

IChO 2012

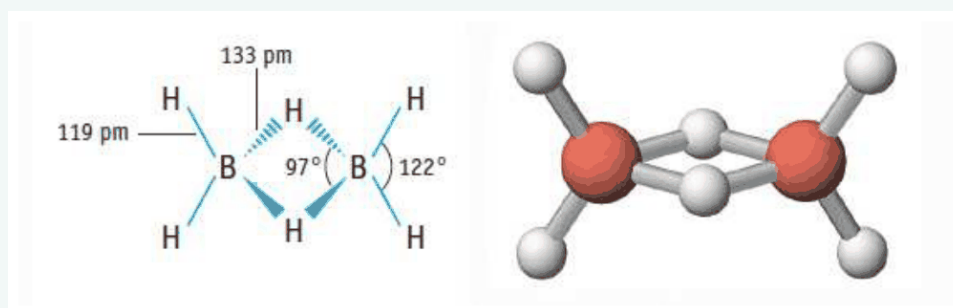
Теоретические задачи и решения · Вашингтон, США · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2012/

Задача 1: Гидриды бора и другие соединения бора

А. Гидриды бора и другие соединения бора

Основы химии гидридов бора впервые заложил Альфред Шток (1876 - 1946). Охарактеризовано более 20 нейтральных молекулярных гидридов бора с общей формулой B_xH_y . Простейший гидрид бора — диборан, B_2H_6 .



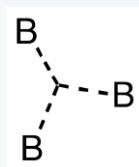
1.1 Используя приведённые ниже данные, выведите молекулярные формулы двух других представителей этого ряда гидридов бора, **A** и **B**.

Вещество	Агрегатное состояние (25 °C, 1 бар)	Массовая доля бора, %	Молярная масса (g mol ⁻¹)
A	Жидкость	83.1	65.1
B	Твёрдое вещество	88.5	122.2

Уильям Липскомб получил Нобелевскую премию по химии в 1976 году за «исследования структуры гидридов бора, проясняющие проблемы химической связи». Липскомб установил, что во всех гидридах бора каждый атом В образует обычную двухэлектронную связь по крайней мере с одним атомом Н (В—Н). Однако существуют и дополнительные связи нескольких типов, и он разработал схему описания структуры борана путём присвоения ему числа *styx*, где:

s = число мостиков В—Н—В в молекуле,

t = число трёхцентровых связей ВВВ в молекуле,



y = число двухцентровых связей В—В в молекуле,

x = число групп ВН₂ в молекуле.

Число *styx* для B_2H_6 равно 2002.

1.2 Предложите структуру тетраборана B_4H_{10} с числом *styx* 4012.

1.3 Соединение на основе бора состоит из бора, углерода, хлора и кислорода. Спектральные измерения показывают, что молекула содержит атомы В двух типов, с тетраэдрическим и плоским тригональным окружением, в соотношении 1 : 3 соответственно. Эти спектры также согласуются с наличием тройной связи CO . Молекулярная формула соединения — B_4CCl_6O . Предложите структуру его молекулы.

В. Термохимия соединений бора

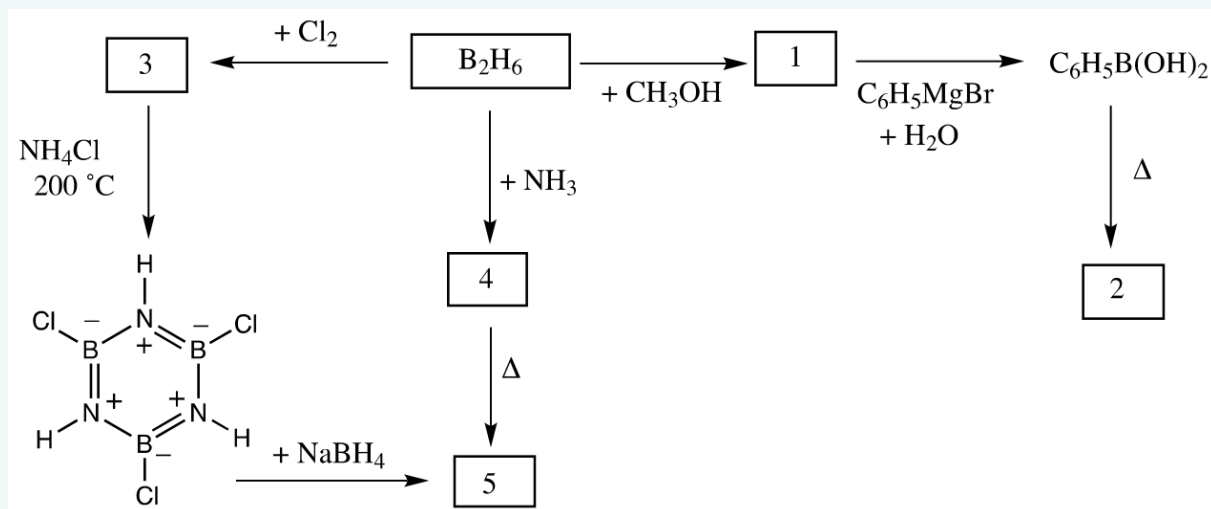
1.4 Оцените энтальпию диссоциации одинарной связи В-В в $B_2Cl_4(g)$, используя следующую информацию:

Связь	Энтальпия диссоциации связи ($kJ\ mol^{-1}$)
B—Cl	443
Cl—Cl	242

Соединение	$\Delta_f H^\circ$ ($kJ\ mol^{-1}$)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

С. Химия диборана

1.5 Приведите структуру каждого пронумерованного соединения в представленной ниже схеме. Каждое пронумерованное соединение содержит бор.



ПРИМЕЧАНИЯ:

- Температура кипения соединения **5** составляет $55\ ^\circ C$.
- Во всех реакциях реагенты используются в избытке.
- Понижение температуры замерзания раствора $0.312\ g$ соединения **2** в $25.0\ g$ бензола составляет $0.205\ ^\circ C$. Криоскопическая постоянная бензола равна $5.12\ kg\ K\ mol^{-1}$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Обычная запись SMILES не позволяет непосредственно кодировать трёхцентровую двухэлектронную связь. В приведённых ниже **расширенных записях связности SMILES** для явно заданной связности боранов символ ~ обозначает контакты, относящиеся к таким связям. Эти строки требуют сопроводительного описания связей. В пункте 1.1 определяются молекулярные формулы, а не однозначная связность каркасов, поэтому для присвоения структурных записей SMILES в этом пункте потребовалась бы дополнительная информация.

- **1.1:** **A** — пентаборан(11), B_5H_{11} ; **B** — декаборан(14), $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$.
- **1.2:** Тетраборан(10), B_4H_{10} , имеет неплоский борный каркас в форме сложенной бабочки: два атома в группах BH на линии сгиба соединены одной обычной связью B—B, два атома в группах BH₂ находятся на концах крыльев, а четыре водородных мостика соединяют атомы на линии сгиба с концами крыльев. Расширенная запись связности SMILES: $[\text{BH}]12\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}2]\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}]1\sim[\text{H}]\sim[\text{BH}2]\sim[\text{H}]\sim2$.
- **1.3:** Аддукт монооксида углерода с трис(дихлорборил)бораном, $(\text{Cl}_2\text{B})_3\text{B} \leftarrow \text{CO}$, в котором углерод связан с центральным атомом бора и присутствует связь $\text{C}\equiv\text{O}$. SMILES: $\text{ClB}(\text{Cl})[\text{B}-](\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})(\text{B}(\text{Cl})\text{Cl})\text{C}\#[\text{O}+]$.
- **1.4:** $D(\text{B}-\text{B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **1.5:** Пронумерованные соединения:

Номер	Название и структура	SMILES
1	Триметилборат, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$	$\text{COB}(\text{OC})\text{OC}$
2	Трифенилбороксин, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO})_3$: шестичленный цикл с чередующимися атомами В и О и одной фенильной группой при каждом атоме бора	$\text{c1ccccc1B1OB}(\text{c2ccccc2})\text{OB}(\text{c2ccccc2})\text{O1}$
3	Трихлорид бора, BCl_3	$\text{ClB}(\text{Cl})\text{Cl}$
4	Диаммиакат диборана, $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]^+[\text{BH}_4]^-$, также называемый борогидридом диамминборония; см. ниже альтернативный продукт, образование которого зависит от условий	$[\text{BH}2-](\text{NH}3+)(\text{NH}3+)[\text{BH}4-]$
5	Боразин, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$: плоский цикл с чередующимися атомами В и N и одним атомом водорода при каждом атоме цикла	$[\text{BH}-]1=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+][\text{BH}-]=[\text{NH}+]1$

Для **4** другим возможным продуктом реакции диборана с аммиаком при иных условиях является молекулярный **аммиак-боран**, NH_3BH_3 , SMILES $[\text{NH}3+][\text{BH}3-]$. В приведённой схеме эти условия не указаны; ниже даны уравнения обоих путей получения **5** с расставленными коэффициентами.

Решение

1.1 — Молекулярные формулы

Для борана B_xH_y с молярной массой M и массовой долей бора w_B

$$x = \frac{w_B M}{M_B}, \quad y = \frac{(1 - w_B) M}{M_H}.$$

Используем общепринятые атомные молярные массы $M_B = 10.81 \text{ g mol}^{-1}$ и $M_H = 1.008 \text{ g mol}^{-1}$:

Для **A**

$$x = \frac{0.831(65.1)}{10.81} = 5.00, \quad y = \frac{0.169(65.1)}{1.008} = 10.9 \approx 11.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{A: } B_5H_{11}, \text{ пентаборан(11).}}$$

Для **B**

$$x = \frac{0.885(122.2)}{10.81} = 10.0, \quad y = \frac{0.115(122.2)}{1.008} = 13.9 \approx 14.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{B: } B_{10}H_{14}, \text{ декаборан(14).}}$$

Ближкие к целым значения числа атомов позволяют установить формулы, несмотря на ограниченную точность табличных данных.

1.2 — Тетраборан с числом *styx* 4012

Четыре цифры задают следующие значения:

$$s = 4, \quad t = 0, \quad y = 1, \quad x = 2.$$

Обозначим атомы бора B_1, B_2, B_3, B_4 . Точное описание требуемого рисунка:

- Соедините B_1 и B_2 обычной двухцентровой двухэлектронной связью. Это **атомы на линии сгиба**, каждый из которых связан с одним концевым атомом водорода.
- Расположите B_3 и B_4 на двух концах крыльев каркаса в форме сложенной бабочки. Каждый из них связан с двумя концевыми атомами водорода.
- Добавьте по одному водородному мостику на каждом из четырёх соединений $B_1 - B_3$, $B_2 - B_3$, $B_1 - B_4$ и $B_2 - B_4$.
- Не включайте трёхцентровые связи BVB.

Каждый мостик представляет собой одну трёхцентровую двухэлектронную связь В—Н—В. Бабочка сложена вдоль центральной связи $B_1 - B_2$; строка связности не задаёт эту конформацию.

Число атомов водорода равно

$$2(1) + 2(2) + 4 = 10.$$

Таким образом, структура содержит четыре мостика, ноль связей BVB, одну обычную связь В—В и две концевые группы BH_2 : в точности **4012**.

Проверка числа электронов даёт

$$3(4) + 10 = 22$$

валентных электронов, которые приходятся на шесть концевых связей В—Н, четыре водородные мостиковые связи и одну связь В—В:

$$6(2) + 4(2) + 1(2) = 22.$$

1.3 — Структура B₄CCl₆O

Для четырёх атомов бора соотношение атомов с тетраэдрическим и плоским тригональным окружением 1 : 3 означает наличие одного четырёхкоординированного атома бора и трёх трёхкоординированных атомов бора.

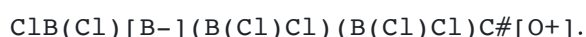
Поместим один атом бора в центр и свяжем его с тремя периферическими атомами бора. Присоединим к каждому периферическому атому бора по два атома хлора. Тогда каждый периферический атом бора образует три связи — две связи B–Cl и одну связь B–B — и имеет плоское тригональное окружение.

Оставшаяся молекула монооксида углерода координируется с центральным атомом бора через **углерод**. Это создаёт четвёртую связь центрального атома бора и обеспечивает приблизительно тетраэдрическую координацию:



Название оксида углерода(II) — монооксид углерода, SMILES [C-]#[O+]. Неподелённая электронная пара его атома углерода образует донорно-акцепторную связь.

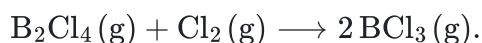
В обычной ковалентной структуре Льюиса для этого аддукта центральный атом бора несёт формальный заряд -1 , кислород — $+1$, а углерод образует одну связь B–C и тройную связь C–O. Именно такое представление закодировано строкой



Оно соответствует требуемому составу, содержит три периферических атома бора с плоским тригональным окружением, один центральный атом бора с тетраэдрическим окружением и сохраняет тройную связь C–O.

1.4 — Энтальпия диссоциации связи B–B

Рассмотрим уравнение реакции с расставленными коэффициентами



Здесь B₂Cl₄ — тетрахлордидборан(4) со структурой Cl₂B–BCl₂, SMILES ClB(Cl)B(Cl)Cl.

Поскольку газообразный хлор является простым веществом в стандартном состоянии,

$$\Delta_f H^\circ(\text{Cl}_2(\text{g})) = 0.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_r H^\circ &= 2\Delta_f H^\circ(\text{BCl}_3(\text{g})) - \Delta_f H^\circ(\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})) \\ &= 2(-403) - (-489) \\ &= -317 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

В суммарном балансе связей разрываются одна связь B–B и одна связь Cl–Cl и образуются две дополнительные связи B–Cl:

$$\Delta_r H^\circ \approx D(\text{B–B}) + D(\text{Cl–Cl}) - 2D(\text{B–Cl}).$$

Поэтому

$$-317 = D(\text{B–B}) + 242 - 2(443),$$

откуда

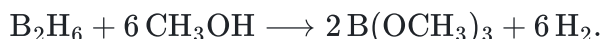
$$D(\text{B–B}) \approx 327 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Это оценка, поскольку предполагается, что приведённое значение энтальпии связи B–Cl применимо к обоим соединениям.

1.5 — Определение пронумерованных соединений

Соединение 1: триметилборат

Метанол замещает гидридные атомы водорода в диборане метоксигруппами с выделением водорода. При избытке метанола уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Таким образом, **1** — триметилборат, $\text{OB}(\text{OC})\text{OC}$. Его атом бора имеет плоское тригональное окружение.

Реакция с фенилмагниибромидом с последующим гидролизом даёт показанную на схеме фенилбороновую кислоту. SMILES фенилбороновой кислоты — $\text{OB}(\text{O})\text{c1ccccc1}$.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, в котором магнийсодержащий продукт гидролиза представлен в виде гидроксоборида магния:



Фенильная группа связывается непосредственно с бором, а при гидролизе оставшиеся лиганды, образованные из метоксигрупп, замещаются гидроксильными группами.

Соединение 2: трифенилбороксин

Нагревание фенилбороновой кислоты вызывает конденсацию с образованием связей B–O–B. Измерение температуры замерзания позволяет определить размер молекулы продукта.

Для нейтрального недиссоциирующего растворённого вещества

$$\Delta T_f = K_f m.$$

Следовательно,

$$m = \frac{0.205 \text{ K}}{5.12 \text{ kg K mol}^{-1}} = 0.0400 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Масса растворителя составляет 0.0250 kg, откуда

$$n_2 = (0.0400 \text{ mol kg}^{-1})(0.0250 \text{ kg}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Используя неокруглённые промежуточные значения, получаем

$$M_2 = \frac{0.312 \text{ g}}{n_2} = 311.7 \text{ g mol}^{-1} \approx 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

При отщеплении одной молекулы воды от каждой молекулы фенилбороновой кислоты остаётся повторяющееся звено состава $\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}$. Его молярная масса приблизительно равна

$$M(\text{C}_6\text{H}_5\text{BO}) = 6(12.01) + 5(1.008) + 10.81 + 16.00 = 103.91 \text{ g mol}^{-1}.$$

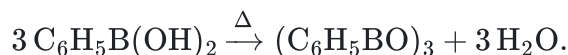
Таким образом, число повторяющихся звеньев равно

$$\frac{311.7}{103.91} = 3.00.$$

Следовательно, **2** — циклический тример, **трифенилбороксин**:



Уравнение конденсации с расставленными коэффициентами:

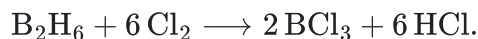


Изобразите шестичленный приблизительно плоский цикл с чередующимися атомами бора и кислорода, поместив по одному фенильному заместителю при каждом атоме бора. Каждый атом бора имеет плоское тригональное окружение. SMILES этого соединения:

c1ccccc1B1OB(c2ccccc2)OB(c2ccccc2)O1.

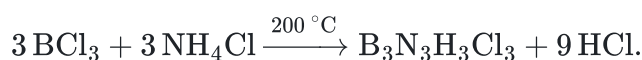
Соединение 3: трихлорид бора

Избыток хлора превращает диборан в трихлорид бора:



Таким образом, **3** — BCl_3 , c1v(c1)c1, с плоской тригональной геометрией.

Его реакция с хлоридом аммония при 200 °C приводит к образованию В-трихлорборазина, изображённого на схеме:



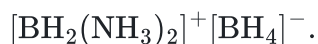
В-Трихлорборазин имеет шестичленный цикл с чередующимися атомами В и N, с атомом хлора при каждом атоме бора и атомом водорода при каждом атоме азота. Запись SMILES резонансной формы с разделением зарядов, соответствующей типу рисунка в условии:

Cl[B-]1=[NH+] [B-] (Cl)=[NH+] [B-] (Cl)=[NH+] 1.

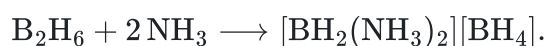
Формальные заряды и чередующиеся двойные связи описывают резонансную структуру Льюиса; они не означают наличия отдельных ионов.

Соединение 4: аддукт с аммиаком

Обычным продуктом реакции диборана с аммиаком является **диаммиакат диборана**, соль



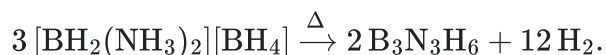
Уравнение его образования с расставленными коэффициентами:



Катион — **диамминбороний**, [BH2-] ([NH3+]) [NH3+], в котором два концевых атома водорода и два аммиачных лиганда расположены приблизительно тетраэдрически вокруг атома бора. Анион — **борогидрид**, [BH4-], также имеющий тетраэдрическую геометрию.

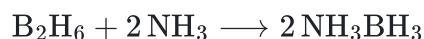
В ковалентном представлении SMILES формальные положительные заряды находятся на координированных атомах азота, а отрицательный заряд — на атоме бора катиона; их сумма даёт требуемый заряд катиона +1.

При нагревании суммарное превращение в боразин описывается следующим уравнением с расставленными коэффициентами:

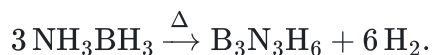


Условия реакции с аммиаком не указаны. Альтернативным молекулярным продуктом является **аммиак-боран**, $\text{H}_3\text{N} \longrightarrow \text{BH}_3$, [NH3+] [BH3-], в котором азот предоставляет свою неподелённую электронную пару бору. Оба атома имеют приблизительно тетраэдрическую координацию.

Соответствующие реакции:



и

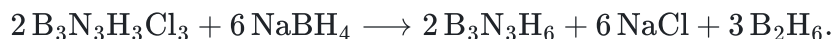


Таким образом, оба варианта состава приводят к одной и той же суммарной стехиометрии превращения диборана и аммиака в боразин.

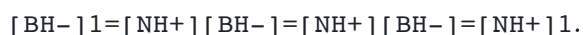
Соединение 5: боразин

Борогидрид натрия заменяет три фрагмента В–Cl в В-трихлорборазине группами В–Н. Поэтому циклическим продуктом является **боразин**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, что согласуется с указанной температурой кипения 55 °С.

Уравнение с расставленными коэффициентами, в котором побочный борановый продукт представлен в виде диборана:



Изобразите плоский шестичленный цикл с чередующимися атомами В и N и одним атомом водорода, присоединённым к каждому атому цикла. Каждый атом цикла имеет приблизительно плоское тригональное окружение. Передача электронной плотности от азота к бору приводит к делокализации связей; запись SMILES резонансной формы с разделением зарядов:



Для полноты ниже приведены названия и SMILES остальных химических частиц, участвующих в этих уравнениях. Ионные соли представлены в виде несвязанных ионных компонентов; в представлении реактива Гриньяра не учитываются координация растворителя и агрегация.

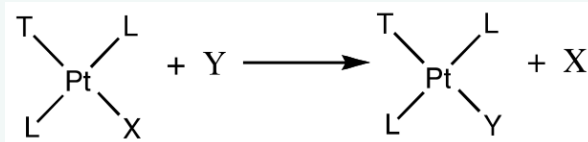
Химическая частица	Название	SMILES
B_2H_6	Диборан(6), с двумя трёхцентровыми водородными мостиками	Расширенная запись связности: [BH2]1~[H]~[BH2]~[H]~1
CH_3OH	Метанол	CO
H_2	Молекулярный водород	[H][H]
H_2O	Вода	O
$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$	Фенилмагнибромид	c1ccccc1[Mg]Br
$\text{Mg}(\text{OH})\text{Br}$	Гидроксобромид магния	[Mg+2].[OH-].[Br-]
C_6H_6	Бензол	c1ccccc1
Cl_2	Хлор	ClCl
HCl	Хлороводород	[H]Cl
NH_3	Аммиак	N
NH_4Cl	Хлорид аммония	[NH4+].[Cl-]
NaBH_4	Борогидрид натрия	[Na+].[BH4-]
NaCl	Хлорид натрия	[Na+].[Cl-]

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Соединения платины(II), изомеры и транс-эффект

А. Соединения платины(II), изомеры и транс-эффект.

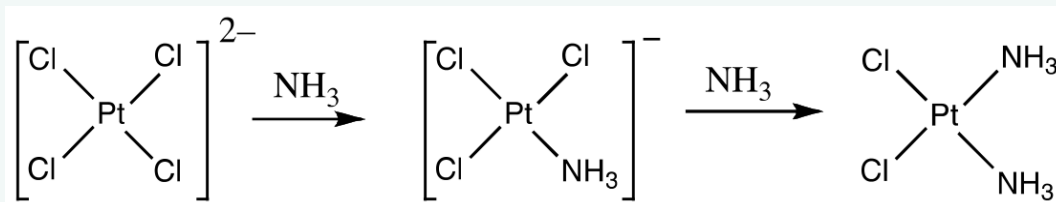
Платина и другие металлы группы 10 образуют плоские квадратные комплексы, механизмы реакций которых подробно изучены. Например, известно, что реакции замещения в этих комплексах протекают с сохранением стереохимии.



Также известно, что скорость замещения лиганда X на Y зависит от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении к X, то есть от лиганда T. Это явление известно как **транс-эффект**. Если T представляет собой одну из молекул или один из ионов в приведённом ниже ряду, скорость замещения в транс-положении уменьшается слева направо.



Получение *цис*- и *транс*-Pt(NH₃)₂Cl₂ основано на *транс*-эффекте. Получение *цис*-изомера, противоопухолевого химиотерапевтического препарата, обычно называемого *цисплатином*, включает реакцию K₂PtCl₄ с аммиаком.

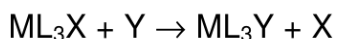


2.1 Изобразите все возможные стереоизомеры плоских квадратных соединений платины(II) с формулой Pt(py)(NH₃)BrCl (где py = пиридин, C₅H₅N).

2.2 Напишите схемы реакций, включая промежуточные соединения, если они образуются, для получения в водном растворе каждого из стереоизомеров [Pt(NH₃)(NO₂)Cl₂]⁻, используя в качестве реагентов PtCl₄²⁻, NH₃ и NO₂⁻. Реакции протекают в условиях кинетического контроля, определяемого *транс*-эффектом.

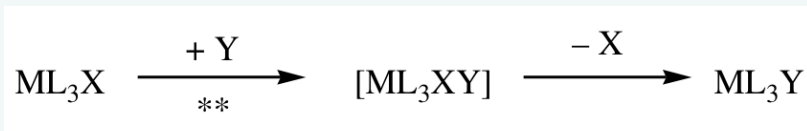
В. Кинетические исследования реакций замещения в плоских квадратных комплексах

Замещение лиганда X на Y в плоских квадратных комплексах



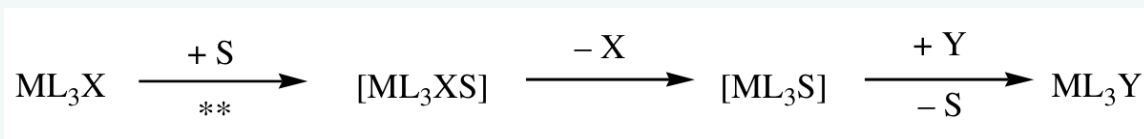
может происходить по одному из двух путей или по обоим одновременно:

i) *Прямое замещение*: Вступающий лиганд Y присоединяется к центральному атому металла с образованием пятикоординационного комплекса, который затем быстро отщепляет лиганд X с образованием продукта ML₃Y.



** = стадия, определяющая скорость реакции, константа скорости = k_Y

ii) *Замещение с участием растворителя*: Молекула растворителя S присоединяется к центральному атому металла с образованием ML_3XS , который отщепляет X с образованием ML_3S . Y быстро вытесняет S с образованием ML_3Y .



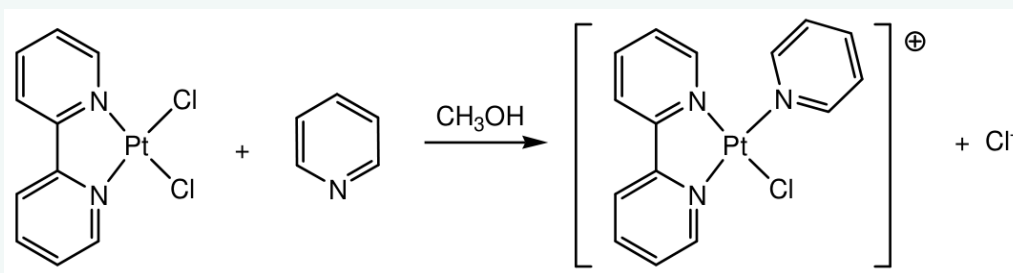
** = стадия, определяющая скорость реакции, k_S = константа скорости

Общее кинетическое уравнение такого замещения имеет вид

$$\text{Rate} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Если $[Y] \gg [ML_3X]$, то $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

Значения k_S и k_Y зависят от реагентов и используемого растворителя. Одним из примеров служит вытеснение лиганда Cl^- в плоском квадратном комплексе платины(II) ML_2X_2 пиридином (C_5H_5N). (Приведённая выше схема для ML_3X применима к ML_2X_2 .)



В таблице ниже приведены данные для реакции при $25^\circ C$ в метаноле, когда $[пиридин] \gg$ концентрации комплекса платины.

Концентрация пиридина (mol dm^{-3})	k_{obs} (s^{-1})
0.122	$7.20 \cdot 10^{-4}$
0.061	$3.45 \cdot 10^{-4}$
0.030	$1.75 \cdot 10^{-4}$

2.3 Рассчитайте значения k_S и k_Y . Укажите соответствующие единицы измерения для каждой константы.

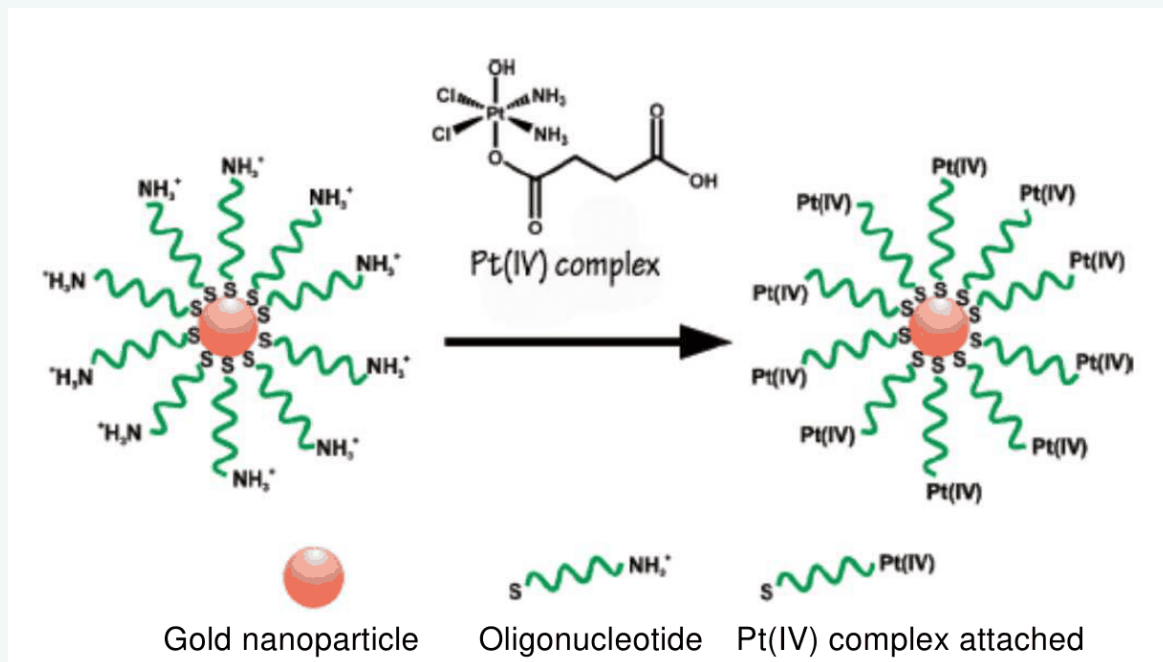
(При желании вы можете воспользоваться приведённой координатной сеткой.)

2.4 Какое из следующих утверждений верно при $[пиридин] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$? (Отметьте галочкой клетку рядом с правильным ответом.)

- ☐ Большая часть продукта, содержащего пиридин, образуется по пути замещения с участием растворителя (k_S).
- ☐ Большая часть продукта, содержащего пиридин, образуется по пути прямого замещения (k_Y)
- ☐ По обоим путям образуются сопоставимые количества продукта.
- ☐ Нельзя сделать никаких выводов об относительных количествах продукта, образующегося по двум путям.

С. Химиотерапевтический препарат

Чтобы повысить адресность доставки цисплатины к раковым клеткам, группа профессора Липпарда в Массачусетском технологическом институте (MIT) присоединила комплекс платины(IV) к олигонуклеотидам, связанным с наночастицами золота.



2.5 Эксперименты показали, что диаметр наночастицы золота составляет 13 нм. К этой наночастице присоединены 90 олигонуклеотидных групп, 98 % которых связаны с комплексом Pt(IV). Предположим, что реакционный сосуд, использовавшийся для обработки клеток реагентом на основе наночастиц с Pt(IV), имел объём 1.0 cm^3 , а концентрация раствора по Pt составляла $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Рассчитайте массы платины и золота, использованных в этом эксперименте.

(Плотность золота = 19.3 g cm^{-3} , объём шара = $(4/3)\pi r^3 = 4.18879 r^3$.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже координационных SMILES используются дативные связи и дескрипторы @SP для обозначения плоской квадратной стереохимии. Расположение лигандов также описано словами в решении.

- 2.1:** Существует три стереоизомера амминбромидохлоридо(пиридин)платины(II):

I — пиридин в транс-положении к аммиаку: [NH3]->[Pt@SP3+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

II — пиридин в транс-положении к бромидо-лиганду: [NH3]->[Pt@SP2+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

III — пиридин в транс-положении к хлоридо-лиганду: [NH3]->[Pt@SP1+2](<-[Cl-])(<-[Br-])<-n1ccccc1

- **2.2:** Существует **два стереоизомера**:

цис-Амминдихлоридо(нитро)платинат(II), получаемый при добавлении сначала аммиака, а затем нитрита: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}(\text{SP}1+2)(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{NO}_2)]$

транс-Амминдихлоридо(нитро)платинат(II), получаемый при добавлении сначала нитрита, а затем аммиака: $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Pt}(\text{SP}3+2)(\text{Cl})(\text{Cl})(\text{NO}_2)]$

- **2.3:** $k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}$, $k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

- **2.4:** Отметьте **вторую клетку**: большая часть продукта образуется по **пути прямого замещения**.

- **2.5:** С точностью до двух значащих цифр,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \text{ }\mu\text{g}$$

$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}$$

Решение

Ниже используются следующие простые молекулы и ионы:

Название	Формула	SMILES
Аммиак	NH_3	<chem>[NH3]</chem>
Пиридин	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	<chem>n1cccc1</chem>
Бромид-ион	Br^-	<chem>[Br-]</chem>
Хлорид-ион	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
Нитрит-ион	NO_2^-	<chem>O=[N-]</chem>

Для комплексов, содержащих нитрит, структурные SMILES отображают **координацию нитро-лиганда через атом N**. Все рассматриваемые здесь комплексы платины(II) имеют плоское квадратное координационное окружение. SMILES кодируют порядок соединения атомов и указанную стереохимию; они не изображают перемещение электронов при замещении.

2.1 — Все плоские квадратные стереоизомеры

Зафиксируем пиридин в одном положении. Противоположный ему лиганд может быть аммиаком, бромидо- или хлоридо-лигандом, что даёт три возможности. После выбора этого противоположного лиганда перестановка двух оставшихся лигандов даёт расположение, совмещающееся с исходным при вращении в трёхмерном пространстве.

Таким образом, существует ровно **три геометрических изомера** со следующими парами противоположных лигандов:

Изомер	Первая транс-пара	Вторая транс-пара
I	Пиридин-аммиак	Бромидо-хлоридо
II	Пиридин-бромидо	Аммиак-хлоридо
III	Пиридин-хлоридо	Аммиак-бромидо

Чтобы точно изобразить их, поместите платину в центр креста, а пиридин — над ней. Остальные лиганды расположите следующим образом:

Изомер	Под платиной	Слева от платины	Справа от платины
I	NH ₃	Br	Cl
II	Br	NH ₃	Cl
III	Cl	NH ₃	Br

Соответствующие названия и стереохимические SMILES приведены в ответах к пункту 2.1. Эти идеальные плоские квадратные расположения не дают дополнительных пар энантиомеров.

2.2 — Получение обоих стереоизомеров

Для рассматриваемых лигандов ряд транс-эффекта имеет вид



Исходный ион и два монозамещённых промежуточных соединения:

Название	Формула	SMILES
Тетрахлоридоплатинат(II)-ион	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$	<chem>[Cl-]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
Амминтрихлоридоплатинат(II)-ион	$[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]^-$	<chem>[NH3]>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>
Трихлоридо(нитро)платинат(II)-ион	$[\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)]^{2-}$	<chem>O=N([O-])>[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>

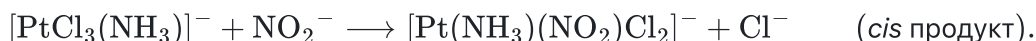
Каждое из них имеет плоскую квадратную геометрию; наличие трёх одинаковых хлоридо-лигандов означает, что для этих промежуточных соединений не требуется указывать различные геометрические изомеры.

Получение цис-изомера: сначала аммиак

Сначала заменим один хлоридо-лиганд аммиаком:



Затем введём нитрит:



В промежуточном соединении один хлоридо-лиганд находится в транс-положении к аммиаку, а два других — в транс-положении друг к другу. Поскольку хлорид обладает более сильным транс-эффектом, чем аммиак, нитрит преимущественно замещает хлоридо-лиганд, находящийся **в транс-положении к другому хлоридо-лиганду**.

Следовательно, вступающий нитро-лиганд оказывается **в цис-положении к аммиаку**, а два оставшихся хлоридо-лиганда также находятся в цис-положении друг к другу.

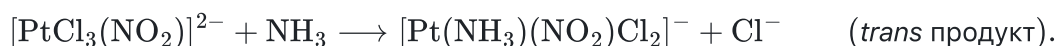
На точном рисунке продукта аммиак расположен над платиной, нитро-лиганд — справа, а хлоридо-лиганды — снизу и слева. Его транс-пары — аммиак-хлоридо и нитро-хлоридо.

Получение транс-изомера: сначала нитрит

Сначала введём нитрит:



Затем введём аммиак:



Нитро-лиганд обладает более сильным транс-эффектом, чем хлорид. Поэтому аммиак преимущественно замещает хлоридо-лиганд, находящийся **в транс-положении к нитро-лиганду**.

В результате аммиак и нитро-лиганд располагаются напротив друг друга, как и два оставшихся хлоридо-лиганда. Изобразите аммиак над платиной, нитро-лиганд — под ней, а хлоридо-лиганды — слева и справа.

Во всех четырёх уравнениях замещения соблюдается баланс как атомов, так и заряда.

2.3 — Определение констант скорости

Из приведённого кинетического уравнения

$$\text{Rate} = (k_s + k_Y[\text{пиридин}])[\text{комплекс платины}],$$

следует

$$k_{\text{obs}} = k_s + k_Y[\text{пиридин}].$$

Поэтому график зависимости k_{obs} от концентрации пиридина имеет:

- отрезок, отсекаемый на оси ординат, k_s , с единицами измерения s^{-1} ;
- угловой коэффициент k_Y , с единицами измерения $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Три значения $k_{\text{obs}}/[\text{пиридин}]$ равны

$$5.902 \times 10^{-3}, \quad 5.656 \times 10^{-3}, \quad 5.833 \times 10^{-3} \quad \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Они приблизительно одинаковы, поэтому построенная прямая проходит приблизительно через начало координат.

Точки данных не лежат строго на одной прямой: аппроксимация методом наименьших квадратов без ограничений даёт свободный член $-9.47 \times 10^{-6} \text{s}^{-1}$, который не может быть физически допустимой константой скорости. При ограничении обеих констант скорости неотрицательными значениями наилучшая аппроксимация достигается при $k_s = 0$. Соответствующий угловой коэффициент равен

$$k_Y = \frac{\sum_i [\text{пиридин}]_i k_{\text{obs},i}}{\sum_i [\text{пиридин}]_i^2} = 5.8516 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Таким образом, подходящие приближённые результаты имеют вид

$$k_s \approx 0 \text{ s}^{-1}, \quad k_Y \approx 5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Здесь k_s — эффективная константа первого порядка в данном кинетическом уравнении, которая уже учитывает постоянную концентрацию растворителя.

2.4 — Преобладающий путь замещения

При $[\text{пиридин}] = 0.10 \text{ mol dm}^{-3}$ вклад прямого пути составляет

$$k_Y[\text{пиридин}] \approx (5.9 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}) (0.10 \text{ mol dm}^{-3}) = 5.9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}.$$

Он значительно превышает приблизительно нулевой вклад пути с участием растворителя.

То же самое можно выразить через долю продукта, образующегося путём прямого замещения:

$$f_{\text{direct}} = \frac{k_Y[\text{пиридин}]}{k_s + k_Y[\text{пиридин}]} \approx 1.$$

Следовательно, **большая часть продукта, содержащего пиридин, образуется путём прямого замещения: верна вторая клетка.**

2.5 — Массы платины и золота

Используем стандартные константы

$$M(\text{Pt}) = 195.08 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

которые не приведены в условии задачи.

Объём раствора равен

$$1.0 \text{ cm}^3 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3.$$

Таким образом, количество вещества платины составляет

$$n(\text{Pt}) = (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}) (1.0 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

Её масса равна

$$m(\text{Pt}) = n(\text{Pt})M(\text{Pt}) = 1.9508 \times 10^{-7} \text{ g},$$

или, с точностью до двух значащих цифр,

$$m(\text{Pt}) = 2.0 \times 10^{-7} \text{ g} = 0.20 \mu\text{g}.$$

Каждая наночастица несёт в среднем

$$90(0.98) = 88.2$$

комплексов платины, каждый из которых содержит один атом платины. Поэтому число наночастиц золота равно

$$N_{\text{particles}} = \frac{n(\text{Pt})N_A}{88.2} = \frac{(1.0 \times 10^{-9})(6.022 \times 10^{23})}{88.2} = 6.83 \times 10^{12}.$$

Радиус одной частицы равен

$$r = \frac{13}{2} \text{ nm} = 6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}.$$

Используя приведённое выражение для объёма шара, получаем

$$V_{\text{particle}} = 4.18879r^3 = 4.18879(6.5 \times 10^{-7} \text{ cm})^3 = 1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3.$$

Масса золота в одной частице равна

$$m_{\text{particle}} = \rho V_{\text{particle}} = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.15035 \times 10^{-18} \text{ cm}^3) = 2.22017 \times 10^{-17} \text{ g}.$$

Следовательно,

$$m(\text{Au}) = N_{\text{particles}}m_{\text{particle}} = 1.5159 \times 10^{-4} \text{ g},$$

откуда

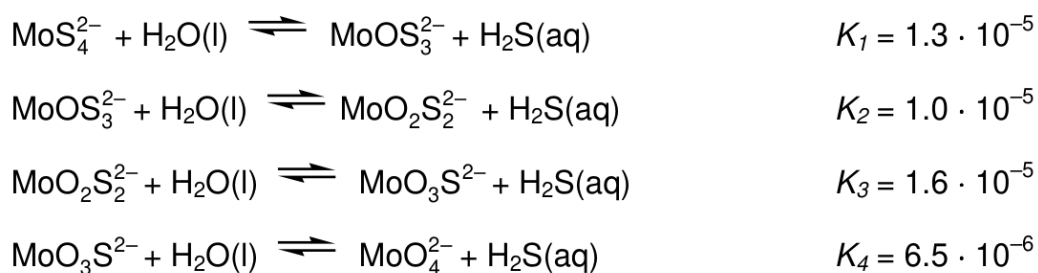
$$m(\text{Au}) = 1.5 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.15 \text{ mg}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Тиомолибдат-ионы

Тиомолибдат-ионы образуются из молибдат-ионов, MoO_4^{2-} , при замещении атомов кислорода атомами серы. В природе тиомолибдат-ионы встречаются, например, в глубинных водах Чёрного моря, где в результате биологического восстановления сульфатов образуется H_2S . Превращение молибдата в тиомолибдат приводит к быстрому переходу растворённого Мо из морской воды в донные отложения, обедняя океан Мо — микроэлементом, необходимым для жизни.

Следующие равновесия определяют соотношение концентраций молибдат- и тиомолибдат-ионов в разбавленном водном растворе:



3.1 Если при равновесии концентрации MoO_4^{2-} и $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ равны соответственно $1 \cdot 10^{-7}$ и $1 \cdot 10^{-6}$, какова будет равновесная концентрация MoS_4^{2-} ?

Растворы, содержащие $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} , имеют максимумы поглощения в видимой области спектра при 395 и 468 нм. Поглощение остальных ионов, а также H_2S , в видимой области спектра пренебрежимо мало. Молярные коэффициенты поглощения (ϵ) при этих двух длинах волн приведены в следующей таблице:

	ϵ при 468 нм $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ при 395 нм $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

3.2 Раствор, не находящийся в равновесии, содержит смесь MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} и $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ и не содержит других частиц, в состав которых входит Мо. Суммарная концентрация всех частиц, содержащих Мо, составляет $6.0 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. В кювете с длиной оптического пути 10.0 см оптическая плотность раствора при 468 нм равна 0.365, а при 395 нм — 0.213. Рассчитайте концентрации всех трёх содержащих Мо анионов в этой смеси.

В растворе с начальной концентрацией MoS_4^{2-} , равной $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, в замкнутой системе протекает гидролиз. Образующийся H_2S накапливается до достижения равновесия. При расчёте конечных равновесных концентраций $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ и всех пяти содержащих Мо анионов (то есть MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-}) пренебрегите возможностью ионизации H_2S с образованием HS^- при определённых значениях pH.

3.3 Запишите шесть независимых уравнений, определяющих эту систему.

3.4 Рассчитайте шесть указанных выше концентраций, используя обоснованные приближения, и приведите ответы с двумя значащими цифрами.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 3.1

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}$$

- 3.2 С двумя значащими цифрами:

$$\begin{aligned} &= 3.1 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

- 3.3 Пусть $h = [\text{H}_2\text{S}(\text{aq})]$, а x_0, x_1, x_2, x_3, x_4 обозначают концентрации MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} соответственно. При $C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ шесть уравнений имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{x_3 h}{x_4} &= K_1, & \frac{x_2 h}{x_3} &= K_2, \\ \frac{x_1 h}{x_2} &= K_3, & \frac{x_0 h}{x_1} &= K_4, \\ x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 &= C, \\ h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 &= 4C. \end{aligned}$$

- 3.4

$$\begin{aligned} &= 7.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_4^{2-}] &= 1.8 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_3\text{S}^{2-}] &= 2.1 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}] &= 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoOS}_3^{2-}] &= 8.0 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{MoS}_4^{2-}] &= 4.8 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Решение

Ниже приведены частицы и обозначения, используемые во всём решении:

Концентрация	Ион	SMILES
x_0	Молибдат, MoO_4^{2-}	[O-][Mo](=O)(=O)[O-]
x_1	Монотиомолибдат, $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$	[O-][Mo](=O)(=S)[O-]
x_2	Дитиомолибдат, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	[S-][Mo](=O)(=O)[S-]
x_3	Тритиомолибдат, MoOS_3^{2-}	[S-][Mo](=O)(=S)[S-]
x_4	Тетратиомолибдат, MoS_4^{2-}	[S-][Mo](=S)(=S)[S-]

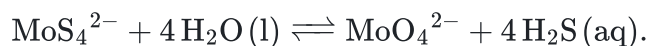
Эти записи SMILES задают формальные структуры Льюиса; расположение локализованных связей и зарядов не является единственным из-за резонанса. Четыре кислородных/серных лиганда образуют приблизительно тетраэдрическое координационное окружение молибдена(VI), которое в этих записях SMILES явно не задано.

Воде, H_2O , соответствует SMILES o; сероводороду, H_2S , — SMILES s; гидросульфид-иону, HS^- , — SMILES [sH-]. Образование гидросульфид-иона не учитывается согласно условию.

Приведённые константы равновесия используются в концентрационной форме для разбавленных растворов; жидкая вода в выражения не включается.

3.1

При сложении четырёх реакций гидролиза промежуточные ионы сокращаются:



Константа равновесия этой суммарной реакции равна произведению четырёх констант:

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = (1.3 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{-5})(1.6 \times 10^{-5})(6.5 \times 10^{-6}) = 1.352 \times 10^{-20}.$$

Следовательно,

$$K_1 K_2 K_3 K_4 = \frac{[\text{MoO}_4^{2-}][\text{H}_2\text{S}]^4}{[\text{MoS}_4^{2-}]}.$$

Преобразуя выражение и подставляя заданные концентрации, получаем

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = \frac{(1 \times 10^{-7})(1 \times 10^{-6})^4}{1.352 \times 10^{-20}} = 7.396 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$[\text{MoS}_4^{2-}] \approx 7.4 \times 10^{-12} \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.2

Для смеси закон Бугера — Ламберта — Бера имеет вид

$$A_\lambda = l \sum_i \varepsilon_{i,\lambda} c_i.$$

При 468 нм заметно поглощает только тетратиомолибдат. Поэтому

$$0.365 = (10.0)(11870)x_4,$$

откуда

$$x_4 = 3.0749789 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Из баланса молибдена следует

$$x_3 + x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4.$$

При 395 нм вклад в поглощение вносят все три частицы:

$$0.213 = 10.0(120x_4 + 9030x_3 + 3230x_2).$$

Подставляя $x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3$, получаем

$$x_3 = \frac{0.213/10.0 - 120x_4 - 3230(6.0 \times 10^{-6} - x_4)}{9030 - 3230} = 1.9798594 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$x_2 = 6.0 \times 10^{-6} - x_4 - x_3 = 9.4516167 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

После округления до двух значащих цифр получаем соответственно 3.1×10^{-6} , 2.0×10^{-6} и $9.5 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$. Равновесные соотношения не используются, поскольку в условии явно указано, что эта смесь не находится в равновесии.

3.3

Имеются шесть неизвестных концентраций: $x_0, x_1, x_2, x_3, x_4, h$.

Четыре равновесных соотношения имеют вид

$$K_1 = \frac{x_3 h}{x_4} = 1.3 \times 10^{-5},$$

$$K_2 = \frac{x_2 h}{x_3} = 1.0 \times 10^{-5},$$

$$K_3 = \frac{x_1 h}{x_2} = 1.6 \times 10^{-5},$$

$$K_4 = \frac{x_0 h}{x_1} = 6.5 \times 10^{-6}.$$

Каждый анион содержит один атом молибдена, поэтому из закона сохранения молибдена следует

$$x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = C = 2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Изначально с каждым атомом молибдена связаны четыре атома серы. При равновесии сера распределена между анионами и растворённым сероводородом. Таким образом,

$$h + x_1 + 2x_2 + 3x_3 + 4x_4 = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Это и есть искомые шесть независимых уравнений. Объединение двух уравнений баланса элементов также даёт полезное эквивалентное соотношение

$$h = 4x_0 + 3x_1 + 2x_2 + x_3.$$

Коэффициенты показывают число молекул сероводорода, высвобождающихся при превращении одного исходного тетратиомолибдат-иона в продукт каждой ступени гидролиза.

3.4

Баланс серы задаёт границы концентрации сероводорода:

$$0 < h \leq 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Из равновесных соотношений получаем отношения концентраций последовательных форм

$$\frac{x_1}{x_0} = \frac{h}{K_4}, \quad \frac{x_2}{x_1} = \frac{h}{K_3}, \quad \frac{x_3}{x_2} = \frac{h}{K_2}, \quad \frac{x_4}{x_3} = \frac{h}{K_1}.$$

Даже при верхнем предельном значении h эти отношения составляют лишь приблизительно 0.12, 0.050, 0.080 и 0.062. Поэтому преобладает молибдат, и предположение о почти полном гидролизе даёт обоснованное первое приближение:

$$h^{(0)} = 4C = 8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Чтобы получить надёжные результаты с двумя значащими цифрами для частиц с малыми концентрациями, уточним это приближение с помощью обоих уравнений баланса. Выразим концентрацию каждой формы молибдена через x_0 и h :

$$x_1 = x_0 \frac{h}{K_4},$$

$$x_2 = x_0 \frac{h^2}{K_3 K_4},$$

$$x_3 = x_0 \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4},$$

$$x_4 = x_0 \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}.$$

Тогда из баланса молибдена получаем

$$x_0 = \frac{C}{1 + \frac{h}{K_4} + \frac{h^2}{K_3 K_4} + \frac{h^3}{K_2 K_3 K_4} + \frac{h^4}{K_1 K_2 K_3 K_4}}.$$

Для каждого приближённого значения h рассчитаем эти концентрации и уточним h по формуле

$$h_{\text{new}} = 4C - x_1 - 2x_2 - 3x_3 - 4x_4.$$

Последовательные приближения имеют вид

$$\begin{aligned} h^{(0)} &= 8.0000000 \times 10^{-7}, \\ h^{(1)} &= 7.7574998 \times 10^{-7}, \\ h^{(2)} &= 7.7647978 \times 10^{-7}, \\ h^{(3)} &= 7.7645781 \times 10^{-7}, \end{aligned} \quad \text{mol dm}^{-3}.$$

Значения концентраций стабилизировались в достаточной степени для требуемого округления:

Частица	Значение до окончательного округления (mol dm ⁻³)	Две значащие цифры (mol dm ⁻³)
H ₂ S (aq)	7.7646×10^{-7}	7.8×10^{-7}
MoO ₄ ²⁻	1.7766×10^{-7}	1.8×10^{-7}
MoO ₃ S ²⁻	2.1223×10^{-8}	2.1×10^{-8}
MoO ₂ S ₂ ²⁻	1.0299×10^{-9}	1.0×10^{-9}
MoOS ₃ ²⁻	7.9968×10^{-11}	8.0×10^{-11}
MoS ₄ ²⁻	4.7763×10^{-12}	4.8×10^{-12}

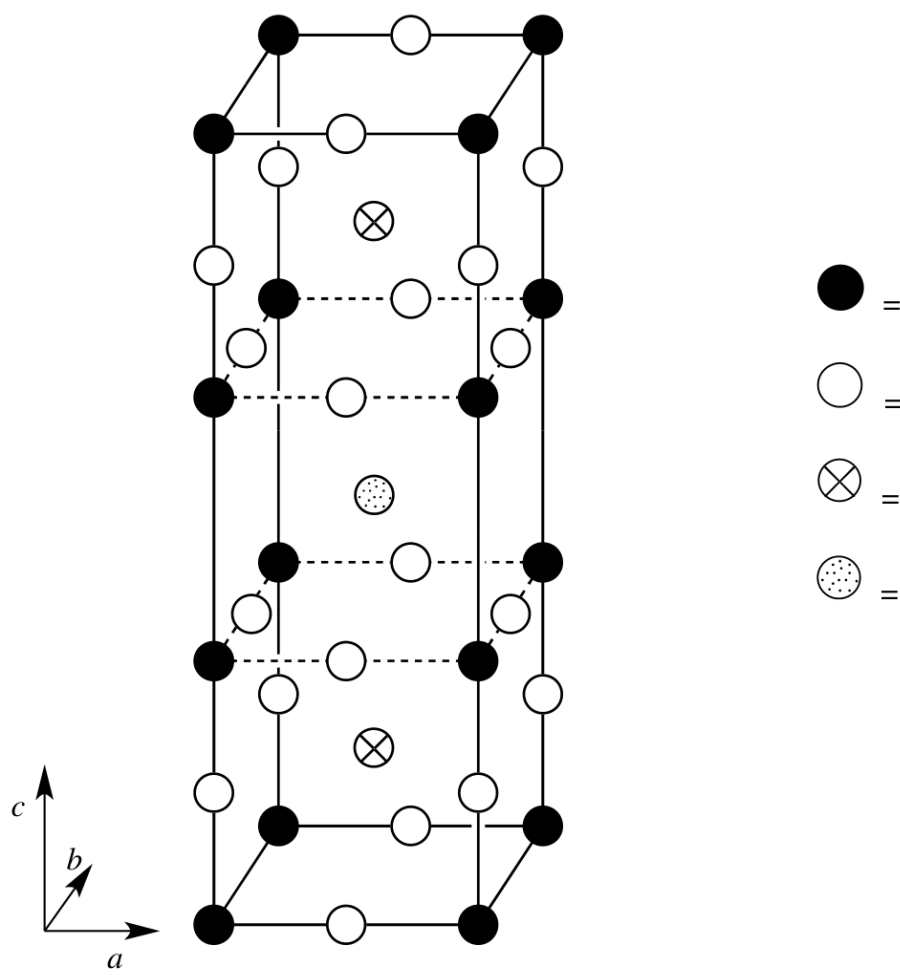
При использовании неокруглённых значений сумма концентраций всех форм молибдена равна $2.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, а суммарная концентрация серы составляет $8.0 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$, как и требуется.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Сверхпроводник YBCO

В 1980-х годах был открыт класс керамических материалов, проявляющих сверхпроводимость при необычно высокой температуре 90 К. Один из таких материалов содержит иттрий, барий, медь и кислород и называется «YBCO». Его номинальный состав — YBa₂Cu₃O₇, однако фактический состав изменяется в соответствии с формулой YBa₂Cu₃O_{7-δ} (0 < δ < 0.5).

4.1 Ниже показана одна элементарная ячейка идеализированной кристаллической структуры YBCO. Определите, каким элементам соответствуют различные кружки в этой структуре.



В действительности структура является ромбической ($a \neq b \neq c$), однако приближённо её можно считать тетрагональной, причём $a \approx b \approx (c/3)$.

4.2 Образец YBCO с $\delta = 0.25$ исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 154.2 \text{ pm}$). Дифракционный пик при наименьшем угле наблюдался при $2\theta = 7.450^\circ$. Принимая, что $a = b = (c/3)$, рассчитайте значения a и c .

4.3 Оцените плотность этого образца YBCO (с $\delta = 0.25$) в g cm^{-3} . Если вам не удалось рассчитать значения a и c в пункте 4.2, используйте $a = 500 \text{ pm}$ и $c = 1500 \text{ pm}$.

При растворении YBCO в водном растворе HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$) наблюдается выделение пузырьков газа (методом газовой хроматографии установлено, что это O_2). После кипячения в течение 10 мин для удаления растворённых газов раствор реагирует с избытком раствора KI , приобретая жёлто-коричневую окраску. Этот раствор можно титровать раствором тиосульфата до конечной точки, определяемой с помощью крахмала. Если YBCO добавляют в атмосфере Ar непосредственно в раствор, в котором концентрации как KI , так и HCl равны 1.0 mol dm^{-3} , раствор приобретает жёлто-коричневую окраску, но выделения газа не наблюдается.

4.4 Напишите сокращённое ионное уравнение реакции с расставленными коэффициентами для растворения твёрдого $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в водном растворе HCl с выделением O_2 .

4.5 Напишите сокращённое ионное уравнение реакции с расставленными коэффициентами для взаимодействия раствора из пункта 4.4 с избытком KI в кислой среде после удаления растворённого кислорода.

4.6 Напишите сокращённое ионное уравнение реакции с расставленными коэффициентами для титрования раствора из пункта 4.5 тиосульфатом ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

4.7 Напишите сокращённое ионное уравнение реакции с расставленными коэффициентами для растворения твёрдого $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в водном растворе HCl , содержащем избыток KI , в атмосфере Ar .

Были приготовлены два одинаковых образца YBCO с неизвестным значением δ . Первый образец растворили в 5 cm^3 водного раствора HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$), при этом выделился O_2 . После кипячения для удаления газов, охлаждения и добавления 10 cm^3 раствора KI ($c = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$) в атмосфере Ar на титрование тиосульфатом до конечной точки, определяемой с помощью крахмала, потребовалось $1.542 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ тиосульфата. Вторым образцом YBCO добавили в атмосфере Ar непосредственно в 7 cm^3 раствора, в котором $c(\text{KI}) = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$ и $c(\text{HCl}) = 0.7 \text{ mol dm}^{-3}$. На титрование этого раствора до конечной точки потребовалось $1.696 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ тиосульфата.

4.8 Рассчитайте количество вещества Cu (в моль) в каждом из этих образцов YBCO .

4.9 Рассчитайте значение δ для этих образцов YBCO .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

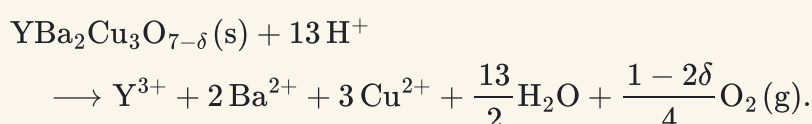
Йод в избытке йодида представлен в виде трийодид-иона I_3^- . Названия и SMILES частиц, участвующих в реакциях, приведены в разделе «Решение».

- **4.1** Закрашенные чёрные кружки: **медь**; пустые кружки: **кислород**; кружки с крестиком: **барий**; кружок с точкой: **иттрий**.

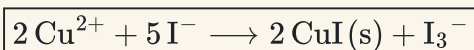
- **4.2** $a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1.187 \times 10^3 \text{ pm}.$

- **4.3** $\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}.$

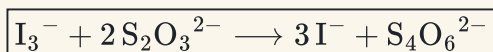
- **4.4**



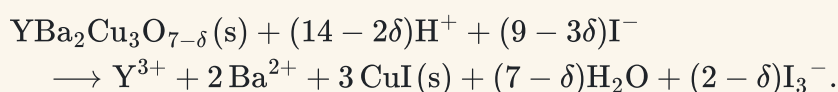
- **4.5**



- **4.6**



- **4.7**



- **4.8** $n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}$ в **каждом** образце.

- **4.9** $\delta \approx 0.350.$

Решение

4.1 — Определение атомов

Атом в вершине элементарной ячейки вносит в эту ячейку вклад $1/8$; атом на ребре — $1/4$; атом на грани — $1/2$; атом внутри ячейки — 1 .

Тип кружка	Положения на рисунке	Число атомов, приходящихся на ячейку	Элемент
Закрашенный чёрный	8 вершин и 8 других положений на вертикальных рёбрах	$8/8 + 8/4 = 3$	Медь, Cu
Пустой	12 положений на рёбрах и 8 положений на гранях	$12/4 + 8/2 = 7$	Кислород, O
С крестиком	2 положения внутри ячейки	2	Барий, Ba
С точкой	1 положение внутри ячейки	1	Иттрий, Y

Этот подсчёт даёт ровно одну номинальную формульную единицу $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ на элементарную ячейку, поэтому $Z = 1$. Кислородные вакансии изменяют содержание кислорода до $7 - \delta$.

YBCO имеет протяжённую кристаллическую структуру, поэтому её нельзя представить с помощью SMILES отдельной молекулы. Периодическое расположение атомов задано на рисунке.

4.2 — Параметры решётки

Для тетрагональной решётки

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$

Поскольку $c = 3a$, наибольшее межплоскостное расстояние равно $d_{001} = c$. Ему соответствует отражение при наименьшем угле.

Закон Брэгга для этого отражения имеет вид

$$\lambda = 2c \sin \theta, \quad \theta = \frac{7.450^\circ}{2} = 3.725^\circ.$$

Таким образом,

$$c = \frac{154.2 \text{ pm}}{2 \sin 3.725^\circ} = 1186.743 \text{ pm},$$

а

$$a = b = \frac{c}{3} = 395.581 \text{ pm}.$$

Следовательно,

$$a = b = 395.6 \text{ pm}, \quad c = 1187 \text{ pm}.$$

4.3 — Плотность

При $\delta = 0.25$ состав имеет вид $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6 \cdot 75$. Используя стандартные молярные массы атомов в g mol^{-1} , получаем

$$\begin{aligned} M &= 88.91 + 2(137.33) + 3(63.55) + 6.75(16.00) \\ &= 662.22 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Поскольку $1 \text{ pm} = 10^{-10} \text{ cm}$, объём ячейки, рассчитанный без округления параметров решётки, равен

$$V = a^2 c = 1.8570673 \times 10^{-22} \text{ cm}^3.$$

При одной формульной единице на ячейку

$$\rho = \frac{ZM}{N_A V} = \frac{662.22}{(6.02214076 \times 10^{23})(1.8570673 \times 10^{-22})} \text{ g cm}^{-3}.$$

Отсюда

$$\boxed{\rho = 5.92 \text{ g cm}^{-3}}.$$

Названия частиц и SMILES для пунктов 4.4–4.9

Следующие представления применимы ко всем вхождениям этих частиц в уравнения.

Частица	Название	SMILES
H^+	Протон	[H+]
Y^{3+}	Ион иттрия(III)	[Y+3]
Ba^{2+}	Ион бария(II)	[Ba+2]
Cu^{2+}	Ион меди(II)	[Cu+2]
Cu^+	Ион меди(I)	[Cu+]
I^-	Йодид-ион	[I-]
I_2	Молекулярный йод	I I
I_3^-	Трийодид-ион	I [I-] I
H_2O	Вода	O
O_2	Молекулярный кислород	O=O
CuI	Йодид меди(I), ионная формульная единица	[Cu+] . [I-]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Тиосульфат-ион	[O-] S (=O) (=O) [S-]
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	Тетратионат-ион	[O-] S (=O) (=O) SSS (=O) (=O) [O-]

Трийодид-ион имеет линейное строение; его SMILES формально отражает порядок соединения атомов и не описывает трёхцентровую связь. Представление йодида меди(I) не описывает протяжённую решётку твёрдого вещества. SMILES кислородсодержащих анионов серы показывают отдельные резонансные структуры.

4.4 — Растворение в кислоте с выделением кислорода

При формальных степенях окисления +3 для иттрия, +2 для бария и –2 для кислорода условие электронейтральности даёт

$$3 + 2(2) + 3\bar{v}_{\text{Cu}} - 2(7 - \delta) = 0.$$

Следовательно,

$$3\bar{v}_{\text{Cu}} = 7 - 2\delta.$$

После растворения в кислоте три атома меди присутствуют в виде меди(II), и сумма их степеней окисления равна 6. Поэтому на их восстановление расходуется

$$(7 - 2\delta) - 6 = 1 - 2\delta$$

электронов на формульную единицу.

При окислении кислорода решётки со степенью окисления –2 до молекулярного кислорода высвобождаются четыре электрона на молекулу O_2 . Таким образом, выход кислорода составляет

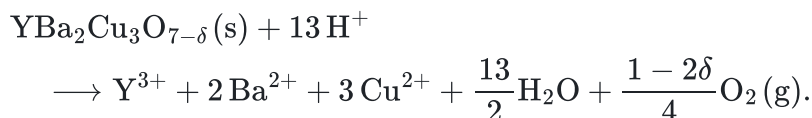
$$\frac{1 - 2\delta}{4}$$

молекул на формульную единицу.

Суммарный заряд растворённых катионов равен

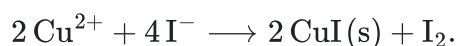
$$3 + 2(2) + 3(2) = 13,$$

поэтому требуется 13 протонов. Уравнивание числа атомов водорода и кислорода даёт

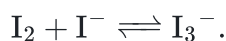


4.5 — Реакция растворённой меди с йодидом

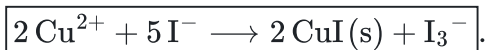
Медь(II) окисляет йодид до йода, восстанавливаясь до меди(I), которая выпадает в осадок в виде йодида меди(I):



В избытке йодида



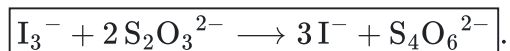
Сложение этих уравнений даёт



Таким образом, из двух молей меди образуется один моль трийодид-ионов. Предварительное удаление растворённого кислорода предотвращает образование дополнительного йода под его действием.

4.6 — Титрование тиосульфатом

Тиосульфат восстанавливает трийодид до йодида и окисляется до тетраионата:



Следовательно, на один моль трийодида расходуются два моля тиосульфата.

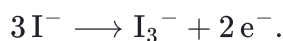
4.7 — Непосредственное растворение в кислоте, содержащей йодид

В этом случае йодид отдаёт электроны, необходимые для восстановления всей меди до меди(I). Сумма степеней окисления атомов меди уменьшается с $7 - 2\delta$ до 3, для чего требуется

$$(7 - 2\delta) - 3 = 4 - 2\delta$$

электронов на формульную единицу.

При образовании одного трийодид-иона высвобождаются два электрона:



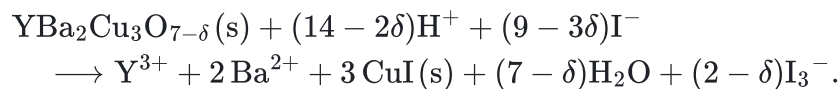
Следовательно, из каждой формульной единицы образуется

$$\frac{4 - 2\delta}{2} = 2 - \delta$$

трийодид-ионов. Ещё три йодид-иона входят в состав трёх формульных единиц йодида меди(I), поэтому суммарный расход йодида составляет

$$3 + 3(2 - \delta) = 9 - 3\delta.$$

Все $7 - \delta$ атомов кислорода переходят в воду, для чего требуется $14 - 2\delta$ протонов. Уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Перенос электронов обеспечивается окислением йодида, что согласуется с отсутствием выделения кислорода.

4.8 — Количество вещества меди

В первом способе вся медь превращается в медь(II) до добавления йодида. Объединяя стехиометрические соотношения из пунктов 4.5 и 4.6, получаем



Следовательно, молярное соотношение меди и тиосульфата равно 1 : 1:

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Образцы одинаковы, поэтому

$$n(\text{Cu}) = 1.542 \times 10^{-4} \text{ mol в каждом образце}.$$

Соответствующее количество вещества формульных единиц YBCO в каждом образце равно

$$n_0 = \frac{n(\text{Cu})}{3} = \frac{1.542 \times 10^{-4}}{3} = 5.140 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

4.9 — Дефицит кислорода

При непосредственном растворении образуется $2 - \delta$ молей трийодида на моль YBCO. На каждый моль трийодида расходуются два моля тиосульфата, откуда

$$n_{\text{thio},2} = (4 - 2\delta)n_0.$$

Следовательно,

$$1.696 \times 10^{-4} = (4 - 2\delta)(5.140 \times 10^{-5}),$$

и

$$\delta = \frac{1}{2} \left(4 - \frac{1.696 \times 10^{-4}}{5.140 \times 10^{-5}} \right) \\ = 0.3501945 \dots$$

Таким образом,

$$\delta \approx 0.350.$$

Это значение находится в указанном диапазоне $0 < \delta < 0.5$. Добавленные кислота и йодид находятся в избытке: для каждого способа требуется менее $7 \times 10^{-4} \text{ mol}$ протонов и $4.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ йодида, тогда как добавлено $4.9\text{--}5.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ кислоты и $7.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ йодида.

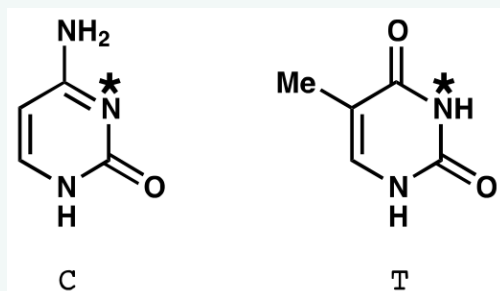
Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Химическая модификация ДНК

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) — одна из основных молекул жизни. В этой задаче рассматриваются способы изменения молекулярной структуры ДНК — как природные, так и разработанные человеком.

Рассмотрим пиримидиновые основания цитозин (C) и тимин (T). Атом N-3 (отмеченный символом *) одного из этих оснований часто выступает нуклеофильным центром при алкилировании одноцепочечной ДНК, тогда как у другого основания это не так.

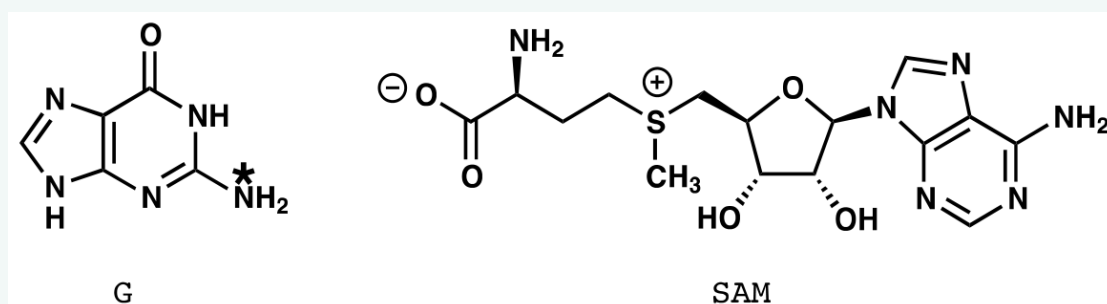
5.1 Выберите (обведите кружком) основание, C или T, у которого атом N-3 более нуклеофилен.



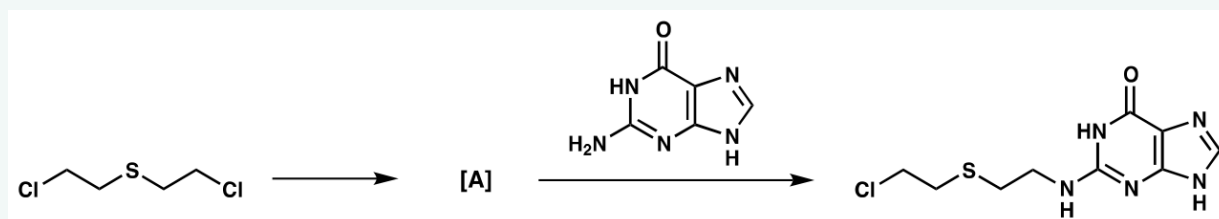
5.2. Изобразите две дополняющие друг друга резонансные структуры выбранной молекулы, чтобы обосновать свой ответ.

Одна из распространённых природных модификаций ДНК — метилирование указанного (*) положения гуанина (G) S-аденозилметионином (SAM).

5.3 Изобразите структуры обоих продуктов реакции гуанина с SAM.



Одним из первых искусственно полученных агентов, алкилирующих ДНК, был иприт. Его действие начинается с внутримолекулярной реакции, в результате которой образуется промежуточное соединение А. Оно непосредственно алкилирует ДНК с образованием производного нуклеиновой кислоты, подобного показанному в предыдущем пункте.

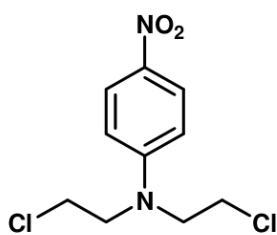


5.4 Изобразите структуру реакционноспособного промежуточного соединения А.

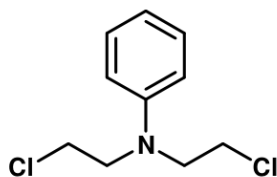
Азотистые иприты реагируют по механизму, аналогичному механизму действия сернистого иприта из предыдущего пункта. Реакционную способность соединения можно изменять, варьируя третий заместитель при атоме азота. Реакционная способность азотистых ипритов возрастает с увеличением нуклеофильности центрального атома азота.

5.5 Выберите наиболее и наименее реакционноспособные соединения в каждой из следующих групп азотистых ипритов.

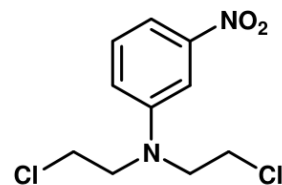
a)



I

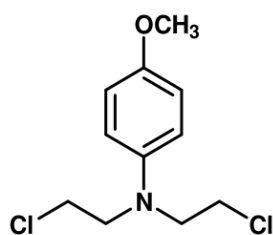


II

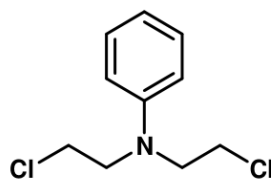


III

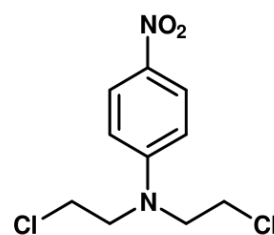
b)



I

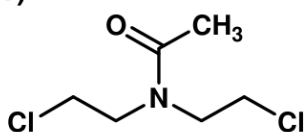


II

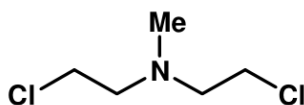


III

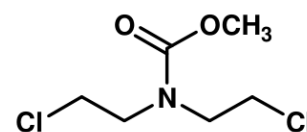
c)



I



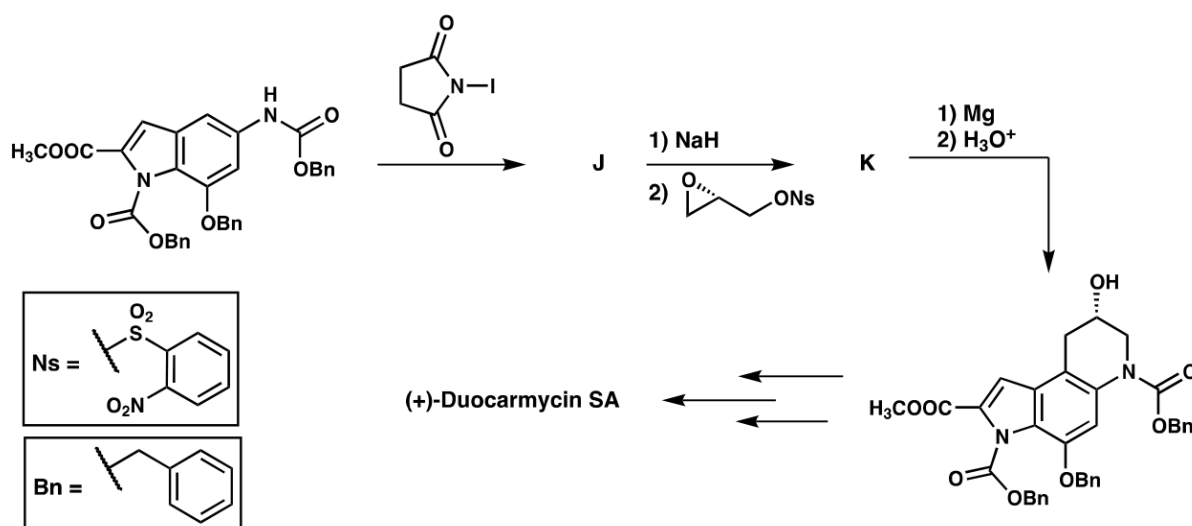
II



III

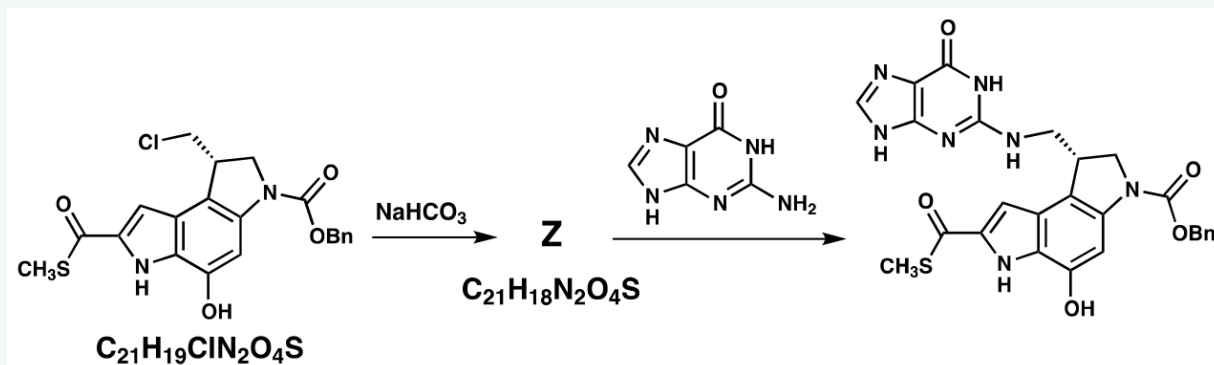
Некоторые классы природных соединений действуют как агенты, алкилирующие ДНК, и благодаря своей противоопухолевой активности потенциально могут применяться для лечения рака. Один из таких классов — дуокармицины. Ниже показаны стадии асимметрического полного синтеза этого природного соединения.

5.6 Изобразите структуры соединений J и K, которые могут быть выделены, в следующей схеме:



Для изучения механизма действия дуокармицинов были синтезированы родственные низкомолекулярные соединения. Один из таких примеров — показанный ниже тиозэфир карбоновой кислоты.

5.7 Изобразите структуру реакционноспособного промежуточного соединения Z.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1 — С, цитозин:** NC1=NC(=O)NC=C1 .
- **5.2 — Две резонансные структуры цитозина с разделёнными зарядами**, дополняющие приведённую выше нейтральную структуру:

1. Экзоциклический атом азота аминогруппы заряжен положительно; N-3 — отрицательно: $[\text{NH}_2^+] = \text{C1}[\text{N}^-]\text{C(=O)NC=C1}$.
2. Атом N-1 в кольце заряжен положительно; N-3 — отрицательно: $\text{NC1=CC}=[\text{NH}^+]\text{C(=O)}[\text{N}^-]1$.

- **5.3 — Продукты реакции:**

N²-Метилгуанин: $\text{CNc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1}$.

S-Аденозил-L-гомоцистеин (SAH), представленный в виде цвиттер-иона:

$\text{Nc1ncnc2c1ncn2[C@@H]1O[C@H](CSCC[C@H]([NH_3^+])C(=O)[O-])[C@@H](O)[C@H]1O}$.

- **5.4 — А представляет собой ион 1-(2-хлорэтил)тииран-1-ия**, трёхчленный циклический сульфониевый ион: $\text{C1CC}[S^+](\text{CCl})\text{C1}$. Его противоион — хлорид, $[\text{Cl}^-]$.
- **5.5 — Выбор по реакционной способности:**

Группа	Наиболее реакционноспособное соединение	Наименее реакционноспособное соединение
a	II: N,N-бис(2-хлорэтил)анилин, $\text{ClCCN}(\text{CCCl})\text{c1ccccc1}$	I: N,N-бис(2-хлорэтил)-4-нитроанилин, $\text{ClCCN}(\text{CCCl})\text{c1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$
b	I: N,N-бис(2-хлорэтил)-4-метоксианилин, $\text{COc1ccc}(\text{N}(\text{CCCl})\text{CCCl})\text{cc1}$	III: N,N-бис(2-хлорэтил)-4-нитроанилин, $\text{ClCCN}(\text{CCCl})\text{c1ccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$
c	II: мехлорэтамин, $\text{CN}(\text{CCCl})\text{CCCl}$	I: N,N-бис(2-хлорэтил)ацетамид, $\text{CC(=O)N}(\text{CCCl})\text{CCCl}$

• **5.6 — J и K:**

J: метил-7-бензилокси-1-(бензилоксикарбонил)-5-[(бензилоксикарбонил)амино]-4-иод-1H-индол-2-карбоксилат. Это исходное соединение, в котором водород при C-4 индола заменён на иод.

COC(=O)c1cc2c(I)c(NC(=O)OCc3cccc3)cc(OCc3cccc3)c2n1C(=O)OCc1cccc1

K: N-[(2R)-оксиран-2-илметильное] производное J по карбаматной группе в положении 5. И арильный иод, и эпоксидная группа сохраняются.

COC(=O)c1cc2c(I)c(N(C[C@@H]3CO3)C(=O)OCc3cccc3)cc(OCc3cccc3)c2n1C(=O)OCc1cccc1

- **5.7 — Z:** тиоэфир карбоновой кислоты с циклогексадиеноновым кольцом, конденсированным с циклопропановым кольцом, полученный циклизацией изображённого секо-предшественника и имеющий формулу $C_{21}H_{18}N_2O_4S$.

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)C(=O)C=C1N(C(=O)OCc3cccc3)C[C@H]3C[C@@]213

В Z исходный метиновый стереоцентр имеет конфигурацию *S*, а атом углерода, ставший тетраэдрическим и общий для циклопропанового и циклогексадиенонового колец, — конфигурацию *R*.

Решение

5.1

Более нуклеофильный атом N-3 имеет цитозин.

В нейтральной структуре цитозина N-3 — атом азота иминного типа: его неподелённая электронная пара доступна для образования связи с электрофилом. Донорное действие аминогруппы и передача электронной плотности через кольцо дополнительно повышают электронную плотность в этом положении.

В тимине, CC1=CC(=O)NC(=O)C1=O, N-3 — имидный атом азота, расположенный между двумя карбонильными группами. Его неподелённая пара сильно делокализована на эти карбонильные группы и поэтому значительно менее доступна для алкилирования.

5.2

Две приведённые в разделе «Ответы» структуры с разделёнными зарядами можно получить из нейтральной структуры цитозина без перемещения каких-либо атомов или протонов.

Для первой резонансной структуры:

- Направьте неподелённую пару экзоциклического атома азота аминогруппы на образование связи с C-4.
- Переместите π -электронную пару связи C-4=N-3 на N-3.

Экзоциклический атом азота приобретает положительный заряд, а N-3 — отрицательный:

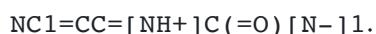
[NH2+]=C1[N-]C(=O)NC=C1.

Для второй резонансной структуры:

- Направьте неподелённую пару N-1 на образование связи N-1=C-6.
- Сместите электроны связи C-6=C-5 для образования связи C-5=C-4.

- Сместите электроны связи C-4=N-3 на N-3.

Получается:



В обеих резонансных структурах на N-3 появляется дополнительная электронная плотность. Это резонансные структуры одной и той же молекулы, а не отдельные частицы или таутомеры.

5.3

Отмеченный атом — **экзоциклический атом азота аминогруппы при C-2** гуанина, а не атом азота в кольце.

Гуанин имеет структуру Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1. SAM в состоянии протонирования, показанном в условии, имеет структуру:

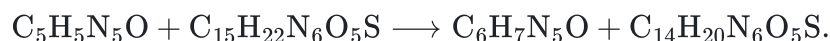


Атом азота аминогруппы гуанина атакует атом углерода метильной группы, связанной с положительно заряженным атомом серы, в реакции замещения по механизму S_N2 . Связь метил-сера разрывается, и атом серы становится нейтральным атомом серы тиозефира. Последующий перенос протона приводит к образованию N^2 -метилгуанина и SAH.

Чтобы изобразить продукты:

- Замените экзоциклическую группу $-\text{NH}_2$ гуанина на $-\text{NHCH}_3$.
- Удалите метильную группу, связанную с серой в SAM, сохранив связь аденозил-сера-гомоцистеин.
- Сохраните всю стереохимию аминокислотного фрагмента и рибозы.

Если представить SAH в виде цвиттер-иона, приведённого в разделе «Ответы», уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Такое представление учитывает протон, потерянный атомом азота гуанина: аминогруппа SAH имеет вид $-\text{NH}_3^+$, тогда как его карбоксилатная группа остаётся отрицательно заряженной.

5.4

Сернистый иприт, или бис(2-хлорэтил)сульфид, имеет структуру ClCCSCCCl.

Неподелённая пара атома серы атакует концевой атом углерода одной из хлорэтильных групп той же молекулы. Хлорид отщепляется, и образуется трёхчленное кольцо, состоящее из атома серы и двух атомов углерода этой цепи. Теперь атом серы образует три связи углерод-сера и несёт положительный заряд.

Таким образом, А имеет структуру ClCC[S+]1CC1, а уравнение его образования с расставленными коэффициентами имеет вид



Чтобы изобразить требуемую структуру, нарисуйте треугольник с S^+ в одной вершине и CH_2 в каждой из двух других вершин. Присоедините оставшуюся цепь $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ к атому серы.

Гуанин может атаковать атом углерода кольца, раскрывая напряжённый цикл. После депротонирования образуется изображённый N^2 -{2-[(2-хлорэтил)сульфанил]этил}гуанин:



Суммарная реакция замещения имеет вид



SMILES хлороводорода — [H]Cl.

5.5

Для внутримолекулярного замещения хлорида центральный атом азота должен использовать свою неподелённую пару. Заместители, повышающие доступность этой пары, увеличивают реакционную способность; заместители, оттягивающие её электронную плотность или способствующие её делокализации, снижают реакционную способность.

(a) Порядок реакционной способности:



В II нитрогруппа отсутствует. В III нитрогруппа в мета-положении оттягивает электронную плотность главным образом за счёт индуктивного эффекта. В I нитрогруппа в пара-положении дополнительно обеспечивает сильное оттягивание электронной плотности за счёт сопряжения через ароматическое кольцо, уменьшая доступность неподелённой пары атома азота иприта.

Мета-изомер III — **N,N-бис(2-хлорэтил)-3-нитроанилин**, ClCCN(CCCl)c1cccc([N+](=O)[O-])c1.

Следовательно, **II наиболее реакционноспособен, а I — наименее.**

(b) Порядок реакционной способности:



Метоксигруппа в пара-положении в I отдаёт электронную плотность за счёт сопряжения, увеличивая нуклеофильность азота. Незамещённое соединение II занимает промежуточное положение.

Нитрогруппа в пара-положении в III сильно оттягивает электронную плотность.

Следовательно, **I наиболее реакционноспособен, а III — наименее.**

(c) Порядок реакционной способности:



II — третичный алкиламин, поэтому неподелённая пара его атома азота легко доступна.

I — амид: неподелённая пара атома азота сильно делокализована на соседнюю карбонильную группу.

III — **метил-N,N-бис(2-хлорэтил)карбамат**, COC(=O)N(CCCl)CCCl. В III кислород метоксигруппы также отдаёт электронную плотность в карбонильную систему, ослабляя оттягивание электронной плотности от азота карбонильной группой за счёт сопряжения по сравнению с I.

Следовательно, **II наиболее реакционноспособен, а I — наименее.**

5.6

Используем обычную нумерацию индола: метилэфирная группа находится при C-2, защищённая аминогруппа — при C-5, а бензилоксигруппа — при C-7. Здесь **Cbz** обозначает бензилоксикарбонил, представленный заместителем *C(=O)OCC1CCCCC1, где * — точка присоединения.

Образование J. N-Иодсукцинимид, O=C1CCC(=O)N1I, осуществляет электрофильное иодирование ароматического кольца.

C-4 находится в орто-положении к защищённой аминогруппе и в пара-положении к бензилоксигруппе. Это положение также менее стерически затруднено, чем C-6, расположенный между этими заместителями. Иодирование при C-4 даёт арилиодид, необходимый для

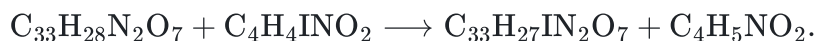
последующего замыкания кольца.

Таким образом, чтобы изобразить J, скопируйте исходную структуру и замените водород при C-4 на иод.

Для справки, исходный неиодированный индол имеет структуру:

O=Cc1ccc2cc(NC(=O)OCc3cccc3)cc(OCc3cccc3)c2n1C(=O)OCc1cccc1.

Другой продукт иодирования — **сукцинимид**, O=C1CCC(=O)N1. Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Образование К. Гидрид натрия отщепляет протон от экзоциклического атома азота карбаматной группы с выделением водорода. Образовавшийся азотный нуклеофил замещает нозилатную группу при первичном атоме углерода глицидильного реагента.

Этот реагент — **(S)-оксиран-2-илметил-2-нитробензолсульфонат**, или **(S)-глицидилнозилат**:

O=[N+]([O-])c1cccc1S(=O)(=O)OC[C@H]1CO1.

Эпоксидное кольцо сохраняется. Таким образом, превращение J в K заключается именно в следующем:

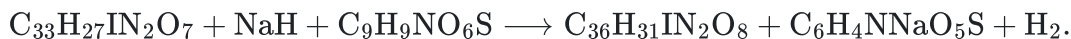


причём полный порядок соединения атомов и стереохимия заданы SMILES соединения K в разделе «Ответы».

Отщепившаяся группа образует **2-нитробензолсульфонат натрия**:

[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1cccc1[N+](=O)[O-].

Суммарное уравнение алкилирования с расставленными коэффициентами имеет вид



Замещение происходит при первичном атоме углерода, несущем сульфонатную группу, поэтому обращения конфигурации эпоксидного стереоцентра не происходит. Его дескриптор меняется с *S* в реагенте на *R* в K, поскольку замена кислородсодержащего заместителя на азотсодержащий изменяет приоритеты по правилам Кана—Ингольда—Прелога (CIP).

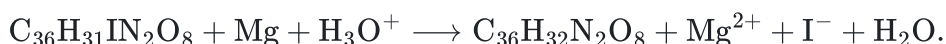
Согласованность с заключительной циклизацией. Магний внедряется в связь арильный углерод–иод. Образующийся углеродный нуклеофил внутримолекулярно атакует менее замещённый атом углерода эпоксидного кольца, раскрывая его и образуя шестичленное кольцо, конденсированное с индолом по связи C-4–C-5. Кислотная обработка приводит к протонированию алкоголята.

Полученный **циклический вторичный спирт с конфигурацией S**, изображённый в условии, имеет структуру:

O=Cc1ccc2c(n1C(=O)OCc1cccc1)c(OCc1cccc1)cc1c2C[C@H](O)CN1C(=O)OCc1cccc1.

Связь между стереоцентром и кислородом сохраняется на протяжении всего раскрытия кольца. Дескриптор *S* в спирте вновь отражает изменение приоритетов CIP.

Суммарное сокращённое ионное уравнение этой последовательности с расставленными коэффициентами имеет вид



Используемые здесь простые частицы: гидрид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}^-]$; водород, $[\text{H}][\text{H}]$; магний, $[\text{Mg}]$; ион гидроксония, $[\text{OH}_3^+]$; ион магния(II), $[\text{Mg}^{+2}]$; иодид, $[\text{I}^-]$; и вода, O .

5.7

Исходный **хлорметилзамещённый фенол, или секо-предшественник тиоэфира карбоновой кислоты**, имеет структуру:

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)c(O)cc1c2[C@H](CCl)CN1C(=O)OCc1cccc1.

Для описания изменений используем нумерацию лежащего в основе структуры индола. Фенольный атом кислорода присоединён к С-7, а С-4 находится в пара-положении к нему. Обозначим уже имеющийся стереогенный атом углерода, несущий хлорметильный заместитель, как C^* .

Гидрокарбонат отщепляет фенольный протон. Передача электронной плотности от кислорода через ароматическое кольцо делает возможным внутримолекулярное алкилирование по атому углерода С-4:

1. Исходная фенольная связь С-7–О превращается в карбонильную связь.
2. С-4 образует новую связь с концевым атомом углерода хлорметильного заместителя.
3. Хлорид отщепляется.
4. Уже имеющиеся связи С-4– C^* и C^* –метилен вместе с новой связью образуют циклопропановое кольцо.

Следовательно, **Z — циклогексадиенон, конденсированный с циклопропановым кольцом**, а не простой эфир, образованный циклизацией с участием кислорода.

Чтобы точно изобразить Z:

- Замените фенольную группу –ОН на =О.
- Удалите хлор.
- Соедините атом углерода, ранее несший хлор, с С-4.
- Сделайте С-4 тетраэдрическим.
- В представлении Кекуле расположите двойные связи циклогексадиенона в положениях С-5=С-6 и С-3а=С-7а.
- Сохраните исходную стереохимию и используйте конфигурацию *S*, *R*, закодированную в SMILES соединения Z.

Суммарная реакция циклизации имеет вид



Это даёт в точности молекулярную формулу, указанную для Z: $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$.

Дополнительные простые вещества и соединения: гидрокарбонат натрия, $[\text{Na}^+] \cdot \text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O}^-]$; хлорид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; и диоксид углерода, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

Наконец, экзоциклический атом азота аминогруппы гуанина атакует менее замещённый атом углерода циклопропанового кольца — тот атом углерода, который первоначально был связан с хлором. Разрыв его связи с С-4 позволяет шестичленному кольцу восстановить ароматичность. Перенос протона восстанавливает фенольную гидроксильную группу и приводит к образованию изображённого **аддукта секо-тиоэфира карбоновой кислоты с гуанином по N^2** :

CSC(=O)c1cc2c([nH]1)c(O)cc1c2[C@H](Cnc2nc3[nH]cnc3c(=O)[nH]2)CN1C(=O)OCc1cccc1.

Уравнение этого присоединения сбалансировано без образования отдельного побочного продукта:

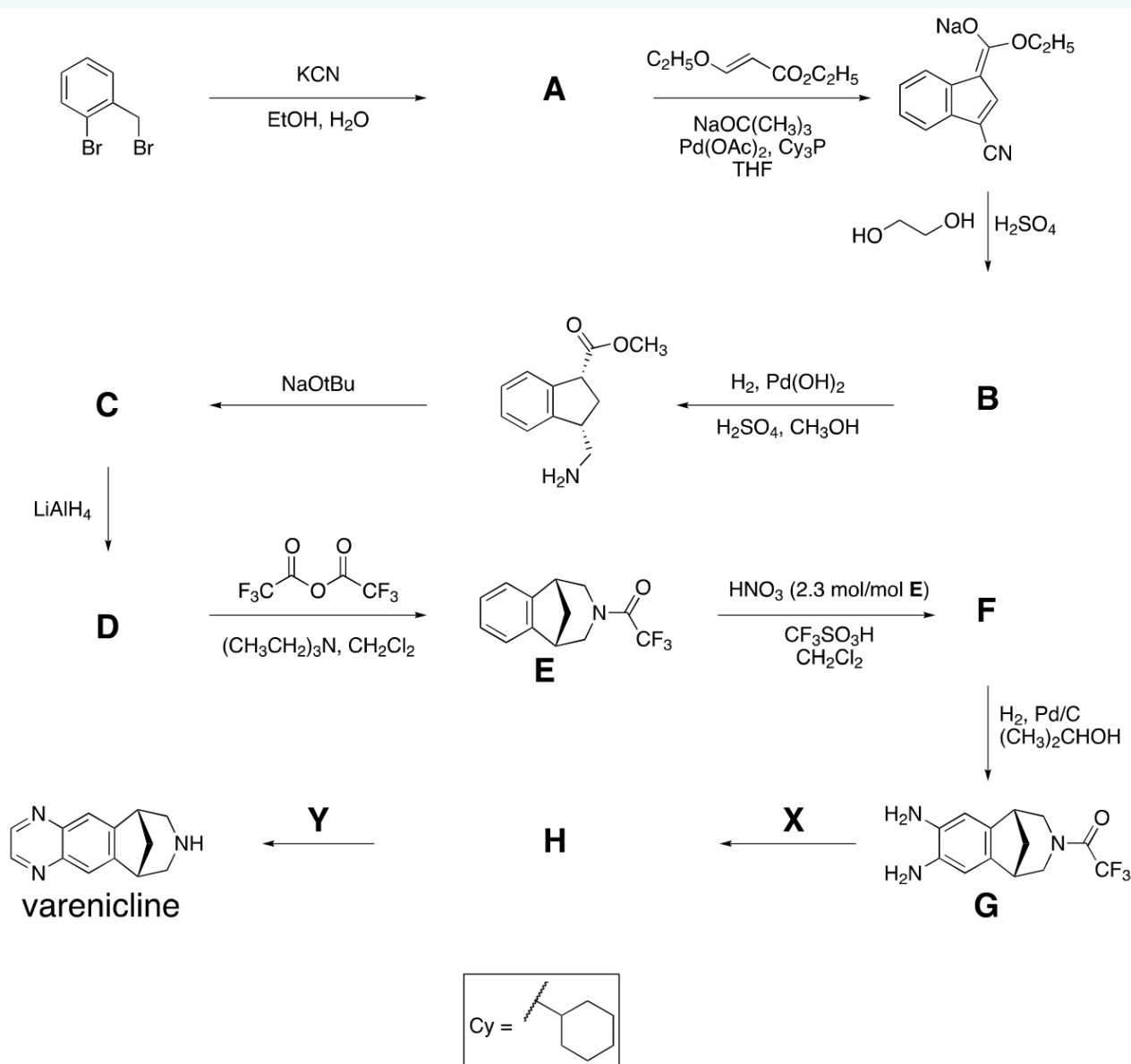


Снятие напряжения циклопропанового кольца и восстановление ароматичности объясняют, почему **Z** является реакционноспособным алкилирующим промежуточным соединением.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 6: Синтез варениклина

Варениклин разработан как препарат для приёма внутрь для лечения никотиновой зависимости; его можно синтезировать по приведённой ниже схеме. Все соединения, обозначенные буквами (**A – H**), являются незаряженными веществами, которые можно выделить в индивидуальном виде.

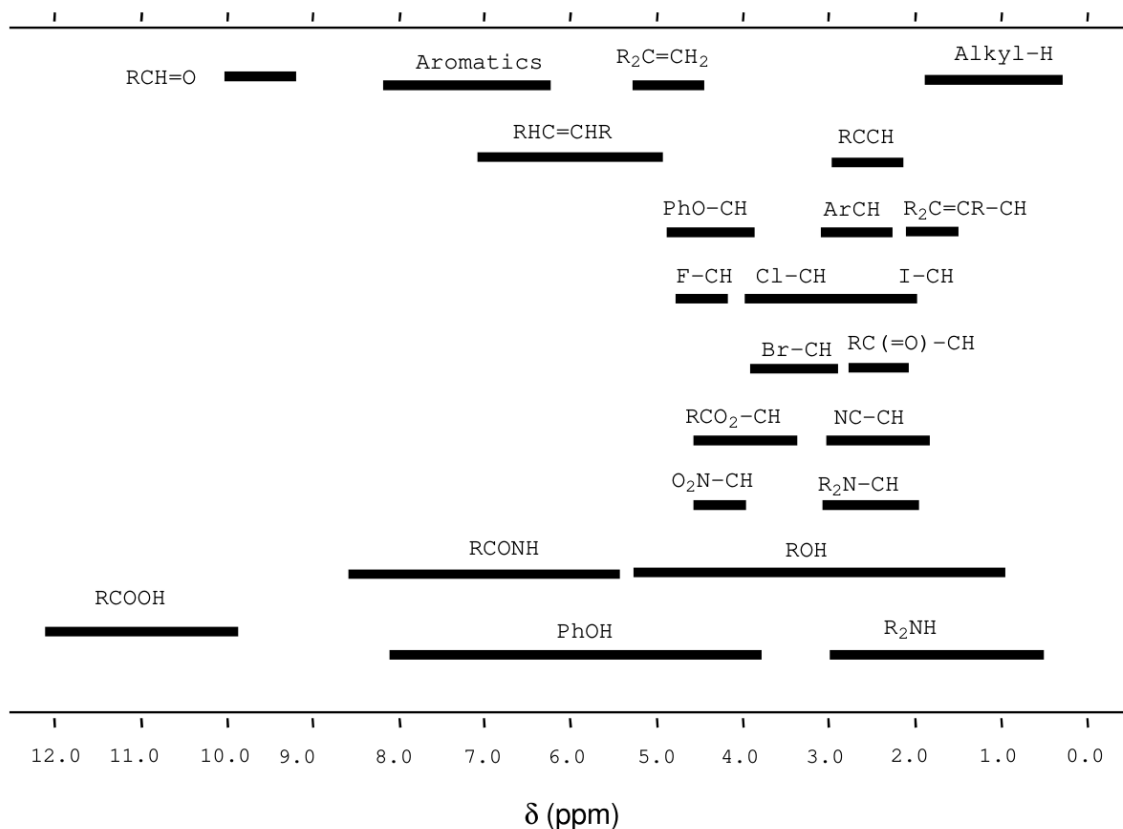


6.1 Предложите структуру соединения **A**.

6.2 Предложите структуру соединения **B**, согласующуюся со следующими данными ЯМР ^1H :

δ 7.75 (синглет, 1H), 7.74 (дублет, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (дублет, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (мультиплет, 2 неэквивалентных H), 4.97 (триплет, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (триплет, 2H, $J = 7.8$ Hz).

¹H NMR Chemical Shift Ranges*



6.3 Предложите структуры соединений **C**, **D** и **F**.

6.4 Предложите реагенты **X** и **Y** для превращения соединения **G** в *варениклин* и укажите промежуточное соединение **H**, которое можно выделить в ходе этого превращения.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 6.1 — **A**: 2-(2-Бромфенил)ацетонитрил, N#CCc1ccccc1Br.
- 6.2 — **B**: 3-(1,3-Диоксолан-2-илиден)-3Н-инден-1-карбонитрил, циклический кетенацеталь: N#CC1=CC(=C2OCCO2)c2ccccc21.
- 6.3:
- **C**: Мостиковый лактам, а именно 2-оксопроизводное **D**:
O=C1NC[C@H]2C[C@@H]1c1ccccc12.
- **D**: 2,3,4,5-Тетрагидро-1Н-1,5-метано-3-бензазепин: c1ccc2c(c1)[C@H]1CNC[C@@H]2C1.
- **F**: 7,8-Динитро-**N**-трифторацетил-**D**, с соседними нитрогруппами в положениях, занимаемых аминогруппами в **G**: O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc([N+](=O)[O-])c([N+](=O)[O-])cc12.
- 6.4:
- **X**: Глиоксаль (этандиаль), O=CC=O, например водный раствор глиоксаля в этаноле.

- **H: N-Трифторацетилварениклин:** O=C(C(F)(F)F)N1C[C@H]2C[C@@H](C1)c1cc3nccnc3cc12.
- **Y: Водный раствор гидроксида натрия, [Na+].[OH-],** при нагревании, для гидролиза трифторацетамида и выделения варениклина в виде свободного основания.

Стереохимические SMILES задают требуемое цис-расположение мостиков. Для хирального аминокислоты и C изображён один энантиомер; при ахиральном синтезе на этих стадиях образуются рацемические вещества.

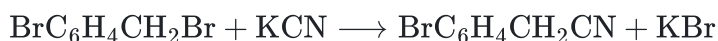
Решение

Приведённые ниже уравнения описывают суммарные превращения; подразумевается, что нейтральные органические продукты выделяют после обработки реакционной смеси. В уравнениях материального баланса встречаются следующие распространённые частицы и вещества: вода O , метанол CO , этанол CCO , молекулярный водород $[\text{H}][\text{H}]$ и протон $[\text{H}^+]$.

6.1 — Определение структуры A

Исходное вещество — **1-бром-2-(бромметил)бензол**, BrCc1ccccc1Br.

Цианид калия, $[\text{K}^+].[\text{C}^-]\# \text{N}$, служит источником углеродного нуклеофила, который замещает атом брома в **бензильном положении** по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$. Неактивированная связь ароматического атома углерода с бромом сохраняется для последующей реакции с участием палладия.



Два заместителя в бензольном кольце остаются в орто-положениях друг относительно друга. Таким образом, A — **2-(2-бромфенил)ацетонитрил** с молекулярной формулой $\text{C}_8\text{H}_6\text{BrN}$. Побочный солевой продукт — бромид калия, $[\text{K}^+].[\text{Br}^-]$.

6.2 — Определение структуры B

Промежуточное соединение, изображённое непосредственно перед B, — **енолят натрия, образованный из этил-3-циано-1H-инден-1-карбоксилата:**

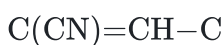


При обработке **этиленгликолем (этан-1,2-дио́лом)**, CCO , и кислотой оба атома кислорода гликоля включаются в пятичленное диоксолановое кольцо. Его ацетальный атом углерода сохраняет **экзоциклическую двойную связь с инденовым скелетом**, в результате чего образуется циклический кетенацеталь B.

Если опустить противоион натрия, уравнение конденсации с расставленными коэффициентами имеет вид



Чтобы точно изобразить B, нарисуйте пятичленный карбоцикл, конденсированный с бензольным кольцом, с последовательностью



между двумя его атомами, общими с бензольным кольцом. Последний атом углерода в этой последовательности соединён экзоциклической двойной связью с атомом углерода кольца $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}^-$.

Данные ЯМР позволяют отнести каждый атом водорода:

Наблюдаемый сигнал	Отнесение в В
$\delta 7.75$, синглет, 1H	Винильная группа СН пятичленного кольца; ни один из соседних атомов углерода кольца не несёт атома водорода
$\delta 7.74$, дублет, 1H, и 7.50 , дублет, 1H	Два атома водорода бензольного кольца, для каждого из которых преобладает орто-спин-спиновое взаимодействие
$\delta 7.22$, мультиплет, 2 неэквивалентных H	Два оставшихся атома водорода бензольного кольца
$\delta 4.97$ и 4.85 , триплеты, по 2H	Две различные группы OCH_2 диоксоланового кольца

Две метиленовые группы гликоля находятся в разном окружении относительно несимметричного инденового фрагмента. Каждая из них испытывает спин-спиновое взаимодействие с двумя атомами водорода соседней метиленовой группы, что согласуется с триплетами с одинаковой константой $J = 7.8 \text{ Hz}$.

Суммарная интегральная интенсивность соответствует

$$1 + 1 + 1 + 2 + 2 + 2 = 9 \text{ атомам водорода,}$$

что согласуется с формулой $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_2$.

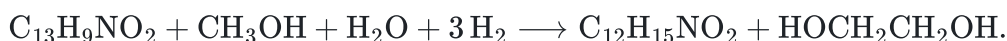
6.3 — Определение структур С, D и F

Образование аминоксифира, изображённого перед С. Метанол в кислой среде превращает циклический кетенацеталь В в метиловый эфир. При гидрировании восстанавливается оставшаяся двойная связь карбоцикла, а нитрильная группа превращается в аминометильную.

Изображённый продукт — **метил-цис-3-(аминометил)индан-1-карбоксилат**:



Суммарное уравнение имеет вид



Один эквивалент водорода расходуется на восстановление двойной связи кольца, а два эквивалента — на восстановление нитрильной группы.

С: внутримолекулярное образование лактама. Сложноэфирный и аминометильный заместители находятся в **цис-положении**, что обозначено штриховыми связями в условии задачи. Такое расположение благоприятно для циклизации.

Трет-бутоксид натрия, $\text{CC}(\text{C})(\text{C})[\text{O}^-] \cdot [\text{Na}^+]$, способствует внутримолекулярному аминолиту метилового эфира. Атом азота аминогруппы образует связь с карбонильным атомом углерода сложноэфирной группы, при этом отщепляется метанол:

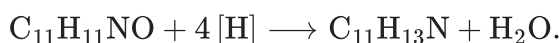


Следовательно, С содержит шестичленное лактамное кольцо. Чтобы изобразить его, сохраните индановый скелет и соедините два его замещённых бензильных атома углерода фрагментом



Имеющийся одноуглеродный мостик между этими бензильными атомами углерода сохраняется. Так получается мостиковый лактам, указанный в разделе «Ответы».

D: восстановление лактама. Алюмогидрид лития, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{AlH}_4^-]$, восстанавливает амидную карбонильную группу до метиленовой группы с сохранением углерод-азотного скелета:



Здесь $[H]$ обозначает формальный восстановительный эквивалент водорода, поступающий при восстановлении и последующей обработке реакционной смеси.

Таким образом, мостик



превращается в



в результате чего образуется вторичный амин D.

F: динитрование ароматического кольца. Следующее изображённое соединение, **E**, — **N-трифторацетил-D**:



Продукт его последующего гидрирования, **G**, — **7,8-диамино-N-трифторацетил-D**:



Каталитическое гидрирование превращает ароматические нитрогруппы в аминогруппы.

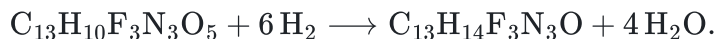
Следовательно, **F** должно содержать **две соседние нитрогруппы именно в тех положениях ароматического кольца, которые в G заняты аминогруппами**: в положениях 7 и 8 бензазепиновой основы.

Нитрование азотной кислотой, $O=[N^+]([O^-])O$, описывается уравнением



Указанное количество азотной кислоты, 2.3 mol на моль **E**, согласуется с необходимостью использования двух эквивалентов.

При последующем восстановлении **F** образуется изображённое соединение **G**:



Чтобы изобразить **F**, сохраните весь мостиковый скелет **E** и его **N-трифторацетильную** группу, а группы NO_2 разместите у двух соседних ароматических атомов углерода напротив конденсированного насыщенного кольца.

6.4 — Реагенты X и Y и промежуточное соединение H

X: построение хиноксалинового кольца с помощью глиоксаля.

G содержит **ароматический орто-диаминный фрагмент**. Каждая аминогруппа конденсируется с одной альдегидной группой глиоксаля с образованием двух иминных связей и отщеплением двух молекул воды:



Два атома азота и два атома углерода глиоксаля достраивают новое шестичленное ароматическое кольцо. На рисунке два соседних аминозаместителя превращаются во фрагмент кольца

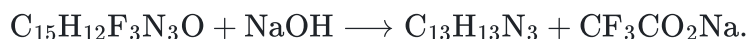


концы которого остаются связанными с соседними атомами углерода бензольного кольца.

Атом азота в мостике сохраняет трифторацетильную защитную группу, поэтому выделяемый продукт **H** — **N-трифторацетилварениклин**.

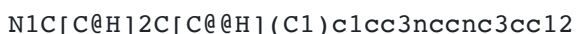
Y: удаление трифторацетильной группы.

Водный раствор гидроксида натрия гидролизует активированную трифторацетамидную группу, регенерируя вторичный амин:



Сопутствующий продукт — **трифторацетат натрия**, $\text{O}=\text{C}(\text{O}^-)\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot [\text{Na}^+]$.

Образующийся **варениклин** имеет структуру



и молекулярную формулу $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$, что согласуется с конечной структурой в условии задачи.

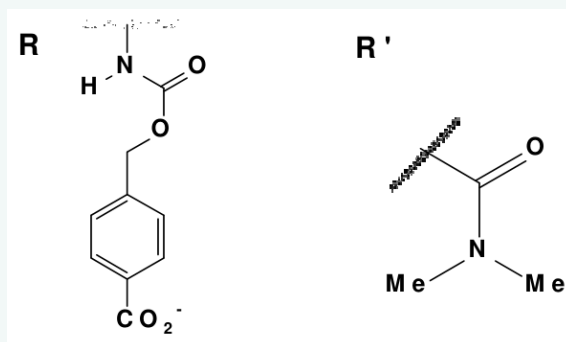
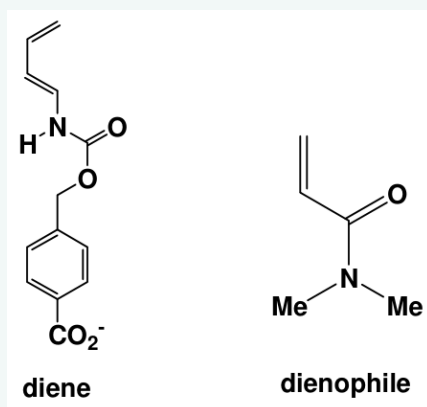
Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 7: Искусственный фермент для реакции Дильса–Альдера

Был разработан искусственный фермент, связывающий две показанные ниже молекулы субстратов (диен и диенофил) и катализирующий реакцию Дильса–Альдера между ними.

а. В реакции Дильса–Альдера между этими двумя молекулами в отсутствие фермента возможно образование восьми продуктов.

7.1 Изобразите в приведённых ниже рамках структуры любых двух возможных продуктов, являющихся **региоизомерами** друг друга. Используйте клиновидные ($\blacktriangleleft$) и штриховые ($\cdots$) связи, чтобы показать стереохимию каждого продукта на своих рисунках. Используйте показанные ниже обозначения **R** и **R'** для заместителей в молекулах, которые непосредственно не участвуют в реакции.



7.2 Изобразите в приведённых ниже рамках структуры любых двух возможных продуктов, являющихся **энантиомерами** друг друга. Используйте клиновидные ($\blacktriangleleft$) и штриховые ($\cdots$) связи, чтобы показать стереохимию каждого продукта на своих рисунках. Используйте обозначения **R** и **R'**, как в пункте (7.1).

7.3 Изобразите в приведённых ниже рамках структуры любых двух возможных продуктов, являющихся **диастереомерами** друг друга. Используйте клиновидные ($\blacktriangleleft$) и штриховые ($\cdots$) связи, чтобы показать стереохимию каждого продукта на своих рисунках. Используйте обозначения **R** и **R'**, как в пункте (7.1).

b. Скорость и региоселективность реакции Дильса–Альдера зависят от степени электронной комплементарности двух реагентов. Ниже приведены структуры диена и диенофила из части **a**.

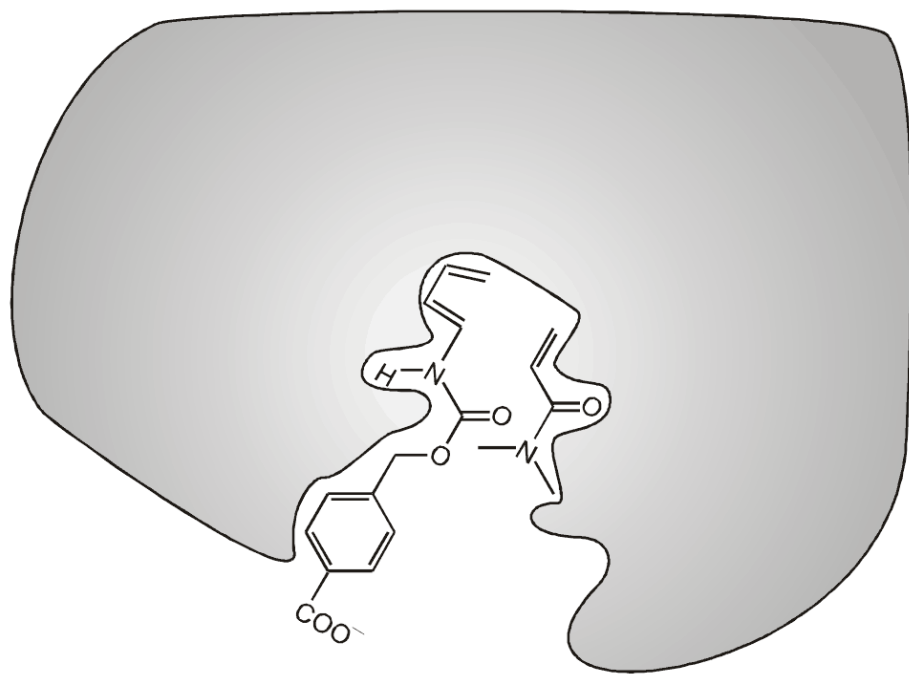
7.4 Обведите кружком атом углерода диена, имеющий повышенную электронную плотность и поэтому способный выступать донором электронов в ходе реакции. В подтверждение своего ответа изобразите в рамке одну резонансную структуру диена. Укажите все ненулевые формальные заряды на атомах в изображённой вами резонансной структуре.

7.5 Обведите кружком атом углерода диенофила, имеющий пониженную электронную плотность и поэтому способный выступать акцептором электронов в ходе реакции. В подтверждение своего ответа изобразите в рамке одну резонансную структуру диенофила. Укажите все ненулевые формальные заряды на атомах в изображённой вами резонансной структуре.

7.6 На основании ваших выводов в пунктах (7.4) и (7.5) предскажите региохимию некатализируемой реакции Дильса–Альдера между диеном и диенофилом, изобразив основной продукт. Показывать стереохимию продукта на рисунке не требуется.

c. На рисунке ниже показаны реагенты реакции Дильса–Альдера, связанные в активном центре искусственного фермента до перехода в переходное состояние, ведущее к образованию продукта. Серая область представляет собой поперечное сечение фермента. Когда две молекулы связаны в показанном активном центре, диенофил находится **ниже** плоскости сечения, а диен — **выше** плоскости сечения.

7.7 Изобразите в приведённой ниже рамке структуру продукта реакции, катализируемой ферментом. Покажите стереохимию продукта на рисунке и используйте обозначения **R** и **R'**, как в вопросе **a**.



d. Рассмотрите следующие утверждения о ферментах (искусственных или природных). Для каждого утверждения укажите, верно оно или неверно (обведите кружком «Верно» или «Неверно»).

7.8 Ферменты прочнее связываются с переходным состоянием, чем с реагентами или продуктами реакции.

Верно Неверно

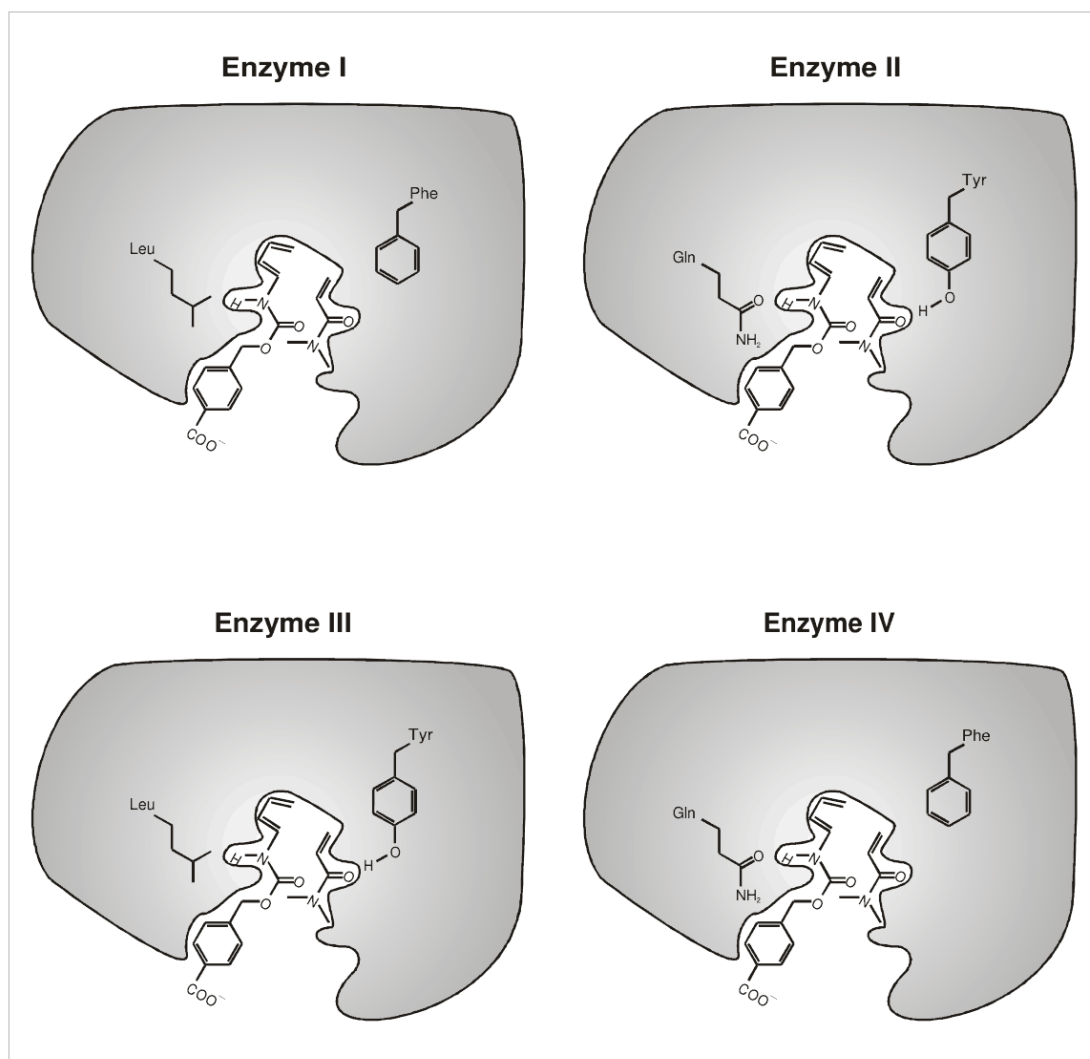
7.9 Ферменты изменяют константу равновесия реакции в пользу образования продукта.

Верно Неверно

7.10 Ферментативный катализ всегда увеличивает энтропию активации реакции по сравнению с некатализируемой реакцией.

Верно Неверно

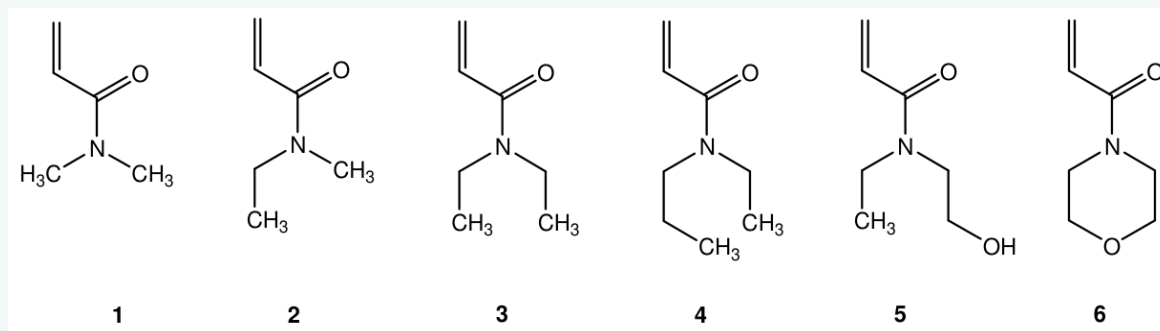
e. Были получены модифицированные варианты искусственных ферментов с различной каталитической активностью (ферменты I, II, III и IV, показанные на рисунке ниже).



Показаны два аминокислотных остатка, различающиеся у разных ферментов. Считайте, что показанные функциональные группы фермента расположены в непосредственной близости от соответствующих фрагментов реагентов при образовании переходного состояния в активном центре фермента.

7.11 Какой из этих четырёх ферментов вызовет наибольшее увеличение скорости реакции Дильса–Альдера по сравнению с некатализируемой реакцией?

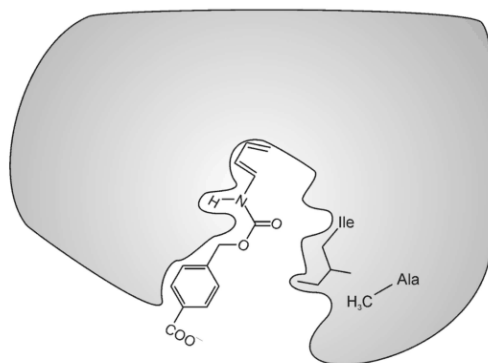
f. Субстратную специфичность искусственных ферментов **V** и **VI** (см. ниже) исследовали с использованием показанных ниже диенофилов **1** – **6**.



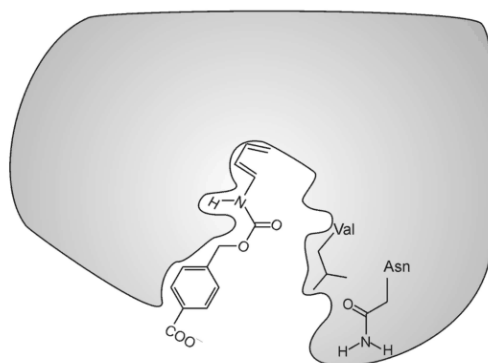
7.12 Диенофил **#1** реагировал быстрее всего в реакции, катализируемой искусственным ферментом **V** (см. ниже). Однако искусственный фермент **VI** наиболее быстро катализировал реакцию с другим диенофилом. Какой из шести показанных выше диенофилов будет

реагировать быстрее всего в реакции Дильса–Альдера, катализируемой ферментом VI?

Enzyme V



Enzyme VI



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Заместители сохраняют определения, данные в условии:

- R : [(4-карбоксилатобензил)оксикарбонил]амино, SMILES фрагмента [*]NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1.
- R' : N,N -диметилкарбамоил, SMILES фрагмента [*]C(=O)N(C)C.

Здесь [*] обозначает место присоединения к остальной части структуры. В приведённых ниже названиях продуктов используются эти полностью определённые заместители; во всех SMILES продуктов они записаны в явном виде. Пронумеруйте циклогексеновое кольцо так, чтобы двойная связь находилась между C1 и C2, а R — при C3.

- **7.1:** Одна из подходящих пар региоизомеров:

A: цис-(3R,4S)-3- R -4- R' -циклогекс-1-ен:

C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1

B: цис-(3S,5S)-3- R -5- R' -циклогекс-1-ен:

C1=C[C@@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)C[C@H](C(=O)N(C)C)C1

- **7.2:** **A** и его энантиомер $\bar{A}$, цис-(3S,4R)-3- R -4- R' -циклогекс-1-ен:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1

- **7.3: А и Т**, транс-(3*R*,4*R*)-3-*R*-4-*R'*-циклогекс-1-ен:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.4:** Обведите кружком **концевой атом углерода CH₂ диена, наиболее удалённый от азота**. Подтверждающая этот выбор резонансная структура диена с разделёнными зарядами:
[CH2-]C=CC=[NH+]C(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1
- **7.5:** Обведите кружком **концевой атом углерода CH₂ диенофила**, находящийся в β-положении относительно карбонильной группы. Подтверждающая этот выбор резонансная структура N,N-диметилпроп-2-енамида с разделёнными зарядами:
[CH2+]C=C([O-])N(C)C
- **7.6:** Основной продукт имеет строение **3-*R*-4-*R'*-циклогекс-1-ена**, с соседними заместителями; стереохимия не указана:
C1=CC(NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)C(C(=O)N(C)C)CC1
- **7.7: Т**, транс-(3*R*,4*R*)-3-*R*-4-*R'*-циклогекс-1-ен:
C1=C[C@H](NC(=O)OCc2ccc(C(=O)[O-])cc2)[C@H](C(=O)N(C)C)CC1
- **7.8: Верно.**
- **7.9: Неверно.**
- **7.10: Неверно.**
- **7.11: Фермент II.**
- **7.12: Диенофил 5**, N-этил-N-(2-гидроксиэтил)проп-2-енамид:
C=CC(=O)N(CC)CCO

Решение

Исходный диен — **(4-карбоксилатобензил)-N-[(1*E*)-бута-1,3-диен-1-ил]карбамат**,
C=C/C=C/NC(=O)OCc1ccc(C(=O)[O-])cc1. Диенофил — **N,N-диметилпроп-2-енамид**, также называемый N,N-диметилакриламидом, C=CC(=O)N(C)C.

Обозначим атомы углерода диена D1–D4, начиная с конца, связанного с азотом. Таким образом, его углеродный скелет имеет вид *R*–D1=D2–D3=D4. Обозначим алкеновый атом углерода диенофила, соседний с карбонильной группой, как α, а концевой алкеновый атом углерода — как β.

При циклоприсоединении образуются две одинарные связи углерод–углерод, связь D2=D3 сохраняется как двойная связь в кольце, и ни один атом не отщепляется. Сбалансированное молекулярное уравнение реакции:



Во всех приведённых ниже указаниях по изображению продуктов рисуйте шестиугольник так, чтобы **С1 находился слева вверху, С2 — слева, С3 — слева внизу, С4 — справа внизу, С5 — справа, а С6 — справа вверху**. Поместите двойную связь между С1 и С2. Сплошной клин направлен к наблюдателю, штриховой клин — от наблюдателя.

7.1 — Региоизомеры

Возможны две ориентации соединения несимметричных реагентов:

Новые связи	Положения заместителей в продукте
D1–α и D4–β	<i>R</i> при С3 и <i>R'</i> при С4

Новые связи	Положения заместителей в продукте
D1- β и D4- α	R при C3 и R' при C5

Они приводят к разному порядку соединения атомов и, следовательно, к региоизомерам.

Изобразите **A** с R при C3 и R' при C4, оба заместителя — на **штриховых клиньях**. Изобразите **B** с R при C3 и R' при C5, снова оба заместителя — на **штриховых клиньях**. При каждом стереоцентре не показанный явно атом водорода направлен к наблюдателю.

Полное структурное название первого продукта — **(3R,4S)-3-[[4-карбоксилатобензил]оксикарбонил]амино}-4-(N,N-диметилкарбамоил)циклогекс-1-ен**; второй — соответствующий **(3S,5S)-5-(N,N-диметилкарбамоил)** региоизомер. Их полные SMILES приведены в ответах.

Каждому варианту соединения атомов соответствуют два стереогенных центра и четыре конфигурации. Мезоформа отсутствует, поэтому общее число составляет

$$2 \text{ варианта соединения атомов} \times 4 \text{ стереоизомера} = 8.$$

7.2 — Энантиомеры

Энантиомеры имеют одинаковый порядок соединения атомов и противоположные конфигурации всех стереогенных центров.

Используйте **A**, у которого оба заместителя находятся на штриховых клиньях, и **$\bar{A}$** , у которого оба заместителя находятся на сплошных клиньях:



Эти структуры являются несовмещаемыми зеркальными отражениями друг друга. Не показанный явно атом водорода при каждом центре направлен противоположно изображённому заместителю.

7.3 — Диастереомеры

Используйте **A** и **T**. У обоих R находится при C3, а R' — при C4.

В обоих рисунках оставьте связь C3- R в виде штрихового клина. Измените только связь C4- R' : штриховой клин в **A** замените на сплошной клин в **T**:



Таким образом, **A** — цис-изомер, а **T** — транс-изомер. Они имеют одинаковый порядок соединения атомов, но не являются зеркальными отражениями друг друга, поэтому это диастереомеры.

7.4 — Электронно-богатый атом углерода диена

Неподелённая электронная пара азота может передаваться в сопряжённую систему диена. Изобразите подтверждающую это резонансную структуру, одновременно внося следующие изменения:

1. Превратите связь N-D1 в двойную связь N=D1.
2. Переместите π -электроны связи D1=D2 для образования связи D2=D3.
3. Переместите π -электроны связи D3=D4 на D4.

Полученная последовательность связей — N=D1-D2=D3-D4. Азот имеет формальный заряд +1, а концевой атом D4 — формальный заряд -1.

Полная резонансная структура:

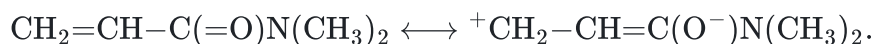


Уже имеющийся карбоксилатный атом кислорода также должен сохранить свой формальный заряд -1 . Таким образом, полная структура содержит **три ненулевых формальных заряда**, а её суммарный заряд остаётся равным -1 .

Эта резонансная структура указывает, что **D4, концевой атом углерода, удалённый от азота**, является электронно-богатым реагирующим концом.

7.5 — Электронно-дефицитный атом углерода диенофила

Сопряжение с карбонильной группой оттягивает электронную плотность от концевого алкенового атома углерода:



Чтобы изобразить эту резонансную структуру, переместите π -электроны алкена к связи между α -атомом углерода и карбонильным атомом углерода, а π -электроны карбонильной группы — на кислород.

Полученная резонансная структура, $[\text{CH}_2^+]\text{C}=\text{C}([\text{O}^-])\text{N}(\text{C})\text{C}$, имеет формальный заряд $+1$ на концевом β -атоме углерода и -1 на кислороде. Её суммарный заряд равен нулю.

Следовательно, обведите кружком **концевой β -атом углерода CH_2** .

7.6 — Региоселективность некатализируемой реакции

Электронно-богатый конец диена D4 преимущественно образует связь с электронно-дефицитным концом диенофила β . При замыкании кольца затем образуется вторая связь между D1 и α .

Поскольку R присоединён к D1, а R' — к α , два заместителя оказываются **соседними**.

Изобразите циклогекс-1-еновое кольцо с R при C3 и R' при C4, используя обычные связи без указания стереохимии. Это продукт с тем порядком соединения атомов, который указан в названии и SMILES в ответе 7.6.

7.7 — Продукт, избирательно образующийся под действием фермента

На схеме связывания D1 расположен напротив α , а D4 — напротив β , что приводит к тому же порядку соединения атомов с соседними заместителями.

Указанное расположение по глубине также фиксирует стороны, с которых происходит сближение реагентов: диенофил приближается к диену **снизу** относительно его плоскости. При сохранении ориентации заместителей, показанной на рисунке, в соответствии с принятым выше способом изображения продукта получаем:

- C3- R : **штриховой клин**, от наблюдателя.
- C4- R' : **сплошной клин**, к наблюдателю.

Следовательно, заместители находятся в **транс-положении**, а продукт — **T**, транс-(3*R*,4*R*)-3- R -4- R' -циклогекс-1-ен.

Приоритеты по правилам CIP:

При C3: N в R > ветвь через C4 > ветвь через C2 > H,

При C4: карбонильный C в R' > ветвь через C3 > ветвь через C5 > H.

Эти приоритеты дают указанную конфигурацию (3*R*, 4*R*) и стереохимическую запись SMILES в ответе 7.7.

7.8 — Связывание переходного состояния

Верно. Преимущественная стабилизация переходного состояния по сравнению с реагентами снижает свободную энергию активации. На этом основано описание ферментативного катализа через связывание переходного состояния.

7.9 — Константа равновесия

Неверно. Фермент изменяет скорости реакций, но не изменяет стандартную энергию Гиббса реакции или константу равновесия:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right).$$

Он ускоряет установление равновесия в обоих направлениях, не изменяя равновесного состава.

7.10 — Энтропия активации

Неверно. Для катализа требуется снижение свободной энергии активации, а не обязательно увеличение энтропии активации:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger.$$

Предварительная организация может уменьшить неблагоприятный энтропийный вклад, но ускорение также может быть обусловлено благоприятными энтальпийными взаимодействиями. Нет требования, чтобы $\Delta S^\ddagger$ всегда увеличивалась.

7.11 — Наиболее эффективный фермент

Фермент II обеспечивает оба комплементарных взаимодействия с образованием водородных связей.

Его **остаток глутамина**, фрагмент боковой цепи [*] CCCC(=O)N, содержит карбонильный атом кислорода, который выступает акцептором водородной связи с группой N–H диена. Это взаимодействие способствует электронодонорной роли азота и стабилизирует развивающийся положительный заряд, отражённый в резонансной структуре диена.

Его **остаток тирозина**, фрагмент боковой цепи [*]Cc1ccc(O)cc1, образует водородную связь, в которой фенольная группа O—H служит донором, а карбонильный атом кислорода диенофила — акцептором. Это взаимодействие усиливает поляризацию диенофила и стабилизирует развивающийся отрицательный заряд на кислороде.

Здесь символ-заполнитель в боковой цепи обозначает место присоединения к основной цепи белка.

Таким образом, фермент II сочетает активацию обоих участников реакции. Фермент III обеспечивает взаимодействие с тирозином, фермент IV — взаимодействие с глутамином, а фермент I не обеспечивает ни одного из этих двух полярных контактов.

7.12 — Субстрат, предпочтительный для фермента VI

Предпочтительный субстрат — **диенофил 5**, N-этил-N-(2-гидроксиэтил)проп-2-енамид, $C=CC(=O)N(CC)CCO$.

Этот выбор объясняется двумя изменениями в связывающем кармане:

- **Изолейцин → валин:** фрагменты боковых цепей изменяются с $[*]C(C)CC$ на $[*]C(C)C$.
Меньшая боковая цепь валина освобождает дополнительное пространство для более крупного заместителя субстрата.

- **Аланин → аспарагин:** фрагменты боковых цепей изменяются с $[*]C$ на $[*]CC(=O)N$.
Карбонильный атом кислорода аспарагина, обращённый внутрь кармана, служит акцептором водородной связи.

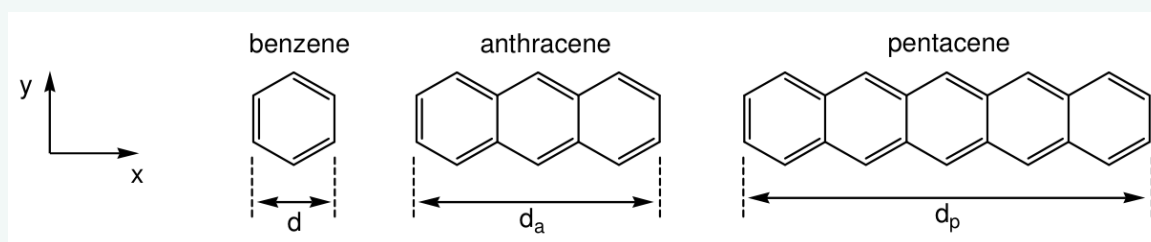
Диенофил 5 сочетает более крупные заместители при N с концевой гидроксильной группой, расположенной так, чтобы **выступать донором водородной связи с карбонильным атомом кислорода аспарагина**.

Отличие от диенофила 6 существенно: **N-акрилоилморфолин**, $C=CC(=O)N1CCOCC1$, содержит эфирный атом кислорода, но не имеет гидроксильного атома водорода. Он не может выступать донором такой же водородной связи с карбонильным атомом кислорода, обращённым внутрь кармана.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Линейные полициклические ароматические углеводороды

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) являются загрязнителями атмосферы, компонентами органических светоизлучающих диодов и компонентами межзвёздной среды. В этой задаче рассматриваются так называемые линейные ПАУ, то есть соединения, ширина которых составляет всего одно бензольное кольцо, а длина может быть различной. Примерами служат бензол, антрацен и пентацен, структуры которых показаны ниже. Их физические и химические свойства зависят от степени делокализации облака π -электронов по молекуле.



8.1 Размер бензольного кольца составляет $d = 240$ pm. Используя эту информацию, оцените размеры антрацена и пентацена вдоль горизонтальной оси (x), обозначенные соответственно d_a и d_p .

Для простоты предположим, что π -электроны бензола можно моделировать как частицы, заключённые в квадрате. В рамках этой модели сопряжённые π -электроны ПАУ можно рассматривать как свободные частицы в двумерном прямоугольном потенциальном ящике в плоскости x - y .

Для электронов в двумерном ящике, ориентированном вдоль осей x и y , квантованные значения энергии задаются выражением

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

В этом уравнении n_x и n_y — квантовые числа энергетического состояния, принимающие целые значения от 1 до ∞ , h — постоянная Планка, m_e — масса электрона, а L_x и L_y — размеры ящика.

В этой задаче рассматривайте π -электроны ПАУ как частицы в двумерном ящике. В этом случае квантовые числа n_x и n_y независимы.

8.2 Предположим, что размеры бензольного звена вдоль осей x и y равны d . Выведите общую формулу для квантованных значений энергии линейных ПАУ как функции квантовых чисел n_x и n_y , длины d , числа конденсированных колец w и фундаментальных постоянных h и m_e .

На приведённой ниже диаграмме энергетических уровней пентацена качественно показаны энергии и квантовые числа n_x, n_y всех уровней, занятых π -электронами, и самого низкого незанятого энергетического уровня; электроны с противоположными спинами обозначены стрелками, направленными вверх или вниз. Уровни обозначены квантовыми числами $(n_x; n_y)$.

Pentacene:

—	(3; 2)
↑↓	(9; 1)
↑↓	(2; 2)
↑↓	(1; 2)
↑↓	(8; 1)
↑↓	(7; 1)
↑↓	(6; 1)
↑↓	(5; 1)
↑↓	(4; 1)
↑↓	(3; 1)
↑↓	(2; 1)
↑↓	(1; 1)

8.3 Ниже показана диаграмма энергетических уровней антрацена. Обратите внимание, что некоторые энергетические уровни могут иметь одинаковую энергию. Нарисуйте правильное число стрелок вверх и вниз, изображающих π -электроны на этой диаграмме. Кроме того, пропуски в скобках на диаграмме соответствуют квантовым числам n_x, n_y , которые вам необходимо определить. Заполните эти пропуски соответствующими значениями n_x, n_y для каждого занятого и самого низкого незанятого энергетического уровня (или уровней).

Anthracene:

—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)
—	(<u> </u> ; <u> </u>)

8.4 Используя эту модель, постройте диаграмму энергетических уровней бензола и заполните соответствующие энергетические уровни электронами. Включите энергетические уровни вплоть до самого низкого незанятого уровня включительно. Обозначьте каждый энергетический уровень на ваших диаграммах соответствующими значениями n_x, n_y . Не предполагайте, что используемая здесь модель частицы в квадратном потенциальном ящике даёт те же энергетические уровни, что и другие модели.

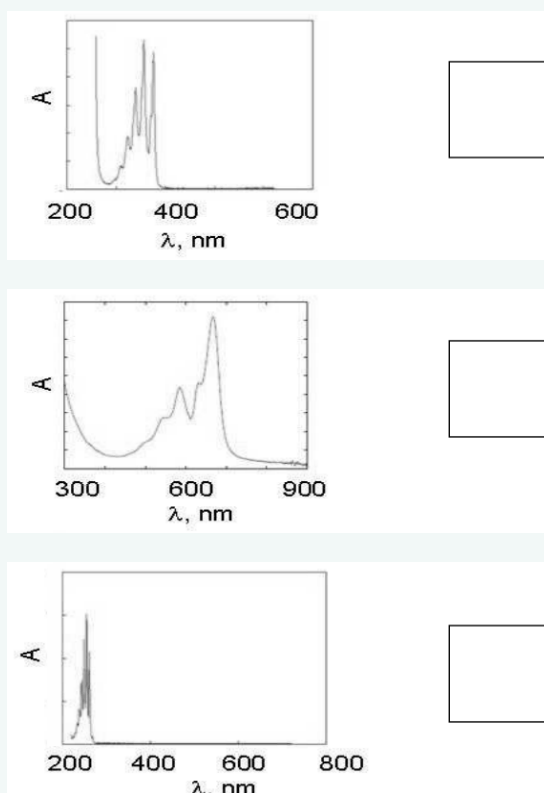
Реакционная способность ПАУ часто находится в обратной зависимости от энергетического зазора ΔE между самым высоким энергетическим уровнем, занятым π -электронами, и самым низким незанятым энергетическим уровнем.

8.5 Рассчитайте энергетический зазор ΔE (в джоулях) между самым высоким занятым и самым низким незанятым энергетическими уровнями для бензола, антрацена и пентацена.

Используйте результаты пунктов 8.3 и 8.4 для антрацена и бензола соответственно либо используйте (2, 2) для самого высокого занятого энергетического уровня и (3, 2) для самого низкого незанятого энергетического уровня этих двух молекул (эти значения могут не соответствовать действительности).

8.6 Расположите бензол (B), антрацен (A) и пентацен (P) в порядке возрастания реакционной способности, вписав соответствующие буквы слева направо в рамку ниже.

8.7 Ниже приведены электронные спектры поглощения (зависимость молярного коэффициента поглощения от длины волны) антрацена (A), бензола (B) и пентацена (P). На основании качественного понимания модели частицы в потенциальном ящике укажите, какой молекуле соответствует каждый спектр, вписав соответствующую букву в рамку справа от него.

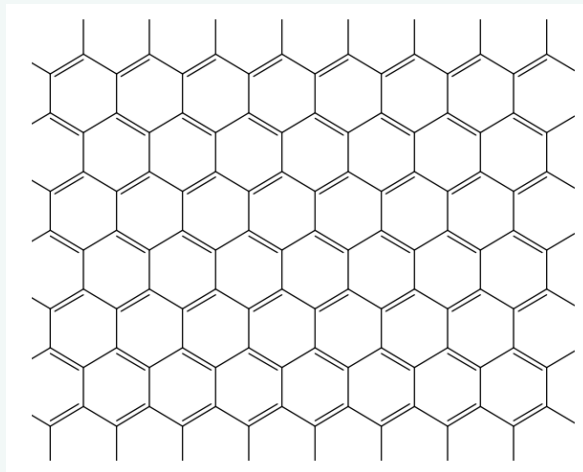


Графен представляет собой лист атомов углерода, образующих двумерную сотовую структуру. Его можно рассматривать как предельный случай полиароматического углеводорода с практически бесконечной протяжённостью в двух измерениях. Нобелевская премия по физике

за 2010 год была присуждена Андрею Гейму и Константину Новосёлову за новаторские эксперименты с графеном.

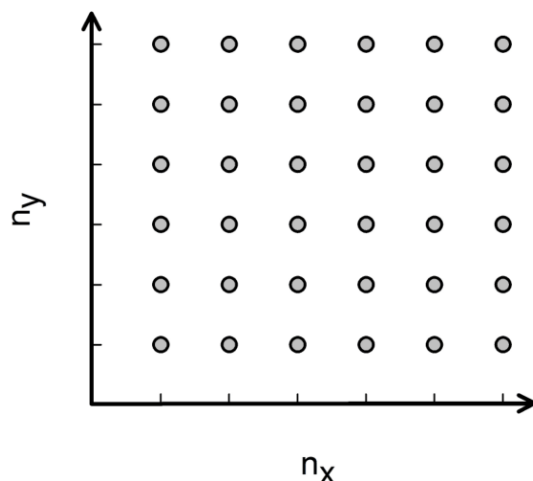
Рассмотрим лист графена с размерами в плоскости $L_x = 25 \text{ nm}$ на $L_y = 25 \text{ nm}$. Ниже показан участок этого листа. Площадь одного шестиугольного звена из 6 атомов углерода составляет $\sim 52\,400 \text{ pm}^2$.

8.8 Рассчитайте число π -электронов в листе графена размером $(25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm})$. В этой задаче можно пренебречь краевыми электронами (то есть электронами за пределами полных шестиугольников на рисунке).



Можно рассматривать π -электроны в графене как свободные электроны в двумерном ящике. В системах, содержащих большое число электронов, нет единственного самого высокого занятого энергетического уровня. Вместо этого имеется множество состояний с почти одинаковой энергией, выше которых остальные состояния пусты. Эти самые высокие занятые состояния определяют так называемый уровень Ферми. Уровню Ферми в графене соответствует множество сочетаний квантовых чисел n_x и n_y .

8.9 Определите энергию уровня Ферми для квадрата графена размером $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ относительно самого низкого занятого уровня. Самый низкий занятый уровень имеет ненулевую энергию; однако она пренебрежимо мала, и её можно принять равной нулю. Для решения этой задачи может быть полезно представить квантовые состояния (n_x, n_y) в виде точек на двумерной сетке (как показано ниже) и рассмотреть, как энергетические уровни заполняются парами электронов. В качестве числа электронов используйте результат пункта 8.8 либо значение 1000 (оно может не соответствовать действительности).



8.10 Электропроводность графеноподобных материалов находится в обратной зависимости от энергетического зазора между самым низким незанятым и самым высоким занятым энергетическими уровнями. Используя проведённый анализ и ваше понимание поведения π -электронов в ПАУ и графене, предскажите, будет ли электропроводность квадрата графена размером $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ при заданной температуре меньше, равна или больше электропроводности квадрата графена размером $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (самого большого из полученных на сегодняшний день). Обведите правильный ответ:

less

equal

greater

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Идентификаторы молекул, используемые во всём тексте: **бензол (B)**, c1ccccc1; **антрацен (A)**, c1ccc2cc3ccccc3cc2c1; **пентацен (P)**, c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1.

Обозначим $E_0 = \hbar^2 / (8m_e d^2)$.

• **8.1:** $d_a = 720 \text{ pm}, \quad d_p = 1200 \text{ pm}.$

• **8.2:** $E_{n_x, n_y} = \frac{\hbar^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right).$

- **8.3:** В порядке возрастания энергии состояния, занятые двумя электронами, имеют вид $(1, 1), (2, 1), (3, 1), (4, 1), (5, 1), (1, 2), (2, 2).$

Самые низкие незанятые состояния образуют вырожденную пару $(6, 1), (3, 2).$

Дополнительная самая верхняя линия на напечатанной диаграмме соответствует состоянию $(4, 2)$, которое также пусто.

- **8.4:** Состояние $(1, 1)$ с энергией $2E_0$ содержит $\uparrow\downarrow$; вырожденные состояния $(1, 2)$ и $(2, 1)$ с энергией $5E_0$ каждое содержат $\uparrow\downarrow$; состояние $(2, 2)$ с энергией $8E_0$ пусто.

- 8.5: $\Delta E_B = 3.14 \times 10^{-18} \text{ J}$, $\Delta E_A = 5.81 \times 10^{-19} \text{ J}$, $\Delta E_P = 1.26 \times 10^{-19} \text{ J}$.
- 8.6: Возрастание реакционной способности: $B < A < P$.
- 8.7: Спектры сверху вниз: A, P, B .
- 8.8: $N_\pi \approx 2.4 \times 10^4$ электронов.
- 8.9: $E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18} \text{ J}$.
- 8.10: Обведите **меньше**.

Решение

8.1

Соседние кольца имеют общее вертикальное ребро, поэтому каждое дополнительное кольцо увеличивает горизонтальный размер на d . Следовательно,

$$d_a = 3d = 3(240 \text{ pm}) = 720 \text{ pm},$$

$$d_p = 5d = 5(240 \text{ pm}) = 1200 \text{ pm}.$$

8.2

Для линейного ПАУ, содержащего w колец, заданные размеры ящика равны

$$L_x = wd, \quad L_y = d.$$

Подстановка в данное выражение для энергии даёт

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{n_x^2}{w^2 d^2} + \frac{n_y^2}{d^2} \right) = \frac{h^2}{8m_e d^2} \left(\frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2 \right).$$

Таким образом, при $E_0 = h^2/(8m_e d^2)$

$$\frac{E_{n_x, n_y}}{E_0} = \frac{n_x^2}{w^2} + n_y^2.$$

8.3

Каждый атом углерода даёт один π -электрон. Первое кольцо содержит шесть атомов углерода, а каждое дополнительное конденсированное кольцо добавляет четыре, поэтому

$$N_\pi = 6 + 4(w - 1) = 4w + 2.$$

Для антрацена, $C_{14}H_{10}$, $w = 3$, и, следовательно, он имеет 14 π -электронов. Каждое пространственное состояние вмещает два электрона с противоположными спинами, поэтому семь самых низких пространственных состояний заняты двумя электронами каждое.

Для антрацена

$$\frac{E}{E_0} = \frac{n_x^2}{9} + n_y^2.$$

Заполните напечатанную диаграмму следующим образом, читая эту таблицу сверху вниз:

E/E_0	Состояние (n_x, n_y)	Стрелки, обозначающие электроны
52/9	(4, 2)	Пусто
5	(6, 1) и (3, 2), рядом	Оба пусты
40/9	(2, 2)	$\uparrow\downarrow$

E/E_0	Состояние (n_x, n_y)	Стрелки, обозначающие электроны
37/9	(1, 2)	$\uparrow\downarrow$
34/9	(5, 1)	$\uparrow\downarrow$
25/9	(4, 1)	$\uparrow\downarrow$
2	(3, 1)	$\uparrow\downarrow$
13/9	(2, 1)	$\uparrow\downarrow$
10/9	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

Два самых низких пустых состояния имеют одинаковую энергию, поскольку

$$\frac{E_{6,1}}{E_0} = \frac{36}{9} + 1 = 5, \quad \frac{E_{3,2}}{E_0} = \frac{9}{9} + 4 = 5.$$

Следовательно, самое высокое занятое состояние — (2, 2), а самые низкие незанятые состояния — (6, 1) и (3, 2). Их расположение слева и справа на диаграмме можно поменять местами.

8.4

Бензол, C_6H_6 , имеет шесть π -электронов. Поскольку $w = 1$,

$$\frac{E}{E_0} = n_x^2 + n_y^2.$$

На требуемой диаграмме имеются три значения энергии:

E/E_0	Состояние (состояния)	Стрелки, обозначающие электроны
8	(2, 2)	Пусто
5	(1, 2) и (2, 1), рядом	$\uparrow\downarrow$ в каждом
2	(1, 1)	$\uparrow\downarrow$

Нарисуйте одну занятую линию на уровне $2E_0$, две занятые линии на одинаковой высоте $5E_0$ и одну пустую линию на уровне $8E_0$. Шесть электронов полностью заполняют первые три пространственных состояния.

8.5

Используя стандартные значения постоянных

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ kg},$$

и $d = 240 \times 10^{-12} \text{ m}$, получаем

$$E_0 = \frac{h^2}{8m_e d^2} \approx 1.046 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Для бензола энергия самого высокого занятого уровня равна $5E_0$, а энергия самого низкого незанятого уровня — $8E_0$. Таким образом,

$$\Delta E_B = (8 - 5)E_0 = 3E_0 = \boxed{3.14 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Для антрацена энергия самого высокого занятого уровня равна $(40/9)E_0$, а энергия самого низкого незанятого уровня — $5E_0$. Следовательно,

$$\Delta E_A = \left(5 - \frac{40}{9}\right)E_0 = \frac{5}{9}E_0 = \boxed{5.81 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

Для пентацена, $C_{22}H_{14}$, $w = 5$. На приведённой для него диаграмме самое высокое занятое состояние обозначено как (9, 1), а самое низкое незанятое — как (3, 2):

$$E_{H,P} = \left(\frac{81}{25} + 1 \right) E_0 = \frac{106}{25} E_0,$$

$$E_{L,P} = \left(\frac{9}{25} + 4 \right) E_0 = \frac{109}{25} E_0.$$

Следовательно,

$$\Delta E_P = \left(\frac{109 - 106}{25} \right) E_0 = \frac{3}{25} E_0 = \boxed{1.26 \times 10^{-19} \text{ J}}.$$

8.6

Рассчитанные зазоры удовлетворяют неравенству

$$\Delta E_B > \Delta E_A > \Delta E_P.$$

С учётом указанной обратной зависимости между реакционной способностью и энергетическим зазором порядок возрастания реакционной способности имеет вид

$$\boxed{\text{бензол} < \text{антрацен} < \text{пентацен}}.$$

Запишите **В А Р** слева направо.

8.7

Увеличение протяжённости сопряжённой системы обычно уменьшает соответствующие энергии возбуждения. Поскольку энергия поглощённого фотона равна

$$E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda},$$

меньшим энергиям возбуждения соответствуют большие длины волн.

Поэтому спектры относятся к молекулам следующим образом:

Спектр	Соответствующая молекула	Обоснование
Верхний	А — антрацен	Поглощение простирается до промежуточных длин волн, приблизительно 300–400 nm.
Средний	Р — пентацен	Поглощение простирается дальше всего в видимую область, приблизительно до 600–700 nm.
Нижний	В — бензол	Поглощение происходит при самых коротких длинах волн, в ультрафиолетовой области.

Таким образом, буквы сверху вниз: $\boxed{\text{А, Р, В}}.$

8.8

Графен представляет собой протяжённую плоскую сотовую сетку атомов углерода. В условии задачи не задана конечная граница молекулы, поэтому для листа не существует единственной записи SMILES конечной молекулы.

Каждый внутренний атом углерода принадлежит трём шестиугольникам. Следовательно, на каждый шестиугольник приходится

$$6 \left(\frac{1}{3} \right) = 2$$

атома углерода, а значит, два π -электрона.

Площадь листа равна

$$A = (25\,000\text{ pm})^2 = 6.25 \times 10^8\text{ pm}^2.$$

Приблизительное число шестиугольников равно

$$N_{\text{hex}} = \frac{6.25 \times 10^8\text{ pm}^2}{52\,400\text{ pm}^2} = 1.19275 \times 10^4.$$

Следовательно,

$$N_{\pi} = 2N_{\text{hex}} = 2.38550 \times 10^4 \approx \boxed{2.4 \times 10^4 \text{ электронов}}.$$

8.9

Для квадрата со стороной L

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m_e L^2} (n_x^2 + n_y^2).$$

Таким образом, состояния с одинаковой энергией лежат на окружностях в плоскости (n_x, n_y) . Поскольку оба квантовых числа положительны, занятые состояния лежат в первой четверти координатной плоскости.

Определим радиус занятой области соотношением

$$R_F^2 = n_x^2 + n_y^2$$

при энергии Ферми. Для большого числа занятых состояний их количество приблизительно равно площади четверти круга:

$$N_{\text{spatial}} \approx \frac{\pi R_F^2}{4}.$$

Каждое пространственное состояние вмещает два электрона, поэтому

$$N_{\pi} \approx 2 \frac{\pi R_F^2}{4} = \frac{\pi R_F^2}{2},$$

и, следовательно,

$$R_F^2 \approx \frac{2N_{\pi}}{\pi}.$$

Подстановка в выражение для энергии даёт

$$E_F \approx \frac{h^2}{8m_e L^2} \frac{2N_{\pi}}{\pi} = \boxed{\frac{h^2 N_{\pi}}{4\pi m_e L^2}}.$$

Используя число электронов до округления, получаем

$$E_F \approx \frac{(6.626 \times 10^{-34}\text{ J s})^2 (2.38550 \times 10^4)}{4\pi (9.109 \times 10^{-31}\text{ kg}) (25 \times 10^{-9}\text{ m})^2} \approx 1.464 \times 10^{-18}\text{ J}.$$

Самое низкое состояние — $(1, 1)$, его энергия равна

$$E_{1,1} = \frac{h^2}{4m_e L^2} \approx 1.93 \times 10^{-22}\text{ J}.$$

Как и указано в условии, эта величина пренебрежимо мала по сравнению с E_F . Таким образом,

$$\boxed{E_F - E_{1,1} \approx 1.46 \times 10^{-18}\text{ J}}.$$

8.10

Результат подсчёта состояний в пункте 8.9 можно записать в виде

$$N(E) \approx \frac{4\pi m_e A}{h^2} E.$$

Следовательно, плотность доступных состояний пропорциональна площади листа. У более крупного листа уровни вблизи энергии Ферми расположены гораздо теснее, а характерный зазор между занятыми и незанятыми уровнями меньше.

Хотя при постоянной плотности электронов энергия Ферми остаётся приблизительно постоянной, расстояние между уровнями уменьшается с увеличением размеров листа. В соответствии с указанной в условии обратной зависимостью между зазором и электропроводностью меньший лист имеет меньшую электропроводность:

$$\sigma_{25\text{ nm} \times 25\text{ nm}} < \sigma_{1\text{ m} \times 1\text{ m}}.$$

Обведите **меньше**.

Решение проверено по официальному решению.