

IChO 2009

Теоретические задачи и решения · Кембридж, Великобритания · 6 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2009/

Задача 1: Оценка постоянной Авогадро

Для определения постоянной Авогадро использовалось множество различных методов. Ниже приведены три из них.

Метод А — по данным рентгеновской дифракции (современный)

Элементарная ячейка — это наименьшая повторяющаяся единица кристаллической структуры. Методом рентгеновской дифракции установлено, что элементарная ячейка кристалла золота имеет гранецентрированную кубическую структуру (то есть центры атомов расположены в каждой вершине куба и в центре каждой грани). Установлено, что длина ребра элементарной ячейки составляет 0.408 нм.

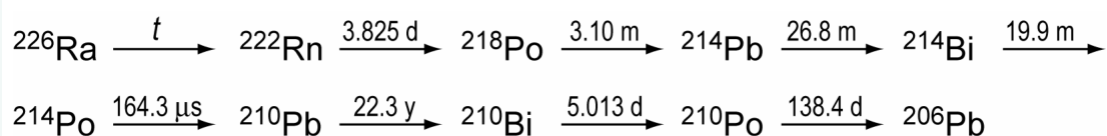
1.1 Изобразите элементарную ячейку и рассчитайте, сколько атомов Au она содержит.

1.2 Плотность Au равна $1.93 \cdot 10^4 \text{ kg m}^{-3}$. Рассчитайте объём и массу кубической элементарной ячейки.

1.3 На основании полученных результатов рассчитайте массу атома золота и постоянную Авогадро, если относительная атомная масса Au равна 196.97.

Метод В — по радиоактивному распаду (Резерфорд, 1911)

Радиоактивный ряд распада ^{226}Ra имеет следующий вид:



Указанные значения времени — периоды полураспада; единицы измерения: y = годы, d = сутки, m = минуты. Первый распад, обозначенный выше буквой t , имеет значительно больший период полураспада, чем остальные.

1.4 В приведённой ниже таблице укажите, какие превращения являются α -распадами, а какие — β -распадами.

	α -распад	β -распад
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		

	α -распад	β -распад
$^{214}\text{Bi} \rightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \rightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \rightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \rightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$		

1.5 Образец, содержащий 192 мг ^{226}Ra , очистили и выдержали в течение 40 суток. Укажите первый изотоп в ряду (исключая Ra), для которого не установилось стационарное состояние.

1.6 Затем сцинтилляционным методом определили суммарную скорость α -распада в образце; она составила 27.7 ГБк (где $1 \text{ Bq} = 1 \text{ count s}^{-1}$). После этого образец герметично закрыли на 163 суток. Рассчитайте число образовавшихся α -частиц.

1.7 По истечении 163 суток было установлено, что образец содержит $10.4 \text{ mm}^3 \text{ He}$, измеренных при 101325 Па и 273 К. Рассчитайте постоянную Авогадро по этим данным.

1.8 Относительная изотопная масса ^{226}Ra , измеренная методом масс-спектрометрии, равна 226.25. Используя табличное значение постоянной Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), рассчитайте число атомов ^{226}Ra в исходном образце, n_{Ra} , константу скорости распада, λ , и период полураспада, t , ^{226}Ra (в годах). Достаточно учитывать только распады, предшествующие изотопу, указанному в 1.5, не включая распад самого этого изотопа.

Метод С — распределение частиц (Перрен, 1909)

Одно из первых точных определений постоянной Авогадро было выполнено путём изучения распределения по высоте коллоидных частиц, взвешенных в воде, под действием силы тяжести. В одном из таких опытов частицы радиусом $2.12 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ и плотностью $1.206 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ находились во взвешенном состоянии в трубке с водой при 15°C . После выдержки в течение времени, достаточного для установления равновесия, средние числа частиц в единице объёма, наблюдаемые на четырёх высотах от дна трубки, составили:

высота / 10^{-6} m	5	35	65	95
среднее число частиц в единице объёма	4.00	1.88	0.90	0.48

1.9 Считая частицы сферическими, рассчитайте:

- массу частицы, m ;
- массу вытесняемой ею воды, $m_{\text{H}_2\text{O}}$;
- эффективную массу частицы в воде, m^* , с учётом выталкивающей силы (то есть с учётом силы Архимеда, обусловленной вытесненным объёмом воды).

Примите плотность воды равной 999 kg m^{-3} .

В состоянии равновесия число частиц в единице объёма на различных высотах можно описать распределением Больцмана:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp \left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT} \right]$$

где

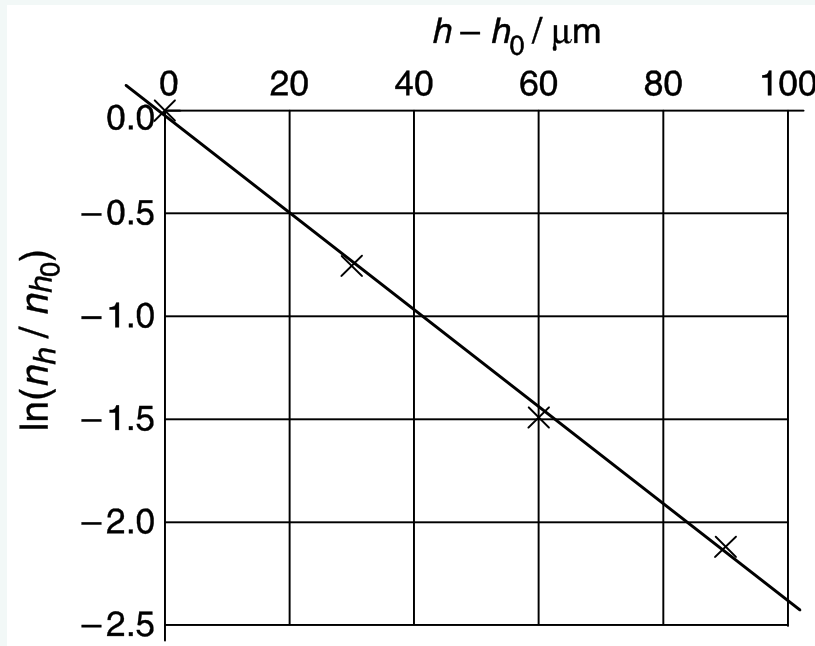
n_h — число частиц в единице объёма на высоте h ,

n_{h_0} — число частиц в единице объёма на высоте отсчёта h_0 ,

E_h — гравитационная потенциальная энергия одного моля частиц на высоте h относительно частиц на дне трубки,

R — газовая постоянная, $8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Ниже приведён график зависимости $\ln(n_h/n_{h_0})$ от $(h - h_0)$, построенный по данным таблицы выше. За высоту отсчёта принята высота $5 \mu\text{m}$ от дна трубки.



1.10 Выведите выражение для углового коэффициента (наклона) графика.

1.11 Определите постоянную Авогадро по этим данным.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1:** Куб с центрами атомов в восьми вершинах и в центрах шести граней; **4 атома на элементарную ячейку.**
- 1.2:** $V_{\text{cell}} = 6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3$; $m_{\text{cell}} = 1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}$.
- 1.3:** $m_{\text{atom}} = 3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}$; $N_A = 6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 1.4:** В порядке строк таблицы: α , α , α , β^- , β^- , α , β^- , β^- , α .
- 1.5:** Свинец-210, ^{210}Pb .
- 1.6:** 3.90×10^{17} α -частиц.
- 1.7:** $N_A = 8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- 1.8:** $n_{\text{Ra}} = 5.11 \times 10^{20}$ атомов; $\lambda = 1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$; $t = 1.62 \times 10^3 \text{ years}$.
- 1.9:** i) $m = 4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}$; ii) $m_{\text{H}_2\text{O}} = 3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}$; iii) $m^* = 8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}$.
- 1.10:** $s = -\frac{N_A m^* g}{RT}$, где s выражается в m^{-1} , если высота измеряется в метрах.

- 1.11: $N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Решение

1.1

Изобразите куб с центрами атомов в каждой из восьми вершин и в центре каждой из шести граней. В центре куба атома нет. Невидимые рёбра и положения невидимых атомов можно обозначить штриховыми линиями.

Каждый атом в вершине принадлежит одновременно восьми элементарным ячейкам, а каждый атом в центре грани — двум. Таким образом, число атомов, приходящихся на одну элементарную ячейку, равно

$$Z = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 6 \left(\frac{1}{2} \right) = \boxed{4}.$$

1.2

Длина ребра куба равна

$$a = 0.408 \text{ nm} = 4.08 \times 10^{-10} \text{ m}.$$

Следовательно,

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (4.08 \times 10^{-10})^3 = 6.7917312 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx \boxed{6.79 \times 10^{-29} \text{ m}^3}.$$

Используя плотность, получаем

$$m_{\text{cell}} = \rho V_{\text{cell}} = (1.93 \times 10^4)(6.7917312 \times 10^{-29}) \approx \boxed{1.31 \times 10^{-24} \text{ kg}}.$$

1.3

Элементарная ячейка содержит четыре атома золота, поэтому

$$m_{\text{atom}} = \frac{m_{\text{cell}}}{4} = 3.277010304 \times 10^{-25} \text{ kg} \approx \boxed{3.28 \times 10^{-25} \text{ kg}}.$$

Молярная масса золота равна $196.97 \text{ g mol}^{-1} = 0.19697 \text{ kg mol}^{-1}$. Следовательно,

$$N_A = \frac{M_{\text{Au}}}{m_{\text{atom}}} = \frac{0.19697}{3.277010304 \times 10^{-25}} = \boxed{6.01 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.4

α -частица — это ядро гелия-4, ${}^4\text{He}^{2+}$, со строкой SMILES [4He+2]. При её испускании массовое число уменьшается на 4, а атомный номер — на 2.

При β^- -распаде массовое число не изменяется, а атомный номер увеличивается на 1.

Испускаются электрон и электронное антинейтрино, $\bar{\nu}_e$.

Уравнения ядерных реакций с соблюдением баланса имеют вид:

Уравнение ядерной реакции с соблюдением баланса	Распад
${}^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{222}_{86}\text{Rn} \longrightarrow {}^{218}_{84}\text{Po} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{218}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{214}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α

Уравнение ядерной реакции с соблюдением баланса	Распад
${}^{214}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{214}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{214}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{214}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{210}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α
${}^{210}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{210}_{83}\text{Bi} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{83}\text{Bi} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^0_{-1}\text{e} + \bar{\nu}_e$	β^-
${}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$	α

Таким образом, тип каждого распада непосредственно следует из изменений массового числа и атомного номера.

1.5

Для дочернего изотопа устанавливается приближённое стационарное состояние, когда скорость его образования равна скорости его распада. При практически постоянной активности материнского изотопа для этого требуется несколько периодов полураспада дочернего изотопа.

Для ${}^{222}\text{Rn}$ 40 суток соответствуют

$$\frac{40}{3.825} = 10.46$$

периодам полураспада. Поэтому его активность достигла приблизительно

$$1 - 2^{-10.46} = 0.99929$$

от равновесного значения. Следующие изотопы вплоть до ${}^{214}\text{Po}$ имеют гораздо меньшие периоды полураспада, и для них также устанавливается приближённое стационарное состояние.

Следующий изотоп, ${}^{210}\text{Pb}$, имеет период полураспада 22.3 года, что значительно превышает 40 суток. Он всё ещё накапливается. Следовательно, первый изотоп, для которого не установилось стационарное состояние, — это

$${}^{210}\text{Pb}, \text{ свинец-210}.$$

1.6

Будем считать измеренную суммарную α -активность постоянной на протяжении периода сбора. Это допущение основано на большом периоде полураспада радия и пренебрежении малыми изменениями, связанными с медленным накоплением последующих дочерних изотопов.

Прошедшее время равно

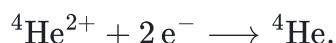
$$\Delta t = 163 \times 24 \times 60 \times 60 = 1.40832 \times 10^7 \text{ s}.$$

Следовательно,

$$N_\alpha = A_\alpha \Delta t = (27.7 \times 10^9 \text{ s}^{-1})(1.40832 \times 10^7 \text{ s}) = 3.90 \times 10^{17} \text{ частиц}.$$

1.7

Каждая α -частица присоединяет два электрона и превращается в один атом гелия-4, ${}^4\text{He}$, SMILES [4He]:



Таким образом, число собранных атомов гелия равно числу образовавшихся α -частиц.

Объём газа равен

$$V = 10.4 \text{ mm}^3 = 1.04 \times 10^{-8} \text{ m}^3.$$

Из уравнения состояния идеального газа

$$n_{\text{He}} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101325)(1.04 \times 10^{-8})}{(8.3145)(273)} = 4.64249 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$N_A = \frac{N_\alpha}{n_{\text{He}}} = \frac{3.9010464 \times 10^{17}}{4.64249 \times 10^{-7}} = \boxed{8.40 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}.$$

1.8

Используя указанную изотопную массу и табличное значение постоянной Авогадро, получаем исходное число атомов радия:

$$n_{\text{Ra}} = \frac{0.192 \text{ g}}{226.25 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = \boxed{5.11 \times 10^{20} \text{ атомов}}.$$

До распада ^{210}Pb в ряду присутствуют четыре нуклида, испускающих α -частицы:

$$^{226}\text{Ra}, \quad ^{222}\text{Rn}, \quad ^{218}\text{Po}, \quad ^{214}\text{Po}.$$

В стационарном состоянии активность каждого из этих дочерних изотопов равна активности радия. Поэтому суммарная α -активность в четыре раза больше активности радия:

$$A_\alpha = 4A_{\text{Ra}} = 4\lambda n_{\text{Ra}}.$$

Таким образом,

$$A_{\text{Ra}} = \frac{27.7 \times 10^9}{4} = 6.925 \times 10^9 \text{ s}^{-1},$$

и

$$\lambda = \frac{6.925 \times 10^9}{5.1103823 \times 10^{20}} = \boxed{1.36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}}.$$

Для радиоактивного распада первого порядка

$$t = \frac{\ln 2}{\lambda} = 5.115 \times 10^{10} \text{ s}.$$

Принимая один год равным 365 суткам, получаем

$$t = \frac{5.115 \times 10^{10}}{365 \times 86400} = \boxed{1.62 \times 10^3 \text{ years}}.$$

1.9

Объём сферической частицы равен

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (2.12 \times 10^{-7})^3 = 3.99113 \times 10^{-20} \text{ m}^3.$$

i) Масса частицы равна

$$m = \rho_p V_p = (1.206 \times 10^3)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{4.81 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

ii) Вытесненная вода, H_2O (SMILES O), занимает тот же объём, что и частица:

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = \rho_w V_p = (999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{3.99 \times 10^{-17} \text{ kg}}.$$

iii) Направленная вверх выталкивающая сила равна весу вытесненной воды. Следовательно,

$$m^*g = mg - m_{\text{H}_2\text{O}}g,$$

поэтому, сохраняя неокруглённые значения, получаем

$$m^* = (\rho_p - \rho_w)V_p = (1206 - 999)(3.99113 \times 10^{-20}) = \boxed{8.26 \times 10^{-18} \text{ kg}}.$$

1.10

С учётом выталкивающей силы увеличение потенциальной энергии одной частицы при переходе с высоты h_0 на высоту h составляет $m^*g(h - h_0)$. Соответствующее увеличение в расчёте на один моль равно

$$E_h - E_{h_0} = N_A m^*g(h - h_0).$$

Подставляя это выражение в данное распределение Больцмана и беря натуральный логарифм, получаем

$$\ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g}{RT}(h - h_0).$$

Следовательно, угловой коэффициент графика по отношению к высоте, выраженной в метрах, равен

$$s = -\frac{N_A m^*g}{RT} = -\frac{4\pi r^3(\rho_p - \rho_w)gN_A}{3RT}.$$

Его единицы измерения — m^{-1} . Отрицательный знак отражает уменьшение концентрации частиц с увеличением высоты.

Для числовой координаты по горизонтальной оси приведённого графика $x = (h - h_0)/(1 \mu\text{m})$ угловой коэффициент равен

$$\frac{d}{dx} \ln\left(\frac{n_h}{n_{h_0}}\right) = -\frac{N_A m^*g(10^{-6} \text{ m})}{RT}.$$

1.11

Проведённая прямая проходит приблизительно через точки $(0, 0)$ и $(100 \mu\text{m}, -2.4)$.

Следовательно,

$$s \approx \frac{-2.4}{100 \times 10^{-6} \text{ m}} = -2.4 \times 10^4 \text{ m}^{-1}.$$

Преобразуя выражение из 1.10, получаем

$$N_A = -\frac{sRT}{m^*g}.$$

Используя $T = 15 + 273.15 = 288.15 \text{ K}$ и $g = 9.81 \text{ m s}^{-2}$, получаем

$$N_A \approx \frac{(2.4 \times 10^4)(8.3145)(288.15)}{(8.26165 \times 10^{-18})(9.81)} = 7.09 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

С точностью, обоснованной считыванием значений с графика,

$$N_A \approx 7.1 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Образование H_2 в межзвёздном пространстве

Образование H_2 в межзвёздном пространстве

При столкновении двух атомов в межзвёздном пространстве энергия образующейся молекулы настолько велика, что она быстро диссоциирует. Атомы водорода образуют устойчивые молекулы H_2 только при реакции на поверхности пылевых частиц. Пылевые частицы поглощают большую часть избыточной энергии, а вновь образовавшаяся молекула H_2 быстро десорбируется. В этой задаче рассматриваются две кинетические модели образования H_2 на поверхности пылевой частицы.

В обеих моделях константа скорости адсорбции атомов H на поверхности пылевых частиц равна $k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Типичная концентрация атомов H (число атомов H в единице объёма) в межзвёздном пространстве составляет $[\text{H}] = 10 \text{ cm}^{-3}$.

[Примечание: далее при составлении кинетических уравнений вы можете использовать число адсорбированных на поверхности атомов и число атомов газовой фазы в единице объёма так же, как обычно используются концентрации. Поэтому единицы измерения констант скорости могут оказаться для вас непривычными. Скорости реакций выражаются числом атомов или молекул в единицу времени.]

2.1 Рассчитайте скорость адсорбции атомов H на пылевой частице. Можно считать, что эта скорость всё время остаётся постоянной.

Десорбция атомов H имеет первый порядок по числу адсорбированных атомов. Константа скорости стадии десорбции равна $k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

2.2 Предполагая, что происходят только адсорбция и десорбция, рассчитайте стационарное число N атомов H на поверхности пылевой частицы.

Атомы H подвижны на поверхности. При встрече они реагируют с образованием H_2 , который затем десорбируется. Две рассматриваемые кинетические модели различаются способом описания реакции, но в них используются одинаковые константы скорости k_a , k_d и k_r для адсорбции, десорбции и бимолекулярной реакции, приведённые ниже.

$$k_a = 1.4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Модель А

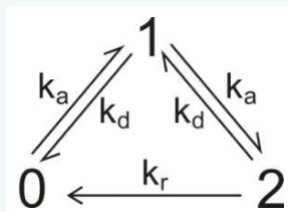
Предполагается, что реакция образования H_2 имеет второй порядок. Скорость расходования атомов H в результате реакции на одной пылевой частице равна $k_r N^2$.

2.3 Запишите уравнение для скорости изменения N , учитывающее адсорбцию, десорбцию и реакцию. Предполагая стационарное состояние, определите значение N .

2.4 Рассчитайте скорость образования H_2 в расчёте на одну пылевую частицу в этой модели.

Модель В

В модели В анализируется вероятность того, что на пылевых частицах находятся 0, 1 или 2 атома H . Эти три состояния связаны следующей схемой реакций. Предполагается, что одновременно могут быть адсорбированы не более 2 атомов.



x_0 , x_1 и x_2 — доли пылевых частиц, находящихся в состояниях 0, 1 и 2 соответственно. В последующем кинетическом анализе эти доли можно использовать так же, как концентрации. Для системы в состоянии m с долей x_m скорости трёх возможных процессов равны

Адсорбция ($m \rightarrow m + 1$): скорость = $k_a[\text{H}]x_m$

Десорбция ($m \rightarrow m - 1$): скорость = $k_d m x_m$

Реакция ($m \rightarrow m - 2$): скорость = $\frac{1}{2} k_r m(m - 1) x_m$

2.5 Запишите уравнения для скоростей изменения dx_m/dt долей x_0 , x_1 и x_2 .

2.6 Предполагая стационарное состояние, используйте приведённые выше кинетические уравнения, чтобы найти выражения для отношений x_2/x_1 и x_1/x_0 , и вычислите эти отношения.

2.7 Вычислите стационарные значения долей x_0 , x_1 и x_2 .

[Если вы не смогли определить отношения в пункте 2.6, используйте $x_2/x_1 = a$ и $x_1/x_0 = b$ и представьте результат в алгебраическом виде.]

2.8 Вычислите скорость образования H_2 в расчёте на одну пылевую частицу в этой модели.

2.9 В настоящее время экспериментально измерить скорость этой реакции невозможно, однако последние результаты компьютерного моделирования дают значение $9.4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Какие из следующих утверждений применимы к каждой модели в этих условиях? Отметьте все клетки, которые считаете подходящими.

Утверждение	Модель А	Модель В	Ни одна из моделей
Лимитирующей стадией является адсорбция атомов H .			
Лимитирующей стадией является десорбция молекул H_2 .			
Лимитирующей стадией является бимолекулярная реакция атомов H на поверхности.			
Лимитирующей стадией является адсорбция второго атома H .			

Утверждение	Модель А	Модель В	Ни одна из моделей
Неявное предположение о том, что реакция может происходить независимо от числа адсорбированных атомов, приводит к существенной ошибке (по меньшей мере в два раза).			
Ограничение числа адсорбированных на частице атомов двумя приводит к существенной ошибке (по меньшей мере в два раза).			

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Пусть $F = k_a[\text{H}]$. Молекулярный продукт — **молекулярный водород**, H_2 , SMILES $[\text{H}][\text{H}]$.
Все приведённые ниже скорости образования указаны в расчёте на одну пылевую частицу.

- 2.1: $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ атомов s}^{-1}$.
- 2.2: $N = 7.4 \times 10^{-2}$ адсорбированных атомов в среднем.
- 2.3: $\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2$, откуда $N = 5.2 \times 10^{-5}$ адсорбированных атомов в среднем.
- 2.4: $R_A = \frac{1}{2} k_r N^2 = 7.0 \times 10^{-5} \text{ молекул s}^{-1}$.
- 2.5:

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{dt} &= -F x_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= F x_0 - (F + k_d) x_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= F x_1 - (2k_d + k_r) x_2. \end{aligned}$$

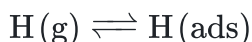
- 2.6:

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = 2.7 \times 10^{-9}, \quad \frac{x_1}{x_0} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

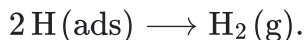
- 2.7: $x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}$.
- 2.8: $R_B = k_r x_2 = 9.0 \times 10^{-6} \text{ молекул s}^{-1}$.
- 2.9: В порядке следования утверждений: **А; ни одна; ни одна; В; А; ни одна**, если различать общее поступление атомов за счёт адсорбции и адсорбцию второго атома. При более широком толковании первого утверждения **в этой строке можно также отметить В**, поскольку адсорбция второго атома сама по себе является адсорбцией атома Н.

Решение

Атомарный водород, H, имеет SMILES [H]. Уравнения поверхностных процессов с расставленными коэффициентами имеют вид



и, с учётом быстрого выделения молекулярного продукта,



Здесь «ads» обозначает адсорбцию на пылевой частице; связывание с поверхностью в SMILES не отражено.

2.1

Скорость адсорбции в расчёте на одну частицу равна

$$F = k_a[\text{H}] = (1.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}) (10 \text{ cm}^{-3}).$$

Таким образом,

$$F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ атомов H на частицу в секунду.}$$

2.2

Если происходят только адсорбция и десорбция,

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N.$$

В стационарном состоянии адсорбция уравнивается десорбцией:

$$N = \frac{F}{k_d} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{1.9 \times 10^{-3}} = 0.073684 \dots$$

Следовательно,

$$N = 7.4 \times 10^{-2} \text{ атомов на частицу.}$$

Это среднее по частицам или по времени; на каждой отдельной частице находится целое число атомов.

2.3

В условии задачи $k_r N^2$ определяется как скорость **расходования атомов** в результате реакции. Поэтому

$$\frac{dN}{dt} = F - k_d N - k_r N^2.$$

Условие стационарности даёт

$$k_r N^2 + k_d N - F = 0.$$

Физический смысл имеет только неотрицательный корень:

$$N = \frac{\sqrt{k_d^2 + 4k_r F} - k_d}{2k_r}.$$

Подстановка даёт

$$N = \frac{\sqrt{(1.9 \times 10^{-3})^2 + 4(5.1 \times 10^4)(1.4 \times 10^{-4})} - 1.9 \times 10^{-3}}{2(5.1 \times 10^4)} = 5.2375 \times 10^{-5}.$$

Таким образом,

$$N = 5.2 \times 10^{-5} \text{ атомов на частицу.}$$

2.4

На образование каждой молекулы расходуются два атома, поэтому скорость образования молекул равна половине скорости расходования атомов:

$$R_A = \frac{1}{2} k_r N^2.$$

Используя неокруглённое значение N , получаем

$$R_A = \frac{1}{2} (5.1 \times 10^4) (5.2375 \times 10^{-5})^2 = 6.9950 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Следовательно,

$$R_A = 7.0 \times 10^{-5} \text{ молекул на частицу в секунду.}$$

Стационарный баланс атомов позволяет проверить результат:

$$2R_A = F - k_d N.$$

2.5

Скорости переходов равны

Переход	Скорость
$0 \rightarrow 1$, адсорбция	Fx_0
$1 \rightarrow 0$, десорбция	$k_d x_1$
$1 \rightarrow 2$, адсорбция	Fx_1
$2 \rightarrow 1$, десорбция	$2k_d x_2$
$2 \rightarrow 0$, реакция	$k_r x_2$

Множитель два для десорбции из состояния 2 возникает потому, что десорбироваться может любой из двух атомов. Для реакции в состоянии 2

$$\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m = \frac{1}{2} k_r (2)(1)x_2 = k_r x_2.$$

Адсорбция из состояния 2 исключена введённым ограничением в два атома. Вычитая исходящий поток из входящего для каждого состояния, получаем

$$\begin{aligned} \frac{dx_0}{dt} &= -Fx_0 + k_d x_1 + k_r x_2, \\ \frac{dx_1}{dt} &= Fx_0 - k_d x_1 - Fx_1 + 2k_d x_2, \\ \frac{dx_2}{dt} &= Fx_1 - 2k_d x_2 - k_r x_2. \end{aligned}$$

Их сумма равна нулю, как и должно быть для сохранения суммы долей:

$$\frac{d}{dt}(x_0 + x_1 + x_2) = 0.$$

2.6

В стационарном состоянии уравнение для x_2 даёт

$$Fx_1 = (2k_d + k_r)x_2.$$

Следовательно,

$$a \equiv \frac{x_2}{x_1} = \frac{F}{2k_d + k_r} = \frac{1.4 \times 10^{-4}}{2(1.9 \times 10^{-3}) + 5.1 \times 10^4} = 2.74510 \times 10^{-9}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\frac{x_2}{x_1} = 2.7 \times 10^{-9}.$$

Стационарное уравнение для x_0 даёт

$$Fx_0 = k_d x_1 + k_r x_2 = (k_d + k_r a)x_1.$$

Следовательно,

$$b \equiv \frac{x_1}{x_0} = \frac{F}{k_d + k_r a} = \frac{F(2k_d + k_r)}{k_d(2k_d + k_r) + k_r F}.$$

Численно

$$b = 0.06862745 \dots,$$

поэтому

$$\boxed{\frac{x_1}{x_0} = 6.9 \times 10^{-2}.$$

2.7

Доли удовлетворяют соотношениям

$$x_0 + x_1 + x_2 = 1, \quad x_1 = bx_0, \quad x_2 = abx_0.$$

Отсюда следует, что

$$\boxed{x_0 = \frac{1}{1 + b + ab}, \quad x_1 = \frac{b}{1 + b + ab}, \quad x_2 = \frac{ab}{1 + b + ab}.$$

Используя неокруглённые значения отношений, получаем

$$x_0 = 0.935779816 \dots, \quad x_1 = 0.064220184 \dots, \quad x_2 = 1.7629069 \times 10^{-10}.$$

Следовательно,

$$\boxed{x_0 \simeq 0.936, \quad x_1 \simeq 0.064, \quad x_2 \simeq 1.8 \times 10^{-10}.$$

Крайне малое значение x_2 отражает очень малое время жизни частицы с двумя адсорбированными атомами.

2.8

Каждая реакция $2 \rightarrow 0$ приводит к образованию одной молекулы. Скорость этого перехода уже учитывает события образования молекул, поэтому

$$R_B = k_r x_2.$$

Следовательно,

$$R_B = (5.1 \times 10^4)(1.7629069 \times 10^{-10}) = 8.990825 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1},$$

или

$$R_B = 9.0 \times 10^{-6} \text{ молекул на частицу в секунду.}$$

Соответствующий баланс атомов имеет вид

$$F(x_0 + x_1) = k_d(x_1 + 2x_2) + 2R_B,$$

и рассчитанные доли ему удовлетворяют.

2.9

Если различать общее поступление атомов за счёт адсорбции и конкретное событие прибытия второго атома, получаются следующие отметки.

Утверждение	Модель А	Модель В	Ни одна из моделей
Адсорбция атомов Н является лимитирующей стадией.	✓		
Десорбция молекул Н ₂ является лимитирующей стадией.			✓
Бимолекулярная реакция на поверхности является лимитирующей стадией.			✓
Адсорбция второго атома Н является лимитирующей стадией.		✓	
Допущение о возможности реакции независимо от числа адсорбированных атомов приводит к ошибке по меньшей мере в два раза.	✓		
Ограничение адсорбции двумя атомами приводит к ошибке по меньшей мере в два раза.			✓

В **модели А** атомы удаляются за счёт десорбции со скоростью всего

$$k_d N = (1.9 \times 10^{-3})(5.2375 \times 10^{-5}) = 9.95 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1},$$

что пренебрежимо мало по сравнению с $F = 1.4 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Поэтому в модели почти каждый прибывающий атом расходуется в реакции:

$$R_A \simeq \frac{F}{2}.$$

Скорость образования определяется поступлением атомов за счёт адсорбции.

В **модели В** частица с одним адсорбированным атомом обычно теряет его до прибытия следующего. Соответствующие средние времена равны

$$\tau_{\text{arrival}} = \frac{1}{F} \simeq 7.1 \times 10^3 \text{ s}, \quad \tau_{\text{desorption}} = \frac{1}{k_d} \simeq 5.3 \times 10^2 \text{ s}.$$

Вероятность того, что второй атом прибывает до десорбции первого, равна

$$\frac{F}{F + k_d} = 0.0686 \simeq 6.9\%.$$

Как только на частице оказываются два атома, реакция между ними протекает чрезвычайно быстро:

$$\tau_{\text{reaction}} = \frac{1}{k_r} \simeq 2.0 \times 10^{-5} \text{ s.}$$

Таким образом, определяющим медленным событием является адсорбция **второго атома, пока первый остаётся на частице**. Действительно, поскольку k_r очень велика,

$$R_B \simeq Fx_1 \simeq \frac{F^2}{k_d + 2F}.$$

Поверхностная реакция протекает быстро в обеих моделях, а в условии явно предполагается быстрая десорбция вновь образовавшейся молекулы. Ни один из этих процессов не является лимитирующей стадией.

Наконец, сравнение с приведённой скоростью, полученной при компьютерном моделировании, даёт

$$\frac{R_A}{R_{\text{sim}}} = \frac{6.9950 \times 10^{-5}}{9.4 \times 10^{-6}} = 7.44,$$

тогда как

$$\frac{R_B}{R_{\text{sim}}} = \frac{8.9908 \times 10^{-6}}{9.4 \times 10^{-6}} = 0.956.$$

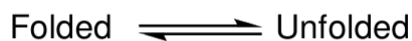
Модель А завышает скорость образования примерно **в 7.4 раза**. Дробное среднее число атомов на частице допустимо, однако использование N^2 не отражает требования одновременного присутствия двух атомов на одной и той же частице. В модели В это требование учитывается явно.

Результат модели В лишь примерно **на 4.4% ниже** значения, полученного при компьютерном моделировании. Поэтому ограничение двумя атомами в этой модели не приводит в данных условиях к ошибке, приближающейся к двукратной.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Сворачивание белка

Реакцию разворачивания многих небольших белков можно представить следующим равновесием:



Можно считать, что реакция сворачивания белка протекает в одну стадию. Положение этого равновесия изменяется с температурой; температура плавления T_m определяется как температура, при которой половина молекул находится в развёрнутом состоянии, а половина — в свёрнутом.

Интенсивность флуоресценции на длине волны 356 нм образца белка — ингибитора химотрипсина 2 (CI2) — с концентрацией $1.0 \mu\text{M}$ ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) измеряли в зависимости от температуры в диапазоне от 58 до 66 °C:

Температура / °C	58	60	62	64	66
Интенсивность флуоресценции (условные единицы)	27	30	34	37	40

Образец с концентрацией $1.0 \mu\text{M}$, в котором все молекулы белка находятся в свёрнутом состоянии, даёт сигнал флуоресценции 21 единицу на длине волны 356 нм. Образец с концентрацией $1.0 \mu\text{M}$, в котором все молекулы белка находятся в развёрнутом состоянии, даёт сигнал флуоресценции 43 единицы.

3.1 Считая, что интенсивность флуоресценции каждой формы прямо пропорциональна её концентрации, рассчитайте долю развёрнутых молекул x при каждой температуре.

3.2 Запишите выражение для константы равновесия K через x и на его основе рассчитайте значение K при каждой температуре.

3.3 Оцените значение T_m для этого белка (с точностью до 1°C).

Если считать, что значения ΔH° и ΔS° для реакции разворачивания белка не зависят от температуры, то:

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C$$

где C — постоянная.

3.4 Постройте подходящий график и с его помощью определите значения ΔH° и ΔS° для реакции разворачивания белка.

[Если вам не удалось рассчитать значения ΔH° и ΔS° , в последующих пунктах задачи используйте следующие неверные значения:

$$\Delta H^\circ = 130 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta S^\circ = 250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.]$$

3.5 Рассчитайте константу равновесия реакции разворачивания при 25°C .

[Если вам не удалось рассчитать значение K , в последующих пунктах задачи используйте следующее неверное значение: $K = 3.6 \cdot 10^{-6}$]

Константу скорости реакции первого порядка для сворачивания белка CI2 можно определить, наблюдая за интенсивностью флуоресценции после создания условий для повторного сворачивания образца развёрнутого белка (обычно изменяют pH раствора). Для образца развёрнутого CI2 с концентрацией $1.0 \mu\text{M}$, которому дали возможность повторно свернуться, измеряли концентрацию белка при температуре 25°C :

Время / мс	0	10	20	30	40
Концентрация / μM	1	0.64	0.36	0.23	0.14

3.6 Постройте подходящий график и с его помощью определите значение константы скорости реакции сворачивания белка k_f при 25°C .

[Если вам не удалось рассчитать значение k_f , в последующих пунктах задачи используйте следующее неверное значение: $k_f = 60 \text{ s}^{-1}$.]

3.7 Определите значение константы скорости реакции *разворачивания* белка k_u при 25°C .

3.8 При 20°C константа скорости реакции сворачивания белка составляет 33 s^{-1} .

Рассчитайте энергию активации реакции сворачивания белка.

Ответы

- **3.1** При 58, 60, 62, 64, 66 °C соответственно:

$$x = 0.273, 0.409, 0.591, 0.727, 0.864.$$

- **3.2**

$$K = \frac{x}{1 - x}$$

что даёт в том же порядке температур

$$K = 0.375, 0.692, 1.44, 2.67, 6.33.$$

- **3.3** $T_m \approx 61\text{ °C}$.
- **3.4** Постройте график зависимости $\ln K$ от $1/T$:

$$\Delta H^\circ \approx +327\text{ kJ mol}^{-1}, \quad \Delta S^\circ \approx +978\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}.$$

- **3.5** $K(25\text{ °C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}$.
- **3.6** Постройте график зависимости $\ln([U]_t/[U]_0)$ от времени:

$$k_f \approx 49.6\text{ s}^{-1} \approx 50\text{ s}^{-1}.$$

- **3.7** $k_u \approx 3.5 \times 10^{-5}\text{ s}^{-1}$.
- **3.8** $E_a \approx 59\text{ kJ mol}^{-1}$, или приблизительно 60 kJ mol^{-1} при использовании округлённого значения, полученного по графику, $k_f = 50\text{ s}^{-1}$.

Решение

Обозначим через F и U свёрнутую и развёрнутую формы ингибитора химотрипсина 2 (CI2) соответственно. Это конформационные состояния одного и того же белка. Его аминокислотная последовательность не приведена, поэтому по имеющимся данным нельзя указать молекулярную запись SMILES; обычная запись SMILES не описывала бы различие между его свёрнутой и развёрнутой конформациями.

Приведённые ниже численные результаты получены путём аппроксимации всех пяти точек прямыми методом наименьших квадратов; для последующих расчётов сохранены неокруглённые параметры аппроксимации. Используем $R = 8.314\text{ J K}^{-1}\text{ mol}^{-1}$.

3.1 — Доля развёрнутых молекул

Если доля развёрнутых молекул равна x , то доля свёрнутых молекул равна $1 - x$. Поскольку вклады в интенсивность флуоресценции пропорциональны концентрации и складываются, измеренная интенсивность I равна

$$I = 21(1 - x) + 43x = 21 + 22x.$$

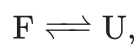
Следовательно,

$$x = \frac{I - 21}{22}.$$

Температура / °C	I	x
58	27	$6/22 = 0.2727$
60	30	$9/22 = 0.4091$
62	34	$13/22 = 0.5909$
64	37	$16/22 = 0.7273$
66	40	$19/22 = 0.8636$

3.2 — Константы равновесия

Для равновесия разворачивания, с использованием введённых выше обозначений состояний,



константа равновесия равна

$$K = \frac{[U]}{[F]}.$$

Обозначая общую концентрацию белка через c_{tot} , получаем

$$[U] = xc_{\text{tot}}, \quad [F] = (1 - x)c_{\text{tot}},$$

поэтому

$$K = \frac{x}{1 - x} = \frac{I - 21}{43 - I}.$$

Температура / °C	K
58	$6/16 = 0.375$
60	$9/13 = 0.6923$
62	$13/9 = 1.4444$
64	$16/6 = 2.6667$
66	$19/3 = 6.3333$

Эти константы равновесия безразмерны.

3.3 — Температура плавления

При температуре плавления

$$x = \frac{1}{2}, \quad K = 1.$$

Соответствующая интенсивность флуоресценции равна

$$I_m = \frac{21 + 43}{2} = 32.$$

Это значение находится между интенсивностями 30 при 60 °C и 34 при 62 °C. Линейная интерполяция даёт

$$T_m = 60 + \frac{32 - 30}{34 - 30}(62 - 60) = 61\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Следовательно, с округлением до целого градуса,

$$\boxed{T_m = 61\text{ }^{\circ}\text{C}}.$$

3.4 — Энтальпия и энтропия разворачивания

Термодинамические соотношения

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

и

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$$

дают

$$\ln K = -\frac{\Delta H^{\circ}}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R}.$$

Таким образом, постройте график, откладывая $\ln K$ по вертикальной оси, а $1/T$, в K^{-1} , — по горизонтальной оси, используя абсолютные температуры.

T / K	$1/T / \text{K}^{-1}$	$\ln K$
331.15	0.00301978	-0.98083
333.15	0.00300165	-0.36772
335.15	0.00298374	0.36772
337.15	0.00296604	0.98083
339.15	0.00294855	1.84583

Точки лежат приблизительно на убывающей прямой. Аппроксимация методом наименьших квадратов даёт

$$\ln K = - (3.93049 \times 10^4 \text{ K}) \frac{1}{T} + 117.65318.$$

Угловым коэффициентом равен $-\Delta H^{\circ}/R$, поэтому

$$\Delta H^{\circ} = -R(\text{угловой коэффициент}) \approx (8.314)(3.93049 \times 10^4) \text{ J mol}^{-1}.$$

Отсюда

$$\boxed{\Delta H^{\circ} \approx +327 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Свободный член равен $C = \Delta S^{\circ}/R$, что даёт

$$\Delta S^{\circ} = RC \approx (8.314)(117.65318) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

и, следовательно,

$$\boxed{\Delta S^{\circ} \approx +978 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.$$

Разворачивание является эндотермическим процессом и сопровождается положительным стандартным изменением энтропии. Для проверки согласованности результатов используем полученную прямую:

$$T_m = \frac{\Delta H^{\circ}}{\Delta S^{\circ}} \approx 334.07 \text{ K} = 60.92\text{ }^{\circ}\text{C},$$

что согласуется с пунктом 3.3.

3.5 — Константа равновесия при 25 °C

При 25 °C

$$T = 298.15 \text{ K.}$$

Непосредственное использование уравнения аппроксимирующей прямой позволяет избежать ошибок округления при экстраполяции:

$$\ln K = -\frac{39304.939}{298.15} + 117.65318 = -14.1762.$$

Следовательно,

$$K = e^{-14.1762} = 6.97 \times 10^{-7},$$

поэтому

$$K(25^\circ\text{C}) \approx 7.0 \times 10^{-7}.$$

Равновесие сильно смещено в сторону свёрнутого белка.

3.6 — Константа скорости сворачивания

Убывающие значения концентрации в таблице кинетических данных относятся к развёрнутому белку. Поскольку равновесная доля развёрнутых молекул при 25 °C составляет всего

$$x_{\text{eq}} = \frac{K}{1 + K} \approx 7.0 \times 10^{-7},$$

обратным процессом разворачивания за время этих измерений можно пренебречь. Поэтому кинетическое уравнение сворачивания первого порядка имеет вид

$$-\frac{d[U]}{dt} = k_f[U].$$

Интегрирование даёт

$$[U]_t = [U]_0 e^{-k_f t},$$

или

$$\ln\left(\frac{[U]_t}{[U]_0}\right) = -k_f t.$$

Постройте график, откладывая $\ln([U]_t/[U]_0)$ по вертикальной оси, а t , в секундах, — по горизонтальной.

$t / \text{с}$	$[U]_t/[U]_0$	$\ln([U]_t/[U]_0)$
0.000	1.00	0.00000
0.010	0.64	-0.44629
0.020	0.36	-1.02165
0.030	0.23	-1.46968
0.040	0.14	-1.96611

График представляет собой приблизительно прямую, проходящую через начало координат и имеющую отрицательный угловой коэффициент. Аппроксимация методом наименьших квадратов даёт

$$\ln \left(\frac{[U]_t}{[U]_0} \right) = 0.01038 - (49.556 \text{ s}^{-1})t.$$

Следовательно,

$$k_f = 49.6 \text{ s}^{-1} \approx 50 \text{ s}^{-1}.$$

При точном учёте обратимости перед логарифмированием следовало бы вычесть равновесную концентрацию, а константа убывания была бы равна $k_f + k_u$. При точности этих данных поправкой можно пренебречь.

3.7 — Константа скорости разворачивания

При равновесии скорости разворачивания и сворачивания равны:

$$k_u[F]_{\text{eq}} = k_f[U]_{\text{eq}}.$$

Следовательно,

$$\frac{k_u}{k_f} = \frac{[U]_{\text{eq}}}{[F]_{\text{eq}}} = K,$$

поэтому

$$k_u = Kk_f.$$

Используя неокруглённые результаты, получаем

$$k_u = (6.9718 \times 10^{-7})(49.556 \text{ s}^{-1}) = 3.4549 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

Таким образом,

$$k_u \approx 3.5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}.$$

3.8 — Энергия активации сворачивания

Уравнение Аррениуса имеет вид

$$k_f = Ae^{-E_a/(RT)}.$$

Считая предэкспоненциальный множитель постоянным в этом интервале температур, получаем

$$\ln \left(\frac{k_2}{k_1} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Здесь

$$\begin{aligned} T_1 &= 293.15 \text{ K}, & k_1 &= 33 \text{ s}^{-1}, \\ T_2 &= 298.15 \text{ K}, & k_2 &= 49.556 \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$E_a = \frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \ln(49.556/33)}{(1/293.15 - 1/298.15) \text{ K}^{-1}}.$$

Это даёт

$$E_a \approx 5.91 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

или

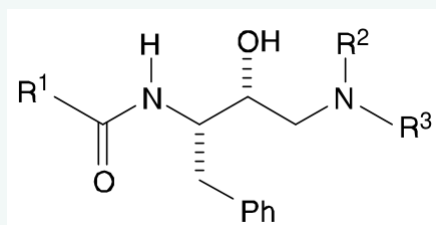
$$E_a \approx 59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Использование округлённого значения, полученного по графику, $k_f = 50 \text{ s}^{-1}$ даёт приблизительно 60 kJ mol^{-1} , что согласуется с точностью графического метода.

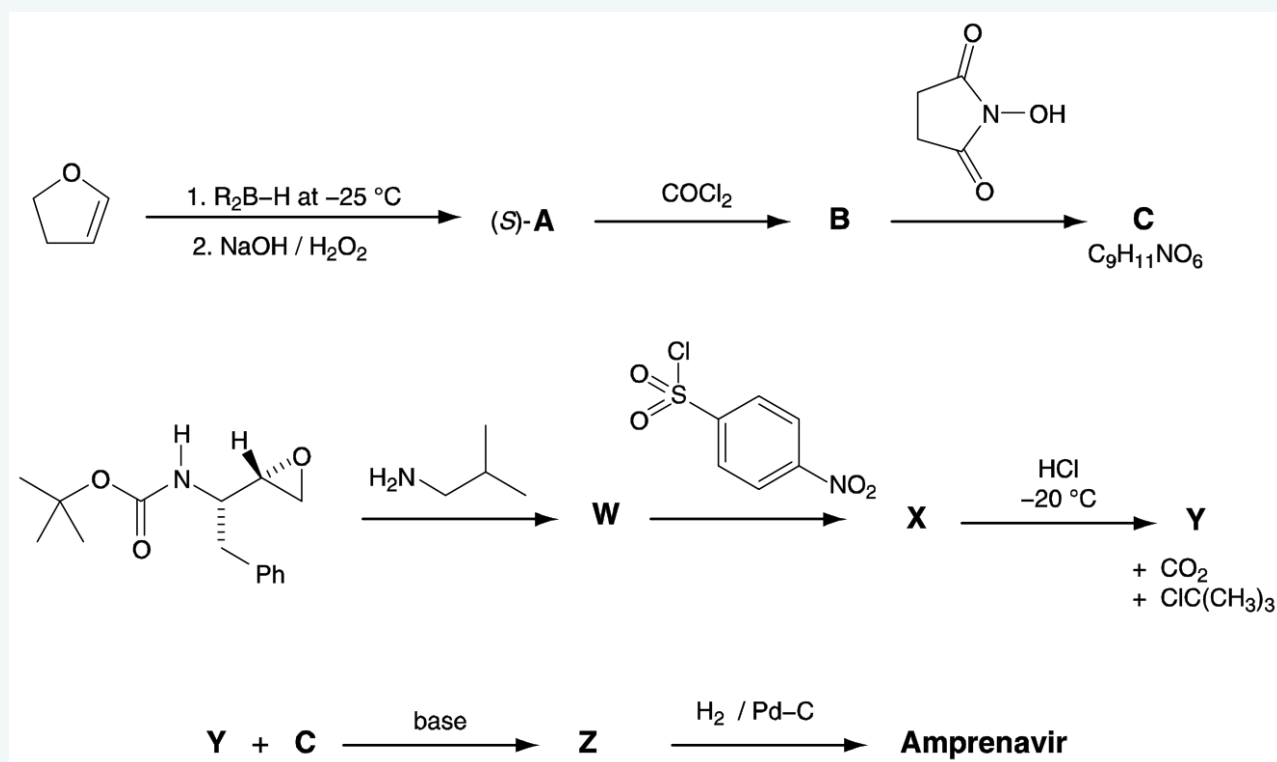
Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Синтез ампренавира

Один из классов препаратов против ВИЧ, известных как *ингибиторы протеазы*, действует за счёт блокирования активного центра одного из ферментов, участвующих в сборке вирусов внутри клетки-хозяина. Два эффективных препарата, *саквинавир* и *ампренавир*, содержат показанный ниже структурный фрагмент, который имитирует переходное состояние в ферменте. В этой структуре R^1 , R^2 и R^3 могут обозначать любой атом или группу, кроме водорода.



Ампренавир можно синтезировать по приведённой ниже конвергентной схеме.



Реагент R_2B-H , используемый на первой стадии, является хиральным.

Продукт **A** образуется в виде (*S*)-энантиомера.

Три сигнала в спектре ЯМР ^1H ампренавира исчезают при встряхивании с D_2O : δ 4.2 (2H), δ 4.9 (1H) и δ 5.1 (1H).

4.1 Предложите структуры:

a) промежуточных соединений **A, B, C, W, X, Y** и **Z**,

b) ампренавира.

В ваших ответах должна быть чётко показана стереохимия каждого центра.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1(a), A — (3*S*)-тетрагидрофуран-3-ол.**

O[C@@H]1COCC1

- **4.1(a), B — (3*S*)-тетрагидрофуран-3-илхлорформиат.**

O=C(Cl)O[C@@H]1COCC1

- **4.1(a), C — N-сукцинимидил-(3*S*)-тетрагидрофуран-3-илкарбонат, активированный карбонат A.**

O=C(ON1C(=O)CCC1=O)O[C@@H]1COCC1

- **4.1(a), W — трет-бутил[(2*S*,3*R*)-3-гидрокси-4-[(2-метилпропил)амино]-1-фенилбутан-2-ил]карбамат.**

CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CNCC(C)C

- **4.1(a), X — трет-бутил[(2*S*,3*R*)-3-гидрокси-4-[(2-метилпропил)(4-нитробензолсульфонил)амино]-1-фенилбутан-2-ил]карбамат.**

CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1

- **4.1(a), Y — N-[(2*R*,3*S*)-3-амино-2-гидрокси-4-фенилбутил]-N-(2-метилпропил)-4-нитробензолсульфонамид, показанный в виде свободного основания.**

N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1

- **4.1(a), Z — (3*S*)-тетрагидрофуран-3-ил[(2*S*,3*R*)-3-гидрокси-4-[(2-метилпропил)(4-нитробензолсульфонил)амино]-1-фенилбутан-2-ил]карбамат.**

O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1

- **4.1(b), ампренавир — 4-аминоаналог Z.** Его центр в тетрагидрофурановом кольце имеет конфигурацию (3*S*), а аминспиртовая цепь — конфигурацию (2*S*, 3*R*) при нумерации от метиленовой группы, связанной с фенильной группой.

O=C(O[C@@H]1COCC1)N[C@@H](Cc1ccccc1)[C@H](O)CN(CC(C)C)S(=O)(=O)c1ccc(N)cc1

Решение

4.1(a): Определение промежуточных соединений

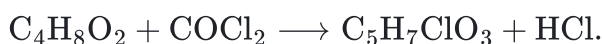
A: асимметрическое гидроборирование–окисление.

Исходный алкен — **2,3-дигидрофуран**, C1COC=C1. При гидроборировании бор присоединяется к атому углерода двойной связи, более удалённому от атома кислорода кольца, а водород — к атому углерода, соседнему с этим атомом кислорода. При окислении связь углерод–бор заменяется связью углерод–кислород с сохранением конфигурации.

Таким образом, продуктом является тетрагидрофуран-3-ол. В условии указано образование (*S*)-энантиомера, что позволяет определить **A** как (*3S*)-**тетрагидрофуран-3-ол**.

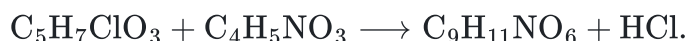
B и C: образование активированного карбоната.

Атом кислорода спиртовой группы **A** атакует **фосген**, O=C(Cl)Cl, вытесняя хлорид-ион и образуя хлорформиат **B**:

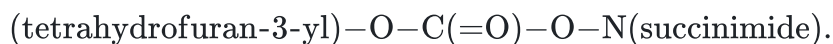


Здесь хлороводород имеет запись SMILES Cl. Стереогенный атом углерода не затрагивается, поэтому **B** сохраняет конфигурацию (*3S*).

Следующий реагент — **N-гидроксисукцинимид**, ON1C(=O)CCC1=O. Атом кислорода его гидроксильной группы замещает оставшийся атом хлора в **B**, образуя активированный карбонат **C**:



Таким образом, **C** содержит связующий фрагмент



Его молекулярная формула в точности совпадает с указанной в условии: C9H11NO6. И в этом случае реакция протекает по карбонильному атому углерода, поэтому стереоцентр тетрагидрофуранового кольца сохраняет конфигурацию (*3S*).

W: региоселективное раскрытие эпоксидного кольца.

Исходный эпоксид — **трет-бутил[(1*S*)-1-[(2*S*)-оксиран-2-ил]-2-фенилэтил]карбамат**:



Нуклеофил — **2-метилпропан-1-амин (изобутиламин)**, CC(C)CN. Его атом азота атакует менее стерически затруднённый концевой атом углерода эпоксидного кольца. Связь углерод–кислород при этом атоме углерода разрывается; последующий перенос протона приводит к образованию спиртовой группы и вторичной аминогруппы в **W**:



Общую для этих соединений четырёхуглеродную цепь нумеруем от метиленовой группы, связанной с фенильной группой: при C2 находится защищённая аминогруппа, а при C3 — вновь образованная гидроксильная группа.

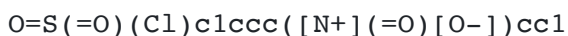
Ни один из существующих стереоцентров не претерпевает геометрического обращения конфигурации. Тем не менее дескриптор замещённого атома углерода эпоксидного кольца меняется с *S* на *R*, поскольку изменяются приоритеты его заместителей по правилам CIP:

При замещённом атоме углерода эпоксидного кольца	После раскрытия кольца, при атоме углерода, несущем спиртовую группу
1 : кислород	1 : кислород гидроксильной группы
2 : концевой атом углерода эпоксидного кольца, следующие атомы при котором — О, Н, Н	2 : соседний атом углерода, несущий аминогруппу, следующие атомы при котором — N, C, H
3 : соседний атом углерода, несущий аминогруппу, следующие атомы при котором — N, C, H	3 : атом углерода концевой аминометильной группы, следующие атомы при котором — N, H, H
4 : водород	4 : водород

Перестановка приоритетов 2 и 3 меняет дескриптор без изменения геометрии. Следовательно, **W** имеет требуемую конфигурацию (*2S*, *3R*).

X: образование сульфонида.

Реагент — **4-нитробензолсульфонилхлорид**:



Вторичная алифатическая аминогруппа **W** атакует атом серы и вытесняет хлорид-ион. Этот атом азота более нуклеофилен, чем атом азота карбаматной группы или атом кислорода спиртовой группы. Водород связи N—H замещается 4-нитробензолсульфонильной группой с образованием третичного сульфонида **X**:

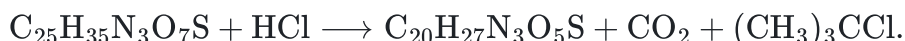


Гидроксильная группа и конфигурации обоих атомов углерода сохраняются.

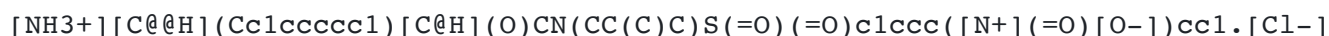
Y: удаление защитной группы Boc.

Хлороводород удаляет трет-бутоксикарбонильную (Boc) группу, высвобождая первичную аминогруппу. Указанные сопутствующие продукты — **диоксид углерода**, $O=C=O$, и **2-хлор-2-метилпропан (трет-бутилхлорид)**, $CC(C)(C)Cl$.

Если записать **Y** в виде нейтрального свободного основания, получим уравнение с расставленными коэффициентами:



В избытке хлороводорода первичная аминогруппа протонируется. Соответствующий **гидрохлорид Y** имеет вид:



Основание на следующей стадии высвобождает амин для реакции соединения фрагментов. Ни один из стереоцентров не изменяется. Дескрипторы (*2R*, *3S*) в сульфонидадном названии **Y** обусловлены исключительно нумерацией его боковой цепи с противоположного конца.

Z: соединение двух синтетических фрагментов.

Первичная аминогруппа **Y** атакует карбонильный атом углерода карбонатной группы **C**. Распад тетраэдрического промежуточного соединения сопровождается отщеплением уходящей группы, образованной из N-гидроксисукцинимиды, с образованием карбамата **Z**:

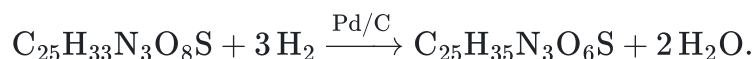


Аминогруппа ацилируется преимущественно по сравнению со спиртовой группой. Поэтому продукт сохраняет свободную гидроксильную группу и приобретает связующий фрагмент, соединяющий аминоспиртовую цепь с (3*S*)-тетрагидрофурановым фрагментом.

Все три стереоцентра сохраняют свои конфигурации: (2*S*, 3*R*) в аминоспиртовой цепи и (3*S*) в тетрагидрофурановом кольце.

4.1(b): Образование и идентификация ампренавира

При каталитическом гидрировании пара-нитрогруппа **Z** восстанавливается до аминогруппы:



Водород имеет запись SMILES [H][H], а вода — O. Ни один стереогенный атом углерода не изменяется, и образуется ампренавир приведённой выше структуры.

Продукт содержит ровно четыре обменивающихся атома водорода:

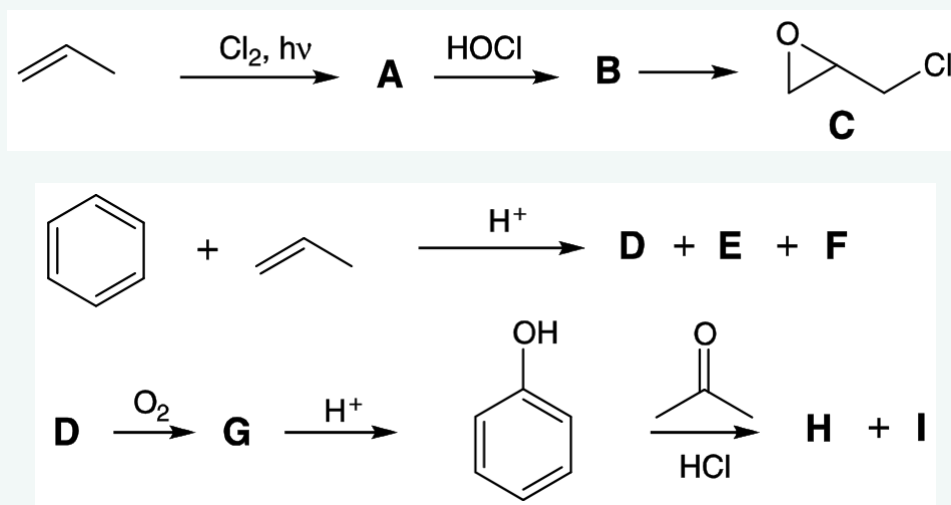
- Ароматическая группа NH₂ даёт **сигнал 2H при δ4.2**.
- Спиртовая группа OH и карбаматная группа NH дают **два сигнала по 1H при δ4.9 и δ5.1**.
- При атоме азота сульфонамидной группы нет водорода.

Для установления структуры не требуется по отдельности относить два однопротонных сигнала к конкретным группам; описанный эксперимент по обмену позволяет отнести их в совокупности к OH и NH. Их исчезновение при обработке D₂O согласуется с предложенным продуктом.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 5: Эпоксидные смолы

Производство эпоксидных смол — отрасль с многомиллиардным долларовым оборотом во всём мире. Эпоксидные смолы представляют собой высокоэффективные клеевые материалы, получаемые реакцией бисэпоксида с диамином. Бисэпоксид получают из **H** и эпихлоргидрина **C**. Соединения **C** и **H** можно синтезировать по приведённым ниже схемам.



Синтез эпихлоргидрина **C** начинается с реакции пропена с хлором на свету.

5.1 Изобразите структуры **A** и **B**.

5.2 Приведите формулу подходящего реагента для превращения **B** в эпихлоргидрин **C**.

Синтез **H** начинается с реакции бензола с пропенем в присутствии кислотного катализатора, в результате которой **D** образуется как основной продукт, а **E** и **F** — как побочные продукты.

5.3 Изобразите структуры **D**, **E** и **F**, используя следующие данные:

D: Элементный состав: C 89.94 %, H 10.06 %; 6 сигналов в спектре ЯМР ^{13}C .

E: Элементный состав: C 88.82 %, H 11.18 %; 4 сигнала в спектре ЯМР ^{13}C .

F: Элементный состав: C 88.82 %, H 11.18 %; 5 сигналов в спектре ЯМР ^{13}C .

При пропускании кислорода через горячий раствор **D** образуется **G**, которое под действием кислоты даёт фенол (гидроксibenзол) и ацетон (пропанон). **G** изменяет цвет йодкрахмальной бумаги с белого на тёмно-синий. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **G** имеется 6 сигналов, а в спектре ЯМР ^1H наблюдаются следующие сигналы: δ 7.78 (1H, с), 7.45 – 7.22 (5H, м), 1.56 (6H, с); добавление D_2O приводит к исчезновению сигнала при $\delta = 7.78$.

5.4 Изобразите структуру **G**.

При действии соляной кислоты на фенол и ацетон образуется соединение **H**. Спектр ЯМР ^{13}C соединения **H** показан на рис. 1. Спектр ЯМР ^1H показан на рис. 2 вместе с увеличенным в четыре раза участком 6.5 – 7.1 м. д. Спектр ЯМР ^1H после добавления капли D_2O показан на рис. 3. Пики растворителя отмечены звёздочкой (*).

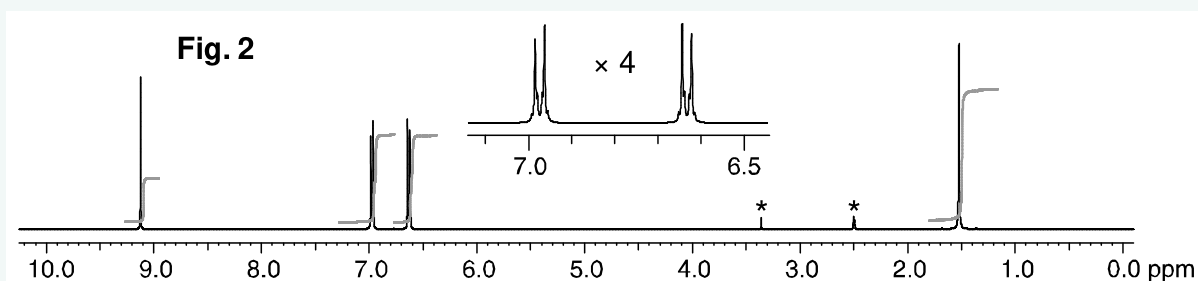
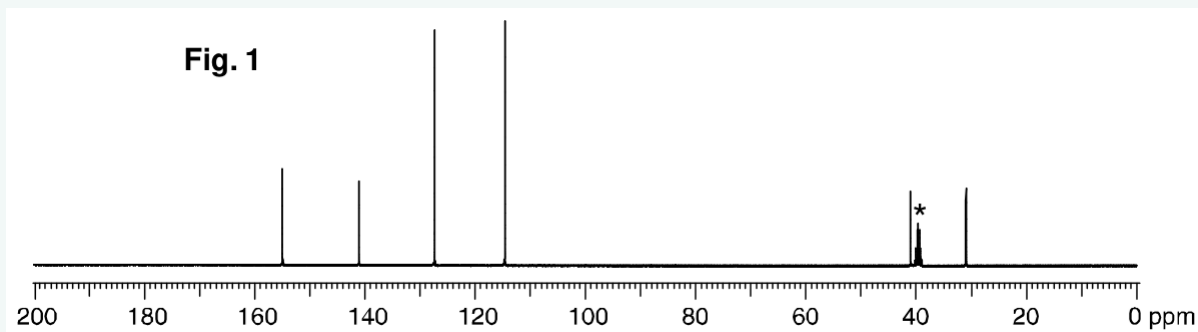
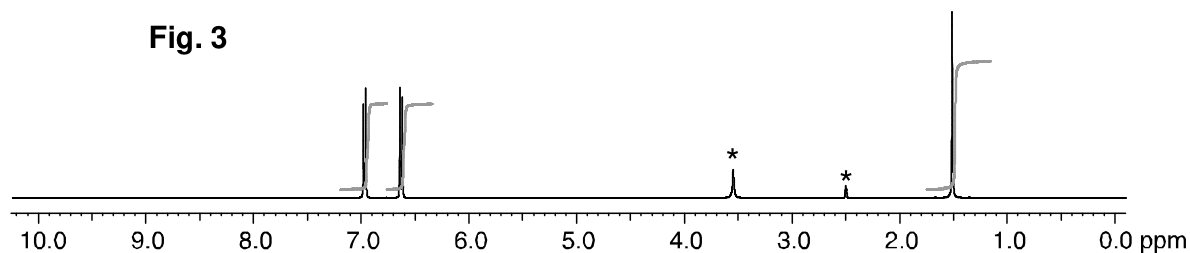


Fig. 3



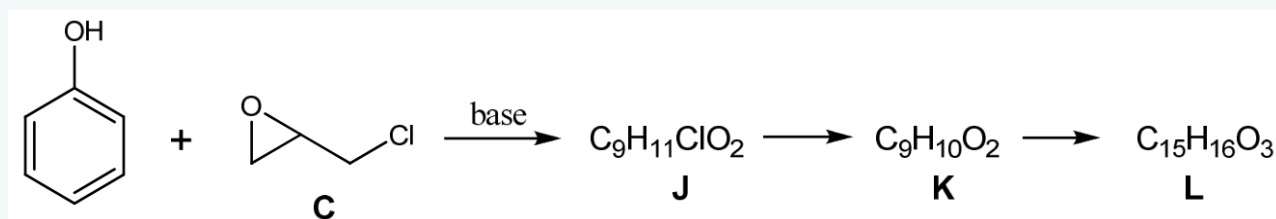
5.5 Изобразите структуру **H**.

5.6 Изобразите одну резонансную структуру фенола, объясняющую региоселективное образование **H**.

В реакции фенола с ацетоном образуется также второе соединение, **I**. В спектре ЯМР ^{13}C соединения **I** имеется 12 сигналов. В спектре ЯМР ^1H наблюдаются следующие сигналы: δ 7.50 – 6.51 (8H, м), 5.19 (1H, с), 4.45 (1H, с), 1.67 (6H, с); добавление D_2O приводит к исчезновению сигналов при $\delta = 5.19$ и 4.45

5.7 Изобразите структуру **I**.

Избыток фенола реагирует с эпихлоргидрином **C** в присутствии основания с образованием соединения **L**, в спектре ЯМР ^{13}C которого имеется 6 сигналов. Если остановить реакцию до её завершения, можно также выделить соединения **J** и **K**. Соединение **L** образуется из соединения **K**, а соединение **K** — из соединения **J**.



5.8 Изобразите структуры **J**, **K** и **L**.

Обработка **H** большим избытком эпихлоргидрина **C** и основанием даёт мономерный бисэпоксид **M**. **M** не содержит атомов хлора или групп OH .

5.9 Изобразите структуру **M**.

Обработка **H** небольшим избытком эпихлоргидрина и основанием даёт **N**. **N** имеет вид: концевая группа 1-[повторяющееся звено] $_n$ -концевая группа 2, где n составляет приблизительно 10 – 15. **N** не содержит атомов хлора и содержит одну группу OH на каждое повторяющееся звено.

5.10 Изобразите структуру **N** в указанном выше виде:

(концевая группа 1-[повторяющееся звено] $_n$ -концевая группа 2).

5.11 Изобразите повторяющееся звено полимерной эпоксидной смолы **O**, образующейся при реакции бисэпоксида **M** с этан-1,2-диамином.

Условие переведено с официального английского текста.

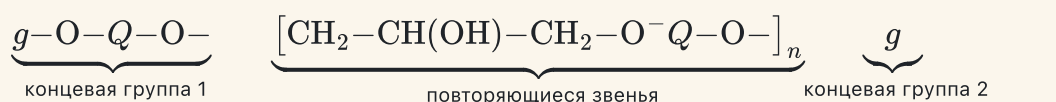
Ответы

В приведённых ниже структурах полимеров [*] обозначает точку присоединения, а не реальный атом. Введём обозначения:

- **Q: 4,4'-изопропилидендифениленовая группа**, [*]c1ccc(C(C)(C)c2ccc([*])cc2)cc1. Каждая внешняя связь находится в пара-положении к центральной группе C(CH₃)₂.
- **g: глицидильная (оксиран-2-илметильная) группа**, [*]CC1CO1, присоединённая через экзоциклический метиленовый атом углерода.

В условиях не задана абсолютная стереохимия. Поэтому в SMILES хиральных продуктов конфигурация не указана; подразумеваются рацемические продукты или смеси стереоизомеров.

- **5.1 — A:** аллилхлорид, **3-хлорпроп-1-ен**, C=CCC1. **B:** 1,3-дихлорпропан-2-ол, OC(CC1)CC1.
- **5.2 —** Подходящий реагент — гидроксид натрия, NaOH, [Na+].[OH-].
- **5.3 — D:** кумол (пропан-2-илбензол), CC(C)c1ccccc1. **E:** 1,4-диизопропилбензол, CC(C)c1ccc(C(C)C)cc1. **F:** 1,2-диизопропилбензол, CC(C)c1ccccc1C(C)C.
- **5.4 — G:** гидропероксид кумола, CC(C)(OO)c1ccccc1.
- **5.5 — H:** бисфенол A, 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан, CC(C)(c1ccc(O)cc1)c1ccc(O)cc1.
- **5.6 —** Резонансная структура фенола с карбанионным центром в пара-положении и оксониевым центром, [OH+]=C1C=C[CH-]C=C1: кислород несёт положительный заряд, а атом углерода в пара-положении к кислороду — отрицательный.
- **5.7 — I:** 2-(2-гидроксифенил)-2-(4-гидроксифенил)пропан, орто/пара-изомер бисфенола A, CC(C)(c1ccccc1O)c1ccc(O)cc1.
- **5.8 — J:** 1-хлор-3-феноксипропан-2-ол, OC(CC1)COc1ccccc1. **K:** фенилглицидиловый эфир, 2-(феноксиметил)оксиран, c1ccc(OCC2CO2)cc1. **L:** 1,3-дифеноксипропан-2-ол, OC(COc1ccccc1)COc1ccccc1.
- **5.9 — M:** диглицидиловый эфир бисфенола A (DGEBA), CC(C)(c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(OCC2CO2)cc1.
- **5.10 — N:** олигомер бисфенола A и эпихлоргидрина с концевыми глицидильными группами,



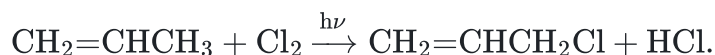
SMILES его повторяющегося фрагмента: [*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(O[*])cc2)cc1.

- **5.11 — О: смола на основе DGEBA, отверждённая этан-1,2-диамином.** Её мостиковый фрагмент DGEBA с раскрытыми циклами: $[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1$. Полностью прореагировавшие диаминные узлы имеют вид $[*]N([*])CCN([*])[*]$, причём каждый атом азота связан с двумя такими мостиковыми фрагментами. Исходное линейное повторяющееся звено, до дальнейшей реакции оставшихся связей N–H, имеет вид $[*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1$.

Решение

5.1 — Аллильное хлорирование и образование хлоргидрина

Пропен, $C=CC$, подвергается аллильному замещению при взаимодействии с хлором, Cl_2 , в фотохимических условиях, подразумеваемых в схеме. Замещение аллильного атома водорода даёт **A**, аллилхлорид:



Сопутствующий продукт — хлороводород, HCl .

Затем хлорноватистая кислота, $HOCl$, присоединяется по двойной связи. В ожидаемом основном хлоргидрине гидроксильная группа находится у более замещённого атома углерода алкена:



Таким образом, **B** содержит центральный атом углерода, несущий гидроксильную группу, и две одинаковые хлорметильные группы.

5.2 — Образование эпихлоргидрина

Гидроксид натрия превращает **B** в соответствующий алкоголь, **1,3-дихлорпропан-2-ол**, $[O-]C(CCl)CCl$. Атом кислорода внутримолекулярно атакует атом углерода одной из соседних хлорметильных групп, вытесняя хлорид-ион, $[Cl-]$, и образуя трёхчленный эпоксидный цикл.

Продукт **C** — **эпихлоргидрин, 2-(хлорметил)оксиран**, C_3H_5ClO . Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами:



Другие продукты — хлорид натрия, $[Na+].[Cl-]$, и вода, H_2O . Две эквивалентные хлорметильные группы в **B** приводят к образованию рацемического **C**.

5.3 — Определение структуры алкилбензолов

Используя стандартные атомные молярные массы 12.01 g mol^{-1} для углерода и 1.008 g mol^{-1} для водорода, для образца массой 100.00 g получаем:

Соединение	Количество вещества атомов углерода	Количество вещества атомов водорода	Атомное отношение H:C
D	$89.94/12.01 = 7.489 \text{ mol}$	$10.06/1.008 = 9.980 \text{ mol}$	1.333
E, F	$88.82/12.01 = 7.396 \text{ mol}$	$11.18/1.008 = 11.09 \text{ mol}$	1.500

Алкилирование бензола, $c1ccccc1$, *k* молекулами пропена даёт молекулярную формулу

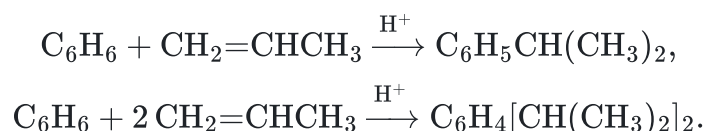


Следовательно,

$$\frac{6+6k}{6+3k} = \begin{cases} 4/3 & \Rightarrow k=1, \\ 3/2 & \Rightarrow k=2. \end{cases}$$

Таким образом, **D** имеет формулу C_9H_{12} , а **E** и **F** — $C_{12}H_{18}$.

Кислотный катализатор представлен ионом водорода, $[H^+]$. Протонирование пропена приводит к образованию вторичного изопропильного электрофила, представленного как **пропан-2-ильный катион**, $C[CH^+]$. Поэтому при электрофильном ароматическом замещении вводятся изопропильные группы:



Второе уравнение применимо по отдельности к орто- и пара-продуктам.

Эквивалентность атомов углерода позволяет определить структуры:

Соединение	Окружения ароматических атомов углерода	Окружения атомов углерода боковых цепей	Всего
D: кумол	4: ипсо, орто, мета, пара	2: метиновый атом и эквивалентные метильные атомы	6
E: пара-диизопропилбензол	2: замещённые атомы углерода и атомы углерода, несущие водород	2	4
F: орто-диизопропилбензол	3: три пары эквивалентных атомов	2	5

Мета-изомер имел бы четыре ароматических окружения и всего шесть углеродных сигналов, поэтому он не соответствует ни **E**, ни **F**. Эти формулы также воспроизводят приведённые массовые доли элементов с указанной точностью.

5.4 — Гидропероксид кумола

Окисление кумола молекулярным кислородом, $O=O$, по бензильному положению даёт **G**:



Данные подтверждают образование гидропероксида:

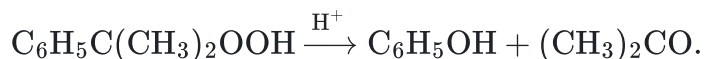
- Пять ароматических протонов указывают на монозамещённую фенильную группу.
- Синглет $6H$ при $\delta = 1.56$ соответствует двум эквивалентным метильным группам, связанным с атомом углерода, не несущим водорода.
- Синглет обменивающегося протона $1H$ при $\delta = 7.78$ принадлежит гидропероксидному протону.
- Четыре окружения ароматических атомов углерода, один центральный атом углерода и одно окружение метильных атомов дают шесть сигналов ^{13}C .

Гидропероксид окисляет иодид до иода, вызывая тёмно-синюю окраску комплекса крахмала с иодом. Уравнение с расставленными коэффициентами:



Здесь иодид — $[\text{I}^-]$, иод — I_2 , а органический продукт восстановления — **кумиловый спирт, 2-фенилпропан-2-ол**, $\text{CC}(\text{C})(\text{O})\text{c1ccccc1}$.

Катализируемая кислотой перегруппировка Хока соединения **G** даёт **фенол**, Oc1ccccc1 , и **ацетон**, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$:



5.5 — Бисфенол А

Две молекулы фенола конденсируются с одной молекулой ацетона с отщеплением одной молекулы воды:



В **H** каждая гидроксильная группа находится в **пара-положении** к центральной изопропилиденовой группе.

Спектры позволяют установить симметрию и расположение заместителей:

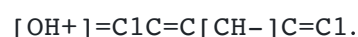
Приблизительный химический сдвиг ^1H	Интегральная интенсивность	Отнесение
9.1 ppm	2H	Две эквивалентные фенольные группы OH
7.0 ppm	4H	Одна группа ароматических протонов
6.65 ppm	4H	Другая группа ароматических протонов
1.55 ppm	6H	Две эквивалентные метильные группы

Две группы ароматических протонов дают картину, характерную для эквивалентных парадизамещённых колец. Добавление **оксида дейтерия**, $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$, приводит к исчезновению сигнала OH вследствие водородно-дейтериевого обмена.

Если исключить отмеченные звёздочками пики растворителя, спектр ^{13}C содержит шесть сигналов: четыре ароматических окружения, центральный четвертичный атом углерода и эквивалентные метильные атомы углерода. Это позволяет идентифицировать **бисфенол А**.

5.6 — Резонанс и региоселективность

Используем резонансную структуру



Чтобы изобразить её точно, присвоим атому углерода кольца, несущему гидроксильную группу, номер 1:

- Проведите двойную связь от атома углерода 1 к кислороду; кислород сохраняет свой атом водорода и несёт положительный заряд.
- Изобразите двойные связи в кольце между атомами углерода 2–3 и 5–6.

- Поместите отрицательный заряд на атоме углерода 4, в пара-положении к кислороду; этот атом углерода сохраняет свой атом водорода.

Смещение электронов заключается в передаче неподелённой пары кислорода на образование связи кислород–углерод, сопровождаемой смещением π -электронов кольца к пара-атому углерода. Это резонансная структура фенола, а не отдельный продукт реакции.

Она показывает повышенную электронную плотность в пара-положении. Аналогичные резонансные структуры показывают её повышение в орто-положениях. Поэтому фенол направляет электрофильное замещение в орто- и пара-положения; менее пространственно затруднённые пара-положения благоприятствуют образованию **H**.

5.7 — Орто/пара-изомер бисфенола

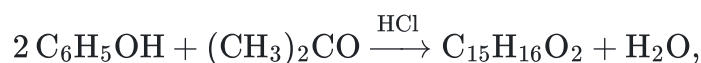
Соединение **I** имеет две неэквивалентные фенольные группы OH: их отдельные синглеты $1H$ исчезают после добавления оксида дейтерия. Наличие восьми ароматических протонов и шести эквивалентных метильных протонов согласуется с другим изомером бисфенола **A**.

Число углеродных сигналов позволяет выделить орто/пара-структуру:

$$\underbrace{6}_{\text{орто-дизамещённое кольцо}} + \underbrace{4}_{\text{пара-дизамещённое кольцо}} + \underbrace{1}_{\text{центральный атом углерода}} + \underbrace{1}_{\text{эквивалентные метильные группы}} = 12.$$

Таким образом, изобразите одну гидроксильную группу в **орто-положении** к центральному углеродному заместителю, а другую — в **пара-положении** к нему.

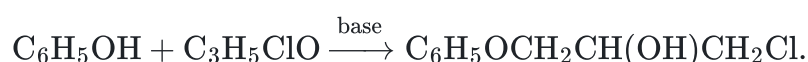
Уравнение конденсации с расставленными коэффициентами:



где продукт $C_{15}H_{16}O_2$ имеет порядок соединения атомов, указанный для **I**.

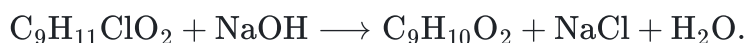
5.8 — Хлоргидрин, глицидиловый эфир и диэфир

Основание образует **фенолят-ион**, $[O-]c1ccccc1$, который атакует менее замещённый атом углерода эпоксидного цикла **C**. Раскрытие цикла и перенос протона дают **J**:

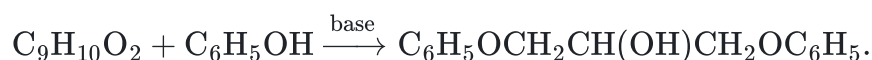


Этот продукт имеет формулу $C_9H_{11}ClO_2$, как и требуется.

Затем основание способствует внутримолекулярному вытеснению хлорид-иона с образованием эпоксида **K**:



Дальнейшая атака фенолят-иона раскрывает цикл **K** у его концевой эпоксидного атома углерода:



Полученное соединение **L** имеет формулу $C_{15}H_{16}O_3$. Его два конца одинаковы, поэтому шесть его углеродных сигналов включают:

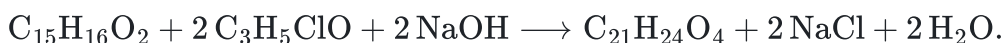
4 окружения фенильных атомов углерода + 1 окружение эквивалентных метиленовых атомов углерода + 1 окружение центрального гидроксиметинового атома углерода.

5.9 — Мономерный бисэпоксид

Каждая фенольная группа **Н** претерпевает последовательность образования хлоргидрина и замыкания цикла, установленную в 5.8. При большом избытке эпихлоргидрина оба конца превращаются в глицидиловые эфиры, давая **М**.

Изобразите каркас бисфенола А, несущий в каждом пара-положении связь с оксирановым циклом через фрагмент $-\text{O}-\text{CH}_2-$. Атом кислорода оксирана образует мостик между соседними метиновым и концевым метиленовым атомами углерода.

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Четыре атома кислорода в **М** — это два атома кислорода арильных эфирных групп и два эпоксидных атома кислорода. Группы OH и атомы хлора отсутствуют.

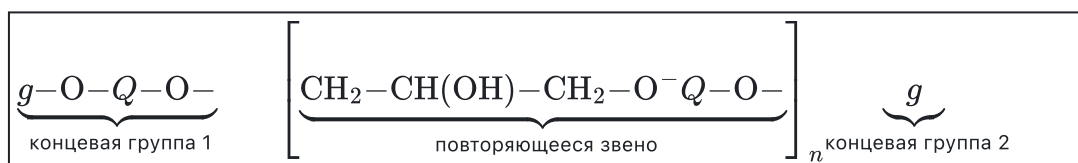
5.10 — Олигомер и его концевые группы

При меньшем избытке эпихлоргидрина фенольные группы также раскрывают глицидильные эпоксидные группы других молекул. Каждая такая стадия удлинения цепи создаёт фрагмент



содержащий ровно одну вторичную спиртовую группу.

Требуемая структура:



SMILES фрагментов с точками присоединения:

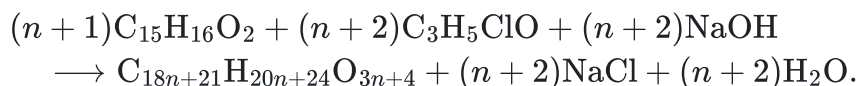
Фрагмент	SMILES
Концевая группа 1: концевой фрагмент глицидированного эфира бисфенола А	CC(C) (c1ccc(OCC2CO2)cc1)c1ccc(O[*])cc1
Повторяющееся звено	[*]CC(O)COc1ccc(C(C) (C)c2ccc(O[*])cc2)cc1
Концевая группа 2: глицидильная группа	[*]CC1CO1

Соедините атомы, соседние с соответствующими точками присоединения, удаляя фиктивные атомы. Оба конца являются эпоксидными группами. Каждое повторяющееся звено содержит одну группу OH, и хлор не остаётся. При $n = 0$ получается **М**, что подтверждает правильность определения концевых групп.

Формула повторяющегося звена — $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$, а полная формула олигомера:



Уравнение его получения с расставленными коэффициентами можно записать так:



При $n = 10$ –15 идеальное соотношение эпихлоргидрин:бисфенол А, включённых в состав олигомера, составляет

$$\frac{n+2}{n+1} = 1.063\text{--}1.091 \text{ mol mol}^{-1},$$

что согласуется с небольшим молярным избытком эпихлоргидрина.

5.11 — Раскрытие цикла амином и образование поперечных связей

Этан-1,2-диамин, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, атакует менее замещённый атом углерода каждого эпоксида.

Эпоксидный атом кислорода превращается в группу OH , а атакуемый концевой атом углерода образует связь углерод–азот. Низкомолекулярный продукт не отщепляется.

Обозначим мостиковый фрагмент **M** с двумя раскрытыми циклами через P :



его фрагментный SMILES:

```
[*]CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.
```

Если каждый аминный атом азота реагирует один раз, линейное повторяющееся звено продукта присоединения имеет вид



Его фрагментный SMILES:

```
[*]NCCNCC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*])cc2)cc1.
```

Соответствующий состав повторяющегося звена получается прямым сложением:



Каждый атом азота всё ещё имеет одну связь $\text{N}-\text{H}$. Эти вторичные амины могут раскрывать дополнительные эпоксидные циклы, образуя поперечные связи. В полностью прореагировавшей смоле каждый атом азота имеет три связи с атомами углерода: одну с этиленовым мостиком и две с метиленовыми группами раскрытых эпоксидных циклов.

Чтобы точно изобразить этот фрагмент сетчатой структуры:

1. Изобразите два атома азота, соединённых фрагментом $-\text{CH}_2-\text{CH}_2^-$.
2. Добавьте каждому атому азота две дополнительные связи с ветвями $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}^-$.
3. Продолжите каждую ветвь через Q , затем через ещё одну ветвь $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2^-$ к атому азота в другой части смолы.

Типичная структурная ячейка с четырьмя точками присоединения:

```
[*:1]N(CCN([*:2])CC(O)COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OCC(O)C[*:3])cc2)cc1)CC(O)COc3ccc(C(C)(C)c4ccc(OCC(O)C[*:4])cc4)cc3.
```

Точки присоединения 1 и 2 находятся у атомов азота; точки присоединения 3 и 4 — у метиленовых атомов углерода. Соедините азотные концы с метиленовыми концами других ячеек. Это задаёт локальный порядок ковалентных связей; расположение поперечных связей на больших расстояниях не обязательно является периодическим.

Полностью прореагировавшая ячейка содержит две молекулы **M** на одну молекулу диаминa, поскольку один диамин предоставляет четыре реакционноспособные связи $\text{N}-\text{H}$:

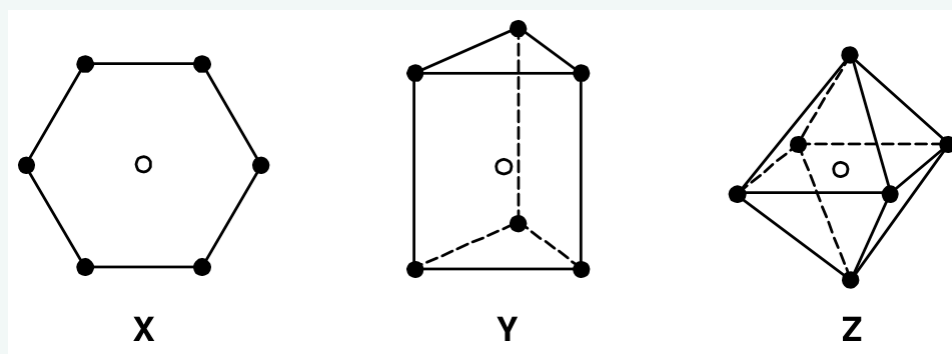


Она содержит четыре вновь образованные группы OH и не содержит остаточных связей N–H.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 6: Комплексы переходных металлов

Альфред Вернер использовал метод «подсчёта изомеров», чтобы установить строение комплексов металлов с координационным числом шесть. Три из рассмотренных им геометрических конфигураций показаны ниже.



В каждой структуре незакрашенный кружок показывает положение центрального атома металла, а закрашенные кружки — положения лигандов. Структура **X** имеет плоскую гексагональную геометрию, структура **Y** — тригонально-призматическую, а структура **Z** — октаэдрическую.

Для каждой из трёх геометрических конфигураций существует лишь одна структура, если все лиганды одинаковы, то есть если комплекс имеет общую формулу MA_6 , где A — лиганд. Однако при замещении ахиральных лигандов A одним или несколькими ахиральными лигандами для каждой структуры может оказаться возможным образование геометрических изомеров. Кроме того, один или несколько геометрических изомеров могут быть оптически активными и существовать в виде пар энантиомеров.

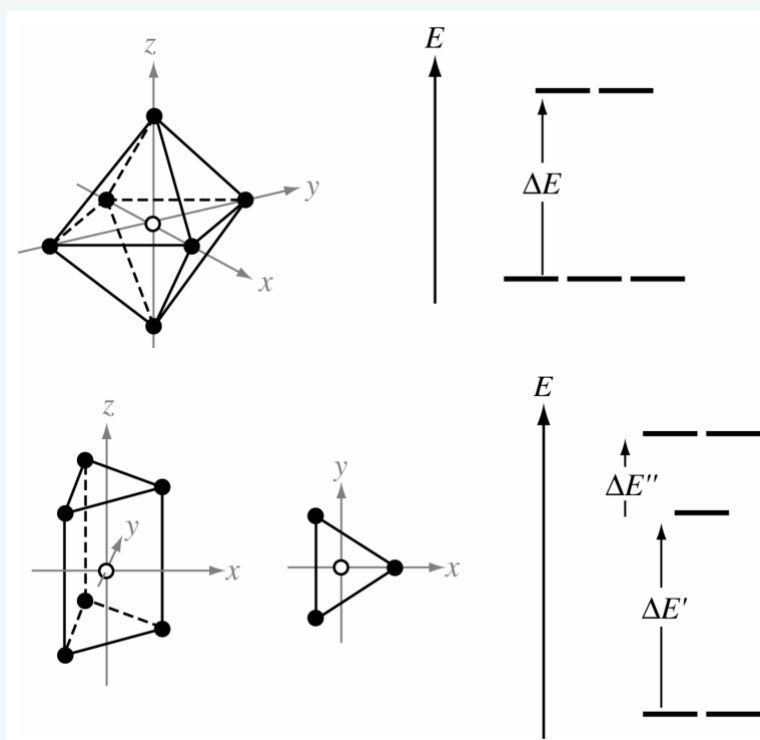
6.1 Заполните приведённую ниже таблицу, указав, сколько геометрических изомеров может образоваться для каждой структуры **X**, **Y** и **Z** при замещении монодентатных лигандов A монодентатными лигандами B или симметричными бидентатными лигандами, обозначенными C-C . Бидентатный лиганд C-C может связывать только два атома в соседних положениях, то есть в положениях, соединённых линией в структурах **X**, **Y** и **Z**.

В каждом случае запишите число геометрических изомеров в соответствующей ячейке. Если один из изомеров существует в виде пары энантиомеров, добавьте в ячейку звёздочку, *. Если два изомера существуют в виде двух пар энантиомеров, добавьте две звёздочки и так далее. Например, если вы считаете, что у определённой структуры имеется пять геометрических изомеров, три из которых существуют в виде пар энантиомеров, запишите 5 ***

Предсказываемое число геометрических изомеров

	Плоская гексагональная X	Тригонально-призматическая Y	Октаэдрическая Z
MA_6	1	1	1
MA_5B			
MA_4B_2			
MA_3B_3			
$MA_4(C-C)$			
$MA_2(C-C)_2$			
$M(C-C)_3$			

Комплексы с плоской гексагональной геометрией **X** неизвестны, однако известны структуры как с тригонально-призматической геометрией **Y**, так и с октаэдрической геометрией **Z**. В этих комплексах орбитали, образованные из d-орбиталей металла, имеют различные энергии в зависимости от геометрии комплекса. Схемы расщепления для тригонально-призматической и октаэдрической геометрии показаны ниже.



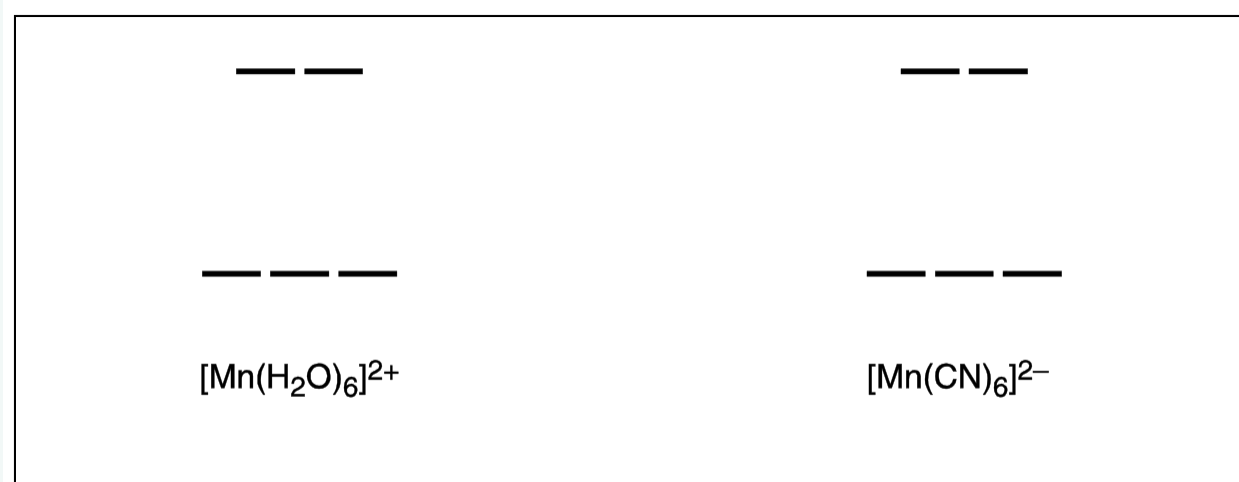
Разности энергий ΔE , $\Delta E'$ и $\Delta E''$ зависят от конкретного комплекса.

6.2 Для каждой из приведённых ниже схем расщепления укажите, каким d-орбиталям соответствуют уровни.

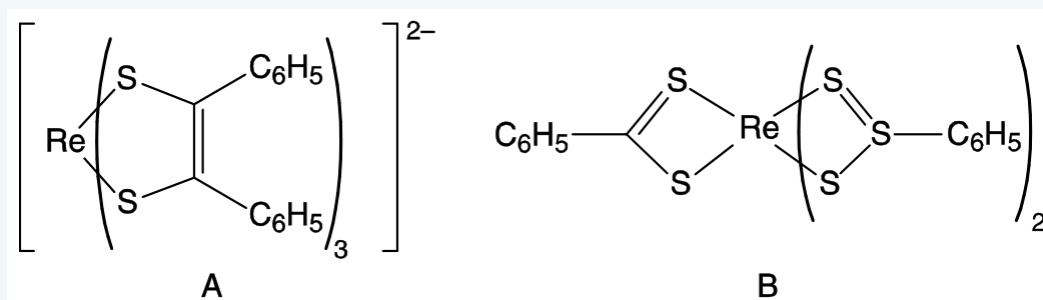


Оба комплекса, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$, октаэдрические. Магнитный момент одного из них составляет 5.9 ВМ, другого — 3.8 ВМ; вам необходимо определить, какой момент относится к какому комплексу.

6.3 На приведённой ниже диаграмме изобразите распределение электронов для каждого из комплексов.



Измеренные магнитные моменты комплексов **A** и **B**, показанных ниже, составляют 1.9 и 2.7 ВМ; вам необходимо определить, какой момент относится к какому комплексу.



6.4 Нарисуйте диаграммы расщепления орбиталей для двух комплексов, указав распределение электронов.

Октаэдрические комплексы встречаются гораздо чаще, чем тригонально-призматические. Вернер выделил пять соединений **C – G**, содержащих только Co(III) , Cl и NH_3 , каждое из которых содержало один октаэдрический комплекс. (На самом деле существует и шестое соединение, но Вернеру не удалось его выделить.) Молярные электропроводности пяти

соединений Вернера приведены ниже. Значения электропроводности экстраполированы к бесконечному разбавлению и выражены в условных единицах. Соединение **G** не реагирует с водным раствором AgNO_3 ; соединения **C**, **D** и **E** реагируют с водным раствором AgNO_3 в различных стехиометрических соотношениях; **E** и **F** реагируют с водным раствором AgNO_3 в одинаковом стехиометрическом соотношении.

	C	D	E	F	G
молярная электропроводность	510	372	249	249	~ 0

6.5 Насколько позволяют данные, предложите структуру каждого из соединений **C – G**.

Вернер также первым разделил энантиомеры октаэдрического соединения **H**, не содержащего атомов углерода. Соединение **H** состоит только из кобальта, аммиака, хлорида и кислородсодержащих частиц, которыми могут быть H_2O , HO^- или O^{2-} . Соединение содержит ионы кобальта с октаэдрическим координационным окружением. Весь хлорид легко удаляется из соединения при титровании водным раствором нитрата серебра. Для удаления всего хлорида из образца **H** массой 0.2872 г (не содержащего кристаллизационной воды) потребовалось 22.8 cm^3 раствора нитрата серебра ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$).

6.6 Рассчитайте массовую долю хлорида в **H** в процентах.

H устойчиво к действию кислот, но гидролизуется в щелочной среде. Образец **H** массой 0.7934 г (не содержащий кристаллизационной воды) нагрели с избытком водного раствора гидроксида натрия. При этом образовался оксид кобальта(III) и выделился газообразный аммиак. Образовавшийся аммиак отогнали и поглотили 50.0 cm^3 водного раствора HCl ($c_{\text{HCl}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$). Для нейтрализации оставшейся HCl потребовалось 24.8 cm^3 водного раствора KOH ($c_{\text{KOH}} = 0.500 \text{ mol dm}^{-3}$).

Оставшуюся суспензию оксида кобальта(III) охладили, добавили приблизительно 1 г иодида калия, а затем подкислили смесь водным раствором HCl . Выделившийся иод затем оттитровали водным раствором тиосульфата натрия ($c = 0.200 \text{ mol dm}^{-3}$); для полного протекания реакции потребовалось 21.0 cm^3 .

6.7 Рассчитайте массовую долю аммиака в **H** в процентах.

6.8 Напишите уравнение реакции оксида кобальта(III) с иодидом калия в водном растворе кислоты.

6.9 Рассчитайте массовую долю кобальта в **H** в процентах.

6.10 Определите расчётом, какие кислородсодержащие частицы входят в состав **H**. Приведите расчёты.

6.11 Укажите эмпирическую формулу **H**.

6.12 Предложите структуру хирального соединения **H**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Названия соединений и координационные SMILES приведены в соответствующих пунктах решения.

- **6.1.** Каждая звёздочка обозначает один геометрический изомер, существующий в виде пары энантиомеров.

Формула	Плоская гексагональная X	Тригонально-призматическая Y	Октаэдрическая Z
MA ₆	1	1	1
MA ₅ B	1	1	1
MA ₄ B ₂	3	3*	2
MA ₃ B ₃	3	3*	2
MA ₄ (C—C)	1	2	1
MA ₂ (C—C) ₂	2	4*	2*
M(C—C) ₃	1	2	1*

- **6.2.** В порядке возрастания энергии:
 - Октаэдрическая геометрия: $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) < (d_{z^2}, d_{x^2-y^2})$.
 - Тригонально-призматическая геометрия, для приведённой схемы: $(d_{xy}, d_{x^2-y^2}) < d_{z^2} < (d_{xz}, d_{yz})$.
- **6.3.**
 - $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$: высокоспиновая конфигурация $d^5, t_{2g}^3 e_g^2$, пять неспаренных электронов, **5.9 BM**.
 - $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$: d^3, t_{2g}^3 , три неспаренных электрона, **3.8 BM**.
- **6.4.**
 - **A:** Re(IV), d^3 , тригонально-призматическая геометрия; три электрона на нижнем двукратно вырожденном уровне, один неспаренный; **1.9 BM**.
 - **B:** Re(III), d^4 , низкоспиновый октаэдрический комплекс в предполагаемом приближении сильного поля; t_{2g}^4 , два неспаренных электрона; **2.7 BM**.
- **6.5.**
 - **C:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$.
 - **D:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
 - **E, F:** цис- и транс- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, в неустановленном порядке.
 - **G:** $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$, fac- или mer-изомер; данные не позволяют их различить.
- **6.6.** Хлорид: **28.1% по массе**.
- **6.7.** Аммиак: **27.0% по массе**.
- **6.8.** $\text{Co}_2\text{O}_3 + 2\text{I}^- + 6\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.
- **6.9.** Кобальт: **31.2% по массе**.
- **6.10.** Кислородсодержащая частица — гидроксид-ион, OH^- , SMILES [OH-].

- **6.11.** Эмпирическая формула: $\text{Co}_2(\text{NH}_3)_6(\text{OH})_3\text{Cl}_3$, или, что равнозначно, $\text{Co}_2\text{Cl}_3\text{H}_{21}\text{N}_6\text{O}_3$.
- **6.12.** Подходящая структура — **хлорид гексола**, $[\text{Co}_4(\text{NH}_3)_{12}(\text{OH})_6]\text{Cl}_6$: центральный октаэдрический ион кобальта соединён через три пары гидроксидных мостиков с тремя периферическими тетраамминкобальтовыми центрами. Трис-хелатное окружение центрального иона приводит к существованию Δ - и Λ -энантиомеров.

Решение

В приведённых ниже координационных SMILES используются донорно-акцепторные связи $\rightarrow$ и, где это уместно, октаэдрические стереодескрипторы @OH.Descriptor @OH может задавать геометрическую конфигурацию даже для ахирального комплекса. Тригонально-призматическая геометрия описана словами, поскольку эти октаэдрические дескрипторы её не кодируют.

6.1 — Геометрические и оптические изомеры

Пара энантиомеров считается **одним геометрическим изомером**, отмеченным звёздочкой. Лиганды A, B и C—C — условные обозначения неуточнённых лигандов, поэтому им нельзя сопоставить однозначные названия молекул или молекулярные SMILES.

Для **X** пронумеруем шесть позиций последовательно по периметру шестиугольника.

- При одном лиганде B все позиции эквивалентны.
- При двух лигандах B расстояние между ними может составлять одно, два или три ребра: три изомера.
- При трёх лигандах B представителями наборов занятых позиций являются 123, 124 и 135: три изомера.
- Один хелатный лиганд может занимать любое ребро: один изомер.
- Для двух хелатных лигандов представителями являются (12)(34) и (12)(45): два изомера.
- Три хелатных лиганда имеют единственное расположение (12)(34)(56) с точностью до симметрии.

Все они ахиральны в принятой в задаче идеализированной плоской модели позиций и связей: отражение в плоскости молекулы оставляет каждое расположение неизменным.

Для **Y** обозначим вершины верхнего треугольника u_1, u_2, u_3 , а нижнего — l_1, l_2, l_3 , с вертикальными рёбрами $u_i l_i$. Следующие представители исчерпывают все возможности:

Замещение	Представители	Хиральность
Один B	u_1	Ахирален
Два B	$u_1 u_2, u_1 l_1, u_1 l_2$	Только $u_1 l_2$ хирален
Три B	$u_1 u_2 u_3, u_1 u_2 l_1, u_1 u_2 l_3$	Только $u_1 u_2 l_1$ хирален
Один хелатный лиганд	$(u_1 u_2), (u_1 l_1)$	Оба ахиральны
Два хелатных лиганда	$(u_1 l_1)(u_2 l_2); (u_1 u_2)(u_3 l_3); (u_1 u_2)(l_1 l_2); (u_1 u_2)(l_1 l_3)$	Только последний хирален

Замещение	Представители	Хиральность
Три хелатных лиганда	$(u_1l_1)(u_2l_2)(u_3l_3); (u_1u_2)(l_1l_2)(u_3l_3)$	Оба ахиральны

Например, два лиганда В в u_1l_2 занимают противоположные концы диагонали прямоугольной грани. Его зеркальное отражение невозможно совместить с исходной структурой собственным вращением. Та же проверка выявляет два других призматических расположения, отмеченных звёздочкой.

Для **Z**:

- MA_5B имеет одно расположение.
- MA_4B_2 имеет цис- и транс-расположения.
- MA_3B_3 имеет фас- и мер-расположения.
- Один хелатный лиганд может занимать любое ребро октаэдра: одно расположение.
- При двух хелатных лигандах два оставшихся лиганда А располагаются либо цис, либо транс. Цис-расположение имеет Δ/Λ -энантиомеры; транс-расположение ахирально.
- Три хелатных лиганда дают одно геометрическое расположение с Δ/Λ -энантиомерами.

Эти результаты дают заполненную таблицу в разделе **Ответы**.

6.2 — Определение d-орбиталей

В октаэдрическом комплексе лиганды расположены вдоль координатных осей. Орбитали, направленные вдоль этих осей, испытывают более сильное отталкивание со стороны лигандов:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}}_{\text{нижние } t_{2g}} < \underbrace{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}}_{\text{верхние } e_g}.$$

Поэтому на трёх нижних линиях следует написать d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} , а на двух верхних — $d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$, в любом порядке внутри каждого набора вырожденных орбиталей.

Для приведённой тригонально-призматической схемы, где ось z направлена вдоль оси призмы:

$$\underbrace{d_{xy}, d_{x^2-y^2}}_{\text{нижний дублет}} < \underbrace{d_{z^2}}_{\text{средний синглет}} < \underbrace{d_{xz}, d_{yz}}_{\text{верхний дублет}}.$$

Единственный синглет — d_{z^2} . Остальные четыре орбитали образуют две указанные пары, связанные симметрией.

6.3 — Электронные конфигурации комплексов марганца

Чисто спиновый магнитный момент приближённо равен

$$\mu_{so} = \sqrt{n(n+2)} \text{ ВМ},$$

где n — число неспаренных электронов.

Ион гексааквамарганца(II), $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, имеет координационный SMILES:

$[Mn+2](<- [OH2])(<- [OH2])(<- [OH2])(<- [OH2])(<- [OH2])<- [OH2]$

Вода нейтральна, поэтому марганец находится в степени окисления +2. Марганец — элемент 7-й группы; следовательно, $Mn(II)$ имеет конфигурацию d^5 . С лигандами воды, создающими слабое поле, комплекс высокоспиновый:

$$t_{2g} : [\uparrow] [\uparrow] [\uparrow], \quad e_g : [\uparrow] [\uparrow].$$

Имеются пять неспаренных электронов:

$$\mu_{so} = \sqrt{5(5+2)} = \sqrt{35} = 5.92 \text{ BM.}$$

Следовательно, ему соответствует измеренный момент **5.9 BM**.

Гексацианидоманганат(IV)-ион, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$, имеет координационный SMILES:

[Mn+4](<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)(<-[C-]#N)<-[C-]#N

Каждый цианидный лиганд имеет заряд -1 , поэтому

$$x + 6(-1) = -2 \implies x = +4.$$

Mn(IV) имеет конфигурацию d^3 , что даёт

$$t_{2g} : [\uparrow][\uparrow][\uparrow], \quad e_g : [][].$$

Таким образом,

$$\mu_{so} = \sqrt{3(3+2)} = \sqrt{15} = 3.87 \text{ BM,}$$

что соответствует измеренному значению **3.8 BM**. Оба комплекса октаэдрические; существенным является различие в числе электронов.

6.4 — Электронные конфигурации комплексов рения

В **A** каждый ендитиолатный лиганд является дианионом. Следовательно,

$$x + 3(-2) = -2 \implies x = +4.$$

Рений — элемент 7-й группы, поэтому Re(IV) имеет конфигурацию d^3 .

A — трис[(Z)-1,2-дифенилэтен-1,2-дитиолато]ренат(IV)-ион, связность которого представлена следующим SMILES:

[Re+4]123(<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->1)c4ccccc4)(<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->2)c4ccccc4)<-[S-]/C(c4ccccc4)=C(\[S-]->3)c4ccccc4

Октаэдрический ион с конфигурацией d^3 имел бы три неспаренных электрона. Меньший магнитный момент соответствует одному неспаренному электрону, что достигается при приведённом тригонально-призматическом расщеплении:

Уровень в A, начиная с самого высокого	Заселённость
d_{xz}, d_{yz}	$[][]$
d_{z^2}	$[\]$
$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$[\uparrow\downarrow][\uparrow]$

Выбор орбитали нижнего дублета, содержащей пару электронов, произволен. При одном неспаренном электроном

$$\mu_{so} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM,}$$

что согласуется с отнесением наблюдаемого значения **1.9 BM** к A. Его координационная геометрия — **тригонально-призматическая**, чего сам по себе SMILES связности не задаёт.

В **B** каждый серосодержащий хелатный лиганд является моноанионом. Поскольку комплекс нейтрален,

$$x + 3(-1) = 0 \implies x = +3,$$

поэтому Re(III) имеет конфигурацию d^4 .

Если буквально трактовать центральный символ **S** в повторяющемся лиганде справа, В — **бис(бензолдитиосульфинато)(дитиобензоато)рений(III)** со следующим SMILES связности:

[Re+3]123(<-S=C(c4ccccc4)[S-]->1)(<-S=S(c4ccccc4)[S-]->2)<-S=S(c4ccccc4)[S-]->3

В приближении сильного поля, предполагаемом для этих 5d-комплексов, В имеет низкоспиновую октаэдрическую конфигурацию:

Уровень в В, начиная с самого высокого	Заселённость
$e_g : d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$[\] [\]$
$t_{2g} : d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$	$[\uparrow\downarrow] [\uparrow] [\uparrow]$

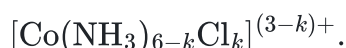
Имеются два неспаренных электрона:

$$\mu_{so} = \sqrt{8} = 2.83 \text{ BM},$$

что соответствует **2.7 BM**. Приведённая запись связности не задаёт, какой из энантиомеров представлен, как и рисунок в условии задачи.

6.5 — Соединения кобальта Вернера

Co(III) имеет координационное число шесть. Аммиак нейтрален, тогда как каждый координированный хлоридный лиганд уменьшает заряд комплекса на единицу:



Остальные хлорид-ионы являются противоионами. Они осаждаются ионами серебра, тогда как координированный хлорид в описанной пробе не удаляется немедленно.

Последовательность значений электропроводности согласуется с образованием четырёх, трёх, двух, двух и нуля ионов на формульную единицу:

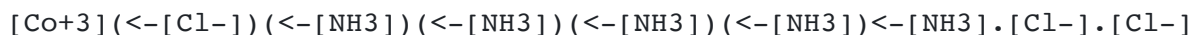
Соединение	Структура	Хлоридные противоионы	Число ионов в растворе на формульную единицу
C	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	3	4
D	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	2	3
E	Один изомер $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1	2
F	Другой изомер $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$	1	2
G	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$	0	0

Структуры, названия и SMILES:

- **C: хлорид гексаамминкобальта(III)**

[Co+3](<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) (<- [NH3]) <- [NH3] . [Cl-] . [Cl-] . [Cl-]

- **D: хлорид пентаамминхлоридокобальта(III)**



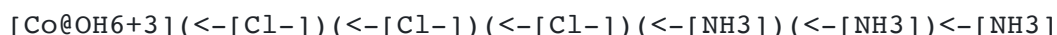
- **Одно из соединений E/F: хлорид цис-тетраамминдихлоридакобальта(III)**, с соседними хлоридными лигандами под углом 90° :



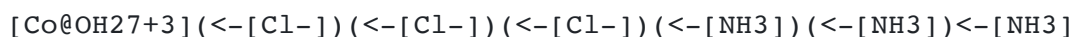
- **Другое из соединений E/F: хлорид транс-тетраамминдихлоридакобальта(III)**, с противоположными хлоридными лигандами под углом 180° :



- **G может быть fac-триамминтрихлоридакобальтом(III)**, у которого все три хлоридных лиганда находятся во взаимных цис-положениях на одной треугольной грани:



- **Либо G может быть mer-триамминтрихлоридакобальтом(III)**, у которого два хлоридных лиганда находятся в транс-положениях, а третий — в цис-положении к обоим:



Ни электропроводность, ни результат осаждения хлорида не позволяют отличить E от F или fac-G от mer-G. Другой геометрический изомер G является шестым соединением, упомянутым в условии.

6.6 — Массовая доля хлорида в процентах

Для численных расчётов используем стандартные молярные массы

$$M(\text{Cl}) = 35.45, \quad M(\text{NH}_3) = 17.03, \quad M(\text{Co}) = 58.93 \text{ g mol}^{-1}.$$

Хлорид-ион, $[\text{Cl}^-]$, осаждается ионом серебра(I), $[\text{Ag}^+]$, в соотношении 1:1:



Хлорид серебра имеет стехиометрический ионный SMILES $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; эта запись не описывает его кристаллическую решётку.

$$n(\text{Cl}^-) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(22.8 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.28 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

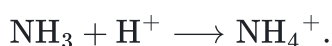
$$m(\text{Cl}^-) = (2.28 \times 10^{-3})(35.45) = 0.080826 \text{ g},$$

и

$$w(\text{Cl}^-) = \frac{0.080826}{0.2872} \times 100 = 28.1\%.$$

6.7 — Массовая доля аммиака в процентах

Аммиак, N, расходует один эквивалент кислоты с образованием иона аммония, $[\text{NH}_4^+]$:



Оставшуюся кислоту определяют по реакции



Здесь гидрон, гидроксид-ион и вода имеют SMILES [H⁺], [OH⁻] и O соответственно.

Первоначально

$$n_0(\text{H}^+) = (0.500)(50.0 \times 10^{-3}) = 0.0250 \text{ mol.}$$

Количество оставшейся кислоты составляет

$$n_{\text{res}}(\text{H}^+) = (0.500)(24.8 \times 10^{-3}) = 0.0124 \text{ mol.}$$

Следовательно,

$$n(\text{NH}_3) = 0.0250 - 0.0124 = 0.0126 \text{ mol,}$$

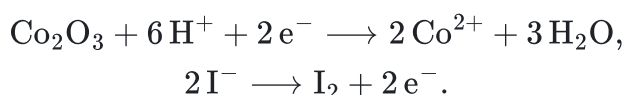
$$m(\text{NH}_3) = (0.0126)(17.03) = 0.2146 \text{ g,}$$

и

$$w(\text{NH}_3) = \frac{0.2146}{0.7934} \times 100 = 27.0\%.$$

6.8 — Реакция оксида кобальта(III) с иодидом

Кобальт(III) восстанавливается до кобальта(II), а иодид окисляется до иода:



Сложение даёт

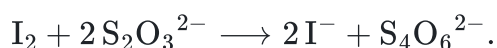


Соответствующие вещества и частицы: оксид кобальта(III), стехиометрический ионный SMILES [Co+3].[Co+3].[O-2].[O-2].[O-2]; иодид-ион, [I-]; ион кобальта(II), [Co+2]; и иод, I₂.

Оксид кобальта(III) — твёрдое вещество с протяжённой структурой, поэтому его ионный SMILES задаёт состав, а не строение решётки.

6.9 — Массовая доля кобальта в процентах

Иод реагирует с тиосульфатом согласно уравнению



Эти ионы — **тиосульфат**, [O-]S(=O)(=O)[S-], и **тетратионат**, [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-].

Таким образом,

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.200)(21.0 \times 10^{-3}) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol,}$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{4.20 \times 10^{-3}}{2} = 2.10 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Согласно уравнению в 6.8, двум атомам кобальта соответствует одна молекула иода:

$$n(\text{Co}) = 2n(\text{I}_2) = 4.20 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

Следовательно,

$$m(\text{Co}) = (4.20 \times 10^{-3})(58.93) = 0.2475 \text{ g,}$$

$$w(\text{Co}) = \frac{0.2475}{0.7934} \times 100 = 31.2\%.$$

6.10 — Определение кислородсодержащих частиц

Неотнесённая массовая доля в процентах приблизительно равна

$$100 - 28.14 - 27.05 - 31.20 = 13.61\%.$$

Она включает как кислород, так и водород, если он входит в состав кислородсодержащих частиц.

Для образца массой 0.7934 g содержание хлорида, рассчитанное по результату 6.6, составляет

$$n(\text{Cl}^-) = (2.280 \times 10^{-3}) \frac{0.7934}{0.2872} \approx 6.30 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Поэтому количества кобальта и аммиака дают

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{Cl}^- = 0.00420 : 0.0126 : 0.00630 = 1 : 3 : 1.5.$$

Поскольку кобальт находится в степени окисления +3, а аммиак нейтрален, кислородсодержащие частицы должны обеспечивать

$$3 - 1.5 = 1.5$$

единицы отрицательного заряда на атом кобальта.

Оставшаяся масса на моль кобальта приблизительно равна

$$\frac{0.1361(0.7934 \text{ g})}{0.00420 \text{ mol}} = 25.7 \text{ g mol}^{-1}$$

на моль кобальта. Сравним возможные варианты:

Возможная частица	Количество на атом кобальта, требуемое балансом зарядов	Предсказываемая оставшаяся масса на моль кобальта
Вода, H_2O , 0	Не может обеспечить отрицательный заряд	Не согласуется
Гидроксид-ион, OH^- , [OH-]	1.5 mol	$1.5(17.01) = 25.5 \text{ g}$
Оксид-ион, O^{2-} , [O-2]	0.75 mol	$0.75(16.00) = 12.0 \text{ g}$

Измеренная остаточная масса согласуется с гидроксид-ионом:

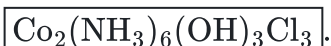
Кислородсодержащая частица — OH^- .

6.11 — Эмпирическая формула

Соотношение компонентов составляет

$$\text{Co} : \text{NH}_3 : \text{OH}^- : \text{Cl}^- = 1 : 3 : 1.5 : 1.5.$$

Умножение на два даёт наименьшее целочисленное соотношение:



При записи по элементам получаем



Эмпирическая формула задаёт соотношение, а не однозначный молекулярный граф. Молекулярная структура и SMILES, предложенные для H, приведены далее в 6.12.

6.12 — Структура и хиральность Н

Подходящая структура — **хлорид гексола**, также называемый **хлоридом додекааммин-гекса-μ-гидроксидотетракобальта(III)**:

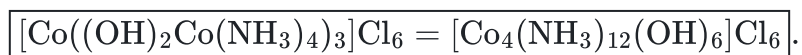


Рисунок можно описать следующим образом:

1. Поместите один ион кобальта(III) в центр октаэдра.
2. Расположите шесть донорных атомов кислорода гидроксид-ионов в его шести вершинах.
3. Разделите эти донорные атомы на три пары соседних атомов.
4. Соедините каждую пару с одним периферическим ионом кобальта(III), так чтобы каждый гидроксид-ион образовывал мостик между центральным и периферическим атомами кобальта.
5. Дополните октаэдр каждого периферического атома кобальта четырьмя лигандами аммиака. Два его мостиковых донорных атома кислорода находятся в цис-положениях.
6. Поместите шесть хлоридных противоионов вне координационной сферы.

Каждый атом кобальта имеет координационное число шесть:

- Центральный атом кобальта связывает шесть гидроксидных доноров.
- Каждый периферический атом кобальта связывает два гидроксидных донора и четыре лиганда аммиака.

Заряд комплексного иона равен

$$4(+3) + 6(-1) = +6,$$

что требует шести хлоридных противоионов. Его состав соответствует удвоенной эмпирической формуле, полученной в 6.11.

Для точного стереохимического рисунка расположите донорные атомы центрального иона на осях $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ и объедините их в пары

$$(+x, +y), \quad (-x, +z), \quad (-y, -z).$$

Каждая пара соединяется с отдельным периферическим атомом кобальта. Отражение этого расположения даёт противоположную конфигурацию. Три пары мостиков действуют как три бидентатных лиганда вокруг центрального атома кобальта, образуя обычные Δ/Λ **трис-хелатные энантиомеры**.

Два энантиомера хлорида гексола можно представить следующими координационными SMILES:

```
[Co@OH8+3]123(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>1(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>2<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
[Co@OH10+3]123(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>1(<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>2<-[OH-]>[Co+3](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[OH-]>3.[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-].[Cl-]
```

Индексы @OH8 и @OH10 задают противоположные конфигурации для данного конкретного порядка атомов в SMILES; они не обозначают знак оптического вращения. Цис-координация периферических центров и октаэдрическая геометрия соответствуют описанным выше.

Решение проверено по официальному решению.