

IChO 2015

Теоретические задачи и решения · Баку, Азербайджан · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2015/

Задача 1: Новые и хорошо забытые старые хладагенты

Проблема выбора хладагента для холодильных установок и систем кондиционирования воздуха привлекала внимание учёных и технологов на протяжении всего прошлого столетия. Существует представление, что за это время хладагенты прошли через четыре поколения.

Аммиак, относимый к первому поколению, использовался в большинстве самых ранних холодильных установок. Позднее его заменили хлорфторуглероды (ХФУ) — производные метана и этана, в которых атомы водорода замещены атомами фтора и хлора.

В Баку на заводе «Баккондиционер» было налажено производство первых советских серийных бытовых кондиционеров БК-1500. В них использовался хладагент второго поколения — хлордиформетан CHF_2Cl . В этой задаче мы сравним различные хладагенты с точки зрения термодинамики.



First air conditioner of Baku factory in souvenir shop in the Old City ("Icheri Sheher").

Первый кондиционер Бакинского завода в сувенирном магазине в Старом городе («Ичери-шехер»).

Термодинамические свойства различных хладагентов:

Хладагент	«Поколение»	$\Delta H_{\text{vap}}/\text{kJ mol}^{-1}$ (при 280 К)	$C_{V(\text{gas})}/\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
NH_3	1	21.3	26.7

Продолжение таблицы:

CHF_2Cl	2	20.0	48.8
$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$	3	22.1	79
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	4	19.1	120

Рассмотрим модельный холодильный цикл, состоящий из 4 стадий, схематически представленных ниже в координатах давление (p) — внутренняя энергия (U).

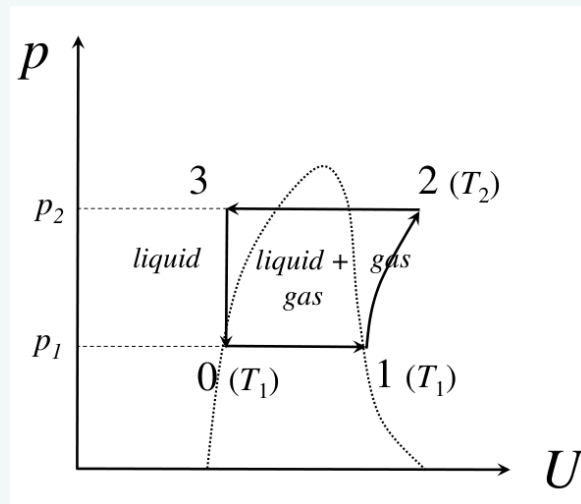


Диаграмма 1. Пунктирная линия обозначает границы фазовых областей

На первой стадии цикла (линия 0-1 на диаграмме 1) жидкий хладагент кипит при постоянных давлении p_1 и температуре T_1 (температуре кипения) до полного испарения. На этой стадии холодильная установка поглощает теплоту от окружающих тел. На второй стадии хладагент подвергается обратимому адиабатическому сжатию и нагревается до температуры T_2 (линия 1-2). Затем сжатый хладагент охлаждается в конденсаторе при постоянном давлении p_2 (линия 2-3), после чего возвращается в исходное состояние (линия 3-0).

Пусть в цикле участвует 1 моль хладагента, который первоначально (точка 0) полностью находится в жидком состоянии, $T_1 = 280 \text{ K}$, $T_2 = 380 \text{ K}$; примем, что пар любого хладагента ведёт себя как идеальный газ. Термодинамические характеристики хладагентов приведены в таблице выше.

1.1 Для каждого из хладагентов — аммиака и хлордифторметана — рассчитайте количество теплоты Q , поглощаемое холодильной установкой при теплообмене (линия 0-1), и работу W , необходимую для адиабатического сжатия его пара (линия 1-2).

1.2. Какая величина (какие величины) остаётся (остаются) постоянной (постоянными) на стадии адиабатического сжатия? Обведите её (их) кружком.

$U \quad H \quad S \quad G \quad V$

Для сравнения энергетической эффективности холодильных циклов с различными параметрами и хладагентами используется холодильный коэффициент (COP), определяемый как отношение теплоты, отведённой от охлаждаемой системы, к работе компрессора:

$$COP = Q/W.$$

1.3 Рассчитайте значения COP в рассматриваемом цикле для аммиака и хлордифторметана.

1.4 Почему аммиак был заменён на ХФУ в бытовых холодильных установках? (Выберите только один вариант)

- a) для повышения энергетической эффективности холодильных циклов,
- b) потому что плотность аммиака меньше плотности воздуха при одинаковых условиях,
- c) из соображений безопасности пользователей.

Поиски замены ХФУ в качестве хладагентов начались, когда было показано, что их использование может наносить непоправимый ущерб защитному озоновому слою атмосферы. Появилось третье поколение хладагентов, безопасных для озонового слоя. Его типичными представителями являются фторалканы.

1.5 Чем обусловлено повреждение озонового слоя под действием ХФУ? (Выберите только один вариант.)

- a) Молекула озона легко присоединяется по связи $C-F$,
- b) связь $C-F$ легко разрывается под действием излучения, что приводит к образованию свободных радикалов,
- c) молекула озона легко присоединяется по связи $C-Cl$,
- d) связь $C-Cl$ легко разрывается под действием излучения, что приводит к образованию свободных радикалов.

1.6 Однако согласно Киотскому протоколу 1997 года фторалканы также подлежали замене, поскольку они накапливаются в атмосфере и интенсивно поглощают инфракрасное излучение, вызывая повышение температуры атмосферы (парниковый эффект). Были предложены и начинают применяться хладагенты четвёртого поколения, такие как 2,3,3,3-тетрафторпропен $CF_3CF=CH_2$. Почему это соединение усиливает парниковый эффект в меньшей степени, чем фторалканы? (Выберите только один вариант)

- a) Оно обладает большей реакционной способностью и легче разлагается,
- b) оно легко реагирует с озоном,
- c) оно лучше растворяется в воде.

1.7 Рассчитайте значения COP в рассмотренном выше холодильном цикле для двух хладагентов третьего и четвёртого поколений — CF_3CH_2F и $CF_3CF=CH_2$. Повысилась ли энергетическая эффективность по сравнению с CHF_2Cl ? Выберите «Да» или «Нет».

В отличие от бытовых приборов, в промышленных холодильных системах по-прежнему часто используется аммиак. Он не способствует парниковому эффекту и не разрушает озоновый слой. Промышленные установки могут иметь огромные размеры и высокую стоимость. Перед их сооружением необходимо тщательное моделирование с учётом множества различных факторов. В реальных системах в начале теплообмена с окружающей средой часть хладагента находится в паровой фазе (точка 0 на диаграмме ниже), а в конце (точка 1) его пар всегда перегрет выше температуры кипения.

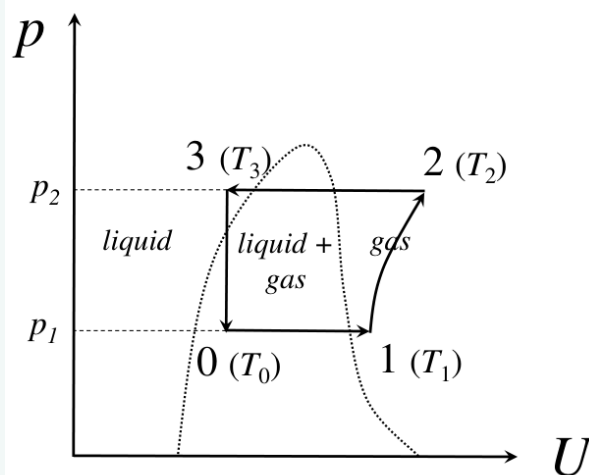


Диаграмма 2. Пунктирная линия обозначает границы фазовых областей

Рассмотрим цикл с 1 молем аммиака. Его термодинамические свойства следующие: энтальпия испарения $\Delta H_{\text{vap}} = 23.35 \text{ kJ mol}^{-1}$ при $T_{\text{vap}} = 239.8 \text{ K}$ (температура кипения при давлении 1 бар). Теплоёмкость жидкой фазы $C_{V(\text{liq})} = 77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, газовой фазы $C_{V(\text{gas})} = 26.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Считайте, что теплоёмкости не зависят от температуры, а пар ведёт себя как идеальный газ. Температурная зависимость давления насыщенного пара аммиака может быть описана эмпирическим уравнением

$$\log(p/\text{bar}) = 4.87 - 1114/(T/\text{K} - 10.4).$$

На первой стадии цикла (линия 0-1 на диаграмме 2) равновесная смесь жидкого хладагента и его пара получает теплоту от окружающей среды при постоянном давлении $p_1 = 3.0 \text{ bar}$. Хладагент полностью испаряется, и его пар перегревается до температуры $T_1 = 275 \text{ K}$. В начале процесса (точка 0) мольная доля газообразного аммиака составляет $x = 0.13$.

1.8 Рассчитайте начальную температуру хладагента T_0 , изменение его объёма ΔV и количество теплоты Q , поглощаемое холодильной установкой на этой стадии. Учтите, что зависимостью ΔH_{vap} от температуры **нельзя** пренебрегать. Затем хладагент обратимо и адиабатически сжимают. Он нагревается до температуры $T_2 = 393 \text{ K}$ (линия 1-2).

1.9 Найдите работу W , необходимую для сжатия, и COP системы. Если вам не удалось найти Q в 4.1, используйте $Q = 20.15 \text{ kJ}$.

На следующей стадии, соответствующей линии 2-3 на диаграмме, сжатый хладагент охлаждается в конденсаторе при постоянном давлении. Затем он возвращается в исходное состояние в результате адиабатического расширения с нулевой работой (линия 3-0).

1.10 Определите температуру T_3 в точке 3, до которой хладагент охлаждается в конденсаторе.

При производстве холодильных установок необходимо учитывать климатические факторы. Если конденсатор охлаждается атмосферным воздухом, температура T_3 повышается с повышением температуры воздуха.

1.11 Как изменится COP , если T_3 повысится, а T_0, T_1, T_2 останутся прежними?

- a) увеличится,
- b) останется прежним,

с) уменьшится.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1** Аммиак, NH_3 , SMILES N: $Q = 21.3 \text{ kJ}$, $W = 2.67 \text{ kJ}$. Хлордифторметан, CHF_2Cl , SMILES FC(F)Cl: $Q = 20.0 \text{ kJ}$, $W = 4.88 \text{ kJ}$.
- **1.2** Обведите **только S**.
- **1.3** $\text{COP}_{\text{NH}_3} = 7.98$; $\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = 4.10$.
- **1.4 c)** Из соображений безопасности пользователей.
- **1.5 d)** Излучение разрывает связи C—Cl, образуя свободные радикалы.
- **1.6 a)** Оно обладает большей реакционной способностью и легче разлагается.
- **1.7** 1,1,1,2-Тетрафторэтан, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, SMILES FCC(F)(F)F: $\text{COP} \approx 2.80$, **Нет**. 2,3,3,3-Тетрафторпроп-1-ен, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, SMILES C=C(F)C(F)(F)F: $\text{COP} \approx 1.59$, **Нет**.
- **1.8** $T_0 \approx 264 \text{ K}$, $\Delta V \approx +6.67 \text{ L}$, $Q \approx 19.82 \text{ kJ}$.
- **1.9** $W \approx 3.15 \text{ kJ}$, $\text{COP} \approx 6.29$.
- **1.10** $T_3 \approx 298 \text{ K}$.
- **1.11 c)** Уменьшится.

Решение

Будем считать $W > 0$ работой, совершаемой над хладагентом, и использовать

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

Все численные значения теплоты и работы относятся к указанному количеству вещества $n = 1 \text{ mol}$. Для жидкости используем неявно принятое приближение пренебрежимо малого объёма и несжимаемости, так что её внутренняя энергия не зависит от давления и $C_{p,\text{liq}} \simeq C_{V,\text{liq}}$.

1.1

При испарении при постоянном давлении поглощённая теплота равна изменению энтальпии:

$$Q = n\Delta H_{\text{vap}}.$$

При адиабатическом сжатии $q = 0$. Поэтому первое начало термодинамики даёт

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

Здесь

$$T_2 - T_1 = 380 - 280 = 100 \text{ K}.$$

Таким образом:

Хладагент	Поглощённая теплота Q	Работа сжатия W
Аммиак, NH_3	21.3 kJ	$(1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 2.67 \text{ kJ}$
Хлордифторметан, CHF_2Cl	20.0 kJ	$(1 \text{ mol})(48.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 4.88 \text{ kJ}$

1.2

Сжатие является одновременно обратимым и адиабатическим. Следовательно,

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = 0.$$

Поэтому **обведите только S .**

Повышение температуры приводит к увеличению U и H , сжатие уменьшает V , а G не сохраняется.

1.3

По определению,

$$\text{COP} = \frac{Q}{W}.$$

Для аммиака

$$\text{COP}_{\text{NH}_3} = \frac{21.3}{2.67} = 7.98.$$

Для хлордифторметана

$$\text{COP}_{\text{CHF}_2\text{Cl}} = \frac{20.0}{4.88} = 4.10.$$

Холодильные коэффициенты безразмерны.

1.4

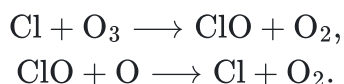
Правильный ответ — **с), из соображений безопасности пользователей.**

Аммиак токсичен и обладает сильным раздражающим действием, поэтому его утечка в помещения, где находятся люди, опасна. Заменявшие его хладагенты обеспечивали большую безопасность при бытовом применении. Рассчитанные холодильные коэффициенты не подтверждают, что причиной замены было повышение энергетической эффективности.

1.5

Правильный ответ — **d).**

Ультрафиолетовое излучение может вызывать гомолитический разрыв связей $\text{C}-\text{Cl}$: по одному электрону связи переходит к каждому фрагменту, при этом образуется радикал хлора. Радикалы хлора участвуют в каталитических циклах разрушения озона, например



Сложение этих уравнений даёт



Хлор регенерируется, что позволяет ему разрушать новые молекулы озона.

В этом цикле участвуют следующие частицы: атом/радикал хлора, SMILES $[\text{Cl}]$; озон, SMILES $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$ (одна из резонансных структур); радикал монооксида хлора, SMILES $[\text{O}]\text{Cl}$; молекулярный кислород, SMILES $\text{O}=\text{O}$; и атомарный кислород, SMILES $[\text{O}]$. Уравнения отражают последовательность каталитических реакций; перемещение электронов при гомолизе описано выше.

1.6

Правильный ответ — **a).**

2,3,3,3-Тетрафторпроп-1-ен, $\text{C}=\text{C}(\text{F})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, содержит двойную связь углерод–углерод, которая служит реакционным центром при разложении в атмосфере. Меньшее время его пребывания в атмосфере ограничивает его накопление и тем самым уменьшает его вклад в парниковый эффект.

Для этого алкена невозможно обозначение E/Z , поскольку один из атомов углерода при двойной связи связан с двумя атомами водорода.

1.7

Для каждого хладагента в первом модельном цикле

$$\text{COP} = \frac{n\Delta H_{\text{vap}}}{nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)}.$$

Для 1,1,1,2-тетрафторэтана

$$W = (1 \text{ mol})(79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 7.9 \text{ kJ},$$

$$\boxed{\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}} = \frac{22.1}{7.9} \approx 2.80.}$$

Для 2,3,3,3-тетрафторпроп-1-ена

$$W = (1 \text{ mol})(120 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(100 \text{ K}) = 12.0 \text{ kJ},$$

$$\boxed{\text{COP}_{\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2} = \frac{19.1}{12.0} \approx 1.59.}$$

Оба значения ниже значения 4.10 для хлордифторметана. Следовательно, выберите **«Нет» для обоих хладагентов.**

1.8

Изначально жидкость и пар находятся в равновесии, поэтому T_0 — температура насыщения при 3.0 bar. Считая логарифм в эмпирическом уравнении десятичным, получаем

$$\log_{10}(3.0) = 4.87 - \frac{1114}{T_0/\text{K} - 10.4}.$$

Отсюда

$$T_0 = \left(10.4 + \frac{1114}{4.87 - \log_{10}(3.0)}\right) \text{K} = 263.992 \text{ K}.$$

Следовательно,

$$\boxed{T_0 \approx 264 \text{ K}.$$

Изначально в газообразном состоянии находится $xn = 0.13 \text{ mol}$. Пренебрегая объёмом жидкости, получаем

$$V_0 = \frac{xnRT_0}{p_1}.$$

В точке 1 весь хладагент находится в газообразном состоянии:

$$V_1 = \frac{nRT_1}{p_1}.$$

Используя $p_1 = 3.0 \times 10^5 \text{ Pa}$, получаем

$$V_0 = 0.951 \text{ L}, \quad V_1 = 7.621 \text{ L}.$$

Таким образом,

$$\Delta V = \frac{nR(T_1 - xT_0)}{p_1} = 6.670 \times 10^{-3} \text{ m}^3,$$

$\Delta V \approx +6.67 \text{ L.}$

Чтобы рассчитать теплоту, сначала пересчитаем энтальпию испарения на температуру T_0 . Для идеального газа

$$C_{p,\text{gas}} = C_{V,\text{gas}} + R = 35.014 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

При $C_{p,\text{liq}} \simeq 77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ соотношение Кирхгофа даёт

$$\Delta H_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_{\text{vap}}) + (C_{p,\text{gas}} - C_{p,\text{liq}})(T_0 - T_{\text{vap}}).$$

Подставляя численные значения, получаем

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{vap}}(T_0) &= 23.35 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad + (-0.041986 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(263.992 - 239.8) \text{ K} \\ &= 22.334 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Испариться должна только первоначально жидкая доля, $1 - x = 0.87$. После этого весь моль пара нагревается от T_0 до T_1 . При постоянном давлении

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} Q &= (0.87 \text{ mol})(22.334 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad + (1 \text{ mol})(0.035014 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(275 - 263.992) \text{ K} \\ &= 19.816 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$Q \approx 19.82 \text{ kJ.}$

Для независимой проверки энергетического баланса:

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = 17.815 \text{ kJ}, \quad p_1 \Delta V = 2.001 \text{ kJ},$$

так что $Q = \Delta U_{0 \rightarrow 1} + p_1 \Delta V = 19.816 \text{ kJ}$.

1.9

Для адиабатического сжатия

$$W = \Delta U = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1).$$

Таким образом,

$$W = (1 \text{ mol})(26.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(393 - 275) \text{ K} = 3150.6 \text{ J}.$$

Следовательно,

$W \approx 3.15 \text{ kJ,}$

$\text{COP} = \frac{19.816}{3.1506} \approx 6.29.$

Использование предложенного запасного значения $Q = 20.15 \text{ kJ}$ вместо этого дало бы $\text{COP} \approx 6.40$.

1.10

На заданной стадии возврата $3 \rightarrow 0$ и теплота, и работа равны нулю. Следовательно,

$$U_0 - U_3 = q_{3 \rightarrow 0} + w_{3 \rightarrow 0} = 0,$$

так что

$$U_3 = U_0.$$

В точке 3 хладагент находится в жидком состоянии. В точке 0 доля пара в нём равна x , поэтому его внутренняя энергия составляет

$$U_0 = nU_{m,\text{liq}}(T_0) + nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

Следовательно,

$$nC_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0) = nx\Delta U_{\text{vap}}(T_0).$$

Пренебрегая объёмом жидкости и считая пар идеальным газом, получаем

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = \Delta H_{\text{vap}}(T_0) - RT_0.$$

Таким образом,

$$\Delta U_{\text{vap}}(T_0) = 22.334 - \frac{8.314(263.992)}{1000} = 20.139 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Отсюда следует, что

$$T_3 = T_0 + \frac{x\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}{C_{V,\text{liq}}},$$

$$T_3 = 263.992 \text{ K} + \frac{0.13(20139 \text{ J mol}^{-1})}{77 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 297.994 \text{ K}.$$

Следовательно,

$$\boxed{T_3 \approx 298 \text{ K.}}$$

1.11

Правильный ответ — **с), уменьшится**.

При фиксированной T_0 энергетический баланс для стадии возврата даёт

$$x = \frac{C_{V,\text{liq}}(T_3 - T_0)}{\Delta U_{\text{vap}}(T_0)}.$$

Таким образом, повышение T_3 увеличивает начальную долю пара x . Эта доля больше не фиксирована на уровне 0.13.

Поглощённая теплота равна

$$Q = n(1 - x)\Delta H_{\text{vap}}(T_0) + nC_{p,\text{gas}}(T_1 - T_0).$$

При фиксированных T_0 и T_1 увеличение x уменьшает Q , поскольку для испарения остаётся меньше жидкости. В то же время

$$W = nC_{V,\text{gas}}(T_2 - T_1)$$

остаётся постоянной, поскольку T_1 и T_2 не изменяются. Следовательно,

$$\text{COP} = Q/W \text{ уменьшается.}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Сопряжение химических реакций



И. Пригожин (слева)



Н. Шилов



В. Оствальд

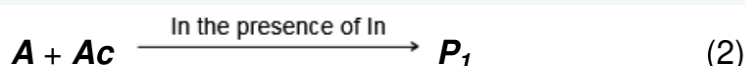
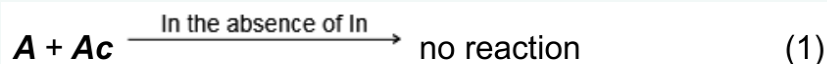
Когда в системе одна реакция обеспечивает протекание другой, говорят, что эти две реакции сопряжены. Илья Пригожин, лауреат Нобелевской премии по химии (1977), широко использовал в своих книгах понятие «сопряжённые реакции». Сопряжение реакций — важнейшая особенность живых систем, в том числе организма человека.

Как одна реакция вызывает протекание другой? В этой задаче мы рассмотрим несколько возможных механизмов сопряжения.

(I) «Химическое сопряжение»

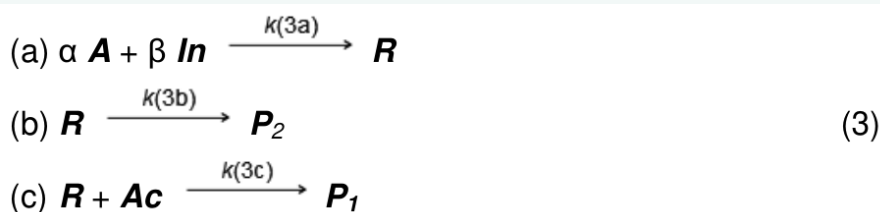
«О химическом сопряжении» — так называлась диссертация, которую русский химик Н. Шилов защитил в 1905 году. Н. Шилов был учеником известного профессора В. Оствальда. Шилов описал следующую совокупность реакций.

Вещество A не реагирует с Ac . Однако в присутствии третьего реагента In (называемого индуктором) реакция A с Ac протекает:



In не является катализатором! Его концентрация уменьшается в ходе реакций.

Согласно схеме, предложенной Шиловым, Ac реагирует не с самим A , а с промежуточным продуктом R реакции A с In . Существует и другая, конкурирующая реакция R , в которой образуется P_2 .



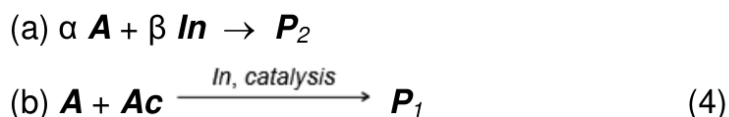
α и β — стехиометрические коэффициенты. Остальные стехиометрические коэффициенты и порядки реакций по всем реагентам во всех трёх реакциях равны единице.

В опытах Шилова отношение израсходованных количеств Ac и In , $I = \Delta n_{Ac} / \Delta n_{In}$, с увеличением начальной концентрации $[Ac]_0$ при $[In]_0 = \text{const}$ возрастало, приближаясь к постоянному значению.

2.1 Чему равнялось это предельное постоянное значение I при $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

2.2 Выведите выражение для I , при необходимости используя квазистационарное приближение. Постройте график зависимости I от $[In]_0$ при $[Ac]_0 = \text{const}$. Считайте, что In был полностью израсходован, а Ac находился в избытке.

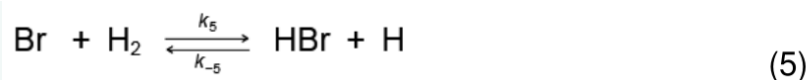
Если механизм Шилова неверен и In является обычным катализатором реакции (2), то In одновременно реагирует с A , и его концентрация уменьшается. Схема реакций в этом случае имеет следующий вид:



2.3 Чему равно предельное значение I для схемы реакций (4) при $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, $[In]_0 = \text{const}$?

(II) «Кинетическое сопряжение»

Стандартная энергия Гиббса газовой реакции

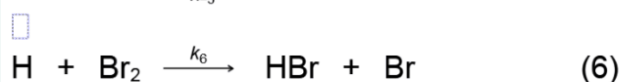
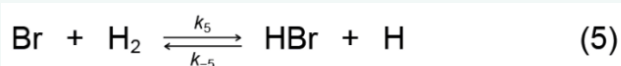


положительна: $\Delta G^\circ(5) = 66 \text{ kJ mol}^{-1}$ при $T = 600 \text{ K}$.

2.4 Чему равно отношение скоростей прямой и обратной реакций, r_5/r_{-5} , при этой температуре, стандартных давлениях H_2 и HBr и равных давлениях H и Br ?

(Если вы не смогли ответить на этот вопрос, используйте в дальнейших расчётах справочное значение $r_5/r_{-5} = 3.14 \times 10^{-7}$.)

Реакция (5) протекает в прямом направлении благодаря реакции (6), которая одновременно происходит в системе:



k_5 , k_{-5} , k_6 — константы скорости прямой и обратной реакции (5) и прямой реакции (6) соответственно.

Это и есть кинетическое сопряжение двух реакций.

Пусть давления нейтральных молекул сохраняют стандартные значения $p(\text{H}_2) = p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr}) = 1 \text{ bar}$, а давления радикалов $p(\text{H})$, $p(\text{Br})$ достигают стационарных значений. Константа скорости k_6 в 10 раз больше k_{-5} .

2.5 Вычислите $\Delta G(5)$ и r_5/r_{-5} в этих условиях.

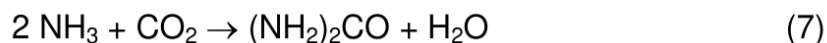
(III) «Второе начало термодинамики ограничивает сопряжение»

Согласно второму началу термодинамики, две одновременно протекающие химические реакции должны приводить к уменьшению энергии Гиббса системы G_{Syst} ,

$$\frac{\Delta G_{\text{syst}}}{\Delta t} < 0$$

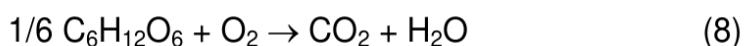
Одна из этих реакций может иметь положительную энергию Гиббса и всё же протекать в прямом направлении благодаря сопряжению со второй реакцией. Энергия Гиббса второй реакции должна быть отрицательной, а требования второго начала должны выполняться! Рассмотрим пример.

Предполагается, что синтез мочевины в определённых условиях



$$(\Delta G(7) = 46.0 \text{ kJ mol}^{-1})$$

сопряжён с полным окислением глюкозы (в тех же условиях)



$$\Delta G(8) = -481.2 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$r(8) = 6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Обе реакции представлены схематически. Никакие другие реакции не рассматриваются.

2.6 Какова максимальная скорость реакции (7), допускаемая вторым началом термодинамики, если эта реакция сопряжена с реакцией (8)?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** $I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}.$

- **2.2:** При избытке Ac , когда $[Ac] \approx [Ac]_0$,

$$I \approx \frac{k(3c)[Ac]_0}{\beta(k(3b) + k(3c)[Ac]_0)}.$$

В рамках этого приближения график зависимости от $[In]_0$ представляет собой горизонтальную прямую.

- **2.3:** $I \rightarrow \infty$ в подразумеваемой каталитической модели первого порядка.

- **2.4:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 1.8 \times 10^{-6}.$

- **2.5:** $\frac{r_5}{r_{-5}} = 11, \quad \Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$

- **2.6:** Верхнее предельное значение скорости равно

$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Для строгого уменьшения энергии Гиббса скорость должна быть ниже неокруглённого предельного значения.

Решение

Символы A , Ac , In , R , P_1 , P_2 обозначают неуказанные вещества. В частности, Ac и In здесь являются условными обозначениями, а не символами элементов актиния и индия. По приведённым данным нельзя установить структуры этих веществ и записать их SMILES.

2.1

В каждом акте реакции (3a) расходуется β единиц In и образуется одна единица промежуточного продукта R . Этот промежуточный продукт либо превращается в P_2 без расходования Ac , либо образует P_1 , расходуя одну единицу Ac .

Следовательно, после того как весь промежуточный продукт прореагирует,

$$\Delta n_{In} = \beta(n_{P_1} + n_{P_2}), \quad \Delta n_{Ac} = n_{P_1}.$$

Таким образом,

$$I = \frac{1}{\beta} \frac{n_{P_1}}{n_{P_1} + n_{P_2}} \leq \frac{1}{\beta}.$$

При $[Ac]_0 \rightarrow \infty$ связывание R веществом Ac становится подавляюще преобладающим по сравнению с образованием P_2 . Поэтому

$$I_{\text{lim}} = \frac{1}{\beta}.$$

2.2

Обозначим

$$k_a = k(3a), \quad k_b = k(3b), \quad k_c = k(3c).$$

Поскольку указанные порядки реакций равны единице, скорости трёх стадий имеют вид

$$v_a = k_a[A][In], \quad v_b = k_b[R], \quad v_c = k_c[R][Ac].$$

Стехиометрические коэффициенты α и β не становятся показателями степени в этих кинетических уравнениях.

Квазистационарное приближение для промежуточного продукта даёт

$$\frac{d[R]}{dt} = k_a[A][In] - k_b[R] - k_c[R][Ac] \approx 0,$$

откуда

$$[R] \approx \frac{k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

Скорости расходования равны

$$-\frac{d[In]}{dt} = \beta k_a[A][In]$$

и

$$-\frac{d[Ac]}{dt} = k_c[Ac][R] \approx \frac{k_c[Ac] k_a[A][In]}{k_b + k_c[Ac]}.$$

Следовательно, их отношение равно

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} \approx \frac{k_c[Ac]}{\beta(k_b + k_c[Ac])}.$$

При достаточно большом избытке Ac , позволяющем принять $[Ac] \approx [Ac]_0$, это отношение остаётся постоянным на протяжении всей реакции. Интегрирование с учётом полного расходования In даёт

$$\Delta[Ac] \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} [In]_0.$$

При постоянном объёме отношение уменьшений концентраций равно отношению израсходованных количеств веществ, поэтому

$$I \approx \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)} = \frac{1}{\beta} \frac{[Ac]_0}{k_b/k_c + [Ac]_0}.$$

Это выражение стремится к $1/\beta$ при $[Ac]_0 \rightarrow \infty$, что согласуется с ответом в пункте 2.1.

Для построения требуемого графика отложим $[In]_0$ по горизонтальной оси, а I — по вертикальной. Проведём горизонтальную прямую на уровне

$$I = \frac{k_c[Ac]_0}{\beta(k_b + k_c[Ac]_0)}.$$

Она применима для положительных $[In]_0$ в диапазоне, в котором концентрация Ac остаётся практически постоянной. При строго $[In]_0 = 0$ отношение израсходованных количеств не определено; его правосторонний предел соответствует тому же уровню.

2.3

В схеме (4) в продуктивной каталитической реакции In регенерируется. Поэтому данное количество In может многократно обеспечивать расходование Ac , прежде чем будет потеряно в реакции (4a).

Для обычной каталитической модели первого порядка запишем

$$v_{\text{loss}} = k_{\text{loss}}[A][In], \quad v_{\text{cat}} = k_{\text{cat}}[A][Ac][In].$$

Только реакция потери приводит к расходу In , поэтому

$$\frac{-d[Ac]/dt}{-d[In]/dt} = \frac{v_{\text{cat}}}{\beta v_{\text{loss}}} = \frac{k_{\text{cat}}[Ac]}{\beta k_{\text{loss}}}.$$

При неограниченном увеличении концентрации акцептора продуктивная реакция всё сильнее преобладает над потерей индуктора:

$$\lim_{[Ac]_0 \rightarrow \infty} I = \infty.$$

Для этой каталитической схемы нет стехиометрического верхнего предела $1/\beta$.

2.4

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



В этом и следующем пунктах участвуют следующие частицы:

Частица	SMILES
Молекула водорода, H_2	[H][H]
Бромоводород, HBr	[H]Br
Молекула брома, Br_2	BrBr
Атом водорода, H	[H]
Атом брома, Br	[Br]

Свободные атомы водорода и брома являются радикалами.

Для элементарных прямой и обратной реакций

$$r_5 = k_5[\text{Br}][\text{H}_2], \quad r_{-5} = k_{-5}[\text{HBr}][\text{H}].$$

Определим безразмерный реакционный коэффициент

$$Q_5 = \frac{(p(\text{HBr})/p^\circ)(p(\text{H})/p^\circ)}{(p(\text{Br})/p^\circ)(p(\text{H}_2)/p^\circ)}.$$

Поскольку и в прямой, и в обратной стадии участвуют по две газовые частицы,

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \frac{K_5}{Q_5}, \quad K_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(5)}{RT}\right).$$

При заданных давлениях $Q_5 = 1$. Используя $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$\frac{r_5}{r_{-5}} = \exp \left[-\frac{66\,000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(600 \text{ K})} \right] = 1.7947 \times 10^{-6}.$$

Таким образом,

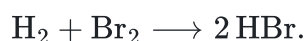
$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} \approx 1.8 \times 10^{-6}.$$

2.5

Уравнение дополнительной стадии с расставленными коэффициентами имеет вид



При сложении реакции (5), взятой в прямом направлении, и реакции (6) радикалы сокращаются:



В стационарном состоянии скорости образования и расходования атомов водорода равны:

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = r_5 - r_{-5} - r_6 = 0.$$

Следовательно,

$$r_5 = r_{-5} + r_6.$$

Поскольку $p(\text{Br}_2) = p(\text{HBr})$, их концентрации при одинаковой температуре равны.

Следовательно,

$$\frac{r_6}{r_{-5}} = \frac{k_6[\text{H}][\text{Br}_2]}{k_{-5}[\text{H}][\text{HBr}]} = \frac{k_6}{k_{-5}} = 10.$$

Отсюда следует, что

$$\boxed{\frac{r_5}{r_{-5}} = 1 + 10 = 11.}$$

Используя $r_5/r_{-5} = K_5/Q_5$, получаем реакционный коэффициент в стационарном состоянии:

$$Q_5 = \frac{K_5}{11}.$$

Таким образом, энергия Гиббса реакции в данных условиях равна

$$\begin{aligned} \Delta G(5) &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln Q_5 \\ &= \Delta G^\circ(5) + RT \ln K_5 - RT \ln 11 \\ &= -RT \ln 11. \end{aligned}$$

Численно

$$\Delta G(5) = -(8.314)(600) \ln 11 \text{ J mol}^{-1} = -11.9617 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

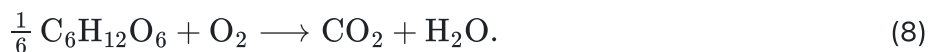
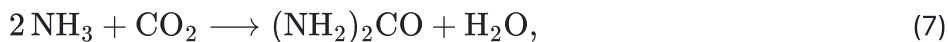
Следовательно,

$$\boxed{\Delta G(5) = -12.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Реакция (6) расходует атомы водорода и образует атомы брома, уменьшая Q_5 . Таким образом, в условиях сопряжения энергия Гиббса реакции (5) **в данных условиях** отрицательна, несмотря на положительную **стандартную** энергию Гиббса.

2.6

Уравнения реакций с расставленными коэффициентами и с нормировкой, принятой в условии, имеют вид



В них участвуют следующие молекулярные вещества:

Вещество	SMILES
Аммиак, NH_3	<chem>N</chem>
Диоксид углерода, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Мочевина, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	<chem>NC(=O)N</chem>
Вода, H_2O	<chem>O</chem>
Молекулярный кислород, O_2	<chem>O=O</chem>
Глюкоза, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, представленная в виде открытой формы D-глюкозы	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>

Запись SMILES глюкозы задаёт конфигурацию открытой D-формы, а не конкретную конформацию или циклический аномер. Эти различия не влияют на расчёт с использованием приведённой энергии Гиббса.

Для одновременно протекающих реакций при постоянных температуре и давлении

$$\frac{1}{V} \frac{dG_{\text{syst}}}{dt} = r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8).$$

Указанное требование имеет вид

$$r_7 \Delta G(7) + r_8 \Delta G(8) < 0.$$

Подстановка даёт

$$r_7 (46.0 \text{ kJ mol}^{-1}) < (6.0 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}) (481.2 \text{ kJ mol}^{-1}).$$

Таким образом,

$$r_7 < \frac{481.2}{46.0} (6.0 \times 10^{-8}) = 6.2765 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Верхнее предельное значение скорости с точностью, соответствующей заданной скорости, равно

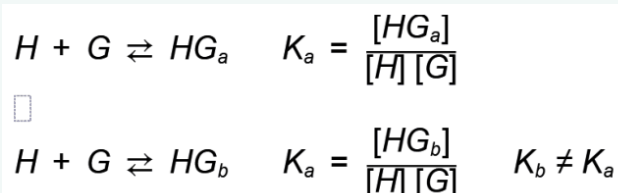
$$r_{7,\text{lim}} = 6.3 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

При неокруглённом предельном значении два вклада в изменение энергии Гиббса в точности компенсируют друг друга. Для строгого уменьшения энергии Гиббса необходима меньшая скорость. Дополнительный множитель шесть не нужен: и $r(8)$, и $\Delta G(8)$ относятся к реакции (8) **в том виде, как она записана**.

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

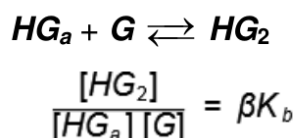
Задача 3: Два центра связывания — конкуренция или кооперация?

Многие химические реакции в живых организмах включают образование комплексов «хозяин–гость», в которых молекула хозяина обратимо связывает одну или несколько молекул гостя. Рассмотрим молекулу хозяина H с двумя центрами связывания — обозначим их a и b , — имеющими различное сродство к молекулам гостя G :



где HG_a и HG_b обозначают комплексы, в которых гость связан с центром a и центром b соответственно. K_a и K_b — константы связывания для центров a и b ; квадратные скобки обозначают молярные концентрации.

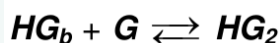
Присоединение одной молекулы G к H может изменить связывающую способность второго центра. Это изменение описывается «фактором взаимодействия» β , который отражает влияние одного центра связывания на другой и определяется следующим образом:



где HG_2 — комплекс с двумя занятыми центрами связывания.

3.1 Определите диапазон значений (или одно значение, если необходимо) β , соответствующий трём возможным типам взаимодействия между центрами связывания: а) кооперация (связывание одним центром облегчает последующее связывание); б) конкуренция (первое связывание затрудняет второе); в) независимость (взаимодействие отсутствует).

3.2 Найдите константу равновесия процесса:

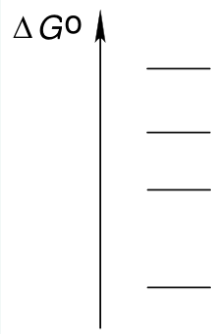


через константу (константы) связывания и фактор взаимодействия.

3.3 Был приготовлен раствор с начальными концентрациями $[H]_0 = 1$ и $[G]_0 = 2$. После завершения реакций концентрация H уменьшилась в 10 раз, а концентрация G — в 4 раза. Для этих хозяина и гостя $K_b = 2K_a$. Определите концентрации всех остальных частиц в растворе и найдите константу связывания K_a и фактор β .

Примечание: Если вы не смогли ответить на этот вопрос, для дальнейших расчётов используйте справочные значения $K_a = 3.14$ и $\beta = 2.72$.

3.4 Установите правильный порядок стандартных молярных энергий Гиббса образования хозяина H и всех комплексов «хозяин–гость» из H и G . На приведённой ниже схеме напишите соответствующую химическую формулу рядом с каждой линией.



3.5 К 1 молю Н добавили некоторое количество G, а затем смесь растворили в воде, получив 1 литр раствора. Число молекул HG_2 с двумя занятыми центрами связывания в растворе равно общему числу молекул HG с одним занятым центром связывания. Найдите начальное количество G (в молях). Константы K_a и K_b и фактор β такие же, как в вопросе 3.3.

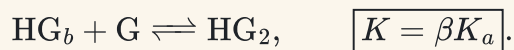
3.6 Каким будет равновесный состав раствора, если: а) $\beta = 0$; б) β очень велик ($\beta \rightarrow \infty$). Константы K_a и K_b , а также начальные концентрации Н и G такие же, как в вопросе 2.1.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1** (а) Кооперация: $\beta > 1$. (б) Конкуренция: $0 \leq \beta < 1$, причём $\beta = 0$ соответствует полной невозможности связывания второй молекулы гостя. (с) Независимость: $\beta = 1$.

- **3.2**



- **3.3**

$$[\text{HG}_a] = 0.10, \quad [\text{HG}_b] = 0.20, \quad [\text{HG}_2] = 0.60 \quad (\text{mol L}^{-1})$$

$$K_a = 2 \text{ L mol}^{-1}, \quad K_b = 4 \text{ L mol}^{-1}, \quad \beta = 3.$$

- **3.4** Подпишите четыре линии **сверху вниз**:



- **3.5**

$$n_0(\text{G}) = \frac{11}{8} \text{ mol} = 1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}.$$

- **3.6** Если под «вопросом 2.1» понимать **вопрос 3.3**, равновесные концентрации составляют:

Частица	(а) $\beta = 0, \text{ mol L}^{-1}$	(б) $\beta \rightarrow \infty, \text{ mol L}^{-1}$
H	0.1287	0
G	1.1287	0
HG_a	0.2904	0
HG_b	0.5809	0

Частица	(a) $\beta = 0, \text{ mol L}^{-1}$	(b) $\beta \rightarrow \infty, \text{ mol L}^{-1}$
HG ₂	0	1

Решение

В растворе присутствуют свободный хозяин H, свободный гость G, комплексы «хозяин–гость» HG_a и HG_b с одной молекулой гостя, связанной с центром a или b, и комплекс «хозяин–гость» HG₂ с двумя связанными молекулами гостя. Это условные обозначения молекул: в задаче не приведены сведения о связях между атомами, поэтому однозначно идентифицирующие их записи SMILES составить невозможно.

Обозначим

$$h = [\text{H}], \quad g = [\text{G}], \quad x = [\text{HG}_a], \quad y = [\text{HG}_b], \quad z = [\text{HG}_2].$$

Из равновесий связывания следует

$$x = K_a h g, \quad y = K_b h g,$$

и

$$z = \beta K_b x g = \beta K_a K_b h g^2.$$

Материальные балансы хозяина и гостя имеют вид

$$\boxed{H_T = h + x + y + z}, \quad \boxed{G_T = g + x + y + 2z},$$

где $H_T = [\text{H}]_0$ и $G_T = [\text{G}]_0$. Множитель 2 учитывает две молекулы гостя в каждом комплексе HG₂.

3.1

Связыванию с центром b соответствуют две реакции:



и



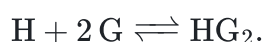
Таким образом, β характеризует отношение сродства центра b при занятом центре a к его сродству при свободном центре a:

- **Кооперация:** $\beta K_b > K_b$, следовательно, $\beta > 1$.
- **Конкуренция:** $\beta K_b < K_b$, следовательно, $0 \leq \beta < 1$.
- **Независимость:** $\beta K_b = K_b$, следовательно, $\beta = 1$.

Обычные конечные константы равновесия положительны. Значение $\beta = 0$, явно рассматриваемое в 3.6, представляет собой предельный случай, в котором связывание двух молекул гостя полностью запрещено.

3.2

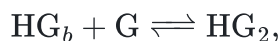
Обе последовательности связывания приводят к одной и той же суммарной реакции:



Её суммарная константа равновесия, выраженная через концентрации, равна

$$\frac{z}{hg^2} = K_a(\beta K_b) = \beta K_a K_b.$$

Поэтому для указанной в вопросе реакции



константа равновесия равна

$$K = \frac{z}{yg} = \frac{\beta K_a K_b hg^2}{K_b hg^2} = \boxed{\beta K_a}.$$

Это также показывает, что один и тот же фактор взаимодействия применим независимо от того, какой центр связывает гостя первым.

3.3

Равновесные концентрации свободных частиц равны

$$h = \frac{1}{10} = 0.10 \text{ mol L}^{-1}, \quad g = \frac{2}{4} = 0.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

Из материального баланса хозяина следует

$$x + y + z = 1 - 0.10 = 0.90 \text{ mol L}^{-1},$$

а из материального баланса гостя —

$$x + y + 2z = 2 - 0.50 = 1.50 \text{ mol L}^{-1}.$$

Вычитая, получаем

$$z = 0.60 \text{ mol L}^{-1}, \quad x + y = 0.30 \text{ mol L}^{-1}.$$

Поскольку

$$\frac{y}{x} = \frac{K_b}{K_a} = 2,$$

получаем

$$\boxed{x = 0.10 \text{ mol L}^{-1}}, \quad \boxed{y = 0.20 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Следовательно,

$$K_a = \frac{x}{hg} = \frac{0.10}{(0.10)(0.50)} = \boxed{2 \text{ L mol}^{-1}},$$

и

$$K_b = 2K_a = \boxed{4 \text{ L mol}^{-1}}.$$

Наконец,

$$\beta = \frac{z}{K_b x g} = \frac{0.60}{4(0.10)(0.50)} = \boxed{3}.$$

Таким образом, взаимодействие является кооперативным.

3.4

Требуемые энергии — это энергии образования **из несвязанных хозяина и гостя**. Примем несвязанного хозяина за нулевой уровень отсчёта.

Для реакции

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ.$$

Здесь K° должна быть безразмерной. При стандартной концентрации

$$c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1},$$

безразмерные константы ассоциации равны $K_a c^\circ = 2$, $K_b c^\circ = 4$ и

$$\beta K_a K_b (c^\circ)^2 = 24.$$

Форма хозяина	Реакция образования из свободных хозяина и гостя	Относительная стандартная энергия образования
H	Состояние отсчёта	0
HG _a	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_a$	$-RT \ln 2$
HG _b	$\text{H} + \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_b$	$-RT \ln 4$
HG ₂	$\text{H} + 2 \text{G} \rightleftharpoons \text{HG}_2$	$-RT \ln 24$

Поскольку

$$0 > -\ln 2 > -\ln 4 > -\ln 24,$$

порядок от наибольшей энергии к наименьшей имеет вид

$$\boxed{\text{H} > \text{HG}_a > \text{HG}_b > \text{HG}_2}.$$

Соответственно, рядом с верхней линией следует написать H, рядом со второй — HG_a, рядом с третьей — HG_b, а рядом с нижней — HG₂. Эквивалентно, при одинаковом общем составе сравниваются состояния $\text{H} + 2 \text{G}$, $\text{HG}_a + \text{G}$, $\text{HG}_b + \text{G}$ и HG_2 .

3.5

Общая концентрация хозяина равна

$$H_T = \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ L}} = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Условие задачи имеет вид

$$z = x + y.$$

Используя выражения для равновесных концентраций, получаем

$$\beta K_a K_b h g^2 = (K_a + K_b) h g.$$

При положительном количестве добавленного гостя $g > 0$, поэтому

$$g = \frac{K_a + K_b}{\beta K_a K_b} = \frac{6 \text{ L mol}^{-1}}{24 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2}} = \boxed{0.25 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Материальный баланс хозяина принимает вид

$$H_T = h [1 + (K_a + K_b)g + \beta K_a K_b g^2],$$

откуда

$$h = \frac{1}{1 + 6(0.25) + 24(0.25)^2} = 0.25 \text{ mol L}^{-1}.$$

Концентрации комплексов равны

$$x = 2(0.25)(0.25) = 0.125 \text{ mol L}^{-1},$$

$$y = 4(0.25)(0.25) = 0.250 \text{ mol L}^{-1},$$

$$z = x + y = 0.375 \text{ mol L}^{-1}.$$

Начальное количество гостя должно учитывать как свободного, так и связанного гостя:

$$\begin{aligned} n_0(\text{G}) &= V(g + x + y + 2z) \\ &= (1 \text{ L})(0.25 + 0.125 + 0.250 + 2 \times 0.375) \text{ mol L}^{-1} \\ &= \boxed{1.375 \text{ mol} \approx 1.38 \text{ mol}}. \end{aligned}$$

3.6

Здесь ссылка на «вопрос 2.1» трактуется как ссылка на 3.3:

$$\begin{aligned} H_T &= 1 \text{ mol L}^{-1}, & G_T &= 2 \text{ mol L}^{-1}, \\ K_a &= 2 \text{ L mol}^{-1}, & K_b &= 4 \text{ L mol}^{-1}. \end{aligned}$$

(a) $\beta = 0$

Связывание двух молекул гостя исключено:

$$z = 0.$$

Вычитая материальный баланс хозяина из материального баланса гостя, получаем

$$g - h = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Кроме того,

$$x + y = (K_a + K_b)hg.$$

Таким образом,

$$h + (6 \text{ L mol}^{-1})h(h + 1 \text{ mol L}^{-1}) = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

При $u = h/c^\circ$ это уравнение принимает вид

$$6u^2 + 7u - 1 = 0.$$

Физический смысл имеет только положительный корень:

$$h = \frac{\sqrt{73} - 7}{12} \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{0.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Следовательно,

$$g = h + 1 \text{ mol L}^{-1} \approx \boxed{1.1287 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Поскольку $y = 2x$ и $x + y = H_T - h$,

$$\begin{aligned} x &= \frac{H_T - h}{3} \approx \boxed{0.2904 \text{ mol L}^{-1}}, \\ y &= \frac{2(H_T - h)}{3} \approx \boxed{0.5809 \text{ mol L}^{-1}}, & \boxed{z = 0}. \end{aligned}$$

(b) $\beta \rightarrow \infty$

Поскольку $G_T = 2H_T$, вычитание удвоенного материального баланса хозяина из материального баланса гостя даёт

$$g = 2h + x + y.$$

Используя $x + y = (K_a + K_b)hg$, получаем

$$h = \frac{g}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

Следовательно,

$$z = \beta K_a K_b h g^2 = \frac{\beta K_a K_b g^3}{2 + (K_a + K_b)g}.$$

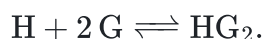
Концентрация z не может превышать H_T . Поэтому при $\beta \rightarrow \infty$ последнее выражение требует, чтобы $g \rightarrow 0$. Отсюда следует, что

$$h \rightarrow 0, \quad x = K_a h g \rightarrow 0, \quad y = K_b h g \rightarrow 0.$$

Тогда из материального баланса хозяина получаем

$$\boxed{z \rightarrow H_T = 1 \text{ mol L}^{-1}}.$$

Таким образом, в пределе весь хозяин переходит в форму с двумя связанными молекулами гостя, расходуя всё доступное количество гостя в суммарной реакции



Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: От одного жёлтого порошка к другому: простая неорганическая загадка

Жёлтое бинарное соединение X_1 полностью растворили в концентрированной азотной кислоте при нагревании; выделившийся газ в 1.586 раза плотнее воздуха. При добавлении избытка хлорида бария к полученному раствору выпадает белый осадок X_2 . Его отфильтровали. При взаимодействии фильтрата с избытком раствора сульфата серебра образуется осадок двух веществ X_2 и X_3 , который также отделили от раствора фильтрованием. К новому фильтрату по каплям добавляли раствор гидроксида натрия до тех пор, пока раствор не стал почти нейтральным (около pH 7). При этом из раствора выкристаллизовался жёлтый порошок X_4 (77.31 масс.% Ag). Масса X_4 почти в 2.4 раза больше массы первой порции X_2 .

4.1 Определите химические формулы $X_1 - X_4$.

4.2 Определите химическую формулу газа и приведите уравнения всех реакций в ионной или молекулярной форме.

4.3 В структурной единице X_1 все атомы только одного элемента занимают эквивалентные положения. Изобразите структуру X_1 .

4.4 Предскажите продукты взаимодействия X_1 с:

- a) избытком кислорода;
- b) избытком горячей концентрированной серной кислоты;
- c) твёрдым KClO_3 при растирании.

Запишите уравнения реакций.

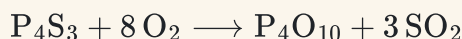
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 4.1

Соединение	Формула	Название	SMILES
X_1	P_4S_3	Трисульфид тетрафосфора, также называемый сесквисульфидом фосфора	<chem>P12P3P1SP(S2)S3</chem>
X_2	$BaSO_4$	Сульфат бария	<chem>[Ba+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
X_3	$AgCl$	Хлорид серебра(I)	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
X_4	Ag_3PO_4	Фосфат серебра(I)	<chem>[Ag+].[Ag+].[Ag+].[O-]P(=O)([O-])[O-]</chem>

- **4.2** Газ — **диоксид азота**, NO_2 , SMILES [O-][N+]=O. Уравнения реакций с расставленными коэффициентами приведены ниже.
- **4.3** Молекула P_4S_3 имеет треугольное основание из трёх непосредственно связанных атомов фосфора. Каждый атом фосфора в основании соединён через один атом серы с четвёртым, вершинным атомом фосфора. Все три атома серы эквивалентны; атомы фосфора имеют два различных типа окружения.
- **4.4(a)**



- **4.4(b)**



- **4.4(c)**



Записи SMILES солей с несвязанными компонентами указывают составляющие их ионы, а не кристаллические структуры.

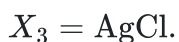
Решение

4.1 — Определение X_1 – X_4

Первый белый осадок соответствует **сульфату бария**, образовавшемуся из сульфата, полученного при окислении серы в X_1 . Выпадение этого осадка из сильнокислого раствора подтверждает такое определение:



Добавленный хлорид бария также вносит хлорид-ионы. Последующее добавление сульфата серебра осаждает оставшийся барий в виде дополнительного количества сульфата бария, а ионы серебра осаждают хлорид-ионы в виде **хлорида серебра(I)**:



Конечный жёлтый осадок — **фосфат серебра(I)**. Используя стандартные молярные массы атомов, получаем:

$$M(Ag_3PO_4) = 3(107.868) + 30.974 + 4(15.999) = 418.57 \text{ g mol}^{-1}.$$

Расчётное содержание серебра в нём составляет

$$w(\text{Ag}) = \frac{3(107.868)}{418.57} \times 100\% = 77.31\%,$$

что совпадает с указанным значением. Следовательно,



Таким образом, исходное бинарное вещество содержит фосфор и серу. Каждый моль атомов фосфора даёт один моль фосфата серебра, а каждый моль атомов серы — один моль сульфата бария при **первом** осаждении.

Поскольку

$$M(\text{BaSO}_4) = 233.38 \text{ g mol}^{-1},$$

из отношения масс получаем

$$\frac{m(X_4)}{m(X_2, \text{ первая порция})} = \frac{n(\text{P}) M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{n(\text{S}) M(\text{BaSO}_4)} \approx 2.4.$$

Таким образом,

$$\frac{n(\text{P})}{n(\text{S})} \approx 2.4 \frac{233.38}{418.57} = 1.338 \approx \frac{4}{3}.$$

Следовательно, исходное соединение —



Для проверки рассчитаем предсказываемое отношение масс осадков:

$$\frac{4M(\text{Ag}_3\text{PO}_4)}{3M(\text{BaSO}_4)} = \frac{4(418.57)}{3(233.38)} = 2.391,$$

что согласуется с формулировкой «почти 2.4».

Здесь используется только первая порция сульфата бария: сульфат во второй порции поступает из добавленного сульфата серебра.

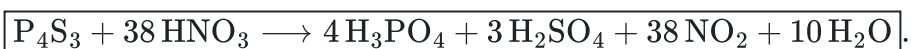
4.2 — Определение газа и уравнения реакций

При одинаковых температуре и давлении плотность газа пропорциональна его молярной массе. Принимая среднюю молярную массу воздуха равной приблизительно 29.0 g mol^{-1} , получаем:

$$M_{\text{газа}} = 1.586(29.0) = 46.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это позволяет определить газ как **диоксид азота**, NO_2 , молярная масса которого составляет приблизительно 46.0 g mol^{-1} . Его SMILES — [O-][N+]=O; это молекула углового строения с нечётным числом электронов.

Окислительное растворение. Горячая концентрированная азотная кислота окисляет фосфор до фосфорной кислоты, а серу — до серной кислоты:



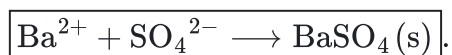
Использованные здесь молекулярные частицы:

Название	Формула	SMILES
Азотная кислота	HNO_3	<chem>O=[N+]([O-])O</chem>

Название	Формула	SMILES
Фосфорная кислота	H_3PO_4	<chem>OP(=O)(O)O</chem>
Серная кислота	H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Вода	H_2O	<chem>O</chem>

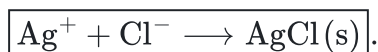
Для составления электронного баланса учтём, что три атома серы изначально имеют степень окисления -2 , поэтому сумма степеней окисления атомов фосфора равна $+6$. При окислении четырёх атомов фосфора до $+5$ отдаётся $20 - 6 = 14$ электронов. При окислении трёх атомов серы от -2 до $+6$ отдаётся 24 электрона. Всего отдаётся 38 электронов, что соответствует восстановлению 38 атомов азота от $+5$ до $+4$.

Первое осаждение. Хлорид бария, SMILES [Ba+2].[Cl-].[Cl-], служит источником ионов бария, [Ba+2], которые осаждают сульфат-ионы, [O-]S(=O)(=O)[O-]:



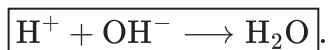
В этих кислых условиях фосфорная кислота остаётся в растворе.

Второе осаждение. Сульфат серебра(I), SMILES [Ag+].[Ag+].[O-]S(=O)(=O)[O-], служит источником сульфат-ионов, которые удаляют избыток бария по той же реакции осаждения сульфата бария. Его ионы серебра(I), [Ag+], также удаляют хлорид-ионы, [Cl-]:

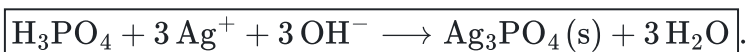


Таким образом, второй осадок содержит как BaSO_4 , так и AgCl . Избыток ионов серебра остаётся в фильтрате.

Нейтрализация и выпадение жёлтого осадка. Гидроксид натрия, SMILES [Na+].[OH-], служит источником гидроксид-ионов, [OH-], которые нейтрализуют ионы водорода, [H+]:



По мере уменьшения кислотности выпадает осадок фосфата серебра. Сокращённое ионное уравнение, учитывающее депротонирование фосфорной кислоты, имеет вид



Это уравнение не требует, чтобы полностью депротонированный фосфат-ион был преобладающей формой растворённого фосфата при pH 7: осаждение смещает кислотно-основные равновесия в сторону дальнейшего депротонирования.

4.3 — Структура X_1

Трисульфид тетрафосфора, P_4S_3 , SMILES P12P3P1SP(S2)S3, имеет каркасную структуру.

Чтобы точно изобразить её:

1. Нарисуйте три атома фосфора в вершинах треугольного основания, проведя одинарную связь фосфор–фосфор вдоль каждой стороны.
2. Поместите четвёртый атом фосфора над центром этого треугольника.
3. Соедините вершинный атом фосфора с каждым атомом фосфора в основании через отдельный атом серы, получив три изогнутых мостика $\text{P}—\text{S}—\text{P}$.
4. Изобразите все связи одинарными. У каждого атома фосфора имеется одна неподелённая электронная пара, а у каждого атома серы — две.

Имеются три прямые связи фосфор–фосфор и шесть связей фосфор–сера; связи сера–сера отсутствуют.

Симметрия молекулы — C_{3v} . Три атома серы эквивалентны, как и три атома фосфора в основании. Вершинный атом фосфора отличается от них: он связан с тремя атомами серы, тогда как каждый атом фосфора в основании связан с двумя атомами фосфора и одним атомом серы. Это удовлетворяет указанному условию эквивалентности.

4.4 — Реакции X_1

Дополнительные вещества, встречающиеся в этих реакциях:

Название	Формула	SMILES
Кислород	O_2	<chem>O=O</chem>
Декаоксид тетрафосфора, оксид фосфора(V)	P_4O_{10}	<chem>O=P12OP3(=O)OP(=O)(O1)OP(=O)(O2)O3</chem>
Диоксид серы	SO_2	<chem>O=S=O</chem>
Хлорат калия	$KClO_3$	<chem>[K+] . [O-] Cl (=O) =O</chem>
Хлорид калия	KCl	<chem>[K+] . [Cl-]</chem>

Молекулярный каркас P_4O_{10} содержит четыре атома фосфора, расположенных тетраэдрически, шесть мостиковых атомов кислорода — по одному вдоль каждого ребра тетраэдра — и по одному концевому атому кислорода при каждом атоме фосфора. Обычная запись SMILES молекулярного кислорода отражает порядок соединения атомов; в основном состоянии молекулярный кислород является триплетом.

(a) Избыток кислорода

При сгорании образуются оксид фосфора(V) и диоксид серы:



Фосфор достигает степени окисления +5, а сера — +4.

(b) Избыток горячей концентрированной серной кислоты

Серная кислота выступает в роли окислителя и восстанавливается до диоксида серы. Фосфор превращается в фосфорную кислоту, а сера, изначально содержащаяся в P_4S_3 , также превращается в диоксид серы:



Атомы фосфора отдают в сумме 14 электронов, а три атома серы отдают

$$3[4 - (-2)] = 18$$

электронов. Таким образом, отдаётся 32 электрона. Каждый атом серы в серной кислоте принимает два электрона при изменении степени окисления от +6 до +4, поэтому требуется 16 молекул серной кислоты. В 19 молекулах диоксида серы содержатся 16 атомов серы из кислоты и три из исходного соединения.

(c) Твёрдый хлорат калия при растирании

Хлорат окисляет фосфор и серу до оксида фосфора(V) и диоксида серы, а хлор восстанавливается от +5 до −1:



Каждая молекула P_4S_3 отдаёт 32 электрона, а каждый хлорат-ион принимает шесть. Наименьшее общее число электронов составляет

$$3(32) = 16(6) = 96,$$

откуда получаются указанные коэффициенты.

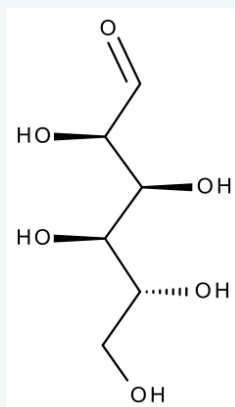
Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Незаменимая глюкоза

Углеводы — важнейшие источники энергии для живых клеток. Моносахарид глюкоза служит источником энергии для живой клетки, но для людей, страдающих сахарным диабетом, глюкоза может быть опасна. Высокий уровень глюкозы может привести к сердечно-сосудистым заболеваниям и даже смерти. Именно поэтому люди избегают чрезмерного потребления углеводов и особенно глюкозы.

А. Определение восстанавливающих сахаров во фруктовом соке

Один из методов определения восстанавливающих сахаров в различных образцах основан на использовании реактива Фелинга. Аликвоту фруктового сока объёмом 10.00 cm^3 (предполагается, что исходный образец содержал только глюкозу и фруктозу) перенесли в колбу для титрования и добавили реактив Фелинга. Этот реактив приготовили смешением 50.00 cm^3 раствора сульфата меди, $c = 0.04000\text{ mol dm}^{-3}$ (раствор А), и раствора тартрата калия-натрия и гидроксида натрия (раствор В). Полученный таким образом раствор С затем нагрели, при этом образовался красный осадок.



Глюкоза

5.1 Напишите уравнение химической реакции, протекающей при нагревании раствора С, в ионной форме и расставьте коэффициенты. Для меди в исходном растворе используйте обозначение Cu^{2+} .

После этого в колбу добавили 10 cm^3 10%-го раствора иодида калия и раствор серной кислоты ($c = 1\text{ mol dm}^{-3}$). Смесь накрыли часовым стеклом и затем поместили в тёмное место. Затем избыток иода оттитровали раствором тиосульфата натрия ($c = 0.05078\text{ mol dm}^{-3}$). Для достижения конечной точки титрования потребовалось 11.87 cm^3 титранта.

5.2 Напишите уравнения всех реакций, протекающих в колбе, в молекулярной или ионной форме и расставьте коэффициенты.

5.3 Считайте, что в условиях эксперимента вся фруктоза превратилась в глюкозу. Рассчитайте суммарную массовую концентрацию сахаров (в g dm^{-3}) во фруктовом соке.

$$M = 180.16 \text{ g mol}^{-1}.$$

Новую аликвоту того же сока объёмом 10.00 cm^3 обработали порцией подкисленного раствора иодата(V) калия ($0.01502 \text{ mol dm}^{-3}$) объёмом 10.00 cm^3 и 10 cm^3 10%-го раствора иодида калия. После того как смесь приобрела коричневую окраску, добавили избыток раствора гидроксида натрия. Затем колбу накрыли часовым стеклом и поместили в тёмное место. Полученный раствор подкислили и оттитровали раствором тиосульфата натрия ($c = 0.01089 \text{ mol dm}^{-3}$). Средний объём титранта, израсходованный на титрование, составил 23.43 cm^3 . Обратите внимание, что в этих условиях фруктоза не превращается в глюкозу.

5.4 Напишите все уравнения описанных реакций в молекулярной или ионной форме и расставьте коэффициенты.

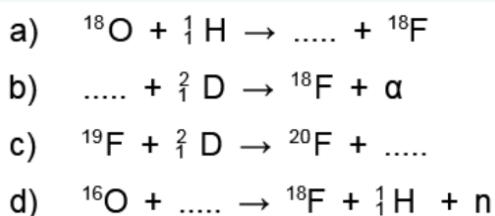
5.5 Рассчитайте массовую концентрацию каждого сахара (в g dm^{-3}) в соке.

5.6 Одна хлебная единица (1 BEU) соответствует содержанию 12 g усвояемых углеводов в продукте. Сколько BEU содержится в одном стакане (200 cm^3) сока?

В. Диагностика заболеваний

Производное глюкозы, 2-дезоксиглюкоза-2-(^{18}F)фтор-D-глюкоза (FDG), — наиболее распространённый радиофармацевтический препарат для диагностики рака методом позитронно-эмиссионной томографии. Первый этап получения FDG — получение радионуклида фтора-18 в результате ядерной реакции в циклотроне. Следующий этап — радиохимический синтез. Фтор-18 вводят в молекулу D-глюкозы путём нуклеофильного замещения. После введения пациенту 2-дезоксиглюкоза-2-(^{18}F)фтор-D-глюкоза активно накапливается в клетках злокачественных опухолей; этот процесс сопровождается распадом фтора-18. Данный радионуклид является β^+ -излучателем: ядро испускает позитрон (антиэлектрон). Позитрон взаимодействует с электроном, после чего происходит аннигиляция, которую можно зарегистрировать. Это позволяет точно определить размеры и тип опухоли.

5.7 Дополните ядерные реакции, приводящие к образованию различных изотопов фтора.



5.8 Тип распада нестабильных лёгких ядер зависит от отношения числа нейтронов к числу протонов в них. Если это отношение больше, чем у стабильного изотопа, то ядро претерпевает β^- -распад, а если меньше — β^+ -распад.

Определите тип распада для ядер, приведённых в таблице:

Ядро	^{11}C	^{20}F	^{17}F	^{14}C
Тип распада				

При использовании ядерной реакции (а) для получения фтора-18 материалом мишени служит вода, обогащённая H_2^{18}O . Присутствие обычной воды H_2^{16}O приводит к побочной ядерной реакции с ^{16}O , в результате которой образуется изотоп ^{17}F .

5.9 Известно, что через пять минут после окончания облучения мишени отношение радиоактивностей ^{18}F и ^{17}F составляет $1 \cdot 10^5$. Считая, что время облучения мало, а радиоактивность каждого изотопа пропорциональна выходу ядерной реакции и мольной доле компонента в облучаемой мишени, рассчитайте массовую долю H_2^{18}O в мишени.

$t_{1/2}(^{18}\text{F}) = 109.7$ минуты, $t_{1/2}(^{17}\text{F}) = 65$ секунд. Отношение выходов ядерных реакций равно

$$\eta_{^{18}\text{O}-^{18}\text{F}}/\eta_{^{16}\text{O}-^{17}\text{F}} = 144.7.$$

5.10 Рассчитайте выход меченая D-глюкозы фтором-18, если начальная радиоактивность образца фтора-18 составляла 600.0 MBq, а радиоактивность полученной 2-дезоксид-2-(^{18}F)фтор-D-глюкозы составляет 528.2 MBq. Время синтеза — 3.5 минуты.

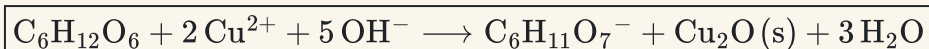
5.11 Биологический период полувыведения (через органы выделения) 2-дезоксид-2-(^{18}F)фтор-D-глюкозы составляет 120.0 минуты. Какая радиоактивность (в MBq) сохранится в организме пациента через десять часов после введения FDG с начальной радиоактивностью 450.0 MBq?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

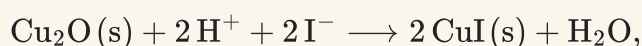
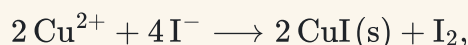
Названия и SMILES химических частиц, встречающихся ниже, приведены в начале раздела «Решение».

• 5.1



Глюкоза окисляется до D-глюконата; красный осадок представляет собой оксид меди(II).

• 5.2 Основные реакции:

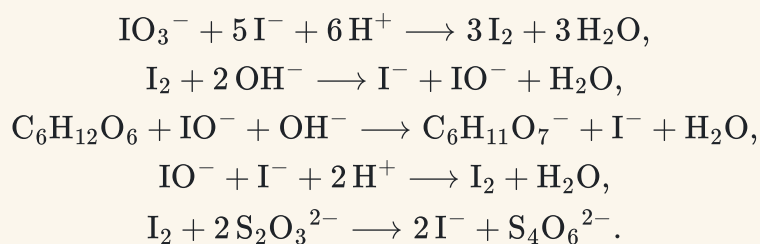


Кисотно-основные реакции и равновесия между формами существования иода включены в подробное решение.

• 5.3

$$\rho_{\text{total}} = 12.59 \text{ g dm}^{-3}$$

- 5.4 Последовательность аналитических реакций:



Возможное диспропорционирование гипоиодита и кислотно-основные реакции приведены ниже.

- 5.5

$$\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3} \quad \rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}$$

- 5.6

$$0.210 \text{ BEU на стакан объёмом } 200 \text{ cm}^3$$

- 5.7 Недостающие частицы или ядра:

- (a) нейтрон, ${}_0^1\text{n}$;
 (b) неон-20, ${}_{10}^{20}\text{Ne}$;
 (c) протон, ${}_1^1\text{H}$;
 (d) альфа-частица, ${}_2^4\text{He}$.

- 5.8

Ядро	${}^{11}\text{C}$	${}^{20}\text{F}$	${}^{17}\text{F}$	${}^{14}\text{C}$
Тип распада	β^+	β^-	β^+	β^-

- 5.9 С учётом отношения постоянных распада при переходе от выходов ядерных реакций к активностям:

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 0.999695 \approx 99.97\%.$$

- 5.10

$$\text{Выход мечения с поправкой на распад} = 90.0\%$$

- 5.11

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

Решение

Следующие сведения о химических частицах и их SMILES используются во всём решении. SMILES углеводов описывают **формы с открытой цепью**, с сохранением стереохимии D-глюкозы. Они не задают доли или конформации циклических форм в растворе.

Название	Формула	SMILES
D-Глюкоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Фруктоза	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	<chem>OCC(=O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>

Название	Формула	SMILES
D-Глюконат	$C_6H_{11}O_7^-$	<chem>O=C([O-])[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
D-Глюконовая кислота	$C_6H_{12}O_7$	<chem>O=C(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
2-Дезокси-2-(фтор-18)фтор-D-глюкоза, FDG	$C_6H_{11}^{18}FO_5$	<chem>O=C[C@H]([18F])[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO</chem>
Вода	H_2O	<chem>O</chem>
Вода с кислородом-18	$H_2^{18}O$	<chem>[18OH2]</chem>
Вода с кислородом-16	$H_2^{16}O$	<chem>[16OH2]</chem>
Ион меди(II)	Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
Оксид меди(I)	Cu_2O	<chem>[Cu+].[Cu+].[O-2]</chem>
Иодид меди(I)	CuI	<chem>[Cu+].[I-]</chem>
Ион водорода, протон в водном растворе	H^+	<chem>[H+]</chem>
Гидроксид-ион	OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Иодид-ион	I^-	<chem>[I-]</chem>
Иод	I_2	<chem>I I</chem>
Трииодид-ион	I_3^-	<chem>I[I-]I</chem>
Иодат(V)-ион	IO_3^-	<chem>[O-]I(=O)=O</chem>
Гипоидит-ион	IO^-	<chem>[O-]I</chem>
Тиосульфат-ион	$S_2O_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Тетратионат-ион	$S_4O_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

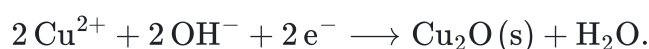
Соединения меди(I) представляют собой твёрдые вещества с протяжённой кристаллической структурой: их SMILES с фрагментами, разделёнными точками, задают ионные формульные единицы, а не кристаллические структуры. Трииодид имеет приблизительно линейное строение; его SMILES не отражает эту геометрию или делокализацию связей. Приведённые ниже ядерные обозначения описывают ядра и элементарные частицы, для которых молекулярные SMILES неприменимы.

5.1 — Реакция с реактивом Фелинга

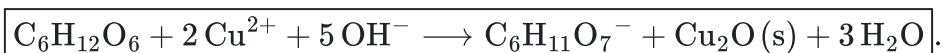
Альдегидная группа глюкозы с открытой цепью окисляется до карбоксилатной группы с отдачей двух электронов:



Каждый из двух ионов меди(II) принимает по одному электрону, в результате чего образуется оксид меди(I):



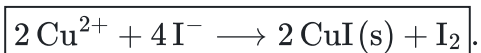
Сложение полуреакций даёт



Таким образом, **на один моль глюкозы расходуются два моля меди(II)**. Согласно указанному допущению об условиях эксперимента, фруктоза превращается в глюкозу и обладает такой же восстановительной способностью.

5.2 — Добавление кислоты и иодида с последующим титрованием

Оставшаяся медь(II) окисляет иодид до иода. Образующаяся медь(I) осаждается в виде иодида меди(I):

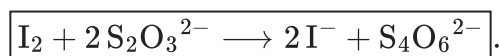


Ранее образовавшийся оксид меди(I) также превращается в иодид меди(I):

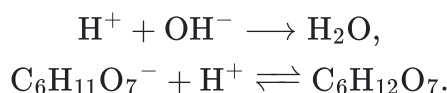


Во второй реакции **иод не образуется**, поскольку медь сохраняет степень окисления +1.

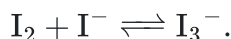
Иод титруют тиосульфатом с образованием тетраионата:



При добавлении кислоты также происходят нейтрализация гидроксид-ионов и протонирование глюконата:



В избытке иодида иод участвует в равновесии



Тогда эквивалентное уравнение реакции титрования имеет вид



Обе формы записи иода приводят к одному и тому же аналитическому соотношению:

$$n(\text{оставшейся } \text{Cu}^{2+}) = n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}).$$

5.3 — Суммарная массовая концентрация сахаров

Начальное количество вещества меди(II) равно

$$n_{\text{Cu},0} = (0.04000 \text{ mol dm}^{-3})(0.05000 \text{ dm}^3) = 2.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Количество вещества израсходованного тиосульфата составляет

$$n_{\text{thio}} = (0.05078)(0.01187) = 6.027586 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Оно равно количеству вещества оставшейся меди(II). Поэтому, учитывая стехиометрическое отношение меди к сахару два к одному,

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} + n_{\text{fructose}} &= \frac{n_{\text{Cu},0} - n_{\text{thio}}}{2} \\ &= \frac{2.000 \times 10^{-3} - 6.027586 \times 10^{-4}}{2} \\ &= 6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Оба сахара имеют указанную молярную массу. Суммарная массовая концентрация равна

$$\begin{aligned}\rho_{\text{total}} &= \frac{(6.986207 \times 10^{-4} \text{ mol})(180.16 \text{ g mol}^{-1})}{0.01000 \text{ dm}^3} \\ &= 12.58635 \text{ g dm}^{-3}. \\ \boxed{\rho_{\text{total}} &= 12.59 \text{ g dm}^{-3}}\end{aligned}$$

5.4 — Селективное определение глюкозы

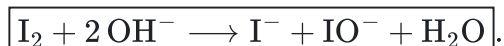
В кислой среде иодат окисляет иодид с образованием иода:



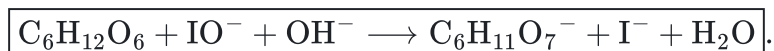
Добавление избытка гидроксида нейтрализует кислоту,



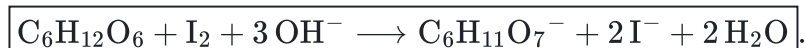
и превращает иод в иодид и гипоиодит:



Гипоиодит окисляет глюкозу до глюконата:



Сложение двух последних уравнений, относящихся к окислительному процессу, даёт



Следовательно, **на один моль глюкозы расходуется один моль иода**. Фруктоза содержит кетонную группу и в явно указанных условиях не изомеризуется в глюкозу; поэтому она не вносит вклада в результат этого определения.

После реакции при подкислении из неизрасходованного гипоиодита вновь образуется иод:



Гипоиодит также может диспропорционировать:

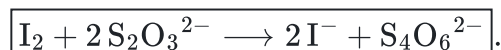


Любой иодат, образовавшийся в этом процессе, при подкислении вновь образует иод согласно первому уравнению этой части. Таким образом, это перераспределение не изменяет количества оставшихся окислительных эквивалентов.

При подкислении также происходят нейтрализация оставшихся гидроксид-ионов и протонирование глюконата:



Наконец, вновь образовавшийся иод титруют:



Здесь также устанавливается равновесие образования трииодида, описанное в 5.2.

5.5 — Концентрации глюкозы и фруктозы

Первоначально

$$n(\text{IO}_3^-) = (0.01502 \text{ mol dm}^{-3})(0.01000 \text{ dm}^3) = 1.502 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Из каждого моля иодата образуются три моля иода:

$$n_{\text{I}_2,0} = 3(1.502 \times 10^{-4}) = 4.506 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

На второе титрование расходуется

$$n_{\text{thio},2} = (0.01089)(0.02343) = 2.551527 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Следовательно, оставшееся количество вещества в пересчёте на иод равно

$$n_{\text{I}_2,\text{remaining}} = \frac{n_{\text{thio},2}}{2} = 1.2757635 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Разность даёт количество вещества глюкозы в аликвоте:

$$\begin{aligned} n_{\text{glucose}} &= 4.506 \times 10^{-4} - 1.2757635 \times 10^{-4} \\ &= 3.2302365 \times 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\rho_{\text{glucose}} = \frac{(3.2302365 \times 10^{-4})(180.16)}{0.01000} = 5.819594 \text{ g dm}^{-3},$$

так что

$$\boxed{\rho_{\text{glucose}} = 5.820 \text{ g dm}^{-3}}.$$

Используя неокруглённое значение суммарной концентрации из 5.3,

$$\rho_{\text{fructose}} = 12.5863505 - 5.8195941 = 6.7667564 \text{ g dm}^{-3},$$

получаем

$$\boxed{\rho_{\text{fructose}} = 6.767 \text{ g dm}^{-3}}.$$

5.6 — Хлебные единицы

Масса сахаров в одном стакане составляет

$$m = (12.58635 \text{ g dm}^{-3})(0.200 \text{ dm}^3) = 2.51727 \text{ g.}$$

Таким образом,

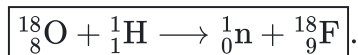
$$N_{\text{BEU}} = \frac{2.51727 \text{ g}}{12 \text{ g BEU}^{-1}} = 0.209773 \text{ BEU.}$$

$$\boxed{N_{\text{BEU}} \approx 0.210 \text{ BEU}}$$

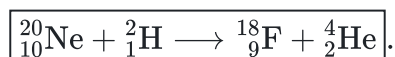
5.7 — Ядерные реакции

Должны сохраняться как массовое число A , так и атомный номер Z . Дейтрон, обозначенный на рисунке как ${}^2_1\text{D}$, ниже записан как ${}^2_1\text{H}$.

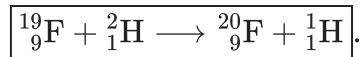
(a) Для недостающей частицы $A = 18 + 1 - 18 = 1$ и $Z = 8 + 1 - 9 = 0$, следовательно, это нейтрон:



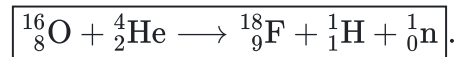
(b) Для недостающего ядра мишени $A = 18 + 4 - 2 = 20$ и $Z = 9 + 2 - 1 = 10$, следовательно, это неон-20:



(c) Для недостающей частицы $A = 19 + 2 - 20 = 1$ и $Z = 9 + 1 - 9 = 1$, следовательно, это протон:



(d) Для недостающей бомбардирующей частицы $A = 18 + 1 + 1 - 16 = 4$ и $Z = 9 + 1 - 8 = 2$, следовательно, это альфа-частица:



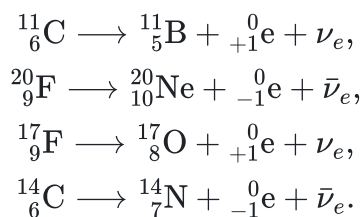
5.8 — Типы распада

Ядро с избытком нейтронов может уменьшить отношение числа нейтронов к числу протонов путём β^- -распада, при котором нейтрон превращается в протон. Ядро с избытком протонов может увеличить это отношение путём β^+ -распада, при котором протон превращается в нейтрон.

К стабильным изотопам углерода относятся ${}^{12}\text{C}$ и ${}^{13}\text{C}$, для которых отношения числа нейтронов к числу протонов равны 1 и 7/6. Стабильный изотоп фтора — ${}^{19}\text{F}$, для которого это отношение равно 10/9.

Ядро	Z	N	N/Z	Сравнение со стабильным изотопом (изотопами)	Распад
${}^{11}\text{C}$	6	5	5/6	Избыток протонов	β^+
${}^{20}\text{F}$	9	11	11/9	Избыток нейтронов	β^-
${}^{17}\text{F}$	9	8	8/9	Избыток протонов	β^+
${}^{14}\text{C}$	6	8	8/6	Избыток нейтронов	β^-

Соответствующие уравнения ядерных реакций, включающие электронные нейтрино или антинейтрино, имеют вид



5.9 — Массовая доля воды с кислородом-18

Пусть

$$r = \frac{n(\text{H}_2{}^{18}\text{O})}{n(\text{H}_2{}^{16}\text{O})}.$$

При кратковременном облучении, если считать, что приведённые выходы реакций характеризуют **числа образовавшихся ядер**,

$$\frac{N_{18}(0)}{N_{17}(0)} = 144.7 r.$$

Активность равна $A = \lambda N$. Следовательно, сразу после облучения

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r.$$

Через время t

$$\frac{A_{18}(t)}{A_{17}(t)} = \frac{\lambda_{18}}{\lambda_{17}} 144.7 r e^{(\lambda_{17} - \lambda_{18})t}.$$

Выражая всё время в минутах, получаем

$$\lambda_{18} = \frac{\ln 2}{109.7} = 0.00631857 \text{ min}^{-1},$$

$$\lambda_{17} = \frac{\ln 2}{65/60} = 0.639828 \text{ min}^{-1}.$$

При $t = 5.00 \text{ min}$

$$e^{(\lambda_{17}-\lambda_{18})t} = 23.7492.$$

Таким образом, отношение активностей в момент окончания облучения составляло

$$\frac{A_{18}(0)}{A_{17}(0)} = \frac{10^5}{23.7492} = 4210.67.$$

Для перехода от этого отношения активностей к мольному отношению компонентов мишени необходимо учесть отношение постоянных распада:

$$r = \frac{4210.67}{144.7} \frac{\lambda_{17}}{\lambda_{18}}$$

$$= \frac{4210.67}{144.7} \frac{109.7}{65/60}$$

$$= 2946.64.$$

Соответствующая мольная доля равна

$$x(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{r}{r+1} = 0.9996607.$$

Используя приближённые молярные массы изотопных разновидностей воды 20 и 18 g mol^{-1} , получаем

$$w(\text{H}_2^{18}\text{O}) = \frac{20r}{20r+18}$$

$$= \frac{20(2946.64)}{20(2946.64)+18}$$

$$= 0.9996947.$$

$$\boxed{w(\text{H}_2^{18}\text{O}) \approx 99.97\%}$$

Множитель $\lambda_{18}/\lambda_{17}$ здесь необходим: одинаковые числа ядер двух радионуклидов не обеспечивают одинаковых активностей.

5.10 — Выход мечения с поправкой на распад

Начальную активность и активность продукта необходимо сравнивать в один и тот же момент времени. При отсутствии химических потерь исходный образец имел бы активность

$$A_{\text{available}}(3.5) = 600.0 \cdot 2^{-3.5/109.7}$$

$$= 586.8766 \text{ MBq}$$

к моменту окончания синтеза.

Следовательно, доля фтора-18, включённого в FDG, равна

$$Y = \frac{528.2}{586.8766} = 0.9000188.$$

$$\boxed{Y = 90.0\%}$$

5.11 — Радиоактивность, оставшаяся в организме пациента

Физический распад и биологическое выведение независимо уменьшают число радиоактивных ядер в организме пациента. Поэтому их константы скорости первого порядка складываются:

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{physical}} + \lambda_{\text{biological}}.$$

Эквивалентная запись:

$$\frac{1}{t_{1/2,\text{eff}}} = \frac{1}{109.7} + \frac{1}{120.0},$$

откуда

$$t_{1/2,\text{eff}} = 57.3095 \text{ min.}$$

Через десять часов, $t = 600 \text{ min}$, оставшаяся активность составляет

$$\begin{aligned} A(t) &= 450.0 \cdot 2^{-600/109.7} \cdot 2^{-600/120.0} \\ &= 450.0 \cdot 2^{-600/57.3095} \\ &= 0.3173879 \text{ MBq.} \end{aligned}$$

$$A(10 \text{ h}) \approx 0.317 \text{ MBq}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Хлеб — основа жизни

Когда вы проходите мимо пекарни, запах свежеспечённого хлеба заставляет вас остановиться. Герой одного из романов по похожему поводу сказал: «Если вы скажете мне, что это не совершенство, вы мой враг навеки». Основной компонент аромата хлеба был идентифицирован в 1969 году как соединение **X**, находящееся в равновесии со своим таутомером **Y** в соотношении 2 : 1. К сожалению, обе формы неустойчивы, и через несколько часов хлеб уже не обладает прежним приятным запахом.



Эта таутомерная смесь **X** и **Y** была синтезирована в 1993 году из пиперидина с помощью последовательности реакций, приведённой на схеме 1. Примечательно, что первоначальное соотношение **X** и **Y** составляло 1:4; при выдерживании оно постепенно изменялось до равновесного.

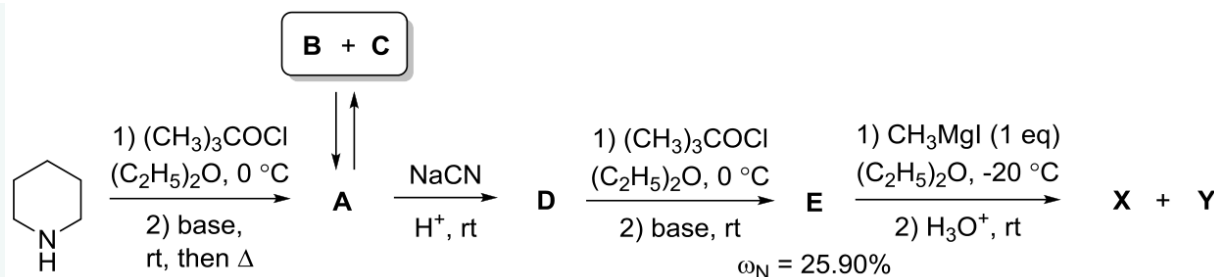


Схема 1.

Соединение **B**, обладающее осью симметрии третьего порядка (т. е. поворот на 120° приводит к молекуле, неотличимой от исходной), находится в равновесии со своим диастереомером **C**. Взаимопревращение этих двух форм протекает через промежуточное соединение **A**, которое также является промежуточным продуктом при образовании **B** и **C**, а также при их превращении в **D**. Соединения **A**, **B** и **C** имеют одинаковый элементный состав: $w_{\text{C}} = 72.24\%$, $w_{\text{H}} = 10.91\%$, $w_{\text{N}} = 16.85\%$.

6.1 Напишите структурные формулы соединений **A - E**, **X**, **Y**.

Обработка соединения **E** комплексом $\text{CH}_3\text{Li} \cdot \text{LiBr}$ в $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ при 0°C не привела к получению целевых продуктов **X** и **Y**. Вместо этого сначала образовался жёлтый осадок **F**. Обработка этого осадка водой привела к смеси соединения **E** и его таутомера **G**.

6.2 Напишите структурные формулы соединений **F** и **G**.

Другой подход к получению соединения **X** основан на использовании производного пипеколиновой кислоты **H**. Было показано, что **X** можно синтезировать с помощью последовательности реакций, представленной на схеме 2.

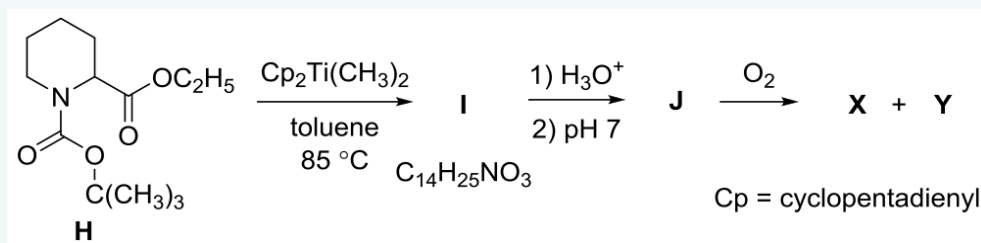


Схема 2

6.3 Напишите структурные формулы соединений **I** и **J**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 6.1

Соединение	Название и структура
A	1-Пиперидеин , или 3,4,5,6-тетрагидропиридин: <chem>N1=CCCCC1</chem>
B	Полностью цис-трипиперидеин , циклический тример A с осью симметрии третьего порядка: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@H]1CCCC2</chem>

Соединение	Название и структура
C	Трипиперидеин с противоположной ориентацией одного атома водорода в месте сочленения колец, диастереомер В: <chem>N12[C@H]3CCCCN3[C@H]4CCCCN4[C@@H]1CCCC2</chem>
D	Пиперидин-2-карбонитрил: <chem>N#CC1CCCCN1</chem>
E	3,4,5,6-Тетрагидропиперидин-2-карбонитрил: <chem>N#CC1=NCCCC1</chem>
X	2-Ацетил-1,4,5,6-тетрагидропиперидин, енаминный таутомер: <chem>CC(=O)C1=CCCCN1</chem>
Y	2-Ацетил-3,4,5,6-тетрагидропиперидин, иминный таутомер: <chem>CC(=O)C1=NCCCC1</chem>

• 6.2

Соединение	Название и структура
F	Литиевая соль 2-циано-1,4,5,6-тетрагидропиперидина, показанная в резонансной форме с отрицательным зарядом на атоме азота: <chem>[Li+].[N-]1C(C#N)=CCCC1</chem>
G	1,4,5,6-Тетрагидропиперидин-2-карбонитрил: <chem>N#CC1=CCCCN1</chem>

• 6.3

Соединение	Название и структура
I	трет-Бутил-2-(1-этоксизетенил)пиперидин-1-карбоксилат: <chem>C=C(OCC)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
J	2-Ацетилпиперидин, или 1-(пиперидин-2-ил)этан-1-он: <chem>CC(=O)C1CCCCN1</chem>

В **B** три атома водорода, связанные с атомами углерода в местах сочленения колец, находятся по одну сторону центрального кольца. В **C** два из них находятся по одну сторону, а третий — по противоположную. Приведённые SMILES задают представительные относительные конфигурации.

D получается в виде рацемата. Для исходного вещества **H** абсолютная конфигурация не указана, поэтому она не приписывается и соединениям **I** и **J**.

Решение

6.1 — Определение А–Е, X и Y

Сначала определим простейшую формулу, общую для **A**, **B** и **C**. Для образца массой 100 g, используя общепринятые молярные массы атомов, получаем

$$n_C : n_H : n_N = \frac{72.24}{12.011} : \frac{10.91}{1.008} : \frac{16.85}{14.007} \approx 6.015 : 10.82 : 1.203 \approx 5 : 9 : 1.$$

Таким образом, их общая простейшая формула — C_5H_9N .

Пиперидин, N1CCCCC1, имеет формулу $C_5H_{11}N$. При обработке трет-бутилгипохлоритом, CC(C)(C)OC1, сначала образуется **N-хлорпиперидин**, ClN1CCCCC1. Затем элиминирование под действием основания приводит к циклическому имину **A**, причём в сумме отщепляются два атома водорода. Формальное суммарное уравнение имеет вид



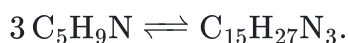
Основание нейтрализует хлороводород, указанный в этом уравнении. Следовательно, **A** — это **1-пиперидеин**.

Его степень ненасыщенности равна

$$\text{DBE} = \frac{2(5) + 2 + 1 - 9}{2} = 2,$$

что соответствует одному кольцу и одной иминной двойной связи.

Образование и стереохимия В и С. Три молекулы **A** вступают в обратимую реакцию циклической тримеризации:



Три иминные двойные связи превращаются в одинарные, а три новые межмолекулярные связи углерод–азот замыкают центральное шестичленное кольцо. В нём чередуются атомы азота и углерода. Каждое второе ребро N–CH также входит в состав пиперидинового кольца, замкнутого мостиком из четырёх метиленовых групп.

Этот процесс присоединения изменяет молекулярную формулу, но сохраняет массовые доли элементов.

Чтобы точно изобразить два продукта:

- Нарисуйте центральное кольцо с чередующимися атомами N и группами CH и присоедините три мостика из четырёх метиленовых групп к концам каждого второго ребра N–CH.
- Для **B** изобразите все три центральные связи C–N сплошными клиньями. Три одинаковых фрагмента переходят друг в друга при повороте на 120° .
- Для **C** измените направление одной из этих связей C–N, изобразив её штриховым клином. Это даёт требуемый диастереомер и устраняет ось симметрии третьего порядка.

Стереохимические SMILES в ответах кодируют эти относительные конфигурации; они не задают определённую конформацию кресла.

Образование D. Цианид-ион присоединяется к электрофильному атому углерода протонированного имина **A**. Суммарное присоединение циановодорода по иминной связи даёт **пиперидин-2-карбонитрил, D**:



Атака с обеих сторон плоского иминного фрагмента приводит к рацемическому **D**. Расхождение **A** также смещает равновесия с участием **B** и **C** в сторону образования **D**.

Образование E. Повторение последовательности N-хлорирования и элиминирования для **D** приводит к отщеплению водорода связи N–H и водорода при атоме углерода, несущем цианогруппу. В результате образуется **E** с иминной связью между N1 и C2:



Формула $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ даёт

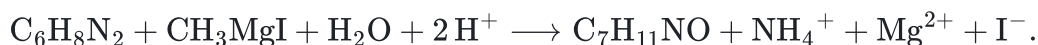
$$M_E = 6(12.011) + 8(1.008) + 2(14.007) = 108.144 \text{ g mol}^{-1},$$

и, следовательно,

$$w_N = \frac{28.014 \text{ g mol}^{-1}}{108.144 \text{ g mol}^{-1}} \times 100\% = 25.90\%,$$

что согласуется со схемой 1.

Образование и установление структур X и Y. Один эквивалент метилмагнийиодида присоединяет метильную группу к атому углерода нитрильной группы. Кислотный гидролиз превращает образовавшуюся азотсодержащую группу в ацетильную. Сбалансированное суммарное уравнение этого присоединения и последующей обработки кислотой имеет вид



Непосредственно образующийся органический продукт сохраняет иминную связь в кольце и, следовательно, представляет собой **Y**, **2-ацетил-3,4,5,6-тетрагидропиридин**.

Перенос протона с C3 на азот, сопровождающийся перемещением двойной связи с N1–C2 на C2–C3, даёт **X**, **2-ацетил-1,4,5,6-тетрагидропиридин**. Оба соединения имеют формулу $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{NO}$.

Первоначальное преобладание **Y** согласуется с его непосредственным образованием из **E**:

$$(X : Y)_{\text{начальное}} = 1 : 4.$$

Последующее установление имин-енаминного равновесия увеличивает количество **X** до достижения соотношения

$$(X : Y)_{\text{равновесное}} = 2 : 1.$$

6.2 — Определение F и G

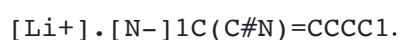
Метиллитий действует на **E** как основание, отщепляя протон от C3, соседнего с иминным атомом углерода:



Образующийся анион делокализован. Его резонансную структуру с карбанионным центром на C3 можно записать как



Перемещение неподелённой электронной пары C3 на связь C2–C3 и перенос иминной π -электронной пары на азот даёт представление **F** в виде N-аниона:



Таким образом, **F** — литиевая соль енаминного таутомера **G**. Присутствующий LiBr не меняет этот порядок соединения атомов в органическом фрагменте.

При обработке водой протонирование может происходить на любом из двух концов делокализованного аниона:

- Протонирование по **C3** регенерирует имин **E**.
- Протонирование по **N1** даёт енамин **G**, **1,4,5,6-тетрагидропиридин-2-карбонитрил**.

Для любого из этих органических таутомеров сбалансированное уравнение обработки водой на уровне молекулярных формул имеет вид



Ионная запись SMILES задаёт состав литиевой соли и связи в органическом фрагменте. Она не описывает координацию лития или агрегацию в осадке.

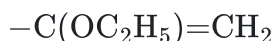
6.3 — Определение I и J

Исходное вещество **H** — **этил-N-Вос-пипеколинат**:

CCOC(=O)C1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C.

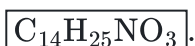
Титаноценовый реагент на схеме 2 осуществляет **метиленирование по Петасису** сложноэфирной карбонильной группы в боковой цепи. Он заменяет кислород этой карбонильной группы на концевую метиленовую группу, сохраняя этоксигруппу при том же атоме углерода.

Следовательно, **I** содержит заместитель



при C2 пиперидинового кольца с N-Вос-защитой. Это **трет-бутил-2-(1-этоксиэтенил)пиперидин-1-карбоксилат**.

Формула позволяет провести независимую проверку: замена одного атома кислорода в **H**, $C_{13}H_{23}NO_4$, на CH_2 даёт в точности указанную формулу



Обработка кислотой приводит к двум последствиям:

1. Гидролиз енольного эфира даёт метилкетон.
2. Удаление защитной Вос-группы высвобождает вторичную аминогруппу.

После указанного изменения pH полученная структура соответствует **J**, **2-ацетилпиперидину**.

Сбалансированное суммарное уравнение гидролиза и удаления Вос-группы, в котором конечный органический продукт представлен в виде свободного основания, имеет вид



Углеродсодержащие побочные продукты — этанол, CCO ; диоксид углерода, $O=C=O$; и 2-метилпропен, $C=C(C)C$.

Наконец, кислород окисляет вторичный аминокетон **J** до циклического имина **Y**, отщепляя водород связи N–H и водород при C2. Сбалансированная полуреакция окисления субстрата имеет вид



Образовавшийся **Y** претерпевает имин-енаминную таутомеризацию, установленную в части **6.1**, давая смесь **X** и **Y**.

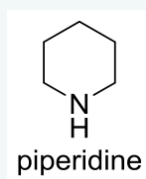
Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 7: Не хлебом единым

В Азербайджане, который славится своими овощами, гранат называют «королём всех фруктов». В различных религиях гранат почитают как «райский плод», символ праведности, богатства и надежды на вечную жизнь.

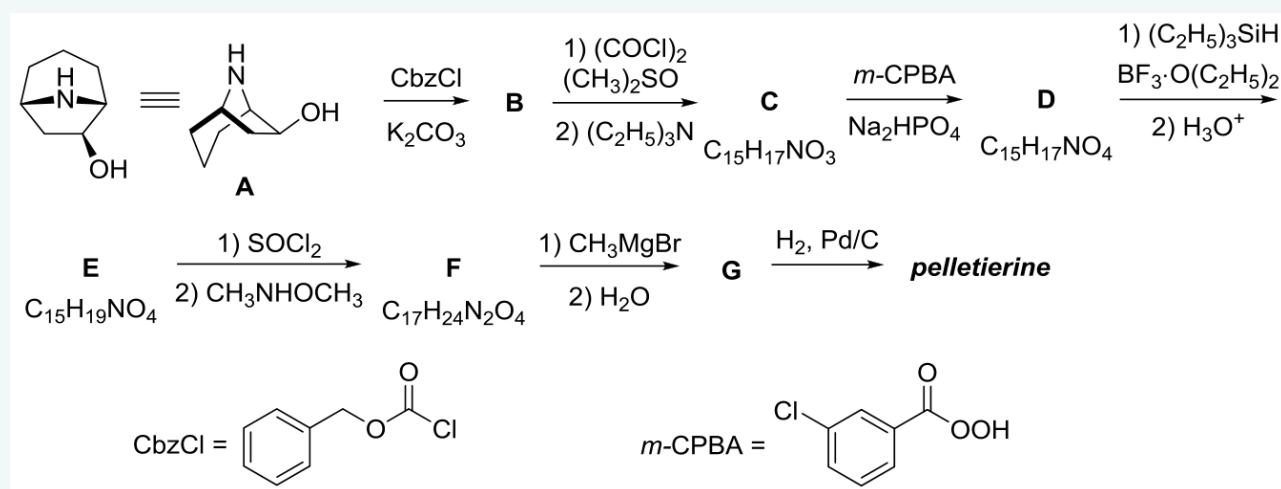


В 1878 году из коры гранатового дерева (*Punica granatum* L., *Lythraceae*) был выделен алкалоид **пеллетьерин**. Этот алкалоид традиционно используют как противогельминтное средство. Первоначально для пеллетьерина ошибочно предложили структуру X_W (3-(пиперидин-2-ил)пропаналь). Однако в настоящее время установлено, что природный пеллетьерин представляет собой (S)-1-(пиперидин-2-ил)пропан-2-он (X_S).



7.1 Напишите структурные формулы X_W и X_S (для последнего — с указанием стереохимии).

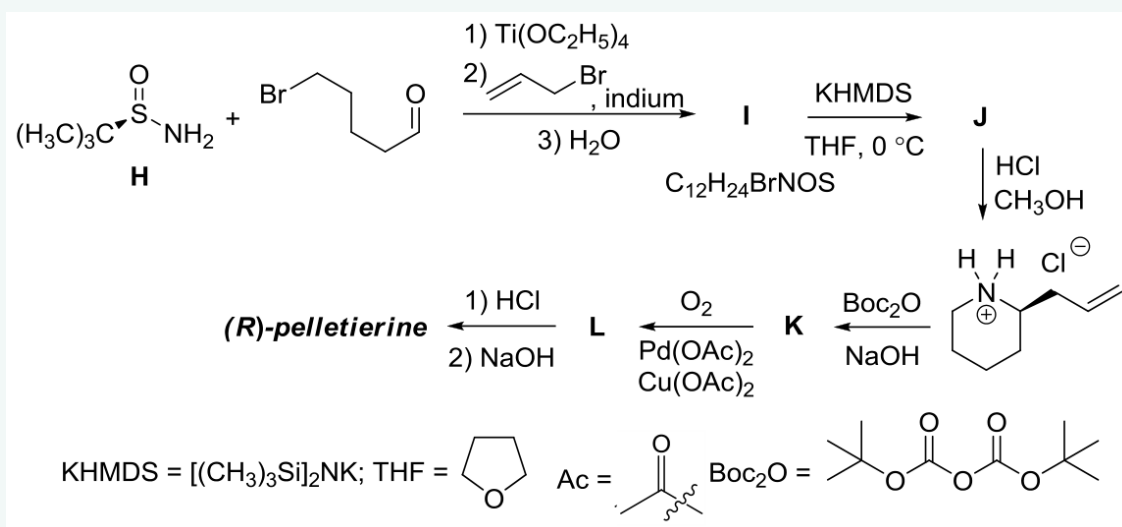
Недавно был описан синтез природного пеллетьерина (X_S), основанный на превращении нортропанола **A**.



7.2 Напишите структурные формулы соединений **B - G** с указанием стереохимии.

7.3 Нортропанол **A** использовали в этой реакции в виде одного стереоизомера. Сколько стереоизомеров может существовать у соединения **A** (включая **A**)? Хиральность атома азота не учитывайте.

Энантиомер X_S был синтезирован с использованием хирального трет-бутансульфинамида (**H**):



7.4 Напишите структурные формулы соединений I – L с указанием стереохимии.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Cbz означает бензилоксикарбонил, а Boc — трет-бутоксикарбонил. Дескриптор R_S обозначает конфигурацию R атома серы.

• 7.1

Соединение	Название	SMILES
X_W	3-(Пиперидин-2-ил)пропаналь; стереохимия не указана	<chem>O=CCCC1CCCCN1</chem>
X_S	(S)-1-(Пиперидин-2-ил)пропан-2-он, природный пеллетьерин	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1</chem>

• 7.2

Соединение	Название	Изомерический SMILES
B	Бензиловый эфир (1S,5R,6S)-6-гидрокси-8-азабицикло[3.2.1]октан-8-карбоновой кислоты	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>
C	Бензиловый эфир (1S,5R)-6-оксо-8-азабицикло[3.2.1]октан-8-карбоновой кислоты	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1C(=O)C2</chem>
D	Бензиловый эфир (1S,5S)-3-оксо-2-окса-9-азабицикло[3.3.1]нонан-9-карбоновой кислоты	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N1[C@H]2CCC[C@@H]1OC(=O)C2</chem>
E	2-[(2S)-1-(Бензилоксикарбонил)пиперидин-2-ил]уксусная кислота	<chem>O=C(O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>
F	N-Метокси-N-метил-2-[(2S)-1-(бензилоксикарбонил)пиперидин-2-ил]ацетамид, амид Вайнреба кислоты E	<chem>CN(OC)C(=O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>
G	Бензиловый эфир (2S)-2-(2-оксопропил)пиперидин-1-карбоновой кислоты, N-Cbz-(S)-пеллетьерин	<chem>CC(=O)C[C@@H]1CCCCN1C(=O)OCc1ccccc1</chem>

• 7.3 Существуют **четыре стереоизомера**, образующие **две пары энантиомеров**.

• 7.4

Соединение	Название	Изомерический SMILES
I	(R_S)-N-[(4R)-8-бромокт-1-ен-4-ил]-2-метилпропан-2-сульфинамид	<chem>C=CC[C@H](CCCCBr)N[S@](=O)(C)(C)C</chem>

Соединение	Название	Изомерический SMILES
J	(2 <i>R</i> , <i>R</i> _S)-2-Аллил-1-(трет-бутилсульфинил)пиперидин	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1[S@](=O)(C)C(C)C</chem>
K	Трет-бутиловый эфир (2 <i>R</i>)-2-(проп-2-ен-1-ил)пиперидин-1-карбоновой кислоты	<chem>C=CC[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>
L	Трет-бутиловый эфир (2 <i>R</i>)-2-(2-оксопропил)пиперидин-1-карбоновой кислоты, N-Вос-(<i>R</i>)-пеллетьерин	<chem>CC(=O)C[C@H]1CCCCN1C(=O)OC(C)(C)C</chem>

Решение

7.1 — Предложенная и действительная структуры

В X_W атом углерода 3 пропаналя связан с атомом углерода 2 пиперидина. Таким образом, заместитель в пиперидиновом кольце представляет собой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$. Конфигурация стереогенного атома углерода кольца не указана.

В X_S атом углерода 1 пропан-2-она связан с атомом углерода 2 пиперидина. Следовательно, его боковая цепь имеет вид $-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$.

У стереогенного атома углерода X_S приоритеты по правилам CIP располагаются следующим образом:

азот > атом углерода боковой цепи > атом углерода метиленовой группы кольца > водород.

Два углеродных заместителя на первом этапе сравнения имеют одинаковый приоритет, но при движении по боковой цепи атомы кислорода карбонильной группы встречаются раньше, чем при движении по кольцу встречается какой-либо гетероатом. Природный пеллетьерин имеет указанную конфигурацию S , закодированную в CC(=O)C[C@H]1CCCCN1.

7.2 — Определение структур В–G

Для **A–C** используем нумерацию нортропана: узловые атомы — C1 и C5, азот занимает положение 8, а более короткий углеродный мостик проходит по последовательности C1–C7–C6–C5. Исходный спирт **A** — это (1*S*,5*R*,6*S*)-8-азабицикло[3.2.1]октан-6-ол, N1[C@H]2CCCC[C@@H]1[C@@H](O)C2.

A → B: защита атома азота.

Бензилхлорформиат, O=C(Cl)OCC1CCCCC1, превращает вторичный амин в соответствующий Cbz-карбамат. Карбонат калия нейтрализует образующуюся кислоту. Спиртовая группа остаётся неизменной, а конфигурации всех трёх атомов углерода сохраняются.

Таким образом, **B** — это N-Cbz-производное **A**.

B → C: окисление по Сверну.

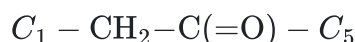
Сочетание оксалилхлорида, диметилсульфоксида и триэтиламина окисляет вторичный спирт до кетона.

Атом C6 приобретает тригонально-плоскую геометрию, поэтому соответствующий стереоцентр исчезает. Конфигурации атомов C1 и C5 остаются неизменными. Потеря двух атомов водорода приводит к указанной формуле $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3$.

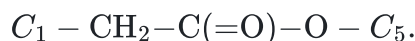
C → D: окисление Байера–Виллигера.

Пероксикислота внедряет атом кислорода в связь, соседнюю с кетонной группой. Связанный с азотом узловой атом C5 мигрирует преимущественно по сравнению с конкурирующим метиленовым атомом углерода C7.

В результате короткий мостик превращается из



в



При этом образуется бициклический лактон **D** с расширенным кольцом и формулой $C_{15}H_{17}NO_4$.

Миграция происходит с сохранением пространственной конфигурации мигрирующего атома углерода. Его дескриптор CIP меняется, поскольку внедрение кислорода изменяет порядок приоритетов; это **не** означает обращения конфигурации. При нумерации расширенной бициклической системы **D** имеет конфигурацию (1*S*, 5*S*).

D → E: восстановительное раскрытие лактонного мостика.

Лактон содержит атом углерода, связанный одновременно с азотом и кислородом, — бывший C5. Активация кислотой Льюиса с последующим переносом гидрид-иона приводит к замене его связи углерод–кислород на связь углерод–водород.

Мостик раскрывается, и обработка водой даёт карбоновую кислоту. Бывший C5 становится метиленовой группой, тогда как бывший C1 остаётся стереогенным. Его конфигурация — *S*.

Следовательно, продукт **E** представляет собой производное (S)-пиперидин-2-уксусной кислоты с N-Cbz-защитой. Превращение



отражает изменение формулы субстрата: в целом присоединяются два атома водорода.

E → F: образование амида Вайнреба.

Тионилхлорид активирует карбоновую кислоту, превращая её в хлорангидрид. Последующая реакция с N,O-диметилгидроксиламином, CNOС, приводит к N-метокси-N-метиламиду **F**.

Боковая цепь приобретает вид $-CH_2 - C(=O) - N(CH_3) - OCH_3$. Его формула $-C_{17}H_{24}N_2O_4$, что соответствует условию задачи. Стереocентр кольца сохраняет конфигурацию *S*.

F → G: селективное образование метилкетона.

Бромид метилмагния присоединяет метильную группу к карбонильной группе амида Вайнреба. Координация магния с двумя атомами кислорода стабилизирует пятичленный хелатный интермедиат. Это препятствует высвобождению кетона и, следовательно, дальнейшему присоединению к нему до обработки водой.

Гидролиз даёт боковую цепь $-CH_2 - C(=O) - CH_3$. Таким образом, **G** — это N-Cbz-(S)-пеллетьерин.

G → X_S: удаление Cbz.

Гидрогенолиз удаляет бензилкарбаматную защиту без изменения конфигурации углеродного стереocентра. Сбалансированное суммарное уравнение имеет вид



Продуктами являются природный пеллетьерин X_S , толуол (Cc1ccccc1) и диоксид углерода ($O=C=O$).

Формулы **C**, **D**, **E** и **F**, независимо выведенные из структур, согласуются со всеми четырьмя формулами, приведёнными на схеме.

7.3 — Число стереоизомеров **A**

Если не учитывать хиральность азота, **A** имеет три стереогенных атома углерода: C1, C5 и C6. Однако конфигурации двух узловых атомов не могут изменяться независимо: их относительная конфигурация ограничена короткими мостиками.

Существуют две допустимые комбинации конфигураций узловых атомов, и для каждой из них возможны две конфигурации атома углерода, несущего спиртовую группу:

$$N_{\text{стереоизомеров}} = 2 \times 2 = \boxed{4}.$$

Для скелета 8-азабицикло[3.2.1]октан-6-ола это:

Конфигурация	Изомерический SMILES
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>S</i>), A	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>R</i>), энантиомер A	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>S</i> , 5 <i>R</i> , 6 <i>R</i>), эпимер A по атому C6	<chem>N1[C@H]2CCC[C@@H]1[C@H](O)C2</chem>
(1 <i>R</i> , 5 <i>S</i> , 6 <i>S</i>), энантиомер этого эпимера	<chem>N1[C@@H]2CCC[C@H]1[C@@H](O)C2</chem>

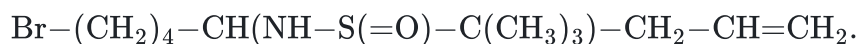
Таким образом, четыре структуры образуют две пары энантиомеров. Различные конформации не считаются дополнительными стереоизомерами.

7.4 — Определение структур I–L

Образование **I**: конденсация с последующим асимметрическим аллилированием.

Изображённый вспомогательный хиральный реагент **H** — это (R)-трет-бутансульфинамид, CC(C)(C)[S@](N)(=O).

Этоксид титана способствует его конденсации с 5-бромпентаналем, O=CCCCCBr, с образованием сульфинимины. Присоединение аллилбромиды, C=CCBr, при участии индия вводит аллильную группу к бывшему альдегидному атому углерода. После обработки реакционной смеси соединение **I** имеет следующее строение:



Углеродный стереоцентр имеет конфигурацию *R*, а сера сохраняет конфигурацию *R*.

Конфигурацию атома углерода можно также установить непосредственно по изображённому в условии гидрохлориду, получаемому на последующей стадии: ни промежуточная циклизация, ни удаление вспомогательной хиральной группы не изменяют конфигурацию этого атома углерода.

Подсчёт атомов даёт $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{BrNOS}$, как и требуется.

I → **J**: внутримолекулярное замещение.

KHMDS отщепляет протон сульфинамидной группы. Образующийся азотный нуклеофил атакует концевой атом углерода, несущий бром, во внутримолекулярной реакции S_N2 .

Кольцо содержит атом азота, стереогенный атом углерода и четыре метиленовые группы: это шестичленное пиперидиновое кольцо. Замещение происходит у ахирального концевого метиленового атома углерода, поэтому конфигурация существующего углеродного центра *R*

сохраняется. Сера также сохраняет свою конфигурацию.

Таким образом, **J** — это (R)-2-аллилпиперидин с N-трет-бутилсульфинильной защитой.

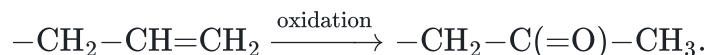
J → K: замена защитных групп при атоме азота.

Раствор хлороводорода в метаноле расщепляет связь азот–сера. При этом образуется изображённый хлорид (2R)-2-аллилпиперидиния, $\text{C}=\text{CC}[\text{C@H}]1\text{CCCC}[\text{NH}_2^+]\text{1} \cdot [\text{Cl}^-]$.

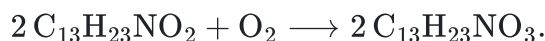
Основание высвобождает амин, а ди-трет-бутилдикарбонат вводит Вос-защиту, давая **K**. Углеродный стереоцентр сохраняет конфигурацию *R*.

K → L: окисление Ваккера.

Палладий-медная система окисляет концевой алкен до метилкетона:



Таким образом, **L** — это N-Вос-(R)-пеллетьерин. Сбалансированное суммарное уравнение окисления, в котором конечным окислителем служит кислород, имеет вид



Ни одна связь при стереогенном атоме углерода кольца не разрывается, поэтому его конфигурация остаётся *R*.

Наконец, соляная кислота удаляет Вос-защиту, а гидроксид натрия высвобождает **(R)-пеллетьерин**, (R)-1-(пиперидин-2-ил)пропан-2-он, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}[\text{C@H}]1\text{CCCCN1}$. Это энантиомер природного X_S .

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Нефть для жизни и жизнь после нефти

Азербайджан известен своими обширными месторождениями нефти и газа. Первое бурение на нефть было проведено в Биби-Эйбате в 1846 году, за 13 лет до появления первой промышленной нефтяной скважины в Пенсильвании (США). Эта знаменательная дата в истории Азербайджана считается отправной точкой современной нефтяной промышленности — ведущей отрасли сегодняшней мировой экономики.



В настоящее время в Азербайджане развивается добыча нефти на суше и на морском шельфе. Несмотря на серьёзные меры предосторожности, при добыче, транспортировке и переработке нефти всегда существует риск загрязнения окружающей среды углеводородами. В этой задаче мы рассмотрим различные технологии ликвидации нефтяных разливов и особенности связанных с ними метаболических путей.

Применение сложных смесей растворителей (диспергаторов), обеспечивающих связывание нефти при разливах в море, относится к наиболее перспективным способам очистки. Органическое вещество **X** (11.94 % H по массе) — типичный компонент таких диспергаторов. Безопасность **X** для человека является предметом острых споров. **X1** (54.53 % углерода по массе), состоящее из трёх элементов и выводимое с мочой, является основным метаболитом **X** в организме человека. Числа атомов различных элементов в **X1** представляют собой три последовательных члена геометрической прогрессии (n, nq, nq^2) , причём сумма этих чисел не превышает 25.

8.1 Установите соотношение между числами атомов углерода и кислорода в **X1** (отметьте правильный вариант).

$| n(C) > n(O) | n(C) < n(O) | n(C) = n(O) |$ Недостаточно данных $| \text{---} | \text{---} | \text{---} | \text{---} |$ ☐ ☐
☐ ☐ ☐ ☐

8.2 Выведите простейшую формулу **X1** (здесь и далее обязательно приводите ход решения там, где это требуется). Обязательно подтвердите ответ расчётами.

Биотрансформация **X** в **X1** происходит в две стадии, катализируемые ферментами, согласно приведённым ниже уравнениям реакций с расставленными коэффициентами (NAD^+ и NADH — соответственно окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида):



8.3 Выведите молекулярную формулу **X**.

Один из второстепенных путей метаболического превращения **X** катализируется цитохром-Р450-зависимой монооксигеназой. Эта реакция приводит к двум соединениям: **X2** (51.56 % кислорода и 9.74 % водорода по массе) и **X3**.

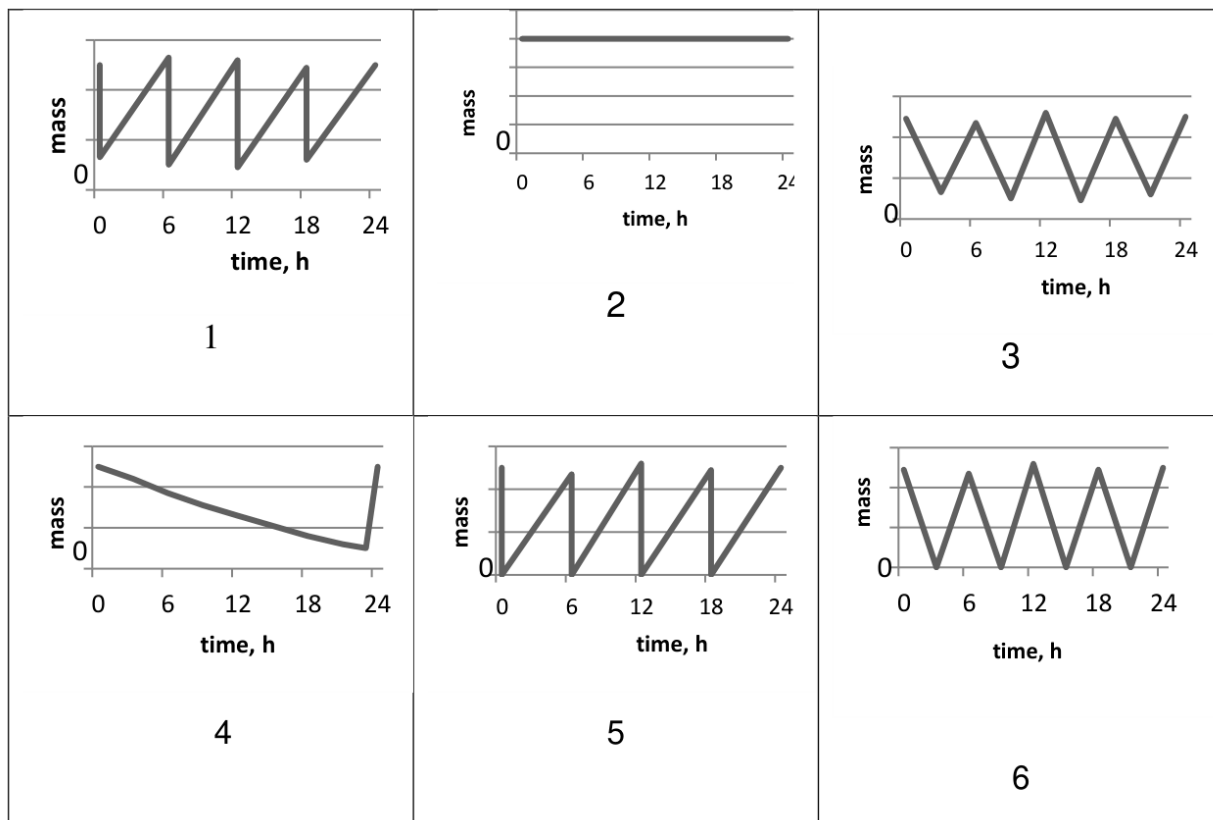
8.4 Выведите молекулярную формулу **X2** и изобразите его структуру.

X содержит только первичные и вторичные атомы углерода. **X0** и **X3** содержат одинаковую функциональную группу.

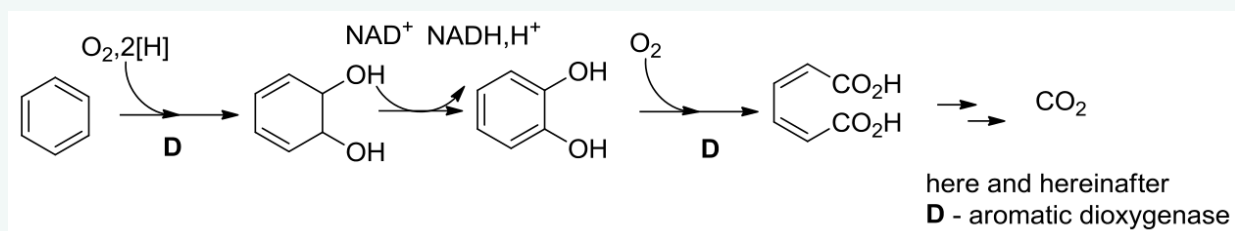
8.5 Изобразите структурные формулы **X**, **X1** и **X3**.

В ходе медицинского исследования было установлено, что у работников, постоянно подвергавшихся воздействию растворителей на основе **X** без надлежащей защиты, концентрация **X** в крови оставалась постоянной.

8.6 **X1** выводится с мочой. Выберите график изменения массы **X1** в организме добровольца, участвовавшего в этом эксперименте, в течение суток. Запишите номер правильного графика.



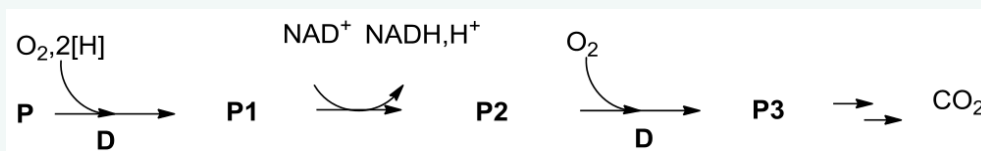
Использование различных бактерий также рассматривается как перспективный способ удаления углеводородных загрязнителей (даже ароматических) из морской воды и почвы. В аэробных условиях бензол подвергается биodeградации следующим образом (для первых трёх стадий расставлены коэффициенты):



здесь и далее

D — ароматическая диоксигеназа

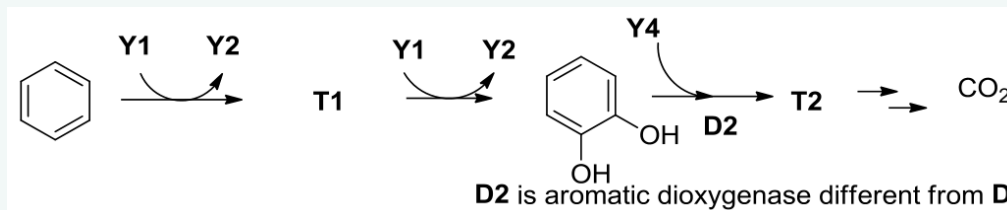
В тех же условиях моноциклический ароматический углеводород **P** (91.25 % углерода по массе) претерпевает следующее превращение (для первых трёх стадий расставлены коэффициенты):



P3 даёт положительную йодоформную пробу. Для полной нейтрализации образца **P3** массой 100 мг требуется 6.41 см³ раствора KOH ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$).

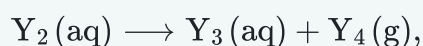
8.7 Установите структуры **P–P3**. Приведите наиболее устойчивый таутомер **P3**.

Микроорганизмы *Alicyclophilus* способны осуществлять биodeградацию ароматических углеводородов даже в почве. Для этого процесса необходим подходящий акцептор электронов, например неорганический анион **Y1** (для первых трёх стадий расставлены коэффициенты).



D2 — ароматическая диоксигеназа, отличная от **D**

Промежуточный анион **Y2** ферментативно разлагается согласно уравнению реакции с расставленными коэффициентами:



причём каждое из веществ **Y3** и **Y4** состоит из атомов только одного элемента. **T2** не содержит двух одинаковых кислородсодержащих функциональных групп. При обработке аммиачным раствором Ag_2O **T2** образует осадок, а **Y3** — нет.

8.8 Определите и приведите формулы **Y1–Y4**. Изобразите структуры **T1–T2**. Приведите наиболее устойчивый таутомер **T2**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1:** Отметьте $n(C) > n(O)$.
- **8.2:** Простейшая формула **X1** — C_2H_4O .
- **8.3:** Молекулярная формула **X** — $C_6H_{14}O_2$.
- **8.4:** **X2** — этан-1,2-диол (этиленгликоль), $C_2H_6O_2$, оссо.
- **8.5:** **X:** 2-бутоксизтан-1-ол, $CCCCOCCO$; **X1:** 2-бутоксиксусная кислота, $CCCCOCC(=O)O$; **X3:** бутаналь, $CCCC=O$.
- **8.6:** График 1.
- **8.7:** **P:** толуол, $Cc1ccccc1$; **P1:** цис-3-метилциклогекса-3,5-диен-1,2-диол, $O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1$ (показан один цис-энантиомер); **P2:** 3-метилбензол-1,2-диол (3-метилпирокатехин), $Oc1c(O)c(C)ccc1$; **P3:** 2-гидрокси-6-оксогепта-2,4-диеновая кислота, $CC(=O)C=CC(=O)C(=O)O$. Я выбираю этот сопряжённый енольный таутомер.
- **8.8:** **Y1:** хлорат, ClO_3^- , $[O-]Cl(=O)=O$; **Y2:** хлорит, ClO_2^- , $[O-]Cl=O$; **Y3:** хлорид, Cl^- , $[Cl-]$; **Y4:** молекулярный кислород, O_2 , $O=O$. **T1:** фенол, $Oc1ccccc1$; **T2:** 2-гидрокси-6-оксогекса-2,4-диеновая кислота (полуальдегид 2-гидроксимуконической кислоты), $O=CC=CC(=O)C(=O)O$. Здесь я также выбираю сопряжённый енольный таутомер.

Решение

В приведённых ниже расчётах использованы атомные молярные массы 12.01, 1.008 и 16.00 g mol⁻¹ для углерода, водорода и кислорода соответственно.

8.1

Пусть числа атомов углерода и кислорода в **X1** равны c и o . Если $c \leq o$, то даже без учёта массы третьего элемента получаем

$$w(\text{C}) < \frac{12.01c}{12.01c + 16.00o} \leq \frac{12.01}{12.01 + 16.00} = 0.4288.$$

Это противоречит измеренной массовой доле углерода 0.5453. Следовательно,

$$\boxed{c > o}.$$

Нужно отметить первую клетку.

8.2

Запишем состав по C/H/O как C _{c} H _{h} O _{o} . Массовая доля углерода удовлетворяет равенству

$$\frac{12.01c}{12.01c + 1.008h + 16.00o} = 0.5453.$$

Условие геометрической прогрессии можно проверить исчерпывающим образом без неограниченного перебора. Три целочисленных члена геометрической прогрессии, расположенные по возрастанию, имеют вид

$$kr^2, \quad krs, \quad ks^2,$$

где r, s — взаимно простые положительные целые числа и $s \geq r$. Ограничение на число атомов требует

$$k(r^2 + rs + s^2) \leq 25.$$

Равенство членов исключается условием $c > o$. Остаются только следующие примитивные тройки:

$$(1, 2, 4), \quad (1, 3, 9), \quad (1, 4, 16), \quad (4, 6, 9).$$

Для каждой тройки сопоставление её элементов величинам c, h, o при условии $c > o$ даёт:

Примитивная тройка чисел атомов	Возможные массовые доли углерода в процентах при $c > o$
(1, 2, 4)	54.53, 59.27, 72.73
(1, 3, 9)	58.97, 68.80, 85.03
(1, 4, 16)	59.92, 74.72, 90.56
(4, 6, 9)	49.65, 51.94, 60.68

Единственное подходящее соответствие:

$$c : h : o = 2 : 4 : 1.$$

Действительно,

$$100 w(\text{C}) = 100 \frac{2(12.01)}{2(12.01) + 4(1.008) + 16.00} = 54.526\% \approx 54.53\%.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{простейшая формула X1} = \text{C}_2\text{H}_4\text{O}}.$$

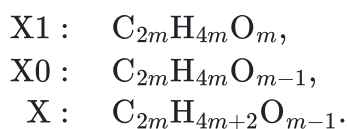
Молекулярная формула имеет вид $C_{2m}H_{4m}O_m$. Поскольку молекула содержит $7m \leq 25$ атомов, m может принимать только значения 1, 2 или 3. Сама по себе простейшая формула не определяет структуру молекулы или единственную запись SMILES.

8.3

В реакции (1) **X** теряет два атома водорода:



Реакция (2) добавляет к **X0** один атом кислорода, не изменяя общего числа атомов водорода. Следовательно,



Используя массовую долю водорода в **X**, получаем

$$\frac{1.008(4m + 2)}{12.01(2m) + 1.008(4m + 2) + 16.00(m - 1)} = 0.1194.$$

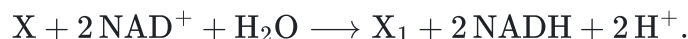
Отсюда $m = 3.00$ в пределах округления аналитических данных. Поэтому



Проверка:

$$100 w(H) = 100 \frac{14(1.008)}{118.172} = 11.9419\% \approx 11.94\%.$$

Суммарное уравнение окисления с расставленными коэффициентами:



8.4

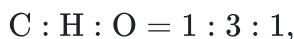
Массовая доля углерода в **X2** составляет

$$100 - 51.56 - 9.74 = 38.70\%.$$

Для образца массой 100 g:

Элемент	Количество вещества атомов
Углерод	$38.70/12.01 = 3.222 \text{ mol}$
Водород	$9.74/1.008 = 9.663 \text{ mol}$
Кислород	$51.56/16.00 = 3.223 \text{ mol}$

Таким образом, простейшее соотношение равно

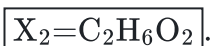


а молекулярную формулу первоначально записываем как $C_mH_{3m}O_m$.

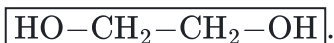
Для обычного нейтрального соединения, состоящего из C/H/O и имеющего замкнутую электронную оболочку,

$$DBE = \frac{2m + 2 - 3m}{2} = 1 - \frac{m}{2}$$

должно быть неотрицательным целым числом. Следовательно, $m = 2$, откуда



Основная последовательность окисления указывает на наличие первичной спиртовой группы в **X**. Окислительное расщепление простой эфирной связи, катализируемое P450, высвобождает спиртовой фрагмент, сохраняя исходную спиртовую группу. Поэтому образующийся двухуглеродный диол — **этан-1,2-диол**, оссо:



На требуемом рисунке должна быть цепь из двух атомов углерода, соединённых одинарной связью, с одной гидроксильной группой при каждом атоме углерода.

Его рассчитанный состав

$$w(\text{O}) = 51.556\%, \quad w(\text{H}) = 9.744\%,$$

согласуется с данными.

8.5

Двухстадийное окисление



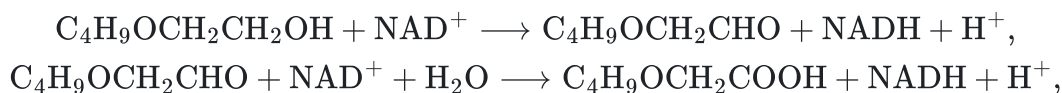
показывает, что **X0** — альдегид. Следовательно, **X3**, содержащий ту же функциональную группу, также должен быть альдегидом.

Этиленгликолевый фрагмент содержит два из шести атомов углерода **X**. Следовательно, другой фрагмент содержит четыре атома углерода. Простой эфир с неразветвлённой бутильной группой при окислительном расщеплении даёт бутаналь. Простой эфир со втор-бутильной группой вместо этого дал бы кетон, а разветвлённые изобутильная или трет-бутильная структуры привели бы к наличию третичного атома углерода в **X**.

Таким образом, структуры имеют вид:

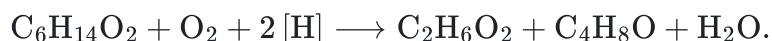
Обозначение	Название и SMILES	Сокращённая структурная формула
X	2-Бутоксизтан-1-ол, <chem>CCCCOCCO</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
X0	2-Бутоксизтаналь, <chem>CCCCOCC=O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CHO}$
X1	2-Бутоксизуксусная кислота, <chem>CCCCOCC(=O)O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{COOH}$
X3	Бутаналь, <chem>CCCC=O</chem>	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

Уравнения окисления в структурной форме:

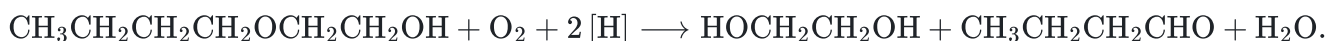


где каждая группа C_4H_9 представляет собой бутильную группу с неразветвлённой цепью.

Используя принятое в задаче обозначение $2[\text{H}]$ для восстановительных эквивалентов водорода, запишем уравнение монооксигеназной реакции с расставленными коэффициентами:



В структурной форме:



8.6

Постоянная концентрация **X** в крови обеспечивает приблизительно постоянную скорость образования **X1**. Между мочеиспусканиями общее количество **X1** в организме, включая мочу, находящуюся в мочевом пузыре, увеличивается. При мочеиспускании накопившийся метаболит быстро выводится.

Его количество не падает до нуля, поскольку метаболит остаётся в крови, тканях и остаточной моче. Поэтому нужный график должен показывать постепенное увеличение и резкие спады до ненулевых минимумов:

График 1.

8.7

Сначала определим состав углеводорода:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) = \frac{91.25}{12.01} : \frac{8.75}{1.008} \approx 7 : 8.$$

Таким образом, **P** имеет молекулярную формулу $\text{C}_{7k}\text{H}_{8k}$.

Первые три стадии с расставленными коэффициентами соответствуют присоединению двух атомов кислорода, удалению двух только что присоединённых атомов водорода и затем присоединению ещё двух атомов кислорода. Следовательно,



На нейтрализацию расходуется

$$n(\text{KOH}) = (0.100 \text{ mol dm}^{-3})(6.41 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Молярная масса эквивалента равна

$$\frac{0.100 \text{ g}}{6.41 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 156.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Если **P3** имеет a карбоксильных групп, то

$$M(\text{P3}) = 156.0a \text{ g mol}^{-1}.$$

Четыре атома кислорода позволяют иметь не более двух карбоксильных групп, поэтому возможны $a = 1$ или 2 . В то же время

$$M(\text{P3}) = 92.134k + 64.00.$$

При $a = 1$ получаем $k \approx 1$; при $a = 2$ получаем $k \approx 2.69$, что не является целым числом.

Следовательно,



и **P3** содержит одну карбоксильную группу. Моноциклический ароматический углеводород **P** — **толуол**, Cc1ccccc1.

Для этого продукта окислительного раскрытия цикла положительная йодоформная проба указывает на метилкетонную группу CH_3CO^- . Общее уравнение этой качественной реакции с расставленными коэффициентами:



Жёлтый осадок — **йодоформ**, IC(I)I .

Чтобы при раскрытии ароматического цикла на конце цепи образовалась метилкетонная группа, атом углерода цикла, несущий метильную группу, должен находиться рядом с атомом углерода, несущим гидроксильную группу. Отсюда **P2 — 3-метилпирокатехин**, Oc1c(O)c(C)ccc1.

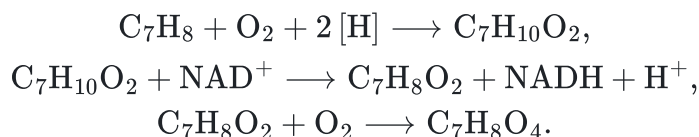
Пронумеруем атомы углерода цикла, несущие гидроксильные группы, как 1 и 2, а атом углерода, несущий метильную группу, — как 3. Расщепление связи между атомами углерода 2 и 3 даёт



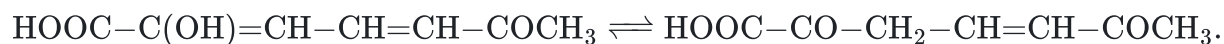
Это **2-гидрокси-6-оксепта-2,4-диеновая кислота**, CC(=O)C=CC=C(O)C(=O)O. Она содержит именно требуемые карбоксильную и метилкетонную группы.

Рассуждая в обратном порядке, получаем, что **P1 — цис-3-метилциклогекса-3,5-диен-1,2-диол**, O[C@H]1[C@@H](O)C(C)=CC=C1. Изобразите шестичленный цикл с гидроксильными группами в положениях 1 и 2 по одну сторону цикла, метильной группой в положении 3 и двойными связями 3–4 и 5–6. Приведённая запись SMILES представляет один цис-энантиомер; в условии не указана абсолютная конфигурация, избирательно образуемая ферментом.

Три превращения с расставленными коэффициентами:



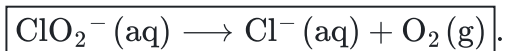
В качестве требуемого таутомера я выбираю показанный выше сопряжённый енол: две его двойные связи углерод–углерод образуют непрерывную сопряжённую систему с концевыми карбонильными группами. Непосредственно соответствующий ему кето-таутомер — **2,6-диоксепт-4-еновая кислота**, CC(=O)C=CCC(=O)C(=O)O:



8.8

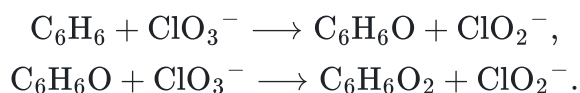
Y4 служит источником кислорода, используемого ароматической диоксигеназой, поэтому это **молекулярный кислород**, O2, O=O.

Соответствующая реакция разложения неорганического аниона в водном растворе с выделением кислорода:



Таким образом, **Y2** — хлорит, а **Y3** — хлорид. В уравнении соблюдаются балансы и атомов, и заряда. Это внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция: степень окисления хлора изменяется от +3 до –1, а степени окисления двух атомов кислорода — от –2 до 0.

Предшествующий акцептор электронов — **хлорат**, ClO3^-. При его восстановлении до хлорита на каждой стадии один атом кислорода переносится на органический субстрат:



Следовательно, **T1 — фенол**, Oc1ccccc1, а следующий промежуточный продукт — **бензол-1,2-диол (пирокатехин)**, Oc1ccccc1O.

Установленные ионы, включая записи SMILES:

Обозначение	Вещество	Формула	SMILES
Y1	Хлорат	ClO_3^-	<chem>[O-]Cl(=O)=O</chem>
Y2	Хлорит	ClO_2^-	<chem>[O-]Cl=O</chem>
Y3	Хлорид	Cl^-	<chem>[Cl-]</chem>
Y4	Молекулярный кислород	O_2	<chem>O=O</chem>

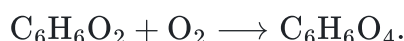
Локализованные порядки связей хлор–кислород в этих записях SMILES соответствуют резонансным структурам. Обычная запись SMILES для молекулярного кислорода не кодирует триплетное спиновое состояние его основного состояния.

В случае **T2** обычное расщепление между двумя атомами углерода, несущими гидроксильные группы, привело бы к образованию двух карбоксильных групп, что противоречит указанному отсутствию двух одинаковых кислородсодержащих функциональных групп. Вместо этого **D2** осуществляет расщепление рядом с диольным фрагментом пирокатехина. Образующаяся цепь имеет одну карбоксильную группу и альдегидную группу на конце:



Это **2-гидрокси-6-оксогекса-2,4-диеновая кислота**, также называемая **полуальдегидом 2-гидроксимуконвой кислоты**, $\text{O}=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$.

Уравнение раскрытия цикла с расставленными коэффициентами:



Наличие альдегидной группы объясняет положительную пробу Толленса:



Выпадающее в осадок вещество — металлическое серебро, $[\text{Ag}]$. Окислитель — **ион диамминсеребра(I)**, $[\text{NH}_3] \rightarrow [\text{Ag}^+] < - [\text{NH}_3]$, с линейным расположением координационных связей азот–серебро–азот.

Хлорид не восстанавливает серебряный реактив. В аммиачном растворе хлорид серебра может растворяться за счёт комплексообразования:



Это объясняет подразумеваемое в условии отсутствие осадка для **Y3**.

Как и для **P3**, для **T2** я выбираю представление в виде сопряжённого енола. Непосредственно соответствующий ему кето-таутомер — **2,6-диоксогекс-4-еновая кислота**, $\text{O}=\text{CC}=\text{CCC}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O}$:



Решение проверено по официальному решению.