

# IChO 2013

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

[eulersolve.org/icho/2013/](http://eulersolve.org/icho/2013/)

## Задача 1: Клатратное ружьё

*Единственное ружьё, способное убить всех живущих людей одним выстрелом*

На дне океанов и морей имеются огромные запасы метана в виде клатратных соединений, называемых гидратами метана. Эти запасы можно добывать и использовать в качестве источника энергии или сырья для органического синтеза. Однако учёные серьёзно обеспокоены возможностью самопроизвольного разложения гидратов вследствие повышения температуры океана. Считается, что при выделении в атмосферу достаточного количества метана океаны будут прогреваться быстрее из-за парникового эффекта, что ещё сильнее ускорит разложение клатратов. В результате взрыва образовавшейся метановоздушной смеси и/или изменения состава атмосферы все живые существа могут вымереть. Этот апокалиптический сценарий называют клатратным ружьём.



При разложении 1.00 g гидрата метана фиксированного состава при 25 °C и атмосферном давлении (101.3 kPa) выделяется 205 см<sup>3</sup> метана.

**1.1** Определите  $n$  (не обязательно целое число) в формуле гидрата метана  $\text{CH}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

Реальный гидрат метана имеет нестехиометрический состав, близкий к  $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . При атмосферном давлении гидрат метана разлагается при  $-81^\circ\text{C}$ . Однако при высоких давлениях (например, на дне океана) он устойчив при значительно более высоких температурах.

При разложении гидрата метана образуются газообразный метан и, в зависимости от температуры, твёрдая или жидкая вода.

**1.2** Запишите уравнение разложения 1 mol  $\text{CH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  с образованием твёрдой воды (льда)  $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ .

Энтальпия этого процесса равна 17.47 kJ mol<sup>-1</sup>. Считайте, что энтальпии не зависят от температуры и давления, изменение объёма при разложении гидрата равно объёму выделившегося метана, а метан является идеальным газом.

**1.3** При каком внешнем давлении разложение гидрата метана на метан и лёд происходит при  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ?

**1.4** Какова минимально возможная глубина в чистой жидкой воде, на которой гидраты метана могут быть устойчивы?

Чтобы ответить на этот вопрос, сначала определите, при какой минимальной температуре гидрат метана может сосуществовать с жидкой водой. Выберите правильный ответ.

☐ 272.9 K    ☐ 273.15 K    ☐ 273.4 K

В июле 2009 года экипаж глубоководного аппарата «Мир-2» обнаружил крупные запасы гидрата метана на дне озера Байкал — крупнейшего пресноводного озера России и мира. При подъёме с глубины 1400 m образцы гидрата метана начали разлагаться на глубине 372 m.

**1.5** Определите температуру в озере Байкал на глубине 372 m. Энтальпия плавления льда равна  $6.01\text{ kJ mol}^{-1}$ .

Общая масса метана в составе гидратов на Земле составляет не менее  $5 \cdot 10^{11}$  тонн.

**1.6** На сколько градусов нагрелась бы атмосфера Земли, если бы такое количество метана сгорело в результате реакции с кислородом атмосферы?

Энтальпия сгорания метана равна  $-889\text{ kJ mol}^{-1}$ , полная теплоёмкость атмосферы Земли составляет около  $4 \cdot 10^{21}\text{ J K}^{-1}$ .

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- **1.1:**  $n \approx 5.74$ .
- **1.2:**  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ .
- **1.3:**  $P \approx 2.25\text{ MPa}$ , абсолютное давление.
- **1.4:** Отметьте 272.9 K. Минимальная глубина равна  $h_{\min} \approx 252\text{ m}$ , или приблизительно 250 m.
- **1.5:**  $T \approx 277.3\text{ K} \approx 4.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- **1.6:**  $\Delta T \approx 7\text{ K}$ , что соответствует повышению температуры приблизительно на  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Решение

Ниже используются следующие молекулярные вещества: метан C, вода O, молекулярный кислород  $\text{O}=\text{O}$  и диоксид углерода  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Гидрат метана представляет собой протяжённую клатратную решётку, а не отдельную молекулу. Запись SMILES с несвязанными компонентами  $\text{C.O.O.O.O.O.O}$  отражает его приблизительный состав  $\text{CH}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , но не описывает ни полости из молекул воды, ни водородные связи. SMILES также не позволяет отличить жидкую воду от льда.

Используем стандартные константы и приближения

$$R = 8.31446\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}, \quad \rho_{\text{water}} = 1.00 \times 10^3\text{ kg m}^{-3}, \quad g = 9.81\text{ m s}^{-2},$$

а также молярные массы  $M(\text{CH}_4) = 16.04\text{ g mol}^{-1}$  и  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.015\text{ g mol}^{-1}$ . Все приведённые ниже давления являются абсолютными.

## 1.1

Количество вещества выделившегося метана находим из уравнения состояния идеального газа:

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} = \frac{(101.3 \times 10^3 \text{ Pa})(205 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 8.3771 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Каждая формульная единица гидрата содержит одну молекулу метана. Следовательно, для массы гидрата выполняется соотношение

$$1.00 \text{ g} = \nu_{\text{CH}_4} [M(\text{CH}_4) + nM(\text{H}_2\text{O})].$$

Поэтому

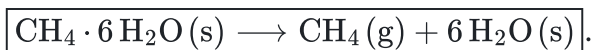
$$n = \frac{\frac{1.00}{8.3771 \times 10^{-3}} - 16.04}{18.015} = 5.7359,$$

откуда

$$\boxed{n = 5.74}.$$

## 1.2

Из одного моля гидрата выделяются один моль метана и шесть молей воды:



Для этого разложения на метан и лёд

$$\Delta_r H_{\text{ice}} = +17.47 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

## 1.3

Вдоль кривой равновесия разложения уравнение Клапейрона даёт

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H}{T \Delta_r V}.$$

При разложении одного моля гидрата выделяется один моль метана. В соответствии с указанным приближением для изменения объёма

$$\Delta_r V = \frac{RT}{P}.$$

Таким образом,

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_r H}{R} \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрируя при постоянной энтальпии, получаем

$$\boxed{\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta_r H}{R} \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}.$$

Известная точка равновесия имеет координаты

$$T_0 = 273.15 - 81 = 192.15 \text{ K}, \quad P_0 = 101.3 \text{ kPa}.$$

При  $-5^\circ \text{C}$  температура  $T = 268.15 \text{ K}$ , поэтому

$$P = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[ \frac{17470}{8.31446} \left( \frac{1}{192.15} - \frac{1}{268.15} \right) \right].$$

Следовательно,

$$P = 2.247 \times 10^3 \text{ kPa} \approx 2.25 \text{ MPa}.$$

Давление выше этого равновесного значения способствует устойчивости гидрата, который занимает значительно меньший объём, чем газообразный продукт его разложения.

#### 1.4

Минимальная глубина соответствует пересечению границы разложения гидрата с границей плавления льда, разделяющей области льда и жидкой воды. При более низких давлениях температуры, необходимые для устойчивости гидрата, соответствовали бы замёрзшему состоянию воды.

Лёд занимает больший объём, чем такое же количество жидкой воды. Следовательно,

$$\Delta V_{\text{fus}} = V_{\text{liquid}} - V_{\text{ice}} < 0,$$

а наклон кривой плавления равен

$$\frac{dT_m}{dP} = \frac{T_m \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} < 0.$$

Таким образом, давление понижает температуру плавления ниже 273.15 К. Правильный вариант ответа:

$$T_m = 272.9 \text{ K}.$$

На этой границе равновесное давление можно рассчитать для разложения с образованием льда:

$$P_m = (101.3 \text{ kPa}) \exp \left[ \frac{17470}{8.31446} \left( \frac{1}{192.15} - \frac{1}{272.9} \right) \right] = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Гидростатическое давление включает атмосферное давление на поверхности:

$$P_m = P_{\text{atm}} + \rho g h_{\text{min}}.$$

Отсюда

$$h_{\text{min}} = \frac{2.5753 \times 10^6 - 1.013 \times 10^5}{(1.00 \times 10^3)(9.81)} \text{ m} = 252.2 \text{ m}.$$

Таким образом,

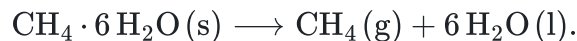
$$h_{\text{min}} \approx 252 \text{ m} \approx 250 \text{ m}.$$

#### 1.5

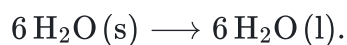
На глубине 372 m внешнее давление равно

$$P_{372} = P_{\text{atm}} + \rho g h = 101300 + (1000)(9.81)(372) = 3.75062 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

В этом случае среди продуктов разложения присутствует жидкая вода:



Чтобы найти энтальпию этого процесса, добавим к реакции из пункта 1.2 плавление шести молей льда:



По закону Гесса, в расчёте на один моль гидрата,

$$\Delta_r H_{\text{liquid}} = 17.47 + 6(6.01) = 53.53 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Ветви кривой разложения с образованием льда и жидкой воды сходятся на границе, использованной в пункте 1.4:

$$T_m = 272.9 \text{ K}, \quad P_m = 2.5753 \times 10^6 \text{ Pa}.$$

Интегрируя вдоль ветви, соответствующей жидкой воде, получаем

$$\ln \frac{P_{372}}{P_m} = \frac{\Delta_r H_{\text{liquid}}}{R} \left( \frac{1}{T_m} - \frac{1}{T} \right).$$

Решая относительно  $T$ , получаем

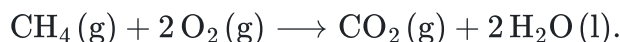
$$T = \left[ \frac{1}{272.9} - \frac{8.31446}{53530} \ln \left( \frac{3.75062 \times 10^6}{2.5753 \times 10^6} \right) \right]^{-1} \approx 277.32 \text{ K}.$$

Следовательно,

$$t = T - 273.15 \approx 4.17 \text{ }^\circ\text{C} \approx 4.2 \text{ }^\circ\text{C}.$$

## 1.6

Уравнение реакции горения с расставленными коэффициентами и жидкой водой в качестве продукта имеет вид



Указанная масса метана равна

$$m = 5 \times 10^{11} \text{ tons} = 5 \times 10^{17} \text{ g}.$$

Количество вещества метана составляет

$$\nu_{\text{CH}_4} = \frac{5 \times 10^{17} \text{ g}}{16.04 \text{ g mol}^{-1}} = 3.1172 \times 10^{16} \text{ mol}.$$

Выделившееся количество теплоты равно

$$Q = \nu_{\text{CH}_4} |\Delta_c H| = (3.1172 \times 10^{16})(889 \times 10^3) = 2.7712 \times 10^{22} \text{ J}.$$

Считая, что вся эта теплота передаётся атмосфере, получаем

$$\Delta T = \frac{Q}{C_{\text{atm}}} = \frac{2.7712 \times 10^{22} \text{ J}}{4 \times 10^{21} \text{ J K}^{-1}} = 6.93 \text{ K}.$$

С учётом приблизительных значений запасов метана и теплоёмкости

$$\Delta T \approx 7 \text{ K},$$

что соответствует повышению температуры приблизительно на  $7 \text{ }^\circ\text{C}$  для указанного количества метана.

---

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 2: Разбираемся в фотосинтезе — реакция Хилла

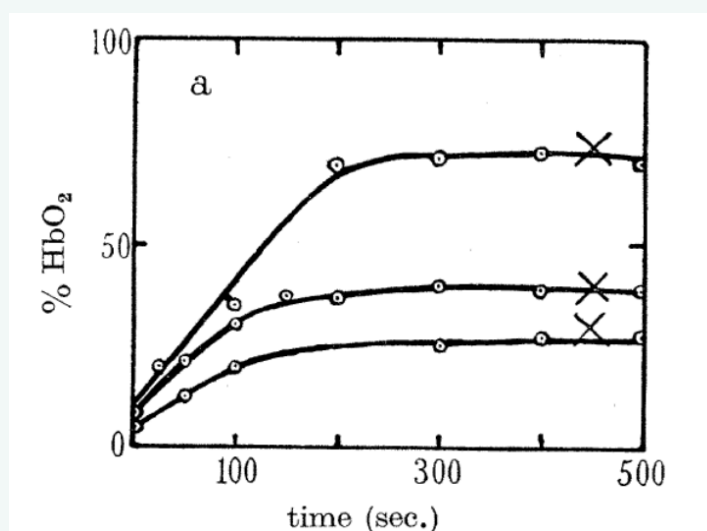
В истории исследования фотосинтеза были прорывные эксперименты, которые существенно расширили наши знания об этом весьма сложном процессе. Один из таких экспериментов провёл в 1930-х годах английский биохимик Роберт Хилл. В этой задаче мы рассмотрим некоторые из полученных им данных вместе с данными более поздних экспериментов.

**2.1** В растениях при освещении углекислый газ восстанавливается до углеводов (обозначим их как  $\{CH_2O\}$ ), и образуется кислород. Напишите суммарное уравнение фотосинтеза в растениях.

Большая часть процессов фотосинтеза протекает в хлоропластах — органеллах растительных клеток, содержащих хлорофилл — вещество, поглощающее свет. Хилл выделял хлоропласты из клеток, растирая листья в растворах сахарозы. Изолированные хлоропласты при освещении не выделяли кислород даже в присутствии  $CO_2$ . Однако после добавления ферриоксалата калия  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  (с избытком оксалата калия) к суспензии хлоропластов Хилл наблюдал выделение кислорода при освещении даже в отсутствие  $CO_2$ .

**2.2** Эксперимент Хилла позволил установить источник кислорода при фотосинтезе. Напишите формулы окислителя и восстановителя при фотосинтезе внутри растительных клеток и в изолированных хлоропластах (реакция Хилла).

Хилл измерял количество выделившегося кислорода с помощью мышечного гемоглобина (Хилл обозначал его  $Hb$ ), который связывает весь молекулярный кислород в соотношении 1 : 1 с образованием  $HbO_2$ . Начальная концентрация  $Hb$  составляла  $0.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ . На рисунке показаны кинетические кривые, соответствующие различным концентрациям ферриоксалата (верхняя кривая соответствует  $2.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ ).



Доля связанного гемоглобина  $HbO_2$  (по отношению к начальному количеству  $Hb$ ) в зависимости от времени. Крестиками обозначено окончание реакции

(Рисунок 2a из оригинальной статьи Хилла: R. Hill. Кислород, образуемый изолированными хлоропластами. — *Proc. R. Soc. B*, 1939, т. 127, с. 192-210.)

**2.3 а.** По рисунку оцените мольное отношение  $Fe / O_2$  в конце реакции. Не учитывайте железо, входящее в состав  $Hb$ .

**б.** Напишите уравнение реакции Хилла, предполагая, что она протекает с высоким выходом.

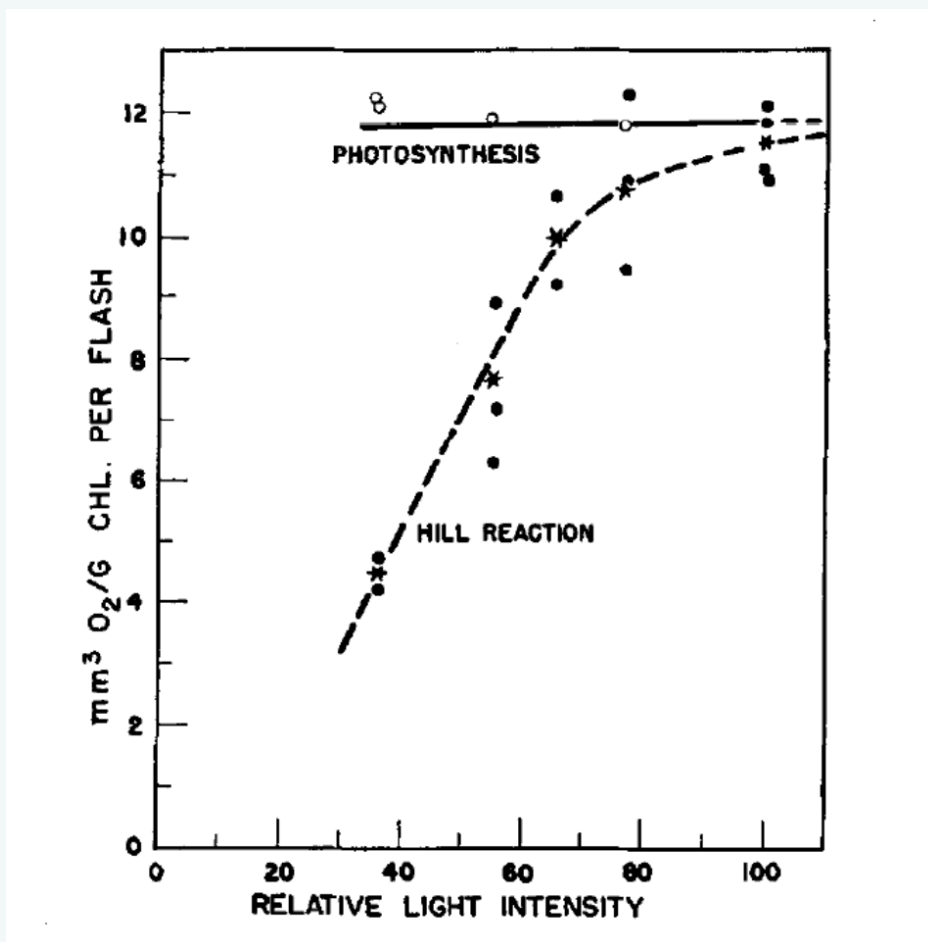
**с.** Используя таблицу стандартных электродных потенциалов, определите энергию Гиббса реакции Хилла при  $T = 298 \text{ K}$ , давлении кислорода  $1 \text{ mm Hg}$ ,  $pH = 8$  и стандартных концентрациях остальных частиц. Является ли эта реакция самопроизвольной при таких условиях?

| Полуреакция                                                   | $E^\circ$ , V |
|---------------------------------------------------------------|---------------|
| $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$                       | +1.23         |
| $CO_2 + 4H^+ + 8e \longrightarrow \{CH_2O\} + H_2O$           | -0.01         |
| $Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$                         | +0.77         |
| $Fe^{3+} + 3e \longrightarrow Fe^0$                           | -0.04         |
| $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + e \longrightarrow [Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$ | +0.05         |
| $[Fe(C_2O_4)_3]^{4-} + 2e \longrightarrow Fe + 3C_2O_4^{2-}$  | -0.59         |

В настоящее время названием «реакция Хилла» обозначают фотохимическое окисление воды любым окислителем, кроме углекислого газа, сенсibilизируемое растительными клетками или изолированными хлоропластами.

В другом эксперименте (1952 г.) в качестве окислителя в реакции Хилла, инициируемой вспышками света в водорослях *Chlorella*, использовали хинон в кислом растворе.

Экспериментальные данные представлены на рисунке. Для естественного фотосинтеза и для изолированных хлоропластов определяли зависимость объёма кислорода (в  $mm^3$ , при температуре  $10^\circ C$  и давлении 740 mm Hg) на один грамм хлорофилла за одну вспышку от интенсивности света. Было установлено, что максимальный выход кислорода одинаков для естественного фотосинтеза и реакции Хилла.



(Рисунок 1 из статьи: H. Ehrmantraut, E. Rabinovitch. Кинетика реакции Хилла. — Archives of Biochemistry and Biophysics, 1952, т. 38, с. 67-84)

**2.4 а.** Определите порядок фотохимической реакции Хилла по интенсивности света при низкой и высокой интенсивности. Для каждого случая выберите одно из трёх значений: 0, 1 или 2.

**б.** Сколько молекул хлорофилла участвует в образовании одной молекулы кислорода в пределе насыщения реакции Хилла? (Молекулярная масса хлорофилла составляет около 900 Да).

Квантовую потребность окислительно-восстановительных реакций под действием света определяют как среднее число фотонов света (не обязательно целое), необходимое для переноса одного электрона от восстановителя к окислителю. Изолированные хлоропласты облучали в течение 2 часов монохроматическим светом (длина волны 672 nm) при мощности подводимого излучения  $0.503 \text{ mJ s}^{-1}$ , и суммарный объём образовавшегося кислорода составил  $47.6 \text{ mm}^3$  (при тех же условиях, что и в вопросе 4).

**2.5** Рассчитайте квантовую потребность реакции Хилла.

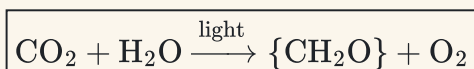
**2.6** Попробуйте сделать выводы из приведённых выше экспериментов (вопросы 2.2 – 2.5). Отметьте соответствующие клетки.

|                                                                                                                     | Да | Нет |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|-----|
| При естественном фотосинтезе окисление воды и восстановление $\text{CO}_2$ разделены в пространстве.                |    |     |
| В хлоропластах $\text{O}_2$ образуется из $\text{CO}_2$ .                                                           |    |     |
| Для окисления воды в хлоропластах необходимо освещение.                                                             |    |     |
| Большинство молекул хлорофилла в хлоропластах непосредственно участвует в фотохимическом образовании $\text{O}_2$ . |    |     |
| В изолированных хлоропластах каждый поглощённый фотон вызывает перенос одного электрона.                            |    |     |

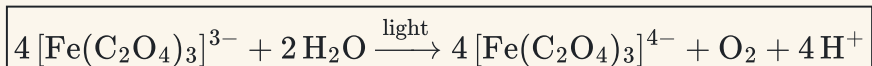
Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- **2.1**



- **2.2** В растительных клетках: окислитель  $\text{CO}_2$ , восстановитель  $\text{H}_2\text{O}$ . В эксперименте Хилла: окислитель  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , восстановитель  $\text{H}_2\text{O}$ .
- **2.3(a)** По графику получаем приблизительно  $n(\text{Fe})/n(\text{O}_2) = 4.4$ . Идеальное стехиометрическое отношение равно 4 : 1.
- **2.3(b)**



- **2.3(c)**  $\Delta_r G \approx +256 \text{ kJ mol}^{-1}$  на моль реакции в записанном виде, при которой образуется один моль  $\text{O}_2$ . При указанных условиях реакция **не является термодинамически самопроизвольной**.
- **2.4(a)** Низкая интенсивность света: **1**. Высокая интенсивность света: **0**.
- **2.4(b)** Приблизительно  $2.2 \times 10^3$  молекул хлорофилла на одну молекулу кислорода, образующуюся за одну насыщающую вспышку.
- **2.5** **2.55 фотона на перенесённый электрон**, если считать указанную подводимую энергию энергией поглощённого света.
- **2.6** В приведённом порядке: **Да; Нет; Да; Нет; Нет**, с оговорками относительно интерпретации, приведёнными ниже.

Названия и SMILES для химических частиц, встречающихся в этих ответах, приведены в начале решения.

## Решение

Рассматриваемые химические частицы:

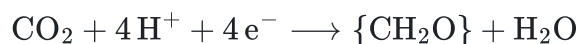
| Формула                                    | Название                                    | SMILES                                                                                                            |
|--------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CO}_2$                              | Диоксид углерода                            | <chem>O=C=O</chem>                                                                                                |
| $\text{H}_2\text{O}$                       | Вода                                        | <chem>O</chem>                                                                                                    |
| $\text{O}_2$                               | Молекулярный кислород                       | <chem>O=O</chem>                                                                                                  |
| $\text{H}^+$                               | Ион водорода, или протон                    | <chem>[H+]</chem>                                                                                                 |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$                | Оксалат-ион                                 | <chem>[O-]C(=O)C(=O)[O-]</chem>                                                                                   |
| $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ | Трис(оксалато)феррат(III), или ферриоксалат | <chem>[Fe+3]123(&lt;-[O-]C(=O)C(=O)[O-]-&gt;1)(&lt;-[O-]C(=O)C(=O)[O-]-&gt;2)&lt;-[O-]C(=O)C(=O)[O-]-&gt;3</chem> |
| $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-}$ | Трис(оксалато)феррат(II)                    | <chem>[Fe+2]123(&lt;-[O-]C(=O)C(=O)[O-]-&gt;1)(&lt;-[O-]C(=O)C(=O)[O-]-&gt;2)&lt;-[O-]C(=O)C(=O)[O-]-&gt;3</chem> |

В расширенных записях SMILES комплексов железа стрелками обозначены координационные связи от кислорода к железу. Каждый оксалатный лиганд бидентатен, поэтому шесть донорных атомов кислорода образуют приблизительно октаэдрическое окружение. Ни конкретная  $\Delta$ -, ни  $\Lambda$ -конфигурация не заданы в условии задачи и не закодированы здесь. Эти стрелки связей не обозначают перенос электронов в окислительно-восстановительной реакции.

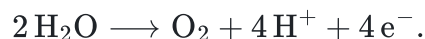
Обозначение  $\{\text{CH}_2\text{O}\}$  представляет единицу состава углевода, а не однозначно заданную молекулу, поэтому ему не соответствует единственная запись SMILES. Аналогично, неуточнённый хлорофилл с приблизительной молекулярной массой 900 Da не задаёт однозначную молекулярную структуру.

## 2.1 — Суммарное уравнение фотосинтеза

Углекислый газ восстанавливается до углевода, а вода окисляется до кислорода. Уравнения полуреакций с расставленными коэффициентами имеют вид



и



Складывая их и сокращая электроны, протоны и одну молекулу воды, получаем



Это уравнение записано в расчёте на один атом углерода, включаемый в состав углевода.

## 2.2 — Окислители и восстановители

Окислитель принимает электроны и восстанавливается; восстановитель отдаёт электроны и окисляется.

| Система                                              | Окислитель                                 | Восстановитель       |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------|
| Суммарный процесс фотосинтеза в растительных клетках | $\text{CO}_2$                              | $\text{H}_2\text{O}$ |
| Реакция Хилла с ферриоксалатом                       | $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ | $\text{H}_2\text{O}$ |

При фотосинтезе средняя степень окисления углерода понижается с +4 в углекислом газе до 0 в единице состава углевода. Степень окисления кислорода воды повышается с −2 до 0.

В эксперименте Хилла атом железа в ферриоксалате принимает электрон, переходя из степени окисления +3 в +2. Источником электронов и выделяющегося кислорода по-прежнему служит вода. Выделение кислорода в отсутствие углекислого газа показывает, что углекислый газ не требуется в качестве источника кислорода.

### 2.3(a) — Экспериментальное отношение железа к кислороду

В конечной точке верхняя кривая показывает, что с кислородом связано приблизительно 75% исходного гемоглобина. Поскольку связывание происходит в соотношении 1 : 1,

$$c(\text{O}_2) \approx 0.75 c_0(\text{Hb}) = 0.75(0.6 \times 10^{-4}) = 4.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Каждый ферриоксалат-ион содержит один атом железа, поэтому начальная концентрация железа, введённого в составе ферриоксалата, равна

$$c(\text{Fe}) = 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

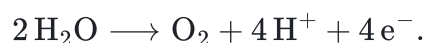
Таким образом,

$$\boxed{\frac{n(\text{Fe})}{n(\text{O}_2)} \approx \frac{2.0 \times 10^{-4}}{4.5 \times 10^{-5}} = 4.4}.$$

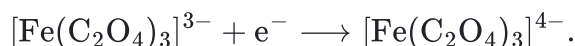
Следовательно, график согласуется с идеальным отношением, составляющим приблизительно четыре атома железа на одну молекулу кислорода. При стехиометрии 4 : 1 теоретическая концентрация кислорода равна  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ; график соответствует примерно 90% этого количества.

### 2.3(b) — Уравнение реакции Хилла с расставленными коэффициентами

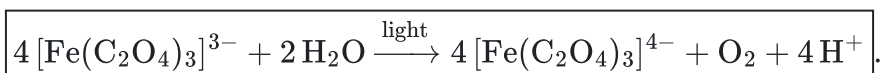
При образовании одной молекулы кислорода из воды высвобождаются четыре электрона:



Следовательно, каждый из четырёх атомов железа, которые, согласно полученному соотношению, приходится на одну молекулу кислорода, принимает один электрон:



Умножая эту полуреакцию восстановления на четыре и складывая полуреакции, получаем



Суммарный заряд обеих частей равен  $-12$ , и баланс всех атомов соблюден.

### 2.3(c) — Энергия Гиббса при заданных условиях

Соответствующие стандартные потенциалы восстановления равны

$$E_{\text{ферриоксалат}}^{\circ} = +0.05 \text{ V}, \quad E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = +1.23 \text{ V}.$$

Для восстановления ферриоксалата, сопряжённого с окислением воды,

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.05 - 1.23 = -1.18 \text{ V}.$$

В реакции в записанном виде переносятся четыре электрона. Используя  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ , получаем

$$\Delta_r G^{\circ} = -4FE_{\text{cell}}^{\circ} = +455.4 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Реакционное отношение имеет вид

$$Q = \frac{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{4-})^4 a(\text{H}^+)^4 (p_{\text{O}_2}/p^{\circ})}{a([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-})^4 a(\text{H}_2\text{O})^2}.$$

При заданных условиях активности комплексов и активность воды равны единице, а

$$a(\text{H}^+) = 10^{-8}, \quad \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\circ}} = \frac{1}{760}$$

при использовании  $p^{\circ} = 1 \text{ atm}$ . Поэтому

$$Q = \frac{10^{-32}}{760}.$$

При  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \Delta_r G^{\circ} + RT \ln Q \\ &= 455.4 + \frac{8.314(298)}{1000} \ln \left( \frac{10^{-32}}{760} \right) \\ &= \boxed{+256.4 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Положительное изменение энергии Гиббса означает, что при этих условиях химическая реакция не является самопроизвольной. Энергию для её протекания обеспечивает свет.

### 2.4(a) — Зависимость от интенсивности света

Для вспышек фиксированной длительности выход кислорода показывает, как фотохимическая реакция зависит от интенсивности  $I$ .

При низкой интенсивности восходящий участок кривой реакции Хилла приблизительно линеен:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I,$$

поэтому кажущийся порядок равен **1**.

При высокой интенсивности кривая выходит на плато. Увеличение интенсивности практически не приводит к дальнейшему росту выхода кислорода:

$$Y_{\text{O}_2} \propto I^0,$$

поэтому кажущийся порядок равен **0**.

## 2.4(b) — Число молекул хлорофилла на одну молекулу кислорода

Выход в условиях насыщения составляет приблизительно

$$V_{O_2} = 12 \text{ mm}^3$$

на грамм хлорофилла за одну вспышку.

Переведём экспериментальные условия в соответствующие единицы:

$$T = 283.15 \text{ K}, \quad p = \frac{740}{760}(101325) = 9.866 \times 10^4 \text{ Pa},$$
$$V_{O_2} = 12 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

Из уравнения идеального газа получаем

$$n(O_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{(9.866 \times 10^4)(12 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 5.03 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Один грамм хлорофилла содержит приблизительно

$$n(\text{хлорофилл}) = \frac{1 \text{ g}}{900 \text{ g mol}^{-1}} = 1.11 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Отношение числа молекул равно отношению количеств вещества:

$$\frac{N(\text{хлорофилл})}{N(O_2)} = \frac{1.11 \times 10^{-3}}{5.03 \times 10^{-7}} \approx \boxed{2.2 \times 10^3}.$$

Таким образом, на образование одной молекулы кислорода за одну насыщающую вспышку приходится около 2200 молекул хлорофилла. Это эффективное отношение количества пигмента к количеству продукта; оно не означает, что все эти пигменты непосредственно осуществляют окислительно-восстановительные превращения, приводящие к образованию кислорода.

## 2.5 — Квантовая потребность

Суммарная подведённая энергия света равна

$$E_{\text{light}} = (0.503 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1})(2 \times 3600 \text{ s}) = 3.6216 \text{ J}.$$

Используя

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}, \quad c = 2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1},$$

для энергии одного фотона с длиной волны 672 nm получаем

$$\varepsilon_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{672 \times 10^{-9}} = 2.956 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Следовательно, количество вещества фотонов равно

$$n_\gamma = \frac{E_{\text{light}}}{N_A \varepsilon_\gamma} = 2.034 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

При тех же давлении и температуре, что и в 2.4,

$$n(O_2) = \frac{(9.866 \times 10^4)(47.6 \times 10^{-9})}{8.314(283.15)} = 1.995 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Каждой молекуле кислорода соответствует перенос четырёх электронов от воды:

$$n_e = 4n(O_2) = 7.979 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Поэтому квантовая потребность равна

$$q = \frac{n_\gamma}{n_e} = \frac{2.034 \times 10^{-5}}{7.979 \times 10^{-6}} = \boxed{2.55 \text{ фотона на электрон}}.$$

Иными словами, на одну образовавшуюся молекулу кислорода требуется приблизительно 10.2 фотона. Обратная величина — выход переноса электронов — составляет около 0.392 результирующего перенесённого электрона на фотон.

## 2.6 — Выводы

| Утверждение                                                                                                         | Клетка для отметки | Обоснование                                                                                                                                                                                                                                              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| При естественном фотосинтезе окисление воды и восстановление $\text{CO}_2$ разделены в пространстве.                | Да                 | Это предполагаемая биологическая интерпретация: окисление воды происходит на мембране тилакоида, а фиксация углерода — в строме. Эксперимент Хилла показывает, что выделение кислорода может происходить при использовании другого акцептора электронов. |
| В хлоропластах $\text{O}_2$ образуется из $\text{CO}_2$ .                                                           | Нет                | Выделение кислорода происходит в отсутствие углекислого газа. Вода служит источником кислорода и донором электронов.                                                                                                                                     |
| Для окисления воды в хлоропластах необходимо освещение.                                                             | Да                 | Наблюдаемый процесс является фотохимическим; положительное изменение энергии Гиббса, рассчитанное в 2.3(с), согласуется с необходимостью подвода энергии.                                                                                                |
| Большинство молекул хлорофилла в хлоропластах непосредственно участвует в фотохимическом образовании $\text{O}_2$ . | Нет                | Большое отношение количества пигмента к количеству кислорода согласуется с тем, что множество молекул хлорофилла собирает и передаёт энергию возбуждения значительно меньшему числу реакционных центров.                                                 |
| В изолированных хлоропластах каждый поглощённый фотон вызывает перенос одного электрона.                            | Нет                | Если в 2.5 считать указанную энергию поглощённой, на один результирующий перенесённый электрон требуется приблизительно 2.55 фотона, что даёт лишь около 0.392 электрона на фотон.                                                                       |

Решение проверено по официальному решению.

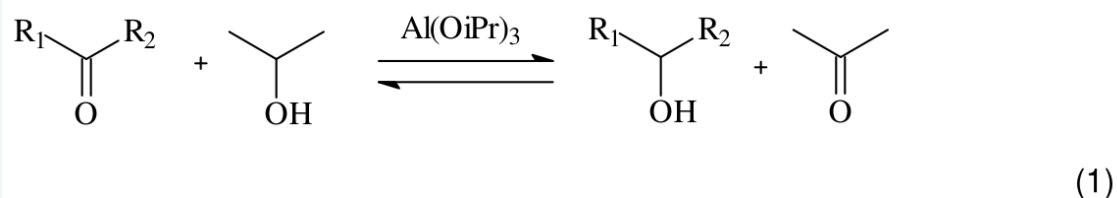
## Задача 3: Реакция Меервейна—Шмидта—Понндорфа—Верлея

В таблице к пункту 3.3 A–F — редакционные обозначения шести структур в порядке чтения.

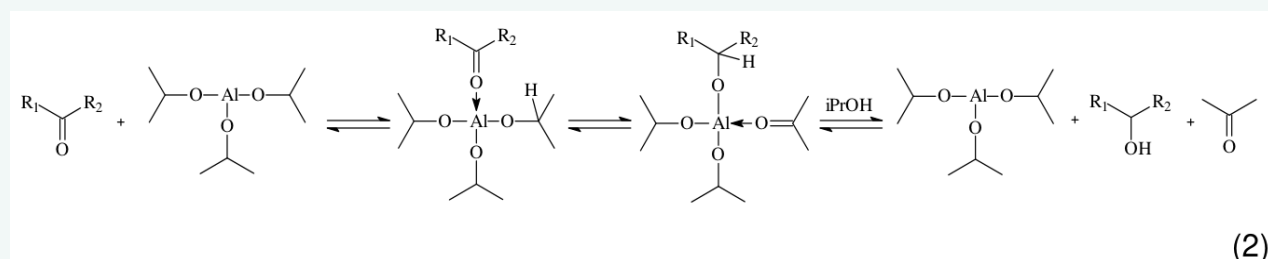
### ЗАДАЧА 3

#### Реакция Меервейна—Шмидта—Понндорфа—Верлея

Реакция Меервейна—Шмидта—Понндорфа—Верлея (MSPV) — полезный метод восстановления карбонильных соединений до спиртов. Эта реакция представляет собой восстановление карбонильных соединений низкомолекулярными спиртами в присутствии алкоголятов алюминия или других металлов:



Механизм реакции включает координацию карбонильного соединения алколюатом алюминия, перенос гидрида во внутренней сфере комплекса и последующее переалкоголирование. Его можно схематически представить следующим образом (для краткости переалкоголирование показано как одностадийный процесс):



Реакция обратима, и для смещения равновесия в сторону желаемого продукта требуется некоторый избыток восстановителя. В некоторых случаях (например, при восстановлении ароматических альдегидов и кетонов) константа равновесия настолько велика, что обратной реакцией можно пренебречь.

В приведённой ниже таблице указаны стандартные энтропии и стандартные энтальпии образования веществ в жидком состоянии при 298 К. Также приведены температуры кипения веществ при давлении 1 бар.

| Вещество      | $\Delta_f H_{298}^\circ$ , кДж моль <sup>-1</sup> | $S_{298}^\circ$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> | $t_{\text{vap}}$ , °C |
|---------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
| Ацетон        | -248.4                                            | 200.4                                                   | 56                    |
| Изопропанол   | -318.1                                            | 180.6                                                   | 82                    |
| Циклогексанон | -271.2                                            | 229.0                                                   | 156                   |
| Циклогексанол | -348.2                                            | 203.4                                                   | 161                   |

**3.1 а** Рассчитайте минимальное массовое отношение изопропанола к циклогексанону, необходимое для достижения выхода реакции 99 % при 298 К. Примите, что:

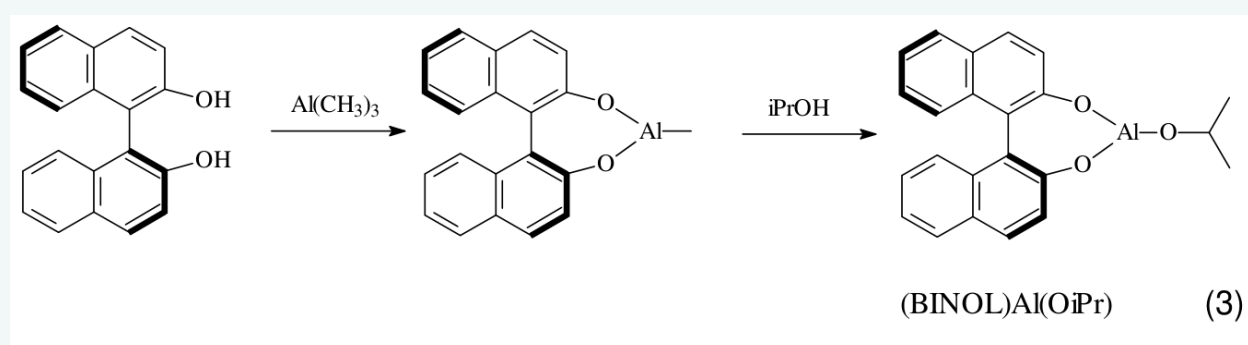
- i) в реакционной смеси в конечном итоге устанавливается равновесие,
- ii) продукты вначале отсутствуют.

**3.1 б** Выберите подходящий способ (способы) увеличения выхода циклогексанола. Отметьте соответствующие клетки.

|                                                               |                          |
|---------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Повысить температуру до 50 °C, используя обратный холодильник | <input type="checkbox"/> |
| Повысить температуру до 60 °C, испаряя (отгоняя) ацетон       | <input type="checkbox"/> |
| Добавить в реакционную смесь некоторое количество этанола     | <input type="checkbox"/> |
| Добавить в реакционную смесь некоторое количество этанола     | <input type="checkbox"/> |

**3.2** Часто лимитирующей стадией реакции MSPV является перенос гидрида или алкоголиз алкоголя после переноса гидрида. Для этих двух случаев, используя приведённый выше механизм (2), выведите выражение для скорости реакции как функции текущих концентраций карбонильного соединения, изопропанола и катализатора. В обоих случаях определите порядки реакции по реагентам и катализатору. Примите, что все стадии реакции, предшествующие лимитирующей, являются быстрыми и обратимыми. При необходимости используйте приближение равновесия. Для краткости используйте следующие обозначения: **А** — карбонильное соединение, **В** — изопропанол, **С** — катализатор. Промежуточные соединения обозначьте по своему усмотрению.

Реакцию MSPV можно использовать для получения хиральных спиртов, если применять хиральный катализатор. Например, Кэмпбелл и соавторы использовали катализатор на основе хирального 2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтила (BINOL), который синтезируют *in situ* из бинафтола и триметилалюминия:

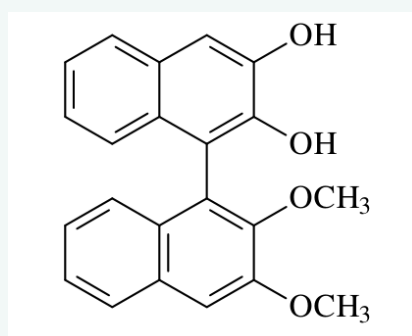


Хиральность BINOL обусловлена стерически затруднённым вращением вокруг связи  $\text{C}-\text{C}$ . Хотя BINOL совершенно устойчив при комнатной температуре, при нагревании он может рацемизоваться.

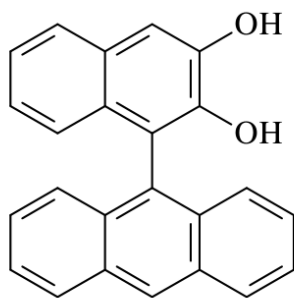
**3.3** Какие из приведённых ниже фенолов могут образовывать устойчивые (при комнатной температуре) энантиомеры, так что их можно аналогичным образом использовать для получения хирального катализатора? Отметьте соответствующие клетки.

| Вещество | Можно использовать | Вещество | Можно использовать |
|----------|--------------------|----------|--------------------|
| A        |                    | B        |                    |
| C        |                    | D        |                    |
| E        |                    | F        |                    |

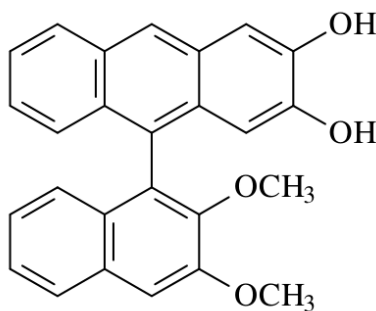
A:



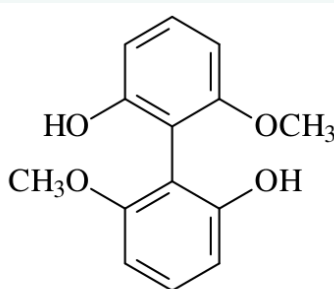
B:



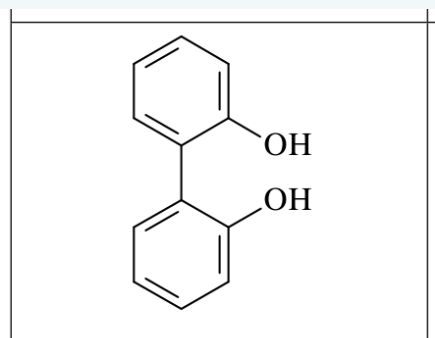
C:



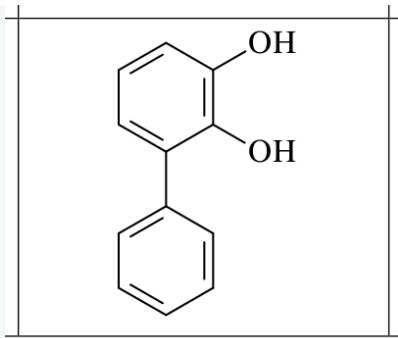
D:



E:



F:



Энантиомерный избыток,  $ee$ , используют для характеристики энантиомерной чистоты вещества. Эта величина равна отношению разности концентраций энантиомеров  $R$  и  $S$  к их сумме:

$$ee = \frac{[R] - [S]}{[R] + [S]}$$

Энантиомерный избыток чистого  $R$ -изомера равен единице, а  $ee$  рацемической смеси равен нулю.

**3.4** При использовании энантиомерно чистого  $(\text{BINOL})\text{Al}(\text{OiPr})$  в качестве катализатора восстановления  $\alpha$ -бромацетофенона  $ee$  продукта составляет 81 %. Каким будет  $ee$  продукта, если  $ee$  катализатора равен 50 %? Сопроводите расчёт иллюстрацией или выводом итоговой формулы.

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- **3.1 a:** Минимальное исходное массовое отношение равно

$$\frac{m(\text{изопропанол})}{m(\text{циклогексанон})} \approx 6.94 : 1.$$

- **3.1 b:** Отметьте **отгонку ацетона при 60 °C** и **добавление этанола**. Две остальные клетки оставьте неотмеченными.

- **3.2:** Если  $[C]$  обозначает концентрацию свободного катализатора:

- Лимитирующая стадия — перенос гидрида:

$$v = k_H K_1 [A][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 0, 1).$$

- Лимитирующая стадия — алкоголиз:

$$v = k_{\text{alc}} K_1 K_2 [A][B][C], \quad (n_A, n_B, n_C) = (1, 1, 1).$$

- **3.3:** Отметьте **A, C и D**: структуры **слева вверху, слева посередине и справа посередине**.

- **3.4:**

$$ee_{\text{product}} = 0.81(0.50) = 0.405 = 40.5\%.$$

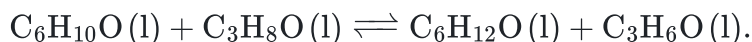
## Решение

### 3.1 а

В реакции участвуют следующие вещества:

- Циклогексанон: O=C1CCCCC1
- Изопропанол, или пропан-2-ол: CC(O)C
- Циклогексанол: OC1CCCCC1
- Ацетон, или пропан-2-он: CC(=O)C

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Из приведённых энтальпий образования получаем

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= (-348.2 - 248.4) - (-271.2 - 318.1) \\ &= -7.3 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Аналогично,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= (203.4 + 200.4) - (229.0 + 180.6) \\ &= -5.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

Следовательно, при 298 К

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= \Delta_{\text{r}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S^{\circ} \\ &= -7.300 - 298(-0.0058) \\ &= -5.5716 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

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

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{r}}G^{\circ}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{5571.6}{8.314(298)}\right) = 9.4765.$$

Примем, что жидкая смесь идеальна, так что активности можно выразить через мольные доли. Поскольку суммы стехиометрических коэффициентов по обе стороны уравнения реакции одинаковы, множители, соответствующие общему количеству вещества, сокращаются.

Пусть исходно взяты 1.000 моль циклогексанона и  $b$  моль изопропанола. При степени превращения 99 %:

| Вещество      | Исходное количество / моль | Равновесное количество / моль |
|---------------|----------------------------|-------------------------------|
| Циклогексанон | 1.000                      | 0.010                         |
| Изопропанол   | $b$                        | $b - 0.990$                   |
| Циклогексанол | 0                          | 0.990                         |
| Ацетон        | 0                          | 0.990                         |

Таким образом,

$$K = \frac{(0.990)^2}{0.010(b - 0.990)}.$$

Решая это уравнение, получаем

$$b = 0.990 + \frac{0.990^2}{0.010(9.4765)} = 11.3324.$$

Используя молярные массы  $60.10 \text{ g mol}^{-1}$  для изопропанола и  $98.15 \text{ g mol}^{-1}$  для циклогексанона, получаем

$$\frac{m(\text{изопропанол})}{m(\text{циклогексанон})} = \frac{11.3324(60.10)}{1.000(98.15)} = 6.939.$$

Следовательно,

$$m(\text{изопропанол}) : m(\text{циклогексанон}) \approx 6.94 : 1.$$

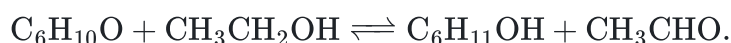
Это минимальное значение, поскольку при любом меньшем исходном количестве изопропанола равновесная степень превращения будет ниже 99 %.

### 3.1 b

| Предлагаемое изменение                    | Отметить? | Обоснование                                                                                                                                    |
|-------------------------------------------|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Нагреть до 50 °C с обратным холодильником | Нет       | Прямая реакция экзотермична, поэтому нагревание уменьшает её константу равновесия. Обратный холодильник возвращает летучие вещества в смесь.   |
| Нагреть до 60 °C, отгоняя ацетон          | Да        | Удаление ацетона, продукта реакции, смещает реакцию в сторону циклогексанола. У ацетона самая низкая из приведённых температур кипения: 56 °C. |
| Добавить этанол                           | Да        | Этанол служит дополнительным спиртом-восстановителем и окисляется до этанала.                                                                  |
| Добавить этаналь                          | Нет       | Этаналь является акцептором водорода и способствует окислению спиртов, противодействуя желаемому восстановлению.                               |

Дополнительные вещества — этанол ССО и этаналь, или ацетальдегид,  $\text{CC=O}$ .

Сопряжённая реакция переноса водорода с их участием имеет вид



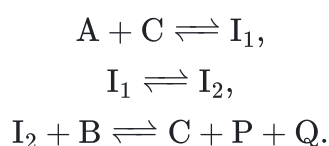
Добавление этанола благоприятствует прямой реакции. Добавление этанала благоприятствует обратной реакции, в которой расходуется циклогексанол.

Для одного лишь нагревания знак изменения также следует из уравнения Вант-Гоффа:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} < 0.$$

### 3.2

Обозначим спирт-продукт через  $P$ , а ацетон — через  $Q$ . Механизм можно схематически записать как



Здесь:

- $A$  — карбонильный субстрат, обобщённая запись SMILES: [\*:1]C(=O)[\*:2].
- $B$  — изопропанол, CC(O)C.
- $C$  — триизопропилат алюминия, CC(C)O[Al](OC(C)C)OC(C)C.
- $P$  — соответствующий спирт, обобщённая запись SMILES: [\*:1]C(O)[\*:2].
- $Q$  — ацетон, CC(=O)C.
- $I_1$  — координационный комплекс карбонильного соединения с алюминием, схематически представленный записью CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC(C)C)<-O=C([\*:1])[\*:2].
- $I_2$  — смешанный алкогольат алюминия с координированным ацетоном после переноса гидрида, представленный записью CC(C)O[Al](OC(C)C)(OC([\*:1])[\*:2])<-O=C(C)C.

Группы, обозначенные звёздочками, соответствуют заместителям субстрата. Эти записи SMILES описывают связи в мономерных структурах, используемых в задаче;  $<-$  обозначает координационную связь от кислорода к алюминию. Они не показывают циклическое расположение атомов при переносе гидрида.

При этом переносе координированный изопропилат передаёт свой связанный с углеродом атом водорода карбонильному атому углерода субстрата, превращаясь в ацетон. Карбонильный атом кислорода субстрата становится атомом кислорода алкогольатной группы. Высвобождение свободного гидрид-иона не требуется.

Определим константы предварительных равновесий:

$$K_1 = \frac{[I_1]}{[A][C]}, \quad K_2 = \frac{[I_2]}{[I_1]}.$$

### Лимитирующая стадия — перенос гидрида.

На первой стадии координации устанавливается равновесие:

$$[I_1] = K_1[A][C].$$

Перенос гидрида происходит внутри  $I_1$ , поэтому скорость этой стадии в прямом направлении равна

$$v = k_H[I_1] = k_H K_1[A][C].$$

Следовательно, порядки реакции равны

$$n_A = 1, \quad n_B = 0, \quad n_C = 1.$$

Свободный изопропанол не участвует в этой лимитирующей стадии: донор водорода уже присутствует в виде изопропилатного лиганда катализатора.

### Лимитирующая стадия — алкоголиз.

На обеих предшествующих стадиях устанавливается равновесие:

$$[I_2] = K_2[I_1] = K_1 K_2[A][C].$$

В лимитирующей стадии участвуют  $I_2$  и одна молекула изопропанола:

$$v = k_{alc}[I_2][B] = k_{alc} K_1 K_2[A][B][C].$$

Следовательно,

$$n_A = 1, \quad n_B = 1, \quad n_C = 1.$$

Эти выражения относятся к **концентрации свободного катализатора** и к скоростям прямой реакции либо к результирующим скоростям, когда обратной реакцией можно пренебречь.

Если же под концентрацией катализатора понимается общая концентрация введённого катализатора  $C_T$ , связывание может приводить к насыщению. Когда лимитирует перенос гидрида, пренебрегая быстро расходуемым промежуточным соединением последующей стадии, получаем

$$C_T \simeq [C] + [I_1], \quad v = \frac{k_H K_1 [A] C_T}{1 + K_1 [A]}.$$

Когда лимитирует алкоголиз,

$$C_T = [C] + [I_1] + [I_2], \quad v = \frac{k_{alc} K_1 K_2 [A] [B] C_T}{1 + K_1 [A] (1 + K_2)}.$$

Таким образом, реакция сохраняет первый порядок по общей концентрации катализатора, тогда как её кажущийся порядок по субстрату может уменьшаться от единицы к нулю по мере насыщения связывания.

### 3.3

Для существования устойчивых энантиомеров биариллов необходимы оба условия:

1. Стереогенная ось: два пути обхода ароматического каркаса на **каждом** конце оси должны различаться.
2. Достаточно затруднённое вращение, препятствующее быстрому взаимопревращению при комнатной температуре.

Следующие записи SMILES задают порядок соединения атомов. Обычные записи SMILES не позволяют надёжно различать эти аксиальные конфигурации биариллов; два устойчивых атропоизомера необходимо дополнительно обозначать как  $(R_a)$  и  $(S_a)$ . Плоские изображения не указывают, какой из них представлен.

- **A — слева сверху: отметить.**

**2',3'-Диметокси-[1,1'-бинафталин]-2,3-диол**, c1(-  
c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12.

На обоих концах бинафтильной оси пути обхода колец различаются. Стерическая загруженность в орто- и пери-положениях сильно затрудняет вращение, обеспечивая существование устойчивых атропоизомеров.

- **B — справа сверху: не отмечать.**

**1-(Антрацен-9-ил)нафталин-2,3-диол**, c1(-  
c2c3ccccc3cc3ccccc23)c(O)c(O)cc2ccccc12.

Два пути обхода незамещённой антрацен-9-ильной группы эквивалентны в силу симметрии. Поэтому соединяющая связь не является стереогенной осью, несмотря на её стерическую загруженность.

- **C — слева посередине: отметить.**

**9-(2,3-Диметоксинафталин-1-ил)антрацен-2,3-диол**, c1(-  
c2c(OC)c(OC)cc3ccccc23)c2cc(O)c(O)cc2cc2ccccc12.

В отличие от B, антраценовый фрагмент имеет гидроксильные заместители только в одном из крайних колец, поэтому два пути его обхода различаются. На нафталиновом конце пути также различаются, а вращение сильно затруднено.

- **D — справа посередине: отметить.**

**6,6'-Диметокси-[1,1'-бифенил]-2,2'-диол**, COc1ccccc(O)c1-c1c(O)ccccc1OC.

Каждое кольцо имеет разные орто-заместители — гидроксильную и метоксигруппу, поэтому ось является стереогенной. Занятость всех четырёх орто-положений обеспечивает затруднение вращения, необходимое для существования устойчивых энантиомеров.

- **E — слева внизу: не отмечать.**

**[1,1'-Бифенил]-2,2'-диол**, Oc1ccccc1-c1ccccc1O.

Конформации с повернутыми относительно друг друга кольцами могут быть хиральными, но двух гидроксильных групп недостаточно для существенного затруднения вращения.

Зеркальные конформации слишком легко взаимопревращаются при комнатной температуре.

- **F — справа внизу: не отмечать.**

**[1,1'-Бифенил]-2,3-диол**, c1(-c2ccccc2)c(O)c(O)ccc1.

На незамещённом фенильном конце пути обхода кольца эквивалентны, поэтому соединяющая связь не является стереогенной осью.

Таким образом, клетки в бланке ответов следует отметить следующим образом:

| Ряд     | Левая клетка | Правая клетка |
|---------|--------------|---------------|
| Верхний | ✓            |               |
| Средний | ✓            | ✓             |
| Нижний  |              |               |

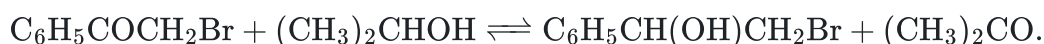
### 3.4

Субстрат — **2-бром-1-фенилэтан-1-он**, обычно называемый  $\alpha$ -бромацетофеноном или фенацилбромидом: O=C(CBr)c1ccccc1.

При восстановлении образуется **2-бром-1-фенилэтан-1-ол**:

- (*R*)-энантиомер: O[C@H](CBr)c1ccccc1
- (*S*)-энантиомер: O[C@H](CBr)c1ccccc1

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



BINOL — это **[1,1'-бинафталин]-2,2'-диол**, Oc1ccc2ccccc2c1-c1c(O)ccc2ccccc12.

Катализатор на его основе — **изопропилат алюминия, хелатированный бинафталин-2,2'-диолятом**, представленный записью CC(C)O[Al]1Oc2ccc3ccccc3c2-c2c(O)ccc3ccccc23. Его аксиальную конфигурацию необходимо указать дополнительно, как обсуждалось в пункте 3.3.

Предположим, что два энантиомера катализатора действуют независимо и обладают одинаковой общей активностью. Тогда они обеспечивают равную по величине и противоположную по знаку селективность образования энантиомеров продукта.

Обозначим энантиомер катализатора, способствующий образованию *R*, через  $C_+$ , а его зеркальный изомер — через  $C_-$ . При использовании чистого  $C_+$  доли продуктов удовлетворяют соотношениям

$$f_R + f_S = 1, \quad f_R - f_S = 0.81.$$

Следовательно,

$$f_R = \frac{1 + 0.81}{2} = 0.905, \quad f_S = \frac{1 - 0.81}{2} = 0.095.$$

Чистый  $C_-$  даёт обратное соотношение долей.

Значение  $ee$  катализатора 50 % означает, что

$$f_{C_+} = \frac{1 + 0.50}{2} = 0.75, \quad f_{C_-} = \frac{1 - 0.50}{2} = 0.25.$$

Следовательно, доли продуктов равны

$$\begin{aligned} f_R &= 0.75(0.905) + 0.25(0.095) = 0.7025, \\ f_S &= 0.75(0.095) + 0.25(0.905) = 0.2975. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$ee_{\text{product}} = \frac{0.7025 - 0.2975}{0.7025 + 0.2975} = 0.405.$$

В общем случае, если  $e_0$  — это  $ee$  продукта, полученного с чистым катализатором, а  $e_C$  —  $ee$  катализатора, то

$$\begin{aligned} f_R &= \frac{1 + e_C}{2} \frac{1 + e_0}{2} + \frac{1 - e_C}{2} \frac{1 - e_0}{2} = \frac{1 + e_C e_0}{2}, \\ f_S &= \frac{1 - e_C e_0}{2}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$ee_{\text{product}} = e_C e_0 = 40.5\%.$$

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 4: Простой неорганический эксперимент

Соединение **A**, содержащее металл **X**, представляет собой бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Оно используется в качестве реагента в аналитической химии и в щелочной среде образует бинарное соединение **B**, содержащее 6.9 % кислорода по массе. При нагревании **A** разлагается с потерей массы 36.5 %.

### 4.1 Определите металл **X** и соединения **A** и **B**.

При добавлении некоторого количества тиосульфата натрия к раствору **A** раствор немедленно окрашивается в красный цвет, затем окраска становится красно-коричневой, а через несколько минут образуется тёмно-коричневый осадок **C** (реакция 1). Раствор над ним бесцветен. При нагревании на воздухе при 600 °C **C** даёт серый порошок **X** (реакция 2), причём из 1.10 г **C** можно получить 0.90 г остатка. Газ, выделяющийся при нагревании **C** в вакууме (реакция 3), может быть поглощён суспензией гидроксида кальция (реакция 4). При длительном хранении под насыщенным раствором перхлората бария в  $\text{HClO}_4$  ( $c = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) окраска осадка становится светлее, тогда как использование перхлората магния не даёт такого эффекта.

### 4.2 Что представляет собой **C**? Напишите уравнения реакций 1 – 4.

При хранении под маточным раствором (содержащим избыток **A**) соединение **C** меняет цвет на жёлтый вследствие превращения в **D**. Если к суспензии **C** в маточном растворе добавить ионы бария, образуется смесь **D** и белого осадка.

**4.3** Предложите формулу **D**, учитывая, что оно содержит 77.5 % **X** по массе. Приведите уравнение образования **D**.

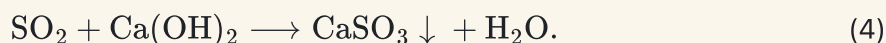
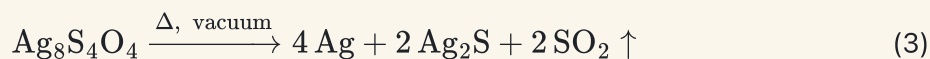
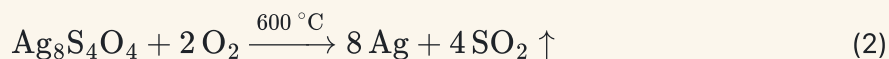
Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- **4.1:** **X** — серебро, Ag; **A** — нитрат серебра(I), AgNO<sub>3</sub>; **B** — оксид серебра(I), Ag<sub>2</sub>O.
- **4.2:** **C** — сульфид-сульфат серебра(I),



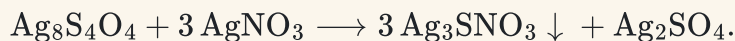
Уравнения реакций:



- **4.3:** **D** — сульфид-нитрат серебра(I),



Его образование можно записать следующим образом:



## Решение

### 4.1 — Определение X, A и B

Описанию **B** соответствует оксид, образующийся при добавлении щёлочи к растворимой соли металла. Для оксида одновалентного металла X<sub>2</sub>O массовая доля кислорода даёт

$$\frac{16.0}{2M(\text{X}) + 16.0} = 0.069,$$

откуда

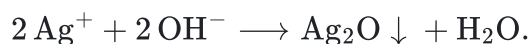
$$M(\text{X}) = \frac{16.0}{2} \left( \frac{1}{0.069} - 1 \right) \approx 108 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это позволяет определить металл как серебро. Его оксид Ag<sub>2</sub>O содержит

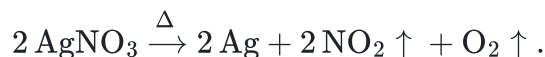
$$w(\text{O}) = \frac{16.0}{2(108) + 16.0} \times 100\% = 6.90\%,$$

что согласуется с указанным значением 6.9%.

Нитрат серебра — бесцветный, растворимый в воде аналитический реагент. При добавлении к нему щёлочи происходит осаждение:



При нагревании нитрат серебра разлагается:



Используя округлённые молярные массы атомов серебра, азота и кислорода, равные соответственно 108, 14.0, 16.0 g mol<sup>-1</sup>, получаем

$$M(\text{AgNO}_3) = 170 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом, расчётная потеря массы составляет

$$\frac{170 - 108}{170} \times 100\% = 36.5\%,$$

что подтверждает, что **A** — это AgNO<sub>3</sub>.

#### 4.2 — Определение C и реакции 1–4

Массовая доля серебра в **C** равна

$$w(\text{Ag}) = \frac{0.90 \text{ g}}{1.10 \text{ g}} \approx 0.818.$$

Чистый сульфид серебра содержал бы

$$\frac{216}{216 + 32.0} \times 100\% = 87.1\%$$

серебра, поэтому **C** не является просто Ag<sub>2</sub>S.

Опыт с барием указывает на наличие сульфатного компонента: барий может удалять сульфат в виде белого малорастворимого BaSO<sub>4</sub>, тогда как сульфат магния остаётся в растворе. Наряду с тёмной окраской сульфидсодержащего осадка это позволяет предположить, что соединение содержит как Ag<sub>2</sub>S, так и Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Пусть на одну формульную единицу сульфата приходится  $r$  формульных единиц сульфида. Используя  $M(\text{S}) = 32.0 \text{ g mol}^{-1}$ , получаем

$$M(\text{Ag}_2\text{S}) = 248 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 312 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\frac{216(r+1)}{248r+312} = \frac{0.90}{1.10},$$

откуда  $r = 3$ . Таким образом,

$$\boxed{\text{C} = \text{Ag}_8\text{S}_4\text{O}_4 = 3\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_4}.$$

Расчётная масса остатка серебра составляет

$$1.10 \text{ g} \times \frac{8(108)}{8(108) + 4(32.0) + 4(16.0)} = 0.90 \text{ g}.$$

Осветление осадка в опыте с барием объясняется реакцией

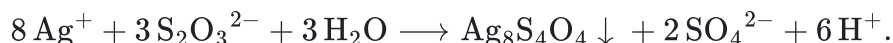


Наряду с оставшимся тёмным сульфидом серебра образуется белый сульфат бария.

В **реакции 1** тиосульфат подвергается диспропорционированию. Лежащее в её основе превращение описывается следующим уравнением с расставленными коэффициентами:



Три таких превращения дают три сульфид-иона и три сульфат-иона. При осаждении восьми ионов серебра все три сульфид-иона и один сульфат-ион включаются в состав **C**, а два сульфат-иона остаются в растворе:



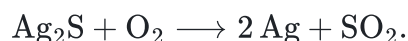
В **реакции 3** нагревание в вакууме позволяет протекать внутренней окислительно-восстановительной реакции между сульфатным компонентом и одной сульфидной составляющей:



Две другие сульфидные составляющие сохраняются, что даёт



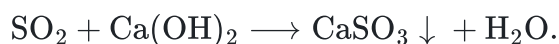
В **реакции 2** кислород воздуха позволяет также получить серебро из оставшегося сульфида серебра:



Прибавляя это уравнение, умноженное на два, к уравнению разложения в вакууме, получаем



Таким образом, выделяющийся газ — диоксид серы. При его поглощении гидроксидом кальция образуется сульфит кальция, **реакция 4**:



#### 4.3 — Определение и образование D

Маточный раствор содержит избыток нитрата серебра. Сульфат, высвобождающийся при образовании **D**, может объяснить появление дополнительного белого осадка сульфата бария. Поэтому естественно предположить, что это соединение сульфида серебра с нитратом серебра.

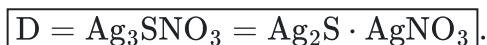
Пусть его состав —  $\text{Ag}_2\text{S} \cdot x\text{AgNO}_3$ . Массовая доля серебра в нём должна удовлетворять уравнению

$$\frac{216 + 108x}{248 + 170x} = 0.775.$$

Решая его, получаем

$$x = \frac{216 - 0.775(248)}{0.775(170) - 108} \approx 1.00.$$

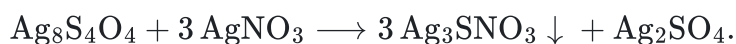
Таким образом,



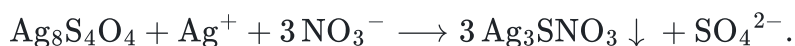
Расчётное содержание серебра в нём равно

$$\frac{3(108)}{3(108) + 32.0 + 14.0 + 3(16.0)} \times 100\% = \frac{324}{418} \times 100\% = 77.5\%.$$

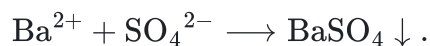
Образование **D** описывается уравнением



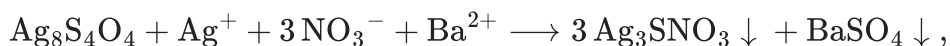
Записав растворённый сульфат серебра в виде ионов и сократив ионы серебра, получаем сокращённое ионное уравнение



Если присутствуют ионы бария, высвобождающийся сульфат выпадает в осадок:



Суммарная реакция имеет вид



что объясняет образование смеси жёлтого **D** и белого сульфата бария.

## Названия и SMILES

Установленные соединения представляют собой твёрдые вещества с протяжёнными ионными решётками. Их формулы задают соотношения составляющих их ионов, приведённых ниже; эти записи SMILES не описывают их кристаллические решётки или координационную геометрию.

| Молекула или ион                            | SMILES            |
|---------------------------------------------|-------------------|
| Ион серебра(I), $\text{Ag}^+$               | [Ag+]             |
| Оксид-ион, $\text{O}^{2-}$                  | [O-2]             |
| Сульфид-ион, $\text{S}^{2-}$                | [S-2]             |
| Нитрат-ион, $\text{NO}_3^-$                 | [O-][N+](=O)[O-]  |
| Сульфат-ион, $\text{SO}_4^{2-}$             | [O-]S(=O)(=O)[O-] |
| Тиосульфат-ион, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | [O-]S(=O)(=O)[S-] |
| Сульфит-ион, $\text{SO}_3^{2-}$             | [O-]S(=O)[O-]     |
| Гидроксид-ион, $\text{OH}^-$                | [OH-]             |
| Ион водорода (протон), $\text{H}^+$         | [H+]              |
| Ион кальция, $\text{Ca}^{2+}$               | [Ca+2]            |
| Ион бария, $\text{Ba}^{2+}$                 | [Ba+2]            |
| Ион магния, $\text{Mg}^{2+}$                | [Mg+2]            |
| Вода, $\text{H}_2\text{O}$                  | O                 |
| Диоксид серы, $\text{SO}_2$                 | O=S=O             |
| Диоксид азота, $\text{NO}_2$ , радикал      | [O-][N+]=O        |
| Кислород, $\text{O}_2$                      | O=O               |

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 5: Простые оценки свойств графена

Графен — это двумерный углеродный материал толщиной в один атом (рис. 1 а). Множество слоёв графена, уложенных друг на друга, образуют графит (рис. 1 б).

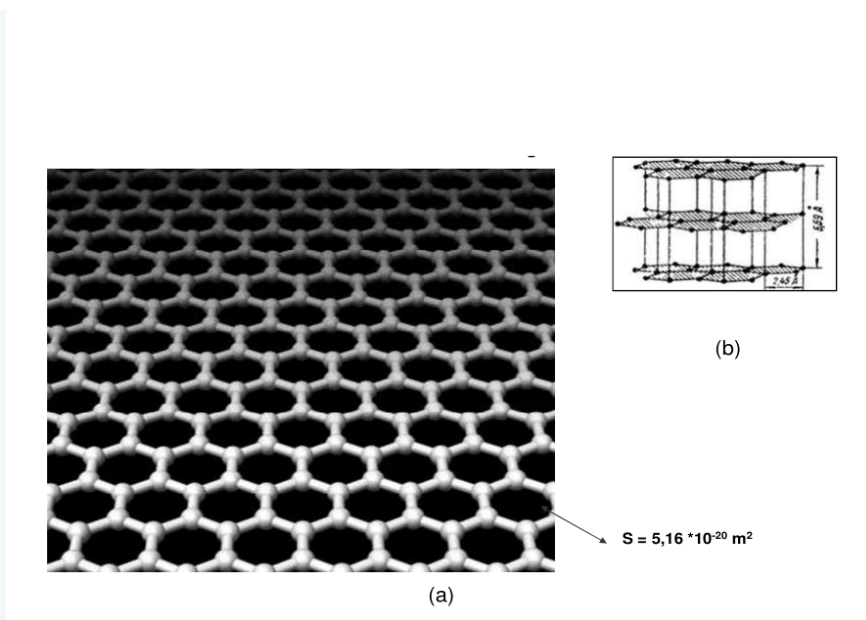


Рис. 1. (а) Структура графена. Шарики обозначают атомы углерода. Они расположены в вершинах шестиугольников. Площадь одного углеродного шестиугольника составляет  $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ . (b) Кристаллическая решётка графита. Показаны три слоя графена.

Такую атомную структуру долгое время считали неустойчивой. Однако в 2004 году Андрей Гейм и Константин Новосёлов сообщили о получении первых образцов этого необычного материала. Это выдающееся изобретение было отмечено Нобелевской премией в 2010 году.

Экспериментальные исследования графена пока ограничены. Получение больших количеств нового вещества всё ещё представляет собой сложную задачу синтеза. Многие свойства графена были оценены расчётным путём. Обычно для строгих расчётов недостаточно информации, поэтому приходится делать допущения и пренебрегать несущественными факторами. В этой задаче вы оцените адсорбционные свойства графена.

**5.1** Оцените удельную поверхность графена, доступную для адсорбции, в единицах  $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Считайте, что плоскость графена не соприкасается с каким-либо другим твёрдым или жидким веществом.

Монослой молекул азота, адсорбированных на внешней поверхности графита, показан на рис. 2. Предположите, что на поверхности графена молекулы азота располагаются так же.

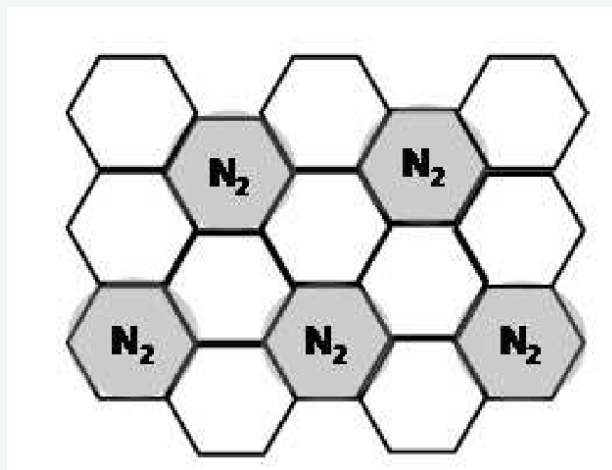


Рис. 2. Молекулы азота  $\text{N}_2$  (серые кружки) на внешней поверхности графита

**5.2** Сколько граммов азота может адсорбироваться на 1 грамме графена, если слой графена нанесён на поверхность твёрдой подложки? Оцените объём, занимаемый этими молекулами азота после полной десорбции с 1 г графена (давление 1 бар, температура 298 К).

Рассмотрим адсорбцию как обычное химическое равновесие



( $A_{\text{gas}}$  — молекулы  $A$  в газообразном состоянии,  $A_{\text{ads}}$  — те же молекулы на поверхности) с константой равновесия  $K$ :

$$K = \frac{n_{A_{\text{ads}}} (\text{mol m}^{-2})}{p_{A_{\text{gas}}} (\text{bar})}$$

(Такое допущение справедливо, если на поверхности адсорбируется небольшое число молекул.)

Адсорбционные свойства графена можно оценить по данным об адсорбции на обычном трёхмерном графите. Энтальпия адсорбции ( $\Delta H^\circ$  реакции (1)) любой молекулы  $A$  на графене в среднем на 10 % менее отрицательна, чем на графите. На графите адсорбированная молекула связана сильнее благодаря взаимодействию с нижележащими слоями графена в решётке (рис. 1 b), и поэтому энтальпия адсорбции более отрицательна. Стандартные энтропии адсорбции на графене и графите считаются одинаковыми.

**5.3** Какое количество вещества,  $n$ ,  $\text{CCl}_4$  в молях адсорбируется на 1 г графена при  $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4} \text{ bar}$ , если на  $1 \text{ m}^2$  графита при  $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$  адсорбируется  $2.0 \cdot 10^{-7} \text{ mol CCl}_4$ ? Предположите, что графен нанесён на поверхность твёрдой подложки и взаимодействие  $\text{CCl}_4$  с подложкой не изменяет энтальпию адсорбции  $\text{CCl}_4$  на графене. Температура в обоих случаях равна 293 К.  $\Delta H^\circ$  адсорбции  $\text{CCl}_4$  на графите составляет  $-35.1 \text{ kJ/mol}$ .

Ожидается, что графеновые плёнки будут чувствительными газовыми датчиками. Если на  $1 \text{ cm}^2$  поверхности графена адсорбируется  $10^9$  частиц газа, этого достаточно, чтобы измерить изменение удельного электрического сопротивления слоя графена и обнаружить присутствие газа в окружающей среде.

**5.4** Определите минимальное содержание этана,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , в воздухе (в мол. %) при атмосферном давлении ( $T = 293 \text{ K}$ ), при котором графеновый датчик обнаружит этот газ. Известные данные об адсорбции алканов на графите представлены на рис. 3. Предположите, что воздух не влияет на адсорбционные свойства этана.

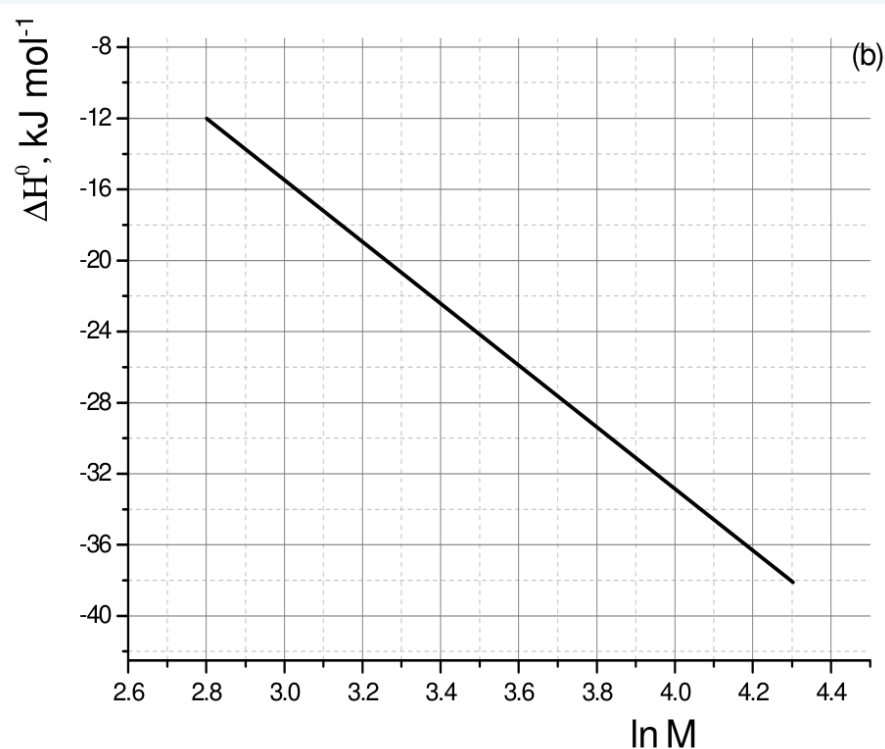
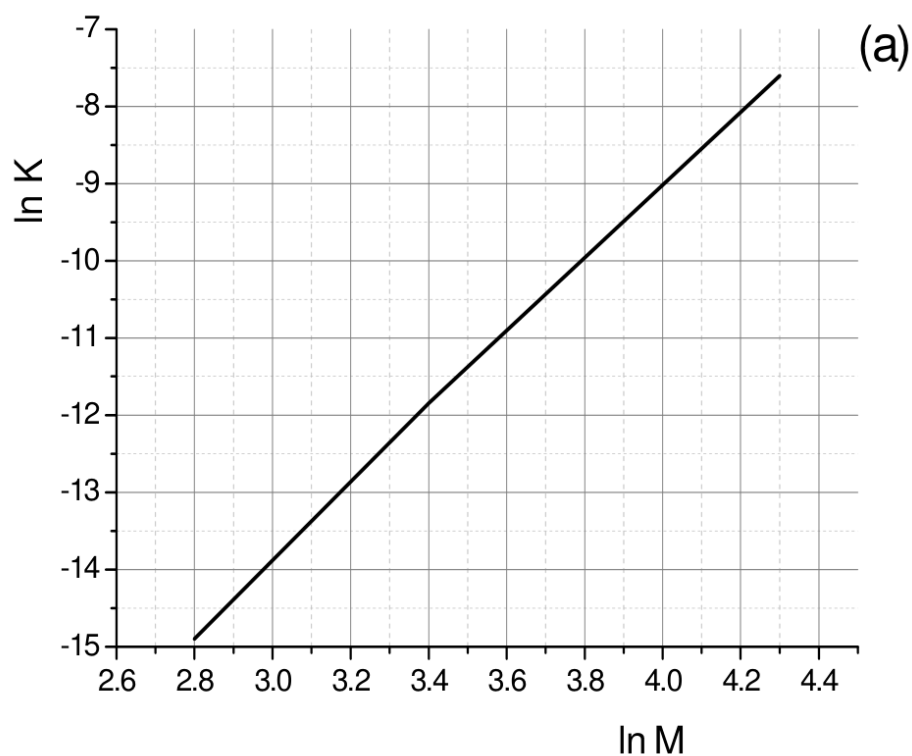


Рис. 3

Термодинамические характеристики адсорбции алканов на поверхности графита.

(a)  $\ln K$  [ $\text{mol m}^{-2} \text{bar}^{-1}$ ] в зависимости от  $\ln M$  ( $M$  — молярная масса алкана в  $\text{g mol}^{-1}$ );

(b)  $\Delta H^\circ$  адсорбции в зависимости от  $\ln M$ .

В обоих случаях предполагаются линейные зависимости

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- **5.1:**  $2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , с учётом обеих открытых сторон.
- **5.2:** Азот,  $\text{N}_2$ , SMILES  $\text{N}\#\text{N}$ : на одном грамме графена на подложке адсорбируется  $0.389 \text{ g}$ ; после десорбции —  $0.344 \text{ L}$  при 1 бар и 298 К.
- **5.3:** Тетрахлорметан,  $\text{CCl}_4$ , SMILES  $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ : адсорбируется  $9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}$ .
- **5.4:** Этан,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , SMILES  $\text{CC}$ : приблизительно  $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%}$ , или около 7 ppm по молярной доле, с учётом точности считывания значений с графика.

## Решение

Используем  $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ,  $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  и приближённые молярные массы  $M(\text{C}) = 12.0$ ,  $M(\text{N}_2) = 28.0$  и  $M(\text{C}_2\text{H}_6) = 30.0 \text{ g mol}^{-1}$ .

### 5.1

У каждого углеродного шестиугольника шесть вершин, а каждый атом углерода принадлежит трём соседним шестиугольникам. Таким образом, пренебрегая краями листа, на один шестиугольник приходится

$$\frac{6}{3} = 2 \text{ атома углерода.}$$

Соответствующая ему масса равна

$$m_{\text{hex}} = \frac{2M(\text{C})}{N_A}.$$

Обе стороны изолированного листа графена доступны, поэтому площадь поверхности адсорбции, приходящаяся на один шестиугольник, равна  $2S$ . Следовательно,

$$a_{\text{both}} = \frac{2S}{2M(\text{C})/N_A} = \frac{SN_A}{M(\text{C})}.$$

Подстановка даёт

$$a_{\text{both}} = \frac{(5.16 \times 10^{-20} \text{ m}^2)(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 2.59 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

В последующих пунктах, где рассматривается твёрдая подложка, доступна только одна сторона:

$$a_{\text{one}} = \frac{a_{\text{both}}}{2} = 1.295 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}.$$

### 5.2

В повторяющейся структуре на рис. 2 одна молекула азота приходится на каждые три углеродных шестиугольника. Поскольку на каждый шестиугольник приходится два атома углерода, это означает

1 адсорбированная молекула  $\text{N}_2$  на 6 атомов углерода.

У графена на подложке доступна только верхняя сторона. Следовательно, для 1 g графена

$$n(\text{N}_2) = \frac{1}{6} \frac{1.00 \text{ g}}{12.0 \text{ g mol}^{-1}} = 1.389 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Масса адсорбированного азота равна

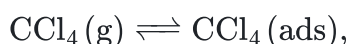
$$m(\text{N}_2) = n(\text{N}_2)M(\text{N}_2) = (1.389 \times 10^{-2})(28.0) = \boxed{0.389 \text{ g}}.$$

После полной десорбции, считая азот идеальным газом, получаем

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{(1.389 \times 10^{-2} \text{ mol})(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{1 \text{ bar}} = \boxed{0.344 \text{ L}}.$$

### 5.3

Для адсорбционного равновесия



обозначим через  $\Gamma$  количество адсорбированного вещества на единицу площади. Данное в условии соотношение для равновесия имеет вид

$$\Gamma = Kp.$$

Из данных для графита получаем

$$K_{\text{graphite}} = \frac{2.0 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2}}{6.6 \times 10^{-5} \text{ bar}} = 3.03 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

Энтальпия адсорбции на графене на 10% менее отрицательна:

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} = 0.90(-35.1) = -31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Поскольку энтропии адсорбции равны,

$$\Delta G_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta G_{\text{graphite}}^{\circ} = \Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} - \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} = +3.51 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Используя согласованные стандартные состояния для обеих поверхностей, получаем

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{3510}{8.314 \times 293} = -1.441.$$

Таким образом,

$$K_{\text{graphene}} = (3.03 \times 10^{-3})e^{-1.441} = 7.17 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}.$$

Более слабой адсорбции на графене, как и должно быть, соответствует меньшая константа равновесия. При заданном давлении

$$\Gamma_{\text{graphene}} = (7.17 \times 10^{-4})(10^{-4}) = 7.17 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2}.$$

Один грамм графена на подложке имеет открытую поверхность площадью  $1.295 \times 10^3 \text{ m}^2$ , поэтому

$$n = \Gamma_{\text{graphene}}A = (7.17 \times 10^{-8})(1.295 \times 10^3) = \boxed{9.3 \times 10^{-5} \text{ mol}}.$$

### 5.4

Для этана

$$\ln M = \ln(30.0) = 3.40.$$

Считывая значения с рис. 3 при этой абсциссе, получаем приближённо

$$\ln K_{\text{graphite}} \approx -12.0, \quad \Delta H_{\text{graphite}}^{\circ} \approx -22 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Здесь  $K$  выражена в единицах, указанных на графике. Применяя ту же поправку к энтальпии, что и в 5.3, получаем

$$\Delta H_{\text{graphene}}^{\circ} \approx 0.90(-22) = -19.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

и, следовательно,

$$\ln \frac{K_{\text{graphene}}}{K_{\text{graphite}}} = -\frac{2200}{8.314 \times 293} = -0.903.$$

Поэтому

$$\begin{aligned} \ln K_{\text{graphene}} &\approx -12.903, \\ K_{\text{graphene}} &\approx 2.49 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ bar}^{-1}. \end{aligned}$$

Порог обнаружения составляет  $10^9$  молекул на квадратный сантиметр. Поскольку  $1 \text{ cm}^2 = 10^{-4} \text{ m}^2$ ,

$$\Gamma_{\min} = \frac{10^9}{(10^{-4} \text{ m}^2)N_A} = 1.66 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2}.$$

Используя  $\Gamma = Kp$ , находим минимальное парциальное давление этана:

$$p_{\min} = \frac{1.66 \times 10^{-11}}{2.49 \times 10^{-6}} \approx 6.67 \times 10^{-6} \text{ bar}.$$

Для идеальной газовой смеси молярная доля равна отношению парциального давления к общему давлению. Принимая атмосферное давление равным 1.01325 bar, получаем

$$x_{\min} = \frac{p_{\min}}{P} \approx 6.58 \times 10^{-6}.$$

Таким образом, минимальное содержание в молярных процентах составляет

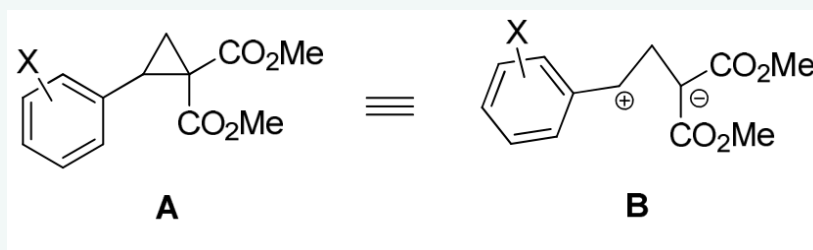
$$100x_{\min} \approx 6.6 \times 10^{-4} \text{ mol. \%},$$

что эквивалентно приблизительно 7 ppm по молярной доле.

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 6: Циклопропаны. Такие простые. Такие необычные...

Циклопропаны с донорными и акцепторными заместителями при соседних атомах углерода, например **A**, обладают высокой реакционной способностью, проявляя свойства, сходные со свойствами 1,3-цвиттер-иона **B**.



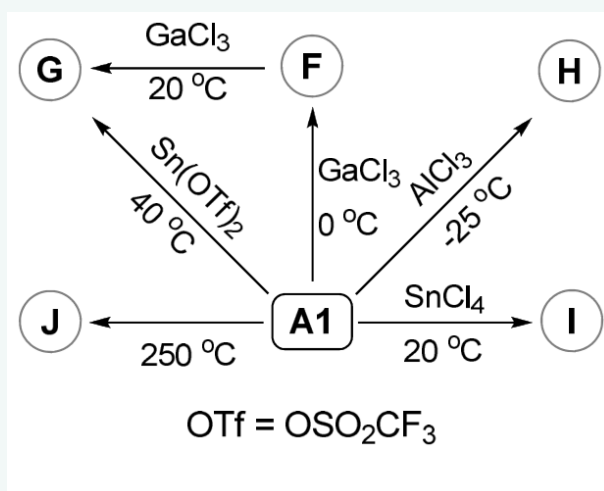
Так, **A1** ( $X = 4\text{-OMe}$ ) вступает в катализируемую кислотой Льюиса реакцию с 1,3-диметоксибензолом в качестве нуклеофила, сопровождающуюся раскрытием трёхчленного цикла и образованием продукта **C**.

**6.1** Напишите структурную формулу **C**.

**A1** участвует в реакциях циклоприсоединения, аннелирования, олигомеризации и других процессах. Так, [3+2]-циклоприсоединение **A1** к 4-метоксибензальдегиду приводит к образованию пятичленного цикла в **D**. Полное декарбоксилирование **D** даёт **E** ( $C_{18}H_{20}O_3$ ), молекула которого имеет плоскость симметрии.

**6.2** Напишите структурные формулы **D** и **E**, указав их стереохимию.

Кроме того, **A** может претерпевать различные превращения в отсутствие каких-либо других реагентов, кроме катализаторов. Некоторые характерные для **A1** превращения показаны на схеме ниже.



Для установления структур **F – J** был получен набор физико-химических данных (некоторые результаты приведены в таблице). Было установлено, что:

- F** и **G** — структурные изомеры **A1**;
- G** образуется в виде наиболее устойчивого стереоизомера;
- H** и **I** — структурные изомеры;
- H** образуется в виде единственного диастереомера с осью симметрии  $C_2$  (при повороте на угол  $180^\circ$  молекула совмещается сама с собой);
- I** образуется в виде смеси двух диастереомеров;
- J** — производное нафталина.

В процессе, приводящем к **I**, одна молекула **A1** проявляет описанную выше обычную реакционную способность (аналогичную реакционной способности **B**). Другая молекула **A1** ведёт себя иначе. Такое же поведение проявляет циклопропан **A2** (диметил-2-(3,4,5-триметоксифенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат) при обработке  $SnCl_4$  в  $CH_3NO_2$ , давая **K** в виде смеси двух диастереомеров. Преобладающий изомер имеет центр симметрии. Аналогичную реакционную способность **A2** проявляет в катализируемой  $Sn(OTf)_2$  реакции с **G**, приводящей к **L**.

**6.3** Напишите структурные формулы **F – J**, а также **L** и преобладающего изомера **K**.

### Соотношение числа водородсодержащих групп

|          | Неароматические<br>CH | Неароматические<br>CH <sub>2</sub> | Неароматические<br>CH <sub>3</sub> | Неароматические<br>OH | Ароматические | Состав                     |
|----------|-----------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---------------|----------------------------|
| <b>F</b> | 1                     | 1                                  | 1+1+1                              | 0                     | Всего 4       | C<br>63.62%,<br>H 6.11%    |
| <b>G</b> | 1+1+1                 | 0                                  | 2+1                                | 0                     | Всего 4       | C<br>63.62%,<br>H 6.11%    |
| <b>H</b> | 1                     | 1                                  | 1+1+1                              | 0                     | Всего 4       | C<br>63.62%,<br>H 6.11%    |
| <b>I</b> | 1+1+1                 | 1+1                                | 2+1+1+1+1                          | 0                     | Всего 7       | C<br>63.62%,<br>H 6.11%    |
| <b>J</b> | 0                     | 0                                  | 1+1                                | 1                     | Всего 5       | C<br>67.22%,<br>H<br>5.22% |
| <b>K</b> | 1+1                   | 1                                  | 2+1+1+1                            | 0                     | 1             | C<br>59.24%,<br>H<br>6.23% |
| <b>L</b> | 1+1+1+1+1             | 1                                  | 2+2+1+1+1+1                        | 0                     | Всего 5       | C<br>61.21%,<br>H 6.18%    |

Условие переведено с официального английского текста.

### Ответы

Для **D** и **H** явно изображён один энантиомер; его зеркальное отражение в равной мере соответствует условию. **E** и преобладающий изомер **K** являются мезосоединениями.

- **6.1 — C:** Диметил-2-[2-(2,4-диметоксифенил)-2-(4-метоксифенил)этил]пропандиоат.

COC(=O)C(CC(c1ccc(OC)cc1)c1ccc(OC)cc1OC)C(=O)OC

- **6.2 — D:** Диметил-**цис**-2,5-бис(4-метоксифенил)оксолан-3,3-дикарбоксилат. Обе арильные группы расположены по одну сторону пятичленного цикла.

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H](C3CCC(OC)CC3)O2)CC1

**E:** **цис**-2,5-Бис(4-метоксифенил)оксолан, мезо-стереоизомер с конфигурацией (2*R*, 5*S*).

COC1CCC([C@H]2CC[C@@H](C3CCC(OC)CC3)O2)CC1

- **6.3 — F:** Диметил-2-[2-(4-метоксифенил)этилиден]пропандиоат.

COC(=O)C(=CCc1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

**G:** Диметил-2-[(*E*)-2-(4-метоксифенил)этинил]пропандиоат.

COC(=O)C(/C=C/c1ccc(OC)cc1)C(=O)OC

**H:** Тетраметил-**цис**-2,5-бис(4-метоксифенил)циклогексан-1,1,4,4-тетракарбоксилат. Обе арильные группы расположены по одну сторону цикла; конфигурации — (2*R*, 5*R*) или (2*S*, 5*S*).

COC1CCC([C@H]2CC(C(=O)OC)(C(=O)OC)[C@@H]3CCCC(OC)CC3)CC2(C(=O)OC)C(=O)OC)CC1

**I:** Диметил-1-[2,2-бис(метоксикарбонил)этил]-6-метокси-4-(4-метоксифенил)-1,2,3,4-тетрагидронафталин-2,2-дикарбоксилат в виде двух диастереомеров. По одному представителю каждого из них:

COC(=O)C(C[C@H]1C2CCC(OC)CC2[C@H](C2CCC(OC)CC2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

COC(=O)C(C[C@H]1C2CCC(OC)CC2[C@@H](C2CCC(OC)CC2)CC1(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

Они соответствуют конфигурациям (1*S*, 4*S*) и (1*S*, 4*R*); возможны также их соответствующие зеркальные отражения.

**J:** Метил-1-гидрокси-7-метоксинафталин-2-карбоксилат.

COC(=O)c1ccc2ccc(OC)cc2c1O

**L:** Диметил-2-{1-[2,2-бис(метоксикарбонил)этил]-4,5,6-триметокси-3-(4-метоксифенил)индан-2-ил}пропандиоат. Его относительная стереохимия не определяется приведёнными данными.

COC(=O)C(CC1C2CC(OC)C(OC)C(OC)C2C(C2CCC(OC)CC2)C1C(C(=O)OC)C(=O)OC)C(=O)OC

**Преобладающий K:** **транс**-9,10-Бис[2,2-бис(метоксикарбонил)этил]-1,2,3,5,6,7-гексаметокси-9,10-дигидроантрацен, центросимметричный мезоизомер. Две боковые цепи расположены по разные стороны центрального цикла.

COC(=O)C(C[C@H]1C2CC(OC)C(OC)C(OC)C2[C@H](CC(C(=O)OC)C(=O)OC)C2CC(OC)C(OC)C(OC)C21)C(=O)OC

## Решение

Исходные соединения:

| Соединение | Название                                                       | SMILES                                                 |
|------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| <b>A1</b>  | Диметил-2-(4-метоксифенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат        | <chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1ccc(OC)cc1</chem>         |
| <b>A2</b>  | Диметил-2-(3,4,5-триметоксифенил)циклопропан-1,1-дикарбоксилат | <chem>COC(=O)C1(C(=O)OC)CC1c1cc(OC)c(OC)c(OC)c1</chem> |

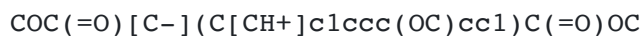
Их формулы — соответственно  $C_{14}H_{16}O_5$  и  $C_{16}H_{20}O_7$ .

Чтобы проследить порядок соединения атомов, обозначим атомы углерода циклопропана:

- *a*: атом углерода, несущий обе сложноэфирные группы;
- *b*: метиленовый атом углерода;
- *c*: метиновый атом углерода, несущий арильную группу.

Разрыв связи  $a - c$  приводит к формальной реакционной способности, представленной структурой **B**: нуклеофильному характеру атома  $a$ , стабилизированному двумя сложноэфирными группами, и электрофильному характеру бензильного атома углерода  $c$ .

Для **A1** этот формальный эквивалент бензильного катиона/малонатного аниона с раскрытым циклом можно записать следующим образом:



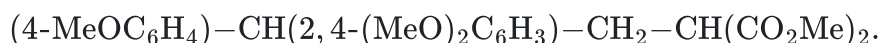
Это описание реакционной способности; оно не предполагает обязательного существования самостоятельного, свободно сольватированного цвиттер-иона.

## 6.1 — Образование C

Ароматический реагент — 1,3-диметоксибензол,  $\text{COCc1cc}(\text{OC})\text{ccc}1$ .

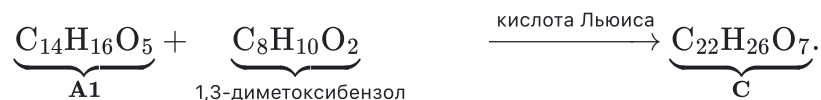
Его положения 4 и 6 эквивалентны и активированы обеими метоксигруппами: каждое находится в орто-положении к одной метоксигруппе и в пара-положении к другой. Атака по этим положениям также позволяет избежать более пространственно затруднённого положения между двумя метоксигруппами.

Ароматическое кольцо атакует электрофильный атом углерода  $c$ . Восстановление ароматичности и протонирование атома углерода  $a$  дают **C**, углеродная цепь которого имеет вид



Таким образом, присоединяющийся ароматический фрагмент представляет собой **2,4-диметоксифенил при нумерации от новой точки присоединения**.

Сбалансированное уравнение реакции:



Атом водорода ароматического кольца, замещаемый при образовании новой связи углерод–углерод, в конечном счёте становится атомом водорода, присоединяемым малонатным атомом углерода. Образование низкомолекулярного побочного продукта не требуется.

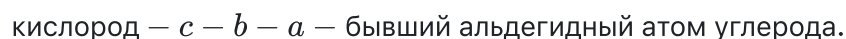
## 6.2 — Образование и стереохимия D и E

Альдегид — 4-метоксибензальдегид,  $\text{COCc1ccc}(\text{C}=\text{O})\text{cc}1$ .

При формальном [3+2]-циклоприсоединении:

1. Атом углерода  $a$  образует связь с карбонильным атомом углерода альдегида.
2. Атом кислорода альдегида образует связь с бензильным атомом углерода  $c$ .

В образующемся пятичленном цикле атомы расположены в последовательности



При нумерации оксоланового цикла от атома кислорода арильные заместители оказываются в положениях 2 и 5, а две сложноэфирные группы — в положении 3. Следовательно, **D** представляет собой оксолан-3,3-дикарбоксилат, указанный в ответах.

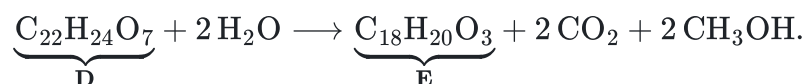
Сбалансированное уравнение присоединения:



Полное удаление обеих карбоксильных групп, полученных из сложноэфирных, даёт 2,5-диарилоксолан. Указанная в условии плоскость симметрии определяет **цис-мезо**-стереоизомер **Е**. В симметричной конформации эта плоскость проходит через атом кислорода цикла и середину противоположной связи углерод–углерод, переводя положения 2 и 5 друг в друга.

Следовательно, два арильных заместителя в **Д** также должны находиться в **цис**-расположении. При изображении цикла обе связи с арильными группами следует показать сплошными клиньями либо обе — штриховыми клиньями.

Если представить превращение как гидролиз сложных эфиров с последующим полным декарбоксилированием, получим сбалансированное суммарное уравнение



Здесь вода —  $\text{O}$ , диоксид углерода —  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , а метанол —  $\text{CO}$ .

Формула **Е** в точности совпадает с приведённой в условии  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_3$ . Две метиленовые группы его цикла, не несущего сложноэфирных групп, также отличают его от **Д**.

Хотя приведённая запись SMILES для **Д** соответствует конфигурациям *R, R*, а **Е** имеет конфигурации *R, S*, это **не** означает обращения конфигурации при декарбоксилировании: удаление сложноэфирных заместителей изменяет порядок старшинства по правилам CIP.

### 6.3 — Проверка состава и числа водородсодержащих групп

Элементный анализ определяет эмпирический состав, но сам по себе не позволяет отличить соединение от димера, образующегося с сохранением всех атомов. Эту информацию дают число групп и симметрия.

Использование округлённых атомных молярных масс  $12.01$ ,  $1.01$  и  $16.00 \text{ g mol}^{-1}$  для углерода, водорода и кислорода позволяет воспроизвести приведённые массовые доли. Например,

$$M(\mathbf{A1}) = 14(12.01) + 16(1.01) + 5(16.00) = 264.30 \text{ g mol}^{-1},$$

$$w_{\text{C}} = \frac{14(12.01)}{264.30} \times 100\% = 63.62\%, \quad w_{\text{H}} = \frac{16(1.01)}{264.30} \times 100\% = 6.11\%.$$

Полные результаты проверки:

| Продукт     | Молекулярная формула                      | $M, \text{ g mol}^{-1}$ | Расчётная доля С | Расчётная доля Н |
|-------------|-------------------------------------------|-------------------------|------------------|------------------|
| <b>F, G</b> | $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$    | 264.30                  | 63.62%           | 6.11%            |
| <b>H, I</b> | $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_{10}$ | 528.60                  | 63.62%           | 6.11%            |
| <b>J</b>    | $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$    | 232.25                  | 67.22%           | 5.22%            |
| <b>K</b>    | $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{O}_{14}$ | 648.72                  | 59.24%           | 6.23%            |
| <b>L</b>    | $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$ | 588.66                  | 61.21%           | 6.18%            |

Фактическое общее число групп в предложенных молекулах:

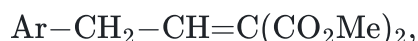
| Продукт  | Неароматические CH | $\text{CH}_2$ | $\text{CH}_3$ | Ароматические Н | ОН |
|----------|--------------------|---------------|---------------|-----------------|----|
| <b>F</b> | 1                  | 1             | 3             | 4               | 0  |
| <b>G</b> | 3                  | 0             | 3             | 4               | 0  |
| <b>H</b> | 2                  | 2             | 6             | 8               | 0  |
| <b>I</b> | 3                  | 2             | 6             | 7               | 0  |

| Продукт  | Неароматические СН | CH <sub>2</sub> | CH <sub>3</sub> | Ароматические Н | ОН |
|----------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----|
| <b>J</b> | 0                  | 0               | 2               | 5               | 1  |
| <b>K</b> | 4                  | 2               | 10              | 2               | 0  |
| <b>L</b> | 5                  | 1               | 8               | 5               | 0  |

Для симметричных димеров **H** и **K** соотношения в таблице условия соответствуют половине этого общего числа групп в молекуле.

### **F и G: раскрытие цикла и изомеризация алкена**

Одна метиновая и одна метиленовая группа в **F** соответствуют структуре

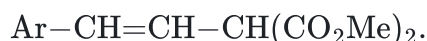


где **Ar** обозначает 4-метоксифенил.

Относительно исходной последовательности атомов углерода  $c - b - a$  суммарное изменение заключается в переносе атома водорода от  $b$  к  $c$  и образовании двойной связи  $b = a$ .

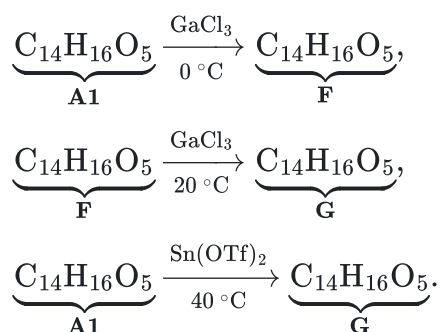
Две сложноэфирные группы занимают разные положения относительно атома водорода и бензильного заместителя при двойной связи, что объясняет наличие двух отдельных записей для метильных групп сложных эфиров наряду с метоксигруппой ароматического кольца.

Миграция двойной связи даёт **G**:



Эта структура содержит три метиновые группы и не содержит метиленовых групп. Её двойная связь сопряжена с ароматическим кольцом. Более устойчивым геометрическим изомером является **E**, в котором арильный и малонатный заместители расположены по разные стороны двойной связи.

Все три превращения представляют собой изомеризации с сохранением всех атомов:



### **H: соединение двух обычных трёхуглеродных фрагментов**

Две молекулы **A1** могут соединяться, проявляя свою обычную донорно-акцепторную реакционную способность. Новые связи соединяют атом  $a$  каждой молекулы с атомом  $c$  другой:

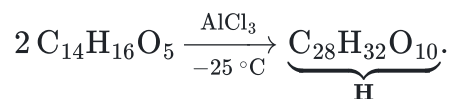


В образующемся шестичленном цикле атомы расположены в последовательности



Следовательно, он содержит два атома углерода, каждый из которых несёт две геминальные сложноэфирные группы, два метиленовых атома углерода и два метиновых атома углерода с арильными группами: это в точности циклогексановая структура **H**.

Указание на симметрию  $C_2$  определяет **цис**-расположение двух арильных групп, соответствующее энантиомерной паре  $R, R/S, S$ . На плоском изображении цикла обе связи с арильными группами следует показать сплошными либо обе — штриховыми клиньями. Это задаёт относительную конфигурацию, а не единственную конформацию циклогексана.



### I: участие ароматического кольца одной молекулы циклопропана

Альтернативный тип реакционной способности предполагает участие ароматического атома углерода **в орто-положении к циклопропильному заместителю**. Вместо малонатного атома углерода в качестве второго конца фрагмента, образующего связь, молекула использует этот ароматический атом углерода.

Теперь участвующая в реакции трёхуглеродная последовательность имеет вид

$c$  — ипсо-атом углерода ароматического кольца — орто-атом углерода ароматического кольца.

При ароматическом замещении высвобождается протон, который в конечном счёте превращает конец фрагмента, несущий сложноэфирные группы, в  $\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ . Таким образом, бензильный атом углерода сохраняет боковую цепь —  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ .

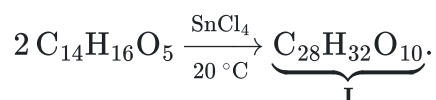
При образовании I одна молекула использует свой обычный фрагмент  $c - b - a$ , а другая — этот ароматический трёхуглеродный фрагмент. Их соединение даёт шестичленный цикл, конденсированный с бензольным кольцом второй молекулы: скелет **тетралина**.

Нумерация этого тетралинового цикла даёт:

- положение 1: —  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ ;
- положение 2: две метоксикарбонильные группы;
- положение 4: 4-метоксифенил;
- положение 6: метоксигруппа.

Один ароматический атом водорода замещается, поэтому общее число ароматических атомов водорода уменьшается с восьми до семи. Продукт содержит три неароматические метиновые и две метиленовые группы, что согласуется с таблицей.

Положения 1 и 4 являются стереогенными, что допускает две указанные относительные конфигурации.



### J: циклизация с образованием нафтола

Состав и число водородсодержащих групп требуют наличия:

- нафталинового ядра;
- одной метоксигруппы при ароматическом кольце;
- одной метиловой сложноэфирной группы;
- одной фенольной гидроксильной группы.

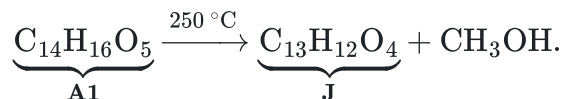
Соответствующая формула —  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$ . По сравнению с **A1** разность составов в точности соответствует метанолу:



Порядок соединения атомов можно проследить, исходя из скелета **G** с открытой цепью.

Ароматический атом углерода в орто-положении образует связь с карбонильным атомом углерода одной сложноэфирной группы, замыкая шестичленный цикл. Отщепление метанола и перенос протона, приводящий к ароматизации, дают нафтол.

Прослеживание положения атомов показывает, что гидроксильная группа находится в положении 1, оставшаяся сложноэфирная группа — в положении 2, а исходный пара-метоксизаместитель — в положении 7.



Полученная структура содержит пять ароматических атомов водорода, две метильные группы, одну гидроксильную группу и не содержит неароматических метиновых или метиленовых групп.

### L: аннелирование A2 с G

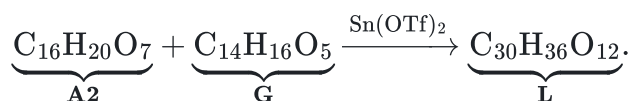
Здесь **A2** предоставляет ароматический трёхуглеродный фрагмент, описанный для **I**, а **G** — два атома углерода своей двойной связью. Поэтому их соединение образует пятичленный цикл, конденсированный с бензольным кольцом, несущим три метоксигруппы: **индан**.

Региоселективность определяется стабилизацией бензильного катиона. Образование связи между бензильным электрофильным атомом углерода **A2** с раскрытым циклом и атомом углерода двойной связи **G**, соседним с малонатной группой, оставляет положительный заряд на атоме углерода двойной связи, несущем арильную группу. Затем внутримолекулярная атака ароматического кольца замыкает цикл.

Следовательно, заместители индана расположены следующим образом:

- положение 1:  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ , из **A2**;
- положение 2:  $-\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$ , из **G**;
- положение 3: 4-метоксифенил, из **G**;
- положения 4, 5 и 6: метоксигруппы, из **A2**.

Сбалансированное уравнение реакции:



Три насыщенных атома углерода индана и две малонатные метиновые группы дают все пять неароматических групп **CH**. Только боковая цепь в положении 1 содержит метиленовую группу. После ароматического замещения остаётся пять ароматических атомов водорода.

### Преобладающий K: участие ароматических колец обеих молекул

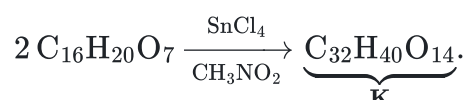
Когда обе молекулы **A2** используют свои ароматические трёхуглеродные фрагменты, каждый бензильный атом углерода образует связь с орто-атомом углерода другого ароматического кольца.

При этом замыкается центральный шестичленный цикл **9,10-дигидроантрацена**. Оба исходных фрагмента, содержащих малонатные группы, сохраняются в виде боковых цепей  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2$  в положениях 9 и 10.

Каждое ароматическое кольцо теряет один атом водорода в результате замещения. Поэтому продукт содержит:

- всего два ароматических атома водорода;
- две метиновые группы центрального цикла;
- две малонатные метиновые группы;
- две метиленовые группы боковых цепей;
- десять метильных групп.

Указанный в условии центр симметрии определяет **транс**-расположение двух боковых цепей. На обычном рисунке одна связь с боковой цепью изображается сплошным клином, а другая — штриховым. Инверсия относительно центра переводит положения 9 и 10 друг в друга и меняет местами два замещённых ароматических кольца. Это мезо-стереоизомер, заданный в ответе.



Для полноты приведём вспомогательные вещества, используемые в реакциях: хлорид галлия(III),  $\text{Cl}[\text{Ga}](\text{Cl})\text{Cl}$ ; хлорид алюминия(III),  $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$ ; хлорид олова(IV),  $\text{Cl}[\text{Sn}](\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$ ; трифлат олова(II),  $[\text{Sn}+2].\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}.\text{O}=\text{S}(=\text{O})([\text{O}-])\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$ ; и нитрометан,  $\text{C}[\text{N}](=\text{O})[\text{O}-]$ . Эти записи SMILES не задают их координационное строение в растворе.

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

## Задача 7: Многообразие перманганатометрии

Содержание многих восстановителей можно определить перманганатометрическим титрованием в щелочной среде, в которой перманганат-ион восстанавливается до манганат-иона.

**7.1** Запишите ионное уравнение реакции титрования формиата перманганатом в водном растворе  $\text{NaOH}$  с концентрацией  $\sim 0.5$  моль  $\text{дм}^{-3}$ .

При титровании перманганатом в щелочной среде часто дополнительно вводят соль бария, что приводит к осаждению манганата в виде  $\text{BaMnO}_4$ .

**7.2** Какие побочные окислительно-восстановительные процессы с участием манганата подавляются солью бария? Приведите пример уравнения соответствующей реакции.

В каждую из колб **A**, **B** и **C** поместили по  $10.00 \text{ см}^3$  ( $V_{\text{Mn}}$ ) раствора  $\text{KMnO}_4$  с концентрацией  $0.0400$  моль  $\text{дм}^{-3}$  ( $c_{\text{Mn}}$ ) и провели в них различные реакции.

В колбу **A** добавили анализируемый раствор, содержащий кротоновую кислоту ( $\text{CA}$ )  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ , щёлочь и нитрат бария (оба в избытке), после чего реакционную смесь выдерживали в течение 45 мин. Известно, что в условиях эксперимента кротоновая кислота отдаёт 10 электронов.

**7.3 а** Запишите суммарное ионное уравнение реакции.

Затем к выдержанной смеси добавили  $8.00 \text{ см}^3$  ( $V_{\text{CN}}$ ) раствора цианида калия ( $c_{\text{CN}} = 0.0100$  моль  $\text{дм}^{-3}$ ). При этом до конца протекала следующая реакция:



Затем осадок  $\text{BaMnO}_4$  отфильтровали, а избыток цианида в фильтрате оттитровали раствором  $\text{AgNO}_3$  ( $c_{\text{Ag}} = 0.0050$  моль  $\text{дм}^{-3}$ ) до появления заметного осадка. Обратите внимание, что как  $\text{CN}^-$ , так и  $\text{CNO}^-$  являются аналогами галогенид-ионов, однако  $\text{CNO}^-$  образует растворимую соль серебра.

**7.3 b** Приведите формулу комплекса, образующегося при первоначальном добавлении ионов  $\text{Ag}^+$  к раствору цианида (до образования осадка).

**7.3 c** Приведите формулу образовавшегося осадка.

**7.3 d** Выведите формулу для расчёта количества вещества кротоновой кислоты в анализируемом растворе. Рассчитайте массу кротоновой кислоты (в мг), если на титрование до конечной точки израсходовано  $5.40 \text{ см}^3$  ( $V_{\text{Ag}}$ ) раствора соли серебра.

В колбу **B** добавили другую пробу кротоновой кислоты и щёлочь (в избытке); соль бария в этой смеси отсутствовала. В качестве восстановителя добавили избыток  $\text{KI}$  (вместо цианида). Затем смесь подкислили, а выделившийся иод оттитровали раствором тиосульфата ( $c_{\text{S}} = 0.1000$  моль  $\text{дм}^{-3}$ ). Для достижения конечной точки потребовалось  $4.90 \text{ см}^3$  ( $V_{\text{S1}}$ ) титранта.

**7.4** Выведите формулу для расчёта количества вещества кротоновой кислоты в этом эксперименте. Рассчитайте массу кротоновой кислоты (в мг).

В колбу **C** добавили пробу, содержащую олово(II), и создали слабощелочную среду. Олово(II) количественно окислилось до  $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ , а в результате восстановления перманганата образовался осадок. Осадок отделили, промыли, высушили при  $250^\circ\text{C}$ , взвесили (масса безводного осадка ( $m_{\text{prec}}$ ), представляющего собой бинарное соединение, составила  $28.6 \text{ мг}$ ) и растворили в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии избытка иодида калия. Выделившийся иод оттитровали  $0.1000 \text{ M}$  раствором тиосульфата. Для достижения конечной точки израсходовано  $2.5 \text{ см}^3$  ( $V_{\text{S2}}$ ) этого раствора.

**7.5 a** Запишите уравнение реакции образования осадка. Подтвердите его расчётами.

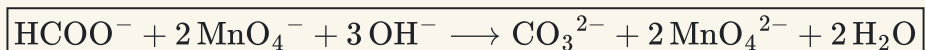
**7.5 b** Рассчитайте массу олова в пробе (в мг) в пересчёте на металл.

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

Названия химических частиц и веществ и их SMILES приведены в решении. В приведённых ниже расчётных формулах объёмы выражены в  $\text{дм}^3$ .

### • 7.1



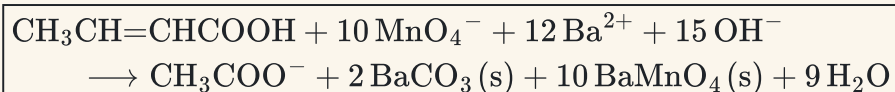
- **7.2** Осаждение подавляет побочные реакции растворённого мanganата: дальнейшее восстановление и диспропорционирование. Примерами служат



и



- **7.3 a**



- **7.3 b** Дицианоаргентат(І),  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , линейный комплекс.
- **7.3 c** Цианид серебра,  $\text{AgCN}(\text{s})$ . Осадок в конечной точке титрования можно также записать как  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$ ; его состав соответствует двум формульным единицам  $\text{AgCN}$ .

- **7.3 d**

$$n_{\text{CA,A}} = \frac{c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}}V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}}V_{\text{Ag}}}{10}$$

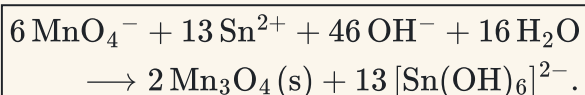
$$n_{\text{CA,A}} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,A}} = 3.00 \text{ mg}$$

- **7.4**

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}$$

$$n_{\text{CA,B}} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m_{\text{CA,B}} = 13.0 \text{ mg}$$

- **7.5 a** Осадок представляет собой оксид марганца(ІІ,ІІІ),  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ :



- **7.5 b**

$$m_{\text{Sn}} = 96.4 \text{ mg}$$

при использовании массы осадка после установления его состава.

## Решение

Для пересчёта в массы используются общепринятые молярные массы:

$$M_{\text{CA}} = 86.09 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Mn}} = 54.94 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{O}} = 16.00 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_{\text{Sn}} = 118.71 \text{ g mol}^{-1}.$$

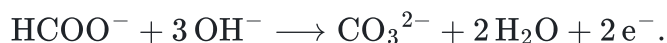
Используемые ниже химические частицы и вещества имеют следующие названия и SMILES. Для твёрдых веществ с протяжённой структурой несвязные SMILES отражают состав формульной единицы, а не кристаллическую решётку. В координационных SMILES стрелками обозначены связи между донором и металлом; эти обозначения не задают геометрию.

| Частица или вещество                 | Название                                                         | SMILES                                                                                      |
|--------------------------------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ | Кротоновая кислота, обычно ( <i>E</i> )<br>-бут-2-еновая кислота | <chem>C/C=C/C(=O)O</chem>                                                                   |
| $\text{HCOO}^-$                      | Формиат                                                          | <chem>[H]C(=O)[O-]</chem>                                                                   |
| $\text{CH}_3\text{COO}^-$            | Ацетат                                                           | <chem>CC(=O)[O-]</chem>                                                                     |
| $\text{CO}_3^{2-}$                   | Карбонат                                                         | <chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>                                                                  |
| $\text{MnO}_4^-$                     | Перманганат                                                      | <chem>[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>                                                             |
| $\text{MnO}_4^{2-}$                  | Манганат(VI)                                                     | <chem>[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>                                                           |
| $\text{OH}^-$                        | Гидроксид                                                        | <chem>[OH-]</chem>                                                                          |
| $\text{H}_2\text{O}$                 | Вода                                                             | <chem>O</chem>                                                                              |
| $\text{Ba}^{2+}$                     | Ион бария                                                        | <chem>[Ba+2]</chem>                                                                         |
| $\text{BaMnO}_4$                     | Манганат(VI) бария                                               | <chem>[Ba+2].[O-][Mn](=O)(=O)[O-]</chem>                                                    |
| $\text{BaCO}_3$                      | Карбонат бария                                                   | <chem>[Ba+2].[O-]C(=O)[O-]</chem>                                                           |
| $\text{MnO}_2$                       | Оксид марганца(IV)                                               | <chem>[Mn+4].[O-2].[O-2]</chem>                                                             |
| $\text{CN}^-$                        | Цианид                                                           | <chem>[C-]#N</chem>                                                                         |
| $\text{CNO}^-$                       | Цианат                                                           | <chem>N#[C][O-]</chem>                                                                      |
| $\text{Ag}^+$                        | Ион серебра(I)                                                   | <chem>[Ag+]</chem>                                                                          |
| $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$         | Дицианоаргентат(I)                                               | <chem>N#[C-]-&gt;[Ag+]&lt;-[C-]#N</chem>                                                    |
| $\text{AgCN}$                        | Цианид серебра                                                   | <chem>[Ag+].[C-]#N</chem>                                                                   |
| $\text{H}^+$                         | Ион водорода                                                     | <chem>[H+]</chem>                                                                           |
| $\text{I}^-$                         | Иодид                                                            | <chem>[I-]</chem>                                                                           |
| $\text{I}_2$                         | Иод                                                              | <chem>I I</chem>                                                                            |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$          | Тиосульфат                                                       | <chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>                                                              |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$          | Тетратионат                                                      | <chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>                                                   |
| $\text{Mn}^{2+}$                     | Ион марганца(II)                                                 | <chem>[Mn+2]</chem>                                                                         |
| $\text{Sn}^{2+}$                     | Ион олова(II)                                                    | <chem>[Sn+2]</chem>                                                                         |
| $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$      | Гексагидроксостаннат(IV)                                         | <chem>[Sn+4](&lt;-[OH-])(&lt;-[OH-])(&lt;-[OH-])(&lt;-[OH-])(&lt;-[OH-])(&lt;-[OH-])</chem> |
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$              | Оксид марганца(II,III)                                           | <chem>[Mn+2].[Mn+3].[Mn+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]</chem>                             |

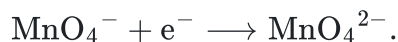
Комплекс серебра имеет линейную координацию углерод–серебро–углерод. В комплексе олова(IV) шесть гидроксидных лигандов образуют октаэдрическое координационное окружение. Приведённая сокращённая структурная формула кротоновой кислоты не задаёт геометрию двойной связи; эта геометрия не влияет ни на один из приведённых здесь расчётов.

## 7.1

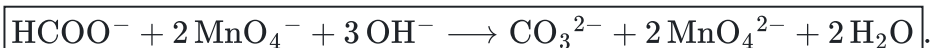
Углерод окисляется от +2 в формиате до +4 в карбонате, отдавая два электрона:



Каждый перманганат-ион принимает один электрон:

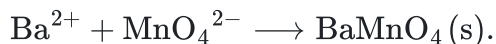


Умножая вторую полуреакцию на два и складывая, получаем



## 7.2

Барий удаляет растворённый марганат путём осаждения:



Это подавляет дальнейшее восстановление марганца(VI), например формиатом:



Также подавляется диспропорционирование марганата с образованием марганца(VII) и марганца(IV):

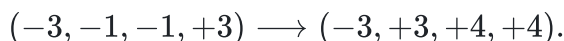


В противном случае эти побочные реакции нарушали бы требуемое одноэлектронное восстановление перманганата до марганата.

## 7.3 a

При окислительном расщеплении кротоновой кислоты её двухуглеродный фрагмент, содержащий метильную группу, превращается в ацетат. Два других атома углерода окисляются до карбоната.

Если считать от метильного конца молекулы, степени окисления атомов углерода изменяются следующим образом:



Суммарное увеличение составляет

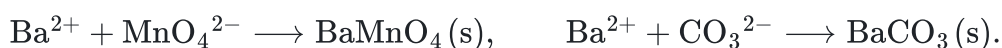
$$0 + 4 + 5 + 1 = 10,$$

что согласуется с указанным в условии десятиэлектронным окислением.

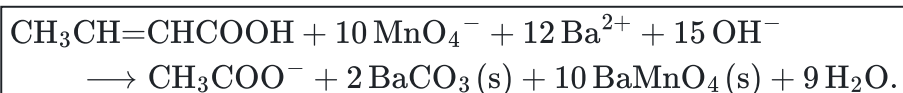
Полуреакция окисления имеет вид



Десять перманганат-ионов принимают эти десять электронов. Избыток бария осаждает как марганат, так и карбонат:



Таким образом, суммарное ионное уравнение имеет вид



## 7.3 b

Вначале избыток цианида удерживает добавленное серебро в составе растворимого комплекса:



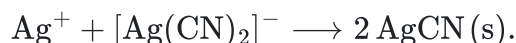
Следовательно, комплекс имеет формулу



содержит два цианидных лиганда, связанных через атомы углерода, и имеет линейную координацию.

### 7.3 c

После того как свободный цианид израсходован на комплексообразование, дальнейшее добавление серебра приводит к образованию цианида серебра:



Следовательно,



Запись осадка в конечной точке титрования в виде  $\text{Ag}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  соответствует тому же суммарному составу. Цианат не образует осадка в конечной точке титрования, поскольку, как указано в условии, его соль серебра растворима.

### 7.3 d

Обозначим исходные количества добавленных веществ:

$$n_{\text{Mn},0} = c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}}, \quad n_{\text{CN},0} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}}.$$

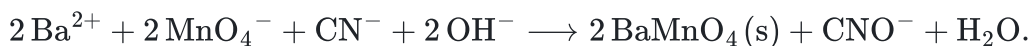
Титрование раствором соли серебра позволяет определить оставшийся цианид. Из соотношения серебра и цианида 1 : 2 при комплексообразовании следует

$$n_{\text{CN},\text{remaining}} = 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

Поэтому количество цианида, израсходованного на реакцию с остаточным перманганатом, равно

$$n_{\text{CN},\text{reacted}} = c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}.$$

Приведённая в условии реакция имеет вид



Таким образом, на два моля остаточного перманганата расходуется один моль цианида:

$$n_{\text{Mn},\text{residual}} = 2(c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} - 2c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}).$$

На один моль кротоновой кислоты расходуется десять молей перманганата, откуда

$$\boxed{n_{\text{CA},\text{A}} = \frac{c_{\text{Mn}} V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{CN}} V_{\text{CN}} + 4c_{\text{Ag}} V_{\text{Ag}}}{10}}.$$

Численно:

$$n_{\text{Mn},0} = 0.0400(0.01000) = 4.00 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$n_{\text{CN},0} = 0.0100(0.00800) = 8.00 \times 10^{-5} \text{ mol},$$

$$n_{\text{Ag}} = 0.0050(0.00540) = 2.70 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Следовательно,

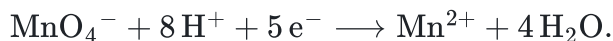
$$n_{\text{CA},\text{A}} = \frac{4.00 \times 10^{-4} - 2(8.00 \times 10^{-5}) + 4(2.70 \times 10^{-5})}{10} = 3.48 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Масса равна

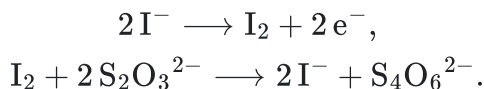
$$m_{\text{CA},\text{A}} = (3.48 \times 10^{-5})(86.09) \text{ g} = \boxed{3.00 \text{ mg}}.$$

## 7.4

После подкисления в присутствии избытка иодида марганец восстанавливается до марганца(II). По отношению к этому конечному состоянию каждый исходный перманганат-ион обладает окислительной способностью, соответствующей пяти электронам:



Кротоновая кислота уже отдала по десять электронов на молекулу. Оставшуюся окислительную способность определяют иодометрически:



Таким образом, один моль тиосульфата соответствует одному молю электронов, переданных от иодида оставшимся марганецсодержащим окислителям.

Из баланса электронных эквивалентов следует

$$5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} = 10n_{\text{CA,B}} + c_{\text{S}}V_{\text{S1}}.$$

Отсюда

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - c_{\text{S}}V_{\text{S1}}}{10}.$$

Этот баланс остаётся справедливым и в том случае, если марганец претерпевает промежуточные восстановления или диспропорционирование, поскольку эти процессы перераспределяют его степени окисления, не изменяя общего электронного баланса.

Подстановка даёт

$$n_{\text{CA,B}} = \frac{5(0.0400)(0.01000) - (0.1000)(0.00490)}{10} = 1.51 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$m_{\text{CA,B}} = (1.51 \times 10^{-4})(86.09) \text{ g} = \boxed{13.0 \text{ mg}}.$$

## 7.5 a

Высушенный бинарный осадок представляет собой оксид марганца. Его состав необходимо определить по массе и окислительной способности.

Пусть  $n_{\text{Mn}}$  и  $n_{\text{O}}$  обозначают количества вещества атомов марганца и кислорода в осадке. Кислород имеет степень окисления  $-2$ , поэтому для восстановления всего марганца до  $+2$  требуется

$$2n_{\text{O}} - 2n_{\text{Mn}}$$

молей электронов.

Количество вещества тиосульфата равно

$$n_{\text{S}_2\text{O}_3} = (0.1000)(0.0025) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Поскольку каждый моль тиосульфата соответствует одному электронному эквиваленту,

$$2(n_{\text{O}} - n_{\text{Mn}}) = 2.5 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

или

$$n_{\text{O}} = n_{\text{Mn}} + 1.25 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Из массы осадка получаем

$$54.94n_{\text{Mn}} + 16.00n_{\text{O}} = 0.0286,$$

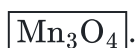
где количества вещества выражены в молях, а масса — в граммах. Подстановка даёт

$$n_{\text{Mn}} = \frac{0.0286 - 16.00(1.25 \times 10^{-4})}{54.94 + 16.00} = 3.7496 \times 10^{-4} \text{ mol},$$
$$n_{\text{O}} = 4.9996 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

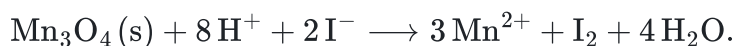
Таким образом,

$$\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{Mn}}} \approx \frac{4}{3},$$

что позволяет установить формулу осадка:



На одну формульную единицу он содержит один ион марганца(II) и два иона марганца(III). Его растворение при иодометрическом определении описывается уравнением



Следовательно, каждый моль оксида образует один моль иода, на титрование которого расходуется два моля тиосульфата. При

$$M(\text{Mn}_3\text{O}_4) = 3(54.94) + 4(16.00) = 228.82 \text{ g mol}^{-1},$$

измеренная масса соответствует

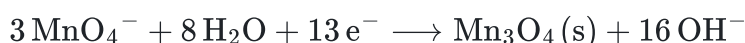
$$n(\text{Mn}_3\text{O}_4) = \frac{0.0286}{228.82} = 1.24989 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Расчётный объём раствора тиосульфата равен

$$V_{\text{S}_2} = \frac{2(1.24989 \times 10^{-4})}{0.1000} = 2.4998 \times 10^{-3} \text{ dm}^3 \approx 2.5 \text{ cm}^3,$$

что согласуется с наблюдаемым значением.

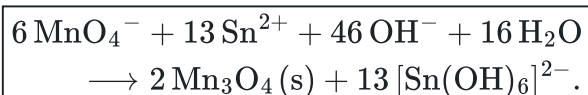
Для образования осадка полуреакции имеют вид



и



Умножая их соответственно на два и тринадцать, получаем



Здесь  $\text{Sn}^{2+}$  обозначает аналитически внесённое олово(II) в суммарном ионном балансе; его гидролиз в щелочном растворе не изменяет электронную стехиометрию.

## 7.5 b

Из уравнения образования осадка следует

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2}n(\text{Mn}_3\text{O}_4).$$

Используя измеренную массу осадка, получаем

$$n(\text{Sn}) = \frac{13}{2} \frac{0.0286}{228.82} = 8.12429 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Следовательно,

$$m(\text{Sn}) = (8.12429 \times 10^{-4})(118.71) \text{ g} = \boxed{96.4 \text{ mg}}.$$

Для проверки согласованности результатов отметим, что осадок содержит

$$3n(\text{Mn}_3\text{O}_4) \approx 0.375 \text{ mmol}$$

марганца, тогда как первоначально было добавлено 0.400 mmol перманганата. Следовательно, примерно 0.0250 mmol перманганата остаётся в избытке.

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 8: Уникальная жизнь архей

Археи (или археобактерии) — одноклеточные микроорганизмы. На молекулярном уровне они существенно отличаются от бактерий и эукариот.

Ферментативная реакция метиламина с водой служит основным источником энергии для некоторых архей. В одном эксперименте штамм архей культивировали при pH 7 в анаэробных (бескислородных) условиях на питательной среде, содержащей  $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_2$  в качестве единственного источника энергии. После определённого периода инкубации отобрали и проанализировали пробу газа над культурой архей. Было установлено, что газ содержит два вещества, **A** и **B**, в молярном отношении 1 : 3 соответственно (плотность пробы относительно  $\text{H}_2$  равна 12.0).

**8.1** Рассчитайте объёмные доли (в %) **A** и **B** в смеси.

**8.2** Определите **A** и **B**, если в собранном газе нет атомов азота.

**8.3** Запишите уравнение ферментативной реакции метиламина с водой, описанной в приведённом выше эксперименте, используя преобладающую форму каждого химического вида.

У многих архей, способных использовать метиламин, обнаружены ферменты, содержащие остаток  $\alpha$ -аминокислоты **X**. Известно, что **X**:

- состоит из атомов 4 элементов;
- содержит 18.8 массовых % кислорода;
- имеет единственную собственную тРНК и включается в белки архей в ходе трансляции.

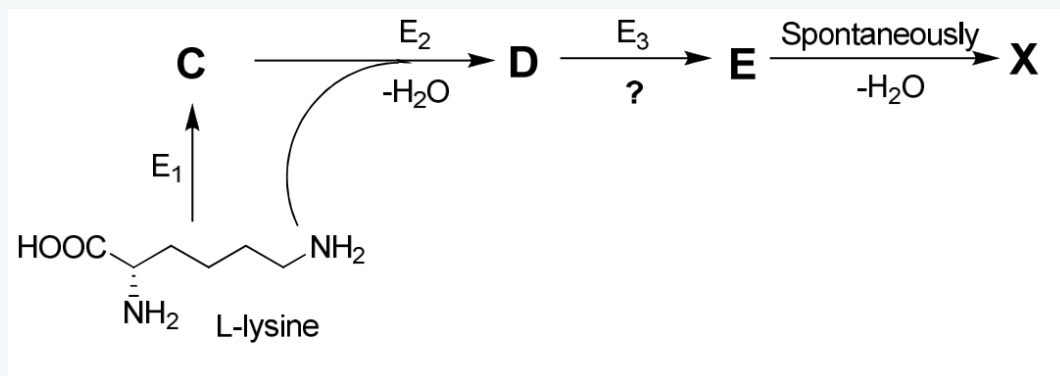
В качестве предшественника **X** у архей была идентифицирована аминокислота *L*-лизин (см. структуру на схеме ниже). Все атомы углерода и азота в **X** происходят из двух исходных молекул лизина. Для выяснения путей биосинтеза **X** в модельную систему вводили различные изотопно-меченые *L*-лизины. Результаты приведены в таблице.

| Изотопный состав <i>L</i> -лизина | Молярная масса (округлённая до целого числа) остатка <b>X</b><br>[RCH(NH <sub>2</sub> )CO], связанного с тРНК, (g mol <sup>-1</sup> ) |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Обычный                           | 238                                                                                                                                   |

| Изотопный состав <i>L</i> -лизина                                       | Молярная масса (округлённая до целого числа) остатка <b>X</b> [RCH(NH <sub>2</sub> )CO], связанного с тРНК, (g mol <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Все атомы углерода — <sup>13</sup> C, все атомы азота — <sup>15</sup> N | 253                                                                                                                                |
| ε-Аминогруппа с <sup>15</sup> N                                         | 239                                                                                                                                |

**8.4** Определите молекулярную формулу **X**.

Биосинтез **X** у архей происходит по следующей схеме (*E*<sub>1</sub>, *E*<sub>2</sub> и *E*<sub>3</sub> — ферменты):



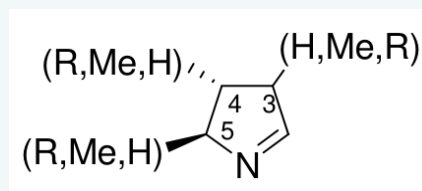
На первой стадии лизин превращается в свой структурный изомер (α-аминокислоту **C**), при этом **D** содержит пептидную связь, а **E** — формильную группу —CHO. Все коэффициенты реакций на приведённой выше схеме равны 1.

**8.5 i)** Приведите химические формулы **C**, **D** и **E**.

ii) Из приведённых ниже типов реакций выберите (отметьте галочкой) **только один**, соответствующий реакции, катализируемой ферментом *E*<sub>3</sub>.

- ☐ Окислительное дезаминирование
- ☐ Декарбоксилирование
- ☐ Межмолекулярное дезаминирование
- ☐ Гидроксилирование
- ☐ Гидролиз пептидной связи

**X** содержит следующий фрагмент:

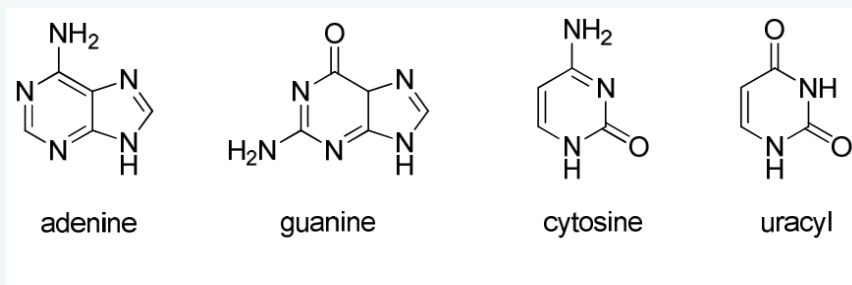


R — заместитель с большой молярной массой ( $M > 100 \text{ g mol}^{-1}$ ). 3-й атом углерода не является асимметрическим. 4-й и 5-й атомы углерода являются стереогенными центрами. Все атомы углерода в цикле связаны по меньшей мере с одним атомом водорода. Каждый заместитель (H, Me и R) встречается только один раз.

**8.6** Определите положения заместителей H, Me и R.

**8.7** Изобразите структурные формулы **C** и **X** с указанием стереохимии. Обозначьте каждый стереоцентр **X** как *R* или *S*.

Только один кодон отвечает за включение остатков **X** в белки архей. Азотистые основания, образующие этот кодон, содержат в общей сложности две экзоциклические аминогруппы и три экзоциклических атома кислорода.



**8.8** Определите нуклеотидный состав кодона, заполнив приведённую ниже таблицу. Запишите число каждого азотистого основания в кодоне, кодирующем **X**. Отметьте галочкой только **одну** клетку в каждой строке.

Число оснований в кодоне

| Азотистое основание | 1 | 2 | 3 | 0 или 1 | 1 или 2 |
|---------------------|---|---|---|---------|---------|
| A                   |   |   |   |         |         |
| C                   |   |   |   |         |         |
| G                   |   |   |   |         |         |
| U                   |   |   |   |         |         |

Приведённый ниже фрагмент кодирующей последовательности мРНК содержит кодоны, кодирующие включение остатков **X** в фермент архей:

5' ... AAUAGAAUUAGCGGAACAGAGGGUGAC ... 3'

**8.9 а** Используя таблицу генетического кода, определите, сколько аминокислотных остатков включается в цепь фермента в результате трансляции этого фрагмента.

**8.9 б** Запишите аминокислотную последовательность, получаемую при трансляции этого фрагмента. Учтите, что во фрагменте присутствует **более одного остатка X**.

Заполните приведённые ниже клетки сокращёнными обозначениями аминокислот (от N-конца к C-концу).

Учтите, что число клеток избыточно. Если существует более одного варианта, запишите все варианты через «/». Если в определённом положении трансляция прекращается, напишите «STOP» и оставьте все клетки справа пустыми.

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

#### (а) Кодоны РНК для двадцати аминокислот

Второе основание

| Первое основание | U   | C   | A    | G    | Третье основание |
|------------------|-----|-----|------|------|------------------|
| U                | Phe | Ser | Tyr  | Cys  | U                |
| U                | Phe | Ser | Tyr  | Cys  | C                |
| U                | Leu | Ser | STOP | STOP | A                |

| Первое основание | U           | C   | A    | G   | Третье основание |
|------------------|-------------|-----|------|-----|------------------|
| U                | Leu         | Ser | STOP | Trp | G                |
| C                | Leu         | Pro | His  | Arg | U                |
| C                | Leu         | Pro | His  | Arg | C                |
| C                | Leu         | Pro | Gln  | Arg | A                |
| C                | Leu         | Pro | Gln  | Arg | G                |
| A                | Ile         | Thr | Asn  | Ser | U                |
| A                | Ile         | Thr | Asn  | Ser | C                |
| A                | Ile         | Thr | Lys  | Arg | A                |
| A                | Met (старт) | Thr | Lys  | Arg | G                |
| G                | Val         | Ala | Asp  | Gly | U                |
| G                | Val         | Ala | Asp  | Gly | C                |
| G                | Val         | Ala | Glu  | Gly | A                |
| G                | Val         | Ala | Glu  | Gly | G                |

#### Сокращённые обозначения аминокислот:

Ala = Аланин

Arg = Аргинин

Asp = Аспарагиновая кислота

Asn = Аспарагин

Cys = Цистеин

Glu = Глутаминовая кислота

Gln = Глутамин

Gly = Глицин

His = Гистидин

Ile = Изолейцин

Leu = Лейцин

Lys = Лизин

Met = Метионин

Phe = Фенилаланин

Pro = Пролин

Ser = Серин

Thr = Треонин

Trp = Триптофан

Tyr = Тирозин

Val = Валин

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- **8.1:**  $A = 25\%$ ,  $B = 75\%$  по объёму.
- **8.2:** **A** — диоксид углерода- $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{CO}_2$ ,  $\text{O}=[^{13}\text{C}]=\text{O}$ ; **B** — метан- $^{13}\text{C}$ ,  $^{13}\text{CH}_4$ ,  $[^{13}\text{CH}_4]$ .
- **8.3:**



- **8.4:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3$ . **X** — пирролизин,  $\text{N}[\text{C}@\text{H}] (\text{CCCCNC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}]1\text{N}=\text{CC}[\text{C}@\text{H}]1\text{C})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ .
- **8.5 i:**  $\text{C} : \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ ;  $\text{D} : \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3$ ;  $\text{E} : \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4$ . Их названия и структурные записи SMILES приведены в решении.
- **8.5 ii:** Окислительное дезаминирование.
- **8.6:**  $3 : \text{H}$ ;  $4 : \text{Me}$ ;  $5 : \text{R}$ .
- **8.7:** **C** —  $(2R, 3R)$ -2,5-диамино-3-метилпентановая кислота,  $\text{N}[\text{C}@\text{H}] ([\text{C}@\text{H}] (\text{C})\text{CCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ . У **X** три стереоцентра:  $\alpha$ -атом углерода лизина имеет конфигурацию  $S$ , а положения 4 и 5 в цикле — оба  $R$ .
- **8.8:** Отметьте **1** для A, **0 или 1** для C, **0 или 1** для G и **1** для U. Присутствует ровно одно из оснований C и G.
- **8.9 a:**  $8$  аминокислотных остатков, если UGA в этом фрагменте, кодирующем фермент, считывается как селеноцистеин.
- **8.9 b:** От N-конца к C-концу:



Здесь X — пирролизин, а Sec — селеноцистеин. Заполните восемь клеток и оставьте две оставшиеся пустыми.

## Решение

### 8.1

При одинаковых температуре и давлении объёмы газов пропорциональны их количествам вещества в молях. Поэтому

$$\phi_A = \frac{1}{1+3} \times 100\% = 25\%, \quad \phi_B = \frac{3}{1+3} \times 100\% = 75\%.$$

### 8.2

Газ сравнения — молекулярный водород,  $\text{H}_2$ ,  $[\text{H}][\text{H}]$ . Используя целочисленные атомные массы, соответствующие приведённым данным, получаем

$$\overline{M} = D_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = 12.0 \times 2.00 = 24.0\ \text{g mol}^{-1}.$$

Поскольку  $n_A : n_B = 1 : 3$ ,

$$\frac{M_A + 3M_B}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Субстрат — метиламин- $^{13}\text{C}$ ,  $[\text{ }^{13}\text{CH}_3]\text{N}$ . Его атом углерода имеет степень окисления  $-2$ . При диспропорционировании один атом углерода может окислиться до  $+4$  в диоксиде углерода, а три атома углерода — восстановиться до  $-4$  в метане: первый отдаёт шесть электронов, а каждый из трёх остальных принимает по два электрона.

Для меченых продуктов

$$M(^{13}\text{CO}_2) = 13 + 2(16) = 45 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(^{13}\text{CH}_4) = 13 + 4(1) = 17 \text{ g mol}^{-1}.$$

Их средняя молярная масса равна

$$\frac{45 + 3(17)}{4} = 24.0 \text{ g mol}^{-1},$$

что согласуется с измеренной плотностью. Следовательно, **A** — меченый диоксид углерода, а **B** — меченый метан; их формулы и записи SMILES приведены выше.

### 8.3

При pH 7 преобладающими формами в водном растворе являются метиламмоний, а не метиламин, аммоний, а не аммиак, и гидрокарбонат, а не растворённый диоксид углерода.

Дополнительные химические виды в уравнении:

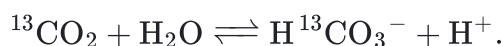
| Химический вид                  | Название                                                   | SMILES                             |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------------------------|
| $^{13}\text{CH}_3\text{NH}_3^+$ | Метиламмоний- $^{13}\text{C}$                              | <chem>[ 13CH3 ][ NH3+ ]</chem>     |
| $\text{H}_2\text{O}$            | Вода                                                       | <chem>O</chem>                     |
| $\text{H } ^{13}\text{CO}_3^-$  | Гидрокарбонат- $^{13}\text{C}$                             | <chem>O [ 13C ] (=O) [ O- ]</chem> |
| $\text{NH}_4^+$                 | Аммоний                                                    | <chem>[ NH4+ ]</chem>              |
| $\text{H}^+$                    | Ион водорода, условно обозначающий сольватированный протон | <chem>[ H+ ]</chem>                |

Уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



В обеих частях содержатся четыре атома углерода, тридцать атомов водорода, четыре атома азота и три атома кислорода; суммарный заряд каждой части равен  $+4$ .

Газообразным продуктом окисления остаётся диоксид углерода. Его связь с преобладающей растворённой формой выражается равновесием



### 8.4

Указанный остаток, связанный с тРНК, представляет собой ацильную группу  $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{CO}$ . При восстановлении свободной аминокислоты добавляется группа  $\text{OH}$  с молярной массой  $17 \text{ g mol}^{-1}$ . Следовательно,

$$M_X = 238 + 17 = 255 \text{ g mol}^{-1}.$$

$\alpha$ -Аминокислота уже содержит C, H, N и O, поэтому именно эти четыре элемента входят в её состав. Число атомов кислорода в ней равно

$$n_O = \frac{0.188(255)}{16} = 2.996 \approx 3.$$

Каждая замена  $^{12}\text{C}$  на  $^{13}\text{C}$  или  $^{14}\text{N}$  на  $^{15}\text{N}$  увеличивает округлённую молярную массу на  $1 \text{ g mol}^{-1}$ . Таким образом,

$$n_C + n_N = 253 - 238 = 15.$$

Две молекулы лизина дают не более двенадцати атомов углерода и четырёх атомов азота. Избирательное мечение обеих исходных  $\epsilon$ -аминогрупп увеличивает массу продукта только на одну единицу, поэтому сохраняется ровно один из этих двух атомов азота. С учётом двух возможных атомов азота  $\alpha$ -аминогрупп получаем

$$n_N \leq 3, \quad n_C \leq 12.$$

Их сумма равна пятнадцати, поэтому оба верхних предела должны достигаться:

$$n_C = 12, \quad n_N = 3.$$

Оставшаяся масса приходится на водород:

$$n_H = \frac{255 - 12(12) - 3(14) - 3(16)}{1} = 21.$$

Следовательно,

$$\boxed{X = \text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_3}.$$

Проверка массовой доли кислорода:

$$\frac{48}{255} \times 100\% = 18.82\% \approx 18.8\%.$$

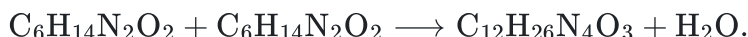
## 8.5 i

L-Лизин — это (2*S*)-2,6-диаминогексановая кислота,  $\text{N}[\text{C}\text{@@H}] (\text{CCCCN})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ , с молекулярной формулой  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ .

Поскольку **C** — структурный изомер лизина,

$$\boxed{C = \text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2}.$$

При конденсации одной молекулы **C** с одной молекулой лизина отщепляется одна молекула воды:



Следовательно,

$$\boxed{D = \text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_3}.$$

Поскольку **E** теряет одну молекулу воды, образуя **X**,



то

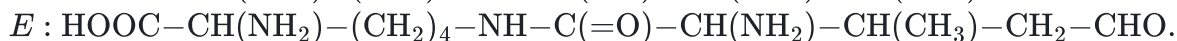
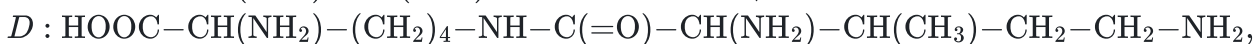
$$\boxed{E = \text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4}.$$

Структуры со стереохимией, установленной в 8.6–8.7, приведены ниже. Эти записи SMILES представляют нейтральные формы свободных кислот.

| Соединение | Название                                                                            | SMILES                                   |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>C</b>   | (2 <i>R</i> , 3 <i>R</i> )-2,5-Диамино-3-метилпентановая кислота; 3-метил-D-орнитин | <chem>N[C@@H]([C@@H](C)CCN)C(=O)O</chem> |

| Соединение | Название                                                           | SMILES                                                     |
|------------|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>D</b>   | $N^\varepsilon$ -[(2R,3R)-2,5-диамино-3-метилпентаноил]-L-лизин    | <chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CCN)C(=O)O</chem>  |
| <b>E</b>   | $N^\varepsilon$ -[(2R,3R)-2-амино-3-метил-5-оксопентаноил]-L-лизин | <chem>N[C@@H](CCCCNC(=O)[C@H](N)[C@H](C)CC=O)C(=O)O</chem> |

Их сокращённые структурные формулы:

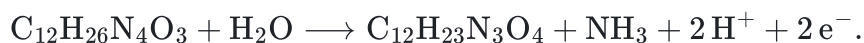


Амидная связь в **D** соединяет карбоксильную группу **C** с  $\varepsilon$ -аминогруппой второй молекулы лизина.

## 8.5 ii

Концевая аминотетильная группа в **D** превращается в альдегидную группу в **E**. Это **окислительное дезаминирование**.

При записи нейтральных молекулярных форм полуреакция окисления имеет вид



Здесь  $\text{NH}_3$  — аммиак,  $n$ . Акцептор электронов в условии не указан.

Затем сохранившаяся аминотетильная группа **E** внутримолекулярно атакует углерод его альдегидной группы. При конденсации отщепляется вода и образуется пятичленный иминный цикл **X**.

## 8.6

Положение 3 занимает насыщенный атом углерода цикла, от которого в двух направлениях идут разные последовательности атомов кольца. Метильный заместитель или заместитель R в этом положении сделал бы метиновый атом углерода стереогенным. Поскольку прямо указано, что положение 3 не является асимметрическим, обозначенный при нём заместитель должен быть **H**, что делает его метиленовой группой.

Оставшиеся заместители, Me и R, занимают положения 4 и 5.

Мысленно обратим последнюю стадию конденсации с образованием имида: иминный атом углерода в положении 2 превращается в альдегидную группу, а атом азота кольца — в аминотетильную, присоединённую к положению 5. Поскольку предшественник **C** —  $\alpha$ -аминокислота, его карбонильная группа, происходящая из карбоксильной группы, должна быть непосредственно связана с этим атомом углерода, несущим аминотетильную группу. Следовательно, большой карбоксаимидный заместитель находится в положении 5:



Это карбоксаимидный заместитель, происходящий из лизина; если обозначить место его присоединения к кольцу символом  $[*]$ , его запись имеет вид  $[*]\text{C}(=\text{O})\text{NCCCC}[\text{C@H}](\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$ . Его состав —  $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$ , что соответствует приблизительно  $173 \text{ g mol}^{-1}$  и согласуется с указанным условием для массы.

Следовательно,



## 8.7

Для **C** искомая структура имеет вид



с конфигурациями  $[2R, 3R]$ .

Точное описание проекции Фишера: расположите карбоксильную группу сверху, а цепь  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  снизу; поместите аминогруппу справа при C2 и метильную группу справа при C3, а водород — слева при обоих центрах. Стереохимическая запись SMILES: N[C@H]([C@H](C)CCN)C(=O)O.

Для **X** сохраните ориентацию пятичленного кольца, показанную в условии:

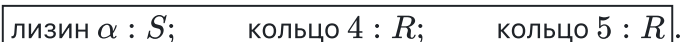
- Двойная связь соединяет N1 и C2.
- C3 — метиленовая группа.
- При C4 метильная группа расположена на **штриховой связи**, направленной от наблюдателя.
- При C5 заместитель R расположен на **сплошном клине**, направленном к наблюдателю.
- α-Атом углерода лизина сохраняет конфигурацию *S*.

Приоритеты по правилам CIP определяют конфигурации атомов кольца:

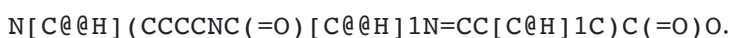
| Центр                  | Приоритеты от высшего к низшему                               | Конфигурация |
|------------------------|---------------------------------------------------------------|--------------|
| C4 кольца              | Путь по кольцу через C5; путь по кольцу через C3; метил; H    | <i>R</i>     |
| C5 кольца              | N кольца; карбонильный углерод R; C4 кольца; H                | <i>R</i>     |
| α-Атом углерода лизина | N аминогруппы; карбоксильный углерод; углерод боковой цепи; H | <i>S</i>     |

Например, при C5 кольца карбонильный углерод имеет список сравнения (O, O, N), который имеет более высокий приоритет, чем список (C, C, H) для C4 кольца.

Таким образом, **X — пирролизин**, для которого



Его полная стереохимическая запись SMILES:



Клиновидные связи задают конфигурацию; они не требуют определённой фиксированной конформации кольца.

## 8.8

Числа функциональных групп в четырёх основаниях:

| Основание | Название и SMILES                                | Экзоциклические<br>аминогруппы | Экзоциклические атомы<br>кислорода |
|-----------|--------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| A         | Аденин, <chem>Nc1ncnc2[nH]cnc12</chem>           | 1                              | 0                                  |
| C         | Цитозин, <chem>Nc1cc[nH]c(=O)n1</chem>           | 1                              | 1                                  |
| G         | Гуанин,<br><chem>Nc1nc2[nH]cnc2c(=O)[nH]1</chem> | 1                              | 1                                  |

| Основание | Название и SMILES                         | Экзоциклические<br>аминогруппы | Экзоциклические атомы<br>кислорода |
|-----------|-------------------------------------------|--------------------------------|------------------------------------|
| U         | Урацил, <chem>O=c1cc[nH]c(=O)[nH]1</chem> | 0                              | 2                                  |

Пусть их числа в кодоне равны  $a, c, g, u$ . Кодон содержит три основания:

$$a + c + g + u = 3.$$

Две аминогруппы дают

$$a + c + g = 2,$$

поэтому  $u = 1$ . Три атома кислорода дают

$$c + g + 2u = 3,$$

откуда  $c + g = 1$  и, следовательно,  $a = 1$ .

Заполненная таблица:

| Азотистое основание | 1 | 2 | 3 | 0 или 1 | 1 или 2 |
|---------------------|---|---|---|---------|---------|
| A                   | ✓ |   |   |         |         |
| C                   |   |   |   | ✓       |         |
| G                   |   |   |   | ✓       |         |
| U                   | ✓ |   |   |         |         |

Таким образом, кодон содержит одно A, одно U и либо одно C, либо одно G. Это определяет состав, но пока не порядок оснований.

### 8.9 a

Возможный кодон X должен содержать ровно основания AUC или AUG в некотором порядке.

Проверка трёх рамок считывания показывает, что первые две не содержат полных кодонов ни с одним из этих составов. Третья рамка даёт

5' ... AA | UAG | AAU | UAG | CGG | AAC | AGA | GGG | UGA | C ... 3'.

UAG встречается дважды, а UGA — один раз. Поскольку X кодируется только одним кодоном и во фрагменте присутствует более одного остатка X,

кодон X = UAG.

Имеется **восемь полных кодонов**. Начальные AA и конечное C относятся к неполным кодомам и не дают остатков, учитываемых в искомом числе.

Поскольку фрагмент принадлежит кодирующей последовательности фермента, последний полный кодон, UGA, в этом фрагменте, кодирующем фермент, считывается как **селеноцистеин**.

Следовательно,

8 аминокислотных остатков включается.

### 8.9 b

Результат трансляции:

| Полный кодон | Остаток       |
|--------------|---------------|
| UAG          | X, пирролизин |

| Полный кодон | Остаток       |
|--------------|---------------|
| AAU          | Asn           |
| UAG          | X, пирролизин |
| CGG          | Arg           |
| AAC          | Asn           |
| AGA          | Arg           |
| GGG          | Gly           |
| UGA          | Sec           |

Следовательно, от N-конца к C-концу,



Дополнительные аминокислоты указаны ниже. Записи SMILES описывают их нейтральные свободные формы; при включении в белок образуются соответствующие пептидные остатки.

| Сокращение | Название                                                      | SMILES                                 |
|------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Asn        | L-Аспарагин                                                   | <chem>N[C@@H](CC(=O)N)C(=O)O</chem>    |
| Arg        | L-Аргинин                                                     | <chem>N[C@@H](CCCNC(=N)N)C(=O)O</chem> |
| Gly        | Глицин                                                        | <chem>NCC(=O)O</chem>                  |
| Sec        | L-Селеноцистеин с конфигурацией <i>R</i> при α-атоме углерода | <chem>N[C@@H](C[SeH])C(=O)O</chem>     |

Заполните первые восемь клеток для ответа этой последовательностью и оставьте последние две пустыми.

---

Решение проверено по официальному решению.