

IChO 1998

Теоретические задачи и решения · Мельбурн, Австралия · 7 теоретических задач с полными решениями

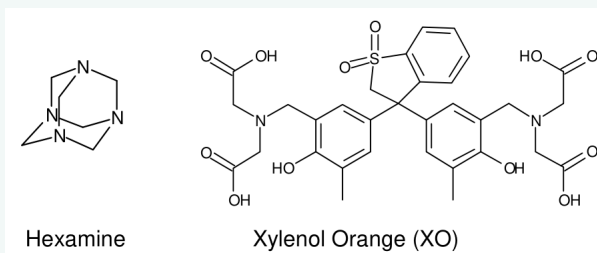
eulersolve.org/icho/1998/

Задача 1: Титрование олова и свинца в сплаве с помощью ЭДТА

Следующие 8 этапов описывают методику анализа образца сплава, содержащего олово и свинец.

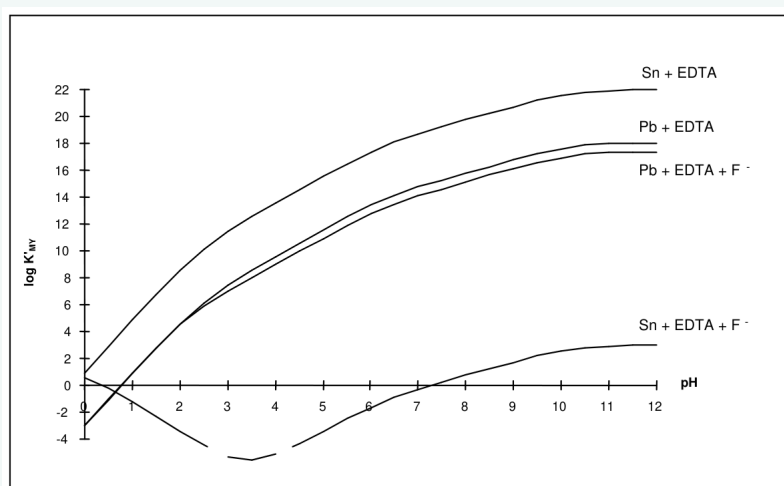
1. Навеску сплава массой 0.4062 г растворили при нагревании в небольшом химическом стакане в смеси 11 М соляной и 16 М азотной кислот. Стакан нагревали до полного растворения сплава. При этом свинец окисляется до Pb(II), а олово — до Sn(IV).
2. После 5 минут нагревания для удаления оксидов азота и хлора в растворе оставалось некоторое количество кислоты. При охлаждении раствора выпал осадок некоторых соединений олова и одного соединения свинца.
3. Добавили аликвоту объёмом 25.00 см³ 0.2000 М раствора Na₂H₂EDTA. Осадок растворился, и образовался прозрачный бесцветный раствор.
4. Этот раствор количественно перенесли в мерную колбу вместимостью 250.0 см³ и довели до метки дистиллированной водой.
5. К аликвоте этого раствора объёмом 25.00 см³ добавили 15 см³ 30 % раствора гексамина (гексаметиленetetрамина; 30 г на 100 мл раствора), некоторое количество воды и две капли раствора ксиленолового оранжевого. Значение pH каждой аликвоты составляло 6.
6. Прозрачный жёлтый раствор, полученный на этапе 5, титровали стандартным 0.009970 М раствором нитрата свинца до первого изменения окраски с жёлтой на красную. Объём титранта, израсходованный до этой конечной точки, составил 24.05 см³.
7. В колбу для титрования добавили 2.0 г твёрдого NaF. Раствор вновь стал жёлтым.
8. Раствор продолжили титровать стандартным 0.009970 М раствором нитрата свинца до повторного изменения окраски на красную. Объём титранта, израсходованный до этой конечной точки, составил 15.00 см³.

Структуры гексамина и ксиленолового оранжевого приведены ниже. Значение pK_b гексамина равно 9.5. Ксиленоловый оранжевый имеет красную окраску при pH ниже 4 и жёлтую при pH выше 5.



K'_{MY} — условная константа образования = αK_{MY} .

Значения K'_{MY} для образования комплексов Pb(II) и Sn(IV) с ЭДТА в присутствии и в отсутствие фторида показаны на следующем рисунке.



- 1.1 Какое соединение свинца выпадает в осадок на этапе 2?
- 1.2 Напишите сбалансированное ионное уравнение, объясняющее исчезновение осадка на этапе 3 (при pH 6).
- 1.3 Для чего используют гексамин на этапе 5 анализа?
- 1.4 Для чего используют ксиленоловый оранжевый в этом анализе?

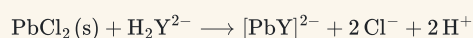
- 1.5 Напишите сбалансированные ионные уравнения реакций, протекающих при титровании и вызывающих изменение окраски в конечной точке на этапе 6 анализа
- 1.6 Для чего используют NaF на этапе 7 анализа?
- 1.7 Напишите сбалансированное ионное уравнение реакции, протекающей на этапе 7.
- 1.8 Напишите сбалансированное ионное уравнение, объясняющее изменение окраски с красной на жёлтую на этапе 7 анализа.
- 1.9 Напишите сбалансированное ионное уравнение, объясняющее, почему на приведённом ниже графике зависимости $\log K_{MY}$ от pH линии для Pb + ЭДТА и Pb + ЭДТА + F^- совпадают при pH ниже 2.
- 1.10 Рассчитайте массовые доли Sn и Pb в сплаве в процентах.

Условие переведено с официального английского текста.

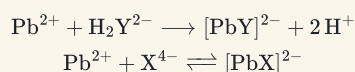
Ответы

Пусть Y^{4-} обозначает полностью депротонированную ЭДТА. Для уравнений с участием индикатора, в которых явно указаны заряды, используем формальное представление XO в виде X^{4-} , а его комплекса со свинцом — в виде $[PbX]^{2-}$. Такое условное представление индикатора не определяет единственное микроскопическое состояние протонирования при pH 6; см. обсуждение и SMILES ниже.

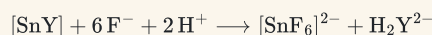
- 1.1 Хлорид свинца(II), $PbCl_2$.
- 1.2



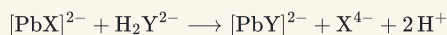
- 1.3 Гексамин нейтрализует остаточную кислоту и вместе со своей сопряжённой кислотой способствует поддержанию pH раствора на уровне 6.
- 1.4 Ксиленоловый оранжевый — металлохромный индикатор: при pH 6 свободный индикатор имеет жёлтую окраску, а его комплекс со свинцом — красную.
- 1.5



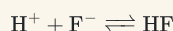
- 1.6 Фторид избирательно маскирует олово(IV), высвобождая связанную с ним ЭДТА для второго титрования.
- 1.7



- 1.8



- 1.9



Протонирование подавляет конкуренцию фторида за связывание свинца.

- 1.10

$$w(Sn) = 43.70\%, \quad w(Pb) = 56.45\%$$

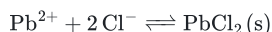
Приведённые результаты измерений дают в сумме 100.15%, то есть небольшое расхождение в балансе масс.

Решение

1.1

Осадок представляет собой **хлорид свинца(II)**, $PbCl_2$, SMILES `[Cl-].[Cl-].[Pb+2]`.

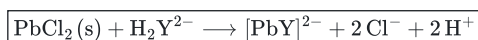
Раствор содержит ионы свинца(II) и хлорид-ионы из соляной кислоты. Хлорид свинца(II) малорастворим, и при охлаждении его растворимость уменьшается:



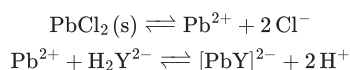
Нитрат свинца(II) остался бы в растворе. Запись SMILES с несвязанными фрагментами описывает ионный состав твёрдого вещества, а не его кристаллическую решётку.

1.2

ЭДТА образует достаточно устойчивый растворимый комплекс свинца, что приводит к растворению осадка хлорида. Записывая добавленный лиганд в виде H_2Y^{2-} , получаем

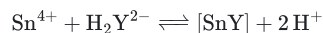


Это сумма уравнений растворения и комплексообразования:



Комплексообразование снижает концентрацию свободных ионов свинца и тем самым способствует дальнейшему переходу твёрдого вещества в раствор.

Олово(IV) также прочно связывается в комплекс:



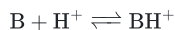
В условии не указан состав каждого из осадков олова. Если представить осадок как оксид олова(IV), соответствующее уравнение его растворения имеет вид



Последнее уравнение иллюстрирует принцип; оно не устанавливает состав каждой присутствующей твёрдой фазы олова.

1.3

Гексамин — слабое основание, на что указывает его $pK_b = 9.5$. Он присоединяет протоны остаточной кислоты:



Здесь B — гексамин, а BH^+ — его сопряжённая кислота. Их смесь обеспечивает кислотно-основное буферное действие и связывает протоны, высвобождающиеся при комплексообразовании.

Поддержание pH 6 служит двум целям:

- Условные константы образования обоих комплексов металлов с ЭДТА достаточно велики для количественного комплексообразования.
- Не связанный в комплекс ХО имеет жёлтую окраску, что позволяет отчётливо наблюдать красную окраску в конечной точке, когда свинец связывается с индикатором.

1.4

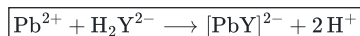
ХО служит **металлохромным индикатором конечной точки титрования**.

Пока в растворе остаётся несвязанная ЭДТА, добавляемый свинец(II) связывается с ней. Когда эта ЭДТА израсходована, первый небольшой избыток свинца образует красный комплекс свинец-ХО.

Поскольку pH поддерживается на уровне 6, переход окраски с жёлтой на красную в конечной точке указывает на **связывание металла**, а не на подкисление до области низких pH, в которой индикатор имеет красную окраску.

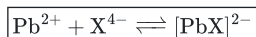
1.5

При первом титровании свинец(II) связывает избыток ЭДТА:



Каждый моль добавленного свинца связывает один моль несвязанной ЭДТА.

В конечной точке свинец связывается с ХО. При принятом формальном представлении индикатора



Совокупность свободных форм индикатора имеет жёлтую окраску, а совокупность форм, связанных со свинцом, — красную.

Точный микроскопический протонный баланс ХО невозможно определить на основании приведённых кислотно-основных данных. В более общем случае, если при связывании от свободной формы индикатора с зарядом q^- отщепляется r протонов, полностью сбалансированное уравнение имеет вид



Приведённое выше более простое уравнение является формальным представлением этих превращений индикатора при постоянном pH.

1.6

Фторид натрия, SMILES $[\text{Na}^+].[F^-]$, служит источником фторид-ионов, которые преимущественно образуют комплексы с оловом(IV).

График показывает, что при pH 6:

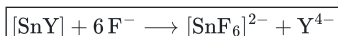
- Условная константа образования комплекса олово-ЭДТА в присутствии фторида становится чрезвычайно малой.
- Условная константа образования комплекса свинец-ЭДТА остаётся очень большой.

Следовательно, фторид вытесняет ЭДТА из комплекса с оловом, тогда как свинец остаётся практически полностью связанным с ЭДТА. Количество высвободившейся ЭДТА затем можно определить дополнительным титрованием стандартным раствором нитрата свинца.

Это **избирательное маскирование олова(IV)**.

1.7

Олово(IV) образует **гексафторостаннат(IV)**, $[\text{SnF}_6]^{2-}$, высвобождая один лиганд ЭДТА на каждый атом олова:



С учётом протонирования высвободившейся ЭДТА получаем эквивалентное уравнение

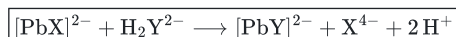


Таким образом, по объёму титранта во втором титровании определяют количество олова при **мольном соотношении 1:1**:

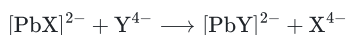
$$n(\text{свинец, добавленный при втором титровании}) = n(\text{олово в аликвоте})$$

1.8

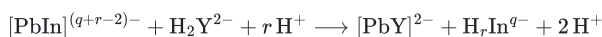
Высвободившаяся ЭДТА отнимает свинец у красного комплекса индикатора, восстанавливая жёлтую свободную форму индикатора:



При использовании полностью депротонированной формы ЭДТА эквивалентное формальное уравнение имеет вид



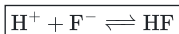
Для общего представления протонирования, введённого в 1.5, явно сбалансированный вариант имеет вид



При дальнейшем добавлении нитрата свинца высвободившаяся ЭДТА связывается в комплекс. После её полного расходования вновь образуется красный комплекс свинец-ХО.

1.9

В сильноокислом растворе фторид протонируется:



Фтороводород значительно менее эффективно конкурирует за связывание свинца, чем свободный фторид-ион. При pH ниже 2 это настолько подавляет побочную реакцию с фторидом, что условные константы образования комплекса свинец-ЭДТА в присутствии и в отсутствие добавленного фторида совпадают на графике.

1.10

Оба металла образуют **комплексы с ЭДТА состава 1:1**. Коэффициент пересчёта от аликвоты к исходной навеске равен

$$D = \frac{250.0 \text{ cm}^3}{25.00 \text{ cm}^3} = 10.00$$

Объём 15.00 см³ во втором титровании — это **дополнительный** объём, добавленный после обработки фторидом.

Исходное количество ЭДТА равно

$$n_{Y,0} = (0.2000 \text{ mol L}^{-1})(25.00 \times 10^{-3} \text{ L}) = 5.000 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Следовательно, каждая аликвота содержит

$$n_{Y,\text{aliquot}} = 5.000 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

ЭДТА в общей сложности, включая связанный и несвязанный лиганд.

По объёму титранта в первом титровании определяют количество ЭДТА, первоначально оставшейся несвязанной:

$$\begin{aligned} n_{Y,\text{excess}} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(24.05 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 2.397785 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Отсюда, сохраняя дополнительные значащие цифры в промежуточных расчётах,

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} + n_{\text{Pb},a} &= 5.000 \times 10^{-4} - 2.397785 \times 10^{-4} \\ &= 2.602215 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

По объёму титранта во втором титровании определяют количество ЭДТА, высвободившейся из комплекса с оловом:

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn},a} &= (0.009970 \text{ mol L}^{-1})(15.00 \times 10^{-3} \text{ L}) \\ &= 1.49550 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} n_{\text{Pb},a} &= 2.602215 \times 10^{-4} - 1.49550 \times 10^{-4} \\ &= 1.106715 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{aligned}$$

Пересчитывая на всю навеску, получаем

$$\begin{aligned} n_{\text{Sn}} &= 1.49550 \times 10^{-3} \text{ mol} \\ n_{\text{Pb}} &= 1.106715 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Используя $M_{\text{Sn}} = 118.7 \text{ g mol}^{-1}$ и $M_{\text{Pb}} = 207.2 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} m_{\text{Sn}} &= (1.49550 \times 10^{-3})(118.7) = 0.17751585 \text{ g} \\ m_{\text{Pb}} &= (1.106715 \times 10^{-3})(207.2) = 0.229311348 \text{ g} \end{aligned}$$

Таким образом,

$$w(\text{Sn}) = \frac{0.17751585}{0.4062} \times 100\% = 43.70\%$$

$$w(\text{Pb}) = \frac{0.229311348}{0.4062} \times 100\% = 56.45\%$$

Восстановленная расчётом масса металлов составляет 0.4068272 g, тогда как в условии указано 0.4062 g. Поэтому две независимо рассчитанные массовые доли приведены без искусственного приведения их суммы к 100%.

Названия, SMILES и условности структурных представлений

Следующие представления дополняют структурную идентификацию частиц, использованных выше. Координационные стрелки в SMILES комплексов обозначают связи от донора к металлу; они не задают трёхмерную геометрию.

Частица	Название и SMILES
Y^{4-}	Этилендиаминтетраацетат, ЭДТА(4-): <chem>[O-]C(=O)CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
H_2Y^{2-}	Дигидроэтилендиаминтетраацетат, изображённый с двумя протонированными атомами азота аминогрупп: <chem>[O-]C(=O)C[NH+](CC(=O)[O-])CC[NH+](CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
$[\text{PbY}]^{2-}$	Комплекс свинца(II) с ЭДТА: <chem>[Pb+2]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5</chem>

Частица	Название и SMILES
[SnY]	Комплекс олова(IV) с ЭДТА: [Sn+4]12345<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5
B	Гексамин, или гексаметиленetetрамин: C1N2CN3CN1CN(C2)C3
BH ⁺	Монопротонированный гексамин: C1[NH+]2CN3CN1CN(C2)C3
[SnF ₆] ²⁻	Гексафторостаннат(IV): [F-]->[Sn+4](<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])(<-[F-])
X ⁴⁻	Ксиленоловый оранжевый, формальное тетракарбоксилатное представление: C1(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)(c2cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c2)OS(=O)(=O)c3ccccc32)cc(C)c1O
[PbX] ²⁻	Свинец(II)-ХО, схематическое представление хелата состава 1:1: [Pb+2]12<-[O-]C(=O)CN->1(CC(=O)[O-]->2)Cc1cc(C2(c3cc(CN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-])c(O)c(C)c3)OS(=O)(=O)c3ccccc32)cc(C)c1O
SnO ₂	Оксид олова(IV), представление формульной единицы: O=[Sn]=O
HF	Фтороводород: [H]F
H ₂ O	Вода: O

Простые ионы: свинец(II), [Pb+2]; олово(IV), [Sn+4]; хлорид, [Cl-]; фторид, [F-]; и ион водорода, [H+]. В водном растворе ионы водорода сольватированы; [H+] — общепринятое представление в ионных уравнениях.

Модели комплексов ЭДТА показывают координацию через два донорных атома азота и четыре донорных атома кислорода. Гексафторостаннат(IV) имеет октаэдрическую координацию. Точная координационная геометрия свинца, дополнительная гидратация и расположение донорных атомов ХО не устанавливаются в этой задаче. В частности, SMILES комплекса Pb-ХО является схематической моделью связности, а не результатом определения его микроскопической структуры, обуславливающей окраску. Твёрдый оксид олова(IV) имеет протяжённую кристаллическую решётку, а не состоит из отдельных молекул в форме изображённой формульной единицы.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Датирование исторических событий с помощью Pb-210; разделение радионуклидов для ядерной медицины

Часть А: Датирование исторических событий с помощью Pb-210

Натан Томпсон, один из первых жителей острова Лорд-Хау, решил посадить в своём саду несколько европейских листопадных деревьев. К сожалению, точное время посева семян неизвестно. На протяжении многих лет пыльца европейских дубов и вязов накапливалась на дне озера неподалёку от дома Натана. Одновременно осаждались очень небольшие количества радиоактивного Pb-210 (период полураспада = 22.0 года). Обратите внимание, что европейские дубы и вязы начинают образовывать пыльцу уже в первый год роста.

В 1995 году группа исследователей отобрала керн донных отложений со дна озера. Керн разрезали на слои толщиной 1 см и исследовали на содержание пыльцы и радиоактивного Pb-210.

Исследование керна донных отложений показало следующее:

- Пыльца европейских дубов и вязов впервые появляется на глубине 50 см.
- Удельная активность Pb-210 в верхней части керна составляет 356 Бк/кг, а на глубине 50 см — 1.40 Бк/кг.

2.1 В каком году Натан Томпсон посеял семена?

Радиоактивный Pb-210 является одним из дочерних продуктов распада U-238. U-238 содержится в земной коре, и по некоторой причине определённое количество Pb-210 выпадает из атмосферы с дождём и связывается с частицами осадка, накапливающимися на дне озёр.

- Цепочка распада U-238:

U-238 — U-234 — Th-230 — Ra-226 — Rn-222 — (Po-218 — Bi-214)* — Pb-210 — Pb-206 (stable)

* Очень короткие периоды полураспада: минуты и дни

2.2 Какая стадия схемы распада объясняет, каким образом Pb-210 оказывается в дождевой воде, тогда как его родоначальный нуклид U-238 присутствует только в земной коре?

Часть В: Разделение радионуклидов для применения в ядерной медицине.

Ga-67 используется для визуализации лимфомы. Предпочтительный способ его получения — облучение мишени, обогащённой Zn-68 (> 98%), протонами высокой энергии в течение 11 ч. Природная изотопная распространённость Zn-68 составляет 18.8%. Из-за особенностей конструкции мишени могут образовываться и другие радионуклиды (см. таблицу 1). Через двенадцать часов после окончания облучения Ga-67 сорбируют на катионообменнике. Затем другие радионуклиды и Zn-68 элюируют промывным раствором, оставляя Ga-67 связанным с колонкой.

Таблица 1

Радионуклид	Период полураспада
Co-55	18.2 ч
Ni-57	36.0 ч
Co-57(дочерний продукт распада Ni-57)	270 дней

Радионуклид	Период полураспада
Cu-64	12.7 ч
Cu-67	61.7 ч
Zn-65	244 дня
Ga-67	78.35 ч
Ga-66	9.4 ч

Cu-64 и Co-55 имеют периоды полураспада, идеально подходящие для применения в ядерной медицине, поэтому было бы полезно выделить их из промывного раствора.

Коэффициент распределения D характеризует распределение иона металла между ионообменной смолой и элюентом.

Для заданных ионообменной смолы и элюента D определяется выражением

$$D = \frac{\text{радиоактивность на мг смолы}}{\text{радиоактивность на см}^3 \text{ элюента}}$$

Для удовлетворительного разделения двух ионов металлов их значения D должны различаться не менее чем на 10 единиц.

2.3 Промывной раствор выпаривают досуха, остаток вновь суспендируют в небольшом количестве 0.2 М HCl в 96 % метаноле и наносят на анионообменную колонку. Используя коэффициенты распределения D , приведённые на рисунках 1 и 2, расположите лучшие системы растворителей (из предложенных вариантов) в порядке предпочтительности для элюирования Cu-64 и Co-55.

2.4 После выделения нужных радионуклидов присутствие некоторых долгоживущих радионуклидов может мешать медицинскому применению Cu-64, Co-55 или Ga-67. Укажите, какие из следующих утверждений верны, а какие неверны (одно или несколько утверждений могут быть верными).

- a) Ni-57 может присутствовать в качестве примеси в Co-55.
- b) Co-57 будет мешать медицинскому применению Co-55.
- c) Cu-67 будет мешать медицинскому применению Cu-64.
- d) Ga-66 будет мешать применению Ga-67.
- e) Ga-67 будет мешать медицинскому применению Cu-64.

2.5 Если Cu-64, Co-55 или Ga-67 загрязнены радионуклидными примесями, какой способ позволит уменьшить количество этих примесей? Укажите, какие из следующих утверждений верны, а какие неверны. (Одно или несколько утверждений могут быть верными).

- a) Удалить Ni-57 до выделения Co-55.
- b) Отделить Ni-57 от облучённого материала мишени до выделения Ga-67.
- c) Провести разделение радионуклидов ближе к моменту окончания облучения.
- d) Дать Ni-57 распасться до выделения Co-55.

2.6 Если вместо обогащённого Zn-68 облучать протонами высокой энергии цинк с природным изотопным составом, укажите, какие из следующих утверждений верны, а какие неверны. (Одно или несколько утверждений могут быть верными).

- a) Выход Ga-67 будет в 5 раз выше.
- b) Выход Ga-67 будет в 5 раз ниже.
- c) Выход Ga-67 будет ниже, а загрязнение примесями Cu-64, Co-55, Co-57, Ni-57 увеличится.
- d) Выход Ga-67 будет ниже, а загрязнение примесями Cu-64, Co-55, Co-57, Ni-57 останется прежним.

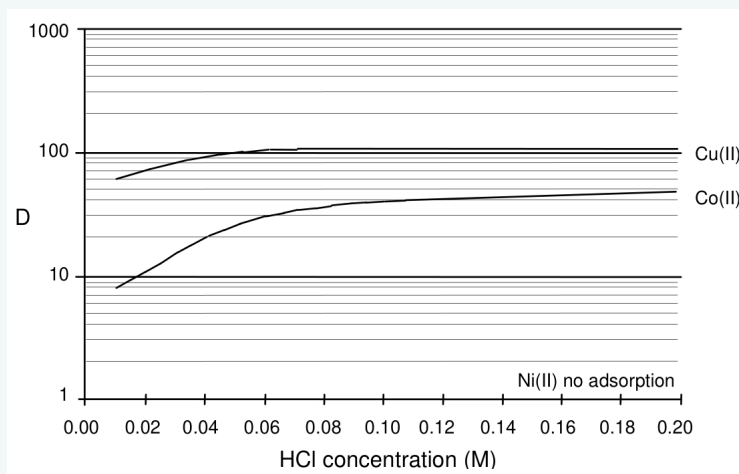


Рисунок 1. Коэффициенты распределения D ионов металлов между анионообменной смолой и 96 % метанолом при различных концентрациях HCl. (Обратите внимание: значение D для Zn > 1000)

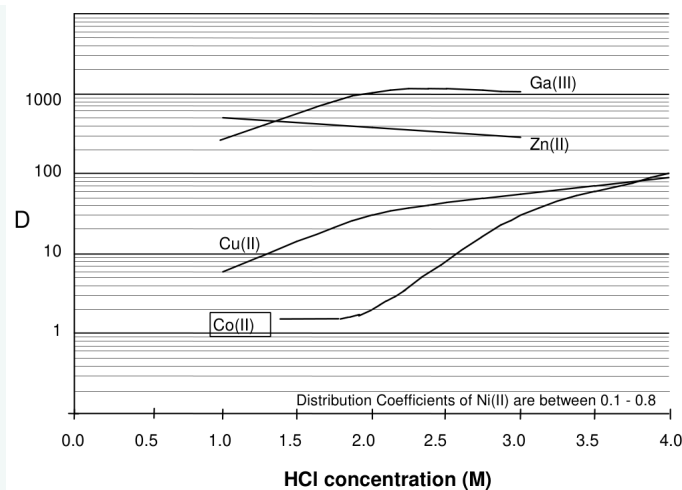


Рисунок 2. Коэффициенты распределения D ионов металлов между анионообменной смолой и 55 % изопропиловым спиртом при различных концентрациях HCl.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Приблизительно **1819 год**.
- **2.2:** Образование газообразного радона-222 при альфа-распаде радия-226. Радон выходит в атмосферу, где при его распаде образуются предшественники Pb-210.
- **2.3:** Подходящая последовательность элюирования: удалить Ni-57 растворителем, использованным для нанесения пробы; элюировать **Со-55 приблизительно 2 М HCl в 55% изопропиловом спирте**; затем элюировать **Си-64 приблизительно 1 М HCl в 55% изопропиловом спирте**. Другим подходящим элюентом для кобальта является приблизительно 0.01 М HCl в 96% метаноле.
- **2.4:** **a) Неверно; b) Верно; c) Верно; d) Неверно; e) Неверно.** Здесь пункт d) относится к указанной в условии проблеме долгоживущих примесей.
- **2.5:** **a) Верно; b) Верно; c) Верно; d) Неверно.**
- **2.6:** **a) Неверно; b) Приблизительно верно; c) Неверно; d) Верно**, если под загрязнением понимать абсолютное количество образующихся примесей, обусловленных неизменной конструкцией мишени.

Решение

2.1 — Датирование появления первой пылицы

Расчёт возраста основан на предположении, что первоначально активность Pb-210 на единицу массы донных отложений была такой же, как в свежих поверхностных отложениях, а последующее снижение активности было вызвано радиоактивным распадом.

Для активности на единицу массы a

$$a(t) = a_0 2^{-t/t_{1/2}}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} t &= \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a(t)} \right) \\ &= \frac{22.0 \text{ yr}}{\ln 2} \ln \left(\frac{356 \text{ Bq kg}^{-1}}{1.40 \text{ Bq kg}^{-1}} \right) \\ &= 175.8 \text{ yr} \approx 176 \text{ yr}. \end{aligned}$$

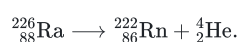
Таким образом, первая пыльца отложилась приблизительно в году

$$1995 - 175.8 = 1819.2.$$

Поскольку деревья образуют пыльцу уже в первый год роста, семена были посеяны приблизительно в **1819 году**.

2.2 — Перенос из земной коры в атмосферу

Ключевая стадия:



Сохраняются как массовое число, так и заряд ядра:

$$226 = 222 + 4, \quad 88 = 86 + 2.$$

Радон-222, атомная запись SMILES [222Rn], — благородный газ, способный выходить из горных пород и почвы в атмосферу. Его последующие радиоактивные дочерние продукты в конечном итоге дают Pb-210. Эти негазообразные продукты связываются с атмосферными частицами и выпадают с дождём.

Испускаемая альфа-частица представляет собой ядро гелия-4, ${}^4\text{He}^{2+}$, SMILES [4He+2]; в приведённом выше уравнении используется общепринятая запись ядерных реакций.

2.3 — Выбор элюентов

Большое значение D означает сильное удерживание на смоле; малое значение D благоприятствует переходу в элюент. Поэтому подходящий элюент должен обеспечивать относительно малое значение D для нужного металла, сохраняя при этом разность не менее 10 по сравнению с металлами, которые должны оставаться на колонке.

Из приведённого определения следует, что D имеет размерность $\text{cm}^3 \text{mg}^{-1}$. Следующие значения приблизительно считаны с графиков.

Стадия	Система растворителей	Соответствующие значения D	Результат
Нанесение пробы и промывка	0.2 М HCl, 96% метанол	Ni: не адсорбируется; Co: около 50; Cu: около 100; Zn: > 1000	Ni-57 проходит через колонку, тогда как Co, Cu и Zn остаются удержанными.
Сбор кобальта	Около 2 М HCl, 55% изопропиловый спирт	Co: около 2; Cu: около 30; Zn: несколько сотен	Co-55 элюируется, тогда как Cu и Zn удерживаются сильнее.
Сбор меди	Около 1 М HCl, 55% изопропиловый спирт	Cu: около 6; Zn: около 500	Cu-64 элюируется после удаления кобальта; Zn по-прежнему сильно удерживается.

Для отделения кобальта при концентрации кислоты приблизительно 2 М

$$D_{\text{Cu}} - D_{\text{Co}} \approx 30 - 2 = 28 > 10.$$

Для последующего разделения меди и цинка

$$D_{\text{Zn}} - D_{\text{Cu}} \approx 500 - 6 \gg 10.$$

Удаление никеля при первоначальной промывке необходимо: в системе с изопропиловым спиртом его D составляет всего 0.1–0.8, поэтому, если оставить его на колонке, он будет выходить вместе со слабо удерживаемой фракцией кобальта.

Рисунок 1 также позволяет выбрать подходящий элюент для кобальта: при приблизительно **0.01 М HCl в 96% метаноле**

$$D_{\text{Co}} \approx 8, \quad D_{\text{Cu}} \approx 60,$$

что даёт разность приблизительно 52. В этих условиях кобальт удерживается сильнее, чем в предложенных условиях с изопропиловым спиртом, однако критерий разделения выполняется.

Компоненты растворителей:

- Хлороводород, HCl, SMILES c1, используемый для создания указанной концентрации кислоты.
- Метанол, CH₃OH, SMILES co.
- Пропан-2-ол, или изопропиловый спирт, CH₃CH(OH)CH₃, SMILES cc(o)c.

Соответствующие ионы металлов перечислены ниже. Эти записи SMILES указывают изотоп и формальный заряд иона; графики не определяют фактическое координационное строение или геометрию адсорбированных частиц.

Названия ионов металлов	SMILES
Медь-64(II); медь-67(II)	[64Cu+2]; [67Cu+2]
Кобальт-55(II); кобальт-57(II)	[55Co+2]; [57Co+2]
Никель-57(II)	[57Ni+2]
Цинк-65(II); цинк-68(II)	[65Zn+2]; [68Zn+2]
Галлий-66(III); галлий-67(III)	[66Ga+3]; [67Ga+3]

2.4 — Определение мешающих радионуклидов

Обычная ионообменная хроматография разделяет разные элементы благодаря различиям в их химических свойствах. Она не обеспечивает практически значимого разделения изотопов одного и того же элемента.

Утверждение	Ответ	Обоснование
a) Ni-57 может загрязнять Co-55.	Неверно	В указанных условиях разделения никель удаляется при нанесении пробы и промывке, поскольку в метанольной системе он не адсорбируется.
b) Co-57 мешает применению Co-55.	Верно	Оба являются изотопами кобальта и при химическом разделении следуют друг за другом. Период полураспада Co-57 составляет 270 дней, что значительно больше периода полураспада Co-55, равного 18.2 ч.
c) Cu-67 мешает применению Cu-64.	Верно	Оба являются изотопами меди и при химическом разделении следуют друг за другом. Cu-67 имеет более длительный период полураспада: 61.7 ч против 12.7 ч.
d) Ga-66 мешает применению Ga-67.	Неверно , в указанном смысле долгоживущей примеси	Период полураспада Ga-66 составляет всего 9.4 ч по сравнению с 78.35 ч для Ga-67. При хранении его вклад уменьшается быстрее.
e) Ga-67 мешает применению Cu-64.	Неверно	Галлий уже удержан на первой катионообменной колонке, тогда как медь переходит в промывной раствор.

Для d) отношение активностей подчиняется зависимости

$$\frac{a_{66}(t)}{a_{67}(t)} = \frac{a_{66}(0)}{a_{67}(0)} 2^{-t\left(\frac{1}{9.4 \text{ h}} - \frac{1}{78.35 \text{ h}}\right)}.$$

Через 12 ч это отношение составляет приблизительно 0.459 от начального значения. Изначально присутствующая примесь Ga-66 всё ещё может иметь значение до её достаточного распада; однако она не является устойчивой долгоживущей примесью, описанной в вопросе.

2.5 — Уменьшение загрязнения

При распаде Ni-57 образуется Co-57. После образования Co-57 следует вместе с Co-55 при химическом разделении. Раннее удаление материнского нуклида никеля предотвращает дальнейшее образование этой неотделимой примеси кобальта.

Утверждение	Ответ	Обоснование
a) Удалить Ni-57 до выделения Co-55.	Верно	Удаление материнского нуклида предотвращает дальнейшее образование Co-57 в материале, из которого будет получена кобальтовая фракция. Уже образовавшийся Co-57 этим способом удалить нельзя.
b) Удалить Ni-57 из материала мишени до выделения Ga-67.	Верно	Более раннее удаление никеля сокращает время, в течение которого может образовываться Co-57 до последующего выделения кобальта.
c) Провести разделение ближе к моменту окончания облучения.	Верно	До разделения образуется меньше Co-57 и сохраняется больше нужных короткоживущих радионуклидов.
d) Дать Ni-57 распасться до выделения Co-55.	Неверно	При ожидании Ni-57 превращается в нежелательный дочерний нуклид Co-57, тогда как сам Co-55 продолжает распадаться.

Например, за указанные 12 ч ожидания доля распавшегося Ni-57 составляет

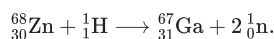
$$1 - 2^{-12/36.0} = 0.206,$$

то есть около **20.6%**. Поскольку период полураспада Co-57 равен 270 дням, почти все дочерние атомы, образовавшиеся за этот короткий промежуток времени, сохраняются.

Преимущество более раннего разделения в c) касается образования дочернего нуклида и сохранения полезной активности. Это не означает, что более раннее применение благоприятно с точки зрения любой примеси: содержание короткоживущего Ga-66 уменьшается, если дать ему распасться.

2.6 — Замена обогащённого цинка природным

Основная целевая реакция получения:



Баланс массовых чисел и зарядов ядер:

$$68 + 1 = 67 + 2, \quad 30 + 1 = 31.$$

При одинаковом числе атомов цинка и одинаковых условиях облучения вклад этой реакции пропорционален изотопному содержанию Zn-68. Принимая содержание Zn-68 в обогащённом цинке приблизительно равным 98%, получаем

$$\frac{Y_{\text{natural}}}{Y_{\text{enriched}}} \approx \frac{18.8}{98} = 0.192.$$

Таким образом, выход при использовании природного цинка составляет приблизительно одну пятую выхода при использовании обогащённого цинка:

$$\frac{Y_{\text{enriched}}}{Y_{\text{natural}}} \approx 5.21.$$

Соответственно:

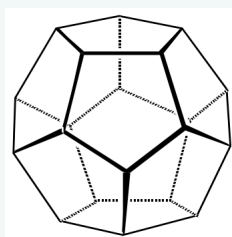
Утверждение	Ответ	Обоснование
a) Выход Ga-67 в пять раз выше.	Неверно	Природный цинк содержит существенно меньше Zn-68.
b) Выход Ga-67 в пять раз ниже.	Приблизительно верно	Оценка по изотопному содержанию даёт снижение примерно в 5.2 раза.
c) Более низкий выход Ga-67 и повышенное образование примесей Cu, Co и Ni.	Неверно , при подразумеваемом предположении о конструкции мишени	Изменение степени обогащения цинка не увеличивает количество других материалов мишени, ответственных за образование этих примесей.
d) Более низкий выход Ga-67 и неизменное образование примесей Cu, Co и Ni.	Верно , при том же предположении	Абсолютное количество образующихся примесей остаётся приблизительно неизменным при неизменных конструкции мишени и условиях облучения.

Следует различать **абсолютное количество образующихся примесей** и **загрязнение относительно Ga-67**. Если активность примесей остаётся постоянной, а образование Ga-67 снижается примерно до 19%, отношение активности примесей к активности Ga-67 увеличивается примерно в 5.2 раза.

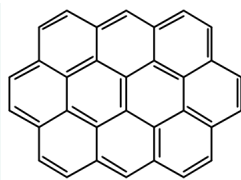
Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Угловое напряжение, гибридизация и фуллерены

Трёхмерное строение полициклических молекул часто можно объяснить минимизацией углового напряжения. Рассмотрим следующие молекулы:



Додекаэдр, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}$



и овален, $C_{32}H_{14}$.

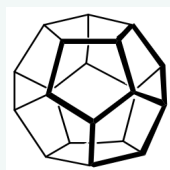
Каждый цикл C_5 додекаэдра представляет собой правильный пятиугольник, а каждый цикл C_6 овалена можно рассматривать как правильный шестиугольник.

3.1 Чему равны углы $\angle(CCC)$ в каждом из этих циклов?

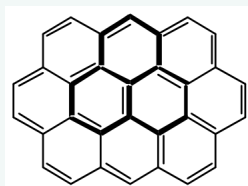
3.2 Какой конфигурации (тригонально-плоской, 120° ; тетраэдрической, 109.5° ; или октаэдрической, 90°) наиболее близки указанные выше углы $\angle(CCC)$?

3.3 Какая гибридизация (sp , sp^2 или sp^3) наиболее соответствует геометрическому строению додекаэдра и овалена?

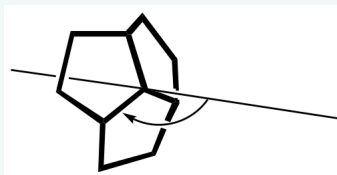
«Узлом» здесь называется любая система из трёх циклов внутри молекулы, имеющих общий центральный атом углерода. Сравните узлы (выделенные жирными линиями), образованные тремя пятиугольниками в додекаэдре:



и тремя шестиугольниками в овалене:



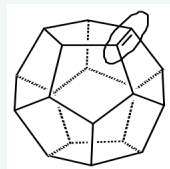
Рассмотрим ось, проходящую через центральный атом углерода каждого узла так, чтобы она образовывала одинаковый угол со всеми тремя связями $C-C$, исходящими из этого атома C .



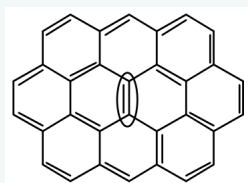
3.4 Чему равен этот угол для додекаэдра (дайте обоснованную оценку с точностью до трёх градусов) и для овалена?

3.5 Вычитание 90° из каждого из указанных выше углов характеризует отклонение каждого узла от плоскостности. Какой узел является плоским?

Теперь рассмотрим два полициклических «алкена»: додекаэдрен ($C_{20}H_{18}$):



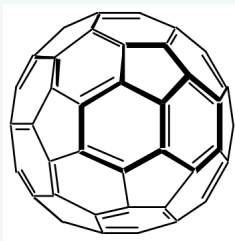
и овален:



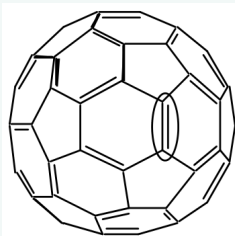
Предположите, что молекулярный каркас жёсткий и существенно не деформируется при присоединении H_2 по указанной двойной связи в каждой структуре. При рассмотрении этих систем также предположите, что все двойные связи локализованы.

3.6 Сравните указанные пары атомов углерода (обведённые выше). Для какой пары $C=C$ ожидается более экзотермическое присоединение H_2 ?

А теперь перейдём к фуллеренам. У всех известных фуллеренов отклонение от плоскостности в любом узле меньше, чем у додекаэдра.



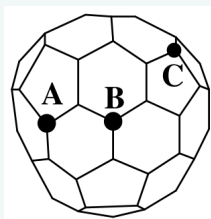
В C_{60} все узлы полностью эквивалентны. Теперь рассмотрим присоединение H_2 по связи $C=C$ в C_{60} :



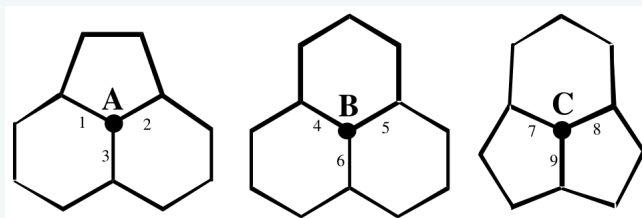
3.7 Для какого из соединений — C_{60} , додекаэдра или овалена — присоединение H_2 наиболее экзотермично? (Снова предположите, что двойные связи локализованы.)

3.8 Для какого из соединений — C_{60} , додекаэдра или овалена — присоединение H_2 наименее экзотермично?

Имеются свидетельства существования фуллеренов меньшего размера, чем C_{60} , например C_{58} . Структура C_{58} (без учёта различий между «двойными» и «одинарными» связями) показана ниже:



Узлы с центрами на атомах **A**, **B** и **C** в приведённой выше структуре можно изобразить более наглядно:

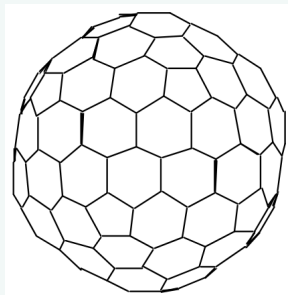


3.9 Какой узел имеет наименьшее отклонение от плоскостности?

3.10 Какой узел имеет наибольшее отклонение от плоскостности?

3.11 Какая из показанных выше углерод-углеродных связей, пронумерованных от 1 до 9, представляет собой наиболее благоприятное место для присоединения H_2 ?

Наконец, рассмотрим более крупный фуллерен, C_{180} :



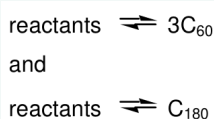
В первом приближении и C_{60} , и C_{180} представляют собой «идеальные» сферы.

3.12 У какого из них среднее отклонение от плоскостности в каждом узле больше: у C_{60} или у C_{180} ?

3.13 Сравните геометрию C_{60} , C_{180} и графита. Какое из утверждений, приведённых в бланке ответов (об энтальпиях образования в единицах kJ g^{-1}), верно?

Фуллерены образуются за очень короткое время, обычно за миллисекунды. При использовании любых методов C₆₀ образуется в значительно больших количествах, чем C₁₈₀.

3.14 Какой из графиков, приведённых в бланке ответов, лучше всего отражает зависимость потенциальной энергии от хода реакции для двух процессов:



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Идентификаторы SMILES и уточнения относительно описываемой ими геометрии приведены в решении.

- **3.1:** Додекаэдр: 108° . Овал: 120° .
- **3.2:** Додекаэдр: тетраэдрическая. Овал: тригонально-плоская.
- **3.3:** Додекаэдр: sp^3 . Овал: sp^2 .
- **3.4:** Додекаэдр: приблизительно 111° . Овал: 90° .
- **3.5:** Овал является плоским. Отклонения составляют приблизительно 21° для додекаэдра и 0° для овала.
- **3.6:** Присоединение по указанной двойной связи **додекаэдра** более экзотермично.
- **3.7:** Наиболее экзотермическое присоединение происходит к **додекаэдру**.
- **3.8:** Наименее экзотермическое присоединение происходит к **овалу**.
- **3.9:** В.
- **3.10:** С.
- **3.11:** Связь **9**, общая для двух пятиугольников.
- **3.12:** C₆₀.
- **3.13:** В расчёте на грамм,

$$h_f^\circ(\text{C}_{60}) > h_f^\circ(\text{C}_{180}) > h_f^\circ(\text{графит}) = 0.$$

- **3.14:** Выберите график с **более низким активационным барьером на пути к 3 C₆₀**, но с **более низкой конечной энергией продукта для C₁₈₀**.

Решение

3.1 — Углы в циклах

Молекулярные идентификаторы:

- **Додекаэдр**, C₂₀H₂₀: c12c3c4c5c1c1c6c2c2c3c3c4c4c5c1c1c6c2c3c41. Его углеродный скелет представляет собой изображённый выпуклый додекаэдрический каркас; SMILES не задаёт его геометрию в виде правильного трёхмерного многогранника.
- **Овал**, C₃₂H₁₄, одно из представлений Кекуле: c1=cc2=cc=c3c=c4c=cc5=cc=c6c=cc7=cc8=cc=c1c1=c2c3=c2c4=c5c6=c7c2=c81. Его конденсированный углеродный каркас является плоским.

Внутренний угол правильного n -угольника равен

$$\alpha_n = \frac{(n-2)180^\circ}{n}.$$

Следовательно,

$$\alpha_5 = \frac{3(180^\circ)}{5} = \boxed{108^\circ}, \quad \alpha_6 = \frac{4(180^\circ)}{6} = \boxed{120^\circ}.$$

Это и есть соответствующие углы $\angle(\text{CCC})$.

3.2 — Наиболее близкие конфигурации

Угол пятиугольника 108° отличается от тетраэдрического угла 109.5° всего на 1.5° . Поэтому додекаэдр наиболее близок к **тетраэдрической геометрии**.

Угол шестиугольника 120° в точности соответствует **тригонально-плоской геометрии**, характерной для овала.

3.3 — Гибридизация

Тетраэдрической геометрии соответствует sp^3 -гибридизация. Каждый атом углерода в додекаэдре связан с тремя соседними атомами углерода и одним атомом водорода, образуя четыре σ -связи.

Тригонально-плоской геометрии соответствует sp^2 -гибридизация. У каждого атома углерода в овалене имеются три направления σ -связей, а оставшаяся p -орбиталь участвует в образовании π -связей.

Таким образом,

$$\boxed{\text{Додекаэдр: } sp^3; \quad \text{овал: } sp^2.}$$

3.4 — Угол между осью и связями

Для овалена ось перпендикулярна плоскости молекулы. Поэтому её угол с каждой из трёх углерод-углеродных связей равен

$$90^\circ.$$

Для додекаэдра используем **направленный наружу луч** оси в соответствии с тупым углом, указанным на рисунке, и вычитанием, предписанным в 3.5. Геометрия близка к тетраэдрической, что позволяет предположить угол около 110° .

Модель правильных пятиугольников позволяет также выполнить точную проверку. Обозначим одинаковый для всех связей угол между осью и связью через θ . Азимутальные углы между тремя связями равны 120° , а угол между любыми двумя связями составляет 108° . Следовательно,

$$\cos 108^\circ = \cos^2 \theta + \sin^2 \theta \cos 120^\circ = \frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2}.$$

Таким образом,

$$\cos \theta = -\sqrt{\frac{1 + 2 \cos 108^\circ}{3}},$$

где отрицательный знак соответствует тупому углу с направленным наружу лучом. Поэтому

$$\theta = 110.905\dots^\circ.$$

Требуемая оценка:

$$\theta \approx 111^\circ.$$

3.5 — Отклонение от плоскостности

Используя определение из условия,

$$\delta = \theta - 90^\circ,$$

получаем

$$\delta_{\text{dodecahedrane}} = 110.905\dots^\circ - 90^\circ \approx 20.9^\circ,$$

и

$$\delta_{\text{ovalene}} = 90^\circ - 90^\circ = 0^\circ.$$

Следовательно, **узел овалена является плоским**.

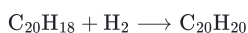
3.6 — Сравнение гидрирования додекаэдра и овалена

Додекаэдрен, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}$, со стереохимией выпуклого каркаса представляется следующим образом:

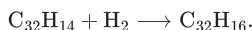
C12=C3[C@@H]4[C@@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@@H]6[C@H]2[C@@H]2[C@H]3[C@@H]3[C@H]4[C@@H]4[C@H]5[C@H]1[C@@H]1[C@H]6[C@H]2[C@H]3[C@H]

Водород — это **молекулярный водород**, H_2 : [H][H].

Уравнения реакций присоединения с расставленными коэффициентами:



и



Первый продукт — додекаэдрен. Второй — **дигидроовален, гидрированный по указанной центральной связи**, со следующим SMILES, задающим связность атомов:

C1=C2C=CC3=CC=C4C=CC5=CC6=C7C8=C9C(=C1C=CC9=CC=C8C=C6)C1C2=C3C4=C5C71

В условии не указана относительная стереохимия двух новых связей углерод-водород в последнем продукте.

При гидрировании характер связывания двух реагирующих атомов углерода изменяется от приблизительно sp^2 в сторону sp^3 .

В додекаэдрене каркас вынуждает эти первоначально ненасыщенные атомы углерода принимать сильно пирамидальную геометрию, уже близкую к тетраэдрической. Поэтому двойная связь напряжена. После гидрирования предпочтительная геометрия связей значительно лучше соответствует существующему каркасу.

В овалене исходный плоский каркас соответствует sp^2 -гибридизованным атомам углерода. Гидрирование вводит атомы углерода, предпочитающие тетраэдрическую геометрию, в каркас, который, согласно предположению, остаётся приблизительно плоским, увеличивая их геометрическое напряжение.

Таким образом, даже без существенного изменения положения атомов каркаса гидрирование приводит к большему улучшению геометрического соответствия для додекаэдрена:

$$\Delta H_{\text{hyd}}(\text{додекаэдрен}) < \Delta H_{\text{hyd}}(\text{овален}).$$

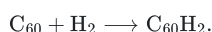
Более отрицательное изменение энтальпии означает, что **гидрирование додекаэдрена более экзотермично**. Это рассуждение использует заданную модель локализованных связей; привлекать ароматическую стабилизацию не требуется.

3.7 — Наиболее экзотермическое присоединение среди трёх соединений

Бакминстерфуллерен, C_{60} , имеет каркас в форме усечённого икосаэдра. Один из SMILES с явно заданными связями:

C12=C3C4=C5C6=C7C3=C3C8=C1C1=C9C8=C8C%10=C%11C%12=C%13C%14=C%15C%16=C%17C%18=C%19C%20=C(C4=C2C2=C1C1=C4C9=C9C8=C%11C8=C

Формальное уравнение его гидрирования:



При присоединении обоих атомов водорода с внешней стороны по указанной связи продуктом является **1,2-дигидро[60]фуллерен**, представляемый следующим образом:



Углеродные узлы C_{60} имеют пирамидальную геометрию, но в условии указано, что их отклонение от плоскостности меньше, чем у додекаэдра. Следовательно, их геометрия занимает промежуточное положение между сильно пирамидальными узлами додекаэдрического каркаса и плоским оваленом.

Поэтому порядок энтальпий гидрирования, определяемый напряжением, таков:

$$\Delta H_{\text{гид}}(\text{додекаэдрен}) < \Delta H_{\text{гид}}(C_{60}) < \Delta H_{\text{гид}}(\text{овален}).$$

Таким образом, **наиболее экзотермическое присоединение происходит к додекаэдрену**.

3.8 — Наименее экзотермическое присоединение

Из того же порядка следует, что **наименее экзотермическое присоединение происходит к овалену**. Его плоский углеродный каркас обеспечивает наименее благоприятную фиксированную геометрию для вновь образующихся sp^3 -центров.

3.9 — Узел с наименьшим отклонением от плоскостности

Три узла содержат:

Узел	Циклы, сходящиеся у атома углерода	Сумма идеальных углов циклов	Угловой дефицит относительно 360°
A	Один пятиугольник и два шестиугольника	$108^\circ + 120^\circ + 120^\circ = 348^\circ$	12°
B	Три шестиугольника	$3(120^\circ) = 360^\circ$	0°
C	Два пятиугольника и один шестиугольник	$108^\circ + 108^\circ + 120^\circ = 336^\circ$	24°

Три правильных шестиугольника могут сходиться на плоскости без углового дефицита. Поэтому

$$B \text{ имеет наименьшее отклонение от плоскостности.}$$

Эти угловые дефициты позволяют сравнить локальную кривизну; сами по себе они не являются углами отклонения, определёнными относительно оси в 3.5. В реальном искривлённом фуллере не небольшие деформации циклов могут сделать узел из трёх шестиугольников слегка неплоским.

3.10 — Узел с наибольшим отклонением от плоскостности

Узел C содержит два пятиугольника и имеет наибольший угловой дефицит. Он требует наиболее сильного локального отклонения от плоского расположения:

$$C \text{ имеет наибольшее отклонение от плоскостности.}$$

Порядок следующий:

$$B < A < C.$$

3.11 — Наиболее благоприятная связь для присоединения водорода

Связь **9** является общим ребром двух пятиугольников. Таким образом, **оба конца** этой связи находятся в сильно искривлённых узлах, включающих два пятиугольника.

Гидрирование по этой связи переводит оба реагирующих атома углерода в сторону sp^3 -гибридизации там, где существующая геометрия наиболее благоприятна для такого изменения. Поэтому среди указанных участков оно обеспечивает наибольший выигрыш за счёт изменения напряжения:

$$\text{Связь 9.}$$

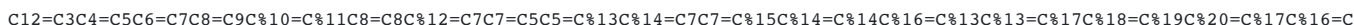
3.12 — Среднее отклонение в двух сферических фуллеренах

При сопоставимых углерод-углеродных расстояниях больший каркас имеет больший радиус. Кривизна сферы уменьшается с увеличением её радиуса, поэтому направления соседних связей изменяются резче на меньшем каркасе.

Следовательно,

$$C_{60} \text{ имеет большее среднее отклонение от плоскостности.}$$

В качестве конкретного молекулярного идентификатора приведём следующий SMILES **икосаэдрического фуллерена** C_{180} , построенного путём преобразования leapfrog каркаса C_{60} :



Это явно заданный представитель структуры; рассуждение о радиусе не требует выбора конкретного изомера C_{180} . SMILES задаёт связность каркаса, а не его сферическую конформацию.

3.13 — Энтальпии образования в расчёте на грамм

Графит, C, состоит из протяжённых слоёв атомов углерода в приблизительно плоском sp^2 -окружении. Это периодическое твёрдое тело, поэтому у него нет конечного молекулярного SMILES; атомный SMILES [C] не описывал бы графит.

В рамках геометрической модели задачи:

- У графита практически отсутствует напряжение, обусловленное пирамидализацией из-за кривизны.
- C_{180} имеет некоторое напряжение, обусловленное кривизной.
- C_{60} имеет большее напряжение, обусловленное кривизной, в расчёте на атом углерода.

Определим удельную стандартную энтальпию образования как

$$h_f^\circ = \frac{\Delta_f H^\circ}{M},$$

где $\Delta_f H^\circ$ выражена в kJ mol^{-1} , а M — в g mol^{-1} . Тогда h_f° выражается в kJ g^{-1} .

Графит является стандартным состоянием отсчёта для углерода, поэтому его стандартная энтальпия образования равна нулю. Требуемый порядок:

$$h_f^\circ(\text{C}_{60}) > h_f^\circ(\text{C}_{180}) > h_f^\circ(\text{графит}) = 0 \text{ в } \text{kJ g}^{-1}.$$

Соответствующие реакции образования:



Численные значения энтальпий образования не приведены, поэтому можно установить только их порядок.

3.14 — Диаграмма потенциальной энергии

Два пути необходимо сравнивать для одинакового количества углерода: один каркас C_{180} и три каркаса C_{60} .

Поскольку C_{180} имеет меньшую энтальпию образования в расчёте на грамм,

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_{180}) < 3\Delta_f H^\circ(\text{C}_{60}).$$

Следовательно, конечная энергия C_{180} должна быть **ниже**, чем у 3C_{60} . Эквивалентно этому, формальное превращение с соблюдением баланса атомов



в этой модели идёт с понижением энергии; это уравнение не утверждает существования прямого механизма.

Тем не менее при быстром процессе образования получается гораздо больше C_{60} . В предполагаемой кинетической интерпретации путь к 3C_{60} имеет меньший активационный барьер.

Поэтому требуемый график должен иметь:

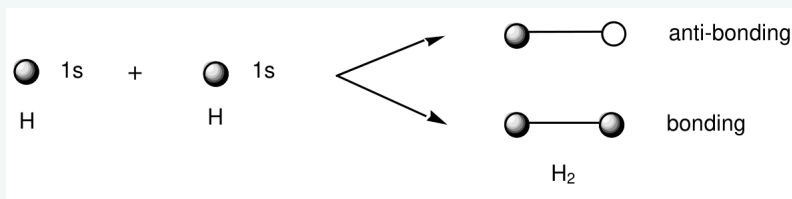
1. **Ход реакции** по горизонтальной оси и **потенциальную энергию** по вертикальной оси.
2. Две кривые, начинающиеся при **одинаковой энергии реагентов**.
3. Кривую с обозначением 3C_{60} с **более низким максимумом**, заканчивающуюся при **более высокой энергии продукта**.
4. Кривую с обозначением C_{180} с **более высоким максимумом**, заканчивающуюся при **более низкой энергии продукта**.

Таким образом, в рамках указанного сравнения образование 3C_{60} предпочтительно кинетически, а образование C_{180} — термодинамически. Приведённая информация не определяет абсолютные энергии продуктов относительно неуказанных реагентов.

Решение проверено по официальному решению.

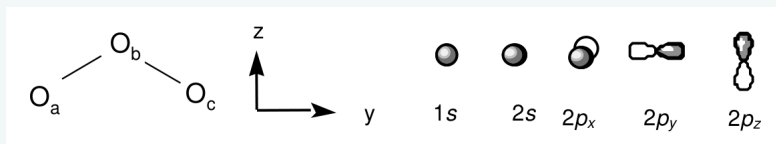
Задача 4: Молекулярные орбитали озона и диаграмма Уолша

При сближении двух атомов водорода их атомные 1s-орбитали комбинируются с образованием связывающей и разрыхляющей молекулярных орбиталей:

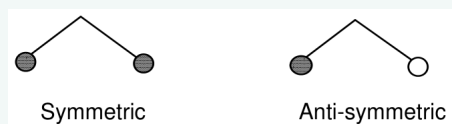


Аналогичным образом можно комбинировать атомные орбитали более сложных атомов для построения молекулярных орбиталей, учитывая симметрию молекулы.

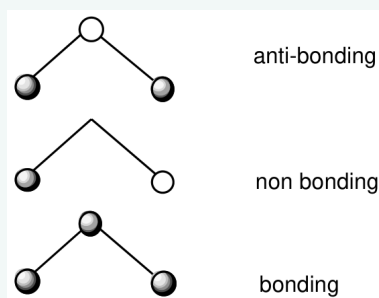
Рассмотрим молекулу озона, O_3 , по форме напоминающую австралийский бумеранг. Расположим атомы кислорода следующим образом (в плоскости yz) и предположим, что каждый атом имеет орбитали $1s$, $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$.



Атомы O_a и O_c «связаны операцией симметрии», и 1s-орбитали этих атомов образуют симметричную и антисимметричную комбинации:



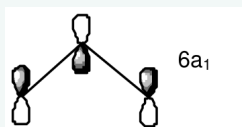
В этой молекуле атомная $1s$ -орбиталь атома O_b классифицируется как симметричная. Она может взаимодействовать с приведённой выше симметричной комбинацией орбиталей O_a и O_c (но не с антисимметричной комбинацией), образуя связывающую и разрыхляющую молекулярные орбитали. Антисимметричная комбинация является несвязывающей. В результате получаются следующие три молекулярные орбитали:



4.1 На листе ответов, используя аналогичный подход, постройте молекулярные орбитали, возникающие при раздельном рассмотрении взаимодействий атомных орбиталей $2s$, $2p_x$, $2p_y$ и $2p_z$. (Не забудьте сначала составить симметричную и антисимметричную комбинации орбиталей O_a и O_c .)

Теперь можно расположить эти молекулярные орбитали в порядке возрастания энергии. Такой подход можно обобщить и на другие трёхатомные молекулы. Энергия этих орбиталей в угловой трёхатомной молекуле (например, в озоне) отличается от их энергии в линейной молекуле (например, в диоксиде углерода). Изменение энергии орбиталей можно представить с помощью «диаграммы Уолша» для молекул XY_2 , приведённой на листе ответов. На ней показана зависимость энергии каждой орбитали от валентного угла $Y-X-Y$. Орбиталям присвоены обозначения, которые мы называем «обозначениями симметрии».

Орбиталь $6a_1$, указанная на диаграмме Уолша, показана ниже.



4.2 Почему энергия орбитали $6a_1$ так быстро возрастает при изменении валентного угла от 90° до 180° ?

На геометрию влияют только занятые молекулярные орбитали, причём орбиталь, занятая двумя электронами, оказывает большее влияние, чем орбиталь, занятая одним электроном. Например, O_3 имеет 24 электрона, поэтому при валентном угле 135° все орбитали вплоть до $6a_1$ заняты двумя электронами. Таким образом, геометрия озона с наименьшей энергией (с учётом стерического отталкивания и противоположного характера изменения энергии орбиталей $4b_2$, $1a_2$ и $6a_1$) предположительно соответствует области ближе к левой части диаграммы Уолша, что согласуется с наблюдаемым валентным углом 116° .

4.3 Какие орбитали являются высшими занятыми в молекулах BO_2 , CO_2 , NO_2 и FO_2 при валентном угле 135° ?

4.4 Экспериментально установлено, что валентные углы в BO_2 , CO_2 и O_3 равны соответственно 180° , 180° и 116° . Используя диаграмму Уолша на листе ответов, предскажите, сильнее или слабее изогнуты молекулы NO_2 и FO_2 по сравнению с O_3 .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1:** Каждый набор атомных орбиталей даёт три молекулярные орбитали, всего **12 орбиталей**. Если знаки коэффициентов перечислять в порядке (a, b, c) , то связывающим, несвязывающим и разрыхляющим комбинациям на схеме угловой молекулы соответствуют:
- $2s$ и $2p_x$: $(+, +, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, -, +)$.
- $2p_y$ и $2p_z$: $(+, -, +)$, $(+, 0, -)$, $(+, +, +)$.

Эти комбинации описывают озон, O_3 , $[O-][O+]=O$. При выпрямлении молекулы характер перекрывания $2p_z$ -орбиталей изменяется.

- 4.2:** По мере увеличения угла обращённые друг к другу лепестки орбитали $6a_1$ с совпадающими фазами теряют связывающее перекрывание. При 180° соседние $2p_z$ -орбитали перекрываются боковым образом с противоположными фазами, что приводит к разрыхляющему взаимодействию и значительно более высокой энергии.
- 4.3:** При 135° высшими занятыми орбиталями являются:
 - Диоксид бора, BO_2 , $O=B[O]:$ $4b_2$, **занята одним электроном**.
 - Диоксид углерода, CO_2 , $O=C=O:$ $4b_2$, **занята двумя электронами**.
 - Диоксид азота, NO_2 , $[O-][N+]=O:$ $6a_1$, **занята одним электроном**.
 - Диоксид фтора в принятой в задаче модели $O-F-O$, FO_2 , $[O-][F+][O]:$ $2b_1$, **занята одним электроном**.
- 4.4:** Предсказывается, что молекула диоксида азота **слабее изогнута**, чем молекула озона, и её угол **больше 116°** . Для диоксида фтора в указанной модели предсказывается **более сильный изгиб** и угол **меньше 116°** .

Решение

Приведённые выше записи SMILES задают порядок соединения атомов и представительные локализованные электронные структуры. Они не отображают фазы молекулярных орбиталей, резонансную делокализацию или валентные углы. В частности, представление диоксида фтора соответствует структуре $\text{O}=\text{F}=\text{O}$ с центральным атомом фтора, подразумеваемой в модели XY_2 , используемой в задаче.

4.1 — Построение молекулярных орбиталей

Обозначим через $\phi_{a,q}$, $\phi_{b,q}$ и $\phi_{c,q}$ атомные орбитали типа q на трёх атомах. Будем использовать одинаково направленные общие координатные оси для каждого атома: положительный лепесток орбитали p_q направлен вдоль $+q$.

Сначала составим две комбинации орбиталей концевых атомов, не указывая нормировочные множители:

$$T_q^+ = \phi_{a,q} + \phi_{c,q}, \quad T_q^- = \phi_{a,q} - \phi_{c,q}.$$

Рассмотрим отражение в плоскости xz , которое меняет местами концевые атомы.

- Для $2s$, $2p_x$ и $2p_z$ это отражение не меняет фазу отдельной орбитали на противоположную. Поэтому T_q^+ симметрична, а T_q^- антисимметрична.
- Для $2p_y$ отражение меняет фазу орбитали на противоположную, поскольку y меняет знак. Следовательно, T_y^+ антисимметрична, а T_y^- симметрична.

Центральная $2p_y$ -орбиталь также антисимметрична относительно этого отражения. Остальные три центральные орбитали симметричны. Поэтому **в каждом наборе T_q^+ обладает симметрией, необходимой для взаимодействия с соответствующей центральной орбиталью.**

Для полноты приведём их полные обозначения симметрии в указанной системе координат:

Набор атомных орбиталей	Сумма концевых орбиталей T_q^+	Разность концевых орбиталей T_q^-	Центральная орбиталь
$2s$	a_1	b_2	a_1
$2p_x$	b_1	a_2	b_1
$2p_y$	b_2	a_1	b_2
$2p_z$	a_1	b_2	a_1

Комбинирование T_q^+ с центральной орбиталью при двух возможных соотношениях их фаз даёт две молекулярные орбитали. Разность концевых орбиталей T_q^- имеет нулевой вклад центральной орбитали и является несвязывающей в требуемом построении с отдельным рассмотрением взаимодействий.

Требуемые рисунки можно задать следующими схемами фаз. Знаки относятся к **коэффициентам при атомных орбиталях в целом**, перечисленным в порядке (a, b, c) ; они не задают величины этих коэффициентов.

Набор атомных орбиталей	Связывающая комбинация на схеме угловой молекулы	Несвязывающая комбинация	Разрыхляющая комбинация на схеме угловой молекулы
$2s$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_x$	$(+, +, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, -, +)$
$2p_y$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$
$2p_z$	$(+, -, +)$	$(+, 0, -)$	$(+, +, +)$

Чтобы точно изобразить эти орбитали:

- $2s$: Для связывающей орбитали изобразите три сферы с одинаковой фазой. Для разрыхляющей орбитали измените фазу центральной сферы на противоположную.
- $2p_x$: Изобразите все три орбитали перпендикулярно плоскости молекулы. В связывающей орбитали соответствующие лепестки по одну сторону от плоскости имеют одинаковую фазу. Для разрыхляющей орбитали измените фазу центральной орбитали на противоположную.
- $2p_y$: Изобразите горизонтальные p -орбитали. Измените фазу центральной орбитали относительно концевых на противоположную, чтобы обращённые друг к другу вдоль обеих связей лепестки имели совпадающие фазы.
- $2p_z$: Изобразите вертикальные p -орбитали. В связывающей комбинации для угловой молекулы направленный вниз центральный лепесток и оба направленных вверх концевых лепестка имеют одинаковую фазу. Именно такое расположение фаз показано для $6a_1$.

На каждом рисунке несвязывающей орбитали не изображайте центральную орбиталь и задайте противоположные знаки коэффициентов при двух концевых орбиталях. Одновременное изменение всех знаков на любом рисунке на противоположные оставляет физическую орбиталь неизменной.

Таким образом,

$$4 \text{ набора атомных орбиталей} \times 3 \text{ молекулярные орбитали на набор} = \boxed{12 \text{ молекулярных орбиталей}}.$$

Описание связывающего характера $2p_z$ -комбинаций относится к угловой геометрии; при переходе молекулы к линейной форме оно не остаётся справедливым без изменений.

4.2 — Почему энергия $6a_1$ быстро возрастает

В изображённой орбитали $6a_1$ коэффициенты при концевых $2p_z$ -орбиталях имеют одинаковый знак, а коэффициент при центральной орбитали — противоположный:

$$\psi_{6a_1} \sim \phi_{a,z} - \lambda \phi_{b,z} + \phi_{c,z}, \quad \lambda > 0.$$

При угловой геометрии направленный вниз центральный лепесток обращён к направленным вверх концевым лепесткам, и фазы этих обращённых друг к другу лепестков совпадают. Это даёт связывающий вклад.

Если валентный угол равен θ , то модуль проекции единичного вектора вдоль связи на ось z равен

$$\cos\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

По мере увеличения θ до 180° эта проекция уменьшается до нуля: энергетически выгодная лобовая составляющая перекрывания исчезает.

При 180° атомы располагаются вдоль направления y . Их $2p_z$ -орбитали при этом параллельны и перекрываются боковым образом. Поскольку коэффициент при центральной орбитали имеет знак, противоположный знаку коэффициентов при концевых орбиталях, соседние лепестки перекрываются в противофазе. Теперь взаимодействие является π -разрыхляющим.

Сочетание **утраты связывающего перекрывания и возникновения разрыхляющего перекрывания** объясняет быстрое возрастание энергии.

4.3 — Высшие занятые орбитали при 135°

Каждая нейтральная молекула содержит

$$N_e = Z_X + 2Z_O,$$

где $Z_O = 8$.

На диаграмме Уолша, приведённой на листе ответов, граничные орбитали при 135° расположены в следующем порядке:

$$1a_2 < 4b_2 < 6a_1 < 2b_1.$$

В условии указано, что 24 электрона озона занимают попарно все орбитали вплоть до $6a_1$. Следовательно, последовательные граничные уровни вмещают:

Орбиталь	Электроны, поступающие на этот уровень
$1a_2$	19-й и 20-й
$4b_2$	21-й и 22-й
$6a_1$	23-й и 24-й
$2b_1$	25-й и 26-й

Заполнение этих уровней даёт:

Молекула	Общее число электронов	Высшая занятая орбиталь	Число электронов на этой орбитали
BO_2	$5 + 2(8) = 21$	$4b_2$	1
CO_2	$6 + 2(8) = 22$	$4b_2$	2
NO_2	$7 + 2(8) = 23$	$6a_1$	1
FO_2	$9 + 2(8) = 25$	$2b_1$	1

У частиц с нечётным числом электронов высшая занятая орбиталь является также однократно занятой молекулярной орбиталью.

4.4 — Сравнение степени изгиба с озоном

Рассуждение на основе диаграммы Уолша заключается в сравнении изменений энергии занятых орбиталей с изменением угла с учётом числа электронов на каждой из них.

Диоксид азота: По сравнению с озоном на орбитали $6a_1$ у него на один электрон меньше. Поскольку $6a_1$ сильно стабилизируется при изгибе, заполнение одним электроном создаёт меньшую склонность к изгибу, чем заполнение двумя электронами. Поэтому конкурирующая склонность других занятых орбиталей к увеличению угла оказывает относительно большее влияние.

Следовательно,

$$\theta(\text{NO}_2) > 116^\circ : \quad \text{молекула диоксида азота слабее изогнута, чем молекула озона.}$$

Диоксид фтора: В нём сохраняется занятая двумя электронами орбиталь $6a_1$, а на орбиталь $2b_1$ добавляется один электрон.

Орбиталь $2b_1$ представляет собой разрыхляющую комбинацию $2p_x$ -орбиталей, ориентированных перпендикулярно плоскости молекулы:

$$\psi_{2b_1} \sim \phi_{a,x} - \mu\phi_{b,x} + \phi_{c,x}, \quad \mu > 0.$$

Хотя взаимодействия центральной орбитали с концевыми являются разрыхляющими, две концевые орбитали имеют **одинаковую фазу**. При фиксированном расстоянии r между центральным и концевым атомами расстояние между концевыми атомами равно

$$d_{ac} = 2r \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Изгиб уменьшает d_{ac} , усиливая энергетически выгодное взаимодействие между концевыми лепестками с одинаковой фазой. Поэтому при изгибе $2b_1$ стабилизируется. Заселение этой орбитали создаёт дополнительную склонность к уменьшению угла.

Таким образом, качественное предсказание имеет вид

$$\theta(\text{FO}_2) < 116^\circ : \quad \text{молекула диоксида фтора сильнее изогнута, чем молекула озона.}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Цианидное извлечение золота

Металлическое золото часто встречается в алюмосиликатных породах в виде мелкодисперсных включений среди других минералов. Его можно извлечь, обрабатывая измельчённую породу азрируемым раствором цианида натрия. В ходе этого процесса металлическое золото медленно превращается в растворимый в воде комплекс $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ (реакция 1).

После достижения равновесия водную фазу откачивают, а металлическое золото выделяют из неё взаимодействием комплекса золота с цинком, который превращается в $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ (реакция 2).

5.1 Напишите уравнения реакций (1) и (2) в ионной форме и расставьте коэффициенты.

В природе золото часто образует сплав с серебром, которое также окисляется азрируемым раствором цианида натрия.

5.2 Пятьсот литров (500 л) раствора с концентрациями $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 0.0100 М и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 0.0030 М упарили до одной трети первоначального объёма и обработали цинком (40 г). Считая, что отклонение от стандартных условий несущественно и что все эти окислительно-восстановительные реакции протекают практически до конца, рассчитайте концентрации $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ после прекращения реакции.

$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	$E^\circ = -1.26\text{ V}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au} + 2\text{CN}^-$	$E^\circ = -0.60\text{ V}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	$E^\circ = -0.31\text{ V}$

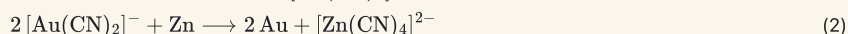
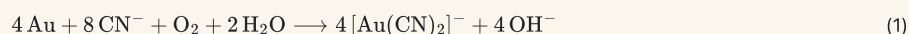
5.3 При определённых условиях $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ является очень устойчивым комплексом. Какая концентрация цианида натрия необходима, чтобы 99 мол.% золота в растворе находилось в форме цианидного комплекса? $\{[\text{Au}(\text{CN})_2]^- : K_f = 4 \times 10^{28}\}$

5.4 Был предпринят ряд попыток разработать альтернативные процессы извлечения золота, которые могли бы заменить этот процесс. Почему? Выберите один из вариантов в бланке ответов.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• **5.1**



• **5.2**

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = 0.0300\text{ mol L}^{-1}$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] \approx 1.7 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$$

Вся доступная восстановительная способность расходуется на выделение серебра; золото остаётся в растворе.

• **5.3**

$$[\text{CN}^-]_{\text{free}} \approx 5 \times 10^{-14}\text{ mol L}^{-1}$$

Это равновесная концентрация свободного цианида. Общая аналитическая концентрация цианида натрия должна также учитывать связанный цианид.

• **5.4** Выберите вариант, в котором указано, что **цианид высокотоксичен и его использование создаёт серьёзную опасность для окружающей среды и здоровья**.

Решение

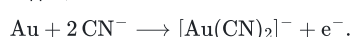
Молекулярные и ионные частицы, используемые в решении, имеют следующие названия и SMILES. Для координационных комплексов в SMILES используется обозначение донорно-акцепторных связей, в которых атом углерода цианидного лиганда выступает донором электронной пары для металла.

Формула	Название	SMILES
NaCN	Цианид натрия	[Na+] . [C-]#N
CN ⁻	Цианид-ион	[C-]#N
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	Дицианоаурат(I)-ион	N#[C-]->[Au+]<-[C-]#N
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Дицианоаргентат(I)-ион	N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	Тетрацианоцинкат(II)-ион	[Zn+2](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)<-[C-]#N
Au ⁺	Ион золота(I)	[Au+]
O ₂	Молекулярный кислород	O=O
H ₂ O	Вода	o
OH ⁻	Гидроксид-ион	[OH-]

Комплексы золота(I) и серебра(I) имеют линейное строение, а цианидные лиганды связаны с металлом через атом углерода; комплекс цинка(II) имеет тетраэдрическое строение. Эта геометрия в SMILES не задаётся. Простым веществам золоту, серебру и цинку соответствуют атомные SMILES [Au], [Ag] и [Zn]; эти записи не описывают их металлические решётки.

5.1 — Ионные уравнения с расставленными коэффициентами

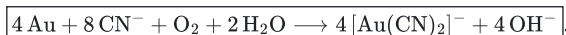
В реакции (1) золото окисляется из степени окисления 0 до +1:



Кислород, содержащийся в азрируемом растворе, принимает электроны. В щелочной среде полуреакция его восстановления имеет вид



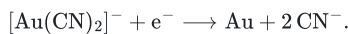
Умножая полуреакцию окисления золота на четыре и складывая полуреакции, получаем



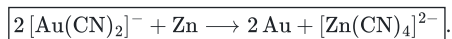
В реакции (2) цинк окисляется из степени окисления 0 до +2:



Золото(II) восстанавливается до металлического золота:



При умножении полуреакции восстановления золота на два и сложении полуреакций сокращаются как электроны, так и свободные цианид-ионы:



5.2 — Концентрации после обработки цинком

Упаривание изменяет объём, но сохраняет количества растворённых комплексов металлов:

$$n_{\text{Au},0} = (500\text{ L})(0.0100\text{ mol L}^{-1}) = 5.00\text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag},0} = (500\text{ L})(0.0030\text{ mol L}^{-1}) = 1.50\text{ mol}.$$

Конечный объём раствора составляет

$$V_f = \frac{500}{3}\text{ L} = 166.7\text{ L}.$$

Оба комплекса могут восстанавливаться цинком:

$$E_{\text{cell,Au}}^\circ = -0.60 - (-1.26) = +0.66\text{ V},$$

$$E_{\text{cell,Ag}}^\circ = -0.31 - (-1.26) = +0.95\text{ V}.$$

Комплекс серебра имеет более высокий потенциал восстановления. Кроме того, любое выделившееся золото может восстанавливать комплекс серебра:



причём

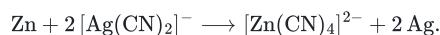
$$E_{\text{cell}}^\circ = -0.31 - (-0.60) = +0.29\text{ V}.$$

Таким образом, в рамках заданного приближения о протекании реакций до конца металлическое золото не может сохраняться, пока остаётся заметное количество комплекса серебра: доступная восстановительная способность расходуется прежде всего на выделение серебра.

Используя $M(\text{Zn}) = 65.4\text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n_{\text{Zn}} = \frac{40\text{ g}}{65.4\text{ g mol}^{-1}} = 0.6116\text{ mol}.$$

Каждый моль цинка отдаёт два моля электронов, тогда как для восстановления каждого моля комплекса серебра требуется один моль электронов:



Следовательно,

$$n_{\text{Ag deposited}} = 2n_{\text{Zn}} = 1.2232\text{ mol} < 1.50\text{ mol}.$$

Весь цинк расходуется до того, как успевает выделиться всё серебро. Поэтому оставшиеся количества составляют

$$n_{\text{Ag},f} = 1.50 - 1.2232 = 0.2768\text{ mol}, \quad n_{\text{Au},f} = 5.00\text{ mol}.$$

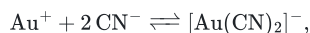
Пренебрегая изменением объёма при добавлении цинка, получаем

$$[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-] = \frac{5.00}{500/3} = [0.0300\text{ mol L}^{-1}],$$

$$[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] = \frac{0.2768}{500/3} = 1.66 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1} \approx [1.7 \times 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}].$$

5.3 — Концентрация цианида для связывания 99 мол.% золота в комплекс

Равновесие образования комплекса имеет вид



причём

$$K_f = \frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Au}^+][\text{CN}^-]^2} = 4 \times 10^{28}.$$

Если предположить, что растворённое золото присутствует только в виде свободных ионов золота(II) и его дигианокомплекса, то доля связанного в комплекс золота 0.99 означает

$$\frac{[[\text{Au}(\text{CN})_2]^-]}{[\text{Au}^+]} = \frac{0.99}{0.01} = 99.$$

Следовательно, подставляя численные значения концентраций в mol L^{-1} , получаем

$$[\text{CN}^-]^2 = \frac{99}{4 \times 10^{28}},$$

и

$$[\text{CN}^-] = 4.97 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{5 \times 10^{-14} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Это минимальная **концентрация свободного цианида**, необходимая для связывания не менее 99% золота в комплекс в рамках данной модели.

Общее необходимое количество цианида натрия также включает цианид, входящий в состав комплексов. Например, если золото — единственный компонент, связывающий цианид, и протонированием можно пренебречь, то

$$C_{\text{CN, total}} = [\text{CN}^-] + 2[\text{Au}(\text{CN})_2]^- = [\text{CN}^-] + 1.98C_{\text{Au, total}}.$$

Таким образом, очень малая концентрация свободного цианида сама по себе не определяет общую дозу цианида натрия.

5.4 — Причина поиска альтернативных процессов

Цианид высокотоксичен. Цианидсодержащие растворы и отходы могут представлять опасность для работников, загрязнять воду и наносить вред дикой природе, особенно при утечках или аварийных выбросах. Эти риски для здоровья и окружающей среды служат причиной разработки альтернативных процессов извлечения.

Поэтому следует выбрать тот вариант в бланке ответов, в котором указаны **токсичность цианида и её последствия для окружающей среды**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Галогенидные комплексы олова(IV): геометрия, масс-спектрометрия с электроспрейной ионизацией и ЯМР ^{119}Sn

В отличие от углерода, олово может увеличивать своё координационное число свыше четырёх. Как и углерод, олово образует хлорид, SnCl_4 .

6.1 Изобразите два возможных варианта геометрии SnCl_4 .

Кислоты Льюиса, такие как SnCl_4 , реагируют с основаниями Льюиса, такими как хлорид-ион или амины. В случае хлорид-иона наблюдаются следующие две реакции.



и



6.2 Изобразите три возможных варианта геометрии SnCl_5^- .

6.3 Используя теорию отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО, VSEPR), предскажите, какая геометрия, вероятно, будет предпочтительной для SnCl_5^- .

6.4 Изобразите три возможных варианта геометрии SnCl_6^{2-} .

6.5 Используя теорию ОЭПВО, предскажите, какая из этих геометрий, вероятно, будет предпочтительной для SnCl_6^{2-} .

Раствор, содержащий SnCl_6^{2-} (в виде соли тетрабутиламмония), исследовали методом масс-спектрометрии с электроспрейной ионизацией в режиме регистрации отрицательных ионов (ESMS). Спектр содержит единственный пик при $m/z = 295$.

Можно считать, что единственными изотопами, наблюдаемыми в этой частице, являются ^{120}Sn и ^{35}Cl .

6.6 Напишите эмпирическую формулу оловосодержащей частицы, обнаруживаемой этим методом.

Раствор, содержащий SnBr_6^{2-} (в виде соли тетрабутиламмония), исследовали методом масс-спектрометрии с электроспрейной ионизацией в режиме регистрации отрицательных ионов (ESMS). Спектр содержит единственный пик при $m/z = 515$.

Можно считать, что единственными изотопами, наблюдаемыми в этой частице, являются ^{120}Sn и ^{79}Br .

6.7 Напишите формулу оловосодержащей частицы, обнаруживаемой этим методом.

Спектр ESMS раствора, полученного смешением эквимольных количеств SnCl_6^{2-} и SnBr_6^{2-} (в виде солей тетрабутиламмония), показывает наличие шести основных частиц (рис. 1).

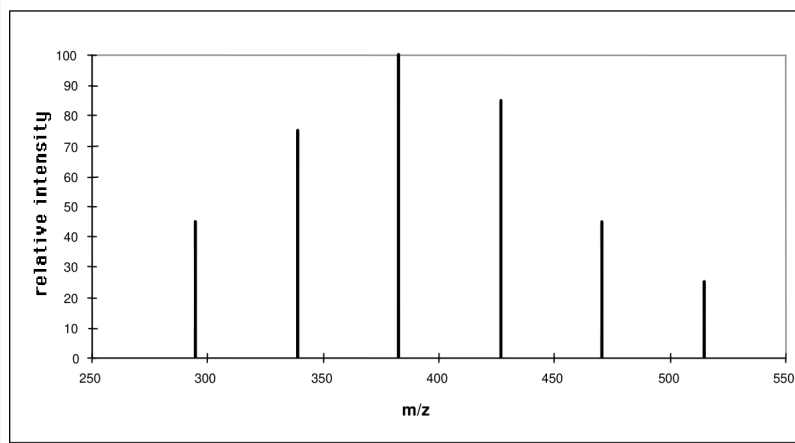


Рис. 1

6.8 Напишите эмпирическую формулу каждой из четырёх новых частиц.

ЯМР-спектроскопия молекул на ядрах ^1H и ^{13}C позволяет обнаружить отдельный сигнал для каждого протона и ядра ^{13}C , находящегося в отличающемся окружении. Эти сигналы регистрируют по безразмерной шкале миллионных долей (м. д.) относительно некоторого общепринятого стандартного соединения. Аналогично, ЯМР на ядрах ^{119}Sn даёт сигнал для каждого атома олова, находящегося в отличающемся окружении.

Спектр ЯМР на ядрах ^{119}Sn раствора SnCl_6^{2-} (в виде соли тетрабутиламмония) содержит только один сигнал при -732 м. д. (относительно тетраметилолова, Me_4Sn). Сигнал в спектре ЯМР на ядрах ^{119}Sn раствора SnBr_6^{2-} (в виде соли тетрабутиламмония) находится при 2064 м. д. Спектр ЯМР на ядрах ^{119}Sn при 60°C раствора, полученного смешением эквимольных количеств SnCl_6^{2-} и SnBr_6^{2-} , содержит семь пиков (рис. 2).

6.9 Напишите эмпирические формулы оловосодержащих частиц в этой смеси, которым соответствуют пики, перечисленные в бланке ответов.

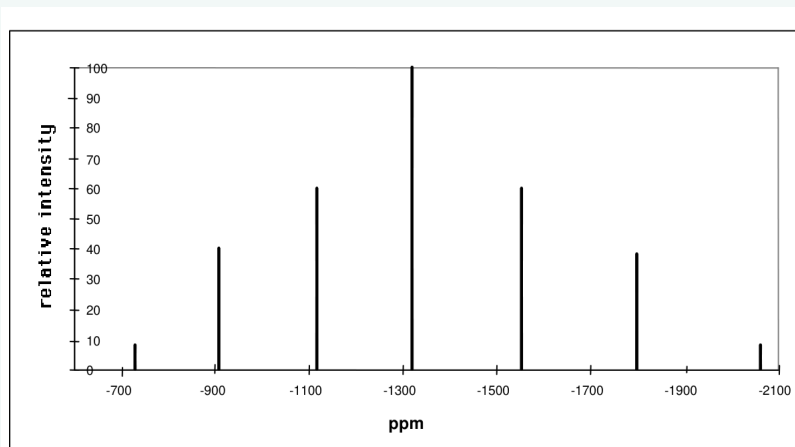


Рис. 2

Охлаждение раствора приводит к изменению этого спектра ЯМР на ядрах ^{119}Sn , и при -30°C наблюдаются десять пиков (рис. 3).

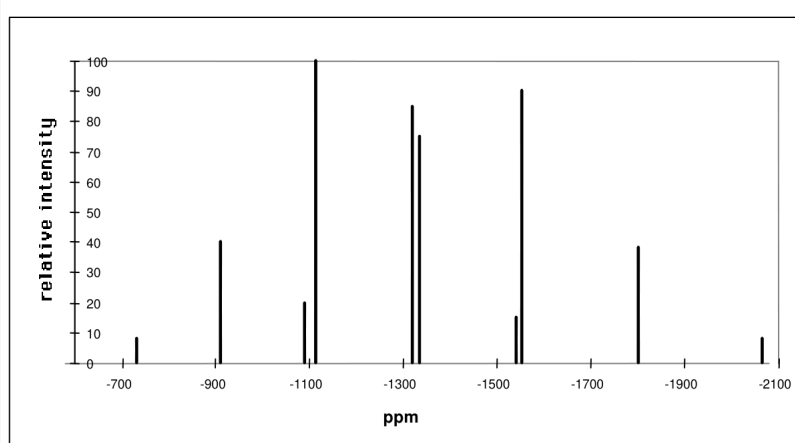


Рис. 3

6.10 Изобразите геометрию четырёх оловосодержащих частиц, присутствующих в этом растворе при -30°C , которым соответствуют пики при -1092 и -1115 , -1322 и -1336 м. д.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже SMILES для представления связности используются одинарные связи. Формальный отрицательный заряд помещён на Sn; степень окисления олова остаётся равной +4. Координационная геометрия указана отдельно. В SMILES для отдельных изомеров в **6.10** используется расширенное обозначение октаэдрической стереохимии, @OH1.

- 6.1** Хлорид олова(IV), SnCl_4 , Cl[Sn](Cl)(Cl)Cl: **тетраэдрическая** и **квадратно-плоская**.
- 6.2** Пентахлоридостаннат(IV), $[\text{SnCl}_5]^-$, Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl: **тригонально-бипирамидальная**, **квадратно-пирамидальная** и **плоская пятиугольная**.
- 6.3** **Тригонально-бипирамидальная**, соответствующая AX_5 .
- 6.4** Гексахлоридостаннат(IV), $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl: **октаэдрическая**, **тригонально-призматическая** и **плоская шестиугольная**.
- 6.5** **Октаэдрическая**, соответствующая AX_6 .
- 6.6** $[\text{SnCl}_5]^-$, пентахлоридостаннат(IV), Cl[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl; номинальное $m/z = 295$.
- 6.7** $[\text{SnBr}_5]^-$, пентабромидостаннат(IV), Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Br; номинальное $m/z = 515$.
- 6.8** Четыре новых иона:

m/z	Формула	Название	SMILES
339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^-$	Бромидотетрахлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-](Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^-$	Дибромидотрихлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^-$	Трибромидодихлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
471	$[\text{SnClBr}_4]^-$	Тетрабромидохлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-](Br)(Br)(Br)Cl</chem>

- 6.9** Семь отнесений сигналов, **слева направо на рис. 2**:

Пик	Формула	Название	SMILES
1, -732 м. д.	$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	Гексахлоридостаннат(IV)	<chem>Cl[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
2	$[\text{SnCl}_5\text{Br}]^{2-}$	Бромидопентахлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
3	$[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	Дибромидотетрахлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
4	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	Трибромидотрихлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
5	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$	Тетрабромидодихлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Cl)Cl</chem>
6	$[\text{SnClBr}_5]^{2-}$	Пентабромидохлоридостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Cl</chem>
7, -2064 м. д.	$[\text{SnBr}_6]^{2-}$	Гексабромидостаннат(IV)	<chem>Br[Sn-2](Br)(Br)(Br)(Br)Br</chem>

- 6.10** Все четыре частицы имеют **октаэдрическую** геометрию. Отнесения выполнены для **пар пиков**, без однозначного отнесения внутри каждой пары:

Пара пиков / м. д.	Изомер	SMILES для конкретного изомера
-1092 , -1115	цис -Дибромидотетрахлоридостаннат(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Cl</chem>
-1092 , -1115	транс -Дибромидотетрахлоридостаннат(IV), $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Cl)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>
-1322 , -1336	фац -Трибромидотрихлоридостаннат(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Br)(Cl)(Cl)Cl</chem>
-1322 , -1336	мер -Трибромидотрихлоридостаннат(IV), $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$	<chem>Br[Sn@OH1-2](Br)(Cl)(Cl)(Cl)Br</chem>

Решение

Вспомогательные ионы, используемые ниже, — **хлорид**, Cl^- , [Cl-], и **бромид**, Br^- , [Br-]. **Тетрабутиламмоний**, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]^+$, CCCC[N+] (CCCC) (CCCC) CCCC, служит противоионом. **Тетраметилолово**, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$, C[Sn](C)(C)C, служит стандартом в ЯМР.

6.1

Два требуемых рисунка можно описать следующим образом:

- Тетраэдрическая:** поместите Sn в центр правильного тетраэдра, а по одному Cl — в каждую вершину. Все углы $\text{Cl}-\text{Sn}-\text{Cl}$ приблизительно равны 109.5° .
- Квадратно-плоская:** поместите Sn в центр квадрата, а четыре атома Cl — в его вершины. Все пять атомов лежат в одной плоскости; углы между соседними связями равны 90° , а между противоположными — 180° .

Это возможные варианты расположения при координационном числе четыре. Обычная геометрия молекулярного хлорида олова(IV) — тетраэдрическая.

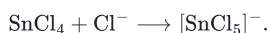
6.2

Для пяти лигандов возможны три варианта:

- **Тригонально-бипирамидальная:** три экваториальных атома Cl окружают Sn в одной плоскости с угловыми интервалами 120° . Два аксиальных атома Cl расположены над и под этой плоскостью; угол между аксиальными связями равен 180° , а углы между аксиальными и экваториальными связями — 90° .
- **Квадратно-пирамидальная:** четыре атома Cl образуют квадрат вокруг Sn в плоскости основания; пятый расположен над Sn на перпендикулярной оси.
- **Плоская пятиугольная:** все пять атомов Cl и Sn лежат в одной плоскости, причём Cl находятся в вершинах правильного пятиугольника с центром на Sn. Угол между направлениями соседних связей составляет 72° .

6.3

Кислотно-основная реакция по Льюису имеет вид



Ион имеет

$$4 + 5(7) + 1 = 40$$

валентных электронов. Размещение трёх неподелённых пар у каждого концевых атома хлора требует 30 электронов; остаются 10 электронов в пяти связях Sn–Cl. Таким образом, центральный атом имеет **пять связывающих пар и ни одной неподелённой пары**, что соответствует обозначению AX_5 в теории ОЭПВО.

Предпочтительная геометрия — **тригонально-бипирамидальная**. В ней шесть углов между парами лигандов равны 90° , три — 120° и один — 180° . В квадратной пирамиде восемь попарных углов равны 90° , тогда как в плоском пятиугольнике появляются угловые расстояния 72° . Поэтому тригональная бипирамида обеспечивает предпочтительное распределение пяти связывающих электронных областей.

6.4

Три варианта расположения при координационном числе шесть:

- **Октаэдрическая:** расположите лиганды вдоль шести направлений $+x, -x, +y, -y, +z, -z$, поместив Sn в начало координат.
- **Тригонально-призматическая:** расположите три атома Cl в вершинах равностороннего треугольника над Sn и три — в вершинах параллельного ему треугольника той же ориентации под Sn. Соответствующие вершины находятся непосредственно друг над другом.
- **Плоская шестиугольная:** расположите все шесть атомов Cl в вершинах правильного шестиугольника, поместив Sn в его центр в той же плоскости.

6.5

Суммарная реакция присоединения имеет вид



Общее число валентных электронов равно

$$4 + 6(7) + 2 = 48.$$

На неподелённые пары атомов хлора приходится 36 электронов; остаются 12 электронов в шести связях. Таким образом, центральный атом имеет шесть связывающих электронных областей и ни одной неподелённой пары: AX_6 .

Теория ОЭПВО предсказывает **октаэдрическое** расположение. Угол между любой парой направлений связей равен либо 90° , либо 180° . В альтернативных расположениях появляются меньшие угловые расстояния, в том числе 60° в плоском шестиугольнике.

6.6

Используем заданные массовые числа изотопов как номинальные массы в атомных единицах массы, u. Численное значение m/z равно массе иона в u, делённой на модуль его заряда в единицах элементарного заряда.

Для одноядерного комплекса олова(IV), содержащего n хлоридных лигандов, баланс зарядов даёт $z = 4 - n$. Для аниона

$$\frac{120 + 35n}{n - 4} = 295.$$

Следовательно,

$$120 + 35n = 295n - 1180 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

Обнаруживаемая частица — **пентахлоридостаннат(IV)**:

$$[\text{SnCl}_5]^-, \quad m = (120 + 5 \times 35) \text{u} = 295 \text{u}, \quad m/z = 295.$$

Для сравнения, для исходного дианиона с координационным числом шесть получилось бы

$$m/z = \frac{120 + 6(35)}{2} = 165,$$

что не соответствует наблюдаемому пику.

Согласующееся с наблюдением уравнение ионного превращения, сбалансированное по атомам и заряду, имеет вид



Это позволяет установить соответствующие состав и заряд без необходимости подробно рассматривать механизм электроспрейной ионизации.

6.7

Применяя тот же баланс зарядов к бромидному комплексу, получаем

$$\frac{120 + 79n}{n - 4} = 515.$$

Отсюда

$$120 + 79n = 515n - 2060 \implies n = 5, \quad z = -1.$$

Таким образом, обнаруживаемый ион — **пентабромидостаннат(IV)**:

$$[\text{SnBr}_5]^{-}, \quad m = (120 + 5 \times 79) \text{ u} = 515 \text{ u}, \quad m/z = 515.$$

Для исходного дианиона вместо этого получилось бы

$$m/z = \frac{120 + 6(79)}{2} = 297.$$

Соответствующее сбалансированное уравнение превращения имеет вид



6.8

Смешанные ионы с координационным числом пять имеют состав

$$[\text{SnCl}_{5-n}\text{Br}_n]^{-}, \quad n = 0, 1, \dots, 5.$$

Замена одного атома изотопа хлора на один атом изотопа брома увеличивает номинальную массу на

$$79 \text{ u} - 35 \text{ u} = 44 \text{ u}.$$

Следовательно,

$$\frac{m}{\text{u}} = 120 + 35(5 - n) + 79n = 295 + 44n.$$

Все эти ионы имеют заряд -1 , что даёт:

Число лигандов Br, n	m/z	Состав
0	295	$[\text{SnCl}_5]^{-}$
1	339	$[\text{SnCl}_4\text{Br}]^{-}$
2	383	$[\text{SnCl}_3\text{Br}_2]^{-}$
3	427	$[\text{SnCl}_2\text{Br}_3]^{-}$
4	471	$[\text{SnClBr}_4]^{-}$
5	515	$[\text{SnBr}_5]^{-}$

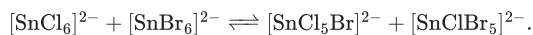
Таким образом, четыре промежуточных пика соответствуют четырём смешанным галогенидным ионам, перечисленным в разделе **Ответы 6.8**.

6.9

Методом ЯМР наблюдаются присутствующие в растворе комплексы с координационным числом шесть. Перераспределение галогенидных лигандов приводит к семи возможным составам

$$[\text{SnCl}_{6-n}\text{Br}_n]^{2-}, \quad n = 0, 1, \dots, 6.$$

Например, сбалансированное уравнение перераспределения имеет вид



Крайний сигнал комплекса, содержащего только хлоридные лиганды, находится при -732 м. д. На рис. 2 крайний сигнал комплекса, содержащего только бромидные лиганды, расположен приблизительно при -2064 м. д. Последовательность промежуточных резонансных сигналов относят к последовательному замещению Cl на Br, что даёт приведённые в разделе **Ответы 6.9** отнесения слева направо.

При 60°C геометрические изомеры данного состава взаимопревращаются достаточно быстро, чтобы давать усреднённый резонансный сигнал для этого состава. Охлаждение замедляет их взаимопревращение и позволяет разрешить дополнительные сигналы.

Ожидаемое число различных октаэдрических геометрических изомеров:

Число лигандов Br	Возможные геометрические варианты	Число сигналов при их разрешении
0	Одно расположение	1
1	Одно расположение	1
2	цис, транс	2
3	фац, мер	2
4	цис, транс, определяемые по двум лигандам Cl	2
5	Одно расположение	1
6	Одно расположение	1
Всего		10

Таким образом, наблюдаемое увеличение числа пиков с семи до десяти согласуется с разрешением сигналов геометрических изомеров составов, содержащих два, три и четыре бромидных лиганда.

6.10

Пара пиков при -1092 и -1115 м. д. относится к составу $[\text{SnCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$, два геометрических изомера которого — **цис** и **транс**.

Пара пиков при -1322 и -1336 м. д. относится к $[\text{SnCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$, два геометрических изомера которого — **фац** и **мер**.

Для точного построения рисунков поместите Sn в начало координат, а шесть позиций лигандов расположите вдоль $+x$, $-x$, $+y$, $-y$, $+z$, $-z$. Заполните позиции следующим образом; каждую позицию, не занятую Br, занимает Cl.

Изомер	Позиции Br	Геометрическое описание
цис-[SnCl ₄ Br ₂] ²⁻	+z, +x	Два лиганда Br находятся рядом; Br—Sn—Br = 90°.
транс-[SnCl ₄ Br ₂] ²⁻	+z, -z	Два лиганда Br находятся напротив друг друга; Br—Sn—Br = 180°.
фац-[SnCl ₃ Br ₃] ²⁻	+z, +x, +y	Три лиганда Br занимают одну треугольную грань. Каждый угол Br—Sn—Br равен 90°.
мер-[SnCl ₃ Br ₃] ²⁻	+z, -z, +x	Два лиганда Br находятся напротив друг друга. Все три лиганда Br лежат в одной плоскости, проходящей через Sn; углы между ними попарно равны 180°, 90°, 90°.

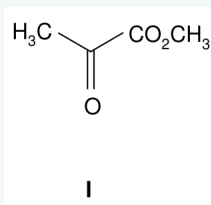
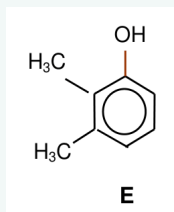
Приведённая информация позволяет определить эти **две пары изомеров**. Она не позволяет однозначно установить, какому изомеру принадлежит каждый отдельный резонансный сигнал в каждой паре. Одних относительных высот пиков недостаточно для такого отнесения без дополнительных предположений о долях изомеров и отклике в ЯМР.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Ароматические лактоны *Aspergillus nidulans* и синтез D

Структурные формулы, необходимые для понимания этого задания, приведены в бланке ответов.

Гриб *Aspergillus nidulans* вырабатывает два изомерных ароматических лактона (циклических сложных эфира) **A** и **B** (C₁₀H₁₀O₄), каждый из которых растворялся в холодном водном растворе NaOH, но не в водном растворе NaHCO₃. Оба соединения, **A** и **B**, давали фиолетовое окрашивание с водным раствором FeCl₃. При реакции **A** с CH₃I в присутствии K₂CO₃ образовывалось соединение **C** (C₁₁H₁₂O₄), в котором методом ЯМР-спектроскопии ¹H было установлено наличие трёх неэквивалентных метильных групп, одна из которых была непосредственно связана с ароматическим кольцом. Селективное деметилирование **C** с помощью BCl₃ с последующей обработкой водой давало **D** — новый изомер **A**. Спектр ЯМР ¹H соединения **D** отчётливо указывал на наличие гидроксильной группы, участвующей во внутримолекулярной водородной связи, с сигналом при δ 11.8 м.д.



Соединение **D** было синтезировано следующим образом: метилирование фенола **E** (MeI/K₂CO₃) давало **F** (C₉H₁₂O₂), который, в свою очередь, восстанавливали металлическим литием в жидком аммиаке в присутствии 2-метилпропан-2-ола с получением симметричного несопряжённого диена **G**. Сопряжение двойных связей этого диена достигалось реакцией с KNH₂ в жидком аммиаке с последующей обработкой водой; в результате этого процесса образовывался только один продукт **H**. Озонолиз **H** с последующей невозстановительной обработкой реакционной смеси давал среди прочих продуктов кетозфир **I**.

Соединение **H** вступало в реакцию Дильса—Альдера с диметилowym эфиром бут-2-индиовой кислоты **J** с образованием аддукта **K** (C₁₅H₂₀O₆), который при нагревании отщеплял этен, образуя ароматический сложный эфир **L**. Щелочной гидролиз **L** с последующим подкислением раствора давал **M** (C₁₁H₁₂O₆), который при нагревании в вакууме превращался в **N** (C₁₁H₁₀O₅). Восстановление **N** с помощью NaBH₄ в диметилформамиде давало **C** и изомерный лактон **O**, который можно было также получить метилированием **B**.

7.1 Впишите структурные формулы **A–O** в предоставленный бланк ответов.

7.2 В последнем поле бланка ответов приведите вторую возможную структурную формулу **B**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1.** Структурные формулы перечислены ниже. Для получения ответа необходимо исправить нижний левый заместитель в **E** на метоксигруппу.

При нумерации фталида карбонильная группа находится при C1, атом кислорода кольца — в положении 2, а метиленовая группа — при C3. Положения 4–7 ароматического кольца нумеруются от метиленовой группы к карбонильной.

Соединение	Название	SMILES
A	5-Гидрокси-7-метокси-6-метилфталид	O=C1OCc2cc(O)c(C)c(C)c1OC

Соединение	Название	SMILES
B	4-Гидрокси-6-метокси-5-метилфталид; один из допустимых вариантов	<chem>O=C1OCc2c(O)c(C)c(OC)cc21</chem>
C	5,7-Диметокси-6-метилфталид	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(OC)c21</chem>
D	7-Гидрокси-5-метокси-6-метилфталид	<chem>O=C1OCc2cc(OC)c(C)c(O)c21</chem>
E	3-Метокси-2-метилфенол	<chem>Oc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
F	1,3-Диметокси-2-метилбензол	<chem>COc1c(C)c(OC)ccc1</chem>
G	1,5-Диметокси-6-метилциклогекса-1,4-диен	<chem>COC1=CCC=C(OC)C1C</chem>
H	1,3-Диметокси-2-метилциклогекса-1,3-диен	<chem>COC1=C(C)C(OC)=CC1</chem>
I	Метил-2-оксопропаноат, или метилпируват	<chem>CC(=O)C(=O)OC</chem>
J	Диметилбут-2-индиоат, или диметилацетилендикарбоксилат	<chem>COC(=O)C#CC(=O)OC</chem>
K	Диметил-1,5-диметокси-6-метилбицикло[2.2.2]окта-2,5-диен-2,3-дикарбоксилат, рацемат	<chem>CO[C@]12C(C)=C(OC)[C@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC</chem>
L	Диметил-3,5-диметокси-4-метилфталат	<chem>COC(=O)c1c(C(=O)OC)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
M	3,5-Диметокси-4-метилфталевая кислота	<chem>O=C(O)c1c(C(=O)O)c(OC)c(C)c(OC)c1</chem>
N	Ангидрид 3,5-диметокси-4-метилфталевой кислоты	<chem>O=C1OC(=O)c2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>
O	4,6-Диметокси-5-метилфталид	<chem>O=C1OCc2c(OC)c(C)c(OC)cc21</chem>

Запись SMILES для **K** задаёт один энантиомер. Его зеркальный изомер, образующийся в равном количестве, имеет запись CO[C@@]12C(C)=C(OC)[C@@H](CC1)C(C(=O)OC)=C2C(=O)OC.

- 7.2. Вторая допустимая структура **B** — **6-гидрокси-4-метокси-5-метилфталид**, O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21. Два варианта структуры **B** можно поменять местами в ответах на 7.1 и 7.2.

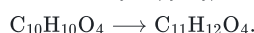
Решение

7.1. Установление структур А–О

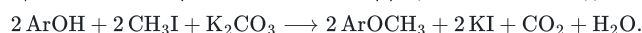
Фенольные группы и метилирование.

Растворимость в водном растворе гидроксида, нерастворимость в растворе гидрокарбоната и фиолетовое окрашивание при реакции с хлоридом железа(III) указывают на наличие фенольных гидроксильных групп в **A** и **B**. Отсутствие реакции с гидрокарбонатом также свидетельствует против наличия свободной карбоксильной группы.

Метилирование заменяет атом водорода фенольной группы на метильную группу, что приводит к наблюдаемому изменению формулы:



Общее уравнение метилирования **A** → **C**, **B** → **O** и **E** → **F** с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь Ar обозначает соответствующий замещённый ароматический фрагмент.

E → **F** → **G**: метилирование и восстановление по Бёрчу.

Структура **E**, согласующаяся с молекулярной формулой, — 3-метокси-2-метилфенол. Метилирование его гидроксильной группы даёт **F**, 1,3-диметокси-2-метилбензол, с требуемой формулой $C_9H_{12}O_2$.

В этом абзаце сохраним нумерацию ароматического кольца **F**: метоксигруппы находятся при C1 и C3, а метильная группа — при C2. При восстановлении по Бёрчу водород присоединяется к C2 и C5, а двойные связи C1=C6 и C3=C4 сохраняются. При этом образуется **G**, две половины которого эквивалентны при отражении в плоскости, проходящей через атом углерода с метильной группой и противоположный метиленовый атом углерода.

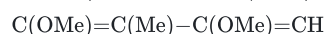
Суммарное уравнение восстановления имеет вид



Донором протонов служит 2-метилпропан-2-ол, CC(C)(C)O; его сопряжённое основание представлено трет-бутоксидом лития, [Li+].[O-]C(C)(C)C.

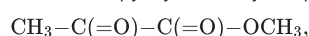
G → **H**: установление структуры по озонолузу.

Катализируемая основанием миграция двойных связей даёт сопряжённый диен **H**, содержащий последовательность



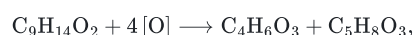
в своём четырёхуглеродном диеновом фрагменте. Два остальных атома кольца входят в состав метиленовых групп. Атомы не присоединяются и не отщепляются, поэтому и **G**, и **H** имеют формулу $C_9H_{14}O_2$.

При озонолузе разрываются две двойные связи, но сохраняется одинарная связь между двумя средними атомами углерода диенового фрагмента. Один из них несёт метильную группу, другой — метоксигруппу. Поэтому их превращение в карбонильные атомы углерода даёт



то есть именно **I**, метилпируват.

Второй карбонильный фрагмент — метил-4-оксобутаноат, COC(=O)CCC=O. Уравнение первоначального расщепления с соблюдением баланса атомов имеет вид



где $[O]$ обозначает окислительный эквивалент, соответствующий одному атому кислорода. При невозможности восстановления реакционной смеси альдегидный фрагмент может далее окисляться до монометилового эфира янтарной кислоты, COC(=O)CCC(=O)O:



Структура **H** устанавливается по образованию метилпирувата независимо от дальнейшей судьбы второго фрагмента.

H + J → K: формирование расположения заместителей в ароматическом кольце.

Концевые атомы углерода диенового фрагмента **H** образуют две новые связи углерод–углерод с атомами углерода тройной связи **J**. При этом получается бицикло[2.2.2]октадиен **K**:



Чтобы изобразить **K**, соедините два его узловых атома тремя двухуглеродными мостиками:

- $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$;
- $-\text{C}(\text{Me})=\text{C}(\text{OMe})^-$;
- $-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})^-$.

Один узловых атом несёт метоксигруппу, другой — атом водорода. Запись SMILES в разделе «Ответы» задаёт их относительную конфигурацию; в реакции образуется рацемат.

При нагревании насыщенный двухуглеродный мостик отщепляется в виде этена, $\text{C}=\text{C}$, и образуется ароматический сложный эфир **L**:



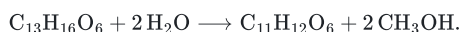
Шесть заместителей при новом бензольном кольце расположены в следующем порядке при обходе кольца:



Следовательно, **L** — диметил-3,5-диметокси-4-метилфталат.

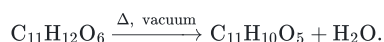
L → M → N: гидролиз и образование ангидрида.

Щелочной гидролиз превращает обе метилэфирные группы в карбоксилатные. Подкисление даёт дикарбоновую кислоту **M** с соседними карбоксильными группами; арилметиловые эфирные группы остаются неизменными. Суммарное уравнение, включающее подкисление, имеет вид



Низкомолекулярными продуктами являются метанол, CO , и, на следующей стадии дегидратации, вода, O .

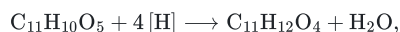
При нагревании орто-дикарбоновой кислоты в вакууме отщепляется вода и замыкается пятичленный ангидридный цикл:



Таким образом, **N** — ангидрид 3,5-диметокси-4-метилфталевой кислоты.

N → C и O: две ориентации фталидного фрагмента.

При восстановлении любая из двух неэквивалентных карбонильных групп ангидрида может превратиться в метиленовую группу фталида. Другая карбонильная группа сохраняется в качестве карбонильной группы лактона. Суммарное уравнение восстановления с расставленными коэффициентами для любого из двух продуктов имеет вид



где $[\text{H}]$ обозначает восстановительный эквивалент водорода.

Таким образом, возможны два продукта:

- 5,7-диметокси-6-метилфталид;
- 4,6-диметокси-5-метилфталид.

Сведения о водородной связи позволяют определить, какой из них является **C**.

C → D: определение ориентации лактонного фрагмента и структуры A.

Фенольная гидроксильная группа при C7 фталида находится рядом с карбонильной группой лактона и может образовывать прочную внутримолекулярную водородную связь $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}=\text{C}$. При этом возникает шестичленная структура, замкнутая водородной связью, что объясняет сигнал, сильно смещённый в слабое поле, при $\delta 11.8$ ppm. Эта водородная связь представляет собой пространственное взаимодействие и не кодируется в обычной записи SMILES.

Соответственно:

- **C** должен быть 5,7-диметокси-6-метилфталидом.
- Селективное расщепление его метилэфирной группы при C7 даёт **D**, 7-гидрокси-5-метокси-6-метилфталид.
- Другой продукт восстановления — **O**, 4,6-диметокси-5-метилфталид.

Суммарное уравнение деметилирования и последующей обработки водой с расставленными коэффициентами имеет вид



Поскольку метилирование **A** даёт **C**, **A** имеет тот же скелет, в котором одна метоксигруппа заменена гидроксильной. Поскольку **D** является другим изомером, в **A** гидроксильная группа должна находиться при C5, а метоксигруппа — при C7: это **5-гидрокси-7-метокси-6-метилфталид**.

Такое отнесение также объясняет наличие трёх неэквивалентных метильных групп в **C**: двух неэквивалентных метоксигрупп и одной метильной группы, связанной с ароматическим кольцом.

Установление структуры B.

Метилирование **B** даёт **O**, поэтому **B** должен иметь скелет 5-метилфталида с кислородсодержащими заместителями в положениях 4 и 6. Один кислородсодержащий заместитель — гидроксильная группа, другой — метоксигруппа. Любое из двух их расположений согласуется со всеми приведёнными наблюдениями для **B**.

Для 7.1 выберем **4-гидрокси-6-метокси-5-метилфталид**.

7.2. Вторая структура В

Перестановка гидроксильной и метоксигруппы даёт **6-гидрокси-4-метокси-5-метилфталид**, $O=C1OCc2c(OC)c(C)c(O)cc21$.

Оба варианта имеют формулу $C_{10}H_{10}O_4$, содержат фенольную гидроксильную группу и при метилировании дают одно и то же соединение **О**. Приведённые наблюдения не позволяют различить их.

Решение проверено по официальному решению.