

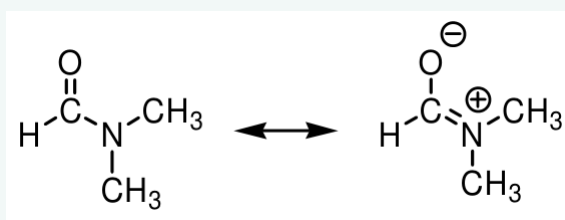
IChO 2005

Теоретические задачи и решения · Тайбэй, Тайвань · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2005/

Задача 1: Химия амидов и фенолов

При конденсации карбоновой кислоты с амином образуется амид. Например, при конденсации муравьиной кислоты с диметиламином образуется N,N-диметилформамид (DMF), который можно описать следующими резонансными структурами.



1.1 Предскажите порядок температур плавления N,N-диметилформамида (соединение **A**), N-метилацетамида ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$, соединение **B**) и пропионамида (соединение **C**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$). Запишите ответ в порядке убывания температуры плавления следующим образом:

____ > ____ > ____ (Вставьте обозначения соединений **A**, **B**, **C**)

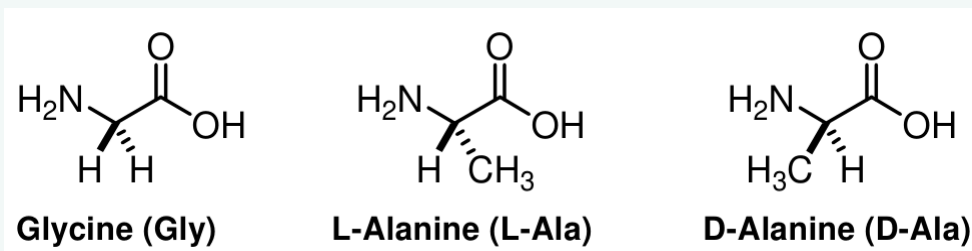
1.2 Карбонильные группы обычно идентифицируют по характерным интенсивным полосам поглощения в инфракрасных спектрах. Положение полосы поглощения зависит от прочности связи $\text{C}=\text{O}$, которая, в свою очередь, отражается в длине этой связи. В амидах прочность карбонильной связи можно объяснить с помощью приведённой выше резонансной структуры. Например, циклогексанон имеет полосу поглощения карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) при 1715 cm^{-1} . Предскажите положение полосы поглощения карбонильной группы пропионамида по сравнению с циклогексаноном. Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) 1660 cm^{-1} вследствие меньшей длины карбонильной связи.
- (b) 1660 cm^{-1} вследствие большей длины карбонильной связи.
- (c) 1740 cm^{-1} вследствие меньшей длины карбонильной связи.
- (d) 1740 cm^{-1} вследствие большей длины карбонильной связи.

1.3 Глицин ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$) является α -аминокислотой. Три молекулы глицина могут образовать трипептид Gly-Gly-Gly за счёт образования амидных связей с отщеплением двух молекул воды. Изобразите структурную формулу этого трипептида.

1.4 Если α -аминокислота содержит заместитель, возможно существование оптических изомеров. Например, L-аланин и D-аланин — два энантиомера. Каково число всех возможных линейных трипептидов, которые можно получить, используя следующие три

аминокислоты — глицин, L-аланин и D-аланин — в качестве исходных веществ в реакции конденсации?



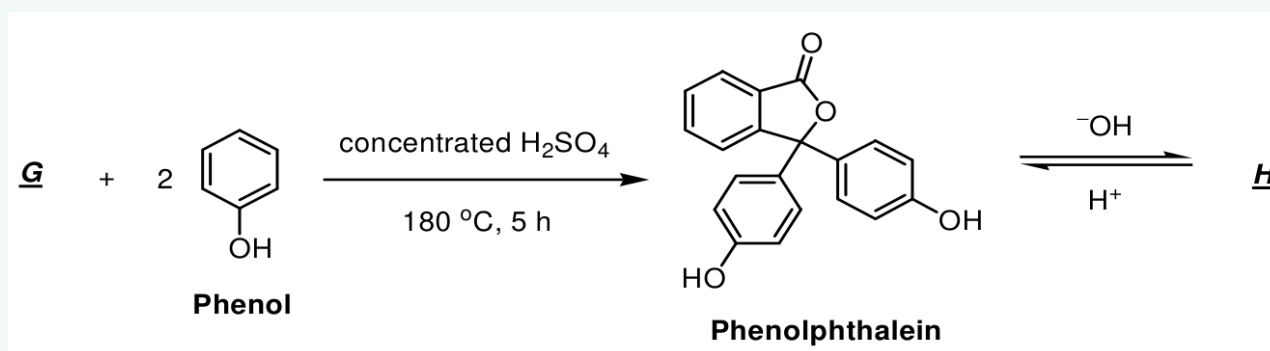
1.5 Сколько из трипептидов, синтезированных в 1-4, оптически активны?

В настоящее время электрофорез в полиакриламидном геле (PAGE) широко используется для анализа белков и нуклеиновых кислот. Однако одним из первых применений полиамидного геля было разделение фенольных соединений методом тонкослойной хроматографии. Фенольные соединения с различными заместителями обладают разной кислотностью. Более высокая кислотность приводит к более прочному связыванию с гелем PAGE.

1.6 Предскажите сродство фенола (соединение **D**), 4-метилфенола (соединение **E**) и 4-нитрофенола (соединение **F**) к полиамидному гелю. Запишите ответ в порядке убывания сродства следующим образом:

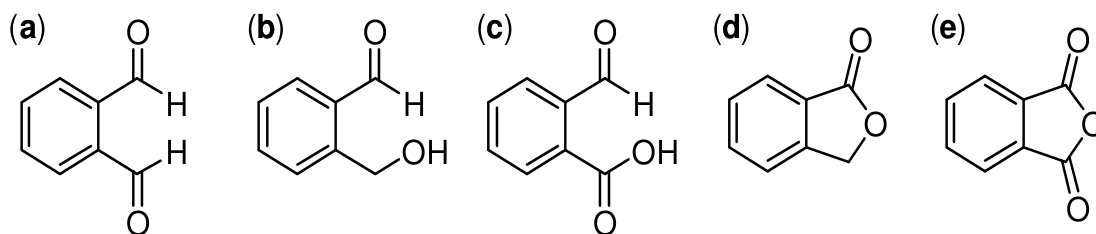
___ > ___ > ___ (Вставьте обозначения соединений **D**, **E** и **F**)

Максимум поглощения молекулы в её ультрафиолетовом и видимом спектре (УФ-видимом спектре) связан с числом сопряжённых двойных связей в цепи. Соединение, содержащее более 5 сопряжённых двойных связей, обычно поглощает видимый свет и поэтому имеет дополнительный цвет. Например, фенолфталеин — широко используемый кислотно-основной индикатор, бесцветный в кислых и нейтральных растворах, но имеющий красновато-розовую окраску в щелочных растворах (pH 8.3–10.0).



1.7 Изобразите структурную формулу образующегося из фенолфталеина соединения **H**, которое обуславливает красновато-розовую окраску в водном растворе NaOH.

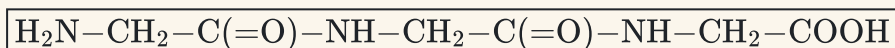
1.8 Простой способ получения фенолфталеина заключается в конденсации соединения **G** с 2 эквивалентами фенола. Какой реагент наиболее эффективно использовать в качестве **G** для осуществления этого превращения? Выберите ответ из следующих соединений.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1 $C > B > A$: пропионамид $\text{CCC}(=\text{O})\text{N} > \text{N-метилацетамид } \text{CC}(=\text{O})\text{NC} > \text{N,N-диметилформамид } \text{CN}(\text{C})\text{C}=\text{O}$.
- 1.2 (b): 1660 cm^{-1} , поскольку карбонильная связь длиннее.
- 1.3 Глицилглицилглицин (триглицин), $\text{NCC}(=\text{O})\text{NCC}(=\text{O})\text{NCC}(=\text{O})\text{O}$:



- 1.4 27 линейных трипептидов.
- 1.5 26 оптически активных трипептидов, составляющих 13 энантиомерных пар.
- 1.6 $F > D > E$: 4-нитрофенол $\text{Oc1ccc}([N^+](=\text{O})[O-])\text{cc1} > \text{фенол } \text{Oc1ccccc1} > 4\text{-метилфенол (п-крезол) } \text{Cc1ccc(O)\text{cc1}}$.
- 1.7 Н — хиноидный дианион фенолфталеина с раскрытым кольцом, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_4^{2-}$.
Одна из резонансных структур:
 $\text{O}=\text{C}([O-])\text{c1ccccc1C}(=\text{C1}=\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C1})\text{c1ccc}([O-])\text{cc1}$.
- 1.8 (e): G — фталевый ангидрид, $\text{O}=\text{C1OC}(=\text{O})\text{c2ccccc21}$.

Решение

1.1

Эти три амида — структурные изомеры с одинаковой молекулярной формулой $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$. Основой для предсказания служат различия в их способности образовывать межмолекулярные водородные связи.

Соединение	Тип амида	Число связей N—H в молекуле
A, N,N-диметилформамид	Третичный	0
B, N-метилацетамид	Вторичный	1
C, пропионамид	Первичный	2

Все три соединения содержат карбонильный атом кислорода, способный выступать акцептором водородных связей. Пропионамид имеет два атома водорода, способных участвовать в образовании водородных связей в качестве доноров, и может образовывать разветвлённую

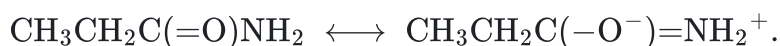
межмолекулярную сеть. У N-метилацетамида такой атом водорода один, а у N,N-диметилформамида их нет.

Поэтому ожидаемая прочность кристаллической решётки, скреплённой водородными связями, возрастает от А к В и далее к С, что даёт

$$C > B > A.$$

1.2

Неподелённая электронная пара атома азота в пропионамиде делокализуется с участием карбонильной группы:



Резонансная структура пропионамида с разделёнными зарядами имеет запись SMILES CCC([O-])=[NH2+].

Вклад этой структуры придаёт карбонильной связи частично одинарный характер. Поэтому по сравнению с карбонильной связью в циклогексаноне, O=C1CCCCC1, карбонильная связь амида длиннее и имеет меньшую силовую постоянную валентного колебания.

В приближении гармонического осциллятора

$$\tilde{\nu} \approx \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где k — силовая постоянная, а μ — эффективная приведённая масса. Меньшая силовая постоянная снижает волновое число полосы поглощения по сравнению с 1715 cm^{-1} .

Таким образом, правильный вариант ответа:

(b): 1660 cm^{-1} , вследствие большей длины карбонильной связи.

1.3

Глицин имеет запись NCC(=O)O. Для соединения трёх молекул глицина необходимы две пептидные связи, каждая из которых образуется с отщеплением одной молекулы воды, O:



Продукт — **глицилглицилглицин**, также называемый **триглицином**, NCC(=O)NCC(=O)NCC(=O)O.

Искомая структурная формула представляет собой линейную цепь со свободной аминогруппой на одном конце, свободной карбоксильной группой на другом и двумя пептидными связями -C(=O)-NH- между ними. В каждом аминокислотном остатке α -атом углерода входит в группу CH_2.

1.4

Доступны следующие остатки:

Аминокислота	Конфигурация	SMILES
Глицин	Ахирален	<chem>NCC(=O)O</chem>
L-аланин	<i>S</i>	<chem>N[C@H](C)C(=O)O</chem>
D-аланин	<i>R</i>	<chem>N[C@@H](C)C(=O)O</chem>

Каждая из трёх позиций независимо может быть занята любым из этих трёх остатков. Повторения допускаются, как показывает пример Gly-Gly-Gly в 1.3.

Пептидные последовательности читают от аминоконца к карбоксильному концу. Поскольку эти концы различны, обращение последовательности в общем случае даёт другой пептид.

Следовательно,

$$N = 3 \times 3 \times 3 = \boxed{27}.$$

1.5

Gly-Gly-Gly не содержит стереогенных центров и ахирален. Каждый другой пептид содержит по меньшей мере один остаток аланина.

При зеркальном отражении L-аланин и D-аланин меняются местами в каждой занятой ими позиции, а глицин остаётся неизменным. Различие аминоконца и карбоксильного конца исключает операцию симметрии, которая обращала бы направление цепи и совмещала различные позиции остатков. Поэтому смешанные L/D-последовательности не образуют мезопептидов.

Только Gly-Gly-Gly идентичен своему зеркальному отражению. Следовательно,

$$N_{\text{оптически активных}} = 27 - 1 = \boxed{26}.$$

Они образуют

$$\frac{26}{2} = \boxed{13}$$

энантиомерных пар. Здесь подсчитываются индивидуальные пептиды; эквимольная смесь энантиомерной пары имела бы нулевое суммарное оптическое вращение.

1.6

В условии указано, что более высокая кислотность фенола обеспечивает более прочное связывание с гелем. Порядок кислотности определяется стабилизацией сопряжённых оснований:

Исходное соединение	Сопряжённое основание	SMILES сопряжённого основания
D, фенол	Фенолят-ион	<chem>[O-]c1ccccc1</chem>
E, 4-метилфенол	4-Метилфенолят-ион	<chem>Cc1ccc([O-])cc1</chem>
F, 4-нитрофенол	4-Нитрофенолят-ион	<chem>[O-]c1ccc([N+](=O)[O-])cc1</chem>

Нитрогруппа в пара-положении оттягивает электронную плотность за счёт как индуктивного, так и мезомерного эффекта, стабилизируя сопряжённое основание и повышая кислотность.

Метильная группа отдаёт электронную плотность, поэтому соответствующий фенол обладает меньшей кислотностью, чем незамещённый фенол.

Следовательно,

$$\text{кислотность: } F > D > E.$$

Согласно указанной зависимости между кислотностью и связыванием с гелем,

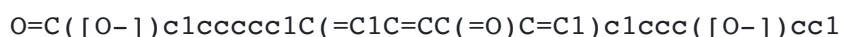
$$\boxed{\text{сродство к гелю: } F > D > E}.$$

Атом водорода фенольной группы может образовывать водородную связь с карбонильным атомом кислорода амидной группы в геле; более кислые фенолы являются более сильными донорами в этом взаимодействии.

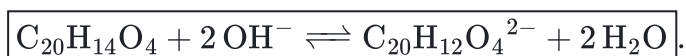
1.7

Нейтральный **фенолфталеин**, O=C1OC(c2ccc(O)cc2)(c2ccc(O)cc2)c2ccccc21, содержит замкнутое лактонное кольцо и тетраэдрический центральный атом углерода. Этот атом углерода прерывает сопряжение между кольцами, происходящими из фенола.

В указанном щелочном интервале перехода окраски индикатора отщепление двух протонов и раскрытие лактонного кольца приводят к образованию **хиноидного дианиона фенолфталеина** **H**:



Сбалансированное сокращённое ионное уравнение имеет вид



Здесь источником гидроксид-иона, $[OH^-]$, служит водный раствор гидроксида натрия, $[Na^+]$. $[OH^-]$.

Чтобы точно изобразить приведённую резонансную структуру:

- Раскройте лактонное кольцо, разорвав связь между его атомом кислорода и центральным атомом углерода. Образовавшаяся карбоксилатная группа находится в орто-положении к заместителю с центральным атомом углерода в исходном конденсированном бензольном кольце.
- Соедините центральный атом углерода одинарными связями с этим бензольным кольцом и с кольцом, содержащим фенолятную группу в пара-положении.
- Соедините центральный атом углерода двойной связью со вторым кольцом, происходящим из фенола. Изобразите это кольцо в хиноидной форме, с карбонильной группой в пара-положении к экзоциклической двойной связи и двумя внутрициклическими связями $C=C$.
- Поместите один отрицательный заряд на фенолятный атом кислорода и один на атом кислорода карбоксилатной группы, чтобы суммарный заряд составлял $2-$.

Передача электронной плотности от депротонированного фенольного атома кислорода, сопровождающаяся смещением π -связей кольца и разрывом лактонной связи, создаёт эту сопряжённую систему. В эквивалентной резонансной структуре два кольца, происходящих из фенола, обмениваются ролями карбонильного и фенолятного фрагментов.

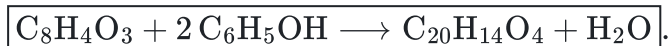
Запись SMILES представляет одну из резонансных структур; в реальной электронной структуре связи и заряд делокализованы. Центральный атом углерода теперь имеет тригонально-плоское окружение, что обеспечивает протяжённое сопряжение, смещающее поглощение в видимую область и вызывающее красновато-розовую окраску.

1.8

Правильный реагент — **фталевый ангидрид**, O=C1OC(=O)c2ccccc21, соответствующий варианту **(e)**.

Его циклическая ангидридная группа обеспечивает два соседних атома углерода карбонильных групп, необходимых для формирования лактонного скелета. Кислотная активация позволяет провести конденсацию с фенолом, гидроксильная группа которого направляет замещение в пара-положение. Присоединение двух молекул фенола и образование лактона дают фенолфталеин.

Сбалансированное суммарное уравнение реакции имеет вид



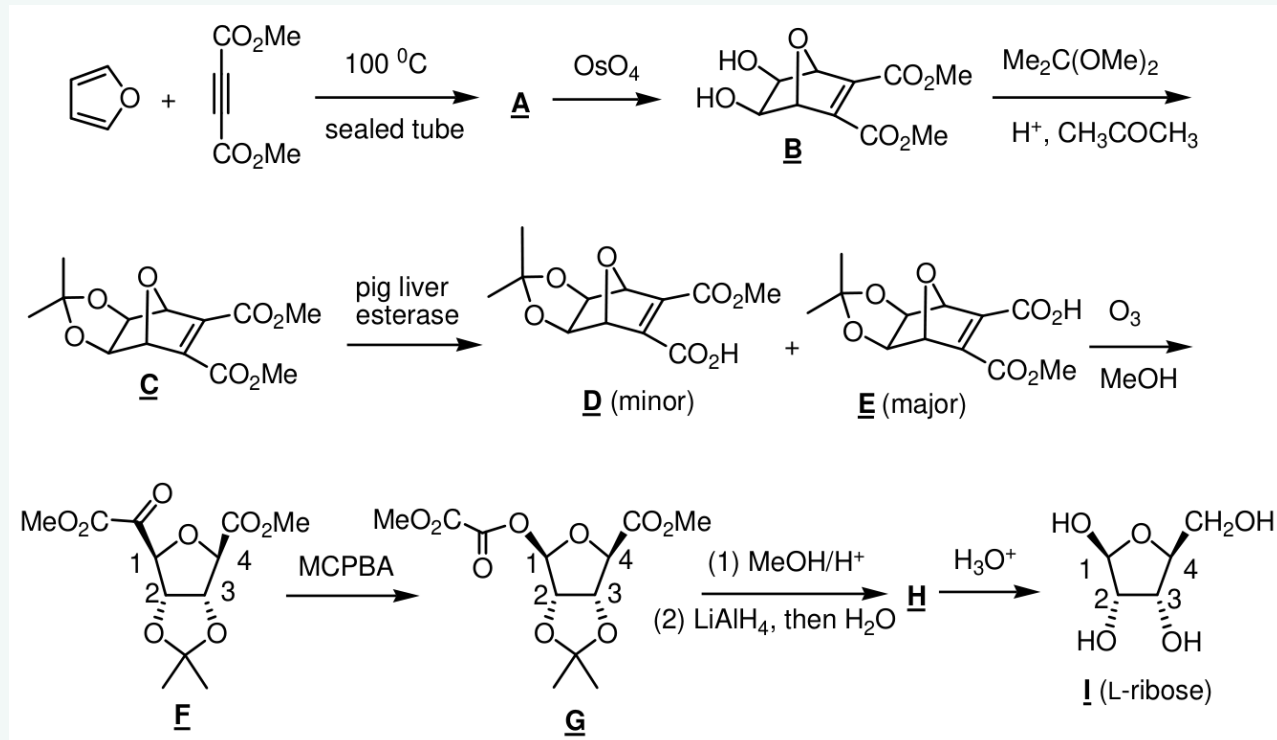
Реагенты и продукт — соответственно фталевый ангидрид, фенол Oc1ccccc1 и фенолфталеин O=C1OC(c2ccc(O)c2)(c2ccc(O)c2)c2ccccc21.

Указанные условия — концентрированная серная кислота, OS(=O)(=O)O, при 180°C в течение 5 ч. Кислота способствует конденсации и не расходуется в суммарном уравнении. При использовании ангидрида в качестве исходного вещества суммарно образуется **одна молекула воды** как побочный продукт.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Органический синтез и стереохимия

Природные углеводы обычно образуются в результате фотосинтеза в растениях. Однако углеводы, не встречающиеся в природе, можно получить методами органического синтеза. Ниже приведена схема синтеза не встречающейся в природе L-рибозы (соединение **I**).



2.1 Соединение **A** имеет молекулярную формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Изобразите структурную формулу **A**.

2.2 На основании химических превращений в последовательности реакций от **A** до **C** укажите, верны или неверны следующие утверждения (используйте Т для верных и F для неверных утверждений).

- ___ (a) OsO_4 является окислителем в реакции превращения **A** в **B**.
- ___ (b) В реакции превращения **B** в **C** в качестве побочного продукта образуется MeOH .
- ___ (c) Протоны служат катализатором превращения **B** в **C**.
- ___ (d) В отсутствие $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ соединение **C** также будет образовываться, хотя и с меньшим выходом.

Эстераза печени свиньи — фермент, способный гидролизовать сложные эфиры до карбоновых кислот. Гидролиз **C** под действием эстеразы печени свиньи привёл к получению смеси энантиомеров **D** и **E**, в которой преобладал **E**. Удельное оптическое вращение смеси составляло $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -37.1^\circ$. Дополнительная очистка перекристаллизацией позволила получить чистый **E** с удельным оптическим вращением $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -49.0^\circ$.

2.3 Каково молярное соотношение **D/E** в смеси продуктов до перекристаллизации? Приведите расчёт.

2.4 Реакция **F** с мета-хлорпербензойной кислотой (MCPBA) привела к образованию продукта **G**. Укажите, верны или неверны следующие утверждения (используйте Т для верных и F для неверных утверждений).

- ___ (a) В этой реакции происходило окисление соединения **F**.
- ___ (b) Внедрённый атом кислорода происходил из MCPBA.
- ___ (c) Обозначение *R/S* для C-1 осталось неизменным после реакции по сравнению с исходным соединением.

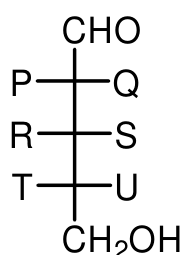
Молекулярная формула **H** — $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_5$. Ниже приведены данные протонного ЯМР для **H**: ЯМР ^1H (CDCl_3) δ 1.24 (с, 3H), 1.40 (с, 3H), 3.24 (м, 1H), 3.35 (с, 3H), 3.58 (м, 2H), 4.33 (м, 1H); 4.50 (д, $J = 6 \text{ Hz}$, 1H), 4.74 (д, $J = 6 \text{ Hz}$, 1H), 4.89 (с, 1H).

2.5 Изобразите конфигурационную формулу **H**.

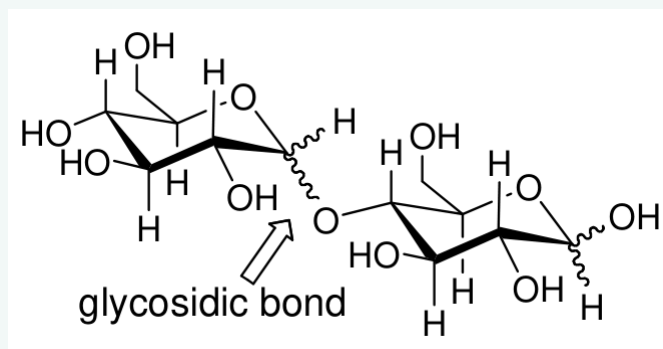
2.6 Укажите обозначения R/S для атомов C-1, C-2, C-3 и C-4 соединения **I**. Приведите ответы в следующем виде:

C-1: _; C-2: _; C-3: _; C-4: .

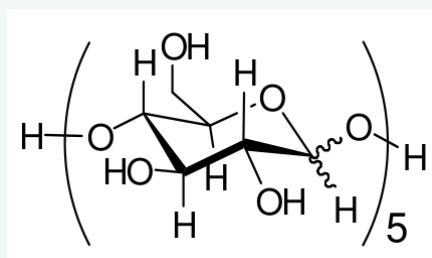
2.7 Какие группы обозначены P, Q, R, S, T и U в проекции Фишера соединения **I** (L-рибозы)?



Дисахариды — это соединения, состоящие из двух моносахаридных звеньев, соединённых гликозидной связью. Полисахариды содержат от десяти до нескольких тысяч моносахаридных звеньев. Ниже приведён пример дисахариды:



2.8 Сколько диастереоизомеров можно получить для пентасахариды **J**, если он образован из пяти звеньев D-глюкозы?



пентасахариды **J**, образованный из D-глюкозы

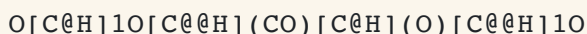
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1 A** — диметил-7-оксабицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2,3-дикарбоксилат:
COC(=O)C1=C(C(=O)OC)[C@H]2C=C[C@@H]1O2
- **2.2** (a) T; (b) T; (c) T; (d) T.
- **2.3** $D/E = 0.138$, или $D : E = 1 : 7.24$. Смесь содержит приблизительно **12.1** мол.% **D** и **87.9** мол.% **E**.
- **2.4** (a) T; (b) T; (c) F. Обозначение C-1 меняется с *S* в **F** на *R* в **G**, несмотря на сохранение его пространственной конфигурации.
- **2.5 H** — метил-2,3-О-изопропилиден-β-L-рибофуранозид:
CO[C@H]1O[C@@H](CO)[C@H](CO)[C@H]1OC(C)(C)O[C@H]12
 В ориентации, использованной для **G**, изобразите метоксигруппу при C-1 и гидроксиметильную группу при C-4 сплошными клиновидными связями; сохраните штриховые связи от C-2 и C-3 к атомам кислорода ацетонида.

- 2.6 $C-1: S; \quad C-2: S; \quad C-3: R; \quad C-4: S$.

Изображённое соединение **I** — **β -L-рибофураноза**:



- 2.7 $P = R = T = OH; \quad Q = S = U = H$. Все три гидроксильные группы находятся слева в проекции Фишера.
- 2.8 $2^5 = 32$ диастереоизомерные конфигурации.

Решение

2.1 — Установление структуры А

Фуран, $c1ccoc1$, реагирует с диметилацетилендикарбоксилатом, $COC(=O)C\equiv CC(=O)OC$, по реакции **циклоприсоединения Дильса — Альдера**. Фуран выступает в роли четырёхэлектронного диена, а алкин — двухэлектронного диенофила.

Уравнение реакции с соблюдением баланса атомов:



Ни один атом не отщепляется. Одна π -связь остаётся между двумя атомами углерода бывшей тройной связи алкина, а другая — между двумя внутренними атомами углерода диенового фрагмента фурана. Исходный атом кислорода фурана становится мостиком бициклического продукта.

Чтобы изобразить **A**, возьмите структуру **B**, удалите обе её гидроксильные группы и восстановите двойную связь между атомами углерода, при которых они находились. Две метилэфирные группы остаются присоединёнными к другой двойной связи. Получается бициклическая структура, название и код которой приведены в ответе 2.1.

2.2 — Окисление и защита диола

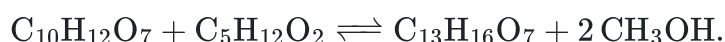
(a) Верно. Тетраоксид осмия, $O=[Os](=O)(=O)=O$, осуществляет **син-дигидроксилирование** незамещённой двойной связи **A** с образованием **цис-вицинального диола B**. Органический субстрат подвергается двухэлектронному окислению.

Уравнение полуреакции окисления с уравненными коэффициентами:



(b) Верно. Две гидроксильные группы **B** реагируют с **2,2-диметоксипропаном**, $COC(C)(C)OC$, с образованием циклического изопропилиденкетала, или **ацетонида, C**. Обе метоксигруппы реагента могут отщепляться в виде **метанола**, CO .

Суммарное уравнение с уравненными коэффициентами:



Таким образом, на каждую молекулу ацетонида, образующуюся в этой суммарной реакции, образуются две молекулы метанола.

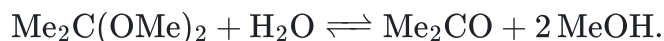
(c) Верно. Протонирование облегчает отщепление метоксигруппы и последующее замещение с участием атомов кислорода диола. Депротонирование регенерирует кислотный катализатор. Следовательно, протоны выполняют каталитическую функцию, а не расходуются в

стехиометрическом количестве.

(d) Верно. Ацетон, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, также присутствует в реакционной смеси и сам может реагировать с диолом в условиях кислотного катализа:



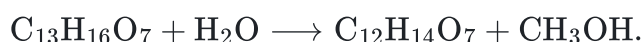
В этой равновесной реакции образуется вода, O , которая способствует обратной реакции. Диметоксиреагент способствует смещению равновесия в сторону образования ацетонида; он также может связывать воду согласно уравнению



Следовательно, ацетон и кислота могут обеспечить образование **C** и без 2,2-диметоксипропана, но в указанных условиях менее эффективно.

2.3 — Энантиомерный состав

Эстераза гидролизует одну метилэфирную группу:



Поскольку **D** и **E** — энантиомеры, их удельные вращения в одинаковых условиях равны по абсолютной величине и противоположны по знаку:

$$[\alpha]_D = +49.0^\circ, \quad [\alpha]_E = -49.0^\circ.$$

Пусть их мольные доли равны x_D и x_E . Их молярные массы одинаковы, поэтому удельное вращение представляет собой сумму вкладов, взвешенных по этим же долям:

$$\begin{aligned} x_D + x_E &= 1, \\ -37.1^\circ &= x_D(49.0^\circ) + x_E(-49.0^\circ). \end{aligned}$$

Следовательно,

$$x_E - x_D = \frac{37.1}{49.0} = 0.75714.$$

Таким образом, энантиомерный избыток **E** составляет 75.7%, и

$$x_D = \frac{1 - 0.75714}{2} = 0.12143, \quad x_E = \frac{1 + 0.75714}{2} = 0.87857.$$

Отсюда

$$\frac{n_D}{n_E} = \frac{49.0 - 37.1}{49.0 + 37.1} = \frac{11.9}{86.1} = 0.138$$

или

$$D : E = 1 : 7.24.$$

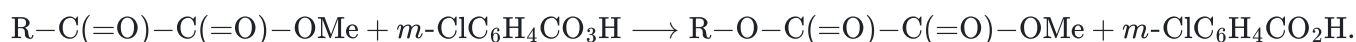
2.4 — Окисление Байера — Виллигера и конфигурация C-1

Соответствующие структуры:

Соединение	Описание структуры	Стереохимическая запись SMILES
F	Защищённый рибофуранозильный α -кетозфир	<chem>COC(=O)C(=O)[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>
G	Соответствующий защищённый рибофуранозилметилоксалат	<chem>COC(=O)C(=O)O[C@H]1O[C@@H](C(=O)OC)[C@@H]2OC(C)(C)O[C@H]12</chem>

Реагент — **3-хлорпероксибензойная кислота**, $O=C(OO)c1ccccc(Cl)c1$. Продукт её восстановления — **3-хлорбензойная кислота**, $O=C(O)c1ccccc(Cl)c1$.

Если обозначить через R защищённый остаток сахара, присоединённый через С-1, то уравнение превращения с уравненными коэффициентами имеет вид



(а) Верно. Это **окисление Байера — Виллигера**: атом кислорода внедряется между С-1 сахара и соседним атомом углерода кетонной карбонильной группы.

(b) Верно. Внедряемый кислород происходит из концевго атома кислорода пероксидной группы МСРВА. Согласно механизму, присоединение перкислоты даёт интермедиат Криге; миграция сахарного остатка сопровождается разрывом пероксидной связи.

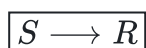
(с) Неверно. Миграция происходит с **сохранением пространственной конфигурации** мигрирующего центра С-1, однако его приоритеты по правилам CIP изменяются.

Соединение	Приоритеты при С-1, от высшего к низшему	Конфигурация
F	Атом кислорода кольца > ацильный атом углерода > С-2 > Н	S
G	Экзоциклический атом кислорода оксалатной группы > атом кислорода кольца > С-2 > Н	R

В **F** ацильный атом углерода имеет более высокий приоритет, чем С-2, поскольку список присоединённых к нему атомов на следующем уровне — (О, О, С), тогда как для С-2 он имеет вид (О, С, Н).

В **G** оба старших заместителя начинаются с кислорода. Экзоциклический атом кислорода связан с карбонильным атомом углерода и имеет более высокий приоритет, чем атом кислорода кольца, связанный с насыщенным атомом С-4.

Таким образом, два высших приоритета меняются местами в пространстве:



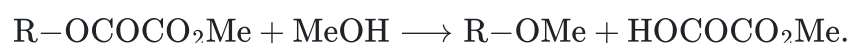
без инверсии стереоцентра.

2.5 — Установление структуры и конфигурации Н

Две стадии преобразуют заместители **G** следующим образом:

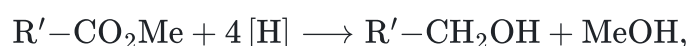
1. Метанол в кислой среде превращает аномерный оксалатный эфир в **метилгликозид**.
2. **Алюмогидрид лития**, $[Li^+].[AlH_4^-]$, восстанавливает метилэфирную группу при С-4 до гидроксиметильной группы. Ацетонид остаётся неизменным.

Суммарное уравнение первого изменения функциональной группы с уравненными коэффициентами:



Здесь сопутствующий продукт, образовавшийся из оксалатного фрагмента, — **метилгидрооксалат**, $HO-C(=O)-C(=O)-O$.

Восстановление сложного эфира можно представить уравнением



где [H] обозначает формальный восстановительный эквивалент водорода.

Эти превращения дают **метил-2,3-О-изопропилиден-β-L-рибофуранозид**, структура которого приведена в ответе 2.5. Его формула непосредственно следует из состава его групп:

- Пять атомов углерода в сахарном скелете.
- Три атома углерода в ацетониде.
- Один атом углерода в метоксигруппе.
- Пять атомов кислорода: один в кольце, два в ацетониде, один в метоксигруппе и один в спиртовой группе.

Таким образом, его молекулярная формула — $C_9H_{16}O_5$, как и требуется.

Данные протонного ЯМР подтверждают это отнесение:

δ / м.д.	Интегральная интенсивность и мультиплетность	Отнесение
1.24, 1.40	Два синглета, по 3H каждый	Две неэквивалентные метильные группы ацетонида
3.24	Мультиплет, 1H	Протон спиртовой группы OH
3.35	Синглет, 3H	Аномерная метоксигруппа
3.58	Мультиплет, 2H	CH ₂ OH
4.33	Мультиплет, 1H	H-4
4.50, 4.74	Два дублета, $J = 6$ Hz, по 1H каждый	Взаимодействующие друг с другом H-2 и H-3
4.89	Синглет, 1H	Аномерный H-1

Суммарная интегральная интенсивность соответствует 16 атомам водорода. Аномерный синглет согласуется с очень малой константой спин-спинового взаимодействия H-1/H-2 у β-аномера этой фуранозы, конформация которой ограничена ацетонидной группой. Абсолютная стереохимия определяется последовательностью синтетических превращений.

На требуемом рисунке сохраните пятичленное сахарное кольцо и 2,3-ацетонид **G**. Замените оксалатный заместитель при C-1 на **метоксигруппу, изображённую сплошной клиновидной связью**, а метилэфирную группу при C-4 — на **гидроксиметильную группу, изображённую сплошной клиновидной связью**. Две связи от C-2 и C-3 к атомам кислорода ацетонида остаются штриховыми.

Последующий кислотный гидролиз удаляет обе защитные группы:



2.6 — Абсолютные конфигурации I

Применим правила CIP к **именно той циклической структуре, которая изображена**.

Центр	Приоритеты, от высшего к низшему	Результат
C-1	Атом кислорода кольца > атом кислорода гидроксильной группы > C-2 > H	<i>S</i>
C-2	Атом кислорода гидроксильной группы > C-1 > C-3 > H	<i>S</i>
C-3	Атом кислорода гидроксильной группы > C-4 > C-2 > H	<i>R</i>

Центр	Приоритеты, от высшего к низшему	Результат
C-4	Атом кислорода кольца > C-3 > атом углерода гидроксиметильной группы > H	<i>S</i>

Различие при **C-3** заслуживает внимания. Оба соседних атома углерода на первом этапе дают список (O, C, H). Рассмотрение их кислородных ветвей позволяет устранить равенство:

- Атом кислорода, достигаемый через C-4, далее связан с атомом углерода.
- Атом кислорода гидроксильной группы, достигаемый через C-2, связан с водородом.

Поэтому C-4 имеет более высокий приоритет, чем C-2.

Ответ для изображённой β-L-рибофуранозы:

$$\boxed{(1S, 2S, 3R, 4S)}.$$

В растворе между формами свободной L-рибозы может устанавливаться равновесие; эти обозначения относятся именно к **I в изображённой форме**.

2.7 — Проекция Фишера L-рибозы

L-Рибоза с открытой цепью, систематическое название — **(2S,3S,4S)-2,3,4,5-тетрагидроксипентаналь**, имеет запись SMILES

O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)CO.

Если альдегидная группа расположена сверху, а гидроксиметильная группа — внизу, **все три гидроксильные группы находятся слева**, а все три атома водорода — справа. Следовательно,

$$\boxed{P = R = T = \text{OH}}, \quad \boxed{Q = S = U = \text{H}}.$$

Здесь гидроксильный заместитель можно представить как [*]O, где * обозначает место его присоединения к углеродному скелету; водород записывается как [H].

Дескриптор C-3 в открытой цепи — *S*, тогда как в циклическом соединении **I** C-3 имеет дескриптор *R*. Замыкание кольца изменяет порядок старшинства двух углеродных ветвей по правилам CIP; оно не требует инверсии при этом атоме углерода.

2.8 — Число диастереоизомеров пентасахарида

Звенья D-глюкозы задают конфигурации своих неаномерных стереоцентров. Каждый из пяти аномерных атомов углерода независимо может иметь любую из двух конфигураций:

- Четыре участвуют в образовании гликозидных связей.
- Пятый представляет собой свободный аномерный центр на восстанавливающем конце.

Порядок соединения звеньев задан рисунком. Концы цепи различны, поэтому обращение последовательности не делает различные конфигурации тождественными.

Следовательно,

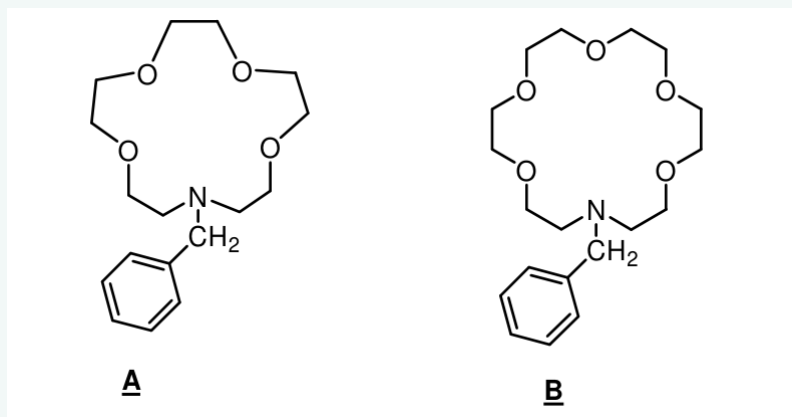
$$N = 2^4 \times 2 = \boxed{32}.$$

Это диастереоизомеры, поскольку при изменении указанных аномерных конфигураций остальные стереоцентры D-глюкозы остаются неизменными.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Органическая фотохимия и фотофизика

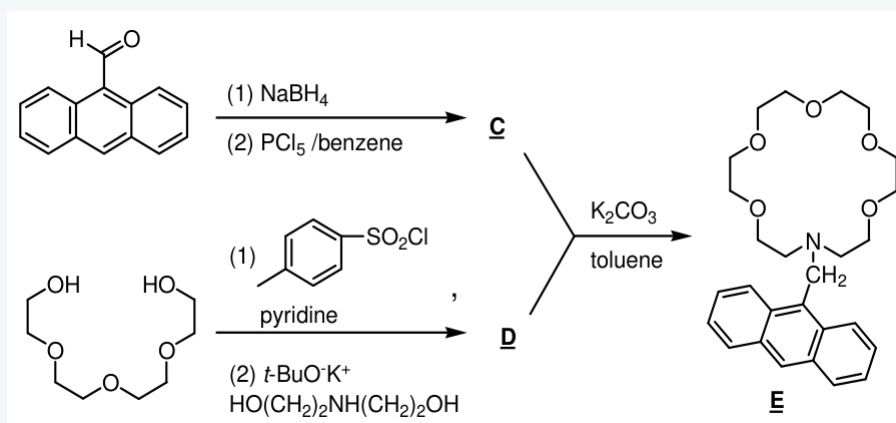
Способность краун-эфиров связывать ионы щелочных металлов зависит от размера ионов. Например, азкараун-эфиры **A** и **B** имеют разные константы связывания для Na^+ , K^+ и Cs^+ .



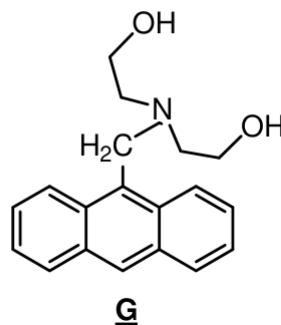
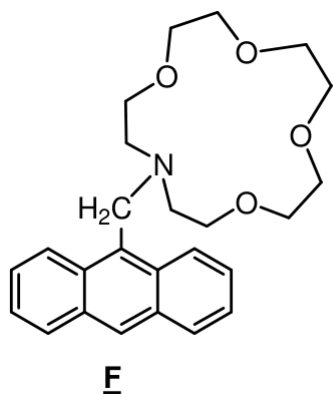
		Константа связывания ($\log_{10} K$)	
Ион металла	Радиус (пм)	Соединение A	Соединение B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

Антрацен обладает интенсивной флуоресценцией с максимумом излучения при длине волны 325 нм. Путём сочетания избирательного связывания ионов щелочных металлов азкараун-эфирами и интенсивной флуоресценции антрацена был разработан флуоресцентный сенсор **E**, селективный к ионам металлов.

3.1 Приведите структурные формулы **C** и **D** в следующей схеме синтеза.



Для сравнительных исследований были также синтезированы показанные ниже производные антрацена **F** и **G**. Эти соединения **E**, **F** и **G** практически не флуоресцируют в нейтральной среде вследствие сильного тушения за счёт фотоиндуцированного переноса электрона (PET), происходящего при передаче электрона неподелённой пары азота на антрацен в возбуждённом состоянии.



3.2 Какое соединение будет интенсивно флуоресцировать при добавлении водного раствора HCl? Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) ни одно из них (b) только **E** и **F** (c) только **G** (d) все они

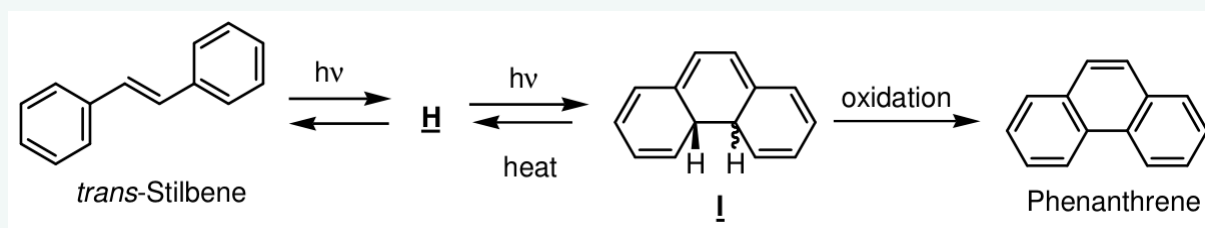
3.3 Какое соединение будет флуоресцировать наиболее интенсивно при добавлении одного эквивалента ацетата калия к разбавленным растворам (1×10^{-5} M) **E**, **F** и **G** в метаноле соответственно? Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) **E** (b) **F** (c) **G**

3.4 При добавлении одного эквивалента ацетата металла к разбавленному раствору **F** какой ацетат металла вызовет наиболее интенсивную флуоресценцию? Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) ацетат натрия (b) ацетат калия (c) ацетат цезия (d) различий не будет

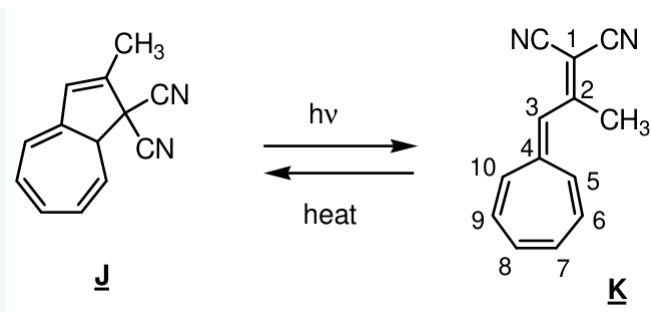
При облучении ультрафиолетовым светом транс-стильбен превращается в промежуточное соединение **H**, которое подвергается фотоциклизации с образованием дигидрофенантрена **I**. Дальнейшее окисление **I** даёт фенантрен.



3.5 Изобразите структурную формулу соединения **H**.

3.6 Какова относительная стереохимия двух показанных атомов H (цис или транс) в соединении **I**?

Производное дигидроазулена **J** проявляет интересные фотохромные свойства. При облучении бесцветный дигидроазулен **J** претерпевает фотоиндуцированную перегруппировку в соответствующий винилгептафульвен **K**. Винилгептафульвен при нагревании превращается обратно в дигидроазулен.



3.7 Какое соединение будет поглощать свет с большей длиной волны? Выберите ответ из следующих вариантов: (a) **J** (b) **K**

3.8 Соединение **K** может реагировать с одним эквивалентом $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ с образованием устойчивой ароматической соли. Какое положение в **K** наиболее вероятно подвергается протонированию? Выберите ответ из следующих вариантов.

(a) C-2 (b) C-3 (c) C-4 (d) C-5

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** C — 9-(хлорметил)антрацен; D — 1-аза-18-краун-6.
- **3.2:** (d) Все они: E, F и G.
- **3.3:** (a) E.
- **3.4:** (a) Ацетат натрия.
- **3.5:** H — цис-стильбен, или (Z)-1,2-дифенилэтен.
- **3.6:** транс.
- **3.7:** (b) K.
- **3.8:** (b) C-3, с образованием замещённой соли тропилия.

Решение

3.1 — Определение C и D

C — 9-(хлорметил)антрацен, SMILES ClCc1c2ccccc2cc2ccccc12.

Исходный альдегид — **антрацен-9-карбальдегид**, O=Cc1c2ccccc2cc2ccccc12. Борогидрид натрия восстанавливает его альдегидную группу до первичного спирта с образованием **(антрацен-9-ил)метанола**, OCc1c2ccccc2cc2ccccc12. Затем пентахлорид фосфора замещает гидроксильную группу на хлор.

Обозначим антрацен-9-ильную группу как R. С учётом гидролиза при обработке реакционной смеси суммарное уравнение восстановления с расставленными коэффициентами имеет вид



Хлорирование описывается уравнением



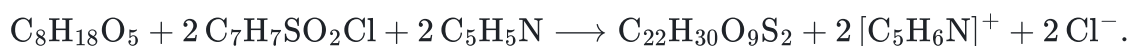
Таким образом, на рисунке **C** должны быть показаны три линейно конденсированных ароматических кольца с заместителем $-\text{CH}_2\text{Cl}$ при атоме углерода 9 антрацена.

D — 1-аза-18-краун-6, SMILES [NH]1CCCCCCCCCCCCCCC1.

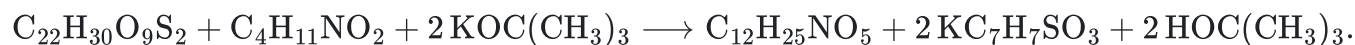
Исходный полиэфир — **тетраэтиленгликоль**, OCCCCCCCCO. Две его концевые гидроксильные группы превращают в тозилатные группы действием **п-толуолсульфонилхлорида**, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1, в пиридине.

Образующийся **дитозилат тетраэтиленгликоля** имеет SMILES Cc1ccc(S(=O)(=O)OCCCCOCCCCOS(=O)(=O)c2ccc(C)cc2)cc1.

С учётом связывания хлороводорода пиридином уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Трет-бутоксид калия превращает две гидроксильные группы **диэтанолamina**, OCCNCCO, в алколятные группы. Они замещают две концевые тозилатные группы, образуя две новые связи углерод-кислород и замыкая макроцикл:



Продукт $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ — это **D**. Изобразите **18-членное кольцо, содержащее пять атомов кислорода и одну группу NH**, в котором каждая последовательная пара гетероатомов разделена двумя метиленовыми группами. В ходе этой циклизации атом азота сохраняет свой атом водорода.

Наконец, вторичный амин **D** атакует атом углерода хлорметильной группы **C**. Карбонат отщепляет протон от атома азота, в результате чего образуется третичный амин **E**, **N-(антрацен-9-илметил)-1-аза-18-краун-6**:

N1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCCCCCCCCCCC1

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, учитывающее нейтрализацию карбонатом, имеет вид



Здесь органические реагенты — **C** и **D**, а органический продукт — **E**.

3.2 — Флуоресценция после добавления соляной кислоты

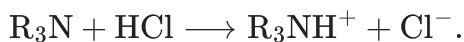
Ответ — **(d)**, все три соединения.

Помимо **E**, рассматриваются следующие соединения:

- **F: N-(антрацен-9-илметил)-1-аза-15-краун-5**,
N1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCCCOCCCCOCC1
- **G: N-(антрацен-9-илметил)диэтанолaмин**,
OCCN(Cc1c2cccc2cc2cccc12)CCO

В каждом нейтральном соединении атом азота третичной аминогруппы имеет неподелённую пару, которая может отдавать электрон возбуждённому антрацену. Этот процесс PET конкурирует с флуоресценцией и тушит её.

Соляная кислота протонирует атом азота:



Продукты протонирования по атому азота:

Ион	Название	SMILES
EH ⁺	Е , протонированный по N	[NH+]1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1
FH ⁺	F , протонированный по N	[NH+]1(Cc2c3cccc3cc3cccc23)CCOCCOCCOCCOCC1
GH ⁺	G , протонированный по N	OCC[NH+](Cc1c2cccc2cc2cccc12)CCO

При протонировании неподелённая пара азота используется для образования новой связи азот–водород. Поэтому азот больше не может выступать в прежней роли донора электрона, PET подавляется, и интенсивная флуоресценция антрацена восстанавливается в **Е**, **F** и **G**.

3.3 — Флуоресценция после добавления ацетата калия

Ответ — **(а), Е**.

Эталонные молекулы-хозяева:

- **A: N-бензил-1-аза-15-краун-5**, N1(Cc2cccc2)CCOCCOCCOCCOCC1
- **B: N-бензил-1-аза-18-краун-6**, N1(Cc2cccc2)CCOCCOCCOCCOCCOCC1

Е содержит такой же связывающий фрагмент аза-18-краун-6, что и **B**, тогда как **F** содержит меньший фрагмент аза-15-краун-5, как в **A**. Для связывания калия этими эталонными молекулами-хозяевами

$$\log_{10} K_B = 5.00, \quad \log_{10} K_A = 1.83,$$

поэтому

$$\frac{K_B}{K_A} = 10^{5.00-1.83} \approx 1.5 \times 10^3.$$

Таким образом, более крупный краун-эфир предоставляет значительно более подходящий центр связывания для **калия(I)**, [K⁺]. У **G** отсутствует предварительно организованная макроциклическая полость.

В связывании калия участвуют донорные атомы азота и кислорода краун-эфира, что снижает способность неподелённой пары азота участвовать в PET. Следовательно, **Е** демонстрирует наиболее сильное усиление флуоресценции. Координационные контакты и складчатая конформация краун-эфира здесь описаны словами; они не закодированы в SMILES нейтрального лиганда.

Приведённое выше численное отношение относится к **A** и **B**, для которых даны табличные значения. Оно подтверждает сравнение рецепторов без предположения о точных значениях констант связывания для **Е** и **F**.

3.4 — Селективность F к ионам металлов

Ответ — **(а), ацетат натрия**, SMILES CC(=O)[O-].[Na+].

F имеет меньший рецепторный фрагмент аза-15-краун-5, как в **A**. Приведённые константы связывания для **A** располагаются в следующем порядке:

$$\log_{10} K(Na^+) = 2.49 > \log_{10} K(K^+) = 1.83 > \log_{10} K(Cs^+) = 1.37.$$

Меньший по размеру ион натрия с радиусом 98 pm наилучшим образом соответствует этому рецептору. Поэтому среди трёх солей связывание натрия обеспечивает наибольшее подавление РЕТ и, следовательно, наиболее интенсивную флуоресценцию.

3.5 — Структура Н

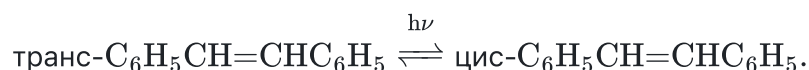
Н — **цис-стильбен**, также называемый **(Z)-1,2-дифенилэтен**:

c1ccccc1/C=C\c1ccccc1

Исходный **транс-стильбен**, или **(E)-1,2-дифенилэтен**, имеет SMILES

c1ccccc1/C=C/c1ccccc1.

Свет делает возможной изомеризацию относительно центральной двойной связи:



Изобразите **Н** так, чтобы две фенильные группы находились **по одну сторону** двойной связи углерод–углерод. Эта конфигурация позволяет двум орто-положениям, между которыми образуется новая связь, сблизиться в реакционноспособной конформации.

3.6 — Относительная стереохимия в I

Два указанных атома водорода находятся в **транс**-положении.

В замыкании кольца участвует сопряжённая **шести-π-электронная система**. Фотохимическая 6π-электроциклизация является **конротаторной**: две концевые орбитальные системы вращаются в одном направлении. В реакционноспособной конформации цис-стильбена это приводит к расположению двух атомов водорода при атомах сочленения колец по разные стороны.

Продукт — **транс-4a,4b-дигидрофенантрен**. Стереохимический SMILES одного из энантиомеров:

C1=CC=C[C@H]2C1=CC=C1C=CC=C[C@@H]12.

Конротаторное вращение в противоположном направлении даёт его зеркальное отражение. На требуемом рисунке покажите **связь с одним из указанных атомов водорода сплошным клином, а с другим — штриховым клином**.

При фотоциклизации молекулярная формула $C_{14}H_{12}$ сохраняется. Последующее окисление удаляет два атома водорода при атомах сочленения колец и даёт **фенантрен**, c1ccc2c(c1)ccc1ccccc12. Поскольку окислитель не указан, уравнение полуреакции окисления с расставленными коэффициентами имеет вид



3.7 — Поглощение при большей длине волны

Ответ — **(b), К**.

Структуры соединений:

- **J: 1,1-дициано-2-метил-1,8a-дигидроазулен**,
CC1=CC2=CC=CC=CC2C1(C#N)C#N

- **К:** винилгептафульвен, систематическое название — 2-[1-(циклогепта-2,4,6-триен-1-илиден)пропан-2-илиден]пропандинитрил,
N#CC(C#N)=C(C)C=C1C=CC=CC=C1

Абсолютная конфигурация **Ј** на рисунке не указана, поэтому она также не задана в его SMILES.

В **Ј** тетраэдрический атом углерода с двумя цианогруппами и насыщенный атом углерода в месте сочленения колец прерывают сопряжение. Раскрытие кольца даёт **К** с более протяжённой сопряжённой системой, включающей конец молекулы с двумя цианогруппами.

Это снижает энергию соответствующего электронного возбуждения. Поскольку

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

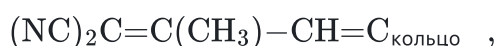
меньшая энергия возбуждения соответствует большей длине волны поглощения:

$$\lambda_{\max, K} > \lambda_{\max, J}.$$

3.8 — Протонирование К

Ответ — **(b), C-3**.

Последовательность связей в рассматриваемом фрагменте **К** имеет вид



где CH в цепи — это **C-3**, а связанный с ним атом углерода кольца — **C-4**.

Электроны связи $\text{C}_3=\text{C}_4$ образуют связь между **C-3** и протоном. В результате:

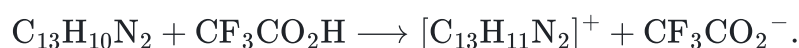
- C-3 превращается в CH_2 .
- Связь C-3–C-4 становится одинарной.
- Положительный заряд первоначально оказывается на C-4.

Теперь семичленное кольцо имеет три двойные связи и вакантную *p*-орбиталь на C-4. Все семь атомов кольца участвуют в непрерывной циклической сопряжённой системе, содержащей **шесть π -электронов**:

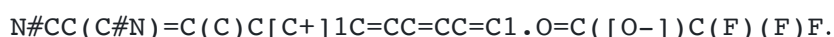
$$6 = 4n + 2, \quad n = 1.$$

Следовательно, продукт представляет собой ароматический **замещённый ион тропилия**.

Для реакции с **трифторуксусной кислотой**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Образующийся **трифторацетат К, протонированного по C-3**, представляющий собой замещённую соль тропилия, имеет SMILES



Этот SMILES изображает одну локализованную резонансную структуру. В реальном ароматическом катионе положительный заряд делокализован по семичленному кольцу. На рисунке следует показать боковую цепь, присоединённую к этому кольцу одинарной связью, причём C-3 теперь несёт два атома водорода.

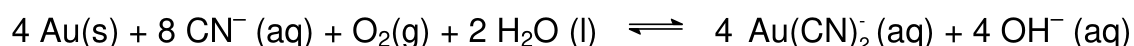
Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Золотая столица Азии

A

Золотая столица Азии

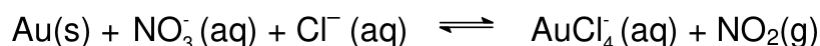
Цзюфэнь, старый шахтёрский городок, расположенный среди холмов на северо-востоке Тайваня, — место, где можно по-настоящему ощутить историческое наследие Тайваня. Здесь находился один из крупнейших золотых рудников Азии. Поэтому Цзюфэнь часто называют золотой столицей Азии. Соединение KCN традиционно используют для извлечения золота из руды. В присутствии воздуха золото растворяется в растворах цианида (CN^-) с образованием $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, устойчивого в водном растворе.



4.A-1 Изобразите структуру $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, показав пространственное расположение атомов.

4.A-2 Сколько граммов KCN необходимо для извлечения 20 г золота из руды? Приведите расчёты.

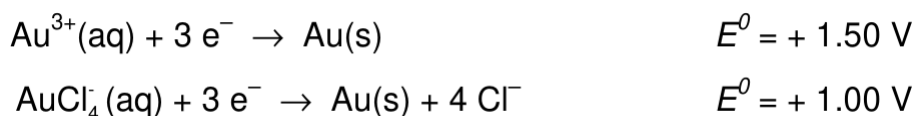
Царская водка — смесь концентрированных соляной и азотной кислот в объёмном соотношении 3 : 1 — была создана алхимиками как средство для «растворения» золота. В действительности этот процесс представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, описываемую следующим упрощённым химическим уравнением:



4.A-3 Запишите полуреакции и с их помощью составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции для этого процесса с расставленными коэффициентами.

4.A-4 Какие вещества являются окислителем и восстановителем в процессе 4.A-3?

Золото — слишком благородный металл, чтобы реагировать с азотной кислотой. Однако оно реагирует с царской водкой благодаря образованию комплексного иона AuCl_4^- . Рассмотрите следующие полуреакции:



Из этих двух окислительно-восстановительных пар можно составить гальванический элемент.

4.A-5 Рассчитайте константу образования AuCl_4^- при 25°C :

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}][\text{Cl}^-]^4}$$

4.A-6 Функция HCl заключается в обеспечении реакции ионами Cl^- . Какова роль Cl^- в приведённой выше реакции? Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) Cl^- — окислитель
- (b) Cl^- — восстановитель
- (c) Cl^- — комплексообразующий реагент
- (d) Cl^- — катализатор

В

Наночастицы золота

Синтез и изучение характеристик наночастиц золота в настоящее время являются активно развивающейся областью исследований. Метод Бруста — Шиффрина для синтеза наночастиц золота (AuNP) позволяет легко получать термически устойчивые и устойчивые на воздухе AuNP с пониженной полидисперсностью и контролируемым распределением по размерам в диапазоне диаметров от 1.5 до 5.2 нм. Методика получения кратко описана ниже. Водный раствор HAuCl_4 смешивают с раствором бромидом тетра-н-октиламмония в толуоле. Раствор смешивают с додекантиолом и обрабатывают избытком NaBH_4 . Об образовании AuNP свидетельствует немедленное резкое потемнение толуольной фазы. Примерно через 24 ч толуол удаляют на роторном испарителе, а полученное твёрдое вещество промывают на фильтре из пористого стекла этанолом и гексаном для удаления избытка тиола. Эти AuNP можно многократно выделять и вновь растворять в обычных органических растворителях без необратимой агрегации или разложения.

4.B-1 Относится ли этот метод получения к подходу «сверху вниз» или «снизу вверх»? Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) подход «сверху вниз», предполагающий уменьшение размеров мельчайших структур до наномасштаба
- (b) подход «снизу вверх», предполагающий создание наноструктур путём манипулирования отдельными атомами и молекулами

4.B-2 Бромид триметил-н-октиламмония также можно использовать в качестве межфазного переносчика. Он может переносить AlCl_4^- из водной фазы в органическую. Каким свойством обладает бромид триметил-н-октиламмония, позволяющим ему эффективно выполнять роль межфазного переносчика? Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) одна часть молекулы электроположительна, а другая электроотрицательна.
- (b) одна часть молекулы гидрофильна, а другая гидрофобна.
- (c) одна часть молекулы обладает кислотными свойствами, а другая — основными.

4.B-3 Какова роль NaBH_4 в этом синтезе? Выберите ответ из следующих вариантов.

- (a) восстановитель
- (b) окислитель
- (c) нейтрализующий реагент
- (d) комплексообразующий реагент

4.B-4 Если средний диаметр наночастицы золота равен 3 нм, каково приблизительное число атомов Au в каждой наночастице? (Атомный радиус Au равен 0.144 нм.) Выберите ответ из следующих вариантов и приведите расчёты.

- (a) 10^2
- (b) 10^3
- (c) 10^4
- (d) 10^5

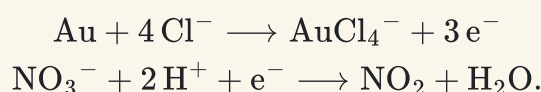
4.B-5 Какова приблизительная доля атомов Au, находящихся на поверхности наночастицы, в процентах? Выберите ответ из следующих вариантов и приведите расчёты.

- (a) 20 – 30 %
- (b) 40 – 50 %
- (c) 60 – 70 %
- (d) 80 – 90 %

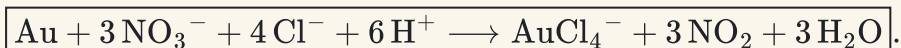
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.A-1:** Дицианоаурат(I), $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, SMILES $\text{N}\# \text{C}[\text{Au}-]\text{C}\# \text{N}$. Все пять атомов лежат на одной прямой в последовательности азот–углерод–золото–углерод–азот; угол углерод–золото–углерод равен 180° .
- **4.A-2:** 13.2 g цианида калия, KCN, $[\text{K}^+][\text{C}-]\# \text{N}$; приблизительно 13 g при округлении до двух значащих цифр.
- **4.A-3:** Полуреакции имеют вид



Их суммарное уравнение с расставленными коэффициентами:



- **4.A-4:** Окислитель: нитрат-ион, NO_3^- , $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$. Восстановитель: простое вещество золото, Au(s); [Au] обозначает отдельный атом золота.
- **4.A-5:** $K \approx 2.3 \times 10^{25}$ для образования тетрахлороаурата(III), AuCl_4^- , $[\text{Au}-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.
- **4.A-6: (c)** — хлорид-ион, Cl^- , $[\text{Cl}-]$, является комплексообразующим реагентом.
- **4.B-1: (b)** — подход «снизу вверх».

- **4.B-2: (b)** — гидрофильная заряженная головная группа и гидрофобный углеводородный хвост.
- **4.B-3: (a)** — борогидрид натрия, NaBH_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$, является восстановителем.
- **4.B-4: (b)** — приблизительно 10^3 атомов золота в каждой наночастице.
- **4.B-5: (b)** — 40–50%; оценка по внешнему слою даёт приблизительно 47%.

Решение

Приведённые ниже SMILES задают порядок соединения атомов и формальный заряд. Формальные заряды, приписанные металлам в этих ковалентных представлениях SMILES, не являются их степенями окисления; координационная геометрия указывается отдельно.

4.A-1

Каждый цианид-ион, CN^- , $[\text{C}^-]\#\text{N}$, имеет заряд -1 . Следовательно, степень окисления золота x удовлетворяет уравнению

$$x + 2(-1) = -1, \quad x = +1.$$

Центральный атом золота(I) с координационным числом два имеет электронную конфигурацию d^{10} и линейное координационное окружение. Оба цианидных лиганда связываются с ним через атомы углерода.

Таким образом, на рисунке следует изобразить **ион дицианоаурата(I)**, $\text{N}\#\text{C}[\text{Au}^-]\text{C}\#\text{N}$, в виде



Расположите все пять атомов на одной прямой, изобразив две тройные связи углерод–азот и две связи золото–углерод. Заключите всю структуру в скобки и укажите суммарный заряд -1 .

4.A-2

Данное уравнение растворения имеет вид



Таким образом, на каждый моль золота требуется два моля цианид-ионов, которые поступают из двух молей цианида калия, $[\text{K}^+][\text{C}^-]\#\text{N}$.

Используем стандартные молярные массы:

$$M(\text{Au}) = 196.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{KCN}) = 39.10 + 12.01 + 14.01 = 65.12 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$n(\text{Au}) = \frac{20 \text{ g}}{196.97 \text{ g mol}^{-1}} = 0.10154 \text{ mol},$$

$$n(\text{KCN}) = 2(0.10154) = 0.20308 \text{ mol},$$

и

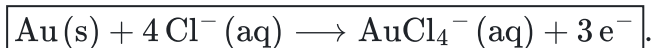
$$m(\text{KCN}) = (0.20308 \text{ mol})(65.12 \text{ g mol}^{-1}) = \boxed{13.2 \text{ g}}.$$

Это теоретически необходимое стехиометрическое количество, приблизительно 13 g при округлении до двух значащих цифр.

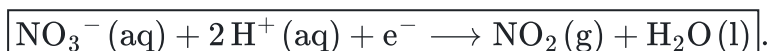
Другие молекулярные или ионные частицы в уравнении растворения — молекулярный кислород $O=O$, вода O и гидроксид-ион $[OH^-]$.

4.A-3

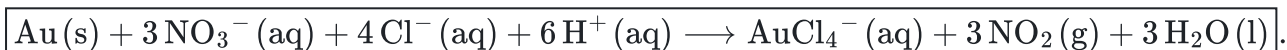
Степень окисления золота изменяется от 0 до +3, при этом оно отдаёт три электрона. С учётом координации хлорид-ионов полуреакция окисления имеет вид



Степень окисления азота изменяется от +5 в нитрат-ионе до +4 в диоксиде азота, при этом он принимает один электрон. Уравнивая число атомов кислорода с помощью воды, а число атомов водорода — с помощью ионов водорода, получаем



Умножая полуреакцию восстановления на три и складывая полуреакции, сокращаем все электроны:



Суммарный заряд каждой части уравнения равен -1 , и баланс всех атомов соблюден.

Участвующие частицы: тетрахлороаурат(III), $AuCl_4^-$, $[Au-](Cl)(Cl)(Cl)Cl$; нитрат-ион, $[O-][N+](=O)[O-]$; хлорид-ион, $[Cl-]$; ион водорода, $[H+]$; диоксид азота, $[O-][N+]=O$; и вода, O . Комплекс золота имеет плоскую квадратную геометрию. Диоксид азота — радикальная молекула углового строения.

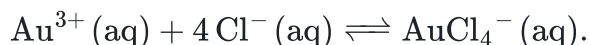
4.A-4

Окислителем является нитрат-ион, NO_3^- , $[O-][N+](=O)[O-]$, поскольку он принимает электроны и восстанавливается: степень окисления азота изменяется от +5 до +4.

Восстановителем является простое вещество золото, $Au(s)$, поскольку оно отдаёт электроны и окисляется от 0 до +3. SMILES отдельного атома золота — $[Au]$; эта запись не описывает протяжённую металлическую решётку.

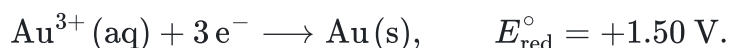
4.A-5

Искомое равновесие образования комплекса имеет вид

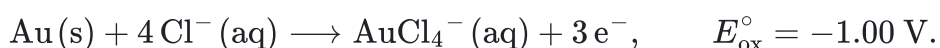


Здесь ион золота(III) обозначается $[Au+3]$, а тетрахлороаурат(III) — $[Au-](Cl)(Cl)(Cl)Cl$.

Используем первую данную полуреакцию в направлении восстановления:



Обратим вторую полуреакцию:



Их сумма даёт искомую реакцию образования комплекса, причём

$$E_{cell}^\circ = 1.50 - 1.00 = 0.50 \text{ V.}$$

В этом электрохимическом цикле передаются три электрона. Поэтому

$$\Delta_r G^\circ = -3FE_{cell}^\circ = -RT \ln K,$$

откуда

$$\ln K = \frac{3FE_{\text{cell}}^{\circ}}{RT}.$$

Используя $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $T = 298.15 \text{ K}$, получаем

$$\log_{10} K = \frac{3(96485)(0.50)}{(8.31446)(298.15) \ln 10} = 25.355.$$

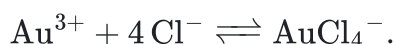
Таким образом,

$$K = 10^{25.355} \approx 2.3 \times 10^{25}.$$

Термодинамическая константа равновесия безразмерна; в приведённом выражении через концентрации неявно подразумевается, что концентрации отнесены к стандартной концентрации.

4.A-6

Хлорид-ион, $[\text{Cl}^-]$, связывает золото(III), образуя очень устойчивый комплекс тетрахлороаурата(III):



Это значительно снижает концентрацию свободных ионов золота(III) и способствует растворению золота с переходом в комплексную форму. Степень окисления хлора в хлорид-ионе остаётся равной -1 .

Следовательно, ответ — **(с), комплексообразующий реагент**.

4.B-1

Наночастицы образуются при восстановлении ионных предшественников золота с последующим зародышеобразованием и ростом частиц, содержащих множество атомов золота.

Наноструктуры собираются из исходных атомных или молекулярных частиц.

Следовательно, это **(b), подход «снизу вверх»**.

4.B-2

Бромид триметил-н-октиламмония имеет SMILES CCCCCCCC[N+](C)(C)C.[Br-].

Его четвертичная аммониевая головная группа заряжена и гидрофильна, тогда как алкильная цепь из восьми атомов углерода гидрофобна и совместима с органической фазой. Катион аммония может ассоциироваться с анионом, благодаря чему образующаяся ионная пара способна переходить в органическую фазу.

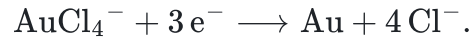
Указанный в вопросе переносимый анион — тетрахлороалюминат(III), AlCl_4^- , $[\text{Al}^-](\text{Cl})(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, имеющий тетраэдрическое координационное окружение.

Таким образом, необходимое свойство — **(b): одна часть гидрофильна, а другая гидрофобна**.

4.B-3

Борогидрид натрия, NaBH_4 , $[\text{Na}^+][\text{BH}_4^-]$, служит источником восстановительных эквивалентов, обеспечивающих превращение золота в ионной форме в металлическое золото. Его борогидрид-ион, $[\text{BH}_4^-]$, имеет тетраэдрическую геометрию.

Для предшественника, содержащего золото(III), суммарный процесс восстановления золота можно представить как



Следовательно, борогидрид натрия действует как **(а), восстановитель**.

4.В-4

Приближённо представим и наночастицу, и отдельный атом золота в виде шаров. Их радиусы равны

$$R = \frac{3 \text{ nm}}{2} = 1.5 \text{ nm}, \quad r = 0.144 \text{ nm}.$$

Для этой оценки порядка величины пренебрежём пустотами между упакованными атомами:

$$N \approx \frac{V_{\text{particle}}}{V_{\text{atom}}} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \left(\frac{R}{r}\right)^3.$$

Таким образом,

$$N \approx \left(\frac{1.5}{0.144}\right)^3 = 1.13 \times 10^3.$$

Учёт пустот в упаковке изменяет числовой множитель, но не порядок величины. Следовательно, ответ:

(b), 10^3 атомов в каждой наночастице.

4.В-5

Приближённо отнесём к поверхностным атомам атомы внешнего слоя **толщиной в один атомный диаметр**:

$$t = 2r = 2(0.144) = 0.288 \text{ nm}.$$

Тогда радиус внутренней части равен

$$R_{\text{interior}} = R - t = 1.5 - 0.288 = 1.212 \text{ nm}.$$

Считая среднюю концентрацию атомов одинаковой в поверхностном слое и во внутренней части, получаем, что доля атомов в слое равна доле объёма частицы, занимаемой этим слоем:

$$f_{\text{surface}} \approx \frac{R^3 - (R - t)^3}{R^3} = 1 - \left(\frac{R - t}{R}\right)^3.$$

Следовательно,

$$f_{\text{surface}} \approx 1 - \left(\frac{1.212}{1.5}\right)^3 = 0.4725.$$

Таким образом, приблизительно 47% атомов находятся во внешнем атомном слое, что даёт

(b), 40–50%.

Решение проверено по официальному решению.

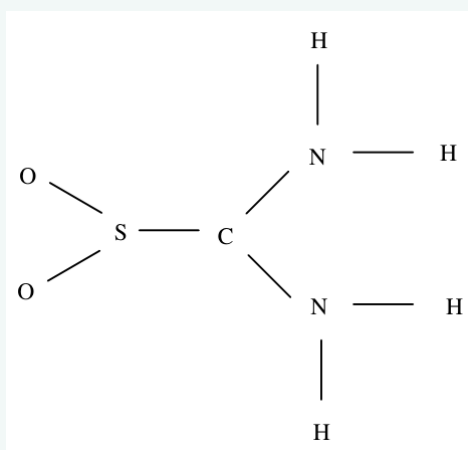
Задача 5: Структура Льюиса

5.1 Изобразите по одной структуре Льюиса для каждой из следующих молекул.

- a) N_2
- b) NH_3
- c) O_3
- d) SO_3

5.2 Изобразите структуру Льюиса монооксида углерода и укажите формальные заряды и степени окисления обоих атомов — углерода и кислорода — в монооксиде углерода.

S,S-диоксид тиомочевина, $O_2SC(NH_2)_2$, имеет следующую скелетную структуру



5.3 Изобразите структуру Льюиса S,S-диоксида тиомочевина с нулевыми формальными зарядами на всех атомах.

5.4 Какова, согласно модели отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR), геометрия окружения атомов серы, углерода и азота в структуре Льюиса, предложенной вами в 5.3?

5.4a Какова геометрия окружения атома серы? Выберите ответ из следующих вариантов.

- a) тригонально-пирамидальная
- b) плоская треугольная
- c) Т-образная

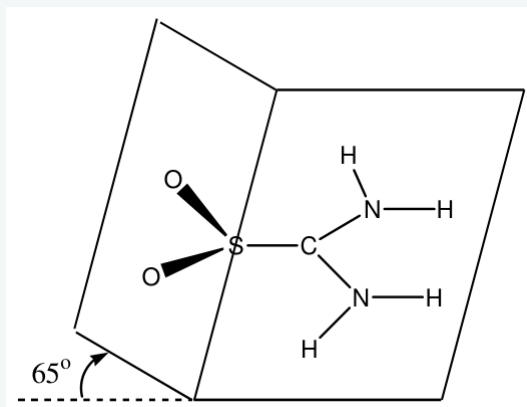
5.4b Аналогично, какова геометрия окружения атома C? Выберите ответ из следующих вариантов.

- a) тригонально-пирамидальная
- b) плоская треугольная
- c) Т-образная

5.4c Наконец, какова геометрия окружения атома N? Выберите ответ из следующих вариантов.

- a) тригонально-пирамидальная
- b) плоская треугольная
- c) Т-образная

Строение молекул в твёрдом состоянии обычно определяют методом рентгеноструктурного анализа. Согласно результатам этого метода, структура S,S-диоксида тиомочевина имеет показанный ниже вид:



Все атомы N и H лежат в одной плоскости с атомами S и C, а двугранный угол между плоскостью OSO и плоскостью $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ составляет 65° .

5.5 Изобразите структуру Льюиса и резонансные формы, согласующиеся с установленной геометрией.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1(a):** Азот, $\text{N}\equiv\text{N}$: тройная связь $\text{N}\equiv\text{N}$ и **по одной неподелённой электронной паре на каждом атоме N.**
- **5.1(b):** Аммиак, N: три одинарные связи $\text{N}-\text{H}$ и **одна неподелённая электронная пара на атоме N.**
- **5.1(c):** Озон, $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$: $\text{O}=\text{O}^+-\text{O}^-$. Концевой атом O, связанный двойной связью, центральный атом O и концевой атом O, связанный одинарной связью, имеют соответственно **две, одну и три неподелённые электронные пары.**
- **5.1(d):** Триоксид серы, $\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$: три двойные связи $\text{S}=\text{O}$; **по две неподелённые электронные пары на каждом атоме O и ни одной на атоме S.** Все формальные заряды равны нулю.
- **5.2:** Монооксид углерода, $[\text{C}^-]\equiv[\text{O}^+]$: тройная связь и **по одной неподелённой электронной паре на каждом атоме.** Формальные заряды: **C -1 , O $+1$.** Степени окисления: **C $+2$, O -2 .**
- **5.3:** S,S-диоксид тиомочевина, $\text{NC}(\text{N})=\text{S}(=\text{O})=\text{O}$: $\text{O}=\text{S}(=\text{O})=\text{C}(\text{NH}_2)_2$. Каждый атом O имеет две неподелённые электронные пары, каждый атом N — одну, а атомы S и C не имеют неподелённых электронных пар. **Все формальные заряды равны нулю.**
- **5.4a: b) плоская треугольная** вокруг S.
- **5.4b: b) плоская треугольная** вокруг C.
- **5.4c: a) тригонально-пирамидальная** вокруг каждого атома N.

- **5.5:** К резонансным формам S,S-диоксида тиомочевина, согласующимся с геометрией, относятся $\text{NC}([\text{NH}_2^+])[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}$ и $[\text{NH}_2^+]=\text{C}(\text{N})[\text{S}^-](=\text{O})=\text{O}$. Каждая из них имеет **одинарную связь S–C и одну неподелённую электронную пару на атоме S**. В других родственных резонансных формах отрицательный формальный заряд находится на кислороде, например в $\text{NC}([\text{NH}_2^+])\text{S}(=\text{O})[\text{O}^-]$. В совокупности резонансное описание объясняет **пирамидальное окружение S и плоское окружение C и N**.

Решение

Для приведённого ниже подсчёта электронов используем формулу

$$\text{формальный заряд} = V - n_{\text{nonbonding}} - \sum (\text{порядки связей}),$$

где V — число валентных электронов нейтрального атома, а $n_{\text{nonbonding}}$ — число несвязывающих электронов, а не пар.

5.1

а) Азот, $\text{N}\#\text{N}$.

Молекула имеет $2(5) = 10$ валентных электронов. Разместим шесть электронов в тройной связи и оставим по одной неподелённой электронной паре на каждом атоме азота. Оба атома имеют октеты, а формальный заряд каждого равен

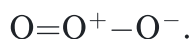
$$5 - 2 - 3 = 0.$$

б) Аммиак, N .

Всего имеется $5 + 3(1) = 8$ валентных электронов. На три одинарные связи азот–водород расходуется шесть электронов; оставшиеся два образуют неподелённую электронную пару на атоме азота. Азот имеет октет, а каждый атом водорода — дублет. Все формальные заряды равны нулю.

с) Озон, $\text{O}=[\text{O}^+][\text{O}^-]$.

Всего имеется $3(6) = 18$ валентных электронов. Изобразим цепь $\text{O}-\text{O}-\text{O}$ с одной двойной и одной одинарной связью:



Связи содержат шесть электронов. Разместим две неподелённые электронные пары на концевом атоме кислорода, связанном двойной связью, одну — на центральном атоме кислорода и три — на концевом атоме кислорода, связанном одинарной связью; таким образом будут распределены оставшиеся двенадцать электронов.

Формальные заряды равны

$$\begin{aligned} \text{концевой O с двойной связью: } & 6 - 4 - 2 = 0, \\ \text{центральный O: } & 6 - 2 - 3 = +1, \\ \text{концевой O с одинарной связью: } & 6 - 6 - 1 = -1. \end{aligned}$$

Перестановка одинарной и двойной связей даёт эквивалентную резонансную форму.

d) Триоксид серы, $O=S(=O)=O$.

Всего имеется $6 + 3(6) = 24$ валентных электрона. Одна из общепринятых структур Льюиса с расширенным октетом содержит три двойные связи сера–кислород. На них расходуется двенадцать электронов; оставшиеся двенадцать образуют по две неподелённые электронные пары на каждом атоме кислорода.

У серы нет неподелённых электронных пар, а её валентная оболочка содержит двенадцать электронов, участвующих в образовании связей. Формальные заряды равны

$$FC(S) = 6 - 6 = 0, \quad FC(O) = 6 - 4 - 2 = 0.$$

5.2

Монооксид углерода, $[C-]\equiv[O+]$, имеет $4 + 6 = 10$ валентных электронов. Тройная связь и по одной неподелённой электронной паре на каждом атоме обеспечивают октеты обоим атомам.

Формальные заряды определяются при равном распределении связывающих электронов между атомами:

$$FC(C) = 4 - 2 - 3 = -1, \quad FC(O) = 6 - 2 - 3 = +1.$$

Для определения степеней окисления отнесём все связывающие электроны к более электроотрицательному кислороду. Углерод сохраняет только два своих несвязывающих электрона, тогда как кислороду в общей сложности приписывается восемь электронов:

$$OS(C) = 4 - 2 = +2, \quad OS(O) = 6 - 8 = -2.$$

Атом	Формальный заряд	Степень окисления
C	-1	+2
O	+1	-2

5.3

S,S-диоксид тиомочевина имеет

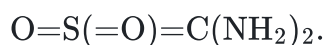
$$2(6) + 6 + 4 + 2(5) + 4(1) = 36$$

валентных электронов.

При заданном скелете и нулевых формальных зарядах:

- Каждый атом азота имеет три одинарные связи — две с водородом и одну с углеродом — и одну неподелённую электронную пару.
- Каждый атом кислорода имеет двойную связь с серой и две неподелённые электронные пары.
- Для углерода сумма порядков связей должна равняться четырём. Поэтому при наличии двух одинарных связей с азотом ему необходима двойная связь с серой.

Полученная структура S,S-диоксида тиомочевина, $NC(N)=S(=O)=O$, имеет вид:



Таким образом, сера имеет три двойные связи и не имеет неподелённых электронных пар. Проверим формальные заряды:

Атом	Несвязывающие электроны	Сумма порядков связей	Формальный заряд
S	0	6	$6 - 0 - 6 = 0$
C	0	4	$4 - 0 - 4 = 0$
Каждый N	2	3	$5 - 2 - 3 = 0$
Каждый O	4	2	$6 - 4 - 2 = 0$
Каждый H	0	1	$1 - 0 - 1 = 0$

Структура содержит 24 связывающих электрона и 12 несвязывающих электронов, что в сумме даёт требуемые 36.

5.4

В модели VSEPR кратная связь считается **одной областью электронной плотности**.

Применение модели именно к локализованной структуре с нулевыми формальными зарядами из 5.3 даёт:

Часть	Центральный атом	Связывающие области	Неподелённые пары	Тип VSEPR	Предсказанная геометрия и вариант ответа
5.4a	S	3	0	AX_3	б) плоская треугольная
5.4b	C	3	0	AX_3	б) плоская треугольная
5.4c	Каждый N	3	1	AX_3E	а) тригонально-пирамидальная

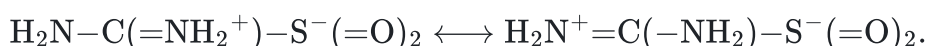
«Плоская треугольная» в вариантах ответа — это обычная **тригонально-плоская** геометрия.

5.5

На рисунке, полученном по экспериментальным данным, показаны пирамидальное окружение серы и плоский фрагмент $SC(NH_2)_2$. Одна лишь структура с нулевыми формальными зарядами не объясняет этих особенностей.

Исходя из этой структуры, перенесём π -электронную пару связи углерод–сера на серу, а неподелённую электронную пару азота направим на образование π -связи углерод–азот. Это перераспределение электронов при записи резонансных форм; атомы при этом не перемещаются.

Подходящая пара резонансных форм S,S-диоксида тиомочевина имеет вид:



Их записи SMILES: NC(=[NH2+])[S-](=O)=O и [NH2+]=C(N)[S-](=O)=O.

Чтобы полностью изобразить каждую резонансную форму:

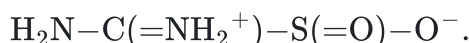
- Соедините серу с углеродом **одинарной связью**, а с каждым атомом кислорода — **двойной связью**.
- Укажите на сере **одну неподелённую электронную пару и формальный заряд –1**.
- Соедините углерод двойной связью с одним атомом азота. Этот атом азота имеет две связи N–H, **не имеет неподелённых электронных пар** и несёт формальный заряд +1.

- Соедините углерод одинарной связью с другим атомом азота. Этот атом азота имеет две связи N–H и **одну неподелённую электронную пару**.
- Укажите на каждом атоме кислорода **две неподелённые электронные пары**.
- Получите вторую резонансную форму, поменяв роли двух атомов азота.

Ненулевые формальные заряды подтверждаются расчётом

$$FC(S) = 6 - 2 - 5 = -1, \quad FC(N_{\text{с двойной связью}}) = 5 - 0 - 4 = +1.$$

В родственных резонансных формах отрицательный формальный заряд находится на кислороде. Одна из таких форм S,S-диоксида тиомочевина, $NC(=[NH_2^+])S(=O)[O^-]$, имеет вид:



Здесь сера по-прежнему имеет **одну неподелённую электронную пару**, но её формальный заряд равен нулю:

$$FC(S) = 6 - 2 - 4 = 0.$$

Атом кислорода, связанный одинарной связью, имеет три неподелённые электронные пары и заряд -1 ; атом кислорода, связанный двойной связью, имеет две неподелённые электронные пары. Независимая перестановка ролей двух атомов азота и двух атомов кислорода даёт **четыре резонансные формы этого типа**.

Эти резонансные описания объясняют геометрию:

- **Сера:** три связанных с ней соседних атома и одна неподелённая электронная пара дают тригонально-пирамидальное окружение типа AX_3E .
- **Углерод:** три связывающие области электронной плотности дают тригонально-плоское окружение.
- **Азот:** делокализация в группе азот–углерод–азот придаёт обеим связям углерод–азот частично двойной характер. Плоское окружение атомов азота обеспечивает необходимое перекрывание орбиталей.
- **Взаимная ориентация:** одинарная связь углерод–сера в этих резонансных формах допускает наблюдаемое экспериментально расположение фрагментов в разных плоскостях. Структуры Льюиса и элементарная модель VSEPR не позволяют определить численное значение двугранного угла 65° .

Решение проверено по официальному решению.

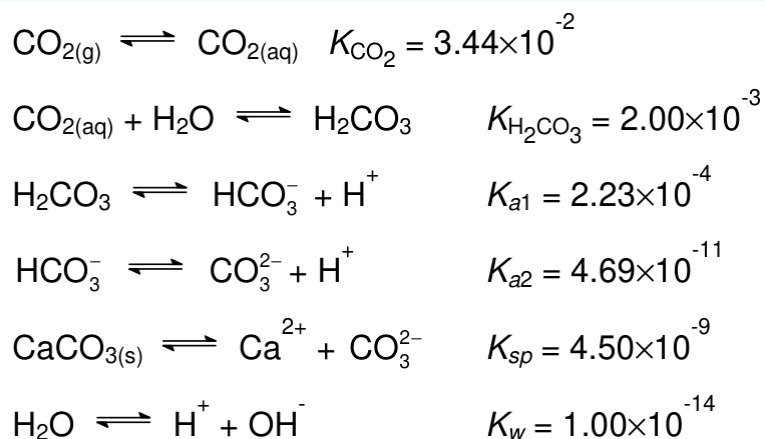
Задача 6: Щёлочность воды и растворимость CO₂

Щёлочность воды и растворимость CO₂

Способность воды присоединять ионы H^+ называется щёлочностью. Щёлочность играет важную роль в водоподготовке, а также в химии и биологии природных вод. Обычно основными частицами, обуславливающими щёлочность воды, являются HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- . При значениях pH ниже 7 присутствующие в воде ионы H^+ существенно снижают щёлочность. Поэтому полное выражение для щёлочности среды, в которой единственными частицами, обуславливающими щёлочность, являются HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- , можно записать в виде

$$\text{щёлочность} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Вклады различных частиц в щёлочность зависят от pH. Соответствующие химические уравнения и константы равновесия (при 298 К) приведены ниже:



Примечание: необходимо привести расчёты.

6.1 Природные воды (речная или озёрная вода) обычно содержат растворённый CO_2 . Соотношение $[\text{H}_2\text{CO}_3] : [\text{HCO}_3^-] : [\text{CO}_3^{2-}]$ в воде при $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ М}$ будет следующим:

$$(a) : 1.00 : (b).$$

Рассчитайте (a) и (b).

6.2 Газообразный CO_2 , содержащийся в атмосфере, можно рассматривать как фактор, влияющий на щёлочность воды, находящейся в равновесии с воздухом. Рассчитайте концентрацию $\text{CO}_2(\text{aq})$ (mol dm^{-3}) в чистой воде, находящейся в равновесии с незагрязнённым воздухом при $1.01 \times 10^5 \text{ Па}$ и 298 К, содержащим 0.0360 % (мольная доля) CO_2 . (Считайте, что стандартное давление = $1.01 \times 10^5 \text{ Па}$.)

Если вам не удалось решить этот пункт задачи, для дальнейших расчётов примите концентрацию $\text{CO}_2(\text{aq})$ равной $1.11 \times 10^{-5} \text{ М}$.

Растворимость (S) CO_2 в воде можно определить как

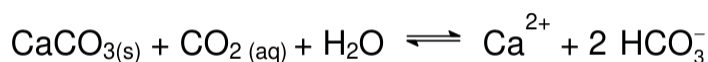
$$S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}].$$

Растворимость атмосферного CO_2 в воде, находящейся в равновесии с незагрязнённым воздухом при 298 К и $1.01 \times 10^5 \text{ Па}$, будет зависеть от щёлочности.

6-3 Найдите растворимость атмосферного CO_2 в чистой воде (mol dm^{-3}). Пренебрегите диссоциацией воды.

6.4 Найдите растворимость атмосферного CO_2 (mol dm^{-3}) в растворе NaOH с концентрацией $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.

При 298 К и $1.01 \times 10^5 \text{ Па}$ незагрязнённый воздух находится в равновесии с природной водой, насыщенной CaCO_3 . Может устанавливаться следующее основное равновесие:



6.5 Рассчитайте константу равновесия для приведённого выше уравнения.

Если вам не удалось решить этот пункт задачи, для дальнейших расчётов примите константу равновесия $K_{\text{eq}} = 5.00 \times 10^{-5}$.

6.6 Рассчитайте концентрацию Ca^{2+} (mg dm^{-3}) в природной воде, насыщенной CaCO_3 и находящейся в равновесии с атмосферным CO_2 .

Если вам не удалось решить этот пункт задачи, для дальнейших расчётов примите концентрацию $\text{Ca}^{2+} (\text{aq}) = 40.1 \text{ mg dm}^{-3}$.

6.7 Найдите щёлочность (моль/л) указанного выше раствора.

6.8 В подземном озере, насыщенном CaCO_3 , вода имеет высокое содержание CO_2 . Было установлено, что концентрация Ca^{2+} в этом озере достигает 100 mg dm^{-3} . Считая озеро и воздух над ним замкнутой системой, рассчитайте эффективное давление CO_2 (Па) в воздухе, находящемся в равновесии с водой при таком содержании Ca^{2+} .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

При получении результатов учтены все заданные равновесия, за исключением диссоциации воды в **6-3**, как предписано в условии. Альтернативные значения в скобках получены с использованием приближения $[\text{HCO}_3^-] \approx 2[\text{Ca}^{2+}]$.

- **6.1:** $a = 4.48 \times 10^{-4}$, $b = 4.69 \times 10^{-4}$; следовательно, соотношение равно $4.48 \times 10^{-4} : 1.00 : 4.69 \times 10^{-4}$.
- **6.2:** $[\text{CO}_2 (\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6-3:** $S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.4:** $S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **6.5:** $K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}$.
- **6.6:** $[\text{Ca}^{2+}] = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}$ (20.4 mg dm^{-3} при использовании приближения).
- **6.7:** Щёлочность = $1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ($1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ при использовании приближения).
- **6.8:** $p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}$ ($4.26 \times 10^3 \text{ Pa}$ при использовании приближения).

Решение

Используемые ниже химические частицы имеют следующие названия и записи SMILES:

Частица и название	SMILES
CO_2 , диоксид углерода	<chem>O=C=O</chem>
H_2O , вода	<chem>O</chem>
H_2CO_3 , угольная кислота	<chem>O=C(O)O</chem>
HCO_3^- , гидрокарбонат-ион (бикарбонат-ион)	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
CO_3^{2-} , карбонат-ион	<chem>O=C([O-])[O-]</chem>
H^+ , ион водорода (протон)	<chem>[H+]</chem>

Частица и название	SMILES
OH^- , гидроксид-ион	[OH-]
Ca^{2+} , ион кальция	[Ca+2]
Na^+ , ион натрия	[Na+]
CaCO_3 , карбонат кальция	[Ca+2].[O-]C(=O)[O-]
NaOH , гидроксид натрия	[Na+].[OH-]

Записи SMILES для солей, в которых ионы представлены отдельно, не описывают их кристаллические решётки. SMILES также не указывают, находится ли вещество в газообразном состоянии или в водном растворе, и не описывают сольватацию в воде; H^+ — общепринятое сокращённое обозначение сольватированного протона.

Используем выражения для равновесий в идеальном растворе, в которых концентрации выражены в mol dm^{-3} , а стандартная концентрация подразумевается равной единице. Активности чистой воды и твёрдого карбоната кальция равны единице. Для пересчёта в массовые единицы примем $M(\text{Ca}) = 40.1 \text{ g mol}^{-1}$.

6.1

Для двух ступеней диссоциации кислоты имеем

$$K_{a1} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}, \quad K_{a2} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}.$$

Нормируя концентрацию гидрокарбонат-иона к 1.00, получаем

$$a = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{1.00 \times 10^{-7}}{2.23 \times 10^{-4}} = 4.48 \times 10^{-4},$$

$$b = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{1.00 \times 10^{-7}} = 4.69 \times 10^{-4}.$$

Таким образом, при указанной концентрации ионов водорода гидрокарбонат-ионы в подавляющей степени преобладают среди этих трёх частиц.

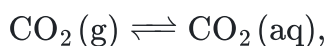
6.2

Мольная доля и парциальное давление диоксида углерода равны

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{0.0360}{100} = 3.60 \times 10^{-4},$$

$$p_{\text{CO}_2} = y_{\text{CO}_2} P = (3.60 \times 10^{-4})(1.01 \times 10^5) = 36.36 \text{ Pa}.$$

Для равновесия



в выражении для заданной константы равновесия используется давление, отнесённое к стандартному давлению:

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{p_{\text{CO}_2}/p^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

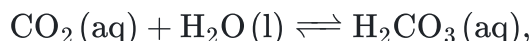
$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = (3.44 \times 10^{-2}) \frac{36.36}{1.01 \times 10^5} (1 \text{ mol dm}^{-3}) = 1.2384 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

$$\boxed{[\text{CO}_2(\text{aq})] = 1.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

Это концентрация растворённого молекулярного диоксида углерода, а не сумма концентраций всех растворённых углеродсодержащих частиц.

6-3

Гидратация описывается равновесием



поэтому

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}[\text{CO}_2(\text{aq})] = (2.00 \times 10^{-3})(1.2384 \times 10^{-5}) = 2.4768 \times 10^{-8} \text{ M}.$$

Введём обозначения

$$h = [\text{H}^+], \quad A = K_{a1}[\text{H}_2\text{CO}_3] = 5.523264 \times 10^{-12} \text{ M}^2.$$

Тогда

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}.$$

Если пренебречь диссоциацией воды, условие электронейтральности имеет вид

$$h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

Диссоциация по второй ступени очень мала, поэтому в первом приближении

$$h \simeq \sqrt{A} = 2.3502 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Действительно,

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{h} \simeq 2.00 \times 10^{-5},$$

что подтверждает справедливость этого приближения. С учётом малого слагаемого, соответствующего карбонат-ионам, получаем

$$[\text{HCO}_3^-] = 2.35012 \times 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = 4.68981 \times 10^{-11} \text{ M}.$$

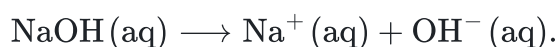
Следовательно,

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 2.35012 \times 10^{-6} + 4.68981 \times 10^{-11} \\ &= 1.47589 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

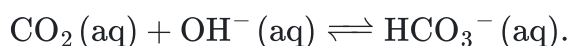
$$\boxed{S = 1.48 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.4

Гидроксид натрия диссоциирует полностью:



Атмосферный диоксид углерода расходует гидроксид-ионы преимущественно в реакции



Следовательно, конечная концентрация гидроксид-ионов не равна исходной аналитической концентрации гидроксида натрия. Сохраняющаяся концентрация ионов натрия равна

$$[\text{Na}^+] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Равновесие с той же атмосферой фиксирует значения $[\text{CO}_2(\text{aq})]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ и A на найденных выше уровнях. Условие электронейтральности даёт

$$[\text{Na}^+] + h = \frac{A}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} + \frac{K_w}{h}.$$

Таким образом,

$$1.00 \times 10^{-3} = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2} - h.$$

Эквивалентная запись:

$$h^3 + (1.00 \times 10^{-3})h^2 - (A + K_w)h - 2K_{a2}A = 0.$$

Положительный корень равен

$$h = 5.62533 \times 10^{-9} \text{ M},$$

откуда

$$\begin{aligned} &= 9.81856 \times 10^{-4} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.18602 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.77767 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

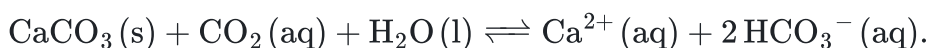
Следовательно,

$$\begin{aligned} S &= 1.2384 \times 10^{-5} + 2.4768 \times 10^{-8} + 9.81856 \times 10^{-4} + 8.18602 \times 10^{-6} \\ &= 1.00245 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

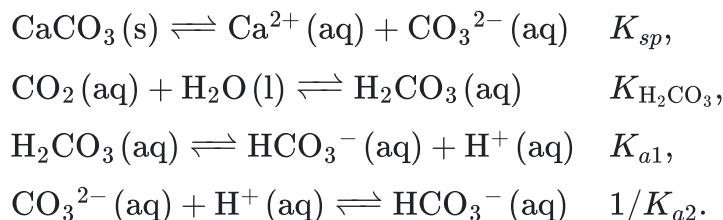
$$\boxed{S = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}$$

6.5

Искомое уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Его получают сложением следующих равновесий:



При сложении реакций их константы равновесия перемножаются, поэтому

$$K_{\text{eq}} = \frac{K_{sp}K_{\text{H}_2\text{CO}_3}K_{a1}}{K_{a2}} = \frac{(4.50 \times 10^{-9})(2.00 \times 10^{-3})(2.23 \times 10^{-4})}{4.69 \times 10^{-11}}.$$

$$\boxed{K_{\text{eq}} = 4.28 \times 10^{-5}}$$

Выражение этой константы через активности имеет вид

$$K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}^2}{a_{\text{CO}_2(\text{aq})}}.$$

При принятом здесь соглашении о концентрациях рабочее выражение имеет вид

$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-]^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]}.$$

6.6

Обозначим $x = [\text{Ca}^{2+}]$. Если гидрокарбонат-ион является преобладающим анионом, из условия электронейтральности следует

$$[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x.$$

Тогда основное равновесие даёт

$$K_{\text{eq}} \simeq \frac{x(2x)^2}{[\text{CO}_2(\text{aq})]},$$

поэтому

$$x \simeq \left(\frac{K_{\text{eq}}[\text{CO}_2(\text{aq})]}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{(4.27932 \times 10^{-5})(1.2384 \times 10^{-5})}{4} \right)^{1/3} = 5.09791 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Это приближение даёт

$$[\text{Ca}^{2+}] \simeq (5.09791 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = \boxed{20.4 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

Чтобы учесть все заданные равновесия, используем полное уравнение баланса зарядов

$$2x + h = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-],$$

совместно с соотношениями

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{A}{h}, \quad [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{a2}A}{h^2}, \quad x = \frac{K_{sp}h^2}{K_{a2}A}.$$

Подстановка даёт одно уравнение:

$$\frac{2K_{sp}h^2}{K_{a2}A} + h = \frac{A + K_w}{h} + \frac{2K_{a2}A}{h^2}.$$

Его положительное решение равно

$$h = 5.45130 \times 10^{-9} \text{ M}, \quad x = 5.16232 \times 10^{-4} \text{ M}.$$

Соответствующие концентрации анионов равны

$$\begin{aligned} &= 1.01320 \times 10^{-3} \text{ M}, \\ [\text{CO}_3^{2-}] &= 8.71702 \times 10^{-6} \text{ M}, \\ [\text{OH}^-] &= 1.83442 \times 10^{-6} \text{ M}. \end{aligned}$$

Таким образом, расчёт с учётом всех равновесий даёт

$$\boxed{[\text{Ca}^{2+}] = (5.16232 \times 10^{-4})(40.1)(10^3) = 20.7 \text{ mg dm}^{-3}}.$$

Приближение, основанное на преобладании гидрокарбонат-ионов, занижает этот результат примерно на 1.25%.

6.7

Преобразуя уравнение баланса зарядов из 6.6, получаем

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Следовательно, для указанной системы карбонат кальция–диоксид углерода–вода

$$\text{щёлочность} = 2[\text{Ca}^{2+}].$$

Используя результат расчёта с учётом всех равновесий, получаем

$$\text{щёлочность} = 2(5.16232 \times 10^{-4}) = 1.03246 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

$$\boxed{\text{щёлочность} = 1.03 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

Если вместо этого использовать приближённую концентрацию кальция, получаем

$$\boxed{\text{щёлочность} \simeq 1.02 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}}.$$

6.8

Пересчитаем измеренную концентрацию кальция:

$$x = [\text{Ca}^{2+}] = \frac{100 \times 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}}{40.1 \text{ g mol}^{-1}} = 2.49377 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Насыщение карбонатом кальция фиксирует концентрацию карбонат-ионов:

$$D = [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{sp}}{x} = \frac{4.50 \times 10^{-9}}{2.49377 \times 10^{-3}} = 1.80450 \times 10^{-6} \text{ M}.$$

Из равновесия диссоциации кислоты по второй ступени следует

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{Dh}{K_{a2}}.$$

Следовательно, полное уравнение баланса зарядов имеет вид

$$2x + h = \frac{Dh}{K_{a2}} + 2D + \frac{K_w}{h},$$

или

$$\left(\frac{D}{K_{a2}} - 1 \right) h^2 - (2x - 2D)h + K_w = 0.$$

Корень, соответствующий указанной в условии воде с высоким содержанием CO_2 , даёт

$$h = 1.29536 \times 10^{-7} \text{ M}, \quad [\text{HCO}_3^-] = 4.98397 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Теперь равновесие из 6.5 определяет концентрацию растворённого молекулярного диоксида углерода:

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \frac{x[\text{HCO}_3^-]^2}{K_{\text{eq}}} = \frac{(2.49377 \times 10^{-3})(4.98397 \times 10^{-3})^2}{4.27932 \times 10^{-5}} = 1.44755 \times 10^{-3} \text{ M}.$$

Применяя закон Генри, получаем

$$p_{\text{CO}_2} = p^\circ \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]/c^\circ}{K_{\text{CO}_2}} = (1.01 \times 10^5) \frac{1.44755 \times 10^{-3}}{3.44 \times 10^{-2}} = 4.25007 \times 10^3 \text{ Pa}.$$

$$\boxed{p_{\text{CO}_2} = 4.25 \times 10^3 \text{ Pa}}$$

При использовании более простого приближения $[\text{HCO}_3^-] \simeq 2x$

$$p_{\text{CO}_2} \simeq p^\circ \frac{4x^3}{K_{\text{eq}} K_{\text{CO}_2}} = \boxed{4.26 \times 10^3 \text{ Pa}}.$$

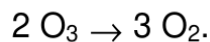
Объём газового пространства над водой не нужен: равновесный состав водного раствора определяет требуемое равновесное парциальное давление.

Решение проверено по официальному решению.

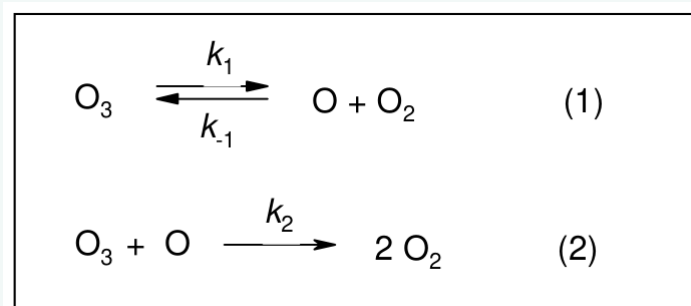
Задача 7: Кинетическое поведение озона

Озон (O_3) — одна из форм кислорода. Он является естественным компонентом стратосферы, где защищает Землю от губительного для жизни ультрафиолетового излучения. При поглощении света в этой области озон превращается в молекулы кислорода.

Для суммарной реакции разложения озона



один из предложенных механизмов имеет вид



где k_1 , k_{-1} и k_2 — константы скорости.

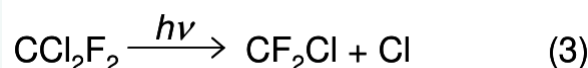
7.1 Согласно приведённому выше механизму, каковы дифференциальные уравнения скорости образования (или расходования) O_3 , O_2 и O в момент времени t , если считать стадию 2 необратимой?

7.2 Вывод кинетического уравнения можно упростить, приняв подходящие допущения. Если предположить, что концентрация атомов O быстро достигает равновесного значения, её можно выразить через константу равновесия реакции (1). Вторая стадия является лимитирующей. В рамках этого приближения равновесия выведите дифференциальное уравнение скорости расходования O_3 как функцию концентраций O_2 и O_3 .

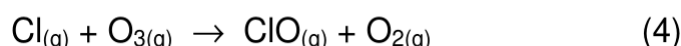
7.3 Ещё одно часто используемое допущение состоит в том, что скорости образования и расходования атомов кислорода равны (это называется стационарным состоянием). В рамках приближения стационарного состояния, то есть $d[\text{O}]/dt = 0$, покажите, что кинетическое уравнение имеет вид:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

Один из путей разрушения озона ($2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$) в верхних слоях атмосферы катализируется фреонами. Например, когда CCl_2F_2 (фреон-12) попадает в верхние слои атмосферы, фотолиз CCl_2F_2 под действием ультрафиолетового излучения может приводить к образованию атомов Cl согласно следующей реакции:



7.4 Атом хлора может выступать в качестве катализатора разрушения озона. Для механизма, катализируемого Cl , предложена следующая первая медленная стадия:



Предполагая, что механизм состоит из двух стадий, предложите вторую стадию механизма.

7.5 Энергия активации разрушения озона, катализируемого Cl , составляет 2.1 kJ mol^{-1} , тогда как энергия активации реакции в отсутствие катализатора составляет 14.0 kJ mol^{-1} . Оцените отношение константы скорости каталитической реакции к константе скорости некаталитической реакции при 25°C . Считайте, что частотный множитель одинаков для обеих реакций.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 7.1

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_1[\text{O}_3] + k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] + 2k_2[\text{O}_3][\text{O}], \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= k_1[\text{O}_3] - k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2] - k_2[\text{O}_3][\text{O}]. \end{aligned}$$

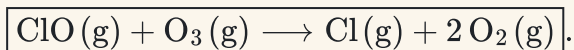
- **7.2** При буквальном взаимном сокращении скоростей прямой и обратной реакций в условиях равновесия

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}.$$

• 7.3

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{2k_1k_2[\text{O}_3]^2}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

• 7.4



• 7.5

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2$$

— безразмерное отношение, приблизительно равное 120.

Решение

Частицы, участвующие в механизме, указаны ниже.

Формула	Название	SMILES
O ₃	Озон	O=[O+][O-]
O ₂	Молекулярный кислород	O=O
O	Атом кислорода	[O]
Cl	Атом хлора	[Cl]
ClO	Радикал монооксида хлора	Cl[O]
CCl ₂ F ₂	Дихлордиформетан (фреон-12)	FC(F)(Cl)Cl
CF ₂ Cl	Хлордиформетильный радикал	F[C](F)Cl

Запись SMILES для озона изображает одну из резонансных структур; реальная молекула имеет угловую форму с равноценными связями кислород–кислород. Эти записи SMILES не задают электронные спиновые состояния, в том числе триплетное основное состояние молекулярного кислорода. Фотолиз, показанный в реакции (3), включает гомолитический разрыв связи углерод–хлор, при котором каждый радикальный фрагмент получает один из электронов связи.

7.1

Для элементарных реакций



определим скорости элементарных актов:

$$v_1 = k_1[\text{O}_3], \quad v_{-1} = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2], \quad v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}].$$

В каждом прямом акте стадии (1) расходуется одна молекула озона и образуются один атом кислорода и одна молекула кислорода. Обратный акт приводит к противоположным изменениям. В каждом акте стадии (2) расходуется одна молекула озона и один атом кислорода и образуются две молекулы кислорода. Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -v_1 + v_{-1} - v_2, \\ \frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= v_1 - v_{-1} + 2v_2, \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= v_1 - v_{-1} - v_2. \end{aligned}$$

Подстановка даёт три уравнения в развёрнутом виде, приведённые в ответах.

Для проверки баланса атомов:

$$\frac{d}{dt}(3[\text{O}_3] + 2[\text{O}_2] + [\text{O}]) = 0.$$

Если концентрации выражены в mol L^{-1} , то k_1 имеет единицы s^{-1} , а k_{-1} и k_2 — единицы $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

7.2

При равновесии на стадии (1)

$$k_1[\text{O}_3] = k_{-1}[\text{O}][\text{O}_2],$$

поэтому

$$K_c = \frac{[\text{O}][\text{O}_2]}{[\text{O}_3]} = \frac{k_1}{k_{-1}}, \quad [\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2]}.$$

Буквальное взаимное сокращение равновесных скоростей $v_1 = v_{-1}$ в уравнении баланса озона из пункта 7.1 даёт

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_2 = k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{eq}}.$$

Отсюда

$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2]}.$$

Это выражение соответствует второму порядку по озону и обратной зависимости первой степени от концентрации молекулярного кислорода. Использованное здесь взаимное сокращение равновесных скоростей отличается от условия стационарного состояния, которое вводится далее.

7.3

Условие стационарного состояния для атомов кислорода имеет вид

$$0 = \frac{d[\text{O}]}{dt} = k_1[\text{O}_3] - (k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3])[\text{O}].$$

Следовательно,

$$[\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{k_1[\text{O}_3]}{k_{-1}[\text{O}_2] + k_2[\text{O}_3]}.$$

То же условие можно записать как

$$v_1 - v_{-1} = v_2.$$

Подставляя его в уравнение баланса озона, получаем

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 = 2v_2.$$

Таким образом,

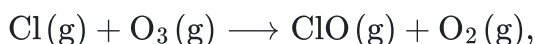
$$\boxed{-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 2k_2[\text{O}_3][\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{2k_1 k_2 [\text{O}_3]^2}{k_{-1} [\text{O}_2] + k_2 [\text{O}_3]}.$$

Множитель два имеет стехиометрическое происхождение: на стадии (2) расходуется одна молекула озона, а результирующее протекание стадии (1) в прямом направлении приводит к расходованию ещё одной молекулы озона для восполнения атома кислорода, использованного на стадии (2).

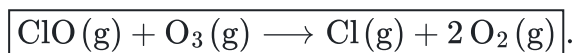
7.4

На второй стадии должен расходоваться промежуточный монооксид хлора, регенерироваться хлорный катализатор и завершаться суммарная реакция $2 \text{O}_3 \longrightarrow 3 \text{O}_2$.

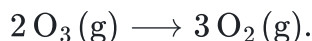
Вычитая данную первую стадию



из требуемой суммарной реакции, получаем



При сложении этих двух стадий сокращаются и Cl, и ClO, и остаётся



Предложенная стадия сохраняет один атом хлора и четыре атома кислорода. Хлор регенерируется и поэтому является катализатором; монооксид хлора образуется, а затем расходуется и поэтому является промежуточным веществом.

7.5

Уравнение Аррениуса имеет вид

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Поскольку частотные множители считаются равными,

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left(\frac{E_{a,\text{uncat}} - E_{a,\text{cat}}}{RT}\right).$$

Разность энергий активации и температура равны

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= (14.0 - 2.1) \text{ kJ mol}^{-1} = 11900 \text{ J mol}^{-1}, \\ T &= 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}.\end{aligned}$$

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

$$\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} = \exp\left[\frac{11900 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})}\right] = e^{4.8007} = 121.6.$$

Следовательно,

$$\boxed{\frac{k_{\text{cat}}}{k_{\text{uncat}}} \approx 1.2 \times 10^2}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Сворачивание белка

Большинство белков при термической или химической денатурации обычно существует лишь в двух формах — нативной (N) и развёрнутой (U), причём другие устойчивые промежуточные формы, находящиеся в равновесии с нативной и развёрнутой формами, не присутствуют в заметных концентрациях. Для таких белков равновесие между сворачиванием и разворачиванием можно описать следующим простым химическим уравнением:



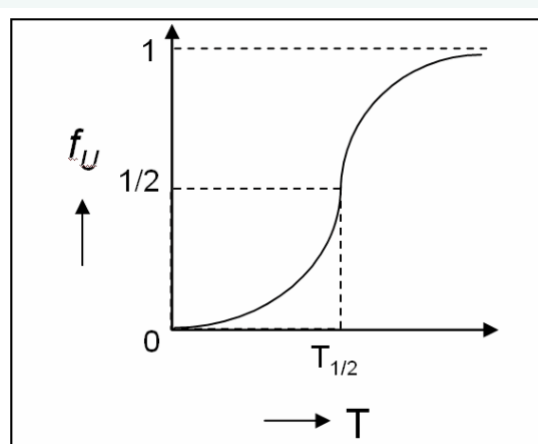
где N и U обозначают соответственно свёрнутое состояние (нативное состояние) и развёрнутое состояние (денатурированное состояние) белка. $K(T)$ — константа равновесия этого процесса при абсолютной температуре T .

8.1 Чему равна константа равновесия этого процесса, если в состоянии равновесия нативная и денатурированная формы присутствуют в равных долях?

8.2 Чему равно стандартное изменение свободной энергии этого процесса ($\Delta G^\circ(T)$), если в состоянии равновесия нативная и денатурированная формы присутствуют в равных долях? Выразите ответ в единицах СИ.

8.3 Если $(C_N)_{\text{eq}}$ и $(C_U)_{\text{eq}}$ обозначают равновесные концентрации N и U в растворе соответственно, а C — общую концентрацию белка, то доля развёрнутого белка от его общего количества в состоянии равновесия задаётся выражением $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$. Выведите выражение для f_U через константу равновесия K . Приведите все выкладки на листе ответов.

При денатурации белка путём повышения температуры раствора доля развёрнутого белка увеличивается с температурой, как показано на следующем рисунке.



Середина кривой денатурации определяется условиями $f_U = \frac{1}{2}$ и $T = T_{1/2}$. Последнюю величину часто называют температурой денатурации. При температурах выше $T_{1/2}$ значение f_U становится больше $\frac{1}{2}$, а при температурах ниже $T_{1/2}$ значение f_U становится меньше $\frac{1}{2}$.

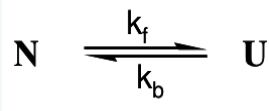
8.4 Каков знак $\Delta G^\circ(T)$ при температурах ниже и выше $T_{1/2}$? Выберите ответ из следующих вариантов.

- a) Отрицательный как ниже, так и выше $T_{1/2}$.
- b) Положительный как ниже, так и выше $T_{1/2}$.
- c) Положительный ниже $T_{1/2}$, но отрицательный выше $T_{1/2}$.
- d) Отрицательный ниже $T_{1/2}$, но положительный выше $T_{1/2}$.

8.5 Как меняется стандартное изменение свободной энергии Гиббса этого процесса, когда температура (i) повышается выше $T_{1/2}$ и (ii) понижается ниже $T_{1/2}$? Выберите ответ из следующих вариантов.

- a) Уменьшается в обоих случаях.
- b) Увеличивается в обоих случаях.
- c) Увеличивается выше $T_{1/2}$, но уменьшается ниже $T_{1/2}$.
- d) Уменьшается выше $T_{1/2}$, но увеличивается ниже $T_{1/2}$.

В последнее время кинетика разворачивания и повторного сворачивания белка стала предметом интенсивных исследований. Химическое уравнение этого процесса можно переписать следующим образом:



где k_f и k_b обозначают константы скорости прямой и обратной реакций соответственно; предполагается, что как прямой, так и обратный процессы являются элементарными стадиями, подчиняющимися кинетике первого порядка.

8.6 Какова связь между константой равновесия K и константами скорости k_f и k_b для простого химического уравнения и элементарных кинетических стадий, используемых для описания приведённого выше процесса сворачивания и разворачивания белка?

8.7 Выведите кинетическое уравнение суммарного процесса, то есть выразите dC_U/dt только через константы скорости, C_U и $(C_U)_{eq}$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1:** $K = 1$, безразмерная величина.
- **8.2:** $\Delta G^\circ(T) = 0 \text{ J mol}^{-1}$.
- **8.3:** $f_U = \frac{K}{1 + K}$.
- **8.4: (c)** — положительный ниже $T_{1/2}$, отрицательный выше $T_{1/2}$.

- **8.5: (d)** — относительно своего значения при $T_{1/2}$ величина ΔG° уменьшается при нагревании выше температуры, соответствующей середине кривой, и увеличивается при охлаждении ниже неё.

- **8.6:**
$$K = \frac{k_f}{k_b}.$$

- **8.7:**
$$\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b)[(C_U)_{eq} - C_U].$$

Решение

Во всём решении прямым процессом считается разворачивание, $N \longrightarrow U$. Обозначения относятся к нативной и развёрнутой конформациям одного и того же белка. Его молекулярная структура не указана, поэтому ему нельзя однозначно сопоставить запись SMILES; кроме того, обычная запись SMILES не описывает конформацию свёрнутого белка.

8.1

Для равновесия между двумя состояниями $N \rightleftharpoons U$ константа равновесия в используемой здесь концентрационной модели равна

$$K(T) = \frac{(C_U)_{eq}}{(C_N)_{eq}}.$$

Равные доли означают равные концентрации, откуда

$$K(T) = 1.$$

Это отношение, а следовательно, и K , безразмерно.

8.2

Стандартная энергия Гиббса реакции и константа равновесия связаны соотношением

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K(T).$$

Подставляя $K = 1$, получаем

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln 1 = 0 \text{ J mol}^{-1}.$$

8.3

Из сохранения общей концентрации белка следует

$$C = (C_N)_{eq} + (C_U)_{eq}.$$

Поскольку

$$(C_U)_{eq} = K(C_N)_{eq},$$

доля развёрнутого белка равна

$$\begin{aligned}
 f_U &= \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_N)_{\text{eq}} + (C_U)_{\text{eq}}} \\
 &= \frac{K(C_N)_{\text{eq}}}{(1 + K)(C_N)_{\text{eq}}} \\
 &= \boxed{\frac{K}{1 + K}}.
 \end{aligned}$$

Эквивалентная запись:

$$K = \frac{f_U}{1 - f_U}.$$

8.4

Ниже температуры, соответствующей середине кривой денатурации,

$$f_U < \frac{1}{2} \implies K = \frac{f_U}{1 - f_U} < 1.$$

Следовательно, $\ln K < 0$, и, поскольку $R, T > 0$,

$$\Delta G^\circ(T) = -RT \ln K > 0.$$

Выше температуры, соответствующей середине кривой,

$$f_U > \frac{1}{2} \implies K > 1 \implies \Delta G^\circ(T) < 0.$$

Таким образом, ответ — **(с)**:

$$\boxed{
 \begin{cases}
 \Delta G^\circ(T) > 0, & T < T_{1/2}, \\
 \Delta G^\circ(T) = 0, & T = T_{1/2}, \\
 \Delta G^\circ(T) < 0, & T > T_{1/2}.
 \end{cases}
 }$$

8.5

При $T_{1/2}$ равные доли обеих форм дают $K = 1$ и $\Delta G^\circ = 0$.

(i) Нагревание выше $T_{1/2}$ увеличивает долю развёрнутого белка, поэтому $K > 1$. Следовательно, $\Delta G^\circ = -RT \ln K$ становится отрицательной: она **уменьшается относительно своего значения в середине кривой**.

(ii) Охлаждение ниже $T_{1/2}$ уменьшает долю развёрнутого белка, поэтому $K < 1$. Следовательно, ΔG° становится положительной: она **увеличивается относительно своего значения в середине кривой**.

Таким образом, подразумеваемый вариант ответа:

$$\boxed{(d)}.$$

8.6

Скорости прямой и обратной реакций первого порядка равны

$$r_f = k_f C_N, \quad r_b = k_b C_U.$$

При равновесии эти скорости равны:

$$k_f (C_N)_{\text{eq}} = k_b (C_U)_{\text{eq}}.$$

После преобразования получаем

$$K = \frac{(C_U)_{\text{eq}}}{(C_N)_{\text{eq}}} = \frac{k_f}{k_b}.$$

Обе константы скорости первого порядка имеют единицы СИ s^{-1} , поэтому их отношение безразмерно.

8.7

При постоянной температуре результирующая скорость образования развёрнутого белка равна

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C_N - k_b C_U.$$

Общая концентрация белка сохраняется:

$$C_N + C_U = C.$$

Подставляя $C_N = C - C_U$, получаем

$$\frac{dC_U}{dt} = k_f C - (k_f + k_b) C_U.$$

При равновесии производная равна нулю, поэтому

$$k_f C = (k_f + k_b) (C_U)_{\text{eq}}.$$

Исключение C даёт искомое кинетическое уравнение:

$$\frac{dC_U}{dt} = (k_f + k_b) [(C_U)_{\text{eq}} - C_U].$$

Оно правильно предсказывает увеличение C_U , когда эта концентрация ниже равновесной, и её уменьшение, когда она выше равновесной. Если концентрации выражены в mol m^{-3} , скорость имеет единицы $\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$.

Решение проверено по официальному решению.