного пара в условиях вопросов 3.2 и 3.4, предполагая, что состав практически не изменяется при охлаждении от 1500 K до комнатной температуры, и пренебрегая вкладом водяного пара в состав газовой фазы.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** $K_{\mathrm{I}} = 4.62 \times 10^{27}$, $K_{\mathrm{II}} = 2.13 \times 10^{22}$ при $1500\ \mathrm{K}$.
- **3.2:** $\boxed{n(\mathrm{O_2}) = \tfrac{1}{2} n(\mathrm{CO})}$, остаточным метаном можно пренебречь.
- **3.3:** $\boxed{x(\mathrm{CO}) \approx 7.05 \times 10^{-5}}$, с учётом водяного пара.
- **3.4:** В расчёте на $1\ \mathrm{mol}$ поданного метана,

$$\boxed{n(\mathrm{O_2}) = 2\ \mathrm{mol} + \tfrac{1}{2} n(\mathrm{CO})}, \qquad \boxed{x(\mathrm{CO}) \approx 7.10 \times 10^{-7}}.$$

- **3.5:** После конденсации воды — приблизительно **86.2 ppm по объёму** для условий 3.2 и **0.785 ppm по объёму** для условий 3.4.

Решение

Рассматриваемые вещества: метан ($\mathrm{CH_4}$), `C`; кислород ($\mathrm{O_2}$), `O=O`; диоксид углерода ($\mathrm{CO_2}$), `O=C=O`; монооксид углерода (CO), `[C-]#[O+]`; вода ($\mathrm{H_2O}$), `O`; и азот ($\mathrm{N_2}$), `N#N`. Эти записи SMILES задают связность атомов; запись SMILES для кислорода не указывает его триплетное основное электронное состояние.

Будем считать газы идеальными. Используем безразмерные активности $a_i = p_i / p^\circ$, где $p^\circ = 1\ \mathrm{atm}$; следовательно, при заданном общем давлении $a_i = x_i$. Примем $R = 8.314\ \mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$.

3.1 — Константы равновесия

Уравнения реакций с расставленными коэффициентами имеют вид

$$\mathrm{CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g)} \qquad (\mathrm{I})$$

и

$$\mathrm{CH_4\,(g) + \tfrac{3}{2}\,O_2\,(g) \longrightarrow CO\,(g) + 2\,H_2O\,(g).} \qquad (\mathrm{II})$$

Рассчитаем термодинамические характеристики реакций, вычитая суммы для исходных веществ из сумм для продуктов:

$$\Delta H^\circ_{\mathrm{I}} = -393.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -802.2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},$$
$$\Delta S^\circ_{\mathrm{I}} = 213.6 + 2(188.7) - 186.2 - 2(205.0) = -5.2\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}},$$

$$\Delta H^\circ_{\mathrm{II}} = -110.5 + 2(-241.8) - (-74.9) = -519.2\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},$$
$$\Delta S^\circ_{\mathrm{II}} = 197.6 + 2(188.7) - 186.2 - \tfrac{3}{2}(205.0) = 81.3\ \mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}.$$

Используя $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ при $1500\ \mathrm{K}$, получаем

$$\Delta G^\circ_{\mathrm{I}} = -802.2 - 1500(-0.0052) = -794.4\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}},$$
$$\Delta G^\circ_{\mathrm{II}} = -519.2 - 1500(0.0813) = -641.15\ \mathrm{kJ\,mol^{-1}}.$$

Следовательно,

$$K_{\mathrm{I}} = \frac{a_{\mathrm{CO_2}}\,a_{\mathrm{H_2O}}^2}{a_{\mathrm{CH_4}}\,a_{\mathrm{O_2}}^2} = \exp\!\left(\frac{794400}{8.314(1500)}\right) = \boxed{4.62\times10^{27}},$$

$$K_{\mathrm{II}} = \frac{a_{\mathrm{CO}}\,a_{\mathrm{H_2O}}^2}{a_{\mathrm{CH_4}}\,a_{\mathrm{O_2}}^{3/2}} = \exp\!\left(\frac{641150}{8.314(1500)}\right) = \boxed{2.13\times10^{22}}.$$

3.2 — Стехиометрическое количество воздуха: соотношение между кислородом и угарным газом

Проведём расчёт на $1\ \mathrm{mol}$ метана. С воздухом поступает

$$n_0(\mathrm{O_2}) = 2\ \mathrm{mol}, \qquad n_0(\mathrm{N_2}) = 2\left(\frac{80}{20}\right) = 8\ \mathrm{mol}.$$

Обе константы равновесия чрезвычайно велики, что указывает на смещение равновесия в сторону продуктов сгорания и обосновывает приближение $n(\mathrm{CH_4}) \approx 0$. Количественная проверка согласованности этого приближения приведена в 3.3.

Если пренебречь метаном, балансы углерода и водорода дают

$$n(\mathrm{CO_2}) + n(\mathrm{CO}) = 1\ \mathrm{mol}, \qquad n(\mathrm{H_2O}) = 2\ \mathrm{mol}.$$

Баланс атомов кислорода имеет вид

$$2n(\mathrm{O_2}) + 2n(\mathrm{CO_2}) + n(\mathrm{CO}) + n(\mathrm{H_2O}) = 4\ \mathrm{mol}.$$

Подстановка даёт

$$\boxed{n(\mathrm{O_2}) = \frac{1}{2}n(\mathrm{CO})}.$$

Таким образом, на каждый моль монооксида углерода, образовавшегося вместо диоксида углерода, остаётся полмоля непрореагировавшего кислорода. Общее количество вещества при равновесии равно

$$n_{\mathrm{tot}} = 11\ \mathrm{mol} + \frac{1}{2}n(\mathrm{CO}).$$

3.3 — Мольная доля угарного газа при стехиометрическом количестве воздуха

Вычитая реакцию I из реакции II, получаем

$$\mathrm{CO_2\,(g)} \rightleftharpoons \mathrm{CO\,(g)} + \tfrac{1}{2}\,\mathrm{O_2\,(g)}.$$

Её константа равновесия равна

$$K_{\mathrm{d}} = \frac{K_{\mathrm{II}}}{K_{\mathrm{I}}} = \frac{a_{\mathrm{CO}}\, a_{\mathrm{O_2}}^{1/2}}{a_{\mathrm{CO_2}}} = 4.60435 \times 10^{-6}.$$

Пусть $x = x(\mathrm{CO})$. Из 3.2 следует

$$x(\mathrm{O_2}) = \frac{x}{2}.$$

При малом содержании угарного газа

$$n_{\mathrm{tot}} \approx 11\ \mathrm{mol}, \qquad x(\mathrm{CO_2}) \approx \frac{1}{11}.$$

Поскольку общее давление равно $1\ \mathrm{atm}$,

$$K_{\mathrm{d}} = \frac{x\sqrt{x/2}}{1/11} = \frac{11}{\sqrt{2}}\, x^{3/2}.$$

Следовательно,

$$\boxed{x = \left(\frac{\sqrt{2}\,K_{\mathrm{d}}}{11}\right)^{2/3} = 7.05 \times 10^{-5}}.$$

Соответствующее количество вещества равно

$$n(\mathrm{CO}) \approx 11x\ \mathrm{mol} = 7.755 \times 10^{-4}\ \mathrm{mol}.$$

Предположение о малости подтверждается соотношением

$$\frac{x(\mathrm{CO})}{x(\mathrm{CO_2})} \approx 11x = 7.76 \times 10^{-4},$$

так что содержание монооксида углерода составляет лишь около 0.0776% от содержания диоксида углерода. Кроме того,

$$\frac{n_{\mathrm{tot}} - 11\ \mathrm{mol}}{11\ \mathrm{mol}} = \frac{n(\mathrm{CO})/2}{11\ \mathrm{mol}} \approx 3.53 \times 10^{-5},$$

то есть общее количество вещества увеличивается всего на 0.00353%.

Наконец, из реакции I получаем мольную долю остаточного метана:

$$x(\mathrm{CH_4}) = \frac{x(\mathrm{CO_2})\,x(\mathrm{H_2O})^2}{K_{\mathrm{I}}\,x(\mathrm{O_2})^2} \approx \frac{(1/11)(2/11)^2}{(4.618 \times 10^{27})(3.525 \times 10^{-5})^2} \approx 5.2 \times 10^{-22}.$$

Следовательно, пренебрежение метаном полностью обосновано.

3.4 — Удвоенное стехиометрическое количество воздуха

Теперь на $1\ \mathrm{mol}$ метана в подаваемой смеси приходится $4\ \mathrm{mol}$ кислорода и $16\ \mathrm{mol}$ азота.

Балансы углерода и водорода остаются неизменными. Баланс атомов кислорода принимает вид

$$2n(\mathrm{O_2}) + 2n(\mathrm{CO_2}) + n(\mathrm{CO}) + n(\mathrm{H_2O}) = 8\ \mathrm{mol},$$

откуда

$$\boxed{n(\mathrm{O_2}) = 2\ \mathrm{mol} + \frac{1}{2}\,n(\mathrm{CO})}.$$

Следовательно, общее количество вещества равно

$$n_{\text{tot}} = 21\ \text{mol} + \frac{1}{2} n(\text{CO}) \approx 21\ \text{mol}.$$

Таким образом,

$$x(\text{CO}_2) \approx \frac{1}{21}, \qquad x(\text{O}_2) \approx \frac{2}{21}.$$

Используя то же равновесие диссоциации, получаем

$$K_{\text{d}} = \frac{x\sqrt{2/21}}{1/21} = \sqrt{42}\, x,$$

откуда

$$\boxed{x(\text{CO}) = \frac{K_{\text{d}}}{\sqrt{42}} = 7.10 \times 10^{-7}}.$$

Следовательно,

$$n(\text{CO}) \approx 21x\ \text{mol} = 1.492 \times 10^{-5}\ \text{mol}.$$

Здесь приближения ещё точнее:

$$\frac{x(\text{CO})}{x(\text{CO}_2)} \approx 21x = 1.49 \times 10^{-5},$$

$$\frac{n_{\text{tot}} - 21\ \text{mol}}{21\ \text{mol}} \approx 3.55 \times 10^{-7}.$$

Из реакции I также получаем $x(\text{CH}_4) \approx 1.0 \times 10^{-29}$, что подтверждает пренебрежимо малое содержание остаточного метана.

3.5 — Концентрация угарного газа после конденсации

Согласно указанному предположению, количество угарного газа при охлаждении остаётся неизменным. При конденсации из каждой газовой смеси удаляется приблизительно $2\ \text{mol}$ воды.

Для идеальных газов объёмная доля равна мольной доле, поэтому

$$C_{\text{CO}}(\text{ppm by volume}) = 10^6 \frac{n(\text{CO})}{n_{\text{dry}}}.$$

Используем те же приближения, основанные на малом содержании угарного газа:

Условия	$n(\text{CO})$	n_{dry}	Концентрация угарного газа в сухом газе
Стехиометрическое количество воздуха, 3.2	$7.755 \times 10^{-4}\ \text{mol}$	$11 - 2 = 9\ \text{mol}$	$\boxed{86.2\ \text{ppm}}$
Удвоенное количество воздуха, 3.4	$1.492 \times 10^{-5}\ \text{mol}$	$21 - 2 = 19\ \text{mol}$	$\boxed{0.785\ \text{ppm}}$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Синтез фронталина

i) Фронталин — феромон западного соснового лубоеда, имеющий следующий состав: C 67.58 %, H 9.92 %, O 22.50 %. Это ацеталь, который можно получить посредством довольно длительного синтеза, исходя из натрийдиэтилмалоната (натриевой соли диэтилового эфира пропандиовой кислоты) и 3-хлор-2-метилпропена.

ii) Продукт **A**, полученный на этой первой стадии, затем гидролизуют концентрированным раствором гидроксида калия и декарбоксилируют обработкой горячей уксусной кислотой, получая соединение **B**. Последнее реагирует как с водным раствором $\mathrm{NaHCO_3}$ (наблюдается выделение газа), так и с холодным водным раствором $\mathrm{KMnO_4}$, который приобретает бурую окраску.

iii) Затем соединение **B** с помощью $\mathrm{LiAlH_4}$ превращают в новое соединение **C** ($\mathrm{C_6H_{12}O}$).

iv) Обработка **C** п-толуолсульфонилхлоридом в пиридине, а затем цианидом натрия в диметилсульфоксиде приводит к образованию **D** ($\mathrm{C_7H_{11}N}$).

v) Последующая реакция **D** с метилмагнийиодидом и последующий гидролиз дают **E** ($\mathrm{C_8H_{14}O}$). В ИК-спектре **E** наблюдается полоса поглощения около $1700\ \mathrm{cm^{-1}}$.

vi) Эпоксидирование **E** мета-хлорпербензойной кислотой затем даёт **F** ($\mathrm{C_8H_{14}O_2}$), которое при обработке разбавленными кислотами превращается в ацеталь фронталин **G**.

Вопросы:

4.1 Изобразите структуры соединений **A - G**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1.** Структуры приведены ниже. Для **F** и **G** показаны оба энантиомера, поскольку в результате синтеза образуются рацемические продукты.

Соединение	Название	SMILES
A	Диэтил-2-(2-метилпроп-2-ен-1-ил)пропандиоат	`CCOC(=O)C(CC(=C)C)C(=O)OCC`
B	4-Метилпент-4-еновая кислота	`C=C(C)CCC(=O)O`
C	4-Метилпент-4-ен-1-ол	`C=C(C)CCCO`
D	5-Метилгекс-5-еннитрил	`C=C(C)CCCC#N`
E	6-Метилгепт-6-ен-2-он	`CC(=O)CCCC(=C)C`
F	(±)-6,7-Эпокси-6-метилгептан-2-он	`CC(=O)CCC[C@]1(C)CO1` и `CC(=O)CCC[C@@]1(C)CO1`
G	(±)-Фронталин: 1,5-диметил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октан	`C[C@]12CCC[C@](C)(OC1)O2` и `C[C@@]12CCC[C@@](C)(OC1)O2`

Две записи SMILES для **G** соответствуют энантиомерам $(1S,5R)$ и $(1R,5S)$ соответственно.

Решение

4.1.

Элементный состав позволяет провести полезную предварительную проверку. Для навески $100.00\ \mathrm{g}$, используя стандартные атомные массы, получаем:

$$n_{\mathrm{C}} = \frac{67.58\ \mathrm{g}}{12.01\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 5.627\ \mathrm{mol},$$
$$n_{\mathrm{H}} = \frac{9.92\ \mathrm{g}}{1.008\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 9.841\ \mathrm{mol},$$
$$n_{\mathrm{O}} = \frac{22.50\ \mathrm{g}}{16.00\ \mathrm{g\,mol^{-1}}} = 1.406\ \mathrm{mol}.$$

Таким образом,

$$n_{\mathrm{C}} : n_{\mathrm{H}} : n_{\mathrm{O}} = 4.001 : 6.998 : 1 \approx 4 : 7 : 1.$$

Следовательно, простейшая формула — $\mathrm{C_4H_7O}$. Рассмотренный ниже синтез позволяет установить молекулярную формулу $\mathrm{C_8H_{14}O_2}$.

i) Алкилирование даёт A.

Натрийдиэтилмалонат, `[Na+].[CH-](C(=O)OCC)C(=O)OCC`, содержит нуклеофильный атом углерода между двумя сложноэфирными группами. Он атакует атом углерода, связанный с хлором, в 3-хлор-2-метилпропене, `C=C(C)CCl`, вытесняя хлорид-ион в реакции $S_{\mathrm{N}}2$.

Сокращённое ионное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид

$$[\mathrm{CH(COOC_2H_5)_2}]^- + \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl} \longrightarrow \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH(COOC_2H_5)_2} + \mathrm{Cl^-}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\mathbf{A} = \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH(COOC_2H_5)_2}}.$$

Двойная связь остаётся неизменной.

ii) Гидролиз сложного эфира и декарбоксилирование дают B.

Гидролиз превращает обе сложноэфирные группы в карбоксилатные группы. При протонировании образуется **2-(2-метилпроп-2-ен-1-ил)пропандиовая кислота**, `C=C(C)CC(C(=O)O)C(=O)O`.

Будучи замещённой малоновой кислотой, при нагревании она теряет одну карбоксильную группу в виде диоксида углерода:

$$\mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH(COOH)_2} \longrightarrow [\Delta]\ \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2COOH} + \mathrm{CO_2}.$$

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, включающее омыление и обработку уксусной кислотой, имеет вид

$$\mathrm{A} + 2\,\mathrm{KOH} + 2\,\mathrm{CH_3COOH} \longrightarrow \mathrm{B} + 2\,\mathrm{C_2H_5OH} + \mathrm{CO_2} + 2\,\mathrm{CH_3COOK}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\mathbf{B} = \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2COOH}}, \qquad \mathrm{C_6H_{10}O_2}.$$

Оба наблюдения подтверждают эту структуру:

- Карбоксильная группа реагирует с гидрокарбонатом с выделением **диоксида углерода**, `O=C=O`:

$$\mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2COOH + HCO_3^- \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2COO^- + CO_2\uparrow + H_2O.}$$

Органическим продуктом является **4-метилпент-4-еноат-ион**, `C=C(C)CCC(=O)[O-]`.

- Двойная связь подвергается дигидроксилированию холодным водным раствором перманганата с образованием бурого оксида марганца(IV), $\mathrm{MnO_2}$.

Для записи уравнения с расставленными коэффициентами в карбоксилатной форме обозначим приведённый выше ион через B^-, а **4,5-дигидрокси-4-метилпентаноат-ион** — через P^-; последний образуется в виде рацемической пары: `O=C([O-])CC[C@](O)(C)CO` и `O=C([O-])CC[C@@](O)(C)CO`. Тогда

$$\mathrm{3\,B^- + 2\,MnO_4^- + 4\,H_2O \longrightarrow 3\,P^- + 2\,MnO_2\downarrow + 2\,OH^-.}$$

iii) Восстановление даёт C.

Алюмогидрид лития восстанавливает карбоксильную группу до первичной спиртовой группы, сохраняя изолированную двойную связь.

Уравнение восстановления органического соединения с расставленными коэффициентами, в котором $[\mathrm{H}]$ обозначает восстановительный эквивалент, соответствующий одному атому водорода, имеет вид

$$\mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2COOH + 4\,[H] \longrightarrow CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_2OH + H_2O.}$$

Таким образом,

$$\boxed{\mathbf{C} = \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)(CH_2)_3OH}}, \qquad \mathrm{C_6H_{12}O},$$

что согласуется с приведённой формулой.

iv) Тозилирование и замещение цианид-ионом дают D.

Тозилирование превращает гидроксильную группу спирта в хорошую уходящую группу, не изменяя углеродный скелет. Промежуточным соединением является **4-метилпент-4-ен-1-ил-4-метилбензолсульфонат**, `C=C(C)CCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1`.

Для следующих уравнений введём обозначения

$$R = \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)CH_2CH_2CH_2^-}, \qquad \mathrm{Ts} = p\text{-}\mathrm{CH_3C_6H_4SO_2^-}.$$

Уравнения превращений с расставленными коэффициентами имеют вид

$$\mathrm{ROH + TsCl + C_5H_5N \longrightarrow ROTs + C_5H_5NH^+ + Cl^-},$$
$$\mathrm{ROTs + CN^- \longrightarrow RCN + TsO^-}.$$

Цианид-ион своим атомом углерода атакует первичный атом углерода, связанный с уходящей группой. При этом вводится **один дополнительный атом углерода**:

$$\boxed{\mathbf{D} = \mathrm{CH_2{=}C(CH_3)(CH_2)_3C{\equiv}N}}, \qquad \mathrm{C_7H_{11}N}.$$

v) Реакция с метилмагнийиодидом даёт E.

Метильная группа атакует атом углерода нитрильной группы. При гидролизе образовавшегося магниевого производного имина атом углерода, исходно входивший в нитрильную группу, становится атомом углерода кетонной карбонильной группы.

При обработке кислым водным раствором суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид

$$\mathrm{RCN} + \mathrm{CH_3MgI} + \mathrm{H_2O} + 2\,\mathrm{H^+} \longrightarrow \mathrm{RCOCH_3} + \mathrm{NH_4^+} + \mathrm{Mg^{2+}} + \mathrm{I^-}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\mathbf{E} = \mathrm{CH_3CO(CH_2)_3C(CH_3){=}CH_2}}, \qquad \mathrm{C_8H_{14}O}.$$

Метильная группа, вводимая реактивом Гриньяра, объясняет увеличение числа атомов углерода с семи до восьми. Кетонная карбонильная группа обусловливает поглощение в ИК-спектре около $1700\ \mathrm{cm^{-1}}$.

vi) Эпоксидирование даёт F; циклизация при кислотном катализе даёт G.

3-Хлорпербензойная кислота, `O=C(OO)c1cccc(Cl)c1`, передаёт один атом кислорода двойной связи и превращается в **3-хлорбензойную кислоту**, `O=C(O)c1cccc(Cl)c1`.

Молекулярное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид

$$\underbrace{\mathrm{C_8H_{14}O}}_{\mathbf{E}} + \mathrm{C_7H_5ClO_3} \longrightarrow \underbrace{\mathrm{C_8H_{14}O_2}}_{\mathbf{F}} + \mathrm{C_7H_5ClO_2}.$$

Чтобы изобразить **F**, замените концевую двойную связь **E** оксирановым кольцом: атом кислорода соединяет атомы углерода 6 и 7, образуя трёхчленный цикл. Атом углерода 6 несёт метильную группу и цепь $-\mathrm{CH_2CH_2CH_2COCH_3}$; атом углерода 7 представляет собой $\mathrm{CH_2}$.

Атака с обеих сторон плоскости двойной связи приводит к образованию двух энантиомеров **F** в равных количествах.

Последующее превращение при кислотном катализе можно понять, представив гидратацию эпоксида с последующим внутримолекулярным образованием кеталя. Гидратация даёт **6,7-дигидрокси-6-метилгептан-2-он**,

$$\mathrm{CH_3CO(CH_2)_3C(OH)(CH_3)CH_2OH},$$

двум энантиомерам которого соответствуют записи SMILES `CC(=O)CCC[C@](C)(O)CO` и `CC(=O)CCC[C@@](C)(O)CO`.

Уравнения стадий с расставленными коэффициентами имеют вид

$$\underbrace{\mathrm{C_8H_{14}O_2}}_{\mathbf{F}} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow{\mathrm{H^+}} \mathrm{C_8H_{16}O_3},$$

$$\mathrm{C_8H_{16}O_3} \xrightarrow{\mathrm{H^+}} \underbrace{\mathrm{C_8H_{14}O_2}}_{\mathbf{G}} + \mathrm{H_2O}.$$

На стадии образования кеталя атомы кислорода двух гидроксильных групп образуют связи с бывшим карбонильным атомом углерода с отщеплением воды. Поэтому суммарное превращение **F** $\rightarrow$ **G** не изменяет молекулярную формулу.

Для точного изображения **G** обозначим бывший карбонильный атом углерода через C_a, а несущий метильный заместитель атом углерода эпоксидного кольца — через C_b. Каждый из них несёт метильную группу. Соедините их тремя мостиками:

$$C_a-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-C_b, \qquad C_a-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-C_b, \qquad C_a-\mathrm{O}-C_b.$$

Эти мостики содержат соответственно три, два и один промежуточный атом, образуя скелет бицикло[3.2.1]октана. С учётом нумерации гетероатомов продукт представляет собой **1,5-диметил-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октан**, фронталин.

Наконец,

$$\mathrm{DBE}=\frac{2(8)+2-14}{2}=2.$$

Обе степени ненасыщенности в **G** обусловлены циклами. Указанный ахиральный синтез даёт рацемический $(1S,5R)/(1R,5S)$-фронталин.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Асимметрическое гидроборирование 1-метилциклопентена

При обработке хиральным оптически активным гидроборирующим реагентом ($\mathrm{R_2{}^*BH}$) с последующей окислительной обработкой 1-метилциклопентен образует смесь спиртов, вращающую плоскость поляризации света.

Вопросы:

5.1 Напишите структурные формулы спиртов.

5.2 Укажите конфигурации (R, S) хиральных центров.

5.3 Объясните одним предложением, почему полученная смесь спиртов проявляет оптическую активность.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1** Два энантиомера **транс-2-метилциклопентан-1-ола**: $(1R,2R)$-2-метилциклопентан-1-ол, `O[C@H]1[C@H](C)CCC1`, и $(1S,2S)$-2-метилциклопентан-1-ол, `O[C@@H]1[C@@H](C)CCC1`.
- **5.2** Если обозначить атом углерода, несущий гидроксильную группу, как C1, а атом углерода, несущий метильную группу, как C2, то конфигурации будут $(1R,2R)$ и $(1S,2S)$.

- **5.3** Хиральный гидроборирующий реагент преимущественно атакует одну из энантиотопных сторон алкена, в результате чего два энантиомера образуются в неравных количествах, поэтому их противоположные оптические вращения не компенсируют друг друга.

Решение

5.1

Исходный алкен — **1-метилциклопентен**, `CC1=CCCC1`.

Гидроборирование протекает с региоселективностью против правила Марковникова: бор присоединяется к менее замещённому атому углерода алкена, а водород — к атому углерода, несущему метильную группу. Водород и бор присоединяются **син**, с одной и той же стороны двойной связи.

При окислительной обработке связь углерод–бор заменяется связью углерод–кислород с **сохранением пространственной конфигурации при атоме углерода**. Поэтому образующаяся гидроксильная группа и вновь присоединённый атом водорода при соседнем атоме углерода располагаются по одну сторону кольца. Метильная группа располагается по другую сторону, поэтому гидроксильная и метильная группы находятся в **транс**-положении.

Присоединение с двух сторон приводит к образованию двух энантиомеров, перечисленных в ответе 5.1.

Чтобы точно изобразить их структуры, нарисуйте пятиугольник с несущим гидроксильную группу атомом C1 в верхней вершине и пронумеруйте остальные атомы углерода кольца по часовой стрелке, поместив метильную группу при C2:

- В одной структуре изобразите связь C1–OH сплошным клином, направленным к наблюдателю, а связь C2–$\mathrm{CH_3}$ — штриховым клином, направленным от наблюдателя.
- В другой структуре измените направления обоих клиньев на противоположные.

Эти рисунки задают конфигурацию; они не означают, что циклопентановое кольцо в действительности плоское.

5.2

Приоритеты по правилам CIP:

Стереоцентр	Приоритет 1	Приоритет 2	Приоритет 3	Приоритет 4
C1	Атом кислорода гидроксильной группы	Путь по кольцу через C2	Путь по кольцу через C5	Водород
C2	Путь по кольцу через C1	Путь по кольцу через C3	Атом углерода метильной группы	Водород

При **C1** два непосредственно связанных с ним атома углерода кольца различаются по следующему набору связанных с ними атомов: для C2 это $(\mathrm{C},\mathrm{C},\mathrm{H})$, а для C5 — $(\mathrm{C},\mathrm{H},\mathrm{H})$. Следовательно, путь через C2 имеет более высокий приоритет.

При **C2** соответствующие сравнения имеют вид:

$$(\mathrm{O},\mathrm{C},\mathrm{H}) > (\mathrm{C},\mathrm{H},\mathrm{H}) > (\mathrm{H},\mathrm{H},\mathrm{H}),$$

что даёт следующий порядок: путь через C1 $>$ путь через C3 $>$ метильная группа.

Применяя эти приоритеты к указанным рисункам, получаем, что структура с гидроксильной группой, направленной к наблюдателю, и метильной группой, направленной от наблюдателя, имеет конфигурацию $(1R, 2R)$; изменение направления обоих клиньев на противоположное даёт $(1S, 2S)$.

Подробное строение и абсолютная конфигурация реагента не указаны, поэтому нельзя определить ни преобладающий энантиомер, ни знак оптического вращения.

5.3

В присутствии хирального реагента атака на две энантиотопные стороны алкена протекает через диастереомерные переходные состояния с различными энергиями, что приводит к образованию двух энантиомеров спирта в неравных количествах, поэтому их оптические вращения не компенсируют друг друга.

Решение проверено по официальному решению.