

IChO 2014

Теоретические задачи и решения · Ханой, Вьетнам · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2014/

Задача 1: Частицы в ящике: полиены

В квантовой механике движение π -электронов вдоль нейтральной цепи сопряжённых атомов углерода можно описать с помощью модели «частица в ящике». Энергия π -электронов задаётся следующим уравнением:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

где n — квантовое число ($n = 1, 2, 3, \dots$), h — постоянная Планка, m — масса электрона, а L — длина ящика, которую можно приближённо выразить как $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (k — число сопряжённых двойных связей вдоль углеродной цепи в молекуле). Фотон с подходящей длиной волны λ может перевести π -электрон с высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (LUMO). Приближённая полуэмпирическая формула, основанная на этой модели и связывающая длину волны λ с числом двойных связей k и постоянной B , имеет вид:

$$\lambda(\text{nm}) = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{Уравнение 1}$$

1.1 Используя эту полуэмпирическую формулу с $B = 65.01 \text{ nm}$, рассчитайте значение длины волны λ (нм) для октатетраена ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

1.2 Выведите уравнение 1 (выражение для длины волны λ (нм), соответствующей переходу электрона с НОМО на LUMO) через k и фундаментальные постоянные и на его основе рассчитайте теоретическое значение постоянной B_{calc} .

1.3 Требуется синтезировать линейный полиен, для которого возбуждение π -электрона с НОМО на LUMO происходит при поглощении излучения с длиной волны, близкой к 600 нм. Используя выражение, полученное в части 2, определите число сопряжённых двойных связей (k) в этом полиене и приведите его структуру. [Если вы не решили часть 2, используйте полуэмпирическое уравнение 1 с $B = 65.01 \text{ nm}$ для выполнения части 3.]

1.4 Для молекулы полиена, найденной в части 3, рассчитайте разность энергий НОМО и LUMO, ΔE , (kJ mol^{-1}).

Если часть 3 не была решена, примите $k = 5$ для решения этой задачи.

Модель частицы в одномерном ящике можно распространить на трёхмерный прямоугольный ящик с размерами L_x , L_y и L_z , получив следующее выражение для разрешённых уровней энергии:

1.2

Каждая сопряжённая двойная связь даёт два π -электрона, всего $2k$ электронов. На каждой пространственной орбитали могут находиться два электрона с противоположными спинами. Поэтому в основном состоянии заполнены уровни $n = 1, \dots, k$:

$$n_{\text{HOMO}} = k, \quad n_{\text{LUMO}} = k + 1.$$

Энергия возбуждения равна

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{k+1} - E_k \\ &= \frac{h^2}{8mL^2} [(k+1)^2 - k^2] \\ &= \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2}. \end{aligned}$$

Приравнявая её энергии фотона,

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{h^2(2k+1)}{8mL^2},$$

получаем

$$\lambda = \frac{8mcL^2}{h(2k+1)}.$$

Пусть $a = 1.40 \text{ \AA} = 1.40 \times 10^{-10} \text{ m}$. Подставляя $L = (k+2)a$, получаем

$$\lambda = \frac{8mca^2}{\underbrace{h}_{B_{\text{calc}}}} \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

В условии задачи не приведены значения фундаментальных постоянных. Используя стандартные значения

$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}$, $m = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$,
получаем

$$B_{\text{calc}} = \frac{8mca^2}{h} = 6.46249 \times 10^{-8} \text{ m} = 64.6249 \text{ nm}.$$

Таким образом, с точностью до трёх значащих цифр:

$$B_{\text{calc}} = 64.6 \text{ nm}.$$

1.3

Используя теоретическую постоянную и сохраняя дополнительные цифры при расчёте, получаем

$$600 = 64.6249 \frac{(k+2)^2}{2k+1}.$$

Обозначим $r = 600/64.6249$. После преобразования получаем

$$k^2 + (4 - 2r)k + (4 - r) = 0.$$

Положительный корень равен

$$k = r - 2 + \sqrt{r(r-3)} \approx 14.923.$$

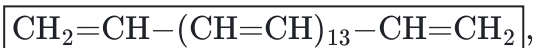
Число двойных связей должно быть целым. Проверив соседние значения, получаем

$$\lambda(14) = 570.5 \text{ nm}, \quad \lambda(15) = 602.5 \text{ nm}, \quad \lambda(16) = 634.5 \text{ nm}.$$

Следовательно,

$$\boxed{k = 15}.$$

Структура:



неразветвлённая цепь из 30 атомов углерода с 15 чередующимися двойными связями и молекулярной формулой $\text{C}_{30}\text{H}_{32}$.

Её название — **триаконта-1,3,5,7,9,11,13,15,17,19,21,23,25,27,29-пентадекаен**.

SMILES: C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C-C=C

Модель приближённо рассматривает сопряжённую цепь как одномерную. Она не задаёт стереохимию двойных связей, поэтому в SMILES *E/Z*-конфигурации не указаны.

1.4

При $k = 15$ орбиталям НОМО и LUMO соответствуют $n = 15$ и $n = 16$ соответственно, и

$$L = (15 + 2)(1.40 \text{ \AA}) = 23.8 \text{ \AA} = 2.38 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

Разность энергий в расчёте на одну молекулу равна

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{molecule}} &= \frac{h^2(16^2 - 15^2)}{8mL^2} \\ &= \frac{31h^2}{8m(2.38 \times 10^{-9} \text{ m})^2} \\ &= 3.29717 \times 10^{-19} \text{ J}. \end{aligned}$$

Используя $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{molar}} &= N_A \Delta E_{\text{molecule}} \\ &= 1.98560 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 198.560 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{\Delta E \approx 1.99 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Использование целевой длины волны, равной точно 600 nm, даёт близкое приближённое значение $199.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; в приведённом выше расчёте используется фактическое предсказание модели для $k = 15$.

1.5

Для кубического ящика $L_x = L_y = L_z = L$, поэтому

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

Квантовые числа — положительные целые числа: нулевое значение привело бы к тождественно нулевой волновой функции, а не к разрешённому состоянию. Три наименьшие различные суммы квадратов равны

$$1^2 + 1^2 + 1^2 = 3, \quad 2^2 + 1^2 + 1^2 = 6, \quad 2^2 + 2^2 + 1^2 = 9.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} E_{1,1,1} &= \frac{3h^2}{8mL^2}, \\ E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} &= \frac{6h^2}{8mL^2}, \\ E_{2,2,1} = E_{2,1,2} = E_{1,2,2} &= \frac{9h^2}{8mL^2}. \end{aligned}$$

1.6

Пусть $A = h^2/(8mL^2)$. Если каждое квантовое число может принимать только значения 1 или 2, получаем $2^3 = 8$ пространственных состояний:

Энергия	Тройки квантовых чисел (n_x, n_y, n_z)	Кратность пространственного вырождения
$12A$	$(2, 2, 2)$	1
$9A$	$(2, 2, 1), (2, 1, 2), (1, 2, 2)$	3
$6A$	$(2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$	3
$3A$	$(1, 1, 1)$	1

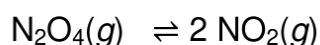
На схеме ось энергии направлена вверх, а четыре высоты, соответствующие $3A$, $6A$, $9A$ и $12A$, расположены через равные интервалы. Снизу вверх на этих высотах находятся одна, три, три и одна горизонтальная линия уровня. Линии вырожденных уровней расположены рядом на одной высоте; каждая подписана соответствующей тройкой квантовых чисел из таблицы.

Эти кратности вырождения учитывают пространственные состояния; спин электрона не учитывается.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Цикл с диссоциирующим газом

Тетраоксид диазота образует равновесную смесь с диоксидом азота:



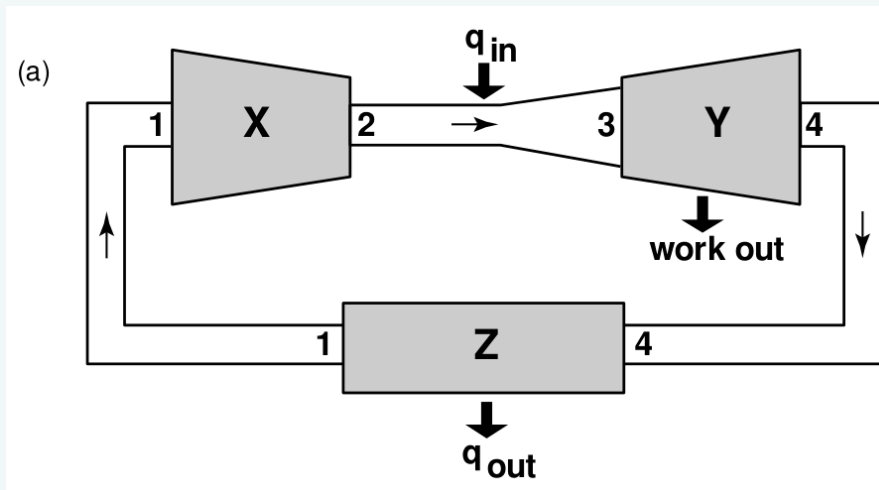
1.00 моль N_2O_4 поместили в пустой сосуд постоянного объёма 24.44 дм^3 . Было установлено, что равновесное давление газа при 298 К составляет 1.190 бар . При нагревании до 348 К давление газа возросло до равновесного значения 1.886 бар .

2.1 Рассчитайте ΔG^0 реакции при 298 К , считая газы идеальными.

2.2 Рассчитайте ΔH^0 и ΔS^0 реакции, предполагая, что они незначительно изменяются с температурой.

Примечание: если вы не можете рассчитать ΔH^0 , используйте в дальнейших расчётах $\Delta H^0 = 30.0 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Способность N_2O_4 обратимо диссоциировать на NO_2 позволяет рассматривать его применение в перспективных системах выработки электроэнергии. Упрощённая схема одной из таких систем показана ниже на рисунке (а). Сначала «холодный» N_2O_4 сжимают ($1 \rightarrow 2$) в компрессоре (X) и нагревают ($2 \rightarrow 3$). Часть N_2O_4 диссоциирует на NO_2 . Горячая смесь расширяется ($3 \rightarrow 4$), проходя через турбину (Y), в результате чего снижаются как температура, так и давление. Затем смесь дополнительно охлаждают ($4 \rightarrow 1$) в холодильнике (Z), чтобы способствовать повторному образованию N_2O_4 . Эта рекомбинация снижает давление и тем самым облегчает сжатие N_2O_4 для начала нового цикла. Предполагается, что все эти процессы протекают обратимо.



Чтобы понять преимущества использования обратимо диссоциирующих газов, таких как N_2O_4 , сосредоточимся на стадии $3 \rightarrow 4$ и рассмотрим идеальную газовую турбину, работающую с 1 моль воздуха (который мы считаем инертным, недиссоциирующим газом). При обратимом адиабатическом расширении в турбине теплообмен отсутствует.

2.3 Приведите уравнение для расчёта работы, совершаемой системой, $w(\text{air})$, при обратимом адиабатическом расширении 1 моль воздуха на стадии $3 \rightarrow 4$. Считайте, что $C_{v,m}(\text{air})$ (изохорная молярная теплоёмкость воздуха) постоянна, а температура изменяется от T_3 до T_4 .

2.4 Оцените отношение $w_{\text{N}_2\text{O}_4}/w(\text{air})$, в котором $w_{\text{N}_2\text{O}_4}$ — работа, совершаемая газом при обратимом адиабатическом расширении $3 \rightarrow 4$ в цикле с 1 моль N_2O_4 , а T_3 и T_4 такие же, как в части 2. Примите условия на стадии 3 равными $T_3 = 440 \text{ K}$ и $p_3 = 12.156 \text{ bar}$ и предположите, что:

- (i) на стадии 3 газ имеет равновесный состав;
- (ii) $C_{v,m}$ газа такая же, как у воздуха;
- (iii) адиабатическое расширение в турбине протекает таким образом, что состав газовой смеси ($\text{N}_2\text{O}_4 + \text{NO}_2$) остаётся неизменным до завершения расширения.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1: $\Delta G_{298}^{\circ} = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- 2.2: $\Delta H^{\circ} = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^{\circ} = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- 2.3: При трактовке процесса как расширения замкнутой системы

$$w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4),$$

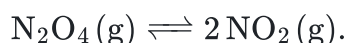
причём работа, совершаемая газом, положительна.

- 2.4: $w(\text{N}_2\text{O}_4)/w(\text{air}) \approx 1.92$.

Решение

2.1 — Стандартная энергия Гиббса диссоциации

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



В реакции участвуют тетраоксид диазота, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)[\text{N}^+](=\text{O})(\text{O}^-)$, и диоксид азота, $\text{O}=[\text{N}^+](\text{O}^-)$. Диоксид азота — радикал с нечётным числом электронов; его запись SMILES представляет одну из структур Льюиса и не отражает резонансную делокализацию.

Используем

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad p^{\circ} = 1 \text{ bar}.$$

Пусть α — доля исходного количества $n_0 = 1.00 \text{ mol N}_2\text{O}_4$, которая диссоциирует. При равновесии

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = n_0(1 - \alpha), \quad n(\text{NO}_2) = 2n_0\alpha,$$

поэтому

$$n_{\text{tot}} = n_0(1 + \alpha).$$

Таким образом, из уравнения состояния идеального газа получаем

$$\alpha = \frac{pV}{n_0RT} - 1.$$

При 298 K

$$\alpha_{298} = \frac{(1.190 \text{ bar})(24.44 \text{ dm}^3)}{(1.00 \text{ mol})(0.08314 \text{ bar dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} - 1 = 0.173875.$$

Парциальные давления равны

$$p(\text{NO}_2) = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}p = 0.352527 \text{ bar},$$
$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}p = 0.837473 \text{ bar}.$$

Безразмерная константа равновесия имеет вид

$$K_p = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\circ}]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\circ}} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{p}{p^{\circ}}.$$

Таким образом,

$$K_p(298) = \frac{(0.352527)^2}{0.837473} = 0.148393.$$

Следовательно,

$$\Delta G_{298}^\circ = -RT \ln K_p(298) = -(8.314)(298) \ln(0.148393) \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta G_{298}^\circ = +4.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

2.2 — Стандартные энтальпия и энтропия диссоциации

При 348 К аналогичный расчёт даёт

$$\alpha_{348} = \frac{(1.886)(24.44)}{(1.00)(0.08314)(348)} - 1 = 0.593139,$$

откуда

$$K_p(348) = \frac{4(0.593139)^2}{1 - (0.593139)^2} \frac{1.886 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 4.09463.$$

Если ΔH° не зависит от температуры, уравнение Вант-Гоффа в интегральной форме имеет вид

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Следовательно,

$$\Delta H^\circ = \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln(4.09463/0.148393)}{\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{348 \text{ K}}} = 57207.8 \text{ J mol}^{-1},$$

$$\boxed{\Delta H^\circ = +57.2 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Используя $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, получаем

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G_{298}^\circ}{298 \text{ K}} = \frac{(57207.8 - 4726.93) \text{ J mol}^{-1}}{298 \text{ K}},$$

$$\boxed{\Delta S^\circ = +176 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

Диссоциация эндотермична и сопровождается увеличением энтропии, что согласуется с превращением одной молекулы газа в две.

2.3 — Работа адиабатического расширения

Примем $w > 0$ для работы, совершаемой газом. Для замкнутой системы первое начало термодинамики имеет вид

$$\Delta U = q - w.$$

Поскольку расширение адиабатическое, $q = 0$, поэтому $w = -\Delta U$. Для постоянного количества идеального газа с постоянной молярной теплоёмкостью

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_4 - T_3).$$

Для $n = 1.00 \text{ mol}$ воздуха

$$\boxed{w(\text{air}) = (1.00 \text{ mol}) C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4)}.$$

При расширении температура снижается, поэтому эта работа положительна.

2.4 — Отношение работ для диссоциирующего газа

Сначала рассчитаем константу равновесия на стадии 3:

$$\ln \frac{K_p(440)}{K_p(298)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{440 \text{ K}} \right).$$

Используя полученные выше неокруглённые результаты, находим

$$K_p(440) = 0.148393 \exp \left[\frac{57207.8}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{440} \right) \right] = 255.690.$$

Пусть α_3 — степень диссоциации при $p_3 = 12.156 \text{ bar}$. Из выражения для константы равновесия, выведенного в 2.1,

$$K_p(440) = \frac{4\alpha_3^2}{1 - \alpha_3^2} \frac{p_3}{p^\circ}.$$

Решая это уравнение, получаем

$$\alpha_3 = \sqrt{\frac{K_p(440)}{K_p(440) + 4p_3/p^\circ}} = \sqrt{\frac{255.690}{255.690 + 4(12.156)}} = 0.916634.$$

Таким образом, при исходном количестве 1.00 моль N_2O_4 смесь на стадии 3 содержит

$$n(\text{N}_2\text{O}_4) = 0.083366 \text{ mol}, \quad n(\text{NO}_2) = 1.833268 \text{ mol},$$

и

$$n_3 = (1.00 \text{ mol})(1 + \alpha_3) = 1.916634 \text{ mol}.$$

При расширении состав остаётся неизменным, поэтому реакция не вносит вклада в изменение внутренней энергии на стадии $3 \rightarrow 4$. При тех же молярной теплоёмкости и изменении температуры, что и для воздуха,

$$w(\text{N}_2\text{O}_4) = n_3 C_{v,m}(\text{air})(T_3 - T_4).$$

Следовательно,

$$\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = \frac{n_3}{1.00 \text{ mol}} = 1 + \alpha_3,$$

$$\boxed{\frac{w(\text{N}_2\text{O}_4)}{w(\text{air})} = 1.916634 \approx 1.92}.$$

Увеличение работы обусловлено увеличением числа молекул газа вследствие диссоциации.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Соединения серебра в высоких степенях окисления

В химии серебра преобладают соединения Ag(I) . Соединения серебра в более высоких степенях окисления (от +2 до +5) немногочисленны из-за их неустойчивости по отношению к восстановлению. Соединения серебра в высоких степенях окисления обладают высокой

реакционной способностью и могут быть синтезированы из соединений Ag(I) электрохимическим окислением или химическим окислением с использованием сильных окислителей.

В некоторых реакциях окисления пероксодисульфатом ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), катализируемых Ag^+ , можно выделить чёрное твёрдое вещество (**A**) состава AgO .

3.1 Выберите подходящий тип магнитных свойств **A**, если оно существует в виде $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$.

Рентгеноструктурные исследования монокристаллов показывают, что решётка **A** содержит два неэквивалентных положения атомов Ag (в равных долях), одно из которых обозначено Ag1 , а другое — Ag2 . Ag1 имеет линейное координационное окружение из атомов O ($\text{O}-\text{Ag}-\text{O}$), а Ag2 — плоскочетырёхугольное координационное окружение из атомов O . Все атомы O в структуре имеют эквивалентное окружение. Таким образом, **A** следует описывать формулой $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, а не $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$.

3.2. Укажите степени окисления Ag1 и Ag2 .

3.3 Каково координационное число атомов O в решётке **A**?

3.4 Сколько ионов Ag^{I} и Ag^{III} связано с одним атомом O в решётке **A**?

3.5 Предскажите магнитные свойства **A**. Отметьте соответствующий вариант ниже.

3.6 Соединение **A** также можно получить нагреванием раствора Ag^+ с пероксодисульфатом. Запишите уравнение образования **A**.

Среди оксидов серебра, структура которых установлена кристаллографически, наиболее удивительным, вероятно, является тот факт, что соединение **A** не представляет собой $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. Термодинамические циклы помогают понять этот факт. Ниже приведены некоторые стандартные изменения энтальпии (при 298 K):

Атом	Стандартная энтальпия образования (kJ mol^{-1})	1-я ионизация (kJ mol^{-1})	2-я ионизация (kJ mol^{-1})	3-я ионизация (kJ mol^{-1})	1-е сродство к электрону (kJ mol^{-1})	2-е сродство к электрону (kJ mol^{-1})
Cu(g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag(g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O(g)	249.0				-141.0	844.0

Соединения	ΔH_f° (kJ mol^{-1})
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$	-24.3
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}(\text{s})$	-157.3

Связь между энергией диссоциации решётки (U_{lat}) и энтальпией диссоциации решётки (ΔH_{lat}) для решёток из одноатомных ионов имеет вид: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$, где n — число ионов в формульной единице.

3.7 Рассчитайте U_{lat} при 298 K для $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$. Считайте их ионными соединениями.

Энергии диссоциации решётки для ряда соединений можно оценить по следующей простой формуле:

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{1/3}$$

где V_m (nm^3) — объём формульной единицы, а C (kJ nm mol^{-1}) — эмпирическая константа, имеющая определённое значение для каждого типа решётки с ионами заданных зарядов.

Объёмы формульных единиц некоторых оксидов, рассчитанные по кристаллографическим данным как отношение объёма элементарной ячейки к числу формульных единиц в ней, приведены ниже:

Оксиды	V_m (nm^3)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$	0.02030
$\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0.06182
$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$	0.08985

3.8 Рассчитайте U_{lat} для гипотетического соединения $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. Считайте, что $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ имеют один и тот же тип решётки и что $V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$.

3.9 Построив соответствующий термодинамический цикл или иным способом, оцените изменение энтальпии при твердофазном превращении $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ в 1 моль $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.

Примечание: Используйте $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ и

$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, если вы не смогли рассчитать $U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$ в части 3.8).

3.10 Укажите, какое соединение ($\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ или $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$) термодинамически более устойчиво.

(Отметьте соответствующий вариант.)

3.11 При растворении $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ в водном растворе HClO_4 сначала образуется парамагнитное соединение (**B**), которое затем медленно разлагается с образованием диамагнитного соединения (**C**). Учитывая, что **B** и **C** — единственные содержащие серебро соединения, образующиеся в этих реакциях, запишите уравнения образования **B** и **C**.

Окисление Ag^+ сильными окислителями в присутствии подходящих лигандов может приводить к образованию комплексов серебра в высоких степенях окисления. Комплекс **Z** синтезируют и анализируют следующим образом:

Водный раствор, содержащий 0.500 г AgNO_3 и 2 cm^3 пиридина ($d = 0.982 \text{ g cm}^{-3}$), добавляют при перемешивании к охлаждённому льдом водному раствору 5.000 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Реакционная смесь становится жёлтой, затем образуется оранжевое твёрдое вещество (**Z**), масса которого после высушивания составляет 1.719 г.

Элементный анализ **Z** показывает, что массовые доли элементов C, H, N составляют соответственно 38.96 %, 3.28 %, 9.09 %.

К водному раствору NH_3 добавляют 0.6164 г **Z**. Суспензию кипятят до образования прозрачного раствора; на этой стадии комплекс полностью разрушается. Раствор подкисляют избытком водного раствора HCl , а образовавшуюся суспензию фильтруют; осадок промывают и высушивают (в темноте), получая 0.1433 г белого твёрдого вещества (**D**). Фильтрат собирают и обрабатывают избытком раствора BaCl_2 , получая 0.4668 г (после высушивания) белого осадка (**E**).

3.12 Определите простейшую формулу **Z** и рассчитайте выход при его получении в процентах.

3.13 Соединения Ag (IV) и Ag (V) крайне неустойчивы и известны лишь среди немногих фторидов. Поэтому образование их комплексов с органическими лигандами в воде можно исключить. Для подтверждения степени окисления серебра в **Z** был определён эффективный магнитный момент (μ_{eff}) **Z**, который оказался равным 1.78 ВМ. Используйте формулу чисто спинового магнитного момента, чтобы определить число неспаренных электронов в **Z** и молекулярную формулу **Z**. (**Z** содержит моноядерный комплекс только с одной формой Ag и только одним типом лигандов во внутренней координационной сфере.)

3.14 Запишите все химические уравнения получения **Z** и его анализа.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Названия и представления SMILES приведены в решении.

- **3.1: Парамагнетик**, с одним неспаренным электроном на каждый ион Ag^{II} , $4d^9$.
- **3.2:** Ag1: **+1**; Ag2: **+3**.
- **3.3:** Координационное число кислорода: **3**.
- **3.4:** Каждый атом кислорода связан с **одним ионом Ag^{I} и двумя ионами Ag^{III}** .
- **3.5: Диамагнетик**.
- **3.6:**



- **3.7:**

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.8:**

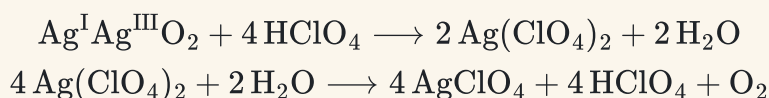
$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- **3.9:** Для $2 \text{Ag}^{\text{II}}\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2(\text{s})$,

$$\Delta H = -655.8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

на моль продукта. Использование разрешённых запасных значений даёт $-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

- **3.10:** Более устойчивое твёрдое соединение — $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.
- **3.11:** **B** — перхлорат серебра(II), $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$; **C** — перхлорат серебра(I), AgClO_4 :



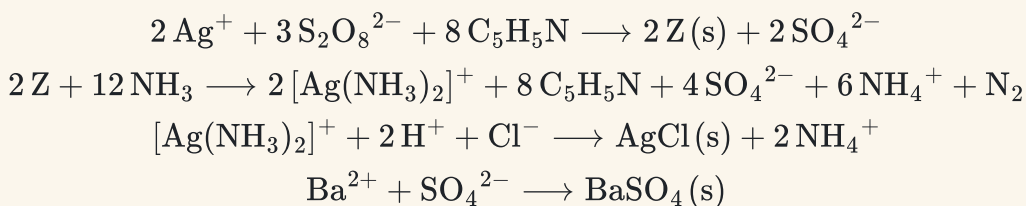
- **3.12:** Простейшая формула: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2$. Выход: **94.7%**.

- **3.13: Один неспаренный электрон;** степень окисления серебра — **+2**:



пероксодисульфат тетраakis(пиридин)серебра(II).

- **3.14:** Основные уравнения получения и анализа:

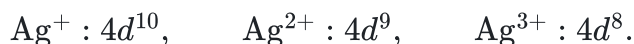


Избыток аммиака и высвободившийся пиридин также протонируются при подкислении.

Решение

3.1 — Гипотетический оксид серебра(II)

Нейтральный атом серебра имеет конфигурацию $[Kr] 4d^{10}5s^1$. Поэтому рассматриваемые ионы серебра имеют конфигурации



Ион с конфигурацией d^9 обязательно имеет один неспаренный электрон. Следовательно, гипотетический оксид серебра(II) **парамагнитен**. Выберите вариант «парамагнетик» в бланке ответов.

Чисто спиновый магнитный момент изолированного центра d^9 составлял бы

$$\mu_{so} = \sqrt{1(1+2)} = \sqrt{3} = 1.73 \text{ BM}.$$

3.2 — Степени окисления серебра в двух положениях

Линейное окружение с координационным числом два характерно для серебра(I) с конфигурацией d^{10} , тогда как плоскоквадратная координация стабилизирует серебро(III) с конфигурацией d^8 . Таким образом,



Баланс зарядов подтверждает это отнесение:

$$(+1) + (+3) + 2(-2) = 0.$$

3.3 — Координационное число кислорода

Одна формульная единица $Ag^I Ag^{III} O_2$ содержит один ион серебра(I) с координационным числом два и один ион серебра(III) с координационным числом четыре. Следовательно, в ней имеется

$$2 + 4 = 6$$

контактов серебро–кислород, распределённых между двумя эквивалентными атомами кислорода. Отсюда

$$CN(O) = \frac{6}{2} = 3.$$

3.4 — Типы соседних ионов серебра в окружении кислорода

Два контакта серебро(I)–кислород на формульную единицу дают

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

соседний ион серебра(I) на атом кислорода. Четыре контакта серебро(III)–кислород дают

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

соседних иона серебра(III) на атом кислорода.

Таким образом, каждый атом кислорода связан с **одним центром серебра(I) и двумя центрами серебра(III)**. Приведённые сведения определяют число этих соседей, но не задают валентные углы с вершиной на атоме кислорода.

3.5 — Магнитные свойства реального оксида

Серебро(I) имеет конфигурацию $4d^{10}$, в которой все электроны спарены. Плоскоквадратное серебро(III) имеет конфигурацию $4d^8$: четыре его d -орбитали с более низкой энергией заняты двумя электронами каждая, а наиболее высокоэнергетическая орбиталь $d_{x^2-y^2}$ пуста.

Следовательно, оба центра диамагнитны, поэтому **А диамагнитно**. Отметьте вариант «диамагнетик».

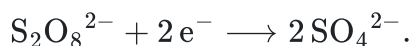
Его структура представляет собой протяжённую решётку с линейными фрагментами $O-Ag^I-O$ и плоскоквадратными координационными фрагментами $Ag^{III}O_4$, соединёнными через атомы кислорода.

3.6 — Образование А с помощью пероксодисульфата

При образовании одной формульной единицы один из двух ионов серебра(I) окисляется до серебра(III) с отдачей двух электронов:



Пероксодисульфат принимает эти электроны:



Сложение полуреакций даёт

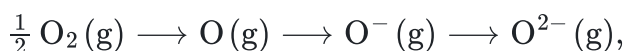


3.7 — Энергии диссоциации решётки

Используем цикл Борна–Габера:

$$\Delta H_f^\circ(\text{твёрдое вещество}) = \Delta H^\circ(\text{простые вещества} \rightarrow \text{газообразные ионы}) - \Delta H_{\text{lat}}.$$

Энергия, необходимая для образования одного газообразного оксид-иона из кислорода в стандартном состоянии, соответствует процессу



с суммарной энтальпией

$$249.0 - 141.0 + 844.0 = 952.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Используя $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$RT = 2.4776 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{при } 298 \text{ K.}$$

Для $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ газообразными ионами являются Ag^+ , Ag^{3+} и два O^{2-} . Для их образования требуется

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{ions}}^{\circ} &= 2(284.9) + [737.2 + (737.2 + 2080.2 + 3367.2)] + 2(952.0) \\ &= 9395.6 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 9395.6 - (-24.3) = 9419.9 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

На формульную единицу приходится четыре иона, поэтому

$$U_{\text{lat}} = 9419.9 - 4RT = 9410.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Для $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ образование газообразных Cu^{2+} и O^{2-} требует

$$337.4 + 751.7 + 1964.1 + 952.0 = 4005.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$\Delta H_{\text{lat}} = 4005.2 - (-157.3) = 4162.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

На формульную единицу приходится два иона:

$$U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 4162.5 - 2RT = 4157.5 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Это положительные энергии диссоциации; энергия образования решётки имеет противоположный знак.

3.8 — Оценка энергии решётки гипотетического оксида серебра(II)

Указанная в условии разность объёмов даёт

$$V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 0.08985 - 0.06182 = 0.02803 \text{ nm}^3.$$

Поскольку предполагается, что оба оксида с зарядами ионов $2+$ и $2-$ имеют один и тот же тип решётки, константа C для них одинакова. Следовательно,

$$\frac{U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})}{U_{\text{lat}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})} = \left[\frac{V_m(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O})}{V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})} \right]^{1/3}.$$

Подстановка даёт

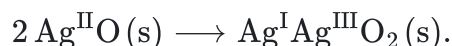
$$\begin{aligned} U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) &= 4157.5449 \left(\frac{0.02030}{0.02803} \right)^{1/3} \\ &= \boxed{3733.6 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Соответствующая эмпирическая константа приблизительно равна

$$C = 1134.1 \text{ kJ nm mol}^{-1}.$$

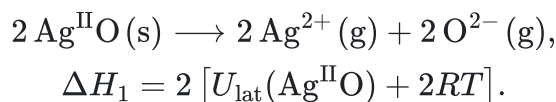
3.9 — Энтальпия твердофазного диспропорционирования

Уравнение превращения с расставленными коэффициентами, в котором образуется один моль А:

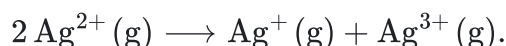


Построим следующий цикл.

Сначала диссоциируем две формульные единицы гипотетического оксида:



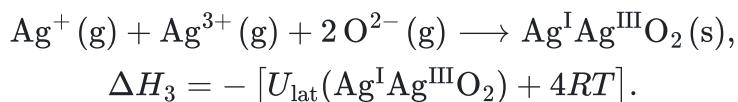
Затем проведём диспропорционирование газообразных ионов серебра(II):



Один ион присоединяет электрон в процессе, обратном второй ионизации; другой теряет электрон при третьей ионизации. Отсюда

$$\Delta H_2 = I_3 - I_2 = 3367.2 - 2080.2 = 1287.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Наконец, образуем решётку соединения со смешанными степенями окисления:



Члены с RT сокращаются:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 2U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) + (I_3 - I_2) - U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) \\ &= 2(3733.6009) + 1287.0 - 9409.9897 \\ &= \boxed{-655.8 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Таким образом, дополнительная стабилизация решётки соединения со смешанными степенями окисления перевешивает энергетические затраты на диспропорционирование газообразных ионов.

Если вместо этого использовать разрешённые запасные значения,

$$\Delta H = 2(3180.0) + 1287.0 - 8310.0 = \boxed{-663.0 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

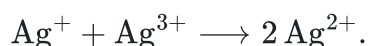
3.10 — Относительная устойчивость

Выберите $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.

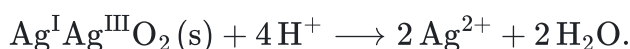
Его образование из двух формульных единиц гипотетического $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ сильно экзотермично. Именно такой вывод об устойчивости предполагается сделать на основе термохимического сравнения. Строго говоря, для полного сравнения энергий Гиббса потребовалось бы также изменение энтропии; вывод предполагает, что энтропийные эффекты в твёрдой фазе не обращают столь значительного энтальпийного преимущества.

3.11 — Соединения серебра, образующиеся в хлорной кислоте

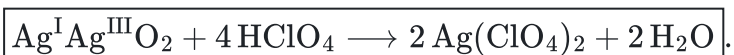
При растворении серебра(I) и серебра(III) могут конпропорционировать с образованием серебра(II):



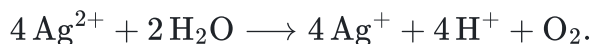
Одновременно оксид-ионы протонируются с образованием воды. Суммарное ионное уравнение имеет вид



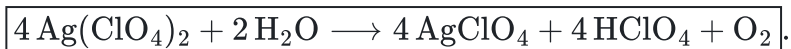
Таким образом, **В — перхлорат серебра(II)**, $\text{Ag}(\text{ClO}_4)_2$, содержащий парамагнитное серебро с конфигурацией $4d^9$:



Затем серебро(II) окисляет воду и восстанавливается до диамагнитного серебра(I) с конфигурацией $4d^{10}$:



Следовательно, **С** — перхлорат серебра(I), AgClO_4 :



Эти формулы описывают соли в водном растворе, не задавая определённого числа гидратации ионов серебра.

3.12 — Простейшая формула и выход в процентах

Белый осадок хлорида **D** — хлорид серебра(I), AgCl . Следовательно,

$$n(\text{Ag}) = n(\text{AgCl}) = \frac{0.1433}{143.32} = 9.9986 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Белый осадок соли бария **E** — сульфат бария, BaSO_4 . При полном разложении сера переходит в сульфат, поэтому

$$n(\text{S}) = n(\text{BaSO}_4) = \frac{0.4668}{233.40} = 2.0000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Для образца массой 0.6164 г элементный анализ даёт

$$n(\text{C}) = \frac{0.6164(0.3896)}{12.01} = 1.9996 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{H}) = \frac{0.6164(0.0328)}{1.008} = 2.0057 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{N}) = \frac{0.6164(0.0909)}{14.01} = 3.9993 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Массы серебра и серы равны

$$m(\text{Ag}) = (9.9986 \times 10^{-4})(107.87) = 0.107855 \text{ g},$$

$$m(\text{S}) = (2.0000 \times 10^{-3})(32.07) = 0.064140 \text{ g}.$$

Относя оставшуюся массу к кислороду, получаем

$$\begin{aligned} m(\text{O}) &= 0.6164 - 0.6164(0.3896 + 0.0328 + 0.0909) \\ &\quad - 0.107855 - 0.064140 \\ &= 0.128007 \text{ g}, \end{aligned}$$

поэтому

$$n(\text{O}) = \frac{0.128007}{16.00} = 8.0004 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно, отношения составляют:

Элемент	Количество в образце (ммоль)	Отношение к серебру	Принятое целое число
C	19.996	19.999	20
H	20.057	20.060	20
Ag	0.99986	1	1
N	3.9993	3.9999	4
O	8.0004	8.0015	8

Элемент	Количество в образце (ммоль)	Отношение к серебру	Принятое целое число
S	2.0000	2.0003	2

Таким образом,

$$\text{Простейшая формула Z: } \text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{AgN}_4\text{O}_8\text{S}_2.$$

Его молярная масса, рассчитанная по формульной единице, составляет приблизительно 616.4 g mol^{-1} .

Исходное количество серебра равно

$$n_0(\text{Ag}) = \frac{0.500}{169.88} = 2.9433 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Как установлено в пунктах 3.13–3.14, на каждую формульную единицу требуются четыре молекулы пиридина и в общей сложности $3/2$ иона пероксодисульфата. Имеющиеся количества равны

$$n_0(\text{пиридин}) = \frac{2(0.982)}{79.10} = 0.02483 \text{ mol},$$

$$n_0(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = \frac{5.000}{270.34} = 0.01850 \text{ mol}.$$

Они превышают требуемые количества, равные соответственно 0.01177 и 0.004415 mol . Следовательно, нитрат серебра является лимитирующим реагентом.

Теоретическая масса продукта равна

$$m_{\text{theor}} = (2.9433 \times 10^{-3})(616.4) = 1.814 \text{ g}.$$

Отсюда

$$\text{Выход} = \frac{1.719}{1.814} \times 100 = 94.7\%.$$

3.13 — Магнитный момент и координационная формула

Формула чисто спинового магнитного момента для n неспаренных электронов имеет вид

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}.$$

Из измеренного момента получаем

$$n(n+2) = 1.78^2 = 3.1684.$$

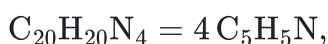
Физически подходящее целое число —

$$n = 1,$$

для которого чисто спиновое значение составляет 1.73 BM , что близко к наблюдаемому 1.78 BM .

Среди рассматриваемых степеней окисления серебро(I) имеет конфигурацию d^{10} , серебро(II) — d^9 , а серебро(III) — d^8 . Один неспаренный электрон указывает на **серебро(II)**.

Органическая часть простейшей формулы имеет вид



что соответствует четырём нейтральным пиридиновым лигандам. Следовательно, комплексный катион имеет вид



Оставшаяся часть состава — S_2O_8 . Для двух сульфат-ионов потребовался бы катион с зарядом $4+$; пероксодисульфат-ион имеет необходимый заряд $2-$. Таким образом,



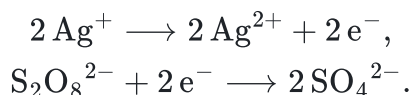
Название — **пероксодисульфат тетраakis(пиридин)серебра(II)**. Представление SMILES с указанием координационных связей:

[Ag+2](<-n1cccc1)(<-n2cccc2)(<-n3cccc3)<-n4cccc4.[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]

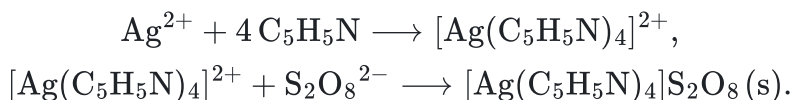
Четыре молекулы пиридина координируются через атомы азота. Противоион пероксодисульфата содержит фрагмент $\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}$. Эта запись SMILES отражает координационные связи и формальные заряды; она не устанавливает геометрию окружения металла. Приведённые данные сами по себе не определяют точные валентные углы.

3.14 — Уравнения получения и анализа

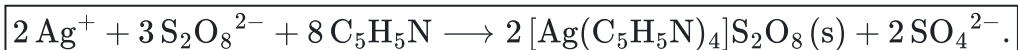
При получении окисление двух ионов серебра(I) даёт два электрона, принимаемых одним пероксодисульфат-ионом:



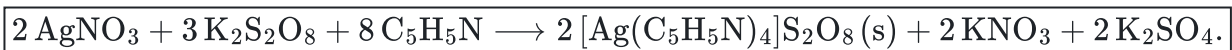
Координация и образование соли описываются уравнениями



Следовательно, суммарное уравнение получения имеет вид

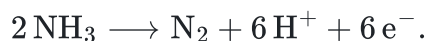


С учётом противоионов реагентов получаем



При разложении в горячем аммиачном растворе серебро(II) восстанавливается до серебра(I), пероксодисульфат восстанавливается до сульфата, а пиридин вытесняется. Если принять, что при разложении аммиак окисляется до азота, то каждая формульная единица принимает три электрона: один — на серебре и два — на пероксодисульфате.

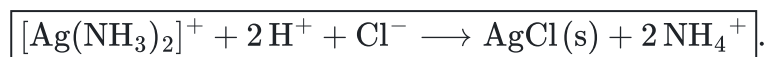
Полуреакция окисления аммиака имеет вид



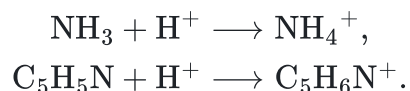
Для двух формульных единиц она даёт ровно шесть необходимых электронов. Дополнительный аммиак координируется с серебром(I) и принимает высвобождающиеся протоны. Суммарное уравнение имеет вид



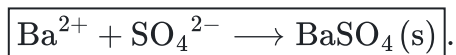
При подкислении протонирование удаляет аммиак из комплекса серебра, а хлорид осаждает серебро(I):



Дополнительные кислотно-основные реакции имеют вид



Наконец, добавление хлорида бария осаждает сульфат:



Эти уравнения объясняют, почему по осадкам, полученным при анализе, определяют один атом серебра и два атома серы на формульную единицу Z.

Названия и SMILES использованных частиц и веществ

Для ионных твёрдых веществ приведённые ниже записи SMILES с разделением точками задают ионные формульные единицы, а не протяжённые кристаллические структуры. SMILES не кодируют спиновые состояния. Стрелки донорно-акцепторных связей обозначают координацию от донора к металлу.

Частица или название	SMILES
Ионы серебра(I), серебра(II) и серебра(III)	[Ag+], [Ag+2], [Ag+3]
Ион меди(II)	[Cu+2]
Оксид-ион	[O-2]
Однозарядный атомарный анион кислорода, O ⁻	[O-]
Протон, хлорид-ион	[H+], [Cl-]
Ион калия, ион бария	[K+], [Ba+2]
A , оксид серебра(I,II)	[Ag+] . [Ag+3] . [O-2] . [O-2]
Гипотетический оксид серебра(II)	[Ag+2] . [O-2]
Оксид меди(II)	[Cu+2] . [O-2]
Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
Пероксодисульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Перхлорат-ион	[O-]Cl(=O)(=O)=O
Нитрат-ион	[O-][N+](=O)[O-]
B , перхлорат серебра(II)	[Ag+2] . [O-]Cl(=O)(=O)=O . [O-]Cl(=O)(=O)=O
C , перхлорат серебра(I)	[Ag+] . [O-]Cl(=O)(=O)=O
D , хлорид серебра(I)	[Ag+] . [Cl-]
E , сульфат бария	[Ba+2] . [O-]S(=O)(=O)[O-]
Нитрат серебра	[Ag+] . [O-][N+](=O)[O-]
Пероксодисульфат калия	[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)OOS(=O)(=O)[O-]
Нитрат калия	[K+] . [O-][N+](=O)[O-]
Сульфат калия	[K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)[O-]

Частица или название	SMILES
Хлорид бария	<chem>[Ba+2].[Cl-].[Cl-]</chem>
Пиридин	<chem>n1cccc1</chem>
Ион пиридиния	<chem>[nH+]1cccc1</chem>
Аммиак, ион аммония	<chem>N,[NH4+]</chem>
Ион диамминсеребра(I)	<chem>N->[Ag+]<-N</chem>
Вода	<chem>O</chem>
Молекулярный кислород	<chem>O=O</chem>
Молекулярный азот	<chem>N#N</chem>
Хлорная кислота	<chem>OC1(=O)(=O)=O</chem>
Хлороводород	<chem>Cl</chem>

Ион диамминсеребра(I) имеет линейное координационное окружение $N-Ag-N$. Указанные линейная и плоскоквадратная геометрии в A также должны быть описаны словами наряду с его ионной записью SMILES.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Соль Цейзе

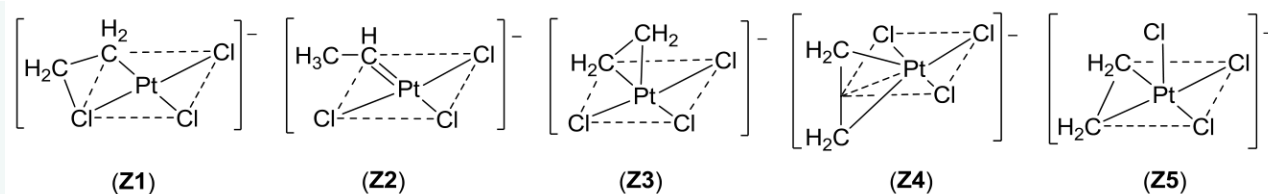
Соль Цейзе, $K[PtCl_3C_2H_4]$, была одним из первых описанных металлоорганических соединений. В. К. Цейзе, профессор Копенгагенского университета, получил это соединение в 1827 году взаимодействием $PtCl_4$ с кипящим этанолом с последующим добавлением хлорида калия (метод 1). Это соединение также можно получить кипячением смеси $K_2[PtCl_6]$ и этанола с обратным холодильником (метод 2). Коммерчески доступную соль Цейзе обычно получают из $K_2[PtCl_4]$ и этилена (метод 3).

4.1 Напишите уравнения всех упомянутых выше способов получения соли Цейзе, расставив коэффициенты и учитывая, что в методах 1 и 2 на образование 1 моля соли Цейзе расходуется 2 моля этанола.

4.2 Масс-спектр аниона $[PtCl_3C_2H_4]^-$ содержит одну группу пиков различной интенсивности с массовыми числами 325–337 *au*. Рассчитайте массовое число аниона, состоящего из наиболее распространённых в природе изотопов (используя приведённые ниже данные).

Изотоп	$^{192}_{78}Pt$	$^{194}_{78}Pt$	$^{195}_{78}Pt$	$^{196}_{78}Pt$	$^{198}_{78}Pt$	$^{35}_{17}Cl$	$^{37}_{17}Cl$	$^{12}_6C$	$^{13}_6C$	^1_1H
Природная распространённость, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

Некоторые из первоначально предложенных структур аниона соли Цейзе:



В структурах **Z1**, **Z2** и **Z5** оба атома углерода находятся в плоскости квадрата, изображённого штриховыми линиями.

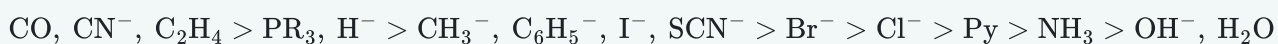
[Следует считать, что в этих структурах не протекают динамические процессы, приводящие к обмену двух или более позиций.]

С помощью ЯМР-спектроскопии было установлено, что соли Цейзе соответствует структура **Z4**.

4.3 Для каждой из структур **Z1 – Z5** укажите в приведённой ниже таблице, сколько атомов водорода находится в каждом из различных окружений, сколько всего различных окружений атомов водорода и сколько различных окружений атомов углерода имеется.

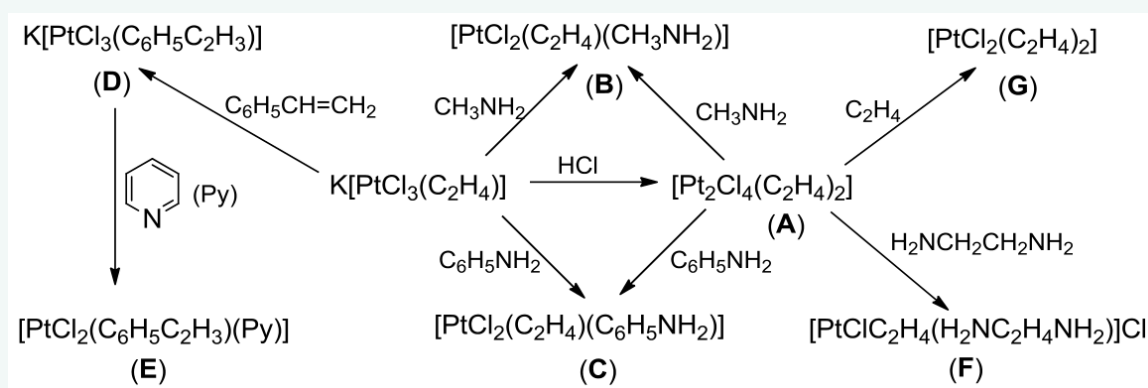
Структура	Число различных окружений водорода	Число различных окружений углерода
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

Для реакций замещения в квадратных комплексах платины(II) лиганды можно расположить в ряд по их способности облегчать замещение в *транс*-положении по отношению к себе (*транс-эффект*). Ряд лигандов имеет следующий вид:



В приведённом ряду лиганд слева обладает более сильным *транс-эффектом*, чем лиганд справа.

Ниже приведены некоторые реакции соли Цейзе и комплекса $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$.



4.4 Изобразите структуру **A**, учитывая, что молекула этого комплекса имеет центр симметрии, не содержит связи Pt-Pt и мостикового алкена.

4.5 Изобразите структуры **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G**.

4.6 Укажите движущую силу (силы) образования **D** и **F**, выбрав одно или несколько из следующих утверждений (например, i и ii):

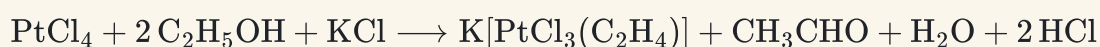
- i) образование газа,
- ii) образование жидкости,
- iii) *транс*-эффект,
- iv) хелатный эффект.

Условие переведено с официального английского текста.

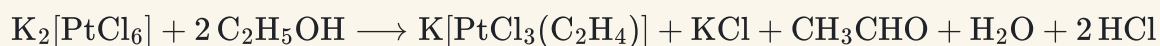
Ответы

• 4.1

Метод 1:



Метод 2:



Метод 3:



- **4.2** Это изотопы ^{195}Pt , ^{35}Cl , ^{12}C и ^1H . Массовое число равно 328, что соответствует номинальной массе 328 у.

• 4.3

Структура	Число окружений Н	Атомы Н в каждом окружении	Число окружений С
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

- **4.4 А — димер Цейзе**, $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$: два хлоридных мостика соединяют атомы Pt. Каждый атом Pt дополнительно связан с одним концевым хлоридом и одним концевым η^2 -этенем. Две половины связаны операцией инверсии; связь Pt–Pt отсутствует.
- **4.5** Все центры Pt имеют квадратно-плоское расположение четырёх лигандных позиций. Каждый алкен координирован по двойной связи, η^2 .

Продукт	Формула	Требуемое расположение
B	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_3\text{NH}_2)]$	Метиламин в транс-положении к этену; хлориды во взаимном транс-положении
C	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)]$	Анилин в транс-положении к этену; хлориды во взаимном транс-положении
D	$\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)]$	Стирол занимает позицию алкена в соли Цейзе

Продукт	Формула	Требуемое расположение
E	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{Py})]$	Пиридин в транс-положении к стиролу; хлориды во взаимном транс-положении
F	$[\text{PtCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)]\text{Cl}$	Два донорных атома N находятся в цис-положении; этен и координированный хлорид находятся в цис-положении
G	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$	Этены во взаимном транс-положении; хлориды во взаимном транс-положении

Названия и SMILES приведены ниже вместе с пояснениями к структурам.

- 4.6 D: только i. F: iii и iv.

Решение

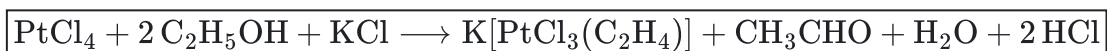
В приведённых ниже координационных SMILES используется расширение для обозначения донорно-акцепторных связей $\rightarrow$ или $\leftarrow$. Две донорно-акцепторные связи от атомов углерода к Pt представляют η^2 -алкен, который занимает **одну лигандную позицию**. Требуемая координационная геометрия описана словами, поскольку эти строки её не кодируют. SMILES формульных единиц неорганических соединений не задают их кристаллические структуры.

4.1 — Получение соли Цейзе

В методах 1 и 2 платина восстанавливается из степени окисления +4 до +2. Из двух расходуемых молекул этанола:

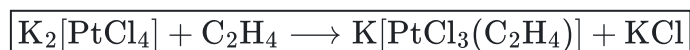
- Одна окисляется до этанала, отдавая два электрона, необходимых для этого восстановления.
- Одна образует этен путём отщепления воды.

Таким образом, суммарные уравнения с расставленными коэффициентами имеют вид:



В каждом уравнении на одну формульную единицу соли Цейзе расходуется ровно две молекулы этанола. Например, двенадцать атомов водорода этанола распределяются следующим образом: четыре — в координированном этене, четыре — в этанале, два — в воде и два — в хлороводороде.

Метод 3 представляет собой замещение лиганда без изменения степени окисления платины: этен замещает один координированный хлорид.



В этих уравнениях участвуют следующие вещества:

Вещество	Название	SMILES
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Этанол	CCO
C_2H_4	Этен, или этилен	C=C
CH_3CHO	Этаналь, или ацетальдегид	CC=O

Вещество	Название	SMILES
H ₂ O	Вода	O
HCl	Хлороводород	Cl
KCl	Хлорид калия	[K+] . [Cl-]
PtCl ₄	Хлорид платины(IV)	[Cl-] -> [Pt+4] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]
K ₂ [PtCl ₆]	Гексахлороплатинат(IV) калия	[K+] . [K+] . [Cl-] -> [Pt+4] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]
K ₂ [PtCl ₄]	Тетрахлороплатинат(II) калия	[K+] . [K+] . [Cl-] -> [Pt+2] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <- [Cl-]
K[PtCl ₃ (C ₂ H ₄)]	Трихлоро(η ² -этен)платинат(II) калия, соль Цейзе	[K+] . Cl=C-> [Pt+2] (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) (<- [Cl-]) <-1

4.2 — Массовое число изотопного состава

Выберем наиболее распространённый изотоп **каждого элемента**, а не атомные массы, усреднённые с учётом изотопной распространённости:

Элемент	Выбранный изотоп	Заданная распространённость
Pt	¹⁹⁵ Pt	33.8%
Cl	³⁵ Cl	75.8%
C	¹² C	98.9%
H	¹ H	99.99%

Сумма массовых чисел равна

$$A = 195 + 3(35) + 2(12) + 4(1) = \boxed{328}.$$

Массовое число безразмерно; соответствующая номинальная масса иона равна 328 у. Точную изотопную массу невозможно рассчитать только по массовым числам.

Выбранный **изотополог аниона трихлоро(η²-этен)платината(II)** имеет следующую запись SMILES с явно указанными изотопами:

[1H][12C]1([1H])=[12C]([1H])([1H])->[195Pt+2](<-[35Cl-])(<-[35Cl-])(<-[35Cl-])<-1

4.3 — Окружения в ЯМР

Следует подсчитывать химически различающиеся окружения, а не отдельные линии, возникающие вследствие спин-спинового взаимодействия. Ядра, связанные операциями симметрии, имеют одинаковый химический сдвиг в обычной ахиральной среде при измерении ЯМР.

Для справки ниже приведено описание связности атомов в предложенных структурах. В ковалентных SMILES для Z1–Z3 и Z5 формальный заряд Pt служит для формального учёта в SMILES и не указывает его степень окисления.

Структура	Название или описание структуры	SMILES
Z1	Предложенный анион дихлоро(2-хлорэтил)платината с хелатной координацией через углерод и хлор	ClCCl->[Pt-]1(Cl)Cl

Структура	Название или описание структуры	SMILES
Z2	Предложенный анион трихлоро(этилиден)платины с группой $Pt=CHCH_3$	<chem>CC=[Pt-](Cl)(Cl)Cl</chem>
Z3	Предложенный анион трихлоро(этан-1,2-диил)платината; платиноциклопропан с одним атомом углерода в базальной позиции и другим в апикальной	<chem>C1C[Pt-]1(Cl)(Cl)Cl</chem>
Z4	Трихлоро(η^2 -этен)платинат(II), анион Цейзе	<chem>Cl=C->[Pt+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-1</chem>
Z5	Предложенный анион трихлоро(этан-1,2-диил)платината; оба атома углерода находятся в базальных позициях, а один хлорид — в апикальной	<chem>C1C[Pt-]1(Cl)(Cl)Cl</chem>

Различие между Z3 и Z5 является геометрическим и поэтому не отражается в их одинаковых SMILES, описывающих связность атомов.

- **Z1:** Два атома углерода имеют различную связность: один непосредственно связан с Pt, а другой — с координирующимся атомом хлора. Поэтому они дают **два окружения углерода**. Отражение в плоскости каркаса тяжёлых атомов меняет местами два атома водорода каждой метиленовой группы, что даёт **два окружения водорода, 2 + 2**.
- **Z2:** Атом углерода метильной группы и связанный с Pt атом углерода метиновой группы различаются. Атомы водорода метильной группы образуют обычный эквивалентный набор из трёх протонов, тогда как атом водорода метиновой группы отличается от них. Таким образом, имеются **два окружения водорода, 3 + 1**, и **два окружения углерода**. Здесь используется обычное усреднение в метильной группе; различные координационные позиции не обмениваются.
- **Z3:** Один атом углерода занимает базальную позицию, а другой — апикальную, поэтому атомы углерода неэквивалентны. Плоскость симметрии, проходящая через Pt и два атома углерода, меняет местами два атома водорода при каждом атоме углерода. Таким образом, имеются **два окружения водорода, 2 + 2**, и **два окружения углерода**.
- **Z4:** Ось C–C этена перпендикулярна квадратной координационной плоскости. Операции симметрии меняют местами два атома углерода, а также два атома водорода при каждом атоме углерода. Следовательно, **все четыре атома водорода эквивалентны**, и **оба атома углерода эквивалентны**.
- **Z5:** Плоскость симметрии меняет местами две позиции атомов углерода, поэтому имеется **одно окружение углерода**. Однако апикальный хлорид делает две стороны базальной плоскости различными. Атомы водорода по разные стороны этой плоскости неэквивалентны, что даёт **два окружения водорода, 2 + 2**.

Следовательно:

Структура	Окружения H	Атомы H в каждом окружении	Окружения C
Z1	2	2 + 2	2
Z2	2	3 + 1	2
Z3	2	2 + 2	2

Структура	Окружения Н	Атомы Н в каждом окружении	Окружения С
Z4	1	4	1
Z5	2	2 + 2	1

4.4 — Структура А

Каждый квадратно-плоский центр Pt имеет один этеновый лиганд и поэтому требует трёх связей с хлоридами. Для двух центров Pt требуется в общей сложности шесть связей Pt–Cl, но А содержит лишь четыре атома хлора.

Пусть b — число мостиковых хлоридов, а t — число концевых хлоридов. Тогда

$$b + t = 4, \quad 2b + t = 6,$$

откуда

$$b = 2, \quad t = 2.$$

Таким образом, **А — ди-μ-хлоро-бис[хлоро(η^2 -этен)платина(II)]**, обычно называемая **димером Цейзе**.

SMILES:

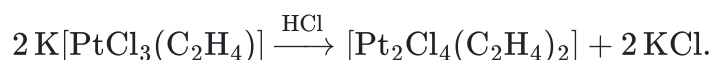
Cl=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])<-[Cl-]->[Pt+2]3(<-[Cl-])(<-C=C->3)<-[Cl-]->2

Чтобы точно изобразить эту структуру:

1. Нарисуйте четырёхчленный цикл, последовательными вершинами которого являются Pt_1 , мостиковый Cl_a , Pt_2 и мостиковый Cl_b .
2. Присоедините к каждому Pt один концевой хлорид и один концевой η^2 -этен.
3. При Pt_1 расположите этен в транс-положении к Cl_a , а концевой хлорид — в транс-положении к Cl_b .
4. При Pt_2 расположите этен в транс-положении к Cl_b , а концевой хлорид — в транс-положении к Cl_a .

Тогда центр цикла является центром инверсии. Два этена являются концевыми и связаны операцией инверсии, как и два концевых хлорида. **Не изображайте связь Pt–Pt.**

Суммарное уравнение реакции образования с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь HCl обозначает указанное условие реакции и не расходуется в суммарном уравнении.

4.5 — Структуры В–Г

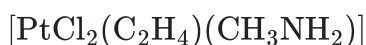
Этен обладает более сильным транс-эффектом, чем хлорид. Поэтому замещение преимущественно происходит в позиции хлорида, находящегося **в транс-положении к этену**. В А это мостиковая связь Pt–Cl; её разрыв позволяет входящему лиганду занять эту позицию.

Входящие молекулярные лиганды:

Лиганд	Название	SMILES
CH_3NH_2	Метиламин	CN
$C_6H_5NH_2$	Анилин	Nc1ccccc1
$C_6H_5CH=CH_2$	Стирол, или этенилбензол	C=Cc1ccccc1

Лиганд	Название	SMILES
Py, C ₅ H ₅ N	Пиридин	n1cccccc1
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	Этан-1,2-диамин, или этилендиамин	NCCN

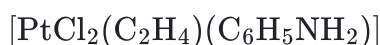
В — транс-Дихлоро(η^2 -этен)(метиламин)платина(II)



SMILES: CN->[Pt+2]1(<- [Cl-])(<- [Cl-])<-C=C->1

Изобразите метиламин, координированный через N **в транс-положении к этену**. Два хлорида занимают оставшиеся взаимные транс-позиции.

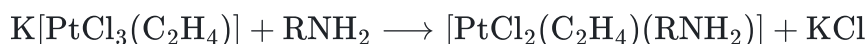
С — транс-Дихлоро(η^2 -этен)(анилин)платина(II)



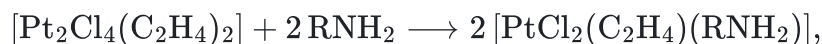
SMILES: c1cccccc1N->[Pt+2]2(<- [Cl-])(<- [Cl-])<-C=C->2

Изобразите анилин, координированный через атом N аминогруппы **в транс-положении к этену**, с двумя хлоридами во взаимном транс-положении.

Оба способа получения В и С описываются следующими уравнениями с расставленными коэффициентами

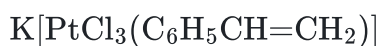


и



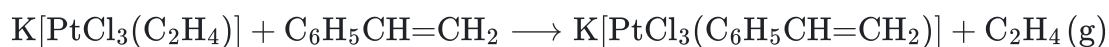
где при $R = \text{CH}_3$ образуется В, а при $R = \text{C}_6\text{H}_5$ — С.

Д — Трихлоро(η^2 -стирол)платинат(II) калия



SMILES: [K+].c1cccccc1C2=C->[Pt+2](<- [Cl-])(<- [Cl-])(<- [Cl-])<-2

Замените этен в соли Цейзе стиролом, координированным через два атома углерода его **винильной двойной связи**. Фенильное кольцо не является координирующей группой. Остальные три лигандные позиции остаются занятыми хлоридами.

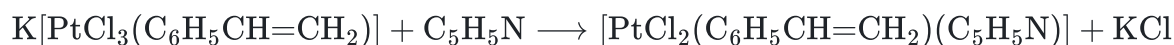


Е — транс-Дихлоро(пиридин)(η^2 -стирол)платина(II)



SMILES: c1cccccc1C2=C->[Pt+2]<-2(<- [Cl-])(<- [Cl-])<-n3cccccc3

Пиридин координируется через N в позиции хлорида, находящегося **в транс-положении к стирилу**. Оставшиеся хлориды находятся во взаимном транс-положении.



Ф — Хлорид хлоро(η^2 -этен)(этан-1,2-диамин- $\kappa^2 N, N'$)платины(II)



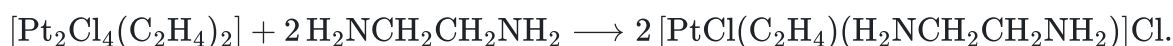
SMILES: [Cl-].C1=C->[Pt+2]2<-1(<- [Cl-])<-NCCN->2

Изобразите оба атома азота одной молекулы этилендиамина координированными в **соседних позициях при Pt**, с образованием пятичленного хелатного цикла Pt–N–C–C–N. Этен и координированный хлорид занимают две другие соседние позиции.

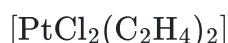
Таким образом:

- Один донорный атом N находится в транс-положении к этену.
- Другой донорный атом N находится в транс-положении к координированному хлориду.
- Комплексный ион имеет заряд +1 и один внешний хлоридный противоион.

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



G — транс-Дихлоробис(η²-этен)платина(II)



SMILES: C1=C->[Pt+2]2<-1(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-C=C->2

Входящий этен замещает связь с мостиковым хлоридом в транс-положении к исходному этену. Поэтому **два этеновых лиганда находятся во взаимном транс-положении**, а два хлорида — также во взаимном транс-положении.



4.6 — Движущие силы

Образование D: только i — образование газа.

Стирол замещает координированный этен с выделением $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$. Удаление этена из реакционной смеси способствует образованию D. Таким образом, к этой реакции обмена алкенов применимо только i.

Образование F: iii и iv — транс-эффект и хелатный эффект.

Сильный транс-эффект координированного этена облегчает разрыв мостиковой связи Pt–Cl в транс-положении к нему. Один атом азота этилендиамина связывается в этой позиции. Затем второй атом азота связывается в соседней позиции, замещая ещё одну связь с хлоридом и замыкая пятичленный хелатный цикл.

Таким образом, **транс-эффект определяет направление замещения, а хелатный эффект способствует связыванию обоих донорных атомов N одного и того же лиганда**. В смысле, подразумеваемом в вопросе, применимы оба пункта: **iii и iv**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 5: Кисотно-основные равновесия в воде

Раствор (X) содержит две слабые одноосновные кислоты (имеющие **один** кислотный протон): HA с константой диссоциации кислоты $K_{\text{HA}} = 1.74 \times 10^{-7}$ и HB с константой диссоциации кислоты $K_{\text{HB}} = 1.34 \times 10^{-7}$. Раствор X имеет pH 3.75.

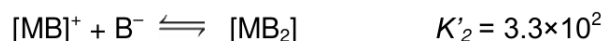
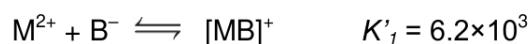
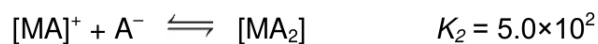
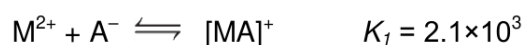
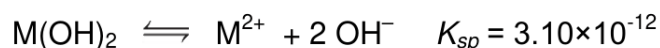
5.1 Для полного титрования 100 cm^3 раствора **X** требуется 100 cm^3 раствора NaOH ($c = 0.220 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Рассчитайте исходную (общую) концентрацию ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) каждой кислоты в растворе **X**.

При необходимости используйте обоснованные приближения. [$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ при 298 K]

5.2 Рассчитайте pH раствора **Y**, в котором исходная концентрация NaA составляла $6.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, а NaB — $4.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

5.3 При добавлении большого количества дистиллированной воды к раствору **X** получается очень (бесконечно) разбавленный раствор, в котором общие концентрации кислот близки к нулю. Рассчитайте степень диссоциации каждой кислоты в этом разбавленном растворе в процентах.

5.4. К раствору **Y** добавляют буферный раствор для поддержания pH 10.0. Считайте, что объём полученного раствора **Z** не изменяется. Рассчитайте растворимость (в $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) вещества $\text{M}(\text{OH})_2$ в **Z**, учитывая, что анионы A^- и B^- могут образовывать комплексы с M^{2+} :



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1:** При использовании полных уравнений равновесия и балансов

$$C_{\text{HA}} \approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_{\text{HB}} \approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Допустимое приближение малой степени диссоциации даёт соответственно 5.36×10^{-2} и $1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

- 5.2:** pH = 9.90.

- 5.3:** HA : 63.5%, HB : 57.3%.

- 5.4:** $s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

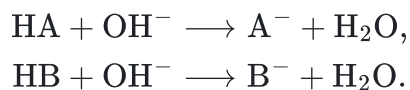
Решение

Кислоты, сопряжённые основания, соли и комплексы металла заданы только общими обозначениями. По ним нельзя установить конкретные вещества, однозначные записи SMILES и координационную геометрию. Явно определённые химические частицы, используемые ниже, — вода O, ион гидроксония $[\text{OH}_3^+]$, гидроксид-ион $[\text{OH}^-]$, ион натрия $[\text{Na}^+]$ и гидроксид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$.

Обозначим $K_A = K_{\text{HA}}$, $K_B = K_{\text{HB}}$ и $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$.

5.1 — Исходные общие концентрации

Обе кислоты одноосновные, поэтому реакции их нейтрализации имеют вид



Таким образом, необходимое количество гидроксид-ионов равно суммарному количеству вещества двух кислот:

$$n_{\text{кислот}} = (0.100 \text{ dm}^3)(0.220 \text{ mol dm}^{-3}) = 0.0220 \text{ mol}.$$

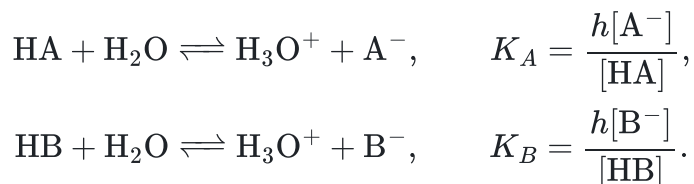
Определим аналитические концентрации

$$C_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-], \quad C_B = [\text{HB}] + [\text{B}^-].$$

Поскольку исходный объём пробы равен 0.100 dm^3 ,

$$C_A + C_B = 0.220 \text{ mol dm}^{-3}. \quad (1)$$

Равновесия диссоциации кислот имеют вид



Из заданного значения pH следует

$$h = 10^{-3.75} = 1.77828 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Совместное рассмотрение каждого равновесия диссоциации и соответствующего материального баланса даёт

$$[\text{A}^-] = \frac{K_A C_A}{h + K_A}, \quad [\text{B}^-] = \frac{K_B C_B}{h + K_B}.$$

Условие электронейтральности требует

$$h = [\text{A}^-] + [\text{B}^-] + [\text{OH}^-],$$

откуда

$$h - \frac{K_w}{h} = \frac{K_A C_A}{h + K_A} + \frac{K_B C_B}{h + K_B}. \quad (2)$$

Решение уравнений (1) и (2) даёт

$$C_A = 0.0542179 \text{ mol dm}^{-3}, \quad C_B = 0.1657821 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}C_{\text{HA}} &\approx 5.42 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}, \\ C_{\text{HB}} &\approx 1.66 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}.\end{aligned}$$

В допустимом приближении $h \gg K_A, K_B$, поэтому каждая кислота диссоциирует лишь в небольшой степени, а концентрацией гидроксид-ионов можно пренебречь. Тогда уравнение (2) принимает вид

$$h^2 \approx K_A C_A + K_B C_B.$$

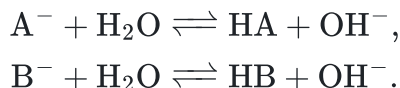
Используя $C_B = 0.220 - C_A$, получаем

$$C_A \approx \frac{10^{-7.50} - (1.34 \times 10^{-7})(0.220)}{1.74 \times 10^{-7} - 1.34 \times 10^{-7}} = 0.0535694 \text{ mol dm}^{-3},$$
$$C_B \approx 0.166431 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Небольшое отличие от полного расчёта усиливается из-за близости констант диссоциации двух кислот.

5.2 — pH раствора Y

Анионы подвергаются гидролизу с образованием щелочной среды:



Их константы основности равны

$$\begin{aligned}K_{b,A} &= \frac{K_w}{K_A} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.74 \times 10^{-7}} = 5.7471 \times 10^{-8}, \\K_{b,B} &= \frac{K_w}{K_B} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.34 \times 10^{-7}} = 7.4627 \times 10^{-8}.\end{aligned}$$

Пусть $x = [OH^-]$. Поскольку степень гидролиза мала,

$$[A^-] \approx 0.0600 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [B^-] \approx 0.0400 \text{ mol dm}^{-3}.$$

В обеих реакциях гидролиза концентрация гидроксид-ионов одна и та же:

$$[HA] \approx \frac{K_{b,A}(0.0600)}{x}, \quad [HB] \approx \frac{K_{b,B}(0.0400)}{x}.$$

Из материального баланса и баланса зарядов следует

$$x = [HA] + [HB] + h \approx [HA] + [HB],$$

поэтому

$$x^2 \approx K_{b,A}(0.0600) + K_{b,B}(0.0400).$$

Следовательно,

$$x = \sqrt{(5.7471 \times 10^{-8})(0.0600) + (7.4627 \times 10^{-8})(0.0400)} = 8.0208 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned}\text{pOH} &= 4.0958, & \text{pH} &= 14.0000 - 4.0958 = 9.9042, \\& & \boxed{\text{pH} = 9.90}.\end{aligned}$$

Для каждого аниона доля протонированной формы составляет менее 0.1%, что подтверждает применимость приближения.

5.3 — Диссоциация при бесконечном разбавлении

Вода подвергается автопротолизу:



При стремлении концентраций обеих кислот к нулю их вклады в баланс зарядов исчезают. Поэтому

$$h \longrightarrow \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Для каждой кислоты степень диссоциации равна

$$\alpha = \frac{[\text{сопряжённое основание}]}{[\text{кислота}] + [\text{сопряжённое основание}]} = \frac{K_a}{K_a + h}.$$

Следовательно,

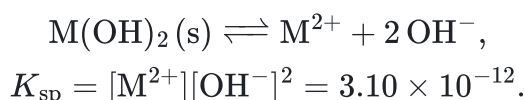
$$100\alpha_A = 100 \frac{1.74 \times 10^{-7}}{1.74 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{63.5\%},$$

$$100\alpha_B = 100 \frac{1.34 \times 10^{-7}}{1.34 \times 10^{-7} + 1.00 \times 10^{-7}} = \boxed{57.3\%}.$$

Ни одно из предельных значений степени диссоциации не равно 100%, поскольку вода поддерживает ненулевую концентрацию ионов гидроксония, сопоставимую с заданными константами диссоциации кислот.

5.4 — Растворимость в буферном растворе Z

Равновесие растворения имеет вид



При поддерживаемом значении pH 10.0

$$h = 1.00 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{h} = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно, концентрация свободных ионов металла фиксирована:

$$m = [\text{M}^{2+}] = \frac{3.10 \times 10^{-12}}{(1.00 \times 10^{-4})^2} = 3.10 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \quad (3)$$

Равновесия комплексообразования имеют вид

Реакция	Ступенчатая константа образования
$\text{M}^{2+} + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}]^+$	$K_1 = 2.1 \times 10^3$
$[\text{MA}]^+ + \text{A}^- \rightleftharpoons [\text{MA}_2]$	$K_2 = 5.0 \times 10^2$
$\text{M}^{2+} + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}]^+$	$K'_1 = 6.2 \times 10^3$
$[\text{MB}]^+ + \text{B}^- \rightleftharpoons [\text{MB}_2]$	$K'_2 = 3.3 \times 10^2$

Пусть $a = [\text{A}^-]$ и $b = [\text{B}^-]$. Тогда

$$[\text{MA}]^+ = K_1 m a, \quad [[\text{MA}_2]] = K_1 K_2 m a^2,$$

$$[\text{MB}]^+ = K'_1 m b, \quad [[\text{MB}_2]] = K'_1 K'_2 m b^2.$$

При комплексообразовании расходуются значительные количества обоих лигандов, поэтому их свободные концентрации необходимо определять из соответствующих материальных балансов.

При неизменном объёме

$$0.0600 = a + [\text{HA}] + [[\text{MA}]^+] + 2[[\text{MA}_2]],$$

$$0.0400 = b + [\text{HB}] + [[\text{MB}]^+] + 2[[\text{MB}_2]].$$

Множители 2 учитывают наличие двух лигандов в каждом нейтральном комплексе. Поскольку

$$[\text{HA}] = \frac{h}{K_A}a, \quad [\text{HB}] = \frac{h}{K_B}b,$$

уравнения баланса принимают вид

$$2K_1K_2ma^2 + \left(1 + \frac{h}{K_A} + K_1m\right)a = 0.0600,$$

$$2K'_1K'_2mb^2 + \left(1 + \frac{h}{K_B} + K'_1m\right)b = 0.0400.$$

После подстановки числовых значений, если концентрации выражены в mol dm^{-3} ,

$$651.0a^2 + 1.651575a - 0.0600 = 0,$$

$$1268.52b^2 + 2.922746b - 0.0400 = 0.$$

Положительные корни равны

$$a = 8.41526 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}, \quad b = 4.58033 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Подстановка в выражения для констант образования даёт приведённые ниже концентрации растворённых форм металла; для суммирования сохранены дополнительные цифры.

Частица, содержащая металл	Концентрация (mol dm^{-3})
M^{2+}	0.000310000
$[\text{MA}]^+$	0.00547833
$[\text{MA}_2]$	0.0230508
$[\text{MB}]^+$	0.00880340
$[\text{MB}_2]$	0.0133064

Каждая частица содержит один атом металла. Поэтому растворимость равна

$$\begin{aligned} s &= [\text{M}^{2+}] + [[\text{MA}]^+] + [[\text{MA}_2]] \\ &\quad + [[\text{MB}]^+] + [[\text{MB}_2]] \\ &= 0.0509489 \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

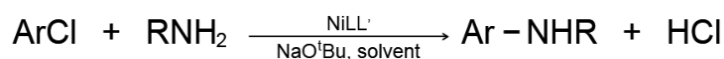
Таким образом,

$$s(\text{M}(\text{OH})_2) \approx 5.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

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

Задача 6: Химическая кинетика

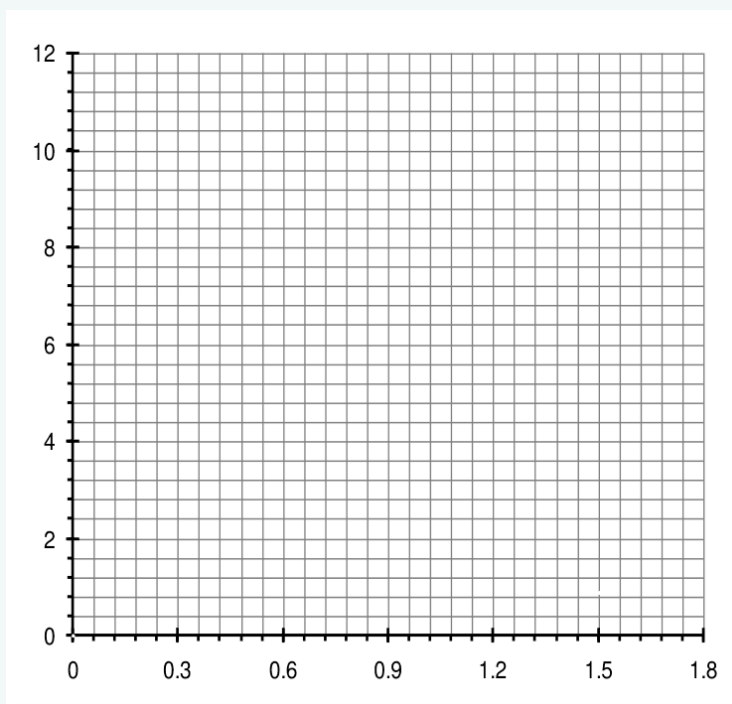
Аминирование арилгалогенидов, катализируемое переходными металлами, стало одним из наиболее эффективных методов синтеза ариламинов. Суммарная реакция аминирования арилхлорида в основных условиях, катализируемая никелем, имеет вид:



где NiLL' — никелевый комплекс, выступающий в роли катализатора. Реакция протекает в несколько стадий, в элементарных актах которых могут участвовать катализатор, реагенты и растворитель.

Для определения порядка реакции по каждому реагенту исследовали зависимость начальной скорости реакции от концентрации каждого реагента при большом избытке всех остальных реагентов. Некоторые кинетические данные при 298 K приведены в таблицах ниже. (При желании воспользуйтесь координатными сетками.)

$[\text{ArCl}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.1	0.2	0.4	0.6
Начальная скорость ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	1.88×10^{-5}	4.13×10^{-5}	9.42×10^{-5}	1.50×10^{-4}

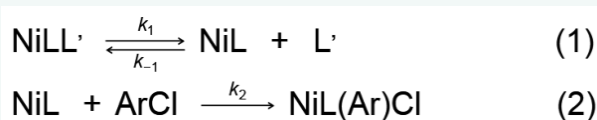


$[\text{NiLL}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	6×10^{-3}	9×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Начальная скорость ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	6.01×10^{-5}	7.80×10^{-5}	1.10×10^{-4}

$[\text{L}'] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.06	0.09	0.12	0.15
Начальная скорость ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	5.8×10^{-5}	4.3×10^{-5}	3.4×10^{-5}	2.8×10^{-5}

6.1 Определите порядки реакции по реагентам, считая их целыми числами.

Для изучения механизма этой реакции использовали спектроскопию ЯМР на ядрах ^1H , ^{31}P , ^{19}F и ^{13}C , чтобы идентифицировать основные комплексы переходного металла в растворе, а начальные скорости измеряли методом реакционной калориметрии. Промежуточное соединение $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$ можно выделить при комнатной температуре. Первые две стадии суммарной реакции включают диссоциацию лиганда из NiLL' (стадия 1) при 50°C , за которой следует окислительное присоединение (стадия 2) арилхлорида к NiL при комнатной температуре (rt):



6.2 Используя приближение стационарных концентраций, выведите кинетическое уравнение образования $[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]$.

В последующих стадиях суммарной реакции участвуют амин (RNH_2) и $^t\text{BuONa}$. Для определения порядков реакции по RNH_2 и $^t\text{BuONa}$ исследовали зависимость начальных скоростей реакции от концентраций этих двух реагентов при большом избытке остальных реагентов. Некоторые результаты приведены в таблицах ниже.

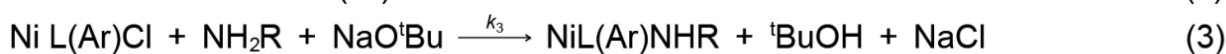
$[\text{NaO}^t\text{Bu}] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.2	0.6	0.9	0.12
Начальная скорость ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.16×10^{-5}	4.12×10^{-5}	4.24×10^{-5}	4.20×10^{-5}

$[\text{RNH}_2] \text{ (mol dm}^{-3}\text{)}$	0.3	0.6	0.9	1.2
Начальная скорость ($\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$)	4.12×10^{-5}	4.26×10^{-5}	4.21×10^{-5}	4.23×10^{-5}

6.3 Определите порядки реакции по каждому из этих реагентов, считая каждый из них целым числом.

(При желании воспользуйтесь координатными сетками)

В ходе каталитического цикла катализатор может входить в состав ряда различных структур. Одна из стадий цикла будет лимитировать скорость реакции. Предлагаемый цикл катализируемого никелем сочетания арилгалогенидов с аминами имеет следующий вид:



6.4 Используя приближение стационарных концентраций и уравнение материального баланса, выведите кинетическое уравнение для $d[\text{ArNHR}]/dt$ для приведённого выше механизма через начальную концентрацию катализатора $[\text{NiLL}']_0$ и концентрации $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$, $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$ и $[\text{L}']$.

6.5 Приведите упрощённый вид кинетического уравнения из пункта 6.4, считая, что k_1 очень мала.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** Первый порядок по ArCl , первый порядок по NiLL' и порядок -1 по L' .
- **6.2:**

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}$$

- **6.3:** Нулевой порядок как по RNH_2 , так и по NaO^tBu .

• 6.4:

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}$$

- 6.5: Когда k_1 настолько мала, что в знаменателе преобладает $k_{-1} [\text{L}']$,

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}$$

Решение

Группы Ar, R, L и L' не конкретизированы, поэтому нельзя однозначно задать молекулярные структуры и полные молекулярные записи SMILES. Следующие шаблоны с универсальными атомами-заполнителями обозначают частицы, используемые ниже. Помеченные атомы-заполнители [*:1], [*:2], [*:3] и [*:4] представляют соответственно неуточнённые арильный и органический фрагменты, а также фрагменты лигандов L и L'.

Частица	Название или описание	SMILES или схематический шаблон SMILES
ArCl	Арилхлорид	[*:1]Cl
RNH ₂ , также записывается как NH ₂ R	Первичный амин	[*:2]N
ArNHR	N-замещённый ариламин	[*:1]N[*:2]
L, L'	Неуточнённые лиганды	[*:3], [*:4]
NiLL'	Никелевый катализатор с обоими лигандами	[*:3]->[Ni]<-[*:4]
NiL	Никелевый комплекс после диссоциации лиганда	[*:3]->[Ni]
NiL(Ar)Cl	Промежуточный арилхлоридный комплекс никеля с лигандом L	[*:3]->[Ni]([*:1])Cl
NiL(Ar)NHR	Промежуточный ариламидный комплекс никеля с лигандом L	[*:3]->[Ni]([*:1])N[*:2]
NaO ^t Bu	трет-Бutoксид натрия	[Na+].[O-]C(C)(C)C
^t BuOH	трет-Бутанол, или 2-метилпропан-2-ол	CC(C)(C)O
NaCl	Хлорид натрия	[Na+].[Cl-]
HCl	Хлороводород	[H]Cl

Шаблоны никелевых комплексов показывают лишь схематическую связность атомов. Они не задают дентатность лигандов, степени окисления металла, конформацию или координационную геометрию. Отдельные записи SMILES также не описывают перемещение электронов в механизме реакции.

6.1 — Порядки реакции по арилхлориду, катализатору и свободному лиганду

При постоянных концентрациях всех остальных веществ запишем начальную скорость в виде

$$r = Kc^n.$$

Для двух измерений

$$n = \frac{\ln(r_2/r_1)}{\ln(c_2/c_1)}.$$

Использование первого и последнего измерений в каждой таблице даёт:

Реагент с изменяемой концентрацией	Отношение концентраций c_2/c_1	Отношение скоростей r_2/r_1	Рассчитанное значение n	Принятое целочисленное значение
ArCl	6.00	7.98	1.16	+1
NiLL'	2.50	2.67	1.07	+1
L'	2.50	0.483	-0.795	-1

Например,

$$n_{\text{ArCl}} = \frac{\ln[(1.50 \times 10^{-4})/(1.88 \times 10^{-5})]}{\ln(0.6/0.1)} = 1.16.$$

Результаты измерений не подчиняются в точности степенным зависимостям с целочисленными показателями, однако при заданном предположении о целочисленных порядках они дают

$$n_{\text{ArCl}} = 1, \quad n_{\text{NiLL}'} = 1, \quad n_{\text{L}'} = -1.$$

Таким образом, в условиях измерений

$$r \propto \frac{[\text{NiLL}'][\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

Отрицательный порядок означает, что добавление свободного лиганда тормозит реакцию.

6.2 — Применение приближения стационарных концентраций к первым двум стадиям

Введём обозначения

$$c = [\text{NiLL}'], \quad x = [\text{NiL}], \quad a = [\text{ArCl}], \quad \ell = [\text{L}'].$$

Промежуточное соединение NiL образуется при диссоциации лиганда и расходуется при обратном присоединении лиганда и окислительном присоединении. Поэтому

$$\frac{dx}{dt} = k_1c - k_{-1}x\ell - k_2xa.$$

Применяя приближение стационарных концентраций к NiL, получаем

$$0 \simeq k_1c - (k_{-1}\ell + k_2a)x,$$

откуда

$$x \simeq \frac{k_1c}{k_{-1}\ell + k_2a}.$$

Скорость образования промежуточного арилхлоридного комплекса никеля равна скорости стадии (2):

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = k_2xa.$$

Следовательно,

$$\frac{d[\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}'] [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_2 [\text{ArCl}]}.$$

Здесь $[\text{NiLL}']$ — концентрация именно этой формы катализатора; она ещё не заменена сохраняющейся суммарной концентрацией никеля.

6.3 — Порядки реакции по амину и основанию

При изменении концентрации основания в пределах приведённых значений скорость изменяется лишь от 4.12×10^{-5} до $4.24 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, то есть приблизительно на 3%.

Аналогично, при четырёхкратном увеличении концентрации амина скорость остаётся практически неизменной и составляет

$$r \simeq 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Таким образом, в исследованных диапазонах скорость практически не зависит от концентрации ни одного из этих реагентов. Целочисленные порядки равны

$$n_{\text{RNH}_2} = 0, \quad n_{\text{NaO}^t\text{Bu}} = 0.$$

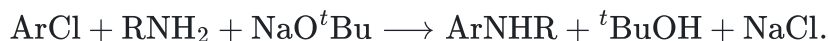
Нулевой порядок не означает, что эти реагенты не участвуют в механизме; их концентрации не определяют скорость в данном кинетическом режиме.

6.4 — Кинетическое уравнение полного каталитического цикла

В дополнение к обозначениям выше введём

$$\begin{aligned} y &= [\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}], & z &= [\text{NiL}(\text{Ar})\text{NHR}], \\ n &= [\text{NH}_2\text{R}], & b &= [\text{NaO}^t\text{Bu}], & C_T &= [\text{NiLL}']_0. \end{aligned}$$

Суммируя стадии (2)–(4), получаем уравненное суммарное уравнение реакции



Для полного цикла уравнения баланса трёх промежуточных соединений в приближении стационарных концентраций имеют вид

$$\begin{aligned} 0 &\simeq \frac{dx}{dt} = k_1 c - k_{-1} \ell x - k_2 a x + k_4 z, \\ 0 &\simeq \frac{dy}{dt} = k_2 a x - k_3 n b y, \\ 0 &\simeq \frac{dz}{dt} = k_3 n b y - k_4 z. \end{aligned}$$

Член $+k_4 z$ в первом уравнении принципиально важен: на стадии (4) регенерируется NiL .

Последние два уравнения показывают, что скорости прямых реакций на стадиях (2), (3) и (4) равны:

$$r = \frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = k_4 z = k_3 n b y = k_2 a x.$$

Отсюда

$$y = \frac{k_2 a}{k_3 n b} x, \quad z = \frac{k_2 a}{k_4} x.$$

Подставляя $k_4 z = k_2 a x$ в первое уравнение стационарного состояния, получаем

$$k_1 c = k_{-1} \ell x, \quad c = \frac{k_{-1} \ell}{k_1} x.$$

Каждая форма катализатора содержит один атом никеля, поэтому из закона сохранения количества никеля следует

$$C_T = c + x + y + z.$$

Подстановка даёт

$$C_T = x \left(\frac{k_{-1} \ell}{k_1} + 1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right).$$

Выражая x и используя $r = k_2 a x$, получаем

$$r = \frac{k_1 k_2 a C_T}{k_{-1} \ell + k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right)}.$$

Следовательно,

$$\frac{d[\text{ArNHR}]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{k_{-1} [\text{L}'] + k_1 \left(1 + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_3 [\text{NH}_2\text{R}] [\text{NaO}^t\text{Bu}]} + \frac{k_2 [\text{ArCl}]}{k_4} \right)}.$$

Для элементарных стадий в приведённой записи единицы измерения констант скорости имеют вид

$$\begin{aligned} &= [k_4] = \text{s}^{-1}, \\ [k_{-1}] &= [k_2] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \\ [k_3] &= \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно, каждый член знаменателя имеет единицы измерения s^{-1} , а получаемая скорость — $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$.

6.5 — Предельный случай малой k_1

При фиксированной ненулевой концентрации свободного лиганда необходимое приближение имеет вид

$$k_1 \left(1 + \frac{k_2 a}{k_3 n b} + \frac{k_2 a}{k_4} \right) \ll k_{-1} \ell.$$

Тогда знаменатель в пункте 6.4 упрощается до $k_{-1} \ell$, что даёт

$$r \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0 [\text{ArCl}]}{[\text{L}']}.$$

В этом предельном случае большая часть никеля остаётся в форме NiLL' , и

$$[\text{NiL}] \simeq \frac{k_1}{k_{-1}} \frac{[\text{NiLL}']_0}{[\text{L}']}.$$

Упрощённое кинетическое уравнение предсказывает в точности принятые экспериментальные порядки реакции:

Реагент	Предсказываемый порядок
Арилхлорид	+1

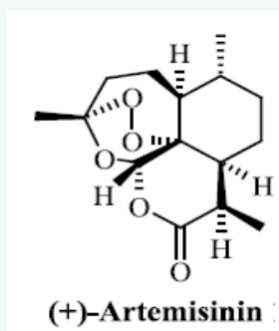
Реагент	Предсказываемый порядок
Никелевый катализатор, суммарная концентрация	+1
Свободный лиганд	-1
Амин	0
трет-Бутоксид натрия	0

Эффективный коэффициент $k_1 k_2 / k_{-1}$ имеет единицы измерения s^{-1} .

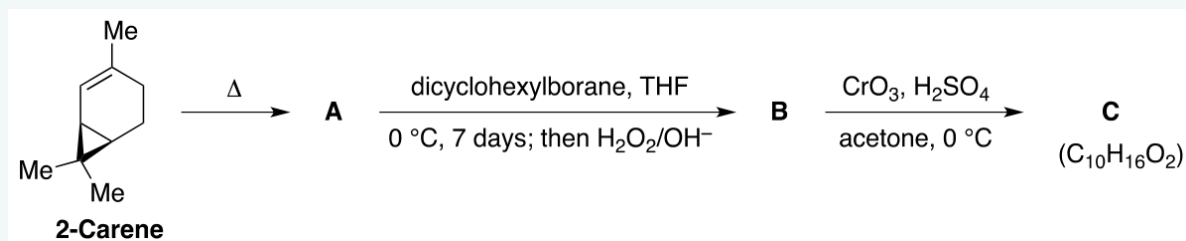
Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Синтез артемизинина

(+)-Артемизинин, выделенный из *Artemisia annua* L. (цинхао, *Compositae*), является сильнодействующим противомалярийным средством, эффективным против устойчивых штаммов *Plasmodium*. Ниже представлена простая схема синтеза артемизинина.

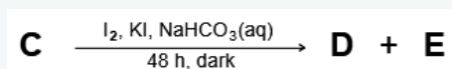


Сначала при пиролизе (+)-2-карена происходил разрыв циклопропанового кольца с образованием, наряду с другими продуктами, (1R)-(+)-*транс*-изолимонена **A** ($C_{10}H_{16}$), который затем подвергали региоселективному гидроборированию дициклогексилбораном, получая требуемый спирт **B** с выходом 82% в виде смеси диастереоизомеров. На следующей стадии **B** превращали в соответствующую γ, δ -ненасыщенную кислоту **C** с выходом 80% окислением по Джонсу.



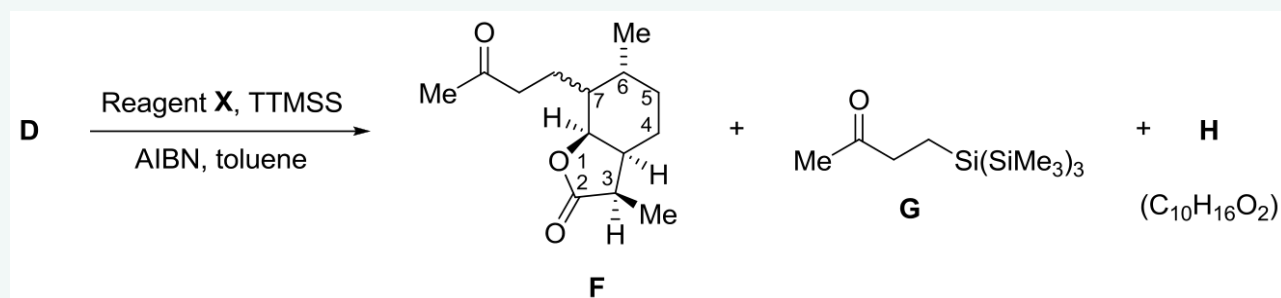
7.1 Изобразите структуры (с указанием стереохимии) соединений **A - C**.

Кислоту **C** подвергали йодолактонизации с использованием KI, I_2 в водном растворе NaHCO_3 , получая диастереомерные йодолактоны **D** и **E** (различающиеся стереохимией только при C_3) с выходом 70%.



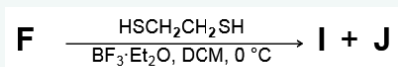
7.2 Изобразите структуры (с указанием стереохимии) соединений **D** и **E**.

Йодолактон **D** вводили в межмолекулярную радикальную реакцию с кетоном **X**, используя трис(триметилсилил)силан (TTMSS) и каталитическое количество AIBN (азобисизобутиронитрила) при кипячении в толуоле с обратным холодильником. При этом получали соответствующий алкилированный лактон **F** с выходом 72% в виде смеси диастереоизомеров, различающихся стереохимией только при C_7 , наряду с соединением **G** (~10%) и продуктом восстановления **H**, $C_{10}H_{16}O_2$ (<5%).



7.3 Изобразите структуры (с указанием стереохимии) соединения **H** и реагента **X**.

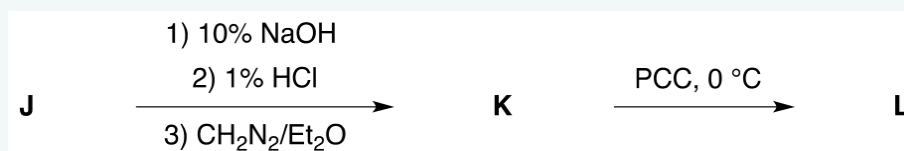
Кетогруппа **F** реагировала с этандитиолом и $BF_3 \cdot Et_2O$ в дихлорметане (DCM) при $0^\circ C$ с образованием двух диастереомеров — тиокетальных лактонов **I** и **J** — с практически количественным выходом (98%). Образование тиокетала облегчало выделение основного изомера **J**, в котором тиокетальная группа находится по противоположную сторону плоскости кольца относительно соседней метильной группы.



7.4 Изобразите структуры (с указанием стереохимии) соединений **I** и **J**.

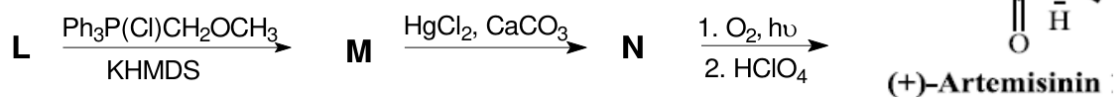
Изомер **J** затем подвергали щелочному гидролизу с последующей этерификацией диазометаном, получая метиловый эфир гидроксикислоты **K** с выходом 50%. Метиловый эфир гидроксикислоты **K** превращали в кетозэфир **L**, используя PCC (хлорохромат пиридиния) в качестве окислителя в дихлорметане (DCM).

Исследование соединения **L** методом двумерной ЯМР-спектроскопии показало, что два протона, соседствующих с вновь образованной карбонильной группой, находятся в *цис*-положении друг к другу, и подтвердило структуру **L**.



7.5 Изобразите структуры (с указанием стереохимии) соединений **K** и **L**.

Кетон **L** вводили в реакцию Виттига с хлоридом метоксиметилтрифенилфосфония и KHMDS (гексаметилдисилазидом калия — сильным ненуклеофильным основанием), получая требуемый метилвиниловый эфир **M** с выходом 45%. Снятие тиокетальной защиты с использованием $HgCl_2$, $CaCO_3$ приводило к ключевому промежуточному соединению **N** (80%). Наконец, соединение **N** превращали в целевую молекулу артемизинина фотоокислением с последующим кислотным гидролизом с использованием 70 % $HClO_4$.



7.6 Изобразите структуры (с указанием стереохимии) соединений **M** и **N**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже названиях лактонов используется нумерация бензофурана, показанная в **F**. Все указанные стереоцентры закодированы в SMILES.

• 7.1 — A, B и C

A: (1R,4R)-*транс*-изолимонен, или (1R,4R)-*p*-мента-2,8-диен.

C[C@H]1C=C[C@H](C(=C)C)CC1

B: Смесь (2S)- и (2R)-форм 2-[(1R,4R)-4-метилциклогекс-2-ен-1-ил]пропан-1-ола.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)CO)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)CO)CC1

C: Смесь (2S)- и (2R)-форм 2-[(1R,4R)-4-метилциклогекс-2-ен-1-ил]пропановой кислоты.

(2S): C[C@H]1C=C[C@H]([C@H](C)C(=O)O)CC1

(2R): C[C@H]1C=C[C@H]([C@@H](C)C(=O)O)CC1

• 7.2 — D и E

D: (3R,3aS,6R,7R,7aR)-7-Йод-3,6-диметилгексагидробензофуран-2(3H)-он.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

E: (3S,3aS,6R,7R,7aR)-7-Йод-3,6-диметилгексагидробензофуран-2(3H)-он.

C[C@H]1[C@@H](I)[C@@H]2OC(=O)[C@@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.3 — H и X

H: (3R,3aS,6R,7aS)-3,6-Диметилгексагидробензофуран-2(3H)-он.

C[C@H]1C[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

X: Метилвинилкетон, или бут-3-ен-2-он.

C=CC(C)=O

• 7.4 — I и J

I: (3R,3aS,6R,7R,7aS)-3,6-Диметил-7-[2-(2-метил-1,3-дителиолан-2-ил)этил]гексагидробензофуран-2(3H)-он. Его боковая цепь и метильная группа при C_6 находятся в **цис**-положении.

C[C@H]1[C@@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

J: (3R,3aS,6R,7S,7aS)-3,6-Диметил-7-[2-(2-метил-1,3-дителиолан-2-ил)этил]гексагидробензофуран-2(3H)-он. Его боковая цепь и метильная группа при C_6 находятся в **транс**-положении.

C[C@H]1[C@H](CCC3(C)SCCS3)[C@@H]2OC(=O)[C@H](C)[C@@H]2CC1

• 7.5 — K и L

K: Метил-(2R)-2-[(1S,2S,3S,4R)-2-гидрокси-4-метил-3-[2-(2-метил-1,3-дителиолан-2-ил)этил]циклогексил]пропаноат.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)[C@H](O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

L: Метил-(2R)-2-[(1S,3S,4R)-4-метил-3-[2-(2-метил-1,3-дителиолан-2-ил)этил]-2-оксоциклогексил]пропаноат.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=O)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

• 7.6 — M и N

M: Метил-(2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(метоксиметилиден)-4-метил-3-[2-(2-метил-1,3-дителиолан-2-ил)этил]циклогексил]пропаноат.

C[C@H]1[C@H](CCC2(C)SCCS2)C(=COC)[C@H]([C@@H](C)C(=O)OC)CC1

N: Метил-(2R)-2-[(1S,3S,4R)-2-(метоксиметилиден)-4-метил-3-(3-оксобутил)циклогексил]пропаноат.

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

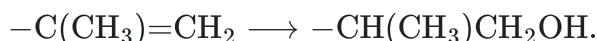
Решение

7.1 — Раскрытие кольца, селективное гидроборирование и окисление

Раскрытие циклопропанового кольца приводит к образованию *p*-ментанового скелета **A** с внутрициклической двойной связью циклогексена и изопропенильным заместителем. Указанное *транс*-расположение означает, что метильная и изопропенильная группы кольца находятся по разные стороны его плоскости. В сочетании с заданной конфигурацией $1R$ это даёт приведённую выше структуру (**1R,4R**).

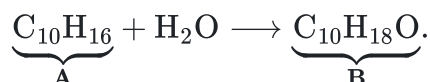
Чтобы изобразить **A**, используйте ориентацию циклогексанового кольца в **F**: расположите метильную группу сверху за плоскостью рисунка, а изопропенильную группу у противоположного атома углерода кольца — перед плоскостью рисунка. Внутрициклическая двойная связь занимает левую связь кольца, соответствующую $C_7 = C_{7a}$ в используемой далее нумерации лактона.

Дициклогексилборан преимущественно гидроборирует менее пространственно затруднённую концевую двойную связь. Бор присоединяется к её концевому атому углерода, а при окислительной обработке связь С–В заменяется связью С–О с сохранением конфигурации. Таким образом, превращение боковой цепи имеет вид



Водород и бор присоединяются **син**, однако при присоединении может возникнуть любая из двух конфигураций нового стереоцентра боковой цепи. Поэтому **В** представляет собой указанную смесь двух диастереомеров; существующие стереоцентры кольца остаются неизменными.

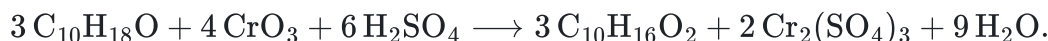
Формальное суммарное уравнение гидратации имеет вид



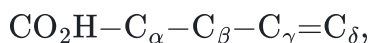
Реактив Джонса окисляет первичный спирт до карбоновой кислоты:



Уравнение с расставленными коэффициентами для указанного хромсодержащего реагента имеет вид



В результате образуется **С**, причём обе конфигурации боковой цепи сохраняются. При отсчёте от карбоксильного атома углерода получаем



поэтому оставшаяся двойная связь кольца действительно соответствует γ , δ -**ненасыщенности**.

7.2 — Йодолактонизация

Карбоксилат атакует ближайший атом углерода двойной связи кольца, активированной йодом. При этом образуется **пятичленный γ -лактон**, в котором кислород связан с бывшим γ -атомом углерода, а йод — с бывшим δ -атомом углерода.

Раскрытие йодониевого мостика происходит с противоположной стороны, поэтому новые связи С–О и С–I находятся в **анти**-расположении. Боковая цепь уже задаёт сторону, с которой происходит внутримолекулярная атака кислорода.

При использовании ориентации **F** требуемый рисунок должен иметь следующие особенности:

- Метильная группа при C_6 направлена за плоскость рисунка.
- Оба атома водорода при узловых атомах C_{3a} и C_{7a} направлены за плоскость рисунка: сочленение колец — **цис**.
- Лактонная связь С–О при C_{7a} направлена к наблюдателю.
- Йод при C_7 направлен за плоскость рисунка.
- Метильная группа при C_3 направлена к наблюдателю в **D** и за плоскость рисунка в **E**.

Структура **D** однозначно определяется стереохимией C_3 , показанной далее в **F**. Таким образом, **D** — это $3R$ -изомер, а **E** — $3S$ -изомер.

Для любого из эпимеров суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



7.3 — Радикальное сочетание и восстановление

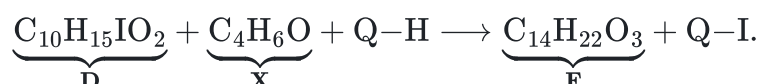
Боковая цепь, изображённая в **F**, имеет вид



Она образуется при присоединении лактонного радикала к концевому атому углерода **метилвинилкетона**, **X**, $\text{C}=\text{CC}(\text{C})=\text{O}$.

Силильный радикал отрывает атом йода от **D**, образуя радикал при C_7 . Присоединение к **X** создаёт радикал рядом с его карбонильной группой; последующий перенос атома водорода от ТТМСС даёт **F**. Приблизительно плоское строение радикала при C_7 объясняет образование обеих конфигураций при этом атоме углерода.

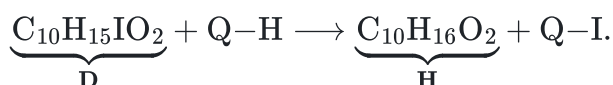
Обозначив $Q = (\text{Me}_3\text{Si})_3\text{Si}$, запишем уравнение сочетания с расставленными коэффициентами:



Две формы **F** представляют собой *7R*- и *7S*-эпимеры (3*R*,3*aS*,6*R*,7*aS*)-3,6-диметил-7-(3-оксобутил)гексагидробензофуран-2(3*H*)-она:

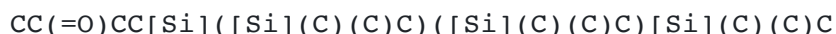
- *7R*: $\text{C}[\text{C}@\text{H}]1[\text{C}@@\text{H}](\text{CCC}(\text{C})=\text{O})[\text{C}@@\text{H}]2\text{OC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]2\text{CC}1$
- *7S*: $\text{C}[\text{C}@\text{H}]1[\text{C}@\text{H}](\text{CCC}(\text{C})=\text{O})[\text{C}@@\text{H}]2\text{OC}(=\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{C})[\text{C}@@\text{H}]2\text{CC}1$

Непосредственный перенос атома водорода к лактонному радикалу вместо этого приводит к образованию **H**:



Таким образом, **H** — это просто **D**, в котором йод заменён водородом. Атом углерода C_7 становится метиленовой группой, а все остальные стереоцентры сохраняют свои пространственные конфигурации.

Побочный продукт **G** независимо подтверждает структуру **X**: это 4-[трис(триметилсилил)силил]бутан-2-он,



образующийся в результате суммарного присоединения силана по двойной связи:



Изменение обозначения с *7aR* в **D** на *7aS* в **H** отражает изменение приоритетов по правилам CIP после удаления йода, а не обращение конфигурации этого стереоцентра.

7.4 — Образование тиокетала

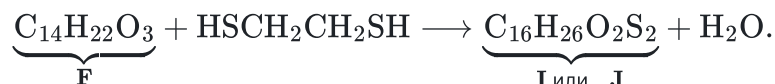
Этан-1,2-дитиол, SCCS , превращает кетогруппу боковой цепи в циклический **1,3-дитиолан**. Активация карбонильной группы кислотой Льюиса делает возможной атаку атома серы, за которой следуют замыкание кольца и отщепление воды.

Изменение боковой цепи имеет вид



где оба атома серы в продукте связаны с одним и тем же бывшим карбонильным атомом углерода, замыкая пятичленное кольцо.

Уравнение конденсации с расставленными коэффициентами имеет вид



Тиокетальный атом углерода не является новым стереоцентром, поскольку два пути обхода незамещённого дитиоланового кольца эквивалентны. Поэтому **I** и **J** сохраняют эпимерию при C_7 , уже присутствующую в **F**.

Указанное взаимное расположение позволяет определить **J**:

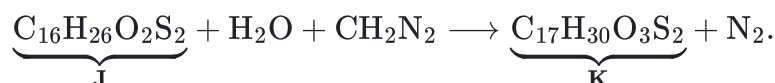
- В **J** изобразите защищённую боковую цепь при C_7 направленной к наблюдателю, с противоположной стороны относительно метильной группы при C_6 , направленной назад.
- В **I** изобразите эту боковую цепь за плоскостью рисунка, с той же стороны, что и метильная группа при C_6 .

Это соответственно структуры $7S$ и $7R$, приведённые в ответах.

7.5 — Раскрытие лактонного кольца и окисление

Щелочной гидролиз разрывает в лактоне **связь ацил–кислород**. Поэтому образуется гидроксикарбоксилат без разрыва связи между кислородом и стереогенным атомом углерода кольца.

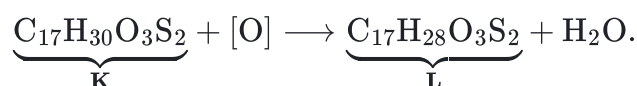
После подкисления диазометан, $\text{C}=[\text{N}^+]=[\text{N}^-]$, превращает карбоновую кислоту в её метиловый эфир. Суммарное уравнение превращения органических веществ имеет вид



Чтобы изобразить **K**, раскройте пятичленное лактонное кольцо **J**:

- Замените связь с лактонным кислородом при бывшем C_{7a} на **группу OH, направленную к наблюдателю**.
- Замените карбонильный конец лактонного фрагмента на CO_2Me .
- Сохраните конфигурацию соседнего атома углерода боковой цепи, несущего метильную группу, и всех стереоцентров кольца.

РСС окисляет этот вторичный спирт до циклического кетона, образуя **L**. Обозначая через $[O]$ один формальный эквивалент атома кислорода, предоставляемый окислителем, получаем

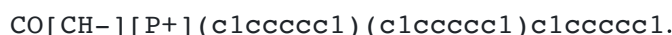


Исчезает только стереоцентр, несущий OH.

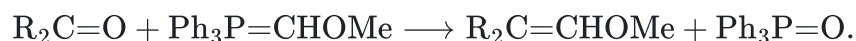
Атомы водорода при двух атомах углерода по обе стороны новой карбонильной группы — бывших C_{3a} и C_7 — оба направлены за плоскость рисунка. Следовательно, они находятся в **цис**-положении, в точном соответствии с данными ЯМР. Для объяснения результата не требуется эпимеризация.

7.6 — Реакция Виттига и снятие тиокетальной защиты

KHMDS отщепляет протон от метоксиметилфосфониевой соли с образованием **(метоксиметил)трифенилфосфорана**, который в форме с разделёнными зарядами записывается как



Его атом углерода атакует кетогруппу кольца **L**. Распад промежуточного соединения реакции Виттига приводит к замене карбонильного кислорода на =CHOMe с образованием **M**:



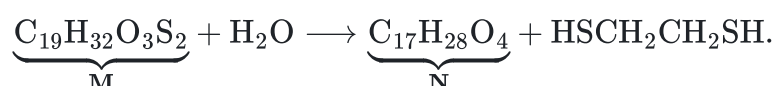
Фосфорсодержащий продукт — **оксид трифенилфосфина**, $\text{O}=\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$.

Таким образом, при изображении **M** замените только кольцевую группу C=O в **L** на экзоциклическую группу C=CH–OCH₃. Метилвый эфир, защищённая кетогруппа боковой цепи и существующие стереоцентры остаются такими, как показано в **L**.

Последующее снятие защиты с участием ртути(II) восстанавливает кетогруппу боковой цепи:



При этом образуется **N**. Формальное уравнение гидролиза без учёта связывания ртути с серосодержащим продуктом имеет вид

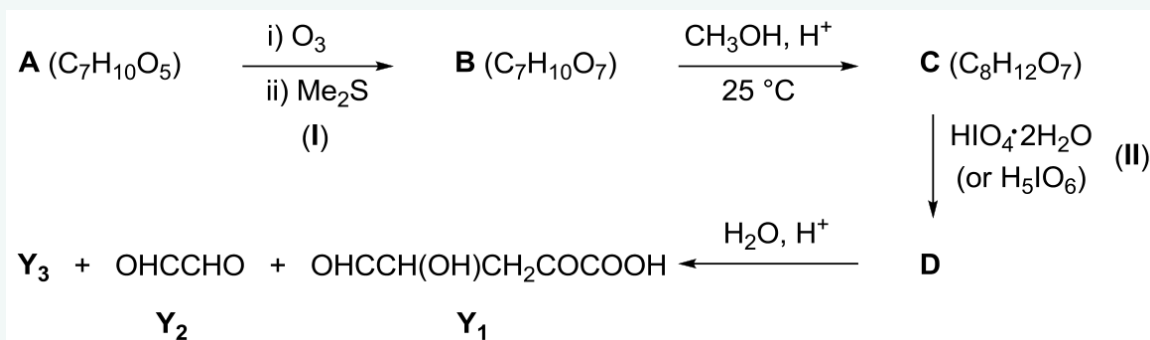


Экзоциклический енольный эфир и метилвый эфир сохраняются в **N**, готовом к заключительному фотоокислению и обработке кислотой.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Бадьян настоящий

Illicium verum, широко известный как *бадьян настоящий*, — небольшое вечнозелёное дерево, произрастающее на северо-востоке Вьетнама и культивируемое в этом регионе. Плоды *бадьяна* используются в традиционной вьетнамской медицине. Они также являются одним из основных ингредиентов, придающих характерный аромат «фо» — любимому во Вьетнаме супу. Из плодов *бадьяна* выделена кислота **A**. Структурная формула **A** установлена на основании следующей последовательности реакций:

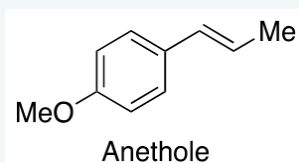


(I): в результате этого процесса происходит расщепление алкена по связи $C=C$, причём каждый из двух атомов углерода этой связи образует двойную связь с атомом кислорода.

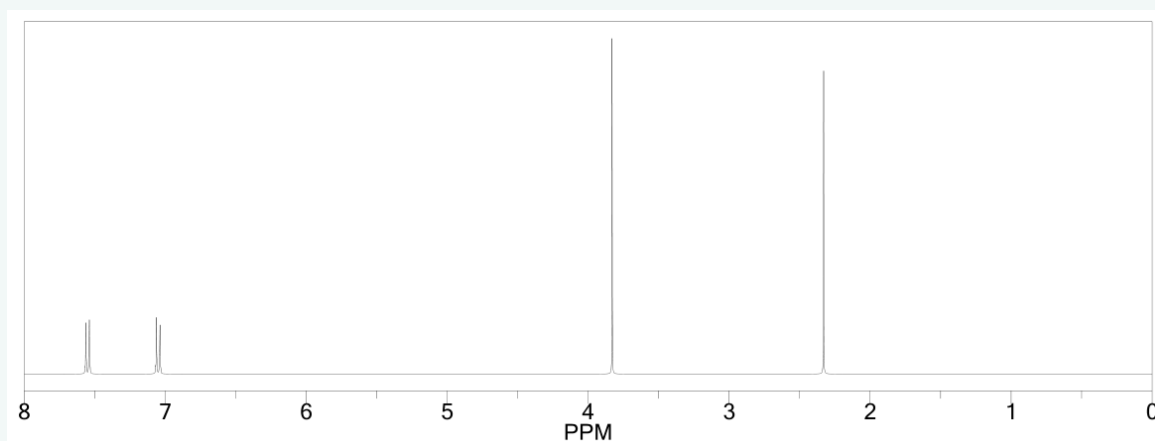
(II): в этом процессе окислительного расщепления 1,2-диола разрывается связь $C(OH)-C(OH)$ и образуются соответствующие карбонильные соединения.

8.1 Изобразите структуры соединений **Y**₁ и **Y**₂ и на их основе установите структуры **Y**₃ и **A**, **B**, **C**, **D**, учитывая, что в **A** имеется только один атом водорода при двойной углерод-углеродной связи.

Анетол, основной компонент эфирного масла бадьяна, — недорогое исходное вещество для производства многих лекарственных препаратов.



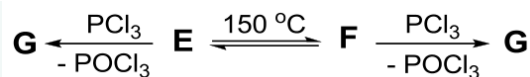
При обработке анетол нитритом натрия в уксусной кислоте образуется кристаллическое вещество **E** ($C_{10}H_{10}N_2O_3$). ИК-спектр **E** свидетельствует об отсутствии неароматической двойной связи $C=C$. Спектр ЯМР ^1H соединения **E** приведён ниже.



8.2 Какие различия в строении **E** и анетол можно установить на основании данных ЯМР ^1H ? Выберите одно из следующих утверждений.

- i) **E** содержит этиленовую связь $C=C$ с *цис*-конфигурацией, тогда как у анетол она имеет *транс*-конфигурацию.
- ii) **E** не может содержать неароматическую связь $C=C$.
- iii) **E** является аддуктом анетол и N_2O_2 .
- iv) **E** является аддуктом анетол и N_2O_3 .
- v) **E** не содержит двух этиленовых протонов в *транс*-положении, как в анетоле.

При нагревании при $150\text{ }^{\circ}C$ в течение нескольких часов **E** частично изомеризуется в **F**. В тех же условиях **F** образует равновесную смесь, идентичную получаемой из **E**. При нагревании с трихлоридом фосфора и **E**, и **F** теряют по одному атому кислорода, образуя соединение **G**. Соединения **E** и **F** имеют одинаковые функциональные группы.



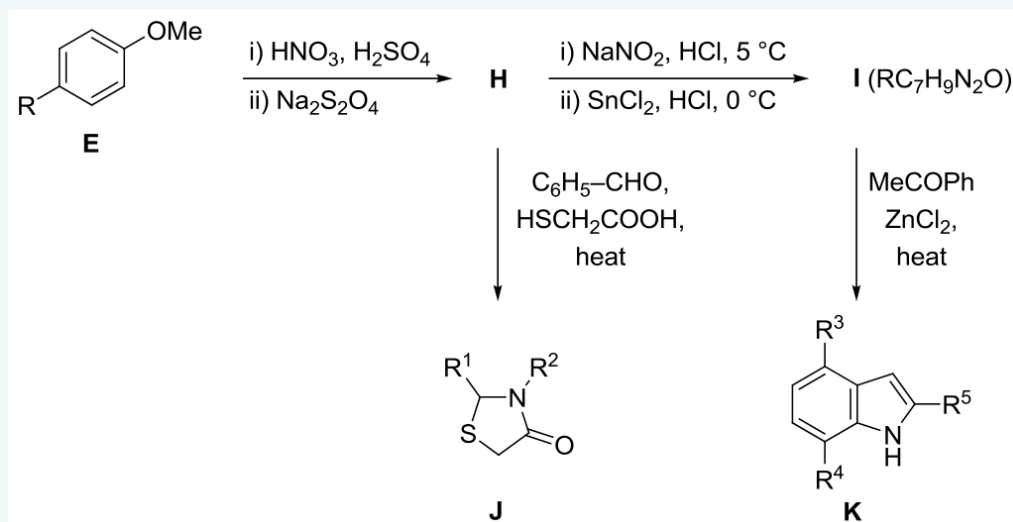
Химические сдвиги протонов метильных групп в **E**, **F** и **G** приведены ниже.

	E	F	G
CH ₃ —O	3.8 м.д.	3.8 м.д.	3.8 м.д.
CH ₃ —C	2.3 м.д.	2.6 м.д.	2.6 м.д.

8.3 Предложите структуры **E**, **F** и **G**, предполагая, что они НЕ содержат трёхчленных циклов.

Ниже приведена упрощённая структура соединения **E**; группа R остаётся неизменной во всей оставшейся части задачи. Соединение **E** нитруют, а затем восстанавливают дитионитом натрия до **H**. Обработка **H** нитритом натрия и соляной кислотой при 0–5 °C с последующим восстановлением хлоридом олова(II) даёт **I** (R—C₇H₉N₂O). Однореакторная реакция (трёхкомпонентная реакция) **H**, бензальдегида и тиогликолевой кислоты (HSCH₂CO₂H) приводит к образованию **J**. Реакция **I** с метилфенилкетонем в присутствии ZnCl₂ даёт **K**.

8.4 Приведите структуры **H**, **I**, **J** и **K** в следующей схеме:



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 8.1.** Структуры приведены ниже. Стереохимия не указана, поскольку в задаче определяется порядок соединения атомов.

Соединение	Название	SMILES
Y₁	4-Гидрокси-2,5-диоксопентановая кислота	<chem>O=CC(=O)CC(=O)C(=O)O</chem>
Y₂	Глиоксаль (этандиаль)	<chem>O=CC=O</chem>
Y₃	Метанол	<chem>CO</chem>
A	3,4,5-Тригидроксициклогекс-1-ен-1-карбоновая кислота — структурная формула шикимовой кислоты	<chem>O=C(O)C1=CC(O)C(O)C(O)C1</chem>

Соединение	Название	SMILES
B , открытая форма	4,5,6-Тригидрокси-2,7-диоксогептановая кислота	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)CC(=O)C(=O)O</chem>
B , циклический полуацеталь	3-(3,4,5-Тригидроксиоксолан-2-ил)-2-оксопропановая кислота	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(O)C(O)C1O</chem>
C	3-(3,4-Дигидрокси-5-метоксиоксолан-2-ил)-2-оксопропановая кислота	<chem>O=C(O)C(=O)CC1OC(OC)C(O)C1O</chem>
D	4-(1-Метокси-2-оксоэтокси)-2,5-диоксопентановая кислота	<chem>O=C(O)C(=O)CC(C=O)OC(OC)C=O</chem>

- **8.2. v)** E не содержит двух этиленовых протонов в *транс*-положении, как в анетоле.
- **8.3.** E и F — два региоизомерных N-оксида одного и того же замещённого фуразана. *Фуроксан* — это 2-оксид 1,2,5-оксадиазола; *фуразан* — это 1,2,5-оксадиазол.

Соединение	Название	SMILES
E	4-(4-Метоксифенил)-3-метилфуроксан	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1</chem>
F	3-(4-Метоксифенил)-4-метилфуроксан	<chem>COc1ccc(C2=[N+]([O-])ON=C2C)cc1</chem>
G	3-(4-Метоксифенил)-4-метилфуразан	<chem>COc1ccc(C2=NON=C2C)cc1</chem>

В **E** N-оксидная группа соседствует с атомом углерода цикла, несущим метильную группу; в **F** — с атомом углерода цикла, несущим арильную группу.

- **8.4.** Здесь *R* — **3-метилфуроксан-4-ил**, со SMILES, указывающим точку присоединения, *C1=NO[N+]([O-])=C1C; * обозначает место присоединения к ароматическому кольцу.

Соединение	Название	SMILES
H	4-(3-Амино-4-метоксифенил)-3-метилфуроксан	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N</chem>
I	4-(3-Гидразинил-4-метоксифенил)-3-метилфуроксан	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1NN</chem>
J	3-[2-Метокси-5-(3-метилфуроксан-4-ил)фенил]-2-фенил-1,3-тиазолидин-4-он	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1N1C(=O)CSC1c1ccccc1</chem>
K	7-Метокси-4-(3-метилфуроксан-4-ил)-2-фенил-1H-индол	<chem>COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)c2cc(-c3ccccc3)[nH]c12</chem>

Обозначения на приведённых шаблонах:

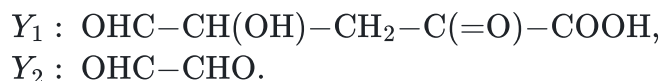
R^1 = фенил, R^2 = 2-метокси-5-*R*-фенил, R^3 = *R*, R^4 = метокси, R^5 = фенил.

В **J** появляется новый стереоцентр при C2 тиазолидинонового цикла; в указанных ахиральных условиях ожидается образование рацемического продукта.

Решение

8.1

Непосредственно заданные продукты расщепления имеют вид



Таким образом, Y_1 содержит пять атомов углерода, а Y_2 — два. В сумме они составляют все семь атомов углерода, изначально присутствовавших в А. Следовательно, дополнительный атом углерода, вводимый при реакции В с метанолом, должен уходить при гидролизе в составе Y_3 — **метанола**.

Важная особенность С — наличие **циклического метилацеталя**, который защищает одновременно альдегидную и одну гидроксильную группу при периодатном окислении.

Восстановление углерод-углеродной связи, расщепление которой даёт Y_1 и Y_2 , приводит к структуре В с открытой цепью:



Альдегидная группа вступает во внутримолекулярную реакцию с третьей гидроксильной группой, считая от альдегидного конца цепи. При этом образуется **пятичленный полуацетальный цикл**, состоящий из четырёх атомов углерода и одного атома кислорода. Затем метанол превращает полуацетальную гидроксильную группу в метоксигруппу, образуя С.

Следовательно, С содержит:

- один ацетальный атом углерода в цикле, несущий водород и метоксигруппу;
- две соседние незащищённые вторичные гидроксильные группы;
- боковую цепь $-\text{CH}_2 - \text{C}(=\text{О}) - \text{COОН}$.

Периодат расщепляет связь между двумя атомами углерода, несущими незащищённые гидроксильные группы. Полученная структура



представляет собой D. Ацетальная связь по-прежнему соединяет будущие пятиуглеродный и двухуглеродный фрагменты.

Кислотный гидролиз восстанавливает гидроксильную группу Y_1 и вторую альдегидную группу глиоксаля, одновременно высвобождая метанол:



Чтобы восстановить структуру А, рассмотрим в обратном направлении озонолиз, приводящий к В. Альдегидный атом углерода на одном конце цепи и кетонный атом углерода, соседний с карбоксильной группой, были двумя атомами углерода алкеновой связи. Их повторное соединение образует шестичленный цикл.

Таким образом, А имеет строение циклогексена, содержащего:

- COОН при атоме углерода С1 двойной связи;
- единственный этиленовый атом водорода при С2;
- гидроксильные группы при С3, С4 и С5;

- метиленовую группу в положении C6.

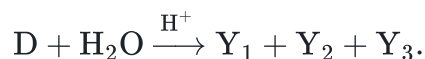
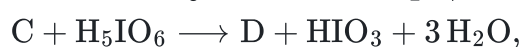
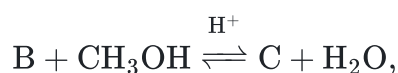
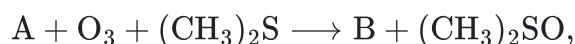
Это **структурная формула шикимовой кислоты**.

Для проверки можно использовать степень ненасыщенности:

$$\text{DBE}(A) = \frac{2(7) + 2 - 10}{2} = 3,$$

что соответствует одной карбонильной группе в составе карбоксильной группы, одной алкеновой связи и одному циклу.

Используя обозначения соединений для органических структур, получаем следующие уравнения превращений с расставленными коэффициентами:



Молекулярные формулы также согласуются на всех этапах:



Один лишь метиловый эфир карбоновой кислоты не обеспечил бы необходимой защиты соседних гидроксильных групп; для указанного расщепления необходим описанный выше метилацеталь.

8.2

Исходное вещество — **транс-анетол**, или (*E*)-анетол, $COc1ccc(/C=C/C)cc1$.

Его боковая цепь содержит два этиленовых атома водорода. В приведённом спектре Е вместо этого наблюдаются две группы сигналов ароматических протонов и сигналы метоксигруппы и метильной группы, связанной с углеродом. С учётом молекулярной формулы они соответствуют четырём ароматическим атомам водорода и двум метильным группам по три атома водорода в каждой. Исходная пара сигналов этиленовых протонов отсутствует.

Следовательно, данные протонного ЯМР подтверждают вывод

v) Е не содержит двух этиленовых протонов в транс-положении, как в анетоле.

Утверждение ii выходит за пределы того, что можно установить только по протонному ЯМР: двойная связь без атомов водорода не обязана давать сигнал этиленовых протонов. Отдельную информацию об отсутствии неароматической алкеновой связи дают данные ИК-спектроскопии.

Варианты iii и iv также не соответствуют формулам продуктов простого присоединения. При присоединении как N_2O_2 , так и N_2O_3 к анетолу сохранились бы двенадцать атомов водорода, тогда как Е содержит десять.

8.3

Для Е

$$\text{DBE}(E) = \frac{2(10) + 2 + 2 - 10}{2} = 7.$$

На бензольное кольцо приходится четыре единицы ненасыщенности. Оставшиеся три могут соответствовать пятичленному циклу, содержащему две двойные связи.

За вычетом сохранившихся метоксифенильной и метильной групп остаются два дополнительных атома углерода, два атома азота и два атома кислорода, которые образуют преобразованный фрагмент боковой цепи. **Фуроксановый цикл** удовлетворяет этим ограничениям:

- последовательность атомов в его цикле — O—N—C—C—N;
- его структура Кекуле содержит две связи C=N;
- один атом азота несёт экзоциклический атом кислорода N-оксидной группы;
- два атома углерода цикла несут метильный и 4-метоксифенильный заместители.

В SMILES, приведённых в ответе, N-оксидная группа явно представлена как N⁺—O[−].

Удаление экзоциклического атома кислорода даёт соответствующий **фуразан** G. Поскольку метильный и арильный заместители делают два положения атомов азота неэквивалентными, окисление каждого из них даёт свой фуроксан. Это E и F, причём удаление кислорода любой из двух N-оксидных групп даёт один и тот же G.

Химические сдвиги метильной группы позволяют установить, какая структура соответствует каждому соединению. По отношению к G

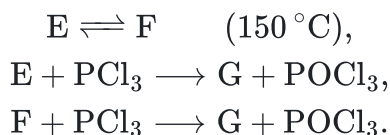
$$\Delta\delta_E = 2.3 - 2.6 = -0.3 \text{ ppm}, \quad \Delta\delta_F = 2.6 - 2.6 = 0.0 \text{ ppm}.$$

Метильная группа заметно экранирована только в E. Соответственно, E приписывается структура с N-оксидной группой, соседней с атомом углерода, несущим метильную группу; в F N-оксидная группа соседствует с атомом углерода, несущим арильную группу.

Для точного изображения пронумеруем фуроксановый цикл последовательно O1—N2—C3—C4—N5, причём N2 несёт экзоциклический атом кислорода:

- **E**: метильная группа при C3 и 4-метоксифенильная при C4.
- **F**: 4-метоксифенильная группа при C3 и метильная при C4.
- **G**: соответствующий цикл без экзоциклического атома кислорода N-оксидной группы.

Термическое взаимопревращение и реакции деоксигенирования имеют вид



Суммарное уравнение образования E из анетол в указанных условиях действия нитрита в уксусной кислоте с расставленными коэффициентами:



Это суммарный материальный баланс, а не элементарная стадия механизма.

8.4

Во всей этой части *R* остаётся установленным выше фуроксановым заместителем. В следующих уравнениях обозначим через Ar **2-метокси-5-*R*-фенил**.

Образование Н. Метоксигруппа направляет электрофильное нитрование в орто- и пара-положения. Её пара-положение занято R , а два орто-положения в Е эквивалентны. Поэтому при нитровании нитрогруппа вводится в орто-положение к метоксигруппе.

Промежуточный продукт — **4-(4-метокси-3-нитрофенил)-3-метилфуроксан**,
 $\text{COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+](=O)(O-)}.$

Уравнение его образования с расставленными коэффициентами:



Дитионит восстанавливает нитрогруппу до аминогруппы, давая Н, который также можно назвать **2-метокси-5- R -анилином**. Суммарное уравнение восстановления с расставленными коэффициентами, в котором окисленный серосодержащий продукт представлен в виде гидросульфита, имеет вид

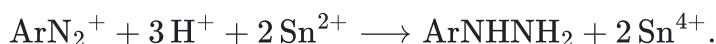


Образование I. При диазотировании аминогруппа заменяется диазониевой группой:



Промежуточный продукт — **ион 2-метокси-5- R -бензолдиазония**, $\text{COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1[N+]\#N}.$

Восстановление оловом(II) даёт арилгидразин I:



Приведённая органическая структура представляет собой нейтральный гидразин после обработки реакционной смеси. Его формула с обозначенным заместителем действительно имеет вид



Образование J. Сначала бензальдегид, O=Cc1ccccc1 , конденсируется с Н с образованием соответствующего имина. Этот промежуточный продукт — **N-бензилиден-2-метокси-5- R -анилин**, $\text{COc1ccc(C2=NO[N+](O-)=C2C)cc1N=Cc1ccccc1}.$

Атом серы **тиогликолевой кислоты**, O=C(O)CS , присоединяется к атому углерода иминной группы. Последующее внутримолекулярное образование амидной связи замыкает пятичленный тиазолидин-4-оновый цикл.

Следовательно:

- фенильная группа, происходящая из бензальдегида, присоединена к С2 цикла, поэтому $R^1 = \text{фенил}$;
- исходная арильная группа Н остаётся связанной с азотом, поэтому $R^2 = \text{2-метокси-5- R -фенил}$;
- карбоксильная группа тиогликолевой кислоты становится карбонильной группой цикла;
- её метиленовая группа становится С5 цикла.

Суммарное уравнение конденсации с расставленными коэффициентами:



Продукт имеет формулу $C_{19}H_{17}N_3O_4S$. Абсолютная конфигурация вновь образованного стереоцентра C2 не задаётся.

Образование К. I реагирует с **ацетофеноном**, $CC(=O)c1ccccc1$, в ходе **синтеза индолов по Фишеру**.

Первичный продукт конденсации — **(2-метокси-5-*R*-фенил)гидразон ацетофенона**, $COc1ccc(C2=NO[N+]([O-])=C2C)cc1NN=C(C)c1ccccc1$. Его геометрическая конфигурация в условии задачи не указана.

При образовании индола:

- атом азота, первоначально связанный с ароматическим кольцом, становится атомом азота индола;
- другой атом азота отщепляется в виде аммиака;
- карбонильный атом углерода ацетофенона становится C2 индола и сохраняет фенильную группу;
- атом углерода метильной группы ацетофенона становится C3 индола.

Одно из положений орто к гидразиновой группе занято метоксигруппой. Поэтому циклизация происходит по другому, незамещённому орто-положению. При сопоставлении исходного ароматического кольца с индольной системой метоксигруппа оказывается при C7, а *R* — при C4.

Таким образом, для приведённого шаблона получаем

$$R^3 = R, \quad R^4 = OCH_3, \quad R^5 = C_6H_5.$$

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:

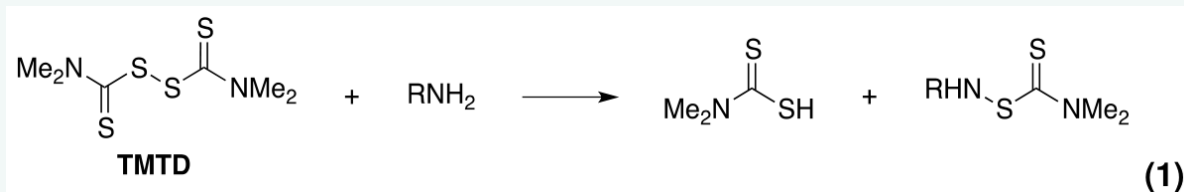


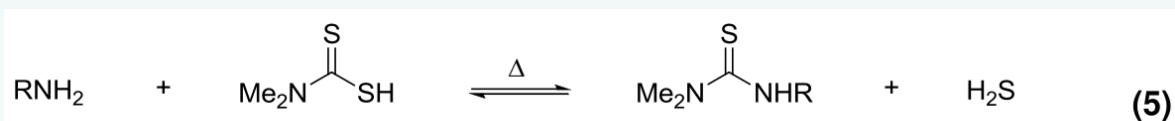
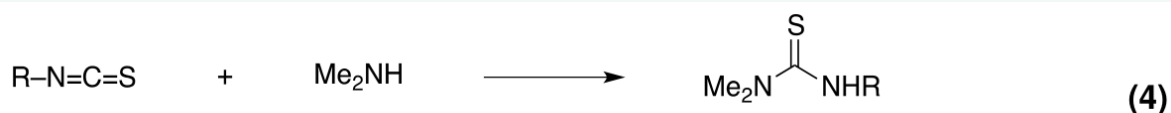
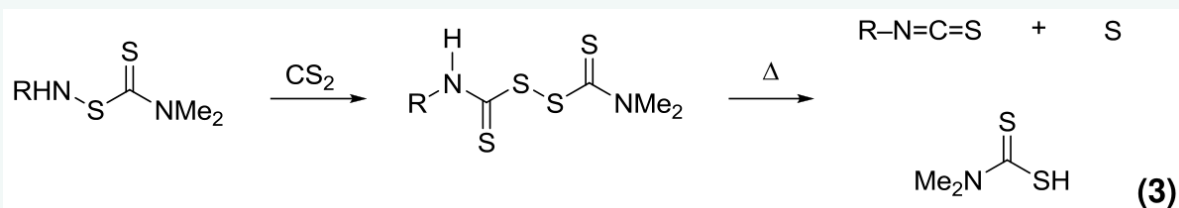
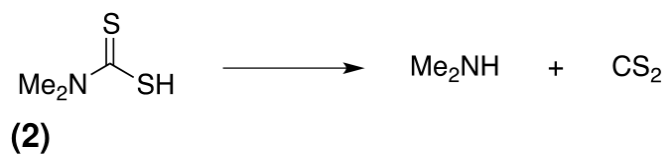
в присутствии $ZnCl_2$ и при нагревании. Полученная формула, $C_{18}H_{15}N_3O_3$, согласуется со структурой, приведённой для К.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 9: Получение гетероциклов

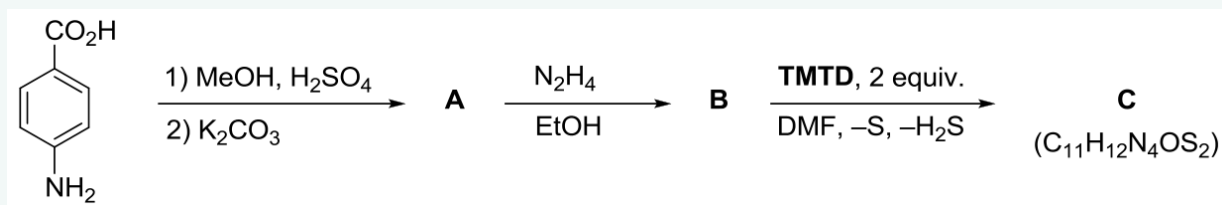
Тетрамелтиурамдисульфид (**TMTD**) находит всё более широкое применение в органической химии как реагент для получения разнообразных сероазотсодержащих функциональных групп и гетероциклов. Реакции **TMTD** с первичными аминами, а также некоторые последующие превращения образующихся продуктов представлены на следующих схемах:



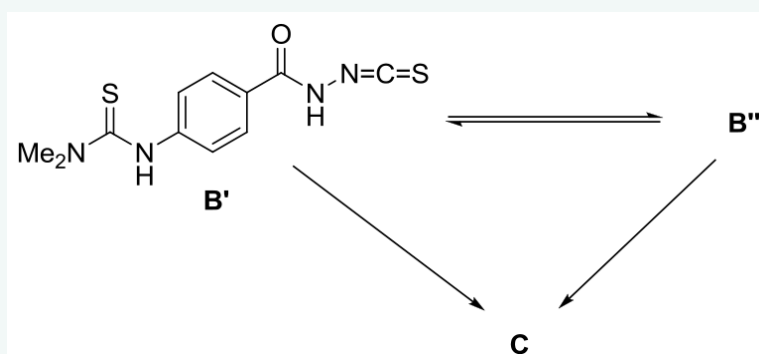


Аналогичные превращения наблюдались при взаимодействии бензогидразидов (содержащих нуклеофильную группу NH_2) с **TMTD**.

В приведённой ниже схеме синтеза реакция тиокарбамоилирования ароилгидразина с **TMTD** позволяет получить из *l*-аминобензойной кислоты соединение **C**, содержащее гетероциклический фрагмент.



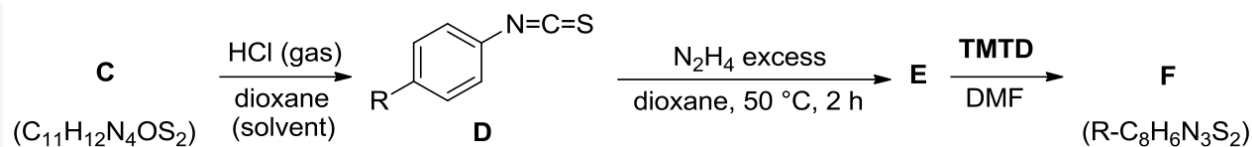
При образовании **C** из **B** наблюдался промежуточный продукт **B'**. Этот промежуточный продукт таутомеризуется в **B''**. **C** может образовываться из **B'** или **B''**.



9.1 Приведите структуры **A**, **B** и **C**.

9.2 Предложите структуру таутомера **B''** и приведите механизм образования **C**, используя изогнутые стрелки.

Затем соединение **C** превращали в **F** по следующей схеме:



[Группа R остаётся неизменной во всей оставшейся части задачи.]

9.3 Изобразите структуры **E** и **F**. (Начиная с этого пункта, изображать структуру группы R не требуется.)

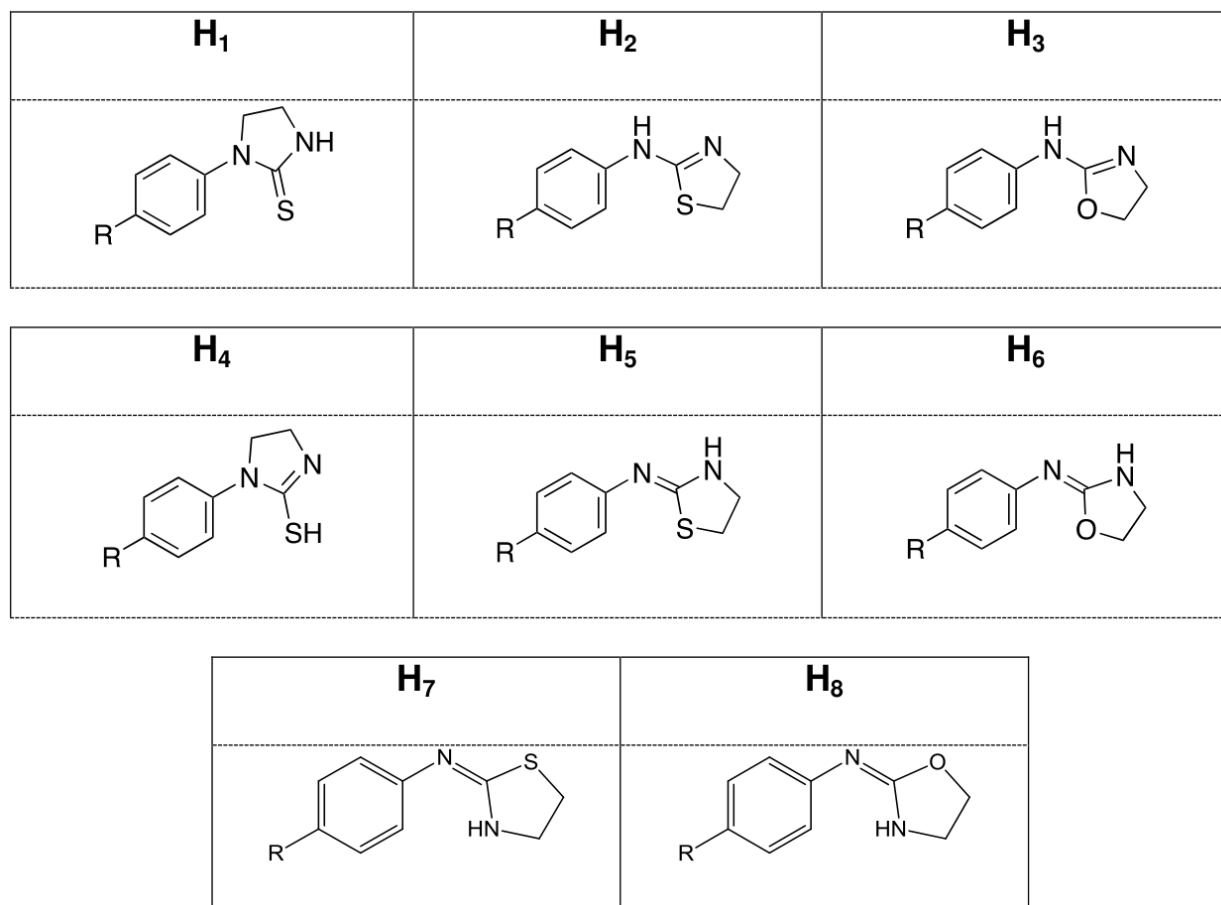
E удавалось получить только при медленном добавлении **D** к раствору избытка N_2H_4 в диоксане. Если же N_2H_4 добавляли к раствору **D** в диоксане, образовывался основной побочный продукт **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$).

9.4 Приведите структуру **D'**.

При слабом нагревании **D** с этаноламином ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) в диоксане в течение 2 часов получали **G** ($\text{R}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$).

9.5 Изобразите структурную формулу **G**.

9.6 При нагревании **G** в присутствии *p*-толуолсульфокислоты в качестве катализатора может образоваться ряд различных пятичленных гетероциклических продуктов:



i) Изобразите 2 структуры, имеющие разные молекулярные формулы.

ii) Изобразите 2 структуры, являющиеся структурными изомерами.

iii) Изобразите 2 структуры, являющиеся стереоизомерами.

Ответы

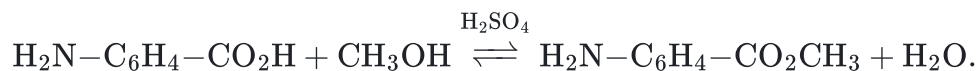
Для **C** и **F** в приведённых ниже структурах использован **тиольный таутомер**; их тионные таутомеры приведены в решении. В последующих сокращённых записях SMILES каждый символ * обозначает одну и ту же неизменную группу **R**.

- **9.1 — A:** Метил-4-аминобензоат: COC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 — B:** 4-Аминобензогидразид: NNC(=O)c1ccc(N)cc1.
- **9.1 — C:** 5-[4-(3,3-Диметилтиоуреидо)фенил]-1,3,4-оксадиазол-2-тиол: CN(C)C(=S)Nc1ccc(-c2nnc(S)o2)cc1.
- **9.2 — B'':** Таутомер **B'** в форме имидовой кислоты, N-изотиоцианато-4-(3,3-диметилтиоуреидо)бензиминовая кислота. Геометрия, подходящая для циклизации: CN(C)C(=S)Nc1ccc(/C(O)=N/N=C=S)cc1. Внутримолекулярная атака атома кислорода на атом углерода изотиоцианатной группы с последующим переносом протона приводит к **C**.
- **9.3 — E:** 4-(4-R-Фенил)тиосемикарбазид: *c1ccc(NC(=S)NN)cc1.
- **9.3 — F:** 5-[(4-R-Фенил)амино]-1,3,4-тиадиазол-2-тиол: *c1ccc(Nc2nnc(S)s2)cc1.
- **9.4 — D':** 1,2-Бис[N-(4-R-фенил)карбамотиоил]гидразин: *c1ccc(NC(=S)NNC(=S)Nc2ccc(*)cc2)cc1.
- **9.5 — G:** 1-(2-Гидроксиэтил)-3-(4-R-фенил)тиомочевина: *c1ccc(NC(=S)NCCO)cc1.
- **9.6(i): H₁ и H₃,** имеющие разные молекулярные формулы:
 - **H₁,** 1-(4-R-фенил)имидазолидин-2-тион: *c1ccc(N2CCNC2=S)cc1; формула R—C₉H₉N₂S.
 - **H₃,** N-(4-R-фенил)-4,5-дигидро-1,3-оксазол-2-амин: *c1ccc(NC2=NCCO2)cc1; формула R—C₉H₉N₂O.
- **9.6(ii): H₁ и H₂,** структурные изомеры:
 - **H₁** указан выше.
 - **H₂,** N-(4-R-фенил)-4,5-дигидро-1,3-тиазол-2-амин: *c1ccc(NC2=NCCS2)cc1.
 - Оба имеют формулу R—C₉H₉N₂S.
- **9.6(iii): H₅ и H₇,** геометрические стереоизомеры:
 - **H₅,** (Z)-N-(4-R-фенил)-1,3-тиазолидин-2-имин: *c1ccc(/N=C2\SCCN2)cc1.
 - **H₇,** (E)-N-(4-R-фенил)-1,3-тиазолидин-2-имин: *c1ccc(/N=C2/SCCN2)cc1.

Решение

9.1 — Определение структур A, B и C

Исходное вещество, 4-аминобензойная кислота, имеет запись SMILES Nc1ccc(C(=O)O)cc1. Под действием метанола, CO, и серной кислоты, OS(=O)(=O)O, протекает этерификация Фишера:



Аминогруппа и заместитель, образующийся из карбоксильной группы, на всех стадиях сохраняют взаимное пара-положение. Вода имеет запись SMILES O.

Карбонат калия, [K+] . [K+] . [O-]C(=O)[O-], нейтрализует кислоту при обработке реакционной смеси, в результате чего получают аминокэфир **A** в виде свободного основания. Уравнение нейтрализации кислоты:



Здесь сульфат калия имеет запись SMILES [K+] . [K+] . [O-]S(=O)(=O)[O-], а диоксид углерода — O=C=O.

Затем гидразин, NN, атакует карбонильную группу сложного эфира. В результате нуклеофильного замещения у ацильного атома углерода метоксигруппа замещается гидразиногруппой с образованием **B**:



Таким образом, **B** содержит две первичные аминогруппы: ароматическую аминогруппу и концевую аминогруппу гидразидного фрагмента.

TMTD, тетраметилтиурамдисульфид, имеет запись SMILES CN(C)C(=S)SSC(=S)N(C)C.

Приведённые в условии превращения объясняют две различные модификации:

- Ароматическая аминогруппа превращается в $-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.
- Концевая аминогруппа гидразидного фрагмента превращается в изотиоцианатную группу с образованием $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$.

Образующийся **B'** представляет собой **N-изотиоцианато-4-(3,3-диметилтиоуреидо)бензамид**, CN(C)C(=S)Nc1ccc(C(=O)NN=C=S)cc1, что в точности соответствует приведённому в условии промежуточному продукту.

Для полноты рассмотрения отметим, что приведённые реакции позволяют построить путь образования **B'**, а следовательно, и **C**, с соблюдением атомного баланса. На гидразидном конце реакции (1) и (3) приводят к образованию изотиоцианатной группы и двух молекул **диметилдитиокарбаминовой кислоты**, CN(C)C(=S)S. Одна молекула кислоты разлагается по реакции (2), обеспечивая сероуглерод, необходимый для реакции (3); другая превращает ароматическую аминогруппу в тиомочевинный фрагмент по реакции (5).

После сокращения этих промежуточных веществ получаем сбалансированное суммарное уравнение:



Первый реагент — **B**, а первый продукт — **C**. Обозначение «2 экв.» на экспериментальной схеме указывает количество введённого реагента; приведённое выше уравнение выражает минимальный суммарный расход по этому пути.

Низкомолекулярные продукты — диметиламин, CNC , сероводород, S , и элементная сера. Сероуглерод имеет запись SMILES $\text{S}=\text{C}=\text{S}$. Как и в условии задачи, S обозначает атомный эквивалент элементной серы; её обычная молекулярная форма, октасера, имеет запись SMILES S1SSSSSSS1 .

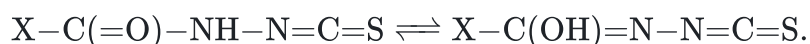
Циклизация **B'** приводит к образованию пятичленного цикла, содержащего исходный карбонильный атом кислорода, два атома азота гидразидного фрагмента и два соответствующих атома углерода. Это **1,3,4-оксадиазольный** цикл в **C**.

Формула непосредственно получается сложением его структурных фрагментов:



9.2 — Таутомер **B''** и механизм перемещения электронов

Пусть X обозначает 4-(3,3-диметилтиоуреидо)фенильную группу. Соответствующая таутомеризация имеет вид:



Это **таутомерия амид–имидовая кислота**: ацильный атом азота теряет протон, кислород присоединяет этот протон, а карбонильная двойная связь заменяется двойной связью углерод–азот. Такое превращение может осуществляться посредством переноса протона при участии кислоты или основания.

Для описания циклизации обозначим исходный карбонильный атом углерода как C_a , соседний с ним атом азота как N_a , концевой атом азота как N_b , а атом углерода изотиоцианатной группы как C_b . Тогда цепь в **B''** имеет вид:



Точная последовательность изогнутых стрелок для превращения **B''** следующая:

1. **Замыкание цикла:** Проведите стрелку от неподелённой электронной пары гидроксильного атома кислорода к C_b . Одновременно проведите стрелку от π -связи $\text{C}_b=\text{S}$ к атому серы. При этом образуется пятичленный цикл со следующим порядком атомов:



2. Образующийся **циклический оксоний-тиолатный цвиттер-ион** имеет запись SMILES $\text{CN}(\text{C})(=\text{S})\text{Nc1ccc}(\text{C2=NN}=\text{C}([\text{S}-])([\text{OH}+])2)\text{cc1}$. Кислород несёт положительный заряд и по-прежнему связан с водородом; экзоциклический атом серы несёт отрицательный заряд.
3. **Перенос протона:** Проведите стрелку от отрицательно заряженного атома серы к водороду, связанному с кислородом, и стрелку от связи $\text{O}-\text{H}$ обратно к кислороду. Этот перенос может осуществляться через посредник, переносящий протон. Продуктом является нейтральный оксадиазол-2-тиол **C**.

В указанной конфигурации **B''** гидроксильный атом кислорода и продолжающая цепь азотная часть находятся по одну сторону имидовой связи $C=N$, что позволяет замкнуть этот пятичленный цикл.

Возможно также **непосредственное образование из B'**. Карбонильный атом кислорода атакует C_b , а π -электроны связи $C_b=S$ смещаются к сере. Образующийся **циклический оксоний-тиолат, полученный из карбонильной группы**, имеет запись SMILES CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=[O+]C([S-])=NN2)cc1.

Перенос протона ацильной группы $N-H$ на серу с последующим вовлечением неподелённой пары азота в связь C_a-N_a и смещением π -электронов связи $C_a=O$ к кислороду приводит к тому же **C**.

Тиольная форма **C** находится в таутомерном равновесии с **5-[4-(3,3-диметилтиоуреидо)фенил]-1,3,4-оксадиазол-2(3H)-тионом**, CN(C)C(=S)Nc1ccc(C2=NNC(=S)O2)cc1. В этой форме протон находится на атоме азота цикла, а экзоциклический атом серы связан с углеродом двойной связью.

9.3 — Определение структур E и F

Начиная с этого пункта, обозначим 4-R-фенильную группу как Ar. В использованной выше тиольной форме **R** представляет собой 5-сульфанил-1,3,4-оксадиазол-2-ильный заместитель.

Хлороводород, Cl , способствует расщеплению диметилтиомочевинной группы в **C**. При протонировании отщепляющийся диметиламин связывается в виде **хлорида диметиламмония**, C[NH2+][C-].[Cl-]:



Таким образом, **D** — это **5-(4-изотиоцианатофенил)-1,3,4-оксадиазол-2-тиол**, S=C=Nc1ccc(-c2nnc(S)O2)cc1.

Гидразин атакует электрофильный атом углерода изотиоцианатной группы. Перенос протона приводит к тиосемикарбазиду **E** без отщепления низкомолекулярного вещества:

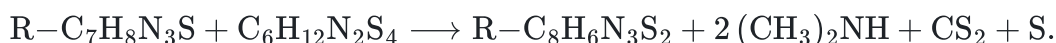


Обработка **E** реагентом TMTD превращает его концевую группу $-NH_2$ в $-N=C=S$.

Промежуточный продукт — **N-изотиоцианато-N'-(4-R-фенил)тиомочевина**, *c1ccc(NC(=S)NN=C=S)cc1.

Этот промежуточный продукт циклизуется аналогично **B'**, но теперь гетероатомом цикла становится исходный тиокарбонильный атом **серы**. Поэтому продукт содержит **1,3,4-тиадиазольный** цикл, и образуется **F**.

Суммарное уравнение с соблюдением атомного баланса, в котором образующаяся диметилдитиокарбаминовая кислота записана в виде продуктов её разложения, имеет вид:



Формула **F**, без учёта неизменной группы R:



что соответствует требуемому составу.

Соответствующий тионный таутомер — 5-[(4-*R*-фенил)амино]-1,3,4-тиадиазол-2(3H)-тион,
*c1ccc(NC2=NNC(=S)S2)cc1.

9.4 — Определение структуры **D'** и влияние порядка добавления

Оба атома азота гидразина могут реагировать с молекулами изотиоцианата. Присоединение двух эквивалентов **D** приводит к следующему продукту:



Это **D'**, бис-аддукт, указанный в ответах.

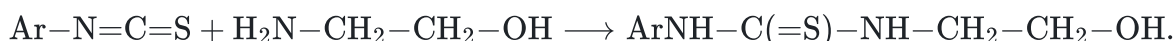
Его формула включает две пара-дизамещённые фенильные группы, два тиокарбонильных атома углерода и четыре группы NH:



При медленном добавлении **D** к избытку гидразина поступающая молекула **D** преимущественно встречается со свободным гидразином, образуя **E**. При добавлении гидразина к раствору с высоким содержанием **D** первоначально образующийся **E** может реагировать повторно по оставшейся концевой аминогруппе с образованием **D'**.

9.5 — Определение структуры **G**

Этаноламин, 2-аминоэтан-1-ол, имеет запись SMILES CCO. Его аминогруппа атакует атом углерода изотиоцианатной группы легче, чем гидроксильная группа. Присоединение и перенос протона приводят к **G**:



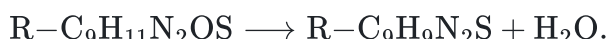
Ни один атом не теряется. Следовательно, формула без учёта *R* имеет вид:



9.6 — Классификация гетероциклических продуктов

Катализатор, *p*-толуолсульфокислота, имеет запись SMILES Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.

Образование выбранных серосодержащих продуктов можно описать сбалансированным уравнением дегидратации:



Образование кислородсодержащего продукта **H₃**, в свою очередь, соответствует отщеплению сероводорода:



9.6(i): Разные молекулярные формулы — **H₁** и **H₃**.

H₁ содержит серу и имеет формулу $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$. **H₃** содержит вместо неё кислород и имеет формулу $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{O}$. Следовательно, их молекулярные формулы различаются.

9.6(ii): Структурные изомеры — **H₁** и **H₂**.

Оба имеют формулу $\text{R}-\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$, но различаются порядком соединения атомов:

- В **H₁** оба атома азота входят в цикл, а сера является экзоциклическим тионным атомом серы.
- В **H₂** сера и один атом азота входят в цикл, тогда как атом азота, связанный с арильной группой, находится вне цикла.

Следовательно, они являются структурными изомерами.

9.6(iii): Стереизомеры — H_5 и H_7 .

Оба имеют одинаковый порядок соединения атомов тиазолидинового цикла и экзоциклическую связь $C=N-Ar$. Они различаются конфигурацией относительно этой двойной связи.

У иминного атома углерода сера имеет более высокий приоритет по правилам CIP, чем азот. У иминного атома азота арильная группа имеет более высокий приоритет, чем положение, занимаемое неподелённой электронной парой. На приведённых рисунках:

- H_5 : Арильная группа и атом серы цикла находятся **по одну сторону** экзоциклической двойной связи, что соответствует конфигурации **Z**.
- H_7 : Они находятся **по разные стороны**, что соответствует конфигурации **E**.

Обозначения направленных связей в их записях SMILES в ответах передают это различие.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.