

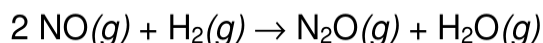
IChO 2011

Теоретические задачи и решения · Анкара, Турция · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2011/

Задача 1: Кинетика реакции оксида азота(II) с водородом

Оксиды азота — распространённые загрязнители атмосферного воздуха — представлены главным образом оксидом азота(II), NO, и диоксидом азота, NO₂. Оксид азота(II) в атмосфере образуется преимущественно во время гроз и в двигателях внутреннего сгорания. При высоких температурах NO реагирует с H₂ с образованием оксида азота(I), N₂O, который является парниковым газом.



Для изучения кинетики этой реакции при 820 °C были измерены начальные скорости образования N₂O при различных начальных парциальных давлениях NO и H₂.

Опыт	Начальное давление, торр: p_{NO}	Начальное давление, торр: p_{H_2}	Начальная скорость образования N ₂ O, торр s ⁻¹
1	120.0	60.0	$8.66 \cdot 10^{-2}$
2	60.0	60.0	$2.17 \cdot 10^{-2}$
3	60.0	180.0	$6.62 \cdot 10^{-2}$

Во всей задаче не используйте концентрации. Выражайте давление в торр, а время — в секундах.

1.1 Определите экспериментальное кинетическое уравнение и рассчитайте константу скорости.

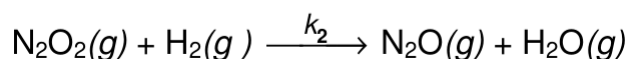
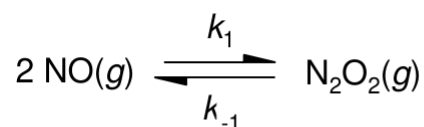
1.2 Рассчитайте начальную скорость расщедования NO, если при 820 °C смешивают NO с давлением $2.00 \cdot 10^2$ торр и H₂ с давлением $1.00 \cdot 10^2$ торр.

(Если вам не удалось рассчитать константу скорости, можно использовать значение $2 \cdot 10^{-7}$ в соответствующих единицах.)

1.3 Рассчитайте время, за которое парциальное давление H₂ уменьшится до половины начального значения, если при 820 °C смешивают NO с давлением $8.00 \cdot 10^2$ торр и H₂ с давлением 1.0 торр.

(Если вам не удалось рассчитать константу скорости, можно использовать значение $2 \cdot 10^{-7}$ в соответствующих единицах.)

Ниже приведён предполагаемый механизм реакции между NO и H₂:



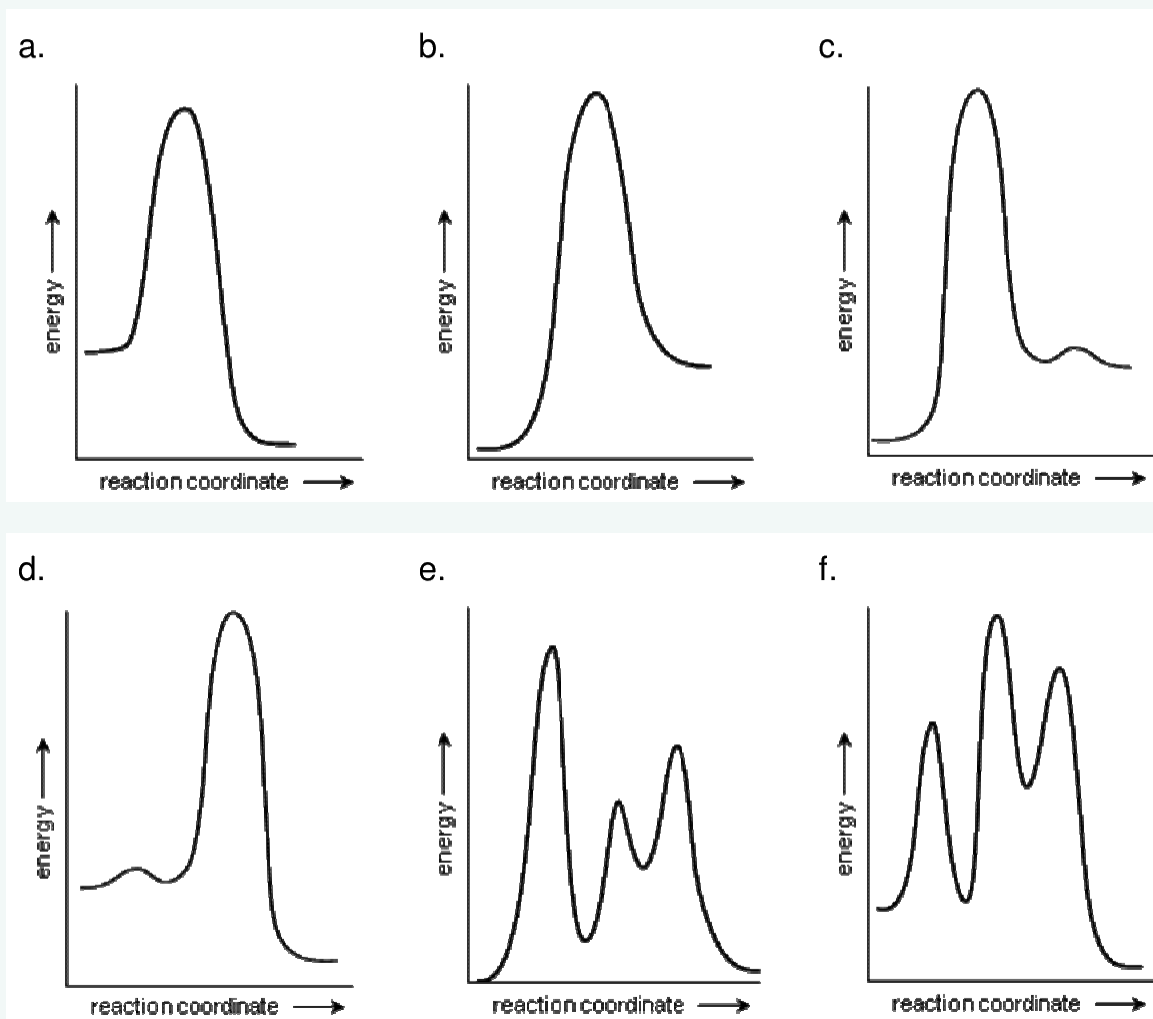
1.4 Выведите кинетическое уравнение образования N_2O на основе предложенного механизма, используя приближение квазистационарности для промежуточного вещества.

1.5 При каком условии это кинетическое уравнение сводится к экспериментальному кинетическому уравнению, найденному в части 1.1? Отметьте соответствующий ответ.

- ☐ Если $k_{-1} \ll k_2 p_{\text{H}_2}$
- ☐ Если $k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}$
- ☐ Если $k_{-1} > k_2$
- ☐ Если $k_1 > k_{-1}$

1.6 Выразите экспериментально определённую константу скорости k через k_1 , k_{-1} и k_2 .

1.7 Выберите схематическую энергетическую диаграмму, согласующуюся с предложенным механизмом реакции и экспериментальным кинетическим уравнением.



Ответы

- 1.1

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}, \quad k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Второй порядок по NO, первый порядок по H₂, общий порядок — третий.

- 1.2

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 \approx 0.80 \text{ torr s}^{-1}.$$

- 1.3

$$t_{1/2} \approx 11 \text{ s}$$

(10.8 s в приближении большого избытка).

- 1.4

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = \frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

- 1.5 Отметьте **второй вариант**:

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}.$$

- 1.6

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}.$$

- 1.7 Диаграмма d.

Решение

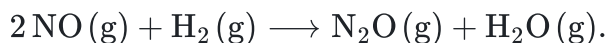
Используемые здесь названия молекул и их записи SMILES:

Формула	Название	SMILES
NO	Оксид азота(II)	[N]=O
NO ₂	Диоксид азота	O=[N+][O-]
H ₂	Водород	[H][H]
N ₂ O	Оксид азота(I)	N#[N+][O-]
H ₂ O	Вода	O
N ₂ O ₂	Диоксид диазота, димер оксида азота(II)	O=NN=O

Запись SMILES димера отражает порядок соединения атомов; его конформация в условии задачи не указана.

1.1

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Используя парциальные давления при постоянных температуре и объёме, определим

$$r = \frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = -\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{dp_{\text{NO}}}{dt}.$$

Предположим, что экспериментальное кинетическое уравнение имеет вид

$$r = kp_{\text{NO}}^m p_{\text{H}_2}^n.$$

В опытах 1 и 2 давление водорода одинаково. Следовательно,

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{8.66 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.99 = \left(\frac{120.0}{60.0} \right)^m.$$

Таким образом, $m \approx 2$.

В опытах 2 и 3 давление оксида азота(II) одинаково:

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{6.62 \times 10^{-2}}{2.17 \times 10^{-2}} = 3.05 = \left(\frac{180.0}{60.0} \right)^n.$$

Таким образом, $n \approx 1$. Следовательно, кинетическое уравнение с целочисленными порядками, согласующееся с данными, имеет вид

$$r = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}.$$

Используя данные опыта 1, получаем

$$k = \frac{8.66 \times 10^{-2} \text{ torr s}^{-1}}{(120.0 \text{ torr})^2 (60.0 \text{ torr})} = 1.0023 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Опыты 2 и 3 дают соответственно 1.0046×10^{-7} и $1.0216 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$. С учётом небольшого разброса,

$$k \approx 1.0 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

В дальнейших численных расчётах используется $k = 1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

1.2

На каждую образовавшуюся молекулу оксида азота(I) расходуются две молекулы оксида азота(II). Поэтому

$$-\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 = 2kp_{\text{NO},0}^2 p_{\text{H}_2,0}.$$

Подстановка даёт

$$\begin{aligned} -\left. \frac{dp_{\text{NO}}}{dt} \right|_0 &= 2(1.00 \times 10^{-7} \text{ torr}^{-2} \text{ s}^{-1})(2.00 \times 10^2 \text{ torr})^2(1.00 \times 10^2 \text{ torr}) \\ &= \boxed{0.80 \text{ torr s}^{-1}}. \end{aligned}$$

1.3

Начальное давление водорода составляет 1.0 torr, а оксида азота(II) — 800 torr. Когда давление водорода падает до 0.50 torr, давление оксида азота(II) уменьшается лишь на

$$2(1.0 - 0.50) = 1.0 \text{ torr}.$$

Таким образом, p_{NO} изменяется от 800 до 799 torr, поэтому его можно с очень хорошей точностью считать постоянным.

Кинетическое уравнение расходования водорода принимает вид

$$-\frac{dp_{\text{H}_2}}{dt} = kp_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2} \approx k_{\text{obs}} p_{\text{H}_2},$$

где

$$k_{\text{obs}} = (1.00 \times 10^{-7})(800)^2 \text{ s}^{-1} = 0.0640 \text{ s}^{-1}.$$

Интегрирование даёт

$$\ln\left(\frac{p_{\text{H}_2,0}}{p_{\text{H}_2}}\right) = k_{\text{obs}} t.$$

При уменьшении давления водорода до половины начального значения

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{0.0640 \text{ s}^{-1}} = 10.8 \text{ s} \approx \boxed{11 \text{ s}}.$$

Для проверки учтём небольшое расходование оксида азота(II):

$$p_{\text{NO}} = 798.0 \text{ torr} + 2p_{\text{H}_2},$$

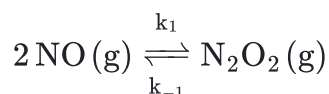
и, следовательно,

$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \int_{0.50 \text{ torr}}^{1.0 \text{ torr}} \frac{dp}{p(798.0 \text{ torr} + 2p)^2} = 10.85 \text{ s}.$$

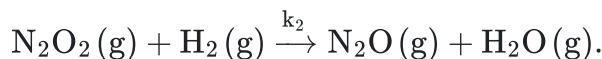
Это отличается от результата в приближении большого избытка всего на 0.14%.

1.4

Две элементарные стадии имеют вид



и



Промежуточным веществом является диоксид диазота. Его давление изменяется согласно уравнению

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}_2}}{dt} = k_1 p_{\text{NO}}^2 - k_{-1} p_{\text{N}_2\text{O}_2} - k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2}.$$

В приближении квазистационарности скорости его образования и расходования приблизительно равны:

$$0 \approx k_1 p_{\text{NO}}^2 - (k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}) p_{\text{N}_2\text{O}_2}.$$

Следовательно,

$$p_{\text{N}_2\text{O}_2} \approx \frac{k_1 p_{\text{NO}}^2}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

Оксид азота(II) образуется на второй стадии, поэтому

$$\frac{dp_{\text{N}_2\text{O}}}{dt} = k_2 p_{\text{N}_2\text{O}_2} p_{\text{H}_2} = \boxed{\frac{k_1 k_2 p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}}{k_{-1} + k_2 p_{\text{H}_2}}}.$$

1.5

Чтобы получить зависимость первого порядка по водороду, знаменатель должен практически не зависеть от его давления. Для этого необходимо условие

$$\boxed{k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2}}.$$

Тогда

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2},$$

что соответствует экспериментальному кинетическому уравнению. Следовательно, следует отметить **второй квадрат**.

Физически это означает, что промежуточное вещество диссоциирует обратно на молекулы оксида азота(II) гораздо быстрее, чем реагирует с водородом. В противоположном предельном случае давление водорода сократилось бы в кинетическом уравнении, что привело бы к $r \approx k_1 p_{\text{NO}}^2$ вопреки эксперименту.

1.6

Сравнение

$$r \approx \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} p_{\text{NO}}^2 p_{\text{H}_2}$$

с экспериментальным выражением даёт

$$\boxed{k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}}.$$

Здесь k_1 и k_2 имеют единицы измерения $\text{torr}^{-1} \text{s}^{-1}$, а $k_{-1} — \text{s}^{-1}$. Поэтому их комбинация имеет требуемые единицы измерения $\text{torr}^{-2} \text{s}^{-1}$.

1.7

Правильный выбор — **диаграмма d**.

Двум элементарным стадиям должны соответствовать два максимума переходных состояний, разделённых минимумом промежуточного вещества. Среди предложенных диаграмм такую форму имеют с и d.

На диаграмме d барьер перехода от промежуточного вещества обратно к реагентам мал, тогда как барьер перехода от промежуточного вещества к продуктам гораздо больше. Это согласуется с условием

$$k_{-1} \gg k_2 p_{\text{H}_2},$$

а значит, и с наблюдаемым кинетическим уравнением.

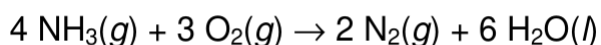
Более подробно: диаграмма d начинается на уровне энергии реагентов, поднимается до небольшого первого максимума, опускается в неглубокий минимум промежуточного вещества, поднимается до гораздо более высокого второго максимума и, наконец, опускается до уровня энергии продуктов, лежащего ниже уровня энергии реагентов.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Горение аммиака

Безводный аммиак — сверхчистое альтернативное жидкое топливо с высокой плотностью энергии. При его сгорании не образуются парниковые газы.

В эксперименте газообразный NH_3 сжигают в O_2 в сосуде постоянного объёма в соответствии с приведённым ниже уравнением.



Температура в начальном и конечном состояниях составляет 298 К. После сжигания с 14.40 г O_2 часть NH_3 остаётся непрореагировавшей.

2.1 Рассчитайте количество теплоты, выделившейся в ходе процесса.

$$\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(g)) = -46.11 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{и} \quad \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(l)) = -285.83 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Для определения количества газообразного NH_3 , растворившегося в воде, образовавшейся в процессе горения, из реакционного сосуда отобрали пробу водного раствора объёмом 10.00 cm^3 и добавили её к 15.0 cm^3 раствора H_2SO_4 ($c = 0.0100 \text{ mol dm}^{-3}$). Полученный раствор титровали стандартным раствором NaOH ($c = 0.0200 \text{ mol dm}^{-3}$); точка эквивалентности была достигнута при добавлении 10.64 cm^3 .

$$(K_b(\text{NH}_3) = 1.8 \cdot 10^{-5}; \quad K_a(\text{HSO}_4^-) = 1.1 \cdot 10^{-2})$$

2.2 Рассчитайте pH раствора в сосуде после горения.

2.3 В конечной точке титрования в растворе присутствуют ионы NH_4^+ и SO_4^{2-} . Запишите уравнения соответствующих равновесий, чтобы показать, как присутствие этих двух ионов влияет на pH, и рассчитайте константу (константы) этих равновесий.

2.4 Отметьте правильное утверждение о pH раствора в точке эквивалентности.

☐ pH > 7 ☐ pH = 7 ☐ pH < 7

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1:** Выделившаяся теплота: 227.7 kJ . Следовательно, для реагирующей системы $q_V = -227.7 \text{ kJ}$.
- 2.2:** $\text{pH} = 10.59 \approx 10.6$. Обычное приближение для слабого основания даёт 10.60.

- **2.3:** Ион аммония, $[\text{NH}_4^+]$, подвергается гидролизу с образованием кислой среды, причём $K_a = 5.6 \times 10^{-10}$. Сульфат-ион, $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, подвергается гидролизу с образованием щелочной среды, причём $K_b = 9.1 \times 10^{-13}$. Уравнения равновесий с расставленными коэффициентами приведены ниже.
- **2.4:** Отметьте $\text{pH} < 7$.

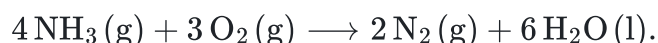
Решение

Названия и SMILES химических частиц, используемых ниже, приведены в следующей таблице. Агрегатные состояния указаны в уравнениях; SMILES не задают агрегатное состояние.

Формула	Название	SMILES
NH_3	Аммиак	N
O_2	Кислород	O=O
N_2	Азот	N#N
H_2O	Вода	O
H_2SO_4	Серная кислота	OS(=O)(=O)O
NaOH	Гидроксид натрия	[Na+] . [OH-]
NH_4^+	Ион аммония	[NH4+]
SO_4^{2-}	Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
HSO_4^-	Гидросульфат-ион	OS(=O)(=O)[O-]
H_3O^+	Ион гидроксония	[OH3+]
OH^-	Гидроксид-ион	[OH-]

2.1 — Теплота, выделившаяся при постоянном объёме

Уравнение горения с расставленными коэффициентами имеет вид



Поскольку часть аммиака остаётся непрореагировавшей, кислород является лимитирующим реагентом и расходуется полностью:

$$n(\text{O}_2) = \frac{14.40 \text{ g}}{32.00 \text{ g mol}^{-1}} = 0.4500 \text{ mol}.$$

Следовательно, глубина реакции равна

$$\xi = \frac{0.4500}{3} = 0.1500 \text{ mol}.$$

Стандартные энтальпии образования простых веществ $\text{N}_2(\text{g})$ и $\text{O}_2(\text{g})$ равны нулю. Поэтому в расчёте на один моль реакции, записанной выше,

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 6\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 4\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3(\text{g})) \\ &= 6(-285.83) - 4(-46.11) \\ &= -1530.54 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

При постоянном объёме, если совершается только работа расширения или сжатия, теплота равна изменению внутренней энергии. Считая газы идеальными и пренебрегая вкладом жидкости в pV , получаем

$$\Delta_r U^\circ = \Delta_r H^\circ - \Delta \nu_g RT.$$

Вода находится в жидком состоянии, поэтому изменение суммы стехиометрических коэффициентов газообразных веществ равно

$$\Delta \nu_g = 2 - (4 + 3) = -5.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_r U^\circ &= -1530.54 - (-5)(8.314 \times 10^{-3})(298) \\ &= -1518.15 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

и

$$q_V = \xi \Delta_r U^\circ = (0.1500)(-1518.15) = -227.7 \text{ kJ}.$$

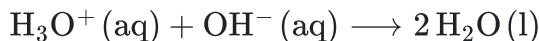
Таким образом, **количество выделившейся теплоты составляет 227.7 kJ.**

2.2 — pH раствора после горения

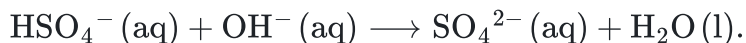
Один моль серной кислоты даёт два эквивалента кислоты. Один моль аммиака расходует один эквивалент кислоты; суммарное уравнение нейтрализации имеет вид



Затем в ходе обратного титрования избыток кислоты нейтрализуется гидроксид-ионами в результате реакций, в том числе



и



Исходное количество серной кислоты равно

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = (0.0100)(15.0 \times 10^{-3}) = 1.50 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Количество израсходованных гидроксид-ионов равно

$$n(\text{OH}^-) = (0.0200)(10.64 \times 10^{-3}) = 2.128 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

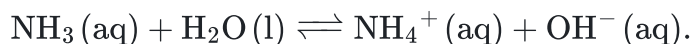
Отсюда общее количество растворённого аммиака в аликвоте составляет

$$\begin{aligned}n_{\text{ammonia}} &= 2n(\text{H}_2\text{SO}_4) - n(\text{OH}^-) \\ &= 3.00 \times 10^{-4} - 2.128 \times 10^{-4} \\ &= 8.72 \times 10^{-5} \text{ mol}.\end{aligned}$$

Его аналитическая концентрация в исходном растворе равна

$$C = \frac{8.72 \times 10^{-5}}{10.00 \times 10^{-3}} = 8.72 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

В растворе аммиака устанавливается равновесие



Пренебрегая малым вкладом диссоциации воды в концентрацию гидроксид-ионов, положим

$$x = [\text{OH}^-] = [\text{NH}_4^+], \quad [\text{NH}_3] = C - x.$$

Тогда

$$K_b = \frac{x^2}{C - x} = 1.8 \times 10^{-5},$$

откуда

$$x = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b C}}{2} = 3.8728 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

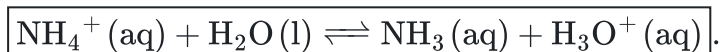
Используя $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ при 298 К, получаем

$$\text{pOH} = 3.412, \quad \boxed{\text{pH} = 14.00 - 3.412 = 10.59}.$$

Приближение $x \approx \sqrt{K_b C}$ даёт $\text{pH} = 10.60$, что согласуется с представлением результата в виде приближённого значения 10.6.

2.3 — Равновесия гидролиза и их константы

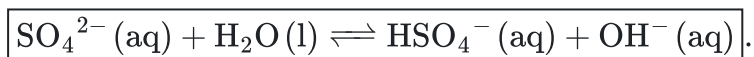
Ион аммония является сопряжённой кислотой аммиака. Он образует ионы гидроксония и поэтому понижает pH:



Его константа кислотной диссоциации равна

$$\boxed{K_a(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w}{K_b(\text{NH}_3)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}}.$$

Сульфат-ион является сопряжённым основанием гидросульфат-иона. Он образует гидроксид-ионы и поэтому повышает pH:



Его константа основности равна

$$\boxed{K_b(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{K_w}{K_a(\text{HSO}_4^-)} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-2}} = 9.1 \times 10^{-13}}.$$

2.4 — pH в точке эквивалентности

Константа гидролиза иона аммония с образованием кислой среды приблизительно в

$$\frac{K_a(\text{NH}_4^+)}{K_b(\text{SO}_4^{2-})} \approx 6.1 \times 10^2$$

раз больше константы гидролиза сульфат-иона с образованием щелочной среды.

Их аналитические количества сопоставимы: отношение количества сульфата к количеству аммония составляет всего

$$\frac{1.50 \times 10^{-4}}{8.72 \times 10^{-5}} = 1.72.$$

Таким образом, кислотное действие иона аммония преобладает над основным действием сульфат-иона. Отметьте **третий квадратик**:

$$\boxed{\text{pH} < 7}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Изотопные эффекты в двухатомных молекулах

При температуре 0 К полная энергия газообразной двухатомной молекулы АВ приближённо определяется выражением:

$$E = E_o + E_{\text{vib}}$$

где E_o — электронная энергия основного состояния, а E_{vib} — колебательная энергия.

Допустимые значения колебательной энергии задаются выражением:

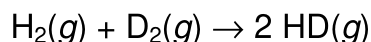
$$E_{\text{vib}} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \varepsilon \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad \varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu(\text{AB}) = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

где h — постоянная Планка, ν — колебательное квантовое число, k — силовая постоянная, а μ — приведённая масса молекулы. При 0 К можно с уверенностью считать, что ν равно нулю, а E_o и k не зависят от изотопного замещения в молекуле.

Дейтерий, D, — изотоп водорода с массовым числом 2. Для молекулы H_2 величина k равна 575.11 N m^{-1} , а молярные массы изотопов H и D равны соответственно 1.0078 и $2.0141 \text{ g mol}^{-1}$.

При температуре 0 К: $\varepsilon_{\text{H}_2} = 1.1546 \varepsilon_{\text{HD}}$ и $\varepsilon_{\text{D}_2} = 0.8167 \varepsilon_{\text{HD}}$.

3.1 Рассчитайте изменение энтальпии ΔH в $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ для следующей реакции при 0 К:



3.2 Рассчитайте частоту в s^{-1} инфракрасных фотонов, которые может поглощать молекула HD.

(Если вам не удалось рассчитать значение ε_{HD} , используйте для расчёта $8.000 \cdot 10^{-20} \text{ J}$.)

Допустимые значения электронной энергии атома H задаются выражением:

$$E = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, \dots \quad \text{где } R_H = 13.5984 \text{ eV, а } 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Полная энергия молекулы H_2 в основном состоянии равна -31.675 eV относительно того же начала отсчёта, что и для атома водорода.

3.3 Рассчитайте энергию диссоциации DE в eV молекулы водорода в основном состоянии, при которой оба атома H образуются в основных состояниях.

3.4 Молекула H_2 в основном состоянии диссоциирует на атомы после поглощения фотона с длиной волны 77.0 nm . Определите все возможные электронные состояния образующихся атомов водорода. Для каждого случая рассчитайте суммарную кинетическую энергию KE в eV атомов водорода, образовавшихся при диссоциации.

3.5 Рассчитайте сродство к электрону EA иона H_2^+ в eV, если его энергия диссоциации равна 2.650 eV. Если вам не удалось рассчитать энергию диссоциации H_2 , используйте для расчёта 4.500 eV.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** Для $\text{H}_2(\text{g}) + \text{D}_2(\text{g}) \longrightarrow 2 \text{HD}(\text{g})$ $\Delta H = +0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **3.2:** $f = 1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.
- **3.3:** $\text{DE} = 4.478 \text{ eV}$.
- **3.4:** Возможные главные квантовые числа: $(n_A, n_B) = (1, 1)$ с суммарной $\text{KE} \approx 11.63 \text{ eV}$ и $(1, 2)$ или $(2, 1)$ с суммарной $\text{KE} \approx 1.43 \text{ eV}$.
- **3.5:** $\text{EA}(\text{H}_2^+) = 15.427 \text{ eV}$ — энергия, выделяющаяся в процессе $\text{H}_2^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$.

Решение

Численные значения h , N_A и c в предоставленном фрагменте не приведены. Используем их стандартные значения в СИ:

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad c = 299792458 \text{ m s}^{-1},$$

а также приведённое соотношение для перевода единиц $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

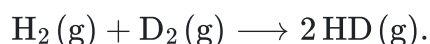
Используемые ниже частицы имеют следующие названия и записи SMILES:

Частица	Название	SMILES
H_2	Молекулярный водород, содержащий два атома протия	[1H][1H]
D_2	Молекулярный дейтерий	[2H][2H]
HD	Дейтерид водорода	[1H][2H]
H_2^+	Катион-радикал молекулярного водорода	[H][H+]
H	Атом водорода	[H]
H^+	Ион водорода, протон	[H+]

Эти записи SMILES не задают колебательные состояния или электронные состояния атомов. Для H_2^+ запись SMILES формально отображает соединение атомов и заряд; в действительности его связь содержит один делокализованный электрон и имеет порядок $1/2$.

3.1

Уравнение реакции изотопного обмена с расставленными коэффициентами имеет вид



Сначала рассчитаем приведённую массу одной молекулы HD:

$$\begin{aligned}
\mu_{\text{HD}} &= \frac{M_{\text{H}} M_{\text{D}}}{M_{\text{H}} + M_{\text{D}}} \frac{1}{N_{\text{A}}} \\
&= \frac{(1.0078)(2.0141)}{1.0078 + 2.0141} \frac{10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}}{6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} \\
&= 1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}.
\end{aligned}$$

Поскольку силовая постоянная не зависит от изотопного замещения,

$$\begin{aligned}
\varepsilon_{\text{HD}} &= \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{\text{HD}}}} \\
&= \frac{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}}{2\pi} \sqrt{\frac{575.11 \text{ N m}^{-1}}{1.11538 \times 10^{-27} \text{ kg}}} \\
&= 7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}.
\end{aligned}$$

При 0 К колебательная энергия каждой молекулы равна $\varepsilon/2$. Электронные вклады сокращаются, поскольку у всех трёх изотопных молекул одинаковое значение E_0 . Кроме того, $\Delta H = \Delta U$: поправка для идеального газа $\Delta n_g RT$ равна нулю.

Таким образом, в расчёте на моль реакции, записанной выше,

$$\begin{aligned}
\Delta H &= \frac{N_{\text{A}}}{2} (2\varepsilon_{\text{HD}} - \varepsilon_{\text{H}_2} - \varepsilon_{\text{D}_2}) \\
&= \frac{N_{\text{A}} \varepsilon_{\text{HD}}}{2} (2 - 1.1546 - 0.8167) \\
&= (6.02214076 \times 10^{23}) (7.57250 \times 10^{-20}) (0.01435) \text{ J mol}^{-1} \\
&= \boxed{+0.6544 \text{ kJ mol}^{-1}}.
\end{aligned}$$

Реакция эндотермическая, поскольку суммарная энергия нулевых колебаний продуктов выше.

3.2

Для гармонического осциллятора поглощение на основной частоте переводит молекулу из состояния $\nu = 0$ в состояние $\nu = 1$. Энергия этого перехода равна

$$\Delta E = \left(\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \right) \varepsilon_{\text{HD}} = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Обозначая частоту фотона через f , чтобы отличать её от колебательного квантового числа ν , получаем

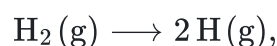
$$hf = \varepsilon_{\text{HD}}.$$

Следовательно,

$$f = \frac{7.57250 \times 10^{-20} \text{ J}}{6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}} = \boxed{1.143 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}}.$$

3.3

Реакция диссоциации имеет вид



причём оба образующихся атома находятся в состоянии $n = 1$. Энергия каждого атома в основном состоянии равна

$$E_1 = -R_H = -13.5984 \text{ eV}.$$

Приведённая энергия молекулы уже включает колебательный вклад основного состояния. Поэтому

$$\begin{aligned} DE &= 2E_1 - E(\text{H}_2) \\ &= 2(-13.5984) - (-31.675) \\ &= 4.4782 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{4.478 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

3.4

Реакция фотодиссоциации имеет вид



Энергия поглощённого фотона равна

$$\begin{aligned} E_\gamma &= \frac{hc}{\lambda} \\ &= \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(299792458)}{77.0 \times 10^{-9}} \text{ J} \\ &= 16.1036 \text{ eV}. \end{aligned}$$

После диссоциации на два атома в основных состояниях доступная избыточная энергия составила бы

$$Q = E_\gamma - DE = 16.1036 - 4.4782 = 11.6254 \text{ eV}.$$

Для возбуждения атома из состояния $n = 1$ в состояние n требуется энергия

$$E_{\text{exc}}(n) = R_H \left(1 - \frac{1}{n^2} \right).$$

Таким образом, для состояний продуктов n_A, n_B

$$\text{KE} = Q - R_H \left(1 - \frac{1}{n_A^2} \right) - R_H \left(1 - \frac{1}{n_B^2} \right) \geq 0.$$

Первые две энергии возбуждения равны

$$\begin{aligned} E_{\text{exc}}(2) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{4} \right) = 10.1988 \text{ eV}, \\ E_{\text{exc}}(3) &= 13.5984 \left(1 - \frac{1}{9} \right) = 12.0875 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Следовательно, один атом может перейти в состояние $n = 2$, но состояние $n = 3$ и более высокие состояния недоступны. Для возбуждения обоих атомов требуется не менее

$$2E_{\text{exc}}(2) = 20.3976 \text{ eV} > Q,$$

поэтому хотя бы один атом должен остаться в основном состоянии.

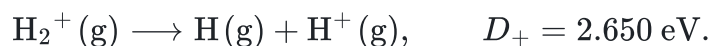
Состояния продуктов (n_A, n_B)	Суммарная электронная энергия атомов	Суммарная кинетическая энергия
(1, 1)	-27.1968 eV	11.6254 eV $\approx$ 11.63 eV

Состояния продуктов (n_A, n_B)	Суммарная электронная энергия атомов	Суммарная кинетическая энергия
(1, 2) или (2, 1)	-16.9980 eV	$11.6254 - 10.1988 = 1.4266 \text{ eV} \approx \boxed{1.43 \text{ eV}}$

Перестановка двух одинаковых атомов водорода не приводит к физически отличному результату. В приведённой модели энергии электронные состояния определяются главным квантовым числом n .

3.5

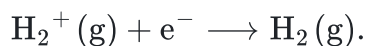
Молекулярный ион диссоциирует согласно уравнению



Примем за нуль электронной энергии энергию разделённых протона и свободного электрона, в соответствии с приведённой формулой энергии атома водорода. Тогда

$$\begin{aligned} E(\text{H}_2^+) &= E(\text{H}) + E(\text{H}^+) - D_+ \\ &= -13.5984 + 0 - 2.650 \\ &= -16.2484 \text{ eV}. \end{aligned}$$

Присоединение электрона описывается уравнением



Сродство к электрону — положительная величина энергии, выделяющейся в этом процессе:

$$\begin{aligned} \text{EA} &= E(\text{H}_2^+) + E(\text{e}^-) - E(\text{H}_2) \\ &= -16.2484 + 0 - (-31.675) \\ &= 15.4266 \text{ eV} \\ &\approx \boxed{15.427 \text{ eV}}. \end{aligned}$$

Тот же результат даёт термохимический цикл:

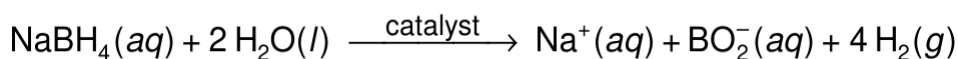
$$\text{EA} = R_H + \text{DE}(\text{H}_2) - \text{DE}(\text{H}_2^+) = 13.5984 + 4.4782 - 2.650.$$

Следовательно, изменение энергии при присоединении электрона равно -15.427 eV .

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Хранение водорода в борогидриде натрия

Для устойчивой энергетики водород представляется наилучшим энергоносителем. Наиболее эффективный способ использования водорода — получение электрической энергии в топливном элементе. Однако хранение больших количеств водорода представляет собой сложную задачу при применении топливных элементов. Среди химических гидридов, рассматриваемых в качестве твёрдых материалов для хранения водорода, борогидрид натрия (NaBH_4), нетоксичный, устойчивый и экологически безопасный, представляется наиболее перспективным. Гидролиз борогидрида натрия, сопровождающийся выделением газообразного H_2 , при температуре окружающей среды протекает медленно и поэтому требует применения катализатора.



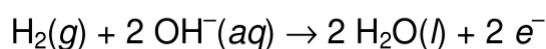
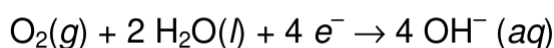
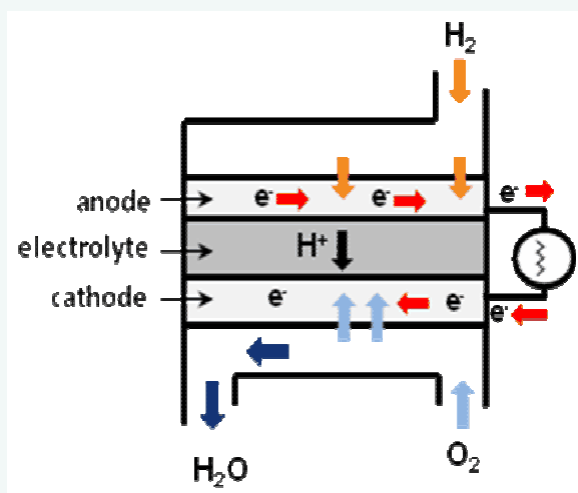
Коллоидные нанокластеры рутения(0) являются наиболее активными катализаторами этого гидролиза даже при комнатной температуре и обеспечивают полное выделение H_2 из борогидрида натрия. Кинетические исследования показывают, что каталитический гидролиз NaBH_4 является реакцией первого порядка по катализатору, но нулевого порядка по субстрату. Скорость образования водорода в расчёте на один моль рутения составляет $92 \text{ mol H}_2 \cdot (\text{mol Ru})^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ при 25°C .

4.1 Рассчитайте массу рутениевого катализатора (в мг), которую необходимо добавить к 0.100 dm^3 раствора NaBH_4 с концентрацией 1.0 mol dm^{-3} , чтобы обеспечить подачу газообразного водорода со скоростью $0.100 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ при 25°C и 1.0 atm , необходимой для портативного топливного элемента.

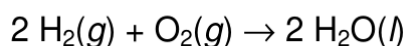
4.2 В течение скольких минут эта система будет подавать газообразный водород с указанной скоростью?

4.3 Энергия активации Аррениуса для этого каталитического гидролиза борогидрида натрия составляет $E_a = 42.0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Рассчитайте температуру, необходимую для достижения той же скорости выделения водорода при использовании половины количества рутениевого катализатора, использованного при 25.0°C .

4.4 Топливный элемент (см. рисунок) состоит из трёх последовательно расположенных слоёв: анода, электролита и катода. Водород используется в качестве топлива, а кислород — в качестве окислителя. На границах раздела этих трёх различных слоёв протекают две химические реакции:



Суммарный результат этих двух реакций:



Водород для топливного элемента получают гидролизом борогидрида натрия. Рассчитайте стандартный потенциал катодной полуреакции, если стандартный восстановительный потенциал анодной полуреакции равен -0.83 V , а $\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l}))$ составляет -237 kJ mol^{-1} .

4.5 Рассчитайте объём воздуха при температуре 25°C и давлении 1.0 atm , необходимый для получения постоянного тока силой 2.5 A в течение 3.0 часов в этом топливном элементе. Считайте, что воздух содержит 20% по объёму $\text{O}_2(\text{g})$.

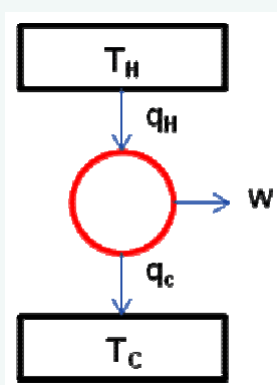
4.6 КПД топливного элемента определяется отношением произведённой работы к теплоте, выделяемой в реакции, протекающей в элементе. Таким образом, максимальный КПД топливного элемента определяется выражением:

$$\eta_{\text{топливный элемент}} = \frac{\text{работа}}{\text{теплота}}$$

Рассчитайте максимальный КПД топливного элемента, используя приведённые ниже данные при 25°C и стандартном давлении.

	$S^\circ (\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1})$
$\text{H}_2(\text{g})$	130.7
$\text{O}_2(\text{g})$	205.2
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	70.0

Второй закон термодинамики утверждает, что невозможно превратить в работу всю теплоту q_{H} , полученную от высокотемпературного резервуара при T_{H} . По крайней мере часть энергии, q_{C} , должна быть передана низкотемпературному резервуару при T_{C} . Таким образом, тепловая машина с КПД 100% термодинамически невозможна. Когда тепловая машина работает обратимо, как в цикле Карно, её КПД максимален.



Для тепловой машины, работающей обратимо между двумя резервуарами, справедливы следующие соотношения:

$$q_{\text{H}} = w + q_{\text{C}}$$

и

$$\frac{q_{\text{H}}}{T_{\text{H}}} = \frac{q_{\text{C}}}{T_{\text{C}}}$$

4.7 Какой должна быть температура горячего резервуара T_H тепловой машины Карно, чтобы её КПД был равен КПД топливного элемента, рассчитанному в пункте 4.6, если температура холодного резервуара T_C составляет 40°C ?

(Если вам не удалось рассчитать значение КПД, используйте для расчёта значение 0.80.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** $m(\text{Ru}) = 4.5 \text{ mg}$.
- **4.2:** 98 min .
- **4.3:** $T = 310.9 \text{ K} = 37.7^\circ\text{C}$.
- **4.4:** $E^\circ_{\text{катод}} = +0.40 \text{ V}$, как восстановительный потенциал.
- **4.5:** 8.6 dm^3 воздуха при 25°C и 1.0 atm .
- **4.6:** $\eta_{\text{max}} = 0.830 = 83.0\%$.
- **4.7:** $T_H = 1.84 \times 10^3 \text{ K}$, приблизительно $1.56 \times 10^3^\circ\text{C}$.

Решение

Молекулы и ионы, используемые в решении, имеют следующие названия и записи SMILES:

Частица	Название	SMILES
NaBH_4	Борогидрид натрия	<chem>[Na+].[BH4-]</chem>
H_2	Водород	<chem>[H][H]</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
Na^+	Ион натрия	<chem>[Na+]</chem>
BO_2^-	Метаборат-ион	<chem>[O-]B=O</chem>
O_2	Кислород	<chem>O=O</chem>
OH^-	Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>

Запись SMILES для метабората представляет собой формальное мономерное представление формулы, используемой в задаче. Эти записи SMILES не указывают фазовое состояние, сольватацию или структуру нанокластеров рутения.

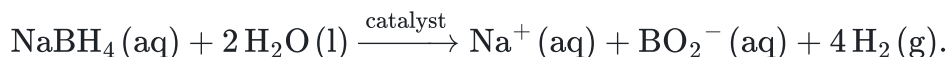
Используем стандартные константы

$$R = 0.082057 \text{ dm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

$$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}, \quad M(\text{Ru}) = 101.07 \text{ g mol}^{-1}.$$

4.1

Уравнение реакции гидролиза с расставленными коэффициентами:



При $25\text{ }^{\circ}\text{C} = 298.15\text{ K}$ требуемую молярную скорость образования водорода находим из уравнения состояния идеального газа:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = \frac{P\dot{V}}{RT} = \frac{(1.0\text{ atm})(0.100\text{ dm}^3\text{ min}^{-1})}{(0.082057\text{ dm}^3\text{ atm mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298.15\text{ K})} = 4.0874 \times 10^{-3}\text{ mol min}^{-1}.$$

На каждый моль рутения образуется 92 моля водорода в минуту, поэтому

$$n_{\text{Ru}} = \frac{4.0874 \times 10^{-3}\text{ mol min}^{-1}}{92\text{ min}^{-1}} = 4.4429 \times 10^{-5}\text{ mol}.$$

Следовательно,

$$m_{\text{Ru}} = (4.4429 \times 10^{-5}\text{ mol})(101.07\text{ g mol}^{-1}) = 4.4904 \times 10^{-3}\text{ g} = \boxed{4.5\text{ mg}}.$$

4.2

Начальное количество борогидрида натрия составляет

$$n_{\text{NaBH}_4} = cV = (1.0\text{ mol dm}^{-3})(0.100\text{ dm}^3) = 0.100\text{ mol}.$$

При гидролизе из одного моля борогидрида натрия образуются четыре моля водорода:

$$n_{\text{H}_2, \text{всего}} = 4(0.100) = 0.400\text{ mol}.$$

Поскольку реакция имеет нулевой порядок по субстрату, в рамках указанной модели скорость образования водорода остаётся постоянной до полного расходования субстрата. Таким образом,

$$t = \frac{n_{\text{H}_2, \text{всего}}}{\dot{n}_{\text{H}_2}} = \frac{0.400\text{ mol}}{4.0874 \times 10^{-3}\text{ mol min}^{-1}} = 97.86\text{ min} \approx \boxed{98\text{ min}}.$$

4.3

Скорость образования водорода пропорциональна количеству катализатора:

$$\dot{n}_{\text{H}_2} = k(T)n_{\text{Ru}}.$$

Для сохранения той же молярной скорости образования водорода при вдвое меньшем количестве катализатора

$$k(T_2)\frac{n_{\text{Ru}}}{2} = k(T_1)n_{\text{Ru}}, \quad \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = 2.$$

Уравнение Аррениуса даёт

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

Следовательно,

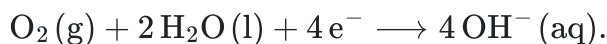
$$T_2 = \left[\frac{1}{298.15\text{ K}} - \frac{(8.314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}) \ln 2}{42000\text{ J mol}^{-1}} \right]^{-1} = 310.867\text{ K}.$$

Отсюда

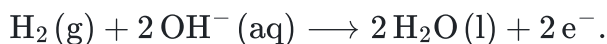
$$\boxed{T_2 = 310.9\text{ K} = 37.7\text{ }^{\circ}\text{C}}.$$

4.4

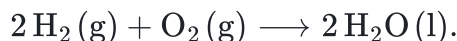
Кислород восстанавливается на катоде, поскольку принимает электроны:



Водород окисляется на аноде, поскольку отдаёт электроны:



Умножая уравнение анодной реакции на два и складывая его с уравнением катодной реакции, получаем



На один моль этой суммарной реакции переносятся четыре моля электронов. Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ водорода и кислорода в их стандартных состояниях равны нулю, поэтому

$$\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = 2\Delta_{\text{f}}G^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) = 2(-237) = -474 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Используя $\Delta_{\text{r}}G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{элемент}}$,

$$E^{\circ}_{\text{элемент}} = \frac{474000 \text{ J mol}^{-1}}{4(96485 \text{ C mol}^{-1})} = 1.22817 \text{ V}.$$

Оба электродных потенциала в выражении

$$E^{\circ}_{\text{элемент}} = E^{\circ}_{\text{катод,red}} - E^{\circ}_{\text{анод,red}}$$

являются восстановительными потенциалами. Следовательно,

$$E^{\circ}_{\text{катод,red}} = 1.22817 + (-0.83) = 0.39817 \text{ V} \approx \boxed{+0.40 \text{ V}}.$$

4.5

Общий переданный заряд равен

$$Q = It = (2.5 \text{ A})(3.0 \times 3600 \text{ s}) = 27000 \text{ C}.$$

В катодной реакции на каждые четыре моля электронов расходуется один моль кислорода:

$$n_{\text{O}_2} = \frac{Q}{4F} = \frac{27000}{4(96485)} = 0.069959 \text{ mol}.$$

Для идеальных газов при одинаковых температуре и давлении объёмная доля равна мольной доле. Поэтому необходимое общее количество воздуха, содержащего 20% кислорода, составляет

$$n_{\text{воздух}} = \frac{n_{\text{O}_2}}{0.20} = 0.349795 \text{ mol}.$$

Его объём равен

$$V_{\text{воздух}} = \frac{n_{\text{воздух}} RT}{P} = \frac{(0.349795)(0.082057)(298.15)}{1.0} \text{ dm}^3 = 8.5578 \text{ dm}^3.$$

Таким образом,

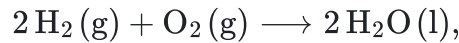
$$\boxed{V_{\text{воздух}} = 8.6 \text{ dm}^3}.$$

4.6

При постоянных температуре и давлении максимальная электрическая работа, которую можно получить, равна $-\Delta_{\text{r}}G^{\circ}$. Принимая полное уменьшение энтальпии реакции за подводимую доступную химическую энергию,

$$\eta_{\max} = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ}.$$

Для реакции



стандартное изменение энтропии составляет

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - 2S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) - S^\circ(\text{O}_2(\text{g})) \\ &= 2(70.0) - 2(130.7) - 205.2 \\ &= -326.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Поскольку

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ,$$

получаем

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ \\ &= -474 + (298.15)(-0.3266) \\ &= -571.3758 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\eta_{\max} = \frac{474}{571.3758} = 0.8295766 \approx \boxed{0.830 = 83.0\%}.$$

4.7

Для обратимой тепловой машины

$$\eta = \frac{w}{q_{\text{H}}} = \frac{q_{\text{H}} - q_{\text{C}}}{q_{\text{H}}} = 1 - \frac{q_{\text{C}}}{q_{\text{H}}}.$$

Соотношение для обратимого процесса $q_{\text{H}}/T_{\text{H}} = q_{\text{C}}/T_{\text{C}}$ даёт

$$\eta = 1 - \frac{T_{\text{C}}}{T_{\text{H}}}.$$

Используя абсолютные температуры,

$$T_{\text{C}} = 40 + 273.15 = 313.15 \text{ K}.$$

С неокруглённым значением КПД из пункта 4.6

$$T_{\text{H}} = \frac{T_{\text{C}}}{1 - \eta} = \frac{313.15}{1 - 0.8295766} = 1837.48 \text{ K}.$$

Таким образом,

$$\boxed{T_{\text{H}} \approx 1.84 \times 10^3 \text{ K} \approx 1.56 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Полиазотные соединения

Полиазотные соединения обладают большим потенциалом для использования в качестве материалов с высокой плотностью энергии. Они термодинамически неустойчивы. При их разложении или в реакциях, приводящих к более устойчивым продуктам, выделяется

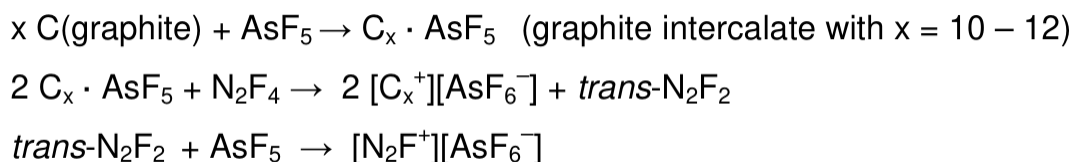
огромное количество энергии. Единственными известными полиазотными частицами являются N_2 , N_3^- и N_5^+ , выделенные в 1772, 1890 и 1999 годах соответственно, а также циклический анион N_5^- , о котором было сообщено недавно.

5.1 Запишите структуру Льюиса для N_5^+ , представив три энергетически выгодные резонансные формы. Укажите неподелённые электронные пары и формальные заряды. Изобразите геометрию N_5^+ .

5.2 Запишите структуры Льюиса для циклического N_5^- , представив пять энергетически выгодных резонансных форм. Укажите неподелённые электронные пары и формальные заряды. Изобразите геометрию циклического N_5^- .

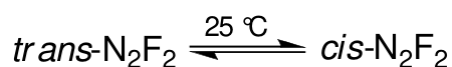
5.3 Синтез $[N_5^+][AsF_6^-]$, белого твёрдого ионного вещества, был осуществлён взаимодействием $[N_2F^+][AsF_6^-]$ с азотистоводородной кислотой HN_3 в жидком HF при $-78^\circ C$. Запишите уравнение этой реакции с расставленными коэффициентами.

Для получения $[N_2F^+][AsF_6^-]$ необходимо провести реакцию N_2F_2 с сильной кислотой Льюиса AsF_5 , как показано ниже:



При синтезе N_2F_2 образуется *транс*-изомер, который термодинамически менее устойчив, чем *цис*- N_2F_2 . Однако превращение *транс*- N_2F_2 в *цис*- N_2F_2 требует преодоления высокого энергетического барьера, равного 251 kJ mol^{-1} , поэтому без подходящего катализатора установление равновесия между *цис*- и *транс*-изомерами практически не происходит.

Если *транс*- N_2F_2 выдерживать в закрытом сосуде в течение шести дней при комнатной температуре в присутствии небольшого количества SbF_5 в качестве катализатора, устанавливается термическое *цис-транс*-равновесие.



Стандартные энтальпии образования *транс*- и *цис*- N_2F_2 равны 67.31 и $62.03 \text{ kJ mol}^{-1}$ соответственно, а их стандартные энтропии при $25^\circ C$ равны 262.10 и $266.50 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ соответственно.

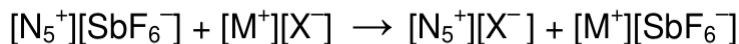
5.4 Найдите отношение числа молекул *цис*- N_2F_2 к числу молекул *транс*- N_2F_2 в равновесной смеси при $25^\circ C$.

5.5 Запишите структуры Льюиса, отражающие геометрию иона N_2F^+ , а также *транс*- и *цис*-изомеров N_2F_2 . Укажите все неподелённые электронные пары и формальные заряды. Предложите подходящий тип гибридизации для каждого атома азота в N_2F_2 и N_2F^+ .

Твёрдый $[N_5^+][AsF_6^-]$ обладает лишь небольшой устойчивостью при комнатной температуре, но реагирует с водой со взрывом с образованием пентафторида мышьяка, фтороводорода, молекулярного азота и кислорода.

5.6 Запишите уравнение реакции между $[\text{N}_5^+][\text{AsF}_6^-]$ и водой с расставленными коэффициентами.

Превращение $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ в другие соли N_5^+ можно осуществить реакцией обмена:



где $\text{M}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+$, а X^- — крупный анион, например SnF_6^{2-} или $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$.

Поскольку $[\text{Cs}^+][\text{SbF}_6^-]$ имеет низкую растворимость в безводном HF, а $[\text{K}^+][\text{SbF}_6^-]$ — в SO_2 , эти два растворителя широко использовали для проведения реакций обмена при -78°C и -64°C соответственно.

5.7 Запишите уравнения получения $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ и $[\text{N}_5^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ в растворе с расставленными коэффициентами, используя в качестве исходных веществ $[\text{Cs}^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ и $[\text{K}^+][\text{B}(\text{CF}_3)_4^-]$ соответственно. Укажите подходящий растворитель.

При разложении $[\text{N}_5^+]_2[\text{SnF}_6^{2-}]$ в тщательно контролируемых условиях при $25-30^\circ\text{C}$ образуются $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ и N_5F . Соль $[\text{N}_5^+][\text{SnF}_5^-]$ представляет собой белое твёрдое вещество и имеет термическую устойчивость, сопоставимую с устойчивостью $[\text{N}_5^+][\text{SbF}_6^-]$ ($50-60^\circ\text{C}$). Спектр ЯМР на ядрах ^{119}Sn в растворе показал, что анион SnF_5^- в этом соединении в действительности представляет собой смесь димерных и тетрамерных полианионов. В обоих полианионах координационное число атома Sn равно 6 и имеются мостиковые атомы фтора.

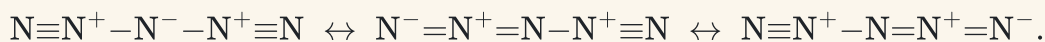
5.8 Изобразите структуры димерного и тетрамерного полианионов.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Полное распределение неподелённых электронных пар и SMILES приведены в соответствующих пунктах решения.

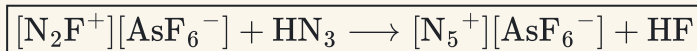
1. **5.1:** Пентазений, N_5^+ , имеет три выгодные резонансные формы



Его геометрия представляет собой открытую плоскую V-образную цепь.

2. **5.2:** Циклопентазолат, N_5^- , имеет пять эквивалентных резонансных форм, каждая из которых содержит две двойные связи и один отрицательно заряженный атом азота. Он представляет собой плоское пятиугольное кольцо.

3. **5.3:**



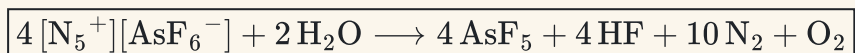
в жидком HF при -78°C .

4. 5.4:

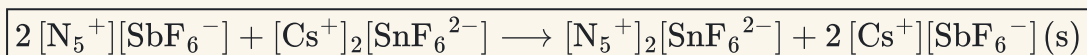
$$\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3$$

5. 5.5: Фтордiazоний имеет линейное строение, $\text{F}-\text{N}^+\equiv\text{N}$, причём оба атома азота находятся в состоянии sp -гибридизации. Оба изомера дифтордiazена имеют плоские скелеты $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$ и атомы азота в состоянии sp^2 -гибридизации; их атомы фтора расположены по разные стороны в *транс*-изомере и по одну сторону в *цис*-изомере.

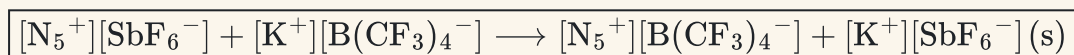
6. 5.6:



7. 5.7:



Растворитель: безводный HF, при -78°C .



Растворитель: жидкий SO_2 , при -64°C .

8. 5.8: Димер имеет формулу $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$ и состоит из двух координационных октаэдров с общим ребром и двумя фторидными мостиками. Тетрамер представляет собой циклический $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$ и состоит из четырёх координационных октаэдров с общими вершинами и четырьмя фторидными мостиками. Каждый атом олова связан с четырьмя концевыми и двумя мостиковыми атомами фтора.

Решение

SMILES задают порядок соединения атомов и, где это указано, стереохимию двойной связи. Неподелённые электронные пары и пространственная геометрия описаны отдельно. Для ионных солей приведены SMILES составляющих их ионов; соединение этих записей с помощью `.` в требуемом стехиометрическом соотношении даёт SMILES формульной единицы.

5.1 — Пентазений: резонансные формы и геометрия

Катион пентазения, N_5^+ , содержит

$$5(5) - 1 = 24$$

валентных электронов.

Для открытой цепи, в которой каждый атом азота имеет октет электронов, обозначим через B сумму порядков её четырёх связей. Подсчёт электронов, необходимых для пяти октетов, даёт

$$40 - 2B = 24, \quad B = 8.$$

Для атома азота, удовлетворяющего правилу октета, сумма порядков связей которого равна s ,

$$\text{число неподделённых пар} = 4 - s, \quad \text{формальный заряд} = s - 3.$$

Пронумеруем атомы азота вдоль цепи от 1 до 5. Три выгодные формы имеют следующий вид:

Форма	Порядки связей: 1–2, 2–3, 3–4, 4–5	Формальные заряды: атомы 1–5	Число неподелённых пар: атомы 1–5	SMILES
A	3, 1, 1, 3	0, +1, –1, +1, 0	1, 0, 2, 0, 1	<chem>N#[N+][N-][N+]#N</chem>
B	2, 2, 1, 3	–1, +1, 0, +1, 0	2, 0, 1, 0, 1	<chem>[N-]=[N+]=N[N+]#N</chem>
C	3, 1, 2, 2	0, +1, 0, +1, –1	1, 0, 1, 0, 2	<chem>N#[N+]N=[N+]=[N-]</chem>

Каждая форма имеет восемь связывающих пар, четыре неподелённые пары и суммарный заряд +1. В этих формах отсутствуют более сильное разделение зарядов или атом азота с двойным отрицательным зарядом, встречающиеся в других цепных структурах, удовлетворяющих правилу октета.

Чтобы изобразить молекулу, поместим атом 3 в вершину буквы **V**, причём последовательности 3–2–1 и 3–4–5 образуют два её приблизительно прямолинейных плеча. Все пять атомов азота лежат в одной плоскости.

В симметричной форме Льюиса A центральный атом азота имеет две связи и две неподелённые пары, что обуславливает угловое строение. Атомы 2 и 4 имеют по две связывающие электронные области и не имеют неподелённых пар, что обуславливает приблизительно линейное расположение связей.

5.2 — Циклопентазолат: пять резонансных форм и геометрия

Анион циклопентазолат, N_5^- , имеет

$$5(5) + 1 = 26$$

валентных электронов.

Его пятичленное кольцо содержит две двойные связи и три одинарные связи в каждой выгодной форме Льюиса. Атом азота, соединённый с обоими соседями одинарными связями, несёт заряд –1 и имеет **две неподелённые пары**. Каждый из остальных четырёх атомов азота имеет **одну неподелённую пару** и нулевой формальный заряд.

Пронумеруем атомы кольца последовательно от 1 до 5, с замыкающей связью между атомами 5 и 1:

Отрицательно заряженный атом	Рёбра с двойными связями	SMILES резонансной формы
1	2=3 и 4=5	<chem>[N-]1N=NN=N1</chem>
2	3=4 и 5=1	<chem>N1 [N-]N=NN=1</chem>
3	4=5 и 1=2	<chem>N1=N[N-]N=N1</chem>
4	5=1 и 2=3	<chem>N1N=N[N-]N=1</chem>
5	1=2 и 3=4	<chem>N1=NN=N[N-]1</chem>

Это резонансные формы одного и того же иона. Отрицательный заряд делокализован по кольцу.

Две двойные связи дают четыре π -электрона; одна неподелённая пара на формально отрицательно заряженном атоме азота даёт ещё два. Таким образом, кольцо имеет

6 π электронов,

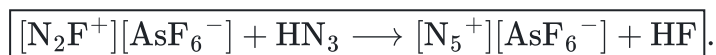
что удовлетворяет критерию ароматичности $4n + 2$ при $n = 1$.

Изобразим **плоский правильный пятиугольник** с атомом азота в каждой вершине и эквивалентными связями промежуточного между одинарными и двойными характера. Идеальные внутренние углы равны 108° . У каждого атома азота есть неподелённая пара, лежащая в плоскости кольца; дополнительная электронная пара участвует в делокализованной π -системе.

5.3 — Образование гексафтороарсената пентазения

Два атома азота фтордиазония и три атома азота азотистоводородной кислоты образуют катион из пяти атомов азота. Водород кислоты соединяется с фтором фтордиазония с образованием фтороводорода. Гексафтороарсенат является противоионом в обеих частях уравнения.

Следовательно,



Все коэффициенты равны 1. Реакцию проводят в жидком HF при -78°C .

Дополнительные частицы:

Частица	Название	SMILES
N_2F^+	Ион фтордиазония	<chem>N#[N+]F</chem>
HN_3	Азотистоводородная кислота, или азид водорода	<chem>[H]N=[N+]=[N-]</chem>
HF	Фтороводород	<chem>[H]F</chem>
AsF_6^-	Гексафтороарсенат(V)-ион	<chem>F[As-](F)(F)(F)(F)F</chem>

Исходная соль — гексафтороарсенат(V) фтордиазония, а продукт — гексафтороарсенат(V) пентазения. В гексафтороарсенат-ионе атом мышьяка имеет октаэдрическое координационное окружение.

5.4 — Равновесное отношение цис/транс

Примем за прямую реакцию превращение *транс*-изомера в *цис*-изомер.

Стандартная энтальпия реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= \Delta_f H^\circ_{\text{cis}} - \Delta_f H^\circ_{\text{trans}} \\ &= 62.03 - 67.31 \\ &= -5.28 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Стандартная энтропия реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= 266.50 - 262.10 \\ &= +4.40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

При $T = 298.15 \text{ K}$,

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -5280 - (298.15)(4.40) \\ &= -6591.86 \text{ J mol}^{-1} \\ &\approx -6.59 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$\ln K = -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = \frac{6591.86}{(8.314)(298.15)} \approx 2.659.$$

Следовательно,

$$K = e^{2.659} \approx 14.3.$$

Для газообразных изомеров в приближении идеального газа

$$K = \frac{p_{\text{cis}}}{p_{\text{trans}}} = \frac{n_{\text{cis}}}{n_{\text{trans}}} = \frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}},$$

поэтому

$$\frac{N_{\text{cis}}}{N_{\text{trans}}} = 14.3.$$

Как более низкая энтальпия, так и более высокая энтропия благоприятствуют *цис*-изомеру. Активационный барьер влияет на скорость установления равновесия, а не на это равновесное отношение; катализатор позволяет быстрее достичь равновесия.

5.5 — Фтордиазоний и изомеры дифтордиазена

Для фтордиазония, N_2F^+ , число валентных электронов равно

$$2(5) + 7 - 1 = 16.$$

Его структура Льюиса имеет вид



со SMILES F[N+]#N.

Полное распределение неподелённых пар и зарядов:

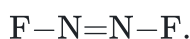
Атом	Связи	Неподелённые пары	Формальный заряд
Фтор	Одна одинарная связь	3	0
Азот, связанный с фтором	Одна одинарная и одна тройная связь	0	+1
Концевой азот	Одна тройная связь	1	0

Оба атома азота имеют по две электронные области, и их состояние корректно описывается как *sp*-гибридизация. Три атома лежат на одной прямой с идеальным валентным углом 180° .

Для дифтордиазена, N_2F_2 , число электронов равно

$$2(5) + 2(7) = 24.$$

Оба стереоизомера имеют следующий порядок соединения атомов в структуре Льюиса:



Каждый атом азота имеет **одну неподелённую пару**, а каждый атом фтора — **три неподелённые пары**. Все формальные заряды равны нулю.

Изомер	Название и стереохимический SMILES	Описание геометрии
<i>транс</i>	(<i>E</i>)-Дифтордиазен, <chem>F/N=N/F</chem>	Атомы фтора лежат по разные стороны двойной связи.

Изомер	Название и стереохимический SMILES	Описание геометрии
цис	(Z)-Дифтордiazен, F/N=N\F	Атомы фтора лежат по одну сторону двойной связи.

У каждого атома азота имеются три электронные области: двойная связь азот–азот, одинарная связь азот–фтор и одна неподелённая пара. Таким образом, **оба атома азота находятся в состоянии sp^2 -гибридизации** в обоих изомерах. Их негибридизованные p -орбитали образуют π -связь. Изобразим все четыре атома в одной плоскости, с угловым расположением связей у атомов азота.

5.6 — Реакция с водой

Начнём с четырёх формульных единиц гексафтороарсената(V) пентазения.

- Четырём атомам мышьяка соответствуют четыре молекулы пentaфторида мышьяка.
- Из 24 атомов фтора 20 входят в пentaфторид мышьяка, а оставшиеся четыре — во фтороводород.
- Для четырёх атомов водорода необходимы две молекулы воды.
- Двадцать атомов азота образуют десять молекул азота.
- Два атома кислорода образуют одну молекулу кислорода.

Следовательно,



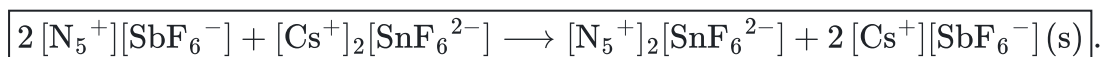
Дополнительные молекулярные частицы:

Частица	Название	SMILES
H ₂ O	Вода	O
AsF ₅	Пentaфторид мышьяка	F[As](F)(F)(F)F
N ₂	Молекулярный азот	N#N
O ₂	Молекулярный кислород	O=O

Молекула пentaфторида мышьяка имеет геометрию тригональной бипирамиды. SMILES молекулярного кислорода отражает порядок соединения атомов; он не задаёт его триплетное основное состояние.

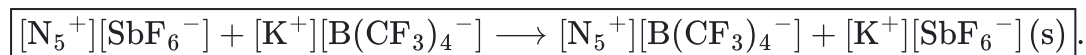
5.7 — Реакции обмена и растворители

Гексафторостаннат(IV)-ион несёт заряд 2—, поэтому ему соответствуют **два катиона пентазения**. Следовательно,



Используем **безводный фтороводород при -78°C** . Выпадение в осадок малорастворимого гексафтороантимоната(V) цезия способствует образованию гексафторостанната(IV) бис(пентазения).

Тетракис(трифторметил)борат-ион имеет единичный заряд, поэтому вторая реакция имеет стехиометрию 1:1:



Используем **жидкий диоксид серы при -64°C** . Выпадение в осадок малорастворимого гексафтороантимоната(V) калия способствует образованию тетракис(трифторметил)бората пентазения.

Дополнительные ионы и растворитель:

Частица	Название	SMILES
SbF_6^-	Гексафтороантимонат(V)-ион	<chem>F[Sb-](F)(F)(F)(F)F</chem>
SnF_6^{2-}	Гексафторостаннат(IV)-ион	<chem>F[Sn-2](F)(F)(F)(F)F</chem>
$\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$	Тетракис(трифторметил)борат-ион	<chem>[B-](C(F)(F)F)(C(F)(F)F)(C(F)(F)F)C(F)(F)F</chem>
Cs^+	Ион цезия	<chem>[Cs+]</chem>
K^+	Ион калия	<chem>[K+]</chem>
SO_2	Диоксид серы	<chem>O=S=O</chem>

Оба гексафторометаллат-иона имеют октаэдрическое строение. Атом бора имеет тетраэдрическое координационное окружение из четырёх атомов углерода. Молекула диоксида серы имеет угловое строение.

5.8 — Димерные и тетрамерные фторостаннат-анионы

Для олигомера с n атомами олова состав выражается формулой $\text{Sn}_n\text{F}_{5n}^{n-}$. Пусть t — число концевых атомов фтора, а b — число атомов фтора, образующих мостики между двумя центрами олова.

Подсчёт атомов фтора даёт

$$t + b = 5n.$$

Поскольку каждый атом олова имеет координационное число 6, подсчёт контактов олово–фтор даёт

$$t + 2b = 6n.$$

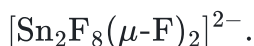
Вычитая, получаем

$$b = n, \quad t = 4n.$$

Таким образом, для димера необходимы два мостика и восемь концевых атомов фтора; для тетрамера — четыре мостика и шестнадцать концевых атомов фтора.

Димер: $\text{Sn}_2\text{F}_{10}^{2-}$.

Димерный пентафторостаннат(IV)-анион имеет следующий порядок соединения атомов:



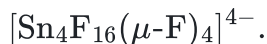
SMILES: F[Sn-2]1(F)(F)(F)[F+][Sn-2](F)(F)(F)(F)[F+]1

Изобразим два центра олова, соединённых через **два общих атома фтора**, с образованием четырёхчленного кольца с чередующимися атомами. Присоединим к каждому атому олова ещё четыре концевых атома фтора. Таким образом, каждый атом олова имеет шесть соседних атомов фтора в искажённом октаэдрическом окружении.

Два общих атома фтора образуют общее **ребро координационных октаэдров**; это не означает наличия связи фтор–фтор. Два мостиковых положения у каждого атома олова находятся в цис-положении.

Тетрамер: $\text{Sn}_4\text{F}_{20}^{4-}$.

Тетрамерный пентафторостаннат(IV)-анион имеет следующий порядок соединения атомов:



SMILES: $\text{F}[\text{Sn}-2]1(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+][\text{Sn}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})[\text{F}+]$

Изобразим четыре центра олова, расположенные циклически, с **одним мостиковым атомом фтора между каждой парой соседних центров**. Это даёт восьмичленное кольцо с чередованием четырёх атомов олова и четырёх атомов фтора. Присоединим к каждому атому олова четыре концевых атома фтора.

Таким образом, структура содержит четыре **координационных октаэдра с общими вершинами**, образующих замкнутое кольцо. У каждого атома олова имеются два мостиковых атома фтора в цис-положении и четыре концевых атома фтора. Квадратное расположение удобно для схематического изображения порядка соединения атомов; SMILES не задаёт неплоскую конформацию кольца или точные валентные углы.

В этих двух SMILES каждый контакт олово–фтор представлен обычной одинарной связью. При этом каждому атому олова с шестью связями приписывается формальный заряд -2 , а каждому мостиковому атому фтора с двумя связями $+1$, что даёт правильные суммарные заряды:

$$2(-2) + 2(+1) = -2, \quad 4(-2) + 4(+1) = -4.$$

Эти формальные заряды отличаются от степеней окисления: для олова она равна $+IV$, а для фтора $-I$.

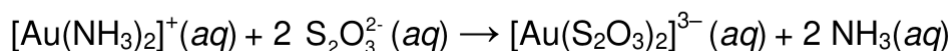
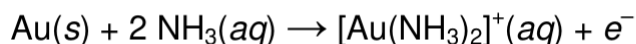
Решение проверено по официальному решению. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 6: Тиосульфатное выщелачивание золота

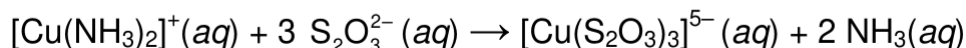
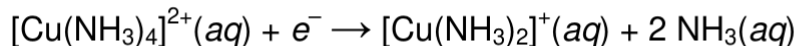
Извлечение золота с использованием цианида натрия, очень ядовитого вещества, вызывает экологические проблемы и серьёзную обеспокоенность общественности применением этого так называемого «цианидного процесса». В качестве альтернативы рассматривается тиосульфатное выщелачивание золота. Основным реагентом в этом процессе является тиосульфат аммония, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, который относительно нетоксичен. Хотя этот процесс представляется экологически безопасным, лежащие в его основе химические превращения очень сложны и требуют тщательного изучения. Раствор, используемый для выщелачивания золота, содержит $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, Cu^{2+} , NH_3 и растворённый O_2 . Для присутствия свободного аммиака pH раствора должен быть выше 8.5.

Согласно предложенному механизму, в процессе выщелачивания на поверхности частиц золота образуется локальный гальванический микроэлемент, который работает следующим образом:

Anode:



Cathode:



6.1 Напишите суммарное уравнение реакции в этом гальваническом элементе.

6.2 В присутствии аммиака $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ окисляется кислородом O_2 обратно до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Напишите уравнение этой окислительно-восстановительной реакции в щелочном растворе и расставьте коэффициенты.

6.3 В этом процессе выщелачивания комплексный ион $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ выполняет функцию катализатора и ускоряет растворение золота. Напишите итоговое суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции растворения металлического золота, катализируемой комплексным ионом $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

6.4 Изобразите геометрию координационного окружения металла в комплексных ионах $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, указав координирующие атомы.

Константы образования, K_f , комплексов $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ и $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ равны соответственно $1.00 \cdot 10^{26}$ и $1.00 \cdot 10^{28}$. Рассмотрим раствор для выщелачивания, в котором равновесные концентрации частиц имеют следующие значения:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.100$; $[\text{NH}_3] = 0.100$, а суммарная концентрация частиц золота(II) = $5.50 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

6.5 Рассчитайте процентную долю ионов золота(II), находящихся в форме тиосульфатного комплекса.

Если концентрация O_2 недостаточно высока и $\text{pH} > 10$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ восстанавливает $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ до $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ с образованием тетратионат-иона $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$:



В щелочном растворе тетратионат диспропорционирует с образованием тритионата, $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, и тиосульфата.

6.6 Напишите уравнение этой реакции диспропорционирования и расставьте коэффициенты.

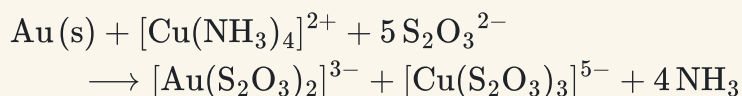
6.7 При слишком высокой концентрации O_2 тиосульфат $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ окисляется кислородом с образованием тритионат- и сульфат-ионов. Напишите уравнение этой реакции и расставьте коэффициенты.

Условие переведено с официального английского текста.

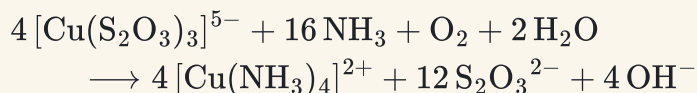
Ответы

Названия и SMILES используемых здесь частиц приведены в конце раздела «Решение».

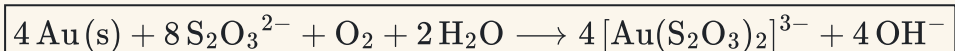
- 6.1



- 6.2



- 6.3



- 6.4 Оба комплекса золота(І) имеют **линейную** геометрию, координационное число 2 и угол донор–золото–донор, равный 180° . В $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$ донорными являются **атомы азота**, а в $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ — **концевые атомы серы** тиосульфатных лигандов.

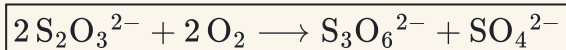
- 6.5

99.0%

- 6.6



- 6.7

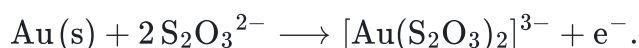


Решение

Все растворённые ионы и аммиак в приведённых ниже уравнениях находятся в водном растворе; кислород также растворён.

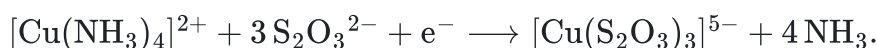
6.1 — Суммарная реакция в гальваническом элементе

При сложении двух приведённых анодных стадий сокращаются промежуточный ион диамминзолота(І) и аммиак:

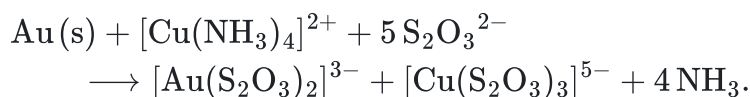


Золото окисляется из степени окисления 0 до +1.

При сложении двух катодных стадий сокращается промежуточный ион диамминмеди(ІІ):



Медь восстанавливается из степени окисления +2 до +1. При сложении этих суммарных полуреакций сокращается один электрон:



Суммарный заряд каждой части уравнения равен -8 .

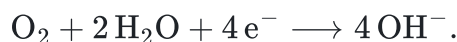
6.2 — Регенерация комплекса меди(II)

В $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$ три тиосульфатных лиганда имеют суммарный заряд -6 , поэтому степень окисления меди равна $+1$. В $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ аммиак нейтрален, поэтому степень окисления меди равна $+2$.

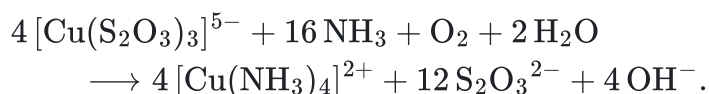
Следовательно, полуреакция окисления с учётом замещения лигандов имеет вид



Полуреакция восстановления кислорода в щелочном растворе имеет вид



Умножив полуреакцию с участием меди на четыре и сложив уравнения, получаем



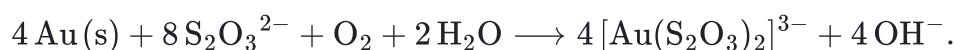
Суммарный заряд обеих частей уравнения равен -20 .

6.3 — Суммарная реакция растворения золота

Умножим уравнение реакции из 6.1 на четыре и прибавим уравнение реакции регенерации из 6.2. Сокращаются следующие частицы:

- Четыре иона тетраамминмеди(II) и четыре иона трис(тиосульфато)купрата(I).
- Шестнадцать молекул аммиака.
- Двенадцать из двадцати тиосульфат-ионов, первоначально находившихся в левой части уравнения.

В результате получаем



Таким образом, каждый из четырёх атомов золота отдаёт один электрон, а одна молекула кислорода принимает эти четыре электрона. Комплекс меди регенерируется, что объясняет его каталитическую роль.

6.4 — Геометрия координационного окружения

Оба комплекса содержат золото(I), которое имеет конфигурацию $5d^{10}$ и обычно образует линейные комплексы с двумя донорными атомами.

В **ионе диамминзолота(I)**, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, каждый аммиачный лиганд предоставляет неподелённую электронную пару своего атома азота.

- Изобразите золото в центре линейной структуры **N–Au–N**.
- Присоедините к каждому атому азота три атома водорода.
- Обозначьте угол N–Au–N как 180° и заключите комплекс в скобки, указав суммарный заряд $+1$.

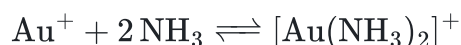
В **ионе бис(тиосульфато)аурата(I)**, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, каждый тиосульфатный лиганд связывается через концевой атом серы — атом серы, не связанный с кислородом. Мягкий ион золота(I) предпочтительно связывается с этим донорным атомом серы.

- Изобразите линейную структуру **S–Au–S** с углом 180° .
- Каждый координирующий атом серы связан со вторым атомом серы, к которому присоединены три атома кислорода.
- Заключите весь комплекс в скобки, указав суммарный заряд $3-$.

Линейная геометрия относится к двум донорным атомам и золоту; она не требует, чтобы все атомы лигандов лежали на этой прямой.

6.5 — Процентная доля золота в форме тиосульфатного комплекса

Равновесия образования комплексов имеют вид



и



Для их констант образования получаем

$$K_{f,N} = \frac{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Au}^+][\text{NH}_3]^2}, \quad K_{f,T} = \frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}^+][\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]^2}.$$

При делении концентрация свободных ионов золота(I) сокращается:

$$\frac{[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}{[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+} = \frac{1.00 \times 10^{28}}{1.00 \times 10^{26}} \left(\frac{0.100}{0.100} \right)^2 = 100.$$

Чтобы оценить вклад золота(I), не связанного в комплексы, воспользуемся уравнением материального баланса по золоту:

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] + [\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ + [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}.$$

Используя численные значения концентраций в mol dm^{-3} , получаем

$$C_{\text{Au}} = [\text{Au}^+] (1 + 10^{26}(0.100)^2 + 10^{28}(0.100)^2) = [\text{Au}^+] (1 + 10^{24} + 10^{26}).$$

Следовательно,

$$[\text{Au}^+] = \frac{5.50 \times 10^{-5}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} = 5.45 \times 10^{-31} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Вклад свободных ионов пренебрежимо мал. Концентрации комплексов равны

$$\begin{aligned} [\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+ &= 5.45 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} &= 5.45 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Используя неокруглённые значения, получаем искомую процентную долю:

$$\frac{10^{26}}{1 + 10^{24} + 10^{26}} \times 100\% = 99.0099 \dots \% = \boxed{99.0\%}.$$

6.6 — Диспропорционирование тетратионата

Суммы степеней окисления атомов серы в тетратионате, тритионате и тиосульфате соответственно равны

Ион	Сумма для серы	Среднее для серы
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	+10	+2.5
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	+10	+10/3
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+4	+2

При образовании тритионата средняя степень окисления серы повышается, а при образовании тиосульфата — понижается, что соответствует диспропорционированию.

Пусть из a тетратионат-ионов образуются b тритионат-ионов и c тиосульфат-ионов. Сохранение числа атомов серы и электронный баланс требуют выполнения соотношений

$$4a = 3b + 2c, \quad 10a = 10b + 4c.$$

Из них получаем наименьшее целочисленное соотношение

$$a : b : c = 4 : 2 : 5.$$

Уравнивая число атомов кислорода и водорода, а также заряд с помощью гидроксид-ионов и воды, получаем



В каждой части уравнения содержится 16 атомов серы, 30 атомов кислорода и 6 атомов водорода; заряд обеих частей равен -14 .

6.7 — Окисление тиосульфата избытком кислорода

Из баланса атомов серы и заряда следует, что на два тиосульфат-иона приходятся один тритионат-ион и один сульфат-ион.

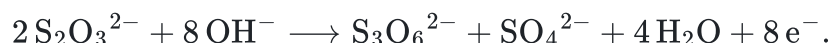
Сумма степеней окисления атомов серы увеличивается от

$$2(+4) = +8$$

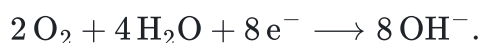
до

$$(+10) + (+6) = +16.$$

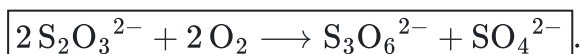
Таким образом, отдаётся восемь электронов. Соответствующая полуреакция окисления в щелочном растворе имеет вид



Две молекулы кислорода принимают эти электроны:



Складывая уравнения и сокращая электроны, гидроксид-ионы и воду, получаем



Обе части уравнения содержат четыре атома серы и десять атомов кислорода и имеют заряд -4 .

Названия частиц и SMILES

Для приведённых ниже координационных комплексов используются SMILES с донорно-акцепторными связями: стрелки направлены от донорных атомов к металлу. Эти записи кодируют связность атомов, однако линейную геометрию координационного окружения золота

необходимо задавать отдельно, как в 6.4. Кислородсодержащие анионы серы представлены одним из вариантов описания с локализованными связями и зарядами.

Частица и название	SMILES
Au, атом золота	[Au]
Au^+ , ион золота(I)	[Au+]
NH_3 , аммиак	N
O_2 , молекулярный кислород	O=O
H_2O , вода	O
OH^- , гидроксид-ион	[OH-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, тиосульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[S-]
$[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$, ион диамминзолота(I)	[NH3]->[Au+]<-[NH3]
$[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, ион бис(тиосульфато)аурата(I)	[Au+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, ион тетраамминмеди(II)	[Cu+2](<-[NH3])(<-[NH3])(<-[NH3])<-[NH3]
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$, ион диамминмеди(I)	[NH3]->[Cu+]<-[NH3]
$[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-}$, ион трис(тиосульфато)купрата(I)	[Cu+](<-[S-]S(=O)(=O)[O-])(<-[S-]S(=O)(=O)[O-])<-[S-]S(=O)(=O)[O-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, тетратионат-ион	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$, тритионат-ион	[O-]S(=O)(=O)SS(=O)(=O)[O-]
SO_4^{2-} , сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]

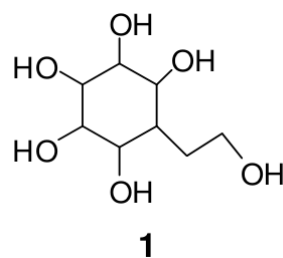
SMILES атома золота не описывает протяжённую металлическую решётку твёрдого золота.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Синтез карбасахара

Углеводы являются важнейшими компонентами живых клеток и источником энергии для животных. К ним относятся как простые сахара с небольшими молекулами, так и высокомолекулярные вещества. Соединения, образующиеся при замене атома кислорода в цикле сахара (эндоциклического атома кислорода) метиленовой группой, называют *псевдосахарами* или *карбасахарами*. Поскольку карбасахара устойчивы к гидролизу под действием кислот и ферментов, некоторые из них нашли применение в качестве ингибиторов гликозидаз.

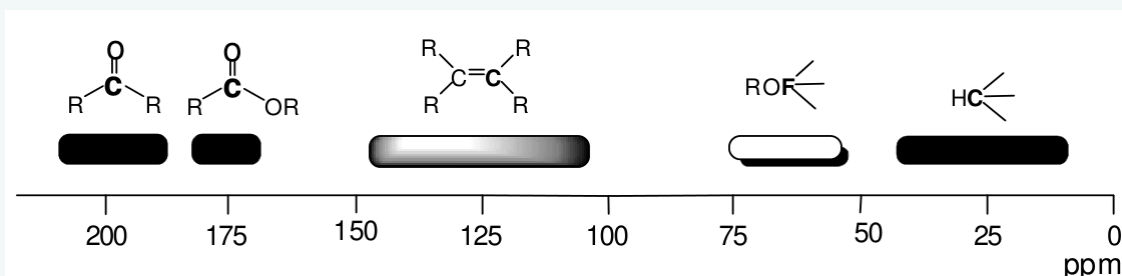
Ниже описаны полные синтезы двух изомерных карбасахаров со скелетом **1**.



Полный синтез **1** начинается с восстановления бензола натрием в жидком аммиаке с образованием **A**. Спектр ЯМР С-13 соединения **A** состоит из двух сигналов при 124.0 и 26.0 м. д.

Трихлорацетилхлорид в присутствии Zn образует реакционноспособную частицу **S** (см. схему 7.1). Один эквивалент **S** вступает в [2+2]-циклоприсоединение с **A**, образуя рацемический продукт **B**. Реакция **B** с Zn в уксусной кислоте даёт **C**. Соединение **C** содержит только углерод, водород и кислород. В спектре ЯМР С-13 соединения **C** наблюдаются три сигнала sp^2 -гибридизованных атомов углерода при 210.0, 126.5 и 125.3 м. д.

Реакция **C** с одним эквивалентом *m*-хлорпербензойной кислоты (*m*-CPBA) в хлористом метиле даёт **D** в качестве основного продукта. В спектре ЯМР С-13 соединения **D** также наблюдаются три сигнала в области sp^2 при 177.0, 125.8, 124.0 м. д.



Диапазоны химических сдвигов типичных функциональных групп в спектрах ЯМР ^{13}C

Scheme 7.1:

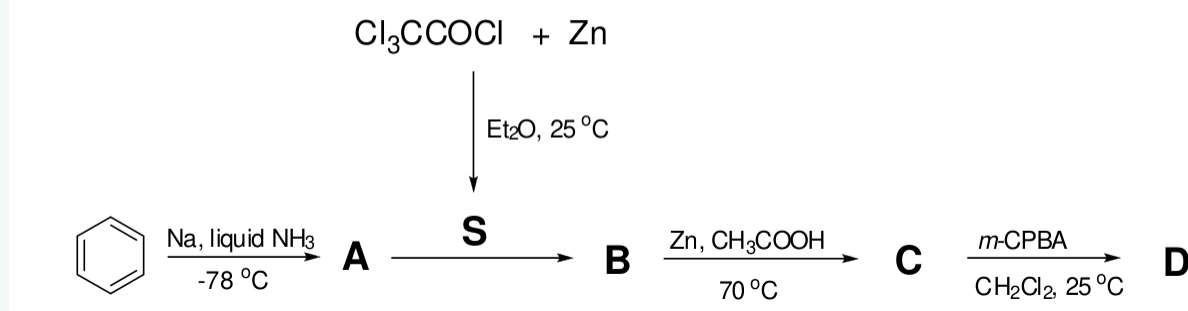


Схема 7.1:

7.1 Изобразите структуры **A**, **B**, **C**, **D** и промежуточной частицы **S**.

Восстановление **D** с помощью LiAlH_4 приводит к **E**, которое реагирует с избытком ацетилхлорида в пиридине с образованием **F** (схема 7.2).

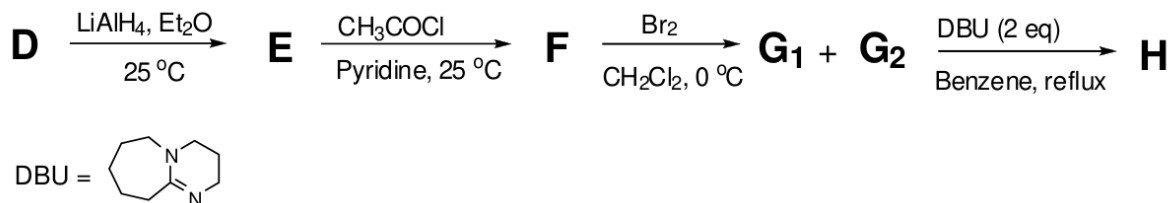


Схема 7.2:

7.2 Изобразите структуры **E** и **F** (используйте один энантиомер), обозначая пространственное расположение связей сплошными и штриховыми клиньями. Определите конфигурации (*R* или *S*) асимметрических атомов углерода в **E**.

Соединение **F** (используйте изображённый энантиомер) реагирует с бромом с образованием стереоизомеров **G**₁ и **G**₂.

7.3 Изобразите структуры **G**₁ и **G**₂, обозначая пространственное расположение связей сплошными и штриховыми клиньями.

Смесь **G**₁ и **G**₂ реагирует с двумя эквивалентами 1,8-диазацикло[5.4.0]ундец-7-ена (DBU), сильного аминного основания, с образованием **H**.

7.4 Изобразите структуру **H**, обозначая пространственное расположение связей сплошными и штриховыми клиньями.

Реакция **H** с синглетным кислородом (генерируемым *in situ*) даёт **I**. Хотя теоретически возможны два изомера, вследствие стерических затруднений и электронного отталкивания **I** образуется в виде единственного изомера.

Реакция **I** с избытком LiAlH₄ приводит к образованию **J** (см. схему 7.3). В спектре ЯМР С-13 соединения **J** наблюдаются 8 сигналов, два из которых находятся в области sp².

Реакция **J** с избытком ацетилхлорида в присутствии пиридина даёт **K**. Последующая реакция **K** с OsO₄ в присутствии 4-оксида 4-метилморфолина (NMO) даёт стереоизомеры **L** и **M**. При восстановлении избытком LiAlH₄ соединения **L** и **M** дают стереоизомеры **1a** и **1b** соответственно.

Scheme 7.3:

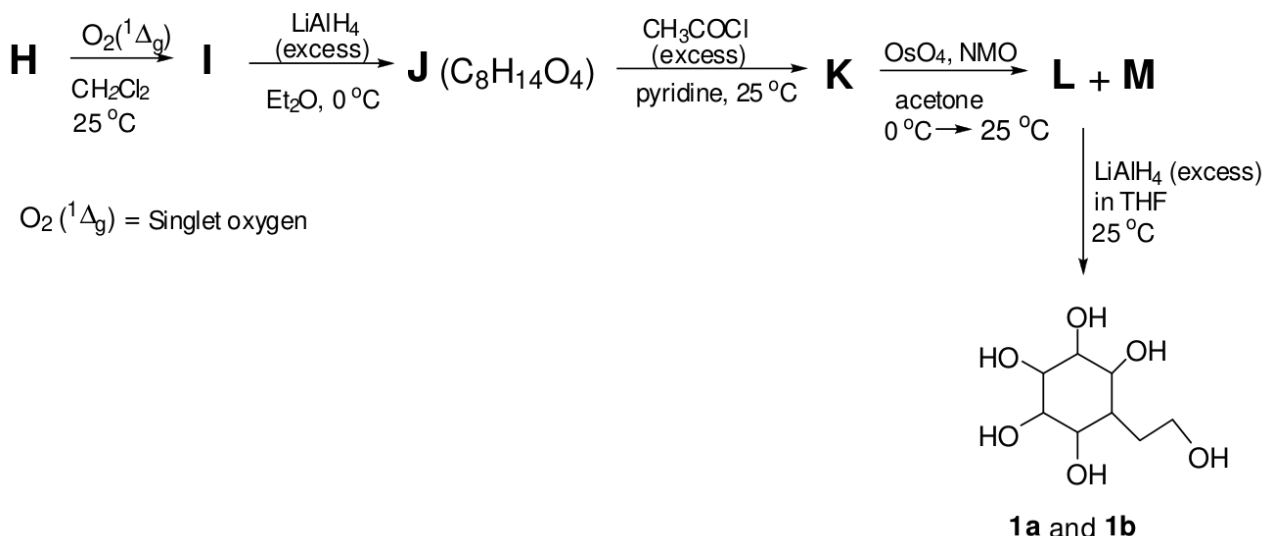


Схема 7.3:

7.5 Изобразите структуры **I**, **J**, **K**, **L**, **M**, **1a** и **1b**, обозначая пространственное расположение связей сплошными и штриховыми клиньями.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Условные обозначения на рисунках. Используйте плоский шестиугольник с нумерацией по часовой стрелке: C_1 — справа внизу, C_2 — внизу, C_3 — слева внизу, C_4 — слева вверх, C_5 — вверх и C_6 — справа вверх. Эти фиксированные обозначения позволяют проследить атомы на протяжении всего синтеза; они не зависят от локантов в систематических названиях.

Знак **+** обозначает сплошной клин, направленный к читателю; знак **–** — штриховой клин, направленный от читателя. Используйте обозначение **OAc** для $-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$. Начиная с **E**, связь от C_1 к гидроксиэтильной или ацетоксиэтильной боковой цепи всегда обозначается знаком **+**.

SMILES для **B–D** показывают один из энантиомеров каждой рацемической пары. Все последующие структуры соответствуют этому выбранному энантиомеру. Обозначения **G₁/G₂**, а также **L/M** вместе с **1a/1b** можно последовательно поменять местами.

• 7.1

A — циклогекса-1,4-диен: C1=CCC=CC1

S — дихлоркетен: O=C=C(Cl)Cl

B — рацемический цис-8,8-дихлорбицикло[4.2.0]окт-3-ен-7-он:

O=C1C(Cl)(Cl)[C@H]2[C@@H]1CC=CC2

C — рацемический цис-бицикло[4.2.0]окт-3-ен-7-он:



D — рацемический цис-7-оксабицикло[4.3.0]нон-3-ен-8-он:



В **B** и **C** циклобутановое кольцо цис-сочленено с циклогексеновым. В **D** атом кислорода внедрён между карбонильным атомом углерода и соседним узловым атомом, что приводит к образованию цис-сочленённого пятичленного лактона.

• 7.2

E — (1S,6S)-6-(2-гидроксиэтил)циклогекс-3-ен-1-ол:



F — 2-[(1S,6S)-6-ацетоксициклогекс-3-ен-1-ил]этилацетат:

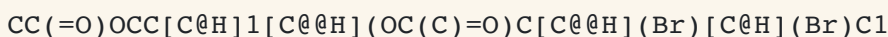


Оба соединения содержат связь $C_4 = C_5$. В **E** гидроксиэтильная группа при C_1 и группа C_2 -ОН имеют обозначение **+**, то есть расположены цис. Оба асимметрических атома углерода имеют конфигурацию *S*. Для получения **F** замените оба атома водорода спиртовых групп ацетильными группами, не изменяя ни одну из конфигураций.

• 7.3

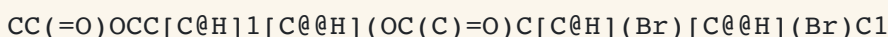
Оба продукта являются стереоизомерами **2-(2-ацетокси-4,5-дибромциклогексил)этилацетата**.

G₁:



Изобразите C_4 -Br со знаком **+**, а C_5 -Br — со знаком **-**.

G₂:



Изобразите C_4 -Br со знаком **-**, а C_5 -Br — со знаком **+**.

Исходная боковая цепь при C_1 и группа C_2 -ОАс сохраняют знак **+** в обоих продуктах.

• 7.4

H — 2-(6-ацетоксициклогекса-2,4-диен-1-ил)этилацетат:



Изобразите сопряжённый диен $C_3 = C_4 - C_5 = C_6$, сохранив знак **+** у связей с боковой цепью при C_1 и с группой C_2 -ОАс.

• 7.5

I — 2-(8-ацетокси-2,3-диоксабицикло[2.2.2]окт-5-ен-7-ил)этилацетат, эндопероксид:



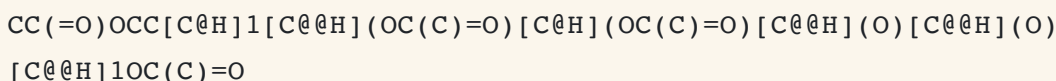
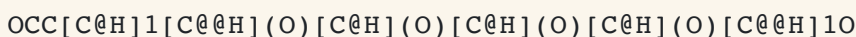
Изобразите мостик $-O-O-$ между C_3 и C_6 , обозначив обе связи углерод-кислород знаком **-**. Оставшаяся двойная связь — $C_4 = C_5$.

J — 3-(2-гидроксиэтил)циклогекс-5-ен-1,2,4-триол:

Изобразите $\text{C}_2\text{-OH}$ со знаком +, $\text{C}_3\text{-OH}$ со знаком – и $\text{C}_6\text{-OH}$ со знаком –, сохранив $\text{C}_4 = \text{C}_5$.

K — 2-(2,5,6-триацетоксициклогекс-3-ен-1-ил)этилацетат:

Это тетраацетат J, сохраняющий все конфигурации.

L — 2-(2,3,6-триацетокси-4,5-дигидроксициклогексил)этилацетат, диастереомер L:**M — 2-(2,3,6-триацетокси-4,5-дигидроксициклогексил)этилацетат, диастереомер M:****1a — 6-(2-гидроксиэтил)циклогексан-1,2,3,4,5-пентол, стереоизомер 1a:****1b — 6-(2-гидроксиэтил)циклогексан-1,2,3,4,5-пентол, стереоизомер 1b:**

Точное расположение сплошных и штриховых клиньев в их структурах:

Соединение	Заместитель при C_2	Заместитель при C_3	Заместитель при C_4	Заместитель при C_5	Заместитель при C_6
L	OAc +	OAc –	OH +	OH +	OAc –
M	OAc +	OAc –	OH –	OH –	OAc –
1a	OH +	OH –	OH +	OH +	OH –
1b	OH +	OH –	OH –	OH –	OH –

Решение

В приведённых ниже уравнениях восстановления используются формальные эквиваленты восстанавливающего водорода: $2[\text{H}]$ обозначает $2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ в сбалансированном полууравнении восстановления органического соединения. Эти эквиваленты обеспечиваются указанным восстановителем и последующей обработкой реакционной смеси.

7.1 — Определение структур A, S, B, C и D

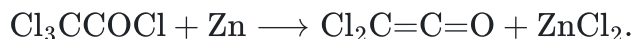
Бензол, c1ccccc1 , восстанавливается до несопряжённого диена A:



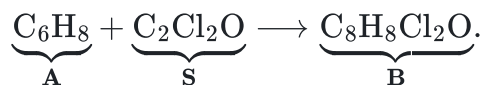
В циклогекса-1,4-диене имеются четыре эквивалентных алкеновых атома углерода и два эквивалентных метиленовых атома углерода. Поэтому он даёт ровно два наблюдаемых типа углеродного окружения:

$$\delta_{\text{алкен}} = 124.0 \text{ ppm}, \quad \delta_{\text{метилен}} = 26.0 \text{ ppm}.$$

Трихлорацетилхлорид, $\text{O}=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$, подвергается дехлорированию под действием цинка с образованием **дихлоркетена S**:

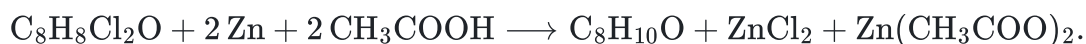


Окружение центрального атома углерода кетена практически линейное. Его двойная связь углерод–углерод вступает в [2+2]-циклоприсоединение с одной двойной связью **A**, образуя четырёхчленное кетонное кольцо **B**:



Относительная конфигурация алкена сохраняется, что приводит к **цис-сочленённому** продукту. Атака с любой из двух сторон ахирального диена даёт два энантиомера в равных количествах.

Цинк в уксусной кислоте, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, заменяет оба атома хлора водородом:



Таким образом, **C** — соответствующий бициклический циклобутанон, не содержащий хлора. Его три сигнала в области sp^2 относятся к следующим атомам:

Химический сдвиг	Отнесение
210.0 ppm	Карбонильный атом углерода кетона
126.5, 125.3 ppm	Два неэквивалентных алкеновых атома углерода

Следующий реагент — **3-хлорпероксибензойная кислота**, $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$. Переход от сигнала кетонной карбонильной группы при 210.0 ppm к сигналу сложноэфирной карбонильной группы при 177.0 ppm при сохранении двух алкеновых сигналов указывает на **окисление Байера–Виллигера**.

Более замещённый узловой атом углерода мигрирует предпочтительнее, чем метиленовый атом углерода. Поэтому кислород внедряется между узловым и карбонильным атомами углерода, расширяя циклобутаноновый цикл до пятичленного лактона **D**. Миграция протекает с сохранением конфигурации.

Сбалансированное уравнение окисления:

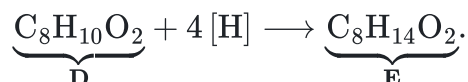


где побочный продукт — **3-хлорбензойная кислота**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$.

Эпоксидирование алкена привело бы к исчезновению двух сигналов алкеновых атомов углерода и сохранению кетонной карбонильной группы; это не соответствует наблюдаемому спектру.

7.2 — Восстановление, ацетилирование и конфигурации E

Алюмогидрид лития, $[\text{Li}^+].[\text{AlH}_4^-]$, восстанавливает карбонильную группу лактона и раскрывает лактонный цикл:



Разрывается связь ацил–кислород. Атом кислорода, уже связанный с C_2 , становится частью гидроксильной группы при этом атоме, тогда как бывший карбонильный атом углерода становится концевым атомом углерода боковой цепи — $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ при C_1 . Следовательно, два заместителя сохраняют **цис**-расположение.

В выбранном изображении обе связи с заместителями показаны сплошными клиньями, а оба атома водорода при стереоцентрах направлены от читателя. Приоритеты по правилам CIP:

Центр	Приоритет 1	Приоритет 2	Приоритет 3	Приоритет 4
C_1	Путь по кольцу через C_2	Гидроксиэтильная боковая цепь	Путь по кольцу через C_6	H
C_2	ОН	Путь по кольцу через C_1	Путь по кольцу через C_3	H

У C_1 боковая цепь имеет более высокий приоритет, чем путь через C_6 , поскольку при продвижении по ней кислород при конечном атоме углерода встречается раньше, чем на конкурирующем пути по кольцу. В указанной проекции последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ направлена против часовой стрелки у обоих центров, а H направлен от читателя. Поэтому

$$C_1 = S, \quad C_2 = S.$$

В систематическом названии **E** эти центры занимают положения 6 и 1 соответственно. Выбор зеркального изображения дал бы *R, R*.

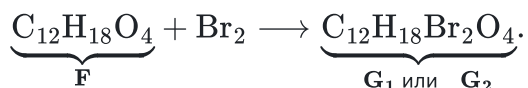
Ацетилхлорид, $CC(=O)Cl$, ацетирует обе спиртовые группы. Пиридин, $n1cccc1$, связывает хлороводород в виде хлорида пиридиния, $[Cl-].[nH+]1cccc1$:



Ацетилирование изменяет заместители при атомах кислорода, не разрывая ни одну из связей стереогенного атома углерода с кислородом, и даёт **F** с неизменными конфигурациями.

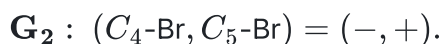
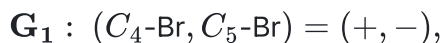
7.3 — Бромирование с образованием G_1 и G_2

Бром, $BrBr$, присоединяется по связи $C_4 = C_5$:



Алкен образует мостиковый бромониевый интермедиат. Бромид-ион раскрывает его с противоположной стороны, поэтому происходит **анти**-присоединение и два атома брома располагаются **транс**.

Две стороны алкена диастереотопны, поскольку **F** уже содержит стереоцентры. Поэтому присоединение с разных сторон даёт два диастереомера, приведённых в разделе «Ответы»:



7.4 — Двойное элиминирование с образованием **H**

DBU, **1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ен**, имеет SMILES $C1CCC2=NCCCN2CC1$.

В реакционноспособной конформации кресла любого из двух дибромидов вицинальные транс-расположенные атомы брома могут занимать аксиальные положения. В этом случае каждому из них соответствует антиперипланарный аксиальный атом водорода при соседнем метиленовом атоме углерода. В результате двух элиминирований E2 отщепляются:

- атом брома при C_4 и атом водорода при C_3 ;
- атом брома при C_5 и атом водорода при C_6 .

Это даёт сопряжённый диен

$$C_3 = C_4 - C_5 = C_6.$$

Оба дибромиды превращаются в одно и то же соединение **H**, поскольку стереоцентры, образовавшиеся при бромировании, становятся тригональными алкеновыми атомами углерода.

Сбалансированное уравнение реакции:

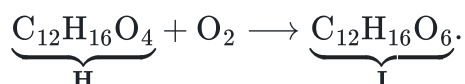


Образующаяся соль — **гидробромид DBU**, $[Br^-] \cdot C_1CCC2=[NH^+]CCCN2CC1$. Исходные конфигурации при C_1 и C_2 сохраняются.

7.5 — Образование эндопероксида и завершение синтеза карбасахаров

Образование I. Связность атомов синглетного молекулярного кислорода описывается SMILES $O=O$; его электронное состояние $^1\Delta_g$ необходимо указывать отдельно, поскольку обычная запись SMILES не кодирует это состояние.

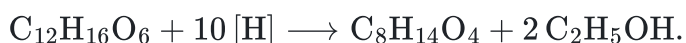
Он вступает в $[4+2]$ -циклоприсоединение с сопряжённым диеном:



Две новые связи углерод–кислород образуются при C_3 и C_6 , а оставшаяся двойная связь — $C_4 = C_5$. Цис-расположенные заместители при C_1 и C_2 занимают сторону **+**. Подход с противоположной стороны сводит к минимуму указанные стерическое и электронное отталкивания. Таким образом, обе связи углерод–кислород пероксидного мостика имеют знак **–**.

Образование J. Избыток алюмогидрида лития восстанавливает пероксидную связь и обе ацетатные группы. Связи углерод–кислород при C_3 и C_6 остаются целыми, поэтому обе образующиеся гидроксильные группы сохраняют конфигурацию **–**.

Восстановление каждой ацетатной группы требует четырёх формальных эквивалентов водорода и сопровождается выделением **этанола**, CCO . Расщепление пероксидной связи требует ещё двух:



Следовательно, продукт содержит:

- гидроксильную боковую цепь при C_1 , **+**;
- OH при C_2 , **+**;
- OH при C_3 и C_6 , обе **–**;
- одну двойную связь, $C_4 = C_5$.

Это соответствует указанной формуле $C_8H_{14}O_4$. Все восемь атомов углерода неэквивалентны, и ровно два из них имеют sp^2 -гибридизацию, что согласуется с данными ЯМР.

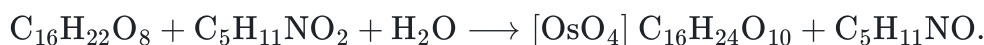
Образование K. Все четыре гидроксильные группы ацетируются:



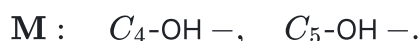
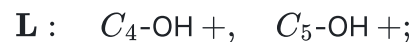
Таким образом, **K** — тетраацетат **J** с неизменной стереохимией и той же двойной связью $C_4 = C_5$.

Образование L и M. Тетраоксид осмия, $O=[Os](=O)(=O)=O$, присоединяется к алкену с образованием циклического осматного эфира. Гидролиз приводит к **син-вицинальному диолу**.

Соокислителем служит **4-оксид 4-метилморфолина**, $C[N+](1([O-]))CCOCC1$; продукт его восстановления — **4-метилморфолин**, $CN1CCOCC1$. Сбалансированное суммарное уравнение превращения, включая гидролитическую обработку реакционной смеси:

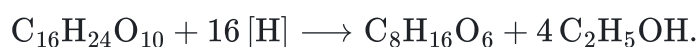


Присоединение с каждой из двух сторон даёт:



Все ранее сформированные конфигурации остаются неизменными.

Образование 1a и 1b. Наконец, избыток алюмогидрида лития удаляет четыре ацетатные защитные группы. Для каждого из диастереомеров



Таким образом, происходят превращения



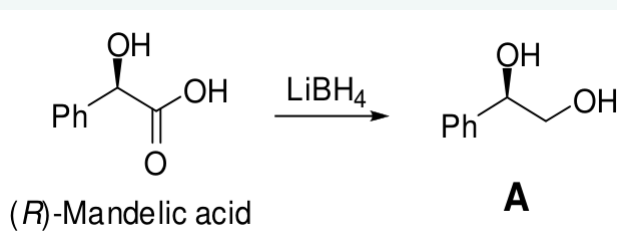
Каждый конечный продукт содержит пять гидроксильных групп при кольце и одну концевую гидроксильную группу в боковой цепи. Два карбасакхара различаются конфигурациями при C_4 и C_5 — центрах, образовавшихся при син-дигидроксилировании под действием соединения осмия.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Клик-химия

Клик-химия — это химическая концепция, предложенная К. В. Sharpless в 2001 году и описывающая совокупность химических реакций, которые позволяют быстро, надёжно и с количественным выходом получать вещества путём соединения молекул через небольшие фрагменты в мягких условиях. Недавно эта методология была использована на ключевой стадии следующего синтеза бициклических соединений.

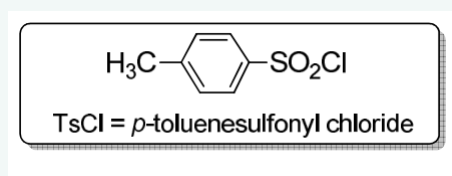
Миндальная кислота — природное соединение с широкими синтетическими возможностями, широко используемое в синтезе в качестве источника хиральности («хирального пула»). Восстановление (*R*)-миндальной кислоты с помощью $LiBH_4$ приводит к образованию **A**.



Реакция **A** с одним эквивалентом *p*-толуолсульфонилхлорида даёт **B** (схема 8.1). Нагревание **B** в пиридине приводит к образованию **C**. В ходе этого превращения соединения **B** и **C** сохраняют свои абсолютные конфигурации.



Схема 8.1:



8.1 Изобразите структуры **B** и **C** с правильной стереохимией. Во всей этой задаче используйте обозначение связей сплошными и штриховыми клиньями.

Реакция **C** с азидом натрия в водном ацетонитриле даёт смесь энантиомерно чистых региоизомеров **D** и **E** в соотношении 3 : 1 (схема 8.2). В то же время соединение **B** в тех же условиях даёт **E** в качестве единственного продукта.

Scheme 8.2:

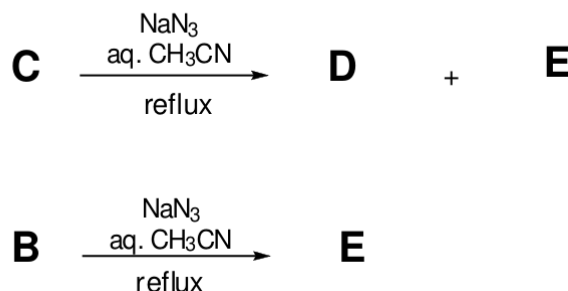


Схема 8.2:

8.2 Изобразите структуры **D** и **E** с правильной стереохимией.

Часть I: Соединения **D** и **E** по отдельности вводят в реакцию с 3-бромпроп-1-ином в присутствии NaH, получая соответственно **F** и **G** (схема 8.3). Нагревание **F** и **G** по отдельности в толуоле даёт бициклические продукты **H** и **I** соответственно.

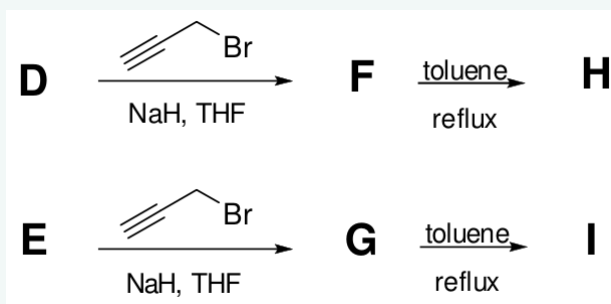


Схема 8.3:

8.3 Изобразите структуры соединений **F**, **G**, **H** и **I** с правильной стереохимией.

Часть II: При раздельном взаимодействии **D** и **E** с диметилацетилендикарбоксилатом в воде при 70 °C образуются оптически активные моноциклические региоизомеры **J** и **K** соответственно (схема 8.4). Последующая обработка **J** и **K** с помощью **NaH** даёт конечные бициклические продукты **L** и **M** соответственно, оба из которых имеют формулу $C_{13}H_{11}N_3O_4$.

Scheme 8.4:

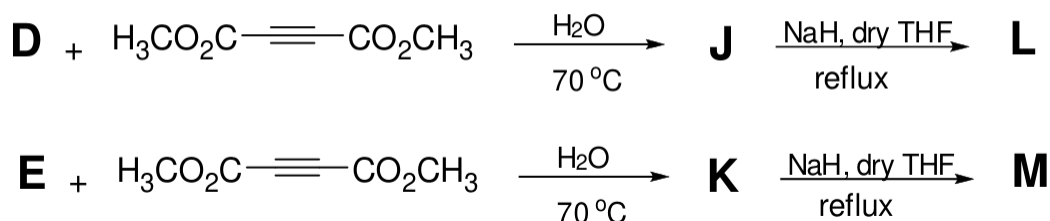


Схема 8.4:

8.4 Изобразите структуры соединений **J**, **K**, **L** и **M** с правильной стереохимией.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Все приведённые ниже конфигурации относятся к стереоцентру, несущему фенильную группу. Названия бициклических соединений явно описывают конденсированный гетероциклический скелет.

• 8.1

B: (2*R*)-2-Гидрокси-2-фенилэтил-4-метилбензолсульфонат.

SMILES: Cc1ccc(S(=O)(=O)OC[C@H](O)c2ccccc2)cc1

C: (2*R*)-2-Фенилоксиран, также называемый (*R*)-оксидом стирола.

SMILES: c1ccccc1[C@@H]1CO1

• 8.2

D: (2*S*)-2-Азидо-2-фенилэтан-1-ол, основной продукт.

SMILES: OC[C@@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

E: (1*R*)-2-Азидо-1-фенилэтан-1-ол, минорный продукт из **C** и единственный продукт из **B**.

SMILES: [N-]=[N+]=NC[C@H](O)c1ccccc1

• 8.3

F: 3-[(2*S*)-2-Азидо-2-фенилэтокси]проп-1-ин.

SMILES: C#CCOC[C@@H](N=[N+]=[N-])c1ccccc1

G: 3-[(1*R*)-2-Азидо-1-фенилэтокси]проп-1-ин.

SMILES: C#CCO[C@H](CN=[N+]=[N-])c1ccccc1

H: (2*S*)-2-Фенил-4-окса-1,8,9-триазабицикло[4.3.0]нона-6,8-диен.

SMILES: c1nnn2[C@@H](C3CCCCC3)COCc12

I: (3*R*)-3-Фенил-4-окса-1,8,9-триазабицикло[4.3.0]нона-6,8-диен.

SMILES: c1nnn2C[C@H](C3CCCCC3)OCc12

• 8.4

J: Диметил-1-[(1*S*)-2-гидрокси-1-фенилэтил]-1*H*-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат.

SMILES: COC(=O)c1nnn([C@H](CO)c2CCCCC2)c1C(=O)OC

K: Диметил-1-[(2*R*)-2-гидрокси-2-фенилэтил]-1*H*-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат.

SMILES: COC(=O)c1nnn(C[C@H](O)c2CCCCC2)c1C(=O)OC

L: Метил-(2*S*)-5-оксо-2-фенил-4-окса-1,8,9-триазабицикло[4.3.0]нона-6,8-диен-7-карбоксилат.

SMILES: COC(=O)c1nnn2[C@@H](C3CCCCC3)COC(=O)c12

M: Метил-(3*R*)-5-оксо-3-фенил-4-окса-1,8,9-триазабицикло[4.3.0]нона-6,8-диен-7-карбоксилат.

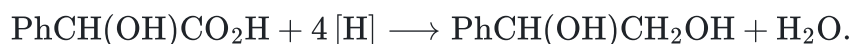
SMILES: COC(=O)c1nnn2C[C@H](C3CCCCC3)OC(=O)c12

Решение

Здесь Ph обозначает фенил, Me — метил, а Ts — *p*-толуолсульфонил.

Исходным веществом является (*R*)-миндальная кислота, O=C(O)[C@H](O)c1ccccc1.

Восстановление даёт **A**, (1*R*)-1-фенилэтан-1,2-диол, OC[C@H](O)c1ccccc1. Формальное уравнение восстановления органического соединения имеет вид



Здесь [*H*] обозначает восстановительные эквиваленты, источником которых служит борогидрид лития, [Li+].[BH4-], с последующим протонированием при обработке реакционной смеси; SMILES воды — O. Существующий стереоцентр сохраняется.

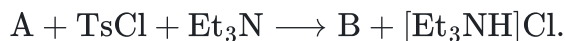
Правила изображения сплошных и штриховых клиньев. Для каждого продукта расположите фенильную группу слева внизу, а углеродную боковую цепь справа внизу от стереоцентра, используя обычные связи, как на рисунке **A**. Непосредственно связанный с этим атомом углерода атом кислорода или азота расположите над ним:

- Для **B, C, E, G, I, K и M** изобразите эту связь с гетероатомом **сплошным клином**, направив атом водорода от наблюдателя.
- Для **D, F, H, J и L** изобразите её **штриховым клином**, направив атом водорода к наблюдателю.

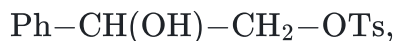
При такой ориентации это соответственно конфигурации *R* и *S*. Связи, замыкающие циклы, указаны ниже; рисунки не подразумевают фиксированной конформации гибких циклов.

8.1 — Определение В и С

Один эквивалент *p*-толуолсульфонилхлорида, $\text{Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1}$, превращает менее пространственно затруднённую первичную гидроксильную группу **A** в тозилат:



Триэтиламин, CCN(CC)CC , принимает протон с образованием хлорида триэтиламмония, $\text{CC[NH+]}(\text{CC})\text{CC} \cdot [\text{Cl-}]$. Таким образом, **B** имеет следующую последовательность связей:



с исходным стереоцентром конфигурации *R*.

При нагревании атом кислорода оставшейся гидроксильной группы атакует первичный атом углерода, несущий тозилатную группу. Внутримолекулярное замещение замыкает трёхчленный эпоксидный цикл, а пиридин принимает протон гидроксильной группы:



Пиридин — n1ccccc1 ; катион пиридиния — $\text{c1cc[nH+]}cc1$; *p*-толуолсульфонат — $\text{Cc1ccc(S(=O)(=O)[O-])cc1}$.

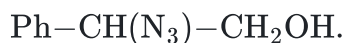
Замещение происходит у концевого нестереогенного атома углерода. Связь бензильного атома углерода с кислородом остаётся неизменной, поэтому **C** представляет собой (*R*)-2-фенилоксиран.

Чтобы изобразить **C**, соедините атом кислорода гидроксильной группы исходного скелета **A** с соседним концевым атомом углерода, получив треугольник, состоящий из атома кислорода, атома углерода, несущего фенильную группу, и CH_2 . Указанное сохранение конфигурации также исключает путь, включающий замещение у бензильного стереоцентра.

8.2 — Определение D и E

Азид натрия, $[\text{Na+}] \cdot [\text{N-}]=[\text{N+}]=[\text{N-}]$, служит источником азид-иона, $[\text{N-}]=[\text{N+}]=[\text{N-}]$. Атака с тыльной стороны может раскрывать цикл **C** у любого из двух атомов углерода.

1. **Атака бензильного атома углерода:** связь бензильного атома углерода с кислородом разрывается, и конфигурация этого стереоцентра обращается. Исходный атом кислорода эпоксидного цикла остаётся при концевом атоме углерода и протонируется. При этом образуется **D**, азидоспирт с конфигурацией *S*:



2. **Атака концевого атома углерода:** связь концевого атома углерода с кислородом разрывается, тогда как связь бензильного атома углерода с кислородом сохраняется. При этом образуется **E**, азидоспирт с конфигурацией *R*:

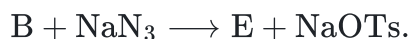


Уравнения отдельных путей раскрытия цикла с расставленными коэффициентами имеют вид



Гидроксид натрия — $[\text{Na+}] \cdot [\text{OH-}]$. Указанное в условии соотношение продуктов составляет **D : E = 3 : 1**.

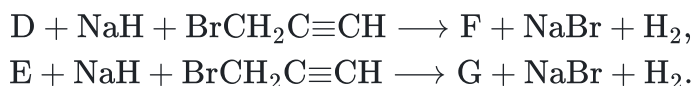
Реакция **B** независимо подтверждает строение **E**. Азид непосредственно замещает концевую тозилатную группу:



p-Толуолсульфонат натрия — $[\text{Na}^+] \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$. Поскольку это замещение происходит не у стереоцентра, его конфигурация *R* сохраняется.

8.3 — Определение F, G, H и I

Гидрид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}^-]$, отщепляет протон спиртовой группы. Образующийся кислородный нуклеофил вытесняет бромид из 3-бромпроп-1-ина, или пропаргилбромида, $\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$. В результате этих реакций синтеза простых эфиров по Вильямсону образуются



Бромид натрия — $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$, а водород — $[\text{H}][\text{H}]$.

Следовательно:

- **F** имеет последовательность связей $\text{Ph}-\text{CH}(\text{N}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$ с сохранением конфигурации *S*.
- **G** имеет последовательность связей $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH})-\text{CH}_2\text{N}_3$ с сохранением конфигурации *R*.

Нагревание вызывает **внутримолекулярное азид-алкиновое [3 + 2]-циклоприсоединение**:



Все три атома азота азидной группы и оба атома углерода алкина становятся пятью атомами 1,2,3-триазола; ни один атом не отщепляется.

Для следующих указаний по изображению структур пронумеруйте триазол последовательно **N1–N2–N3–C4–C5–N1**, причём N1 — это атом азота, исходно связанный с углеродной цепью. Это положения в триазоле, отличные от нумерации бициклической системы, использованной в приведённых выше названиях.

Соединяющая цепь способствует замыканию шестичленного второго цикла. Атом углерода алкина, несущий соединяющий фрагмент CH_2O , становится **C5**, соседним с N1; исходный концевой атом углерода алкина становится **C4**, несущим атом водорода.

Точная последовательность связей в конденсированных циклах такова:

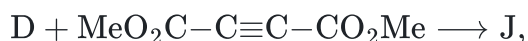
- **H**: Начиная с N1, пройдите по шестичленному циклу через атом углерода конфигурации *S*, несущий фенильную группу, затем через $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$, затем через C5 и вернитесь к N1.
- **I**: Начиная с N1, пройдите по шестичленному циклу через CH_2 , затем через атом углерода конфигурации *R*, несущий фенильную группу, затем через $\text{O}-\text{CH}_2$, затем через C5 и вернитесь к N1.

Таким образом, в обоих продуктах триазольный и шестичленный простой эфирный циклы имеют общую **связь N1–C5**. В одном из допустимых изображений по Кекуле двойные связи расположены между N2 и N3 и между C4 и C5.

Ни одно из циклоприсоединений не изменяет связей у стереоцентра. Поэтому **H** сохраняет конфигурацию *S*, а **I** — конфигурацию *R*. Их формулы остаются $C_{11}H_{11}N_3O$, совпадая с формулами **F** и **G**.

8.4 — Определение J, K, L и M

Диметилацетилендикарбоксилат, $\text{SOC}(=\text{O})\text{C}\equiv\text{C}(=\text{O})\text{OC}$, вступает в межмолекулярное азид-алкиновое циклоприсоединение с каждым из азидоспиртов:



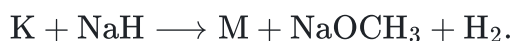
Поскольку алкин симметричен, оба атома углерода триазола несут метиловую сложноэфирную группу. При использовании введённой выше нумерации триазола:

- **J** имеет заместитель $\text{CH}(\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$, присоединённый к N1 через бензильный атом углерода конфигурации *S*, и группы CO_2Me как при C4, так и при C5.
- **K** имеет заместитель $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$, присоединённый к N1 через концевую группу CH_2 , и также группы CO_2Me как при C4, так и при C5. Его бензильный центр сохраняет конфигурацию *R*.

Региоизомерия **J** и **K** обусловлена различным порядком соединения атомов в **D** и **E**.

Затем гидрид натрия отщепляет оставшийся протон спиртовой группы. Кислородный нуклеофил атакует карбонильный атом углерода **сложноэфирной группы при C5**, образуя шестичленный циклический сложный эфир. Распад тетраэдрического интермедиата сопровождается отщеплением метоксид-иона. **Метиловая сложноэфирная группа при C4 остаётся неизменной.**

Уравнения реакций в основных условиях с расставленными коэффициентами имеют вид



Метоксид натрия — $[\text{Na}^+] \cdot \text{C}[\text{O}^-]$.

Для точного изображения продуктов:

- **L**: Начиная с N1 триазола, пройдите по новому шестичленному циклу через атом углерода конфигурации *S*, несущий фенильную группу, затем через $\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})$, затем через C5 триазола и вернитесь к N1.
- **M**: Начиная с N1 триазола, пройдите по новому шестичленному циклу через CH_2 , затем через атом углерода конфигурации *R*, несущий фенильную группу, затем через $\text{O}-\text{C}(=\text{O})$, затем через C5 триазола и вернитесь к N1.

На обоих рисунках сохраните заместитель CO_2Me при C4 триазола. У стереоцентра замещение не происходит, поэтому **L** сохраняет конфигурацию *S*, а **M** — конфигурацию *R*.

Проверка молекулярной формулы:



При циклизации органическая молекула теряет атомы, в совокупности составляющие молекулу метанола, CO:



что согласуется с формулой, указанной как для **L**, так и для **M**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.