

IChO 2007

Теоретические задачи и решения · Москва, Российская Федерация · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2007/

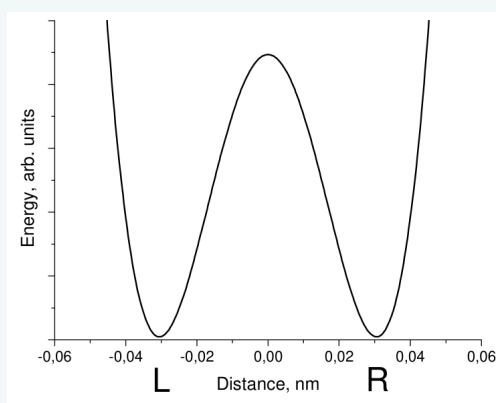
Задача 1: Туннелирование протона

Туннелирование протона через энергетические барьеры — важный эффект, который можно наблюдать во многих сложных химических системах, содержащих водородные связи (ДНК, белки и т. д.). Пропандиаль (малоновый диальдегид) — одна из простейших молекул, в которых может происходить внутримолекулярный перенос протона.

1.1 Напишите сокращённую структурную формулу пропандиала и изобразите структуры двух его изомеров, которые могут находиться в равновесии с пропандиалем.

1.2 В водном растворе пропандиаль является слабой кислотой, по силе сравнимой с уксусной кислотой. Укажите атом водорода, обуславливающий кислотные свойства. Объясните эти свойства (выберите один вариант в листе ответов).

На приведённом ниже графике показан энергетический профиль внутримолекулярного переноса протона (зависимость энергии от расстояния, на которое перемещается протон (в нм)). Энергетическая кривая имеет симметричную форму с двумя потенциальными ямами.

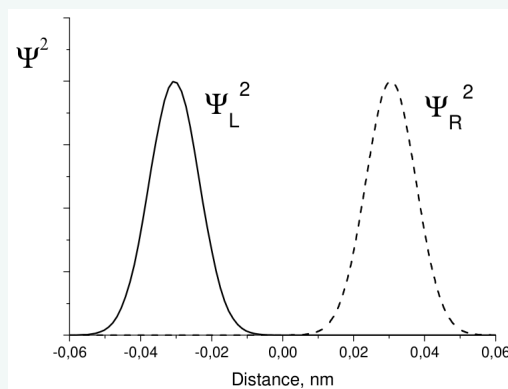


1.3 Изобразите структуры, соответствующие двум минимумам на этой кривой.

Протон делокализован между двумя атомами и совершает колебания между двумя минимумами L и R с угловой частотой $\omega = 6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Плотность вероятности для протона зависит от времени следующим образом:

$$\Psi^2(x, t) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t)],$$

волновые функции $\Psi_L(x)$ и $\Psi_R(x)$ описывают протон, локализованный соответственно в левой и правой ямах:



1.4 Запишите выражения для плотности вероятности в три момента времени: (a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$. Схематически изобразите графики этих трёх функций.

1.5 Без вычислений определите вероятность обнаружить протон в левой яме при $t = \pi/(2\omega)$

1.6 Сколько времени требуется протону для перехода из одной ямы в другую? Какова средняя скорость протона при переносе?

1.7 По энергетической кривой оцените неопределённость положения протона, образующего водородные связи. Оцените минимальную неопределённость скорости протона. Сравните эту величину с полученной в **1.6** и сделайте вывод о туннелировании протона (выберите один из вариантов в листе ответов).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1:** Пропандиаль (малоновый диальдегид), $\text{OHC}-\text{CH}_2-\text{CHO}$, SMILES $\text{O}=\text{CCC}=\text{O}$. Два его геометрических енольных изомера — **(Z)-3-гидроксипроп-2-еналь**, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$, и **(E)-3-гидроксипроп-2-еналь**, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$.
- **1.2:** При первой диссоциации может отщепиться любой из двух эквивалентных атомов водорода центральной группы CH_2 . В енольной форме соответствующий кислотный атом водорода находится в группе ОН. Сопряжённое основание, **енолят пропандиала**, $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$, стабилизировано делокализацией отрицательного заряда по обеим карбонильным группам.
- **1.3:** Минимумам соответствуют два эквивалентных расположения атомов **(Z)-3-гидроксипроп-2-еналь** с внутримолекулярной водородной связью: L, $\text{O}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{O}$, и R, $\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$. При фиксированном скелете тяжёлых атомов протон связан с левым атомом кислорода в L и с правым атомом кислорода в R; двойные связи при этом соответствующим образом смещаются.
- **1.4:**
 - (a) $\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x)$: левый пик.
 - (b) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$: два одинаковых пика, каждый из которых уменьшен вдвое.
 - (c) $\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x)$: правый пик.
- **1.5:** $P_L = 1/2 = 50\%$.
- **1.6:** $t_{\text{transfer}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s} = 4.85 \text{ ps}$; средняя скорость переноса, оценённая по графику, составляет $\bar{v} \approx 12 \text{ m s}^{-1}$.
- **1.7:** Если принять полное расстояние между минимумами за масштаб неопределённости положения, $\Delta x \sim 0.060 \text{ nm}$, получим $\Delta v_{\text{min}} \sim 5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}$, что примерно в 40 раз больше средней скорости переноса. Строгая оценка через среднеквадратическое отклонение для двух узких пиков с равными вероятностями даёт примерно $1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1}$. Таким образом, этот туннельный перенос нельзя описать классической траекторией с точно определённой скоростью.

Решение

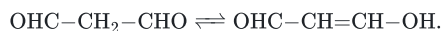
1.1 — Пропандиаль и его енольные изомеры

Пропандиаль содержит по одной альдегидной группе на каждом конце цепи из трёх атомов углерода:



Его название — **пропандиаль**, также его называют **малоновым диальдегидом**, а его SMILES — $\text{O}=\text{CCC}=\text{O}$.

Альдегидная группа может участвовать в кето-енольной таутомеризации с переносом атома водорода от центрального атома углерода:



Продукт, **3-гидроксипроп-2-еналь**, имеет два различных заместителя при каждом атоме углерода двойной связи углерод-углерод, поэтому у него есть два геометрических изомера:

Изомер	SMILES	Требуемый рисунок
(Z)-3-гидроксипроп-2-еналь	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{O}$	Расположите заместители CHO и OH по одну сторону двойной связи углерод-углерод.
(E)-3-гидроксипроп-2-еналь	$\text{O}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{O}$	Расположите заместители CHO и OH по разные стороны двойной связи углерод-углерод.

Оба изомера могут взаимопревращаться с пропандиалем путём таутомеризации. Енолизация на противоположных концах симметричной исходной молекулы не приводит к появлению дополнительных различных структурных изомеров.

1.2 — Кислотный атом водорода и стабилизация сопряжённого основания

В структуре диальдегида укажите атом водорода при центральном атоме углерода группы CH_2 . До диссоциации оба атома водорода эквивалентны; отщепление любого из них даёт одно и то же сопряжённое основание.

Диссоциацию в воде можно представить как



Здесь SMILES воды — O, иона гидроксония — $[\text{OH}_3^+]$, а анион представляет собой **енолят пропандиала**, записываемый как $\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$.

У аниона есть три основные резонансные структуры:

Положение формального отрицательного заряда	SMILES резонансной структуры
Центральный атом углерода	$\text{O}=\text{C}[\text{CH}-]\text{C}=\text{O}$
Левый атом кислорода	$[\text{O}-]\text{C}=\text{CC}=\text{O}$
Правый атом кислорода	$\text{O}=\text{CC}=\text{C}[\text{O}-]$

Это изображения **одного и того же делокализованного иона**, а не отдельных частиц, находящихся в равновесии. Отрицательный заряд распределён по сопряжённой системе, содержащей обе карбонильные группы, причём существенный вклад вносят структуры, в которых он расположен на электроотрицательных атомах кислорода. Это стабилизирует сопряжённое основание и объясняет кислотные свойства.

В енольном таутомере отщепление гидроксильного атома водорода приводит к образованию того же делокализованного сопряжённого основания. Таким образом, кислотный центр описывается как атом водорода при центральном атоме углерода в диальдегидной форме и как гидроксильный атом водорода в енольной форме.

1.3 — Структуры в двух минимумах

Протон переносится между двумя атомами кислорода **(Z)-3-гидроксипроп-2-еналь** с внутримолекулярной водородной связью.

Рассматривайте следующие структуры, сохраняя одинаковую пространственную ориентацию скелета кислород–углерод–углерод–углерод–кислород:

Минимум	Сокращённая структурная формула	Название и SMILES
L	HO–CH=CH–CHO	(Z)-3-гидроксипроп-2-еналь , O=C/C=C\O
R	OHC–CH=CH–OH	(Z)-3-гидроксипроп-2-еналь , O=C/C=C\O

На рисунке изогните приблизительно плоскую цепь так, чтобы два атома кислорода были обращены друг к другу и образовывали замкнутый шестичленный контур с водородной связью, включающий переносимый атом водорода.

- **L:** Изобразите ковалентную связь между левым атомом кислорода и водородом и пунктирную водородную связь с правым атомом кислорода: O–H···O. Левая связь углерод–кислород одинарная, а правая — двойная.
- **R:** Изобразите водород, ковалентно связанный с правым атомом кислорода, и пунктирную связь с левым: O···H–O. Левая связь углерод–кислород двойная, а правая — одинарная.

Двойная связь углерод–углерод при этом также смещается. SMILES кодируют порядок соединения атомов и геометрию алкена, но конформацию с обращёнными внутрь атомами кислорода и пунктирную водородную связь необходимо показать отдельно.

Эти два расположения атомов эквивалентны по симметрии, что объясняет одинаковую глубину ям. Это не E- и Z-изомеры из пункта 1.1.

1.4 — Плотности вероятности и схематические графики

Перепишем данное выражение, используя формулы половинного угла:

$$\Psi^2(x, t) = \cos^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_L^2(x) + \sin^2\left(\frac{\omega t}{2}\right) \Psi_R^2(x).$$

(a) При $t = 0$:

$$\Psi^2(x, 0) = \Psi_L^2(x).$$

Изобразите приведённый левый пик с центром приблизительно в точке -0.030 nm , сохранив его исходные форму и высоту.

(b) При $t = \pi/(2\omega)$:

Поскольку $\cos(\omega t) = \cos(\pi/2) = 0$,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} \Psi_L^2(x) + \frac{1}{2} \Psi_R^2(x).$$

Изобразите два одинаковых пика с центрами приблизительно в точках -0.030 и $+0.030 \text{ nm}$. Каждая составляющая имеет исходную ширину, но вдвое меньшую высоту и площадь под кривой $1/2$.

(c) При $t = \pi/\omega$:

Поскольку $\cos(\omega t) = \cos \pi = -1$,

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \Psi_R^2(x).$$

Изобразите приведённый правый пик с центром приблизительно в точке $+0.030 \text{ nm}$, сохранив его исходные форму и высоту.

1.5 — Вероятность в левой яме

При $t = \pi/(2\omega)$ плотность вероятности симметрична относительно двух ям. Полная вероятность равна единице, поэтому вероятность для каждой ямы составляет

$$P_L = \frac{1}{2}.$$

1.6 — Время переноса и средняя скорость

В момент $t = 0$ протон находится в состоянии, локализованном слева, и впервые достигает состояния, локализованного справа, когда $\omega t = \pi$. Следовательно,

$$t_{\text{transfer}} = \frac{\pi}{\omega} = \frac{\pi}{6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s}.$$

Это половина периода колебаний.

Согласно графику, минимумы расположены приблизительно в точках -0.030 и $+0.030 \text{ nm}$, поэтому расстояние между ними равно

$$d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

Искомая оценка как отношение расстояния ко времени составляет

$$\bar{v} = \frac{d}{t_{\text{transfer}}} = \frac{6.0 \times 10^{-11} \text{ m}}{4.848 \times 10^{-12} \text{ s}} = 12.4 \text{ m s}^{-1} \approx 12 \text{ m s}^{-1}.$$

Точность ограничена точностью определения расстояния по графику.

1.7 — Неопределённости положения и скорости

Из графика следует, что характерное расстояние делокализации протона составляет

$$\Delta x \sim d = 0.060 \text{ nm} = 6.0 \times 10^{-11} \text{ m}.$$

Используем соотношение неопределённостей координаты и импульса,

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2},$$

и для нерелятивистского протона $\Delta p_x = m_p \Delta v_x$. Отсюда

$$\Delta v_x \geq \frac{\hbar}{2m_p \Delta x}.$$

Используя стандартные значения постоянных

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_p = 1.673 \times 10^{-27} \text{ kg},$$

получаем оценку на основе графика:

$$\Delta v_{\min} \sim \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2(1.673 \times 10^{-27})(6.0 \times 10^{-11})} = \boxed{5.3 \times 10^2 \text{ m s}^{-1}}.$$

Сравнивая с пунктом 1.6, получаем

$$\frac{\Delta v_{\min}}{\bar{v}} \approx \frac{525}{12.4} \approx 42.$$

Здесь необходимо различать два способа оценки, дающих различие в два раза. В точном соотношении неопределённостей Δx обозначает **среднеквадратическое отклонение**, а не полный пространственный размах. При равных вероятностях два узких пика с центрами в точках $\pm 0.030 \text{ nm}$ дают среднеквадратическое отклонение координаты приблизительно 0.030 nm . Такая оценка даёт

$$\Delta v_{\min} \sim 1.1 \times 10^3 \text{ m s}^{-1},$$

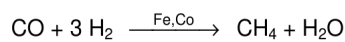
что приводит к тому же выводу.

Неопределённость скорости намного больше скорости, рассчитанной как отношение расстояния ко времени. Таким образом, в пункте 1.6 получена характерная скорость переноса, однако это не означает существования классической траектории с точно определённой скоростью движения через барьер. Перенос требует квантово-механического описания.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Нанохимия

Металлы подгруппы железа являются эффективными катализаторами гидрирования CO (реакция Фишера — Тропша)



Катализатор (например, кобальт) часто используют в виде твёрдых наночастиц сферической формы (рис. 1). Уменьшение размера частиц катализатора значительно повышает каталитическую активность. Однако нежелательная побочная реакция приводит к окислению катализатора:



В реакционном сосуде образуется твёрдый оксид кобальта в виде объёмной фазы. Это вызывает необратимую потерю массы катализатора. Твёрдый оксид кобальта также может осаждаться на поверхности Co(s). В этом случае вокруг поверхности катализатора образуется новый сферический слой (см. рисунок 2), и каталитическая активность снижается.

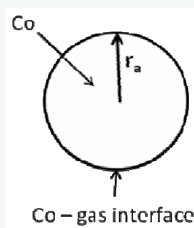


Рис. 1

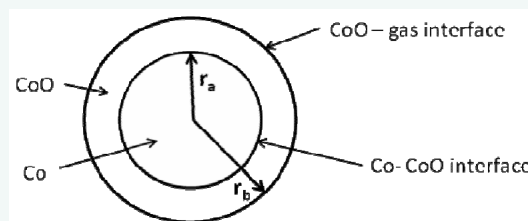


Рис. 2

Рассмотрим, как образование наночастиц влияет на равновесие реакции (1).

$$G^0(r) = G^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

2.1 Рассчитайте стандартную энергию Гиббса $\Delta_r G^0(1)$ и константу равновесия реакции (1) при $T = 500$ К.

2.2 Рассчитайте константу равновесия реакции (1), если кобальтовый катализатор диспергирован в виде сферических частиц (рис. 1) радиусом:

- (a) 10^{-8} м,
(b) 10^{-9} м.

Поверхностное натяжение на границе раздела Co–газ составляет 0.16 J m^{-2} . CoO образует объёмную фазу.

Смесь газов, участвующих в реакции Фишера — Тропша (CO, CH₄, H₂, H₂O), поместили в реакционный сосуд, содержащий кобальтовый катализатор. Общее давление составляет $p = 1 \text{ bar}$, температура — $T = 500$ К. Мольная доля водорода (%) в смеси составляет 0.15 %.

2.3 При какой минимальной мольной доле воды (%) в газовой смеси становится возможным нежелательное самопроизвольное окисление катализатора, в результате которого в системе может появиться твёрдый CoO в виде объёмной фазы? Предположите, что кобальтовый катализатор находится в виде

- (a) объёмной фазы
(b) сферических наночастиц с $r_a = 1 \text{ nm}$ (рис. 1).

2.4 Что вы предложили бы для защиты наночастиц Co от самопроизвольного окисления с образованием объёмной фазы CoO при постоянном отношении $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ и постоянной температуре:

- (a) увеличить r_a ;
(b) уменьшить r_a ;
(c) изменение r_a не оказывает влияния.

Теперь предположите, что твёрдый оксид кобальта образует сферический слой вокруг наночастицы кобальта. В этом случае наночастица содержит как реагент (Co), так и продукт (CoO) (рис. 2).

В следующих заданиях обозначайте поверхностные натяжения как $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, радиусы — как r_a , r_b , молярные объёмы — как $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$.

2.5 Запишите выражение для стандартной молярной функции Гиббса CoO.

2.6 Запишите выражение для стандартной молярной функции Гиббса Co.

Указание. Если наночастицу окружают две сферические границы раздела, избыточное давление в её центре задаётся выражением

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

r_i , σ_i — соответственно радиус и поверхностное натяжение на сферической границе раздела i .

2.7 Выразите стандартную энергию Гиббса реакции (1) $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ через $\sigma_{\text{CoO-gas}}$, $\sigma_{\text{CoO-Co}}$, r_a , r_b , $V(\text{Co})$; $V(\text{CoO})$ и $\Delta_r G^0(1)$.

2.8 Когда начинается самопроизвольное окисление Co, радиусы двух слоёв в наночастице (рис. 2) почти равны, $r_a = r_b = r_0$, и $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$. Предположите, что $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$. Какой график в листе ответов правильно описывает зависимость $\Delta_r G^0(1, r_0)$ от r_0 ?

2.9 Что вы выбрали бы для защиты наночастиц Co от самопроизвольного образования внешнего слоя CoO при постоянном отношении $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ и постоянной температуре:

- (a) увеличить r_0
(b) уменьшить r_0
(c) изменение r_0 не оказывает влияния.

Справочные данные:

Вещество	ρ , g cm ⁻³	$\Delta_f G_{500}^0$, kJ mol ⁻¹
Co (тв.)	8.90	
CoO (тв.)	5.68	-198.4
H ₂ O (газ)		-219.1

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Для краткости введём обозначения

$$\sigma_o = \sigma_{\text{CoO-gas}}, \quad \sigma_i = \sigma_{\text{CoO-Co}}, \quad V_c = V(\text{Co}), \quad V_o = V(\text{CoO}).$$

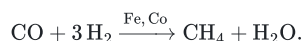
- 2.1: $\Delta_r G^0(1) = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$, $K_{\text{bulk}} = 6.88 \times 10^{-3}$.
- 2.2: (a) $K(10^{-8} \text{ m}) = 7.24 \times 10^{-3}$; (b) $K(10^{-9} \text{ m}) = 1.14 \times 10^{-2}$.
- 2.3: Пороговые значения мольной доли воды: (a) 21.8%; (b) 13.1%. При превышении соответствующего порога окисление в прямом направлении протекает самопроизвольно.
- 2.4: (a) Увеличить r_a .

- 2.5: $G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}$.
- 2.6: $G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right)$.
- 2.7: $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b} (V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}$.
- 2.8: $\Delta_r G^0(1, r_0) = \Delta_r G^0(1) + A/r_0$, где $A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0$. Кривая убывает, изгибается вверх и при увеличении r_0 приближается сверху к $+20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 2.9: (b) Уменьшить r_0 , при условии о поверхностных натяжениях, принятом в 2.8.

Решение

Молекулярные вещества — это монооксид углерода, CO, [C-]#[O+]; метан, CH₄, C; водород, H₂, [H][H]; и вода, H₂O, O. Кобальт — твёрдое вещество с металлической решёткой: [Co] обозначает отдельный атом, а не его металлическую решётку. Оксид кобальта(II) — твёрдое ионное вещество: [Co+2] · [O-2] указывает составляющие его ионы, но не задаёт его кристаллическую решётку.

Уравнение каталитической реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Равновесие окисления, рассматриваемое во всей задаче, описывается уравнением



Для расчётов используем

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

2.1 — Энергия Гиббса реакции объёмных фаз и константа равновесия

Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ кобальта и водорода в их стандартных состояниях равны нулю. Поэтому

$$\begin{aligned} \Delta_r G^0(1) &= \Delta_f G^0(\text{CoO}) + \Delta_f G^0(\text{H}_2) - \Delta_f G^0(\text{Co}) - \Delta_f G^0(\text{H}_2\text{O}) \\ &= (-198.4) + 0 - 0 - (-219.1) \\ &= +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Поскольку $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$,

$$K_{\text{bulk}} = \exp\left(-\frac{20700}{8.314 \times 500}\right) = 6.88 \times 10^{-3}.$$

Активности чистых твёрдых веществ в объёмных фазах равны единице. Считая газы идеальными, получаем

$$K_{\text{bulk}} = \frac{p(\text{H}_2)/p^0}{p(\text{H}_2\text{O})/p^0} = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Таким образом, K безразмерна.

2.2 — Константы равновесия для наночастиц кобальта

Молярный объём кобальта равен

$$V_c = \frac{M(\text{Co})}{\rho(\text{Co})} = \frac{58.93}{8.90} = 6.621 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} = 6.621 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Поверхностная поправка повышает молярную энергию Гиббса кобальта, выступающего в роли реагента:

$$G_{\text{Co}}^0(r_a) = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}.$$

Поскольку продукт реакции — оксид — остаётся объёмной фазой,

$$\Delta_r G^0(1, r_a) = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a}.$$

Следовательно,

$$K(r_a) = K_{\text{bulk}} \exp\left(\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V_c}{r_a RT}\right).$$

При $\sigma_{\text{Co-gas}} = 0.16 \text{ J m}^{-2}$:

Часть	$r_a, \text{ m}$	$2\sigma V_c/r_a, \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta_r G^0(1, r_a), \text{ kJ mol}^{-1}$	$K(r_a)$
(a)	10^{-8}	0.2119	20.488	7.24×10^{-3}
(b)	10^{-9}	2.1188	18.581	1.14×10^{-2}

Более мелкие частицы кобальта имеют более высокую молярную энергию Гиббса, что делает их окисление до объёмной фазы оксида более выгодным.

2.3 — Минимальная молярная доля воды

При заданном составе газовой смеси

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x_{\text{H}_2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

Общее давление сокращается, поскольку в реакции расходуется и образуется одинаковое число молекул газа.

Окисление в прямом направлении термодинамически выгодно, когда

$$\Delta_r G < 0 \iff Q < K \iff x_{\text{H}_2\text{O}} > \frac{x_{\text{H}_2}}{K}.$$

Следовательно, критический состав определяется выражением

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{x_{\text{H}_2}}{K}, \quad x_{\text{H}_2} = \frac{0.15}{100} = 0.0015.$$

Для **(а) кобальта в виде объёмной фазы**, используя неокруглённую константу равновесия, получаем

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.00687714} = 0.2181,$$

так что

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 21.8\%.$$

Для **(b) частиц кобальта с $r_a = 1 \text{ nm}$**

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = \frac{0.0015}{0.0114490} = 0.1310,$$

так что

$$x_{\text{H}_2\text{O},\text{crit}} = 13.1\%.$$

При этих пороговых значениях $\Delta_r G = 0$; строго говоря, для самопроизвольного окисления в прямом направлении при указанной мольной доле водорода требуется несколько более высокая мольная доля воды.

2.4 — Защита кобальта от образования объёмной фазы оксида

При постоянной температуре и постоянном отношении парциальных давлений газов

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}.$$

Отсюда

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial r_a} = \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}V_c}{r_a^2} > 0.$$

Увеличение радиуса частиц повышает энергию Гиббса реакции и подавляет окисление:

$$\text{Выбрать (а): увеличить } r_a.$$

2.5 — Молярная функция Гиббса оксидной оболочки

В геометрии, показанной на рис. 2, оксидная оболочка находится под внешней границей раздела радиуса r_b . Давление в ней превышает внешнее давление газа на

$$P_{\text{CoO}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b}.$$

При постоянной температуре для приближённо несжимаемой фазы выполняется соотношение $dG_m = V_m dP$. Поэтому

$$G_{\text{CoO}}^0 = G_{\text{CoO}}^0(\text{bulk}) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b}.$$

2.6 — Молярная функция Гиббса кобальтового ядра

Кобальтовое ядро испытывает повышение давления за счёт скачков давления на обеих границах раздела:

$$P_{\text{Co}} - P_{\text{gas}} = \frac{2\sigma_o}{r_b} + \frac{2\sigma_i}{r_a}.$$

Таким образом,

$$G_{\text{Co}}^0 = G_{\text{Co}}^0(\text{bulk}) + 2V_c \left(\frac{\sigma_o}{r_b} + \frac{\sigma_i}{r_a} \right).$$

2.7 — Энергия Гиббса реакции для частицы с оксидной оболочкой

Вычтем поправку для кобальта из поправки для оксида. Вклады газов остаются неизменными:

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o V_o}{r_b} - \left(\frac{2\sigma_o V_c}{r_b} + \frac{2\sigma_i V_c}{r_a} \right).$$

Следовательно,

$$\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_o}{r_b}(V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_a}.$$

2.8 — Зависимость от начального радиуса

Положим $r_a = r_b = r_0$ и $\sigma_o = 2\sigma_i$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G^0(1, r_0) &= \Delta_r G^0(1) + \frac{4\sigma_i}{r_0}(V_o - V_c) - \frac{2\sigma_i V_c}{r_0} \\ &= \Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_i}{r_0}(2V_o - 3V_c).\end{aligned}$$

Молярный объём оксида равен

$$V_o = \frac{58.93 + 16.00}{5.68} = 13.192 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$2V_o - 3V_c = 2(13.192) - 3(6.621) = 6.520 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} > 0.$$

Введём обозначение

$$A = 2\sigma_i(2V_o - 3V_c) > 0.$$

Искомая функция имеет вид

$$\Delta_r G^0(1, r_0) = 20.7 \text{ kJ mol}^{-1} + \frac{A}{r_0},$$

где для A/r_0 используются согласованные единицы измерения.

Её производные равны

$$\frac{d\Delta_r G^0}{dr_0} = -\frac{A}{r_0^2} < 0, \quad \frac{d^2\Delta_r G^0}{dr_0^2} = \frac{2A}{r_0^3} > 0.$$

На искомом графике по горизонтальной оси отложен $r_0 > 0$, а по вертикальной — $\Delta_r G^0(1, r_0)$. Кривая резко убывает при малых радиусах, изгибается вверх и становится всё более полой, приближаясь к горизонтальной асимптоте

$$\Delta_r G^0 = +20.7 \text{ kJ mol}^{-1}$$

сверху. В рамках данной математической модели она стремится к $+\infty$ при $r_0 \rightarrow 0^+$.

2.9 — Защита кобальта от образования оксидной оболочки

При предположениях, принятых в 2.8,

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(1) + \frac{A}{r_0} + RT \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})}, \quad A > 0.$$

При постоянной температуре и постоянном соотношении газов уменьшение r_0 увеличивает положительный поверхностный вклад A/r_0 . Это делает образование оксидной оболочки менее выгодным.

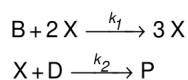
Выбрать (b): уменьшить r_0 .

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Неустойчивые химические реакции

Многие химические реакции проявляют неустойчивое кинетическое поведение. При различных условиях (концентрациях и температуре) такие реакции могут протекать в различных режимах: устойчивом, колебательном или хаотическом. Большинство этих реакций включает автокаталитические элементарные стадии.

Рассмотрим простой механизм реакции, включающий автокаталитическую стадию:



(B и D — реагенты, X — промежуточное вещество, а P — продукт).

3.1 Запишите суммарное уравнение реакции для этого двухстадийного механизма. Запишите уравнение скорости изменения концентрации X.

3.2 Выведите кинетическое уравнение, используя квазистационарное приближение. Найдите порядки реакции:

(i) частный порядок реакции по B;

(ii) частный порядок реакции по D;

(iii) общий порядок реакции.

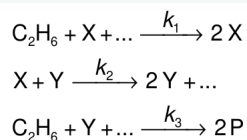
Пусть реакция протекает в открытой системе, в которой реагенты B и D непрерывно добавляют в смесь так, чтобы их концентрации оставались постоянными и равными: $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{const}$.

3.3 Не решая кинетического уравнения, изобразите кинетическую кривую $[\text{X}](t)$ для следующих случаев:

$$1) \quad [\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}; \quad 2) \quad [\text{X}]_0 < \frac{k_2}{k_1}.$$

3.4 Не решая кинетического уравнения, изобразите кинетическую кривую $[\text{X}](t)$ для случая, когда реакция протекает в закрытом сосуде при начальных концентрациях: $[\text{B}]_0 = [\text{D}]_0$, $[\text{X}]_0 > \frac{k_2}{k_1}$.

Для реакций с несколькими промежуточными веществами возможно гораздо более сложное кинетическое поведение. Рассмотрим упрощённый механизм реакции холодного горения этана в кислороде:



При определённых условиях эта реакция проявляет колебательное поведение:

Промежуточными веществами являются пероксид $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ и альдегид $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, а P — устойчивый продукт.

3.5 Определите X, Y и P. Заполните пропуски в механизме реакции.

Поведение неустойчивых реакций часто определяется температурой, которая влияет на константы скорости. В приведённом выше механизме окисления колебания концентраций возможны только при $k_1 \geq k_2$. Параметры уравнений Аррениуса были определены экспериментально:

Стадия	$A, \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$E_A, \text{ kJ mol}^{-1}$
1	1.0×10^{11}	90
2	3.0×10^{12}	100

3.6 Какова наибольшая температура, при которой возможен колебательный режим? Приведите расчёты.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 3.1



$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = k_1[\text{B}][\text{X}]^2 - k_2[\text{D}][\text{X}].$$

• 3.2 На ненулевой стационарной ветви

$$[\text{X}]_{\text{ss}} = \frac{k_2[\text{D}]}{k_1[\text{B}]}, \quad v = \frac{k_2^2}{k_1} \frac{[\text{D}]^2}{[\text{B}]}.$$

Порядки реакции равны -1 по B, 2 по D и 1 в целом.

- 3.3** Обозначим $K = k_2/k_1$. 1. При $[\text{X}]_0 > K$ кривая непрерывно возрастает, имеет положительную кривизну и в идеализированной модели неограниченно возрастает за конечное время. 2. При $0 < [\text{X}]_0 < K$ кривая непрерывно убывает, стремясь к нулю. Если начальное значение выше $K/2$, сначала кривизна отрицательна, затем при $K/2$ кривая проходит через точку перегиба, после чего кривизна становится положительной; если начальное значение равно $K/2$ или ниже, в дальнейшем кривизна положительна.

- 3.4** Кривая возрастает от $[\text{X}]_0$, достигает единственного максимума, а затем убывает, приближаясь к горизонтальной асимптоте

$$[\text{X}]_{\infty} = [\text{X}]_0.$$

- 3.5** При определении структур с сохранением углеродного скелета:

Вещество	Название	Формула	SMILES
X	Гидропероксид этила	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$	CCOO
Y	Этаналь (ацетальдегид)	CH_3CHO	CC=O
P	Этанол	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CCO

В пропуски по порядку следует вписать **кислород** O_2 , $\text{O}=\text{O}$; **воду** H_2O , O ; и **воду** H_2O , O . Полностью заполненный механизм с уравненными реакциями приведён ниже.

• 3.6

$$T_{\text{max}} = \frac{10\,000}{R \ln 30} \approx 354 \text{ K} \quad (\text{около } 81^\circ \text{C}).$$

Решение

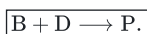
3.1

В этом первом механизме B, D, X и P — неуказанные вещества, поэтому им нельзя сопоставить названия молекул и записи SMILES.

Стадии имеют вид



Складывая их и сокращая промежуточное вещество, получаем



Поскольку стадии элементарные, их скорости равны

$$v_1 = k_1[B][X]^2, \quad v_2 = k_2[X][D].$$

В каждом акте первой стадии **в сумме образуется одна** частица X , тогда как во второй стадии одна частица расходуется. Поэтому

$$\frac{d[X]}{dt} = (3 - 2)v_1 - v_2 = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X].$$

3.2

В квазистационарном приближении суммарную скорость образования промежуточного вещества полагают приблизительно равной нулю:

$$0 \simeq [X] (k_1[B][X] - k_2[D]).$$

Помимо решения с нулевой концентрацией, существует ненулевая стационарная концентрация

$$[X]_{ss} = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}.$$

Подстановка в выражение для скорости образования продукта даёт

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X]_{ss} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]}.$$

Таким образом:

$$n_B = -1, \quad n_D = 2, \quad n_{overall} = -1 + 2 = 1.$$

Другая стационарная ветвь, $[X] = 0$, соответствует нулевой скорости реакции. Ненулевая ветвь даёт искомое формальное кинетическое уравнение, хотя при постоянных концентрациях реагентов она неустойчива, как показано в следующем пункте.

3.3

Введём обозначения

$$x = [X], \quad x_0 = [X]_0, \quad C = [B] = [D] > 0, \quad K = \frac{k_2}{k_1}.$$

Здесь K имеет размерность концентрации. Кинетическое уравнение принимает вид

$$\dot{x} = Ck_1x(x - K).$$

Стационарные концентрации равны $x = 0$ и $x = K$. Знак $\dot{x}$ определяет направление изменения концентрации без решения уравнения.

На каждом схематическом графике отложите время по горизонтальной оси, а x — по вертикальной.

Случай 1: $x_0 > K$.

Оба множителя, x и $x - K$, положительны, поэтому x возрастает. Кроме того,

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x} > 0.$$

Следовательно, кривая начинается выше K , непрерывно возрастает и становится всё круче. Неограниченный рост происходит за конечное время: поскольку $x \geq x_0$,

$$\dot{x} \geq Ck_1 \left(1 - \frac{K}{x_0}\right) x^2,$$

поэтому $1/x$ убывает со скоростью, величина которой не меньше некоторой положительной постоянной, пока не достигнет нуля. Таким образом, на идеализированном графике имеется вертикальная асимптота при конечном значении времени.

Случай 2: $0 < x_0 < K$.

Теперь $\dot{x} < 0$, поэтому концентрация убывает. Она асимптотически приближается к нулю, а кривая становится всё более пологой по мере приближения к оси времени.

Кривизна определяется выражением

$$\ddot{x} = Ck_1(2x - K)\dot{x}.$$

Поскольку $\dot{x} < 0$:

- При $K/2 < x < K$ кривизна отрицательна.
- При $x = K/2$ кривая имеет точку перегиба.
- При $0 < x < K/2$ кривизна положительна.

Следовательно, при начальной концентрации выше $K/2$ получается убывающая кривая с одной точкой перегиба; при начальной концентрации, равной $K/2$ или ниже, кривизна в дальнейшем положительна.

Для полноты отметим, что при $x_0 = 0$ концентрация остаётся нулевой, а при $x_0 = K$ — в точности равной K . Последнее стационарное состояние неустойчиво: малое отклонение вверх нарастает, тогда как малое отклонение вниз приводит к стремлению концентрации к нулю.

3.4

Для закрытого сосуда положим

$$b = [B], \quad d = [D], \quad x = [X], \quad b_0 = d_0 = C_0.$$

Уравнения имеют вид

$$\dot{b} = -v_1, \quad \dot{d} = -v_2, \quad \dot{x} = v_1 - v_2.$$

Отсюда

$$\frac{d}{dt}(x + b - d) = 0.$$

Учитывая равенство начальных концентраций реагентов, получаем

$$x + b - d = x_0, \quad x = x_0 + d - b.$$

В начальный момент

$$\dot{x}_0 = C_0 x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0,$$

поэтому концентрация возрастает.

Впоследствии она не может опуститься ниже x_0 : в любой точке, где $x = x_0$, соотношение сохранения требует $b = d$, и поэтому

$$\dot{x} = b x_0 (k_1 x_0 - k_2) > 0$$

до тех пор, пока остаются реагенты.

Поскольку $x \geq x_0 > 0$, оба реагента непрерывно расходуются, и их концентрации стремятся к нулю. Например,

$$\dot{b} \leq -k_1 x_0^2 b, \quad \dot{d} \leq -k_2 x_0 d.$$

Тогда из соотношения сохранения получаем

$$x_\infty = x_0.$$

Имеется ровно один максимум. В стационарной точке $v_1 = v_2 = v > 0$, и

$$\ddot{x} = -k_1 v x^2 + k_2 v x = v x (k_2 - k_1 x) < 0,$$

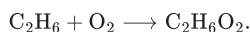
поскольку $x \geq x_0 > K$. Следовательно, каждая стационарная точка является строгим максимумом; промежуточный минимум невозможен.

Искомая кривая начинается в точке x_0 , возрастает до единственного максимума с горизонтальной касательной, затем убывает и становится всё более пологой, приближаясь к x_0 сверху. Заданные условия не определяют знак её начальной кривизны.

3.5

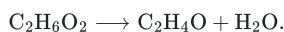
Этан имеет формулу C_2H_6 , SMILES `CC`.

На первой стадии одна молекула этана превращается в одну дополнительную молекулу X . Присоединение кислорода даёт



Таким образом, X — пероксид. При сохранении углеродного скелета этана получается **гидропероксид этила**, C_2H_5OOH , `CCOO`.

На второй стадии в сумме расходуются одна молекула пероксида и образуется одна молекула другого промежуточного вещества. Материальный баланс имеет вид



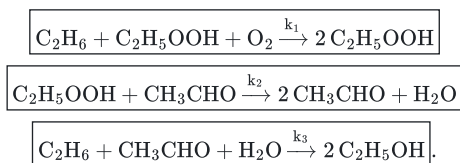
Следовательно, Y — альдегид **этаналь**, CH_3CHO , `CC=O`, а недостающий продукт — вода.

На третьей стадии добавление воды к этану и этаналу даёт суммарный состав



содержащий четыре атома углерода, двенадцать атомов водорода и два атома кислорода. Следовательно, каждая из двух молекул P имеет формулу C_2H_6O . Продукт с сохранением углеродного скелета — **этанол**, C_2H_5OH , `CCO`.

Таким образом, полностью заполненный механизм имеет вид



Во всех трёх уравнениях сохраняется число атомов углерода, водорода и кислорода. При их сложении оба промежуточных вещества и вода сокращаются, что даёт суммарное уравнение частичного окисления:



3.6

Уравнение Аррениуса имеет вид

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_{A,i}}{RT}\right).$$

Следовательно,

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1}{A_2} \exp\left(\frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{RT}\right) = \frac{1}{30} \exp\left(\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT}\right).$$

Указанное условие $k_1 \geq k_2$ требует

$$\frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{RT} \geq \ln 30.$$

Поэтому

$$T \leq \frac{10\,000 \text{ J mol}^{-1}}{R \ln 30}.$$

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

$$T_{\max} = \frac{10\,000}{8.314 \ln 30} \text{ K} = 353.6 \text{ K}.$$

Отсюда

$$T_{\max} \approx 354 \text{ K} \approx 81^\circ \text{C}.$$

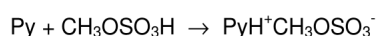
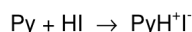
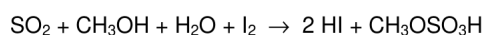
Это верхняя граница температуры, допускаемая указанным необходимым условием; само по себе это условие не гарантирует колебаний при любой более низкой температуре.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Определение воды титрованием по Фишеру

Определение воды титрованием по Фишеру

Определение воды классическим методом Фишера заключается в титровании раствора (или суспензии) образца в метаноле метанольным раствором иода, содержащим также избыток SO_2 и пиридина ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, Py), — реактивом Фишера. В ходе титрования протекают следующие реакции:



Содержание иода обычно выражают в мг воды, реагирующей с 1 cm^3 раствора титранта (далее T , mg cm^{-3}); эта величина равна массе воды (мг), реагирующей с 1.00 cm^3 раствора иода. T определяют экспериментально титрованием образца с известным содержанием воды. Таким образом может быть, например, кристаллогидрат или стандартный раствор воды в метаноле. В последнем случае следует учитывать, что сам метанол может содержать некоторое количество воды.

Во всех расчётах используйте атомные массы с точностью до двух знаков после десятичной точки.

4.1 Иногда титрование воды проводят в среде пиридина без метанола. Как в этом случае будет протекать реакция I_2 с SO_2 и H_2O ? Запишите уравнение реакции с расставленными коэффициентами.

Рассчитайте значения T раствора иода в каждом из следующих случаев:

4.2 На титрование 1.352 г дигидрата тартрата натрия $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ израсходовано 12.20 cm^3 раствора реактива Фишера.

4.3 Известное количество воды (21.537 г) поместили в мерную колбу вместимостью 1.000 dm^3 и довели метанолом до метки. Для титрования 10.00 cm^3 полученного раствора потребовалось 22.70 cm^3 раствора реактива Фишера, тогда как на титрование 25.00 cm^3 метанола было израсходовано 2.20 cm^3 раствора иода.

4.4 5.624 г воды разбавили метанолом до общего объёма 1.000 dm^3 (раствор **A**); на титрование 15.00 cm^3 реактива Фишера (раствор **B**) израсходовали 22.45 cm^3 этого раствора.

Затем смешали 25.00 cm^3 метанола (из той же партии, что использовалась для приготовления раствора **A**) и 10.00 cm^3 раствора **B**, после чего смесь оттитровали раствором **A**. Расход последнего составил 10.79 cm^3 .

4.5 Неопытный аналитик попытался определить содержание воды в образце CaO с помощью реактива Фишера. Запишите уравнение (уравнения) реакции (реакций), показывающее (показывающие) возможные источники погрешностей.

На титрование 0.6387 г кристаллогидрата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ израсходовано 10.59 cm^3 раствора иода ($T = 15.46 \text{ mg/cm}^3$).

4.6 Какие другие реакции, помимо приведённых в условии, могут протекать при титровании? Запишите уравнения двух таких процессов.

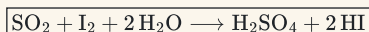
4.7 Запишите суммарное уравнение реакции $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ с реактивом Фишера.

4.8 Рассчитайте состав кристаллогидрата $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ (x — целое число).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1**



На один моль иода расходуется два моля воды.

- **4.2**

$$T = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}$$

- **4.3**

$$T \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}$$

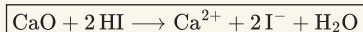
Здесь использовано приближение для объёма разбавленного раствора, пояснённое ниже.

• 4.4

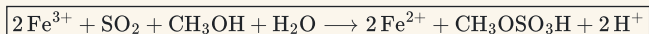
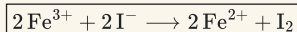
$$T \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}$$

Здесь использовано то же приближение для объёма.

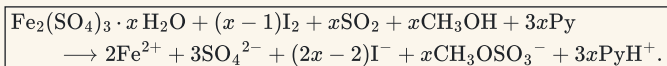
- 4.5 Нейтрализация кислоты оксидом кальция приводит к образованию дополнительного количества воды, что завышает результат. Например,



- 4.6 Железо(III) может окислять иодид-ионы и диоксид серы:



- 4.7 Суммарное уравнение с продуктами, записанными в виде ионов:



• 4.8

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$$

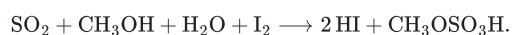
Это соединение — **нонагидрат сульфата железа(III)**.

Решение

Названия и SMILES частиц, используемых в уравнениях, собраны здесь в одном месте. SMILES ионных соединений с отдельными компонентами описывают состав; они не задают кристаллическую структуру или координационную геометрию.

Частица	Название	SMILES
H ₂ O	Вода	O
CH ₃ OH	Метанол	CO
SO ₂	Диоксид серы	O=S=O
I ₂	Иод	II
Py	Пиридин	n1ccccc1
HI	Иодоводород	[H]I
H ₂ SO ₄	Серная кислота	OS(=O)(=O)O
CH ₃ OSO ₃ H	Метилсерная кислота	COS(=O)(=O)O
H ⁺	Ион водорода, или протон	[H+]
I ⁻	Иодид-ион	[I-]
PyH ⁺	Ион пиридиния	[nH+]1ccccc1
CH ₃ OSO ₃ ⁻	Метилсульфат-ион	COS(=O)(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Fe ³⁺	Ион железа(III)	[Fe+3]
Fe ²⁺	Ион железа(II)	[Fe+2]
Ca ²⁺	Ион кальция	[Ca+2]
CaO	Оксид кальция	[Ca+2].[O-2]

Приведённая реакция в метанольной среде имеет вид



Таким образом, в отсутствие мешающих реакций

$$n(\text{I}_2) = n(\text{H}_2\text{O}), \quad T = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{V_{\text{реактива}}}.$$

Используемые атомные массы:

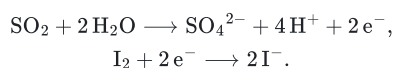
$$A_r(\text{H}) = 1.01, \quad A_r(\text{C}) = 12.01, \quad A_r(\text{O}) = 16.00, \\ A_r(\text{Na}) = 22.99, \quad A_r(\text{S}) = 32.07, \quad A_r(\text{Fe}) = 55.85.$$

Следовательно,

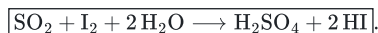
$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

В отсутствие метанола при окислении диоксида серы образуется сульфат. Уравнения полуреакций окисления и восстановления с расставленными коэффициентами:



Их сумму можно записать в молекулярной форме:



С учётом нейтрализации избытком пиридина получаем



Две молекулы воды служат источником двух дополнительных атомов кислорода, необходимых для превращения диоксида серы в сульфат. В реакции в метанольной среде один из этих атомов кислорода поступает из метанола, поэтому на одну молекулу иода расходуется лишь одна молекула воды.

4.2

SMILES дигидрата тартрата натрия, описывающий только его состав:

[Na+].[Na+].[O-]C(=O)C(O)C(O)C(=O)[O-].O.O.

В условии не указана стереохимия тартрата, поэтому она не задана и в SMILES.

Его молярная масса равна

$$\begin{aligned} M(\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}) &= 2(22.99) + 4(12.01) + 4(1.01) + 6(16.00) + 2(18.02) \\ &= 230.10 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Масса кристаллизационной воды в образце составляет

$$m_w = (1.352 \text{ g}) \frac{2(18.02)}{230.10} = 0.2117605 \text{ g} = 211.7605 \text{ mg}.$$

Следовательно,

$$\boxed{T = \frac{211.7605 \text{ mg}}{12.20 \text{ cm}^3} = 17.36 \text{ mg cm}^{-3}}.$$

4.3

В этом пункте и в пункте 4.4 используем обычное приближение для разбавленных растворов: количество воды, вносимой с метанолом при приготовлении 1.000 dm^3 раствора, приблизительно равно количеству воды, содержащейся в 1.000 dm^3 исходного метанола.

Масса специально добавленной воды в аликвоте составляет

$$m_{\text{added}} = (21.537 \text{ g}) \frac{10.00}{1000} = 0.21537 \text{ g} = 215.37 \text{ mg}.$$

На холостое титрование метанола в количестве, соответствующем аликвоте, требуется

$$V_{\text{blank}} = (2.20 \text{ cm}^3) \frac{10.00}{25.00} = 0.880 \text{ cm}^3$$

реактива.

Следовательно, объём реактива, израсходованный на специально добавленную воду, равен

$$V_{\text{corrected}} = 22.70 - 0.880 = 21.82 \text{ cm}^3.$$

Отсюда

$$\boxed{T = \frac{215.37 \text{ mg}}{21.82 \text{ cm}^3} \approx 9.870 \text{ mg cm}^{-3}}.$$

4.4

Пусть c_m — концентрация воды в исходном метаноле, а c_A — суммарная концентрация воды в растворе А, обе в mg cm^{-3} .

В рамках указанного приближения для объёма

$$c_A = \frac{5624 \text{ mg}}{1000 \text{ cm}^3} + c_m = 5.624 \text{ mg cm}^{-3} + c_m.$$

Первое титрование даёт

$$(15.00 \text{ cm}^3)T = (22.45 \text{ cm}^3)c_A.$$

Во втором опыте вода из добавленного метанола расходует часть иода, первоначально присутствовавшего в растворе В. Оставшийся иод расходуется при добавлении раствора А:

$$(10.00 \text{ cm}^3)T = (25.00 \text{ cm}^3)c_m + (10.79 \text{ cm}^3)c_A.$$

Исключая T , получаем

$$c_m = \frac{10.00(22.45/15.00) - 10.79}{25.00} c_A = 0.1670667 c_A.$$

Таким образом,

$$c_A = \frac{5.624}{1 - 0.1670667} = 6.752041 \text{ mg cm}^{-3},$$

и

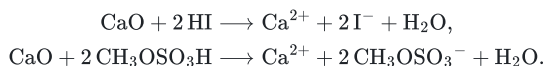
$$c_m = 1.128041 \text{ mg cm}^{-3}.$$

Наконец,

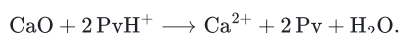
$$\boxed{T = \frac{22.45}{15.00} c_A = 10.10555 \text{ mg cm}^{-3} \approx 10.11 \text{ mg cm}^{-3}}.$$

4.5

Оксид кальция — основной оксид. Он реагирует с кислотными компонентами реагентной системы с образованием воды. Два примера, в которых соли кальция записаны в виде ионов:



Соответствующая реакция с протонированным пиридином:



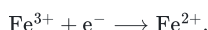
Образующаяся вода расходует дополнительное количество иода. Сложение первого уравнения с уравнением реакции Фишера наглядно показывает мешающее влияние:



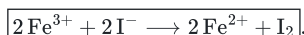
Таким образом, даже безводный оксид кальция может расходовать иод. Каждый моль оксида кальция, реагирующий по этому механизму, даёт один моль кажущегося содержания воды, что приводит к завышению результата определения воды.

4.6

Железо(III) является дополнительным окислителем в образце. Его восстановление описывается уравнением

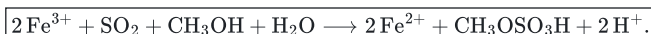


Оно может принимать электроны от иодид-ионов:



При этом иод регенерируется из иодид-ионов, образовавшихся в ходе реакции Фишера.

Железо(III) также может принимать электроны непосредственно от диоксида серы. Если записать уравнение с образованием метилсерной кислоты, указанной в качестве продукта для метанольной среды, получим

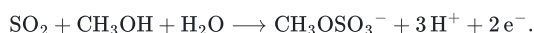


Здесь сера окисляется от +4 до +6, отдавая два электрона, а каждый из двух ионов железа(III) принимает по одному электрону.

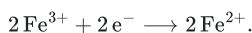
Это альтернативные пути восстановления одного и того же железа(III): каждая формульная единица кристаллогидрата в сумме принимает два электрона за счёт двух содержащихся в ней ионов железа.

4.7

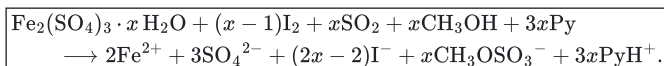
С учётом диссоциации метилсерной кислоты полуреакция окисления серы имеет вид



Для x молекул кристаллизационной воды в этом процессе высвобождается $2x$ электронов. На восстановление двух ионов железа(III) расходуется два электрона:



Оставшиеся $2x - 2$ электронов восстанавливают $x - 1$ молекул иода. Пиридин связывает образовавшиеся $3x$ протонов. Следовательно,



Три сульфат-иона, первоначально присутствовавшие в кристаллогидрате, сохраняются. Соблюдается баланс как атомов, так и заряда; суммарный заряд продуктов равен

$$2(2) + 3(-2) - (2x-2) - x + 3x = 0.$$

Для анализа из этого следует соотношение

$$n(\text{I}_2) = (x-1)n(\text{кристаллогидрата}).$$

4.8

SMILES формульной единицы безводного сульфата железа(III), описывающий только состав:

[Fe+3] . [Fe+3] . [O-]S(=O)(=O)[O-] . [O-]S(=O)(=O)[O-] . [O-]S(=O)(=O)[O-] . [O-]S(=O)(=O)[O-].

Его молярная масса равна

$$M_0 = 2(55.85) + 3[32.07 + 4(16.00)] = 399.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

Израсходованному иоду соответствует кажущаяся масса воды

$$m_{\text{equiv}} = (15.46 \text{ mg cm}^{-3})(10.59 \text{ cm}^3) = 163.7214 \text{ mg}.$$

Поскольку титр реактива основан на обычной реакции иода с водой в соотношении 1 : 1,

$$n(\text{I}_2) = \frac{0.1637214 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} = 0.009085538 \text{ mol}.$$

В то же время

$$n(\text{кристаллогидрата}) = \frac{0.6387 \text{ g}}{(399.91 + 18.02x) \text{ g mol}^{-1}}.$$

Используя стехиометрическое соотношение, установленное в пункте 4.7, получаем

$$0.009085538 = \frac{0.6387(x-1)}{399.91 + 18.02x}.$$

Решая уравнение, находим

$$x = \frac{0.6387 + (0.009085538)(399.91)}{0.6387 - (0.009085538)(18.02)} = 8.9943.$$

Поскольку x должно быть целым числом,

$$x = 9, \quad \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}.$$

Это соединение — **нонагидрат сульфата железа(III)**, со SMILES, описывающим только состав:

[Fe+3].[Fe+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.

Формула и этот SMILES задают девять молекул воды на формульную единицу. Они не определяют, какие молекулы воды координированы с железом, и не устанавливают геометрию кристаллической структуры кристаллогидрата.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Загадочная смесь (органические прятки)

Эквимольную смесь **X** трёх бесцветных органических жидкостей **A**, **B**, **C** обработали при нагревании водой, содержащей каплю соляной кислоты. В результате (после отделения от воды) получили смесь уксусной кислоты и этанола в молярном соотношении 1 : 2, не содержащую никаких других компонентов. К смеси после гидролиза добавили каталитическое количество (одну-две капли) концентрированной серной кислоты и после длительного кипячения с обратным холодильником получили с выходом 85% соединение **D** — летучую жидкость с приятным запахом. Соединение **D** не совпадает ни с одним из соединений **A**, **B**, **C**.

5.1 Изобразите структуру соединения **D**.

5.2 К какому классу органических соединений относится **D**? Выберите подходящий вариант из приведённых в листе ответов.

5.3 Даже если кипячение с обратным холодильником продолжать вдвое дольше, выход **D** не превысит 85%. Рассчитайте ожидаемый выход **D**, если взять смесь этанола и уксусной кислоты в молярном соотношении 1 : 1. Примите, что: а) объёмы в ходе реакций не изменяются; б) всеми сопутствующими факторами, такими как влияние растворителя, неаддитивность объёмов, изменение температуры и т. д., можно пренебречь. Если вы не можете дать количественную оценку, укажите, будет ли выход: а) таким же (85 %); б) выше 85 %; в) ниже 85 %.

Спектры ЯМР ^1H соединений **A**, **B**, **C** очень похожи: в каждом наблюдаются синглет, триплет и квартет с соотношением интегральных интенсивностей 1 : 3 : 2.

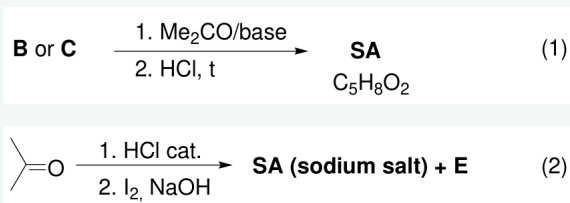
Ту же смесь **X** подвергли щелочному гидролизу. **A** осталось неизменным и было отделено. После подкисления и непродолжительного кипячения оставшегося раствора получили смесь уксусной кислоты и этанола в молярном соотношении 2 : 3; при этом выделялся газ.

Смесь **X** (3.92 г) растворили в диэтиловом эфире и подвергли гидрированию в присутствии катализатора Pd на угле. Было поглощено 0.448 dm^3 водорода (при нормальных условиях), однако после реакции **A** и **C** были выделены в неизменном виде (было получено обратно 3.22 г смеси), тогда как ни **B**, ни какие-либо другие органические соединения, кроме диэтилового эфира, после гидрирования обнаружить не удалось.

5.4 Определите и изобразите структуры **A**, **B**, и **C**.

5.5 Какие промежуточные соединения образуются при кислотном гидролизе **C** и щелочном гидролизе **B**?

Реакция как **B**, так и **C** с ацетоном (в присутствии основания) с последующим подкислением разбавленной HCl при слабом нагревании даёт один и тот же продукт — сенециовую кислоту (**SA**), соединение, широко распространённое в природе. Сенециовую кислоту также можно получить из ацетона обработкой концентрированной HCl с последующим окислением промежуточного продукта иодом в щелочном растворе. В последней реакции, помимо натриевой соли сенециовой кислоты, образуется тяжёлый жёлтый осадок **E** (см. схему 2).



5.6 Определите структуру сенециовой кислоты и изобразите схему её получения из ацетона.

5.7 Приведите структуру **E**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

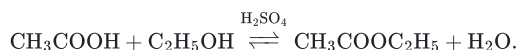
- 5.1: D** — этилацетат (этилэтанойат), $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_3$, SMILES CCOC(=O)C.
- 5.2: D** — сложный эфир карбоновой кислоты.
- 5.3:** Ожидаемый равновесный выход составляет приблизительно **67%** (рассчитанная степень превращения 0.6718); поэтому следует выбрать **с)**, ниже 85%.
- 5.4: A** — триэтилортоацетат, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, CC(OC)C(OC)OC; **B** — этоксиэтин (этилэтиниловый эфир), $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{OC}_2\text{H}_5$, CCOC#C; **C** — диэтилмалонат, $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, CCOC(=O)CC(=O)OC.

- **5.5:** Из **C** перед декарбоксилированием образуется **малоновая кислота**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. При гидратации **B** образуется **этилацетат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, который до подкисления омыляется с образованием **ацетат-иона**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.
- **5.6:** **SA — 3-метилбут-2-еновая кислота (сенециловая кислота)**, $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOOH}$, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$. Ацетон вступает в альдольную конденсацию с образованием **оксида мезитила**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$; галоформное расщепление даёт **сенециоат натрия**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{Na}+]$, после чего проводят подкисление.
- **5.7:** **E — иодоформ (трийодметан)**, CHI_3 , SMILES $\text{IC}(\text{I})\text{I}$.

Решение

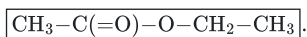
5.1 — Идентификация и структура D

Уксусная кислота, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, и этанол, CCO , вступают в катализируемую кислотой реакцию этерификации Фишера:



Таким образом, **D — этилацетат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, летучая жидкость с приятным запахом. SMILES воды — O .

Для требуемого изображения структуры нарисуйте карбонильный атом углерода, связанный с метильной группой и атомом кислорода; этот атом кислорода связан с этильной группой:



5.2 — Класс соединения

Характерный структурный фрагмент — $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$, по обе стороны которого находятся углеродные группы. Следовательно, **D — сложный эфир карбоновой кислоты**.

5.3 — Равновесный выход при эквимольном соотношении реагентов

Выход перестает увеличиваться, поскольку реакция этерификации достигает равновесия. Катализатор ускоряет достижение равновесия, но не изменяет его положение.

Возьмём исходные количества уксусной кислоты и этанола, равные соответственно 1.00 mol и 2.00 mol, считая, что после указанного отделения сложный эфир и вода в исходной смеси отсутствуют. Выходу 85% соответствует глубина реакции 0.85 mol.

Вещество	Исходное количество / моль	Равновесное количество / моль
Уксусная кислота	1.00	0.15
Этанол	2.00	1.15
Этилацетат	0	0.85
Вода	0	0.85

При указанных допущениях

$$K_c = \frac{[\text{этилацетат}][\text{вода}]}{[\text{уксусная кислота}][\text{этанол}]}.$$

Множители, содержащие объём, сокращаются, и получаем

$$K_c = \frac{0.85^2}{(1 - 0.85)(2 - 0.85)} = \frac{0.7225}{0.1725} = 4.1884.$$

Теперь возьмём по 1.00 mol каждого реагента. Пусть y — доля прореагировавшего вещества:

$$K_c = \frac{y^2}{(1 - y)^2}.$$

Отсюда

$$\frac{y}{1 - y} = \sqrt{K_c}, \quad y = \frac{\sqrt{K_c}}{1 + \sqrt{K_c}} = 0.6718.$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{Выход} \approx 67\%}.$$

Отсутствие исходного избытка этанола снижает равновесную степень превращения. Правильный качественный ответ — **c**).

5.4 — Идентификация A, B и C

Структуры соединений:

Соединение	Название и SMILES	Описание требуемого изображения структуры
A	Триэтилортоацетат, $\text{CC}(\text{OCC})(\text{OCC})\text{OCC}$	Тетраэдрический центральный атом углерода, связанный с одной метильной группой и тремя этоксигруппами через атомы кислорода: $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.
B	Этоксизетин, $\text{CCOC}\equiv\text{C}$	Концевая тройная связь углерод-углерод, соединённая с атомом кислорода этоксигруппы: $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$.
C	Диэтилмалонат, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$	Метиленовая группа между двумя карбонильными группами сложноефирных фрагментов, каждый из которых содержит этильную группу.

Эти структуры согласуются со всеми независимыми наблюдениями.

Гидрирование позволяет идентифицировать **B**.

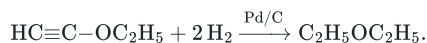
Масса **В** в образце равна

$$m_B = 3.92 - 3.22 = 0.70 \text{ g.}$$

Используя принятое значение молярного объёма газа при нормальных условиях, получаем

$$n(\text{H}_2) = \frac{0.448 \text{ dm}^3}{22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} = 0.0200 \text{ mol.}$$

Диэтиловый эфир, ССОСС, — единственный органический продукт, который мог остаться незамеченным в растворителе. При полном гидрировании этоксиэтина образуется именно этот продукт:



SMILES водорода — $[\text{H}][\text{H}]$. Следовательно,

$$n_B = \frac{0.0200}{2} = 0.0100 \text{ mol,}$$

и

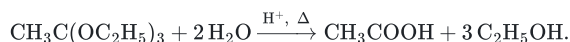
$$M_B = \frac{0.70 \text{ g}}{0.0100 \text{ mol}} = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это согласуется с этоксиэтином, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$:

$$M(\text{C}_4\text{H}_6\text{O}) = 4(12) + 6(1) + 16 = 70 \text{ g mol}^{-1}.$$

Поведение в кислой и щелочной средах позволяет идентифицировать **А** и **С**.

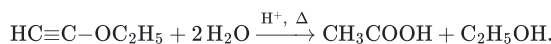
Ортоэфир гидролизует водным раствором кислоты, но сохраняется при обработке щёлочью. Ортоэфир, дающий уксусную кислоту и этанол, — **триэтилортоацетат, А**:



Для **С** две эквивалентные этоксигруппы и синглет метиленовой группы указывают на эфир малоновой кислоты. Гидролиз с последующим декарбоксилированием даёт уксусную кислоту, этанол и диоксид углерода, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:



Для **В** суммарное уравнение кислотного гидролиза имеет вид



Таким образом, один моль каждого исходного соединения даёт:

Исходное соединение	Уксусная кислота / моль	Этанол / моль
А	1	3
В	1	1
С	1	2
Всего	3	6

Следовательно, соотношение равно $3 : 6 = 1 : 2$, как и требуется. Диоксид углерода улетучивается и не является дополнительным компонентом выделенной жидкой смеси.

В опыте со щелочным гидролизом **А** остаётся неизменным. После подкисления и нагревания **В** и **С** вместе дают

$$n(\text{уксусная кислота}) : n(\text{этанол}) = (1 + 1) : (1 + 2) = 2 : 3,$$

при этом диоксид углерода выделяется из промежуточно образующейся малоновой кислоты.

Интегральные интенсивности сигналов ЯМР согласуются со структурами.

Соединение	Синглет	Триплет	Квартет	Соотношение интегральных интенсивностей
А	Метильная группа при центральном атоме углерода: 3H	Метильные группы трёх этильных групп: 9H	Метиленовые группы трёх этоксигрупп: 6H	$3 : 9 : 6 = 1 : 3 : 2$
В	Концевой ацетиленовый протон: 1H	Метильная группа этильного фрагмента: 3H	Метиленовая группа этоксигруппы: 2H	$1 : 3 : 2$
С	Метиленовая группа между карбонильными группами: 2H	Метильные группы двух этильных групп: 6H	Метиленовые группы двух этоксигрупп: 4H	$2 : 6 : 4 = 1 : 3 : 2$

Этильные группы дают обычные для них триплет и квартет. У остальных протонов нет соседнего атома углерода, несущего протоны, которые вызывали бы обычное вицинальное расщепление.

Массы оставшихся соединений также согласуются с данными.

Поскольку смесь эквимольная,

$$n_A = n_C = n_B = 0.0100 \text{ mol.}$$

Для **А**, $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$, $M_A = 162 \text{ g mol}^{-1}$; для **С**, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, $M_C = 160 \text{ g mol}^{-1}$. Следовательно,

$$m_A + m_C = 0.0100(162 + 160) = 3.22 \text{ g,}$$

и

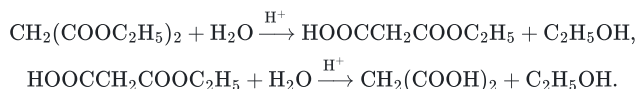
$$m_X = 0.0100(162 + 70 + 160) = 3.92 \text{ g.}$$

Оба результата воспроизводят измеренные массы.

5.5 — Промежуточные продукты гидролиза

Для **С** важным промежуточным продуктом перед декарбоксилированием является **малоновая кислота (пропандиовая кислота)**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

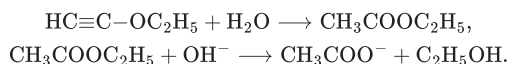
При ступенчатом гидролизе сложного эфира сначала может образоваться **моноэтиловый эфир малоновой кислоты**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$:



Затем малоновая кислота декарбоксилируется:



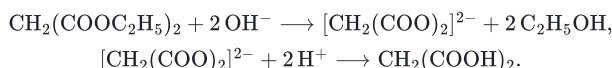
При гидратации **В** образуется **этилацетат**, **D**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}$, который затем омыляется с образованием **ацетат-иона**, $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$. Стехиометрия отдельных стадий имеет вид



Здесь SMILES гидроксид-иона — $[\text{OH}-]$. При последующем подкислении получаем



Для полноты отметим, что в щелочных условиях из **С** сначала образуется **малонат-ион**, $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$:



Образовавшаяся малоновая кислота подвергается показанному выше декарбоксилированию.

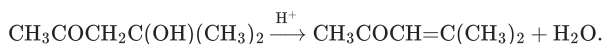
5.6 — Сенециовая кислота и её синтез из ацетона

Жёлтый осадок, образующийся при действии иода и щёлочи, указывает на **галоформную реакцию**. Метилкетон расщепляется с образованием карбоксилата и иодоформа.

Ацетон, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, сначала вступает в катализируемую кислотой реакцию альдольного присоединения к другой молекуле ацетона с образованием **диацетонового спирта (4-гидрокси-4-метилпентан-2-она)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



Дегидратация приводит к образованию **оксида мезитила (4-метилпент-3-ен-2-она)**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$:



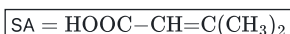
Его метилкетонная группа подвергается галоформному расщеплению:



Образующийся карбоксилат — **3-метилбут-2-еноат натрия**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-][\text{Na}+]$. Подкисление даёт сенециовую кислоту:



Следовательно,

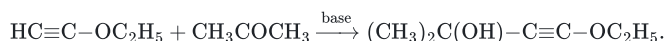


— это **3-метилбут-2-еновая кислота**, $\text{CC}(\text{C})=\text{CC}(=\text{O})\text{O}$.

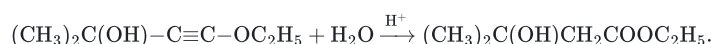
Для требуемого изображения структуры поместите карбоксильную группу у одного из концов двойной связи: соседний с ней атом углерода двойной связи несёт один атом водорода, а другой атом углерода двойной связи — две метильные группы. **E/Z-изомерия отсутствует**, поскольку один из атомов углерода двойной связи имеет два одинаковых метильных заместителя.

Реакции **В** и **С** независимо подтверждают эту структуру.

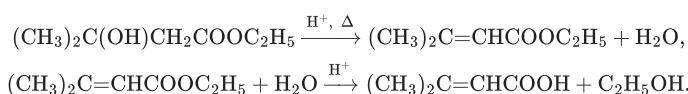
Для **В** присоединение к ацетону в присутствии основания даёт **4-этокси-2-метилбут-3-ин-2-ол**, $\text{CCOC}\equiv\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



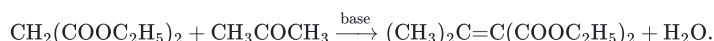
Гидратация этоксиалкина даёт **этил-3-гидрокси-3-метилбутаноат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(\text{C})(\text{C})\text{O}$:



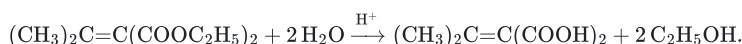
Дегидратация даёт **этилсенециоат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$, который гидролизует до SA:



Для **С** конденсация Кнёвенагеля с ацетоном даёт **диэтил-2-(пропан-2-илиден)малонат**, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{OCC}$:



Гидролиз даёт **2-(пропан-2-илиден)малоновую кислоту**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{C}(\text{C})\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



Декарбоксилирование приводит к той же кислоте:



5.7 — Идентификация и структура E

Тяжёлый жёлтый осадок — **иодоформ (трийодметан)**:



Изобразите тетраэдрический атом углерода с тремя одинарными связями с атомами иода и одной одинарной связью с атомом водорода. Это галоформный продукт уравненной реакции из 5.6.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Силикаты как основа земной коры

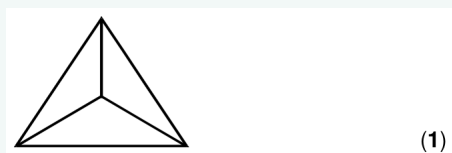
Диоксид кремния и его производные — силикаты — составляют около 90 % веществ земной коры. Из диоксида кремния получают прекрасный материал — стекло. Никто точно не знает, как было открыто стекло. Широко известна история о финикийских моряках, которые случайно сплавляли морской песок с кальцинированной содой. Вероятно, они открыли секрет «жидкого стекла» (LGL) — растворимого в воде метасиликата натрия (Na_2SiO_3).

6.1 Раствор LGL раньше использовали в качестве канцелярского клея. Запишите сокращённое ионное уравнение, объясняющее способность LGL затвердевать на воздухе.

Гидролиз LGL в воде позволяет получить коллоидный раствор кремниевой кислоты.

6.2 Заполните таблицу в бланке ответов. Запишите сокращённые ионные уравнения, соответствующие перечисленным в таблице процессам. Для каждого процесса отметьте клетку «Да», если он приводит к изменению pH. В противном случае отметьте клетку «Нет».

Строение частиц, присутствующих в водных растворах силикатов, довольно сложно. Однако можно выделить основной структурный элемент всех этих частиц — ортосиликатный тетраэдр (SiO_4^{4-} , 1):



Для иона $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{n-}$, встречающегося в водных растворах силикатов:

6.3 Определите заряд (n).

6.4 Определите число атомов кислорода, образующих мостики между соседними тетраэдрами.

6.5 Изобразите его структуру, соединив несколько тетраэдров (1). Учтите, что соседние тетраэдры имеют одну общую вершину.

Заряженные монослои состава $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{m-}$ встречаются в каолините (глине).

6.6 Используя тот же подход, что и в 6.3 - 6.5, изобразите фрагмент слоистой структуры, соединив 16 тетраэдров (1). Обратите внимание, что 10 тетраэдров имеют общие вершины с 2 соседями каждый, а остальные 6 — с 3 соседями каждый.

При помещении в раствор LGL соли переходных металлов образуют причудливые «деревья», окраска которых соответствует цвету соли данного переходного металла. Кристаллы $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ образуют голубые «деревья», а кристаллы $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ — зелёные.

6.7 Определите pH 0.1 M водного раствора сульфата меди при 25 °C, считая, что степень его гидролиза мала. Используйте значение первой константы кислотности $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $K_a^I = 1 \times 10^{-7}$.

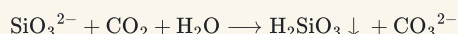
6.8 Запишите уравнение реакции между водными растворами CuSO_4 и метасиликата натрия (LGL). Учтите значения pH водных растворов этих солей.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Названия и представления SMILES приведены с соответствующими пояснениями в разделе «Решение».

• 6.1



Здесь H_2SiO_3 обозначает гель гидратированного диоксида кремния.

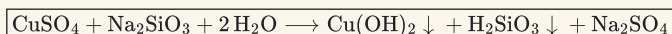
• 6.2

Процесс	Сокращённое ионное уравнение	Изменяет pH?
(a) Протонирование	$\text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSiO}_4^{3-} + \text{OH}^-$	Да
(b) Гидратация	$\text{SiO}_4^{4-} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Нет
(c) Поликонденсация	$2 \text{SiO}_4^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Si}_2\text{O}_7^{6-} + 2 \text{OH}^-$	Да

- 6.3 $n = 6$; ион имеет формулу $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$.
- 6.4 Три мостиковых атома кислорода.
- 6.5 Замкнутое кольцо из трёх тетраэдров, соединённых общими вершинами, содержащее шестичленный цикл с чередованием атомов $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}$.
- 6.6 $m = 4$. Нарисуйте фрагмент из четырёх конденсированных шестичленных колец, содержащий 16 тетраэдров, с 19 общими кислородными вершинами. Десять тетраэдров имеют по два соседа, а шесть — по три; точные указания для построения рисунка приведены ниже.
- 6.7

$$\text{pH} \approx 4.0$$

- 6.8



Решение

6.1 — Затвердевание жидкого стекла на воздухе

Углекислый газ воздуха подкисляет щелочной раствор силиката. Протонирование силиката приводит к образованию гидратированного диоксида кремния, который образует гель и затвердевает по мере потери воды:



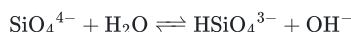
В уравнении соблюдается баланс как атомов, так и заряда: суммарный заряд каждой части равен -2 .

Участвующие частицы — диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, вода O , карбонат-ион $[\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ и метасиликат-ион, формально $[\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$.

Здесь **метакремниевая кислота**, H_2SiO_3 , с формальной записью формульной единицы в виде SMILES $\text{O}=[\text{Si}](\text{O})\text{O}$, служит условным сокращённым обозначением гидратированного полимерного диоксида кремния. Реальный гель содержит протяжённую сетку связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и не имеет единственного молекулярного представления SMILES.

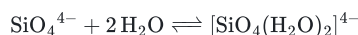
6.2 — Протонирование, гидратация и поликонденсация

(а) **Протонирование.** Атом кислорода ортосиликат-иона принимает протон от воды с образованием группы $\text{Si}-\text{OH}$:



Образуются гидроксид-ионы, поэтому для этого процесса **изменяет pH: Да**, причём pH повышается.

(b) **Гидратация.** Две молекулы воды координируются к атому кремния:



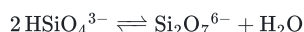
На этой стадии гидратации протоны и гидроксид-ионы не выделяются и не расходуются. Следовательно, для процесса в записанном виде **изменяет pH: Нет**.

(c) **Поликонденсация.** Простейший продукт конденсации — дисиликат-ион, содержащий один мостиковый атом кислорода:



Следовательно, **изменяет pH: Да**, причём pH повышается.

Образование гидроксид-ионов явно следует из сложения удвоенной реакции протонирования из (а) с реакцией конденсации образовавшихся силанольных групп:



Хотя в этом последнем уравнении конденсации силанольных групп выделяется только вода, в **суммарном процессе, исходящем из ортосиликат-ионов**, выделяются два гидроксид-иона.

Соответствующие структурные представления:

Частица	Название	SMILES
SiO_4^{4-}	Ортосиликат-ион	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
HSiO_4^{3-}	Гидроортосиликат-ион	$\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
$[\text{SiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$	Гидратированный ортосиликат-ион	$[\text{OH}2+][\text{Si}-2](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)[\text{OH}2+]$
$\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$	Дисиликат-ион, или пиросиликат-ион	$[\text{O}-][\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)\text{O}[\text{Si}](\text{O}-)(\text{O}-)(\text{O}-)$
OH^-	Гидроксид-ион	$[\text{OH}-]$

В SMILES гидрата две донорные связи от молекул воды к кремнию представлены одинарными связями с формальным разделением зарядов; его суммарный заряд равен -4 . Атом кремния с координационным числом шесть имеет идеализированное октаэдрическое окружение. Остальные центры кремния в этой таблице имеют тетраэдрическое окружение. Эти геометрические характеристики не закодированы в SMILES.

6.3 — Заряд трисиликат-иона

Кремний имеет степень окисления $+4$, а кислород — -2 . Поэтому

$$q = 3(+4) + 9(-2) = -6.$$

Таким образом,

$$n = 6, \quad [\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}.$$

6.4 — Число мостиковых атомов кислорода

Пусть B — число мостиковых атомов кислорода, а T — число немостиковых атомов кислорода.

Всего имеется девять различных атомов кислорода:

$$B + T = 9.$$

У трёх тетраэдров имеется $3 \times 4 = 12$ кислородных вершин, если учитывать их принадлежность каждому тетраэдру. Каждый мостиковый атом кислорода принадлежит двум тетраэдрам, поэтому

$$2B + T = 12.$$

Вычитание даёт

$$\boxed{B = 3}, \quad T = 6.$$

6.5 — Структура трисиликат-иона

Имеются три тетраэдра и три общие вершины. Поскольку каждая пара соседних тетраэдров имеет только одну общую вершину, тетраэдры образуют замкнутую треугольную структуру.

Чтобы её нарисовать:

1. Расположите три тетраэдра вокруг центрального отверстия.
2. Соедините каждый тетраэдр с каждым из двух остальных через отдельную общую кислородную вершину.
3. Оставьте две другие кислородные вершины каждого тетраэдра необщими.

Полученный **циклотрисиликат-ион**, $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, имеет следующее представление SMILES:

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O1

В его кольцевом скелете чередуются три атома кремния и три мостиковых атома кислорода. Шесть дополнительных немостиковых атомов кислорода несут формальные отрицательные заряды. Каждый атом кремния сохраняет тетраэдрическое окружение; SMILES не задаёт конформацию кольца.

6.6 — Силикатный слой и его фрагмент из 16 тетраэдров

Сначала найдём заряд, приходящийся на указанную формульную единицу:

$$q = 4(+4) + 10(-2) = -4,$$

поэтому

$$\boxed{m = 4}.$$

В протяжённом слое каждый тетраэдр имеет три общие кислородные вершины с тремя соседними тетраэдрами. Его четвёртая вершина не является общей с другими кремниевыми тетраэдрами. Поэтому число различных атомов кислорода на один атом кремния равно

$$\frac{3}{2} + 1 = \frac{5}{2},$$

что даёт состав $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. На четыре атома кремния приходится шесть мостиковых атомов кислорода и четыре атома кислорода, не являющихся общими с другими кремниевыми тетраэдрами.

Подходящий конечный фрагмент состоит из **четырёх конденсированных шестичленных колец**. Следующие указания точно определяют рисунок:

- Нарисуйте внешний цикл из 14 тетраэдров, последовательно обозначенных 1, 2, ..., 14, соединив 14 с 1 для замыкания цикла.
- Расположите тетраэдры 15 и 16 внутри этой границы.
- Добавьте пять соединений 3–15, 13–15, 15–16, 6–16 и 10–16.
- Представьте каждое соединение **одной общей кислородной вершиной**.

Тогда четыре шестичленных кольца будут иметь следующие последовательности вершин:

$$\begin{aligned} &1 - 2 - 3 - 15 - 13 - 14 - 1, \\ &3 - 4 - 5 - 6 - 16 - 15 - 3, \\ &6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 16 - 6, \\ &10 - 11 - 12 - 13 - 15 - 16 - 10. \end{aligned}$$

Тетраэдры 3, 6, 10, 13, 15, 16 имеют по три соседа; остальные десять — по два. Следовательно, число общих атомов кислорода равно

$$\boxed{B = \frac{10(2) + 6(3)}{2} = 19}.$$

При изображении многогранников расположите три потенциально общие вершины каждого тетраэдра в плоскости основания, а его четвёртую вершину направьте в одну и ту же сторону относительно слоя.

Бесконечный слой не имеет единственного конечного молекулярного представления SMILES. Однако только что заданный **полностью депротонированный фрагмент силикатного слоя из 16 тетраэдров** можно представить следующим образом:

[O-][Si]1([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]2([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]3([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]4([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])([O-])O[Si]([O-])(O2)O[Si]([O-])(O3)O4)O[Si]([O-])([O-])O1

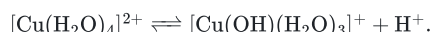
В виде изолированного фрагмента он содержит 19 мостиковых и 26 немостиковых атомов кислорода:

$$N_{\text{O}} = 16(4) - 19 = 45, \quad q = 16(4) - 45(2) = -26.$$

Таким образом, формула изолированного фрагмента — $[\text{Si}_{16}\text{O}_{45}]^{26-}$. Атомы кислорода на границе обуславливают различие между составом этого конечного фрагмента и составом периодического слоя.

6.7 — pH раствора сульфата меди(II)

В заданной модели **ион тетрааквамеди(II)**, $\text{O} \rightarrow [\text{Cu}+2] (<-\text{O}) (<-\text{O}) <-\text{O}$, подвергается первой ступени кислотной диссоциации:



Продуктом является **ион триаквагидроксидомеди(II)**, $[\text{OH}-] \rightarrow [\text{Cu}+2] (<-\text{O}) (<-\text{O}) <-\text{O}$. Протон формально представлен как $[\text{H}+]$. Эти SMILES с донорно-акцепторными связями задают координационные связи от кислорода к меди, не фиксируя геометрию координационного окружения или структуру окружающего растворителя.

Пусть начальная концентрация меди равна

$$c_0 = 0.1 \text{ mol L}^{-1},$$

а концентрация образовавшихся ионов водорода равна x . В обычном приближении идеального раствора с единственным равновесием

$$K_a^I = \frac{x^2}{c_0 - x}.$$

Поскольку степень гидролиза мала, $c_0 - x \approx c_0$. Используя молярные концентрации, получаем

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_a^I c_0} = \sqrt{(1 \times 10^{-7})(0.1)} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\text{pH} = -\log_{10} \left(\frac{[\text{H}^+]}{1 \text{ mol L}^{-1}} \right) = 4.0.$$

Доля вещества, подвергшегося гидролизу, равна

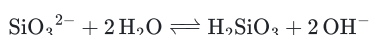
$$\frac{x}{c_0} = \frac{10^{-4}}{0.1} = 10^{-3} = 0.1\%,$$

что подтверждает предположение о малой степени гидролиза.

6.8 — Реакция сульфата меди(II) с жидким стеклом

Раствор меди(II) имеет кислую реакцию вследствие гидролиза по катиону, а раствор метасиликата — щелочную вследствие гидролиза по аниону. Их смешивание способствует взаимному гидролизу с образованием гидроксида меди(II) и гидратированного диоксида кремния.

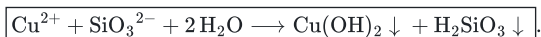
Один из способов записи сопряжённых процессов:



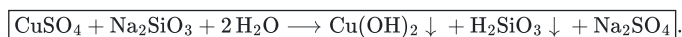
и



Суммарное сокращённое ионное уравнение:



С учётом ионов, не участвующих в реакции, получаем



Гидроксид меди(II) — голубой осадок, а H_2SiO_3 обозначает гель гидратированного диоксида кремния, рассмотренный в 6.1.

Ион меди(II) — $[\text{Cu}+2]$; ионы, не участвующие в реакции, — ион натрия $[\text{Na}+]$ и сульфат-ион $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$. Представления SMILES, отражающие состав ионных веществ:

Вещество	SMILES
Сульфат меди(II)	$[\text{Cu}+2] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$
Метасиликат натрия	$[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O}-][\text{Si}](=\text{O})[\text{O}-]$
Гидроксид меди(II)	$[\text{Cu}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$
Сульфат натрия	$[\text{Na}+] \cdot [\text{Na}+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$

Эти SMILES с несвязанными ионами задают состав; они не описывают координационные сетки в твёрдом состоянии.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Атеросклероз и промежуточные продукты биосинтеза холестерина

Холестерин — липид, широко распространённый в живой природе. Нарушение его метаболизма приводит к атеросклерозу и связанным с ним потенциально смертельным заболеваниям.

Вещества **X** и **Y** — два ключевых промежуточных продукта биосинтеза холестерина у животных.

X — оптически активная монокарбоновая кислота, состоящая из атомов лишь трёх элементов. В организмах она образуется из (S)-3-гидрокси-3-метилпентандиоил-коэнзима А (HMG-CoA). Эта реакция катализируется ферментом **E1** (который катализирует реакции двух типов), и вода в ней не участвует в качестве субстрата. Далее **X** превращается в **X1** в ходе трёхстадийного процесса с участием ферментов

E2, E3, E4, которые катализируют реакции одного и того же (и только одного) типа. Наконец, **X1** самопроизвольно (неферментативно) разлагается с образованием изопентенилпирофосфата (3-метилбут-3-енилдифосфата, IPP) и неорганических продуктов:

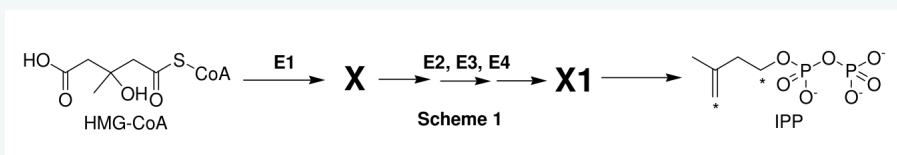
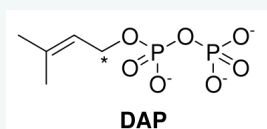


Схема 1

7.1 Выберите в листе ответов тип(ы) реакций для **E1** и **E3**.

7.2 Изобразите структуру **X** с указанием стереохимии и укажите абсолютную конфигурацию (R или S) стереоцентра.

Y — ненасыщенный ациклический углеводород. Его восстановительный озонлиз приводит к смеси лишь трёх органических веществ **Y1**, **Y2** и **Y3** в молярном соотношении 2:4:1. **Y** образуется в результате ряда последовательных реакций сочетания двух изомерных веществ: IPP и диметилаллилпирофосфата (3-метилбут-2-енилдифосфата, DAP) с последующим восстановлением двойной связи в конечном продукте сочетания **Y5**. Атомы углерода IPP и DAP, участвующие в образовании связей C-C при биосинтезе **Y**, отмечены звёздочками.



7.3 Напишите суммарное уравнение реакции восстановительного озонлиза DAP, если в качестве восстановителя используется диметилсульфид.

Продукт последней реакции сочетания (углеводород **Y5**) образуется при соединении двух углеводородных остатков (R) промежуточного продукта **Y4**:

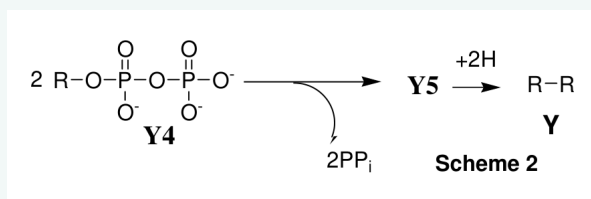


Схема 2

На каждой стадии сочетания, кроме показанной на схеме 2, пирофосфат выделяется в молярном соотношении 1 : 1 к продукту сочетания.

7.4 Определите молекулярную формулу **Y**, если известно, что **Y2** и **Y3** содержат соответственно 5 и 4 атома углерода.

7.5 Рассчитайте число молекул IPP и DAP, необходимых для получения **Y5**, если известно, что все атомы углерода изомерных пирофосфатов входят в состав **Y**.

7.6 Изобразите продукт реакции сочетания одной молекулы IPP с одной молекулой DAP (связь C-C может образоваться только между атомами углерода, отмеченными звёздочками), если известно, что последующий восстановительный озонлиз продукта реакции сочетания даёт **Y1**, **Y2** и ещё один продукт, содержащий фосфор.

Единственная двойная связь, восстанавливаемая в **Y5** при его превращении в **Y**, образовалась в реакции, описанной на схеме 2. Все двойные связи в **Y** и **Y4** имеют транс-конфигурацию.

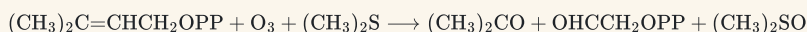
7.7 Изобразите структуры **Y** и **Y4** с указанием стереохимии.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже сокращённых структурных формулах —OPP обозначает сложноэфирную дифосфатную группу —O—P(=O)(O[−])—O—P(=O)(O[−])O[−]. Её заряд подразумевается.

- 7.1 E1:** восстановление и отщепление тиольного фрагмента CoA — негидролитический разрыв тиоэфирной связи C—S. **E3:** фосфорилирование.
- 7.2 X** — (**R**)-мевалоновая кислота, или (**3R**)-3,5-дигидрокси-3-метилпентановая кислота, C₆H₁₂O₄.
SMILES: C[C@@](O)(C(=O)O)CC(=O)O
- 7.3**



Продукты — ацетон, 2-оксоэтилдифосфат и диметилсульфоксид.

- 7.4** $\text{Y} = \text{C}_{30}\text{H}_{50}$.
- 7.5** Для каждой молекулы **Y5** требуются 4 молекулы IPP + 2 молекулы DAP.

- 7.6 Продукт — геранилдифосфат, (2E)-3,7-диметилокта-2,6-диен-1-илдифосфат:



SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/COOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

- 7.7 Y — полностью транс-сквален, имеющий конфигурации E в положениях 6, 10, 14, 18.

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/CC/C=C(C)/CC/C=C(C)/CCC=C(C)C

Y4 — (2E,6E)-фарнезилдифосфат, или (2E,6E)-3,7,11-триметилдодека-2,6,10-триен-1-илдифосфат.

SMILES: CC(C)=CCC/C(C)=C/CC/C(C)=C/COOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]

Решение

7.1 — Типы реакций

Тиоэфирная концевая группа HMG-CoA превращается в первичную спиртовую группу. Превращение функциональных групп описывается уравнением



где A обозначает неизменяющийся остаток субстрата, а [H] — формальные эквиваленты водорода.

Это превращение включает восстановление ацильного атома углерода и разрыв его связи с серой. С точки зрения механизма восстановление тиоэфира приводит к образованию альдегида с отщеплением тиольного фрагмента CoA; дальнейшее восстановление даёт первичный спирт. В целом расщепление тиоэфира представляет собой гидрогенолиз, и вода при этом не расходуется.

Таким образом, E1 осуществляет восстановление и отщепление/негидролитический разрыв связи C–S.

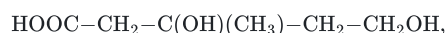
Три последующие стадии представляют собой фосфорилирование:

- E2 фосфорилирует концевую первичную спиртовую группу.
- E3 присоединяет вторую фосфорильную группу с образованием сложного эфира дифосфорной кислоты.
- E4 фосфорилирует третичную гидроксильную группу.

Последнее фосфорилирование превращает этот кислородсодержащий заместитель в подходящую уходящую группу. Последующее отщепление фосфата и декарбоксилирование приводят к образованию IPP. Следовательно, E3 катализирует фосфорилирование.

7.2 — Идентификация и абсолютная конфигурация X

Восстановление тиоэфирной группы даёт



то есть мевалоновую кислоту. Её стереоцентр — C3.

Приоритеты по правилам CIP в продукте имеют следующий порядок:



В исходном HMG-CoA боковая цепь, содержащая тиоэфирную группу, имеет более высокий приоритет, чем боковая цепь, содержащая карбоксильную группу: в конечном счёте сравнение сводится к сопоставлению серы и кислорода. После восстановления цепь, содержащая карбоксильную группу, имеет более высокий приоритет, чем гидроксильная цепь.

Следовательно, приоритеты 2 и 3 меняются местами, тогда как пространственное расположение заместителей при C3 сохраняется. Поэтому исходный дескриптор S меняется на R.

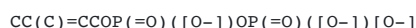
Искомая структура — (R)-мевалоновая кислота, SMILES C[C@H](O)(CC(=O)O)CC(=O)O. Однозначная проекция Фишера имеет следующее расположение групп:

- CH₂COOH над стереоцентром;
- CH₂CH₂OH под ним;
- CH₃ слева;
- OH справа.

Как обычно в проекции Фишера, горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него.

7.3 — Восстановительный озонолиз DAP

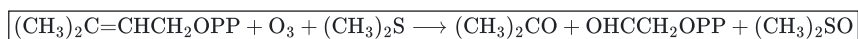
DAP — 3-метилбут-2-ен-1-илдифосфат:



При одном атоме углерода его двойной связи находятся две метильные группы, а при другом — один атом водорода и боковая цепь, несущая дифосфатную группу:



Поэтому при восстановительном расщеплении на атоме углерода с двумя метильными заместителями образуется кетонная группа, а на другом атоме углерода — альдегидная. Диметилсульфид принимает оставшийся атом кислорода озона:



Названия веществ и их SMILES:

Вещество	Название	SMILES
O ₃	Озон	<chem>[O-][O+]=O</chem>

Вещество	Название	SMILES
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	Диметилсульфид	CSC
$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	Ацетон, или пропанон	CC(=O)C
ОНССН ₂ ОРР	2-Оксоэтилдифосфат	O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]
$(\text{CH}_3)_2\text{SO}$	Диметилсульфоксид	CS(=O)C

В уравнении соблюдаются баланс всех атомов и сохранение заряда сложноэфирной дифосфатной группы. На каждую молекулу алкена расходуется по одной молекуле озона и диметилсульфида.

7.4 — Молекулярная формула Y

Концевые группы $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{}$, происходящие из DAP, при озонолизе дают ацетон. Следовательно, **Y1 — ацетон**, содержащий три атома углерода.

Последняя реакция сочетания соединяет две пренильные цепи, каждая из которых содержит одну такую концевую группу. Поэтому одна молекула Y даёт две молекулы ацетона, и указанному соотношению соответствует

$$2 Y_1 + 4 Y_2 + 1 Y_3$$

на одну молекулу Y.

Поскольку при восстановительном озонолизе атомы углерода сохраняются в этих органических фрагментах,

$$N_C = 2(3) + 4(5) + 1(4) = 30.$$

Образуется семь фрагментов. Расщепление каждой двойной связи в ациклическом углеродном скелете увеличивает число отдельных фрагментов на один, поэтому

$$N_{\text{двойных связей}} = 7 - 1 = 6.$$

Ациклический углеводород с 30 атомами углерода и шестью двойными связями содержит

$$N_H = 2(30) + 2 - 2(6) = 50.$$

Таким образом,

$$Y = \text{C}_{30}\text{H}_{50}.$$

7.5 — Число молекул IPP и DAP

И IPP, и DAP содержат пять атомов углерода. При сборке углерод не теряется, а заключительное восстановление изменяет только число атомов водорода. Поэтому необходимы шесть пятиуглеродных строительных блоков:

$$N_{\text{IPP}} + N_{\text{DAP}} = \frac{30}{5} = 6.$$

Каждый из двух одинаковых остатков на схеме 2 содержит 15 атомов углерода, то есть три пятиуглеродных звена.

Каждый остаток содержит одну концевую двойную связь с двумя метильными заместителями, происходящую из DAP. Два остальных звена удлиняют эту цепь и происходят из IPP. Таким образом, каждая молекула **Y4** собирается из

$$1 \text{ DAP} + 2 \text{ IPP}.$$

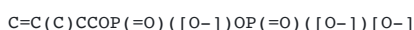
Для двух молекул **Y4**

$$N_{\text{DAP}} = 2, \quad N_{\text{IPP}} = 4.$$

Это также согласуется с балансом дифосфата: на четырёх обычных стадиях сочетания выделяются четыре дифосфата, а при последнем сочетании — ещё два, что учитывает все шесть исходных дифосфатных групп.

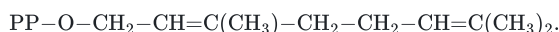
7.6 — Сочетание одной молекулы IPP с одной молекулой DAP

IPP — **3-метилбут-3-ен-1-илдифосфат**:



При нумерации от атома углерода, несущего сложноэфирную дифосфатную группу, необходимая новая связь соединяет **C1 DAP с C4 IPP**, концевым метиленовым атомом углерода.

Дифосфатная группа DAP отщепляется, тогда как дифосфатная группа IPP сохраняется. Образование новой связи и отщепление протона перемещают двойную связь IPP из положения C3–C4 в положение C2–C3. Продукт имеет структуру



Это **геранилдифосфат**, стереохимическая запись SMILES которого приведена в разделе «Ответы».

Его восстановительный озонолиз даёт



Три органических фрагмента:

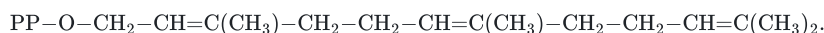
- **Y1:** ацетон, CC(=O)C ;
- **Y2:** 4-оксопентаналь, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$, CC(=O)CCC=O ;
- **2-оксоэтилдифосфат**, $\text{O=CCOP(=O)([O-])OP(=O)([O-])[O-]}$.

Суммарное число атомов углерода в них равно $3 + 5 + 2 = 10$, как и требуется.

Озонолиз определяет порядок соединения атомов, но не позволяет различить геометрические изомеры алкенов. Приведённое далее условие о транс-конфигурации **Y4**, уже имеющиеся двойные связи которого сохраняются при удлинении цепи, позволяет выбрать геранильную структуру **2E**.

7.7 — Структуры и стереохимия Y и Y4

Присоединение второго звена IPP к геранилдифосфату даёт 15-углеродный промежуточный продукт **фарнезилдифосфат, Y4**:



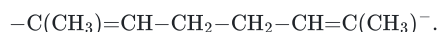
В искомой структуре изобразите двойные связи C2–C3 и C6–C7 в конфигурации *E*. Концевая двойная связь C10–C11 имеет два одинаковых метильных заместителя при C11, поэтому обозначение *E/Z* к ней неприменимо.

Таким образом, **Y4 — (2E,6E)-фарнезилдифосфат**:



На схеме 2 два фарнезильных остатка соединяются через атомы углерода, которые первоначально несли дифосфатные группы. Вновь образовавшаяся двойная связь затем восстанавливается. Поэтому, чтобы изобразить **Y**, замените две концевые связи C₁–O двух молекул **Y4** на **одинарную связь C1–C1'**, сохранив конфигурации всех ранее существовавших двойных связей.

Следовательно, центральный фрагмент имеет вид



Полученный углеводород — **скавален**, а именно

(6E,10E,14E,18E)-2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен:



Его озонлиз позволяет непосредственно проверить структуру:

Продукт	Происхождение в скавалене	Число молекул на одну молекулу Y	SMILES
Y1: ацетон	Два концевых атома углерода двойных связей, каждый с двумя метильными заместителями	2	<chem>CC(=O)C</chem>
Y2: 4-оксопентаналь	Четыре промежуточных пятиуглеродных фрагмента	4	<chem>CC(=O)CCC=O</chem>
Y3: бутан-1,4-диаль , или янтарный альдегид	Центральный четырёхуглеродный фрагмент	1	<chem>O=CCCC=O</chem>

Сбалансированное суммарное уравнение для проверки имеет вид

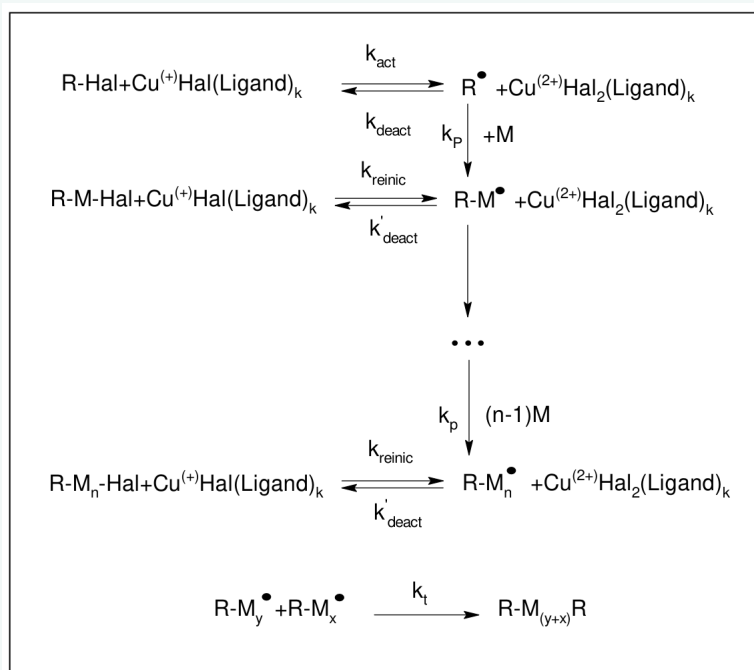


Оно воспроизводит требуемое соотношение 2 : 4 : 1 и указанное число атомов углерода.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: ATRP позволяет получать новые полимеры

ATRP (радикальная полимеризация с переносом атома) — один из наиболее перспективных новых подходов к синтезу полимеров. Эта модификация радикальной полимеризации основана на окислительно-восстановительной реакции органических галогенидов с комплексами переходных металлов, в частности Cu (I). Процесс можно описать следующей схемой (M — мономер, Hal — галоген):



Константы скоростей реакций:

k_{act} — все реакции активации, k_{deact} — все реакции обратимой дезактивации, k_p — рост цепи, а k_t — необратимый обрыв цепи.

8.1 Запишите выражения для скоростей элементарных стадий ATRP: активации (v_{act}), дезактивации (v_{deact}), роста цепи (v_p) и обрыва цепи (v_t). Запишите обобщённое уравнение, предполагая наличие лишь одного реагирующего вида частиц $R^\bullet X$.

Считайте, что общее число полимерных цепей равно числу молекул инициатора. Предположите, что в каждый момент на протяжении полимеризации все цепи имеют одинаковую длину.

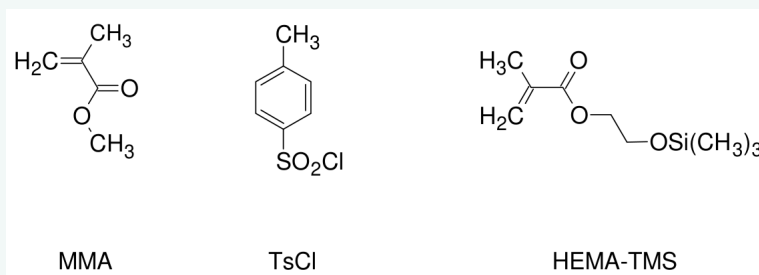
8.2 Сравните скорость дезактивации со скоростями элементарных стадий ATRP.

Зависимость концентрации мономера ($[M]$) от времени реакции (t) для ATRP имеет вид:

$$\ln \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right) = -k_p [R^\bullet] t,$$

$[M]_0$ — начальная концентрация мономера, k_p — константа скорости роста цепи, $[R^\bullet]$ — концентрация активных радикалов.

Для получения образца полимера методом ATRP смешали каталитические количества CuCl , органического лиганда (L) и 31.0 ммоль мономера (метилметакрилата, или MMA). Реакцию инициировали добавлением 0.12 ммоль тозилхлорида (TsCl). Полимеризацию проводили в течение 1400 с. k_p составляет $1616 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, а стационарная концентрация радикалов равна $1.76 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$.



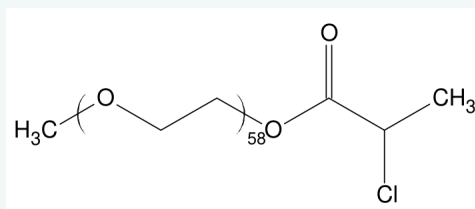
8.3 Рассчитайте массу (m) полученного полимера.

В другом опыте изменили продолжительность полимеризации MMA, сохранив все остальные условия реакции. Масса полученного полимера составила 0.73 г. Затем к смеси добавили 2-(триметилсилилокси)этилметакрилат, HEMA-TMS (23.7 ммоль), и продолжили полимеризацию ещё в течение 1295 с. Реакционные способности MMA и HEMA-TMS в условиях реакции одинаковы.

8.4 Рассчитайте степень полимеризации (DP) полученного полимера.

8.5 Изобразите структуру полученного полимера (включая концевые группы), обозначив звенья MMA и HEMA-TMS как A и B соответственно. При необходимости используйте следующие обозначения в записи структуры сополимера: block (блочный), stat (статистический), alt (чередующийся), grad (градиентный), graft (привитой). Например, $(A_{65}\text{-graft-}C_{100})\text{-stat-B}_{34}$ означает, что цепи полимера C привиты к звеньям A в статистическом сополимере A и B.

Метод ATRP использовали для синтеза двух блок-сополимеров, P_1 и P_2 . Один из блоков в обоих блок-сополимерах был одинаковым и был синтезирован из моно-(2-хлорпропионил)-полиэтиленоксида, использованного в качестве макроинициатора:



Другой блок в P_1 состоял из звеньев стирола (C), а в P_2 — из звеньев п-хлорметилстирола (D).

Спектры ЯМР ^1H макроинициатора, P_1 и P_2 приведены ниже. Интегральные интенсивности характеристических сигналов указаны в таблице.

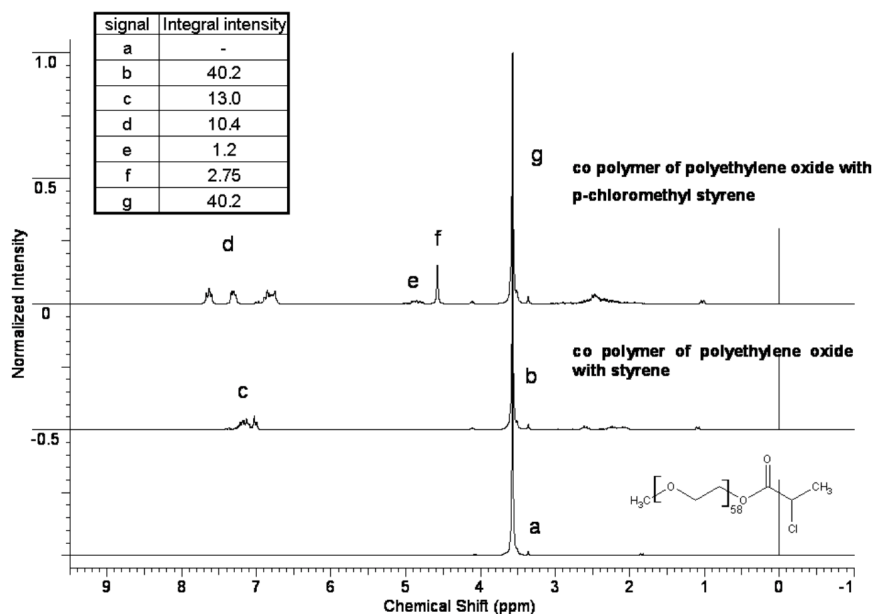
8.6 Отнесите сигналы ЯМР ^1H к структурным фрагментам, приведённым в листе ответов.

8.7 Определите мольные доли звеньев C и D и молекулярные массы P_1 и P_2 .

8.8 Запишите все возможные реакции активации, протекающие при синтезе P_1 и P_2 . Можно использовать символ R для обозначения любой неизменяющейся части макромолекулы, но необходимо указать, какой структурный фрагмент он обозначает.

8.9 Изобразите структуру P_1 и одну из возможных структур P_2 , обозначив цепь полиэтиленоксида волнистой линией, а звенья сомономеров — C и D соответственно.

Сигнал	Интегральная интенсивность
a	-
b	40.2
c	13.0
d	10.4
e	1.2
f	2.75
g	40.2



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

8.1

$$\begin{aligned}
 v_{\text{act}} &= k_{\text{act}}[\text{R}'\text{X}][\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_k], \\
 v_{\text{deact}} &= k_{\text{deact}}[\text{R}'\bullet][\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_k], \\
 v_p &= k_p[\text{R}'\bullet][\text{M}], \\
 v_t &= k_t[\text{R}'\bullet]^2.
 \end{aligned}$$

Здесь v_t учитывает акты обрыва цепи; скорость исчезновения радикалов в результате обрыва равна $2v_t$. Уравнение активационно-деактивации:



8.2

$$v_{\text{deact}} \simeq v_{\text{act}}, \quad v_{\text{deact}} \gg v_p, \quad v_{\text{deact}} \gg v_t.$$

8.3 С учётом сохраняющихся концевых групп, образованных инициатором,

$$m = 1.04 \text{ g.}$$

Если пренебречь их массой, получается 1.02 g.

8.4 При последовательном учёте массы концевых групп

$$\text{DP} \approx 181.$$

Приближение, в котором массой концевых групп пренебрегают, даёт приблизительно 183.

8.5

$$\text{Ts} - \text{A}_{59}\text{-block}-(\text{A}_{61}\text{-stat-B}_{61}) - \text{Cl}.$$

Нижние индексы — округлённые средние числа звеньев. Иницирующий конец представляет собой тозилную группу; неактивный растущий конец несёт атом хлора.

8.6 a, b, g: метиленовые протоны ПЕО; c: ароматические протоны стирола; d: ароматические протоны п-хлорметилстирола; e: концевые бензильные протоны $-\text{CH}(\text{Cl})-$; f: боковые бензильные протоны $-\text{CH}_2\text{Cl}$.

8.7

$$n_C \simeq n_D \simeq 15, \quad x_C = x_D \simeq 0.205$$

и

$$M(P_1) \simeq 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(P_2) \simeq 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

8.8 В обоих синтезах возможна активация α-хлорэфирной группы макроинициатора и неактивных бензильных концов цепей. При синтезе P_2 дополнительно возможна активация бензилхлоридной группы в свободном D и во включённых в цепь звеньях D. Уравнения реакций с расставленными коэффициентами приведены ниже.

- **8.9** P_1 — линейный блок-сополимер PEO–полистирол, содержащий приблизительно 58 звеньев EO и 15 звеньев S. P_2 может содержать разветвлённый участок из приблизительно 15 звеньев D, присоединённый к PEO, поскольку боковые хлорметильные группы могут инициировать дополнительные ветви. Ниже описан конкретный идеализированный пример.

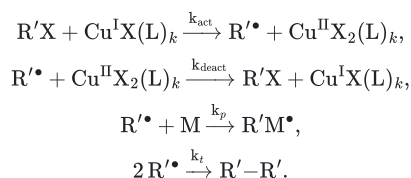
Решение

SMILES, содержащие *, описывают фрагменты, причём * отмечает место присоединения к остальной части молекулы. Статистический полимер не имеет единственной конечной записи SMILES; поэтому его повторяющиеся звенья и концевые группы необходимо задавать отдельно. Стереохимические конфигурации и тактичность полимера из условия задачи не определяются.

8.1 — Элементарные реакции и кинетические уравнения

Пусть $R'X$ обозначает любую неактивную молекулу инициатора или полимерную цепь, а $R'^\bullet$ — соответствующий активный радикал.

Элементарные реакции:



По закону действующих масс

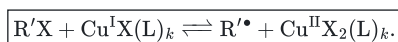
$$\begin{aligned} v_{act} &= k_{act} [R'X] [Cu^I X(L)_k], \\ v_{deact} &= k_{deact} [R'^\bullet] [Cu^{II} X_2(L)_k], \\ v_p &= k_p [R'^\bullet] [M], \\ v_t &= k_t [R'^\bullet]^2. \end{aligned}$$

Эти скорости выражаются в $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$. Если v_t определена как число актов рекомбинации в единицу времени и объёма, баланс общей концентрации активных радикалов имеет вид

$$\frac{d[R'^\bullet]}{dt} = v_{act} - v_{deact} - 2v_t.$$

Рост цепи не входит в этот баланс, поскольку в каждом акте роста один радикал расходуется и один образуется.

Обобщённое уравнение обратимой активации:



Если пренебречь обрывом цепи, суммарное уравнение роста цепи имеет вид



Для хлоридной системы ионная запись SMILES хлорида меди(I) имеет вид $[Cu+].[Cl-]$, а хлорида меди(II) — $[Cu+2].[Cl-].[Cl-]$. Эти записи отражают состав, а не реальные структуры катализаторов с координированными лигандами. Поскольку L не задан, нельзя определить ни полную запись SMILES катализатора, ни его координационную геометрию.

8.2 — Необходимые соотношения скоростей

При стационарной концентрации радикалов

$$v_{act} = v_{deact} + 2v_t.$$

Предположение о том, что число молекул полимера остаётся равным числу молекул инициатора, требует пренебрежимо малого обрыва цепей путём рекомбинации. Следовательно,

$$v_t \ll v_{deact}, \quad v_{act} \simeq v_{deact}.$$

Чтобы все цепи росли почти одинаково, активированная цепь обычно должна дезактивироваться прежде, чем успеет присоединить много молекул мономера. Частые циклы активации–дезактивации распределяют рост между цепями. Таким образом,

$$v_{deact} \gg v_p.$$

Объединяя эти соотношения, получаем

$$v_{deact} \simeq v_{act}, \quad v_{deact} \gg v_p, \quad v_{deact} \gg v_t.$$

Это сравнения скоростей реакций, а не просто соответствующих констант скоростей.

8.3 — Масса первого полимера

Используемые молекулы:

Молекула	Формула	SMILES	Приблизительная молярная масса
Метилметакрилат, MMA; метил-2-метилпроп-2-еноат	$C_5H_8O_2$	<chem>C=C(C)(=O)OC</chem>	$100.114 \text{ g mol}^{-1}$
Тозилхлорид; 4-метилбензолсульфонилхлорид	$C_7H_7ClO_2S$	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1</chem>	$190.636 \text{ g mol}^{-1}$

Эффективная константа первого порядка равна

$$k_{obs} = k_p [R'^\bullet] = (1616)(1.76 \times 10^{-7}) = 2.84416 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Через 1400 с доля израсходованного MMA составляет

$$f_1 = 1 - e^{-k_{obs}t} = 1 - e^{-0.3981824} = 0.328460.$$

Следовательно,

$$n_{\text{MMA,consumed}} = (31.0 \text{ mmol})(0.328460) = 10.1823 \text{ mmol.}$$

Вклад повторяющихся звеньев в массу равен

$$m_{\text{repeat}} = (10.1823 \times 10^{-3})(100.114) = 1.01939 \text{ g.}$$

В приведённом механизме иницирующая органическая группа и концевой атом хлора сохраняются в полимере. Их суммарная масса в расчёте на одну цепь равна массе одной молекулы TsCl. Таким образом,

$$m_{\text{ends}} = (0.120 \times 10^{-3})(190.636) = 0.022876 \text{ g,}$$

и

$$m = 1.01939 + 0.022876 = 1.04226 \text{ g} \approx 1.04 \text{ g.}$$

Если пренебречь массой концевых групп, результат составит 1.02 g.

8.4 — Степень полимеризации после второго добавления мономера

Второй мономер — 2-(триметилсилилокси)этилметакрилат, HEMA-TMS, SMILES C=C(C)C(=O)OCCO[Si](C)(C)C.

Масса полимера после первой стадии в этом опыте составляет 0.73 г. Вычитая вклад концевых групп, находим количество MMA, уже включённого в цепи:

$$n_{A,1} = \frac{0.730 - 0.022876}{100.114} = 7.06318 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Таким образом, количество оставшегося MMA равно

$$n_{A,\text{remaining}} = 31.0 - 7.06318 = 23.9368 \text{ mmol.}$$

Количество вновь добавленного В составляет 23.7 ммоль.

Поскольку реакционные способности мономеров одинаковы, за дополнительные 1295 с каждый из них достигает одинаковой степени превращения:

$$f_2 = 1 - e^{-(2.84416 \times 10^{-4})(1295)} = 1 - e^{-0.36831872} = 0.308103.$$

Следовательно,

$$\Delta n_A = (23.9368)(0.308103) = 7.37501 \text{ mmol,}$$

$$\Delta n_B = (23.7)(0.308103) = 7.30205 \text{ mmol.}$$

Общее число включённых в цепи мономерных звеньев, выраженное как количество вещества, равно

$$n_{\text{units}} = 7.06318 + 7.37501 + 7.30205 = 21.7402 \text{ mmol.}$$

Количество полимерных цепей составляет 0.120 ммоль, поэтому

$$\text{DP} = \frac{21.7402}{0.120} = 181.17 \approx 181.$$

Для сравнения, пренебрегая массой концевых групп и используя $M_{\text{MMA}} \approx 100 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n_{A,1} = 7.30 \text{ mmol,} \quad n_{A,\text{remaining}} = 23.7 \text{ mmol,}$$

и

$$\text{DP} = \frac{7.30 + 2(23.7)(0.308103)}{0.120} = 182.53 \approx 183.$$

8.5 — Последовательность звеньев и концевые группы

Средние числа звеньев, включённых в одну цепь, равны

$$N_{A,1} = \frac{7.06318}{0.120} = 58.86,$$

$$N_{A,2} = \frac{7.37501}{0.120} = 61.46, \quad N_{B,2} = \frac{7.30205}{0.120} = 60.85.$$

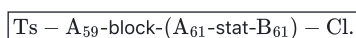
Первый сегмент содержит только А. При добавлении В в смеси ещё остаётся MMA, поэтому второй сегмент содержит оба мономера.

Одинаковая реакционная способность означает, что ни один из мономеров не расходуется преимущественно. Их соотношение на этой стадии остаётся постоянным, что приводит к образованию статистического сегмента с приблизительно эквимольным содержанием А и В.

Таким образом, полимер представляет собой **поли(метилметакрилат)-блок-поли(метилметакрилат-стат-HEMA-TMS) с иницирующей тозильной группой и концевым атомом хлора:**



С округлёнными нижними индексами:



Структуры, необходимые для его изображения:

Компонент	Структура или значение	Фрагмент SMILES
А, повторяющееся звено MMA	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3)-$	<chem>*CC(C)(C(=O)OC)*</chem>
В, повторяющееся звено HEMA-TMS	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_3)-$	<chem>*CC(C)(C(=O)OCCO[Si](C)(C)C)*</chem>
Иницирующая концевая тозильная группа	4-Метилбензолсульфонильная группа, присоединённая через атом серы	<chem>Cc1ccc(S(=O)(=O)*)cc1</chem>

При полимеризации присоединения атомы мономеров сохраняются, поэтому

$$\overline{M(P_1)} \approx 4.24 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Аналогично,

$$\overline{M(P_2)} \approx 4.97 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

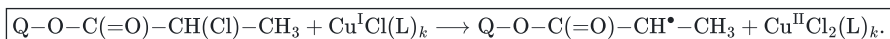
Разветвление изменяет порядок соединения атомов, но не изменяет эту сумму масс при условии сохранения атомов инициатора и мономеров.

8.8 — Все типы активации

Обозначим

Таким образом, Q обозначает неизменяющийся участок ПЕО с метоксигруппой на конце вплоть до концевго атома углерода этиленовой группы. В каждом из приведённых ниже уравнений комплекс хлорида меди(I) принимает хлор и превращается в комплекс дихлорида меди(II).

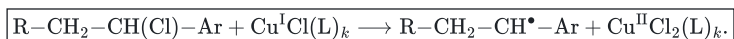
Активация макроинициатора, общая для P_1 и P_2 :



Радикал стабилизирован соседней карбонильной группой.

Неактивный α-хлорэфирный фрагмент имеет вид $*OC(=O)C(C)Cl$; активированный α-карбонильный радикальный фрагмент — $*OC(=O)[CH]C$.

Активация неактивных бензильных растущих концов, общая для обоих полимеров:



Здесь:

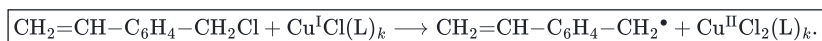
- R — вся неизменяющаяся цепь, предшествующая концевому звену.
- Для P_1 Ar — фенил.
- Для P_2 Ar — пара-замещённая фенильная группа, несущая либо непрореагировавшую хлорметильную группу, либо уже выросшую ветвь.

Примеры пар SMILES:

Тип конца цепи	Неактивный фрагмент	Активированный радикальный фрагмент
Конец, образованный стирилом	*CC(Cl)c1cccc1	*C[CH]c1cccc1
Конец, образованный D, с боковой группой CH ₂ Cl	*CC(Cl)c1ccc(CCl)cc1	*C[CH]c1ccc(CCl)cc1

Для кольца D, уже несущего ветвь, замените его заместитель $CC1$ на C^* , где второй символ $*$ обозначает ветвь.

Активация хлорметильной группы свободного D, возможная при синтезе P_2 :



Заместители в ароматическом кольце находятся в пара-положениях. Продукт — **4-винилбензильный радикал**, SMILES C=Cc1ccc([CH2])cc1.

При этой активации винильная группа остаётся неизменной. Бензильный радикал может инициировать рост цепи, а сохранившаяся винильная группа впоследствии может участвовать в полимеризации.

Активация боковой хлорметильной группы во включённом в цепь звене D:



Здесь R_a и R_b — неизменяющиеся участки основной цепи по обе стороны выбранного звена D. Заместители в ароматическом кольце вновь находятся в пара-положениях.

Неактивный фрагмент имеет вид $*CC(c1ccc(CCl)cc1)*$; активированный боковой бензильный радикальный фрагмент — $*CC(c1ccc([CH2])cc1)*$.

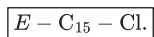
Присоединение мономера к этому боковому радикалу начинает рост ветви. Эти реакции объясняют, почему блок D в P_2 не обязательно является линейным.

8.9 — Структуры P_1 и P_2

Обозначим образованную инициатором группу присоединения

В требуемых рисунках замените цепь РЕО в *E* волнистой линией, сохранив её метоксильный конец и сложноэфирную связь с $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$.

Для P_1 , блок-сополимера РЕО–полистирол, изобразите



Развёрнутая запись соединения звеньев:

[illegible]

