

IChO 2017

Теоретические задачи и решения · Накхонпатхом, Таиланд · 11 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2017/

Задача 1: Получение пропена с использованием гетерогенных катализаторов

Пропен, или пропилен, — одно из наиболее ценных химических веществ для нефтехимической промышленности Таиланда и всего мира. Одним из ярких примеров промышленного применения пропена является производство полипропилена (PP).

Часть А.

Пропен можно синтезировать прямым дегидрированием пропана в присутствии гетерогенного катализатора. Однако такая реакция экономически нецелесообразна из-за особенностей самой реакции. Дайте краткое объяснение к каждому из приведённых ниже вопросов. Дополнительная информация: $H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) = 1.77H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, $H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}) = 1.05H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})$ и $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) = 1.19H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$, где H_{bond} обозначает среднюю энтальпию указанной химической связи.

1.1 Каково изменение энтальпии при прямом дегидрировании пропана? Приведите расчёт и выразите ответ через $H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$.

1.2 Увеличить количество пропена повышением давления при постоянной температуре затруднительно. Какой закон или принцип лучше всего объясняет это явление? Выберите ответ, поставив знак «✓» в **одном** из незаполненных кружков.

- ☐ Закон Бойля — Мариотта
- ☐ Закон Шарля
- ☐ Закон Дальтона
- ☐ Закон Рауля
- ☐ Принцип Ле Шателье

1.3 Изначально система находится в равновесии. Какие наборы знаков следующих термодинамических величин системы для прямого дегидрирования пропана являются правильными в соответствии с вопросом **1.1**? Выберите ответ(ы), поставив знак «✓» в соответствующих незаполненных квадратах.

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	–	+	+	ниже
☐	–	+	–	выше
☐	–	–	+	ниже
☐	–	–	–	выше

	ΔH	ΔS	ΔG	T^*
☐	+	+	+	ниже
☐	+	+	–	выше
☐	+	–	+	ниже
☐	+	–	–	выше

☐ Ни один из приведённых выше вариантов не является правильным

* По сравнению с исходной температурой при том же парциальном давлении.

Часть В.

Более подходящей реакцией для получения больших количеств пропена является *окислительное дегидрирование* (ODH) с использованием твёрдых катализаторов, таких как оксиды ванадия, в атмосфере газообразного молекулярного кислорода. Хотя реакции этого типа всё ещё находятся на стадии интенсивных исследований и разработок, по перспективности для производства пропена в промышленном масштабе они превосходят прямое дегидрирование.

1.4 Общая скорость расходования пропана в реакции равна

$$r_{\text{C}_3\text{H}_6} = \frac{1}{\frac{p^0}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_6}} + \frac{p^0}{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}}$$

где k_{red} и k_{ox} — константы скорости восстановления оксидного катализатора пропаном и окисления катализатора молекулярным кислородом соответственно, а p^0 — стандартное давление, равное 1 бар. В некоторых экспериментах было установлено, что скорость окисления катализатора в 100 000 раз выше скорости окисления пропана.

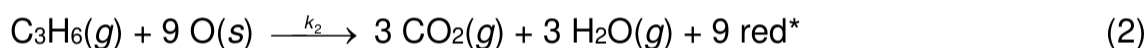
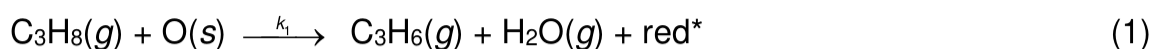
Экспериментальное выражение

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{p^0}$$

где k_{obs} — наблюдаемая константа скорости (0.062 mol s^{-1}). Если через реактор, содержащий катализатор, непрерывно пропускают пропан и кислород при общем давлении 1 бар, определите значения k_{red} и k_{ox} при парциальном давлении пропана 0.10 бар. Считайте парциальное давление пропена пренебрежимо малым.

Часть С.

Оксидный катализатор содержит на своей поверхности атомы кислорода, которые служат активными центрами ODH. Обозначив восстановленный центр как red*, а атом кислорода на поверхности катализатора как O(s), один из предложенных механизмов ODH в присутствии катализатора можно записать следующим образом:



Дано

$$\beta = \frac{\text{число восстановленных центров}}{\text{общее число активных центров}}$$

Кинетические уравнения для приведённых выше 3 стадий имеют вид:

$$r_1 = k_1 p_{\text{C}_2\text{H}_8} (1 - \beta)$$

$$r_2 = k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} (1 - \beta)$$

и

$$r_3 = k_3 p_{\text{O}_2} \beta$$

1.5 Предполагая, что количество атомов кислорода на поверхности остаётся постоянным в любой момент реакции, рассчитайте β как функцию

$$k_1, k_2, k_3, p_{\text{C}_2\text{H}_8}, p_{\text{C}_3\text{H}_6}, \text{ и } p_{\text{O}_2}.$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1:** $\Delta H \approx +0.36 H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. Реакция эндотермическая.
- **1.2:** Отметьте **принцип Ле Шателье**.
- **1.3:** Отметьте **пятую и шестую строки**: (+, +, +, ниже) и (+, +, -, выше), в порядке $(\Delta H, \Delta S, \Delta G, T^*)$.
- **1.4:** $k_{\text{red}} \approx 0.062 \text{ mol s}^{-1}$ и $k_{\text{ox}} \approx 6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}$.
- **1.5:** С исправленным индексом для пропана,

$$\beta = \frac{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1 p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2 p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3 p_{\text{O}_2}}.$$

Решение

Ниже используются следующие молекулярные частицы: пропан ССС, пропиен С=СС, водород [H] [H], молекулярный кислород О=О, вода О и диоксид углерода О=С=О. Адсорбированные атомы кислорода и восстановленные центры катализатора относятся к неутонченной твёрдой поверхности, поэтому их связывание с поверхностью не имеет однозначно определённого молекулярного представления SMILES.

1.1 — Энтальпия прямого дегидрирования

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Пропан содержит две одинарные связи углерод–углерод и восемь связей углерод–водород. Продукты содержат одну одинарную связь углерод–углерод, одну двойную связь углерод–углерод, шесть связей углерод–водород и одну связь водород–водород.

Используя средние энтальпии связей, получаем

$$\begin{aligned}\Delta H &\approx [2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 8H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H})] \\ &\quad - [H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) + 6H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) + H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H})] \\ &= H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C}) + 2H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{H}) - H_{\text{bond}}(\text{C}=\text{C}) - H_{\text{bond}}(\text{H}-\text{H}).\end{aligned}$$

Пусть $D = H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})$. Из приведённых соотношений следует

$$\begin{aligned}\Delta H &\approx [1 + 2(1.19) - 1.77 - 1.05(1.19)]D \\ &= 0.3605D \\ &\approx \boxed{+0.36H_{\text{bond}}(\text{C}-\text{C})}.\end{aligned}$$

Результат выражается в тех же единицах молярной энергии, что и энтальпия связи. Его положительный знак указывает на **эндотермический** характер реакции.

1.2 — Влияние давления

Прямая реакция увеличивает число молекул газа с одной до двух:



Согласно **принципу Ле Шателье**, повышение давления путём сжатия при постоянной температуре благоприятствует стороне с меньшим числом молекул газа. Поэтому равновесие смещается в сторону пропана, уменьшая равновесное количество пропена.

Отметьте **принцип Ле Шателье**.

1.3 — Знаки термодинамических величин после изменения температуры

Из 1.1 следует

$$\Delta H > 0.$$

При исходной температуре равновесия T_0 ,

$$\Delta G(T_0) = \Delta H - T_0\Delta S = 0.$$

Следовательно,

$$\Delta S(T_0) = \frac{\Delta H}{T_0} > 0,$$

что согласуется с увеличением числа молекул газа.

При постоянных парциальных давлениях

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{\{p_i\}} = -\Delta S < 0.$$

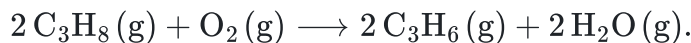
Таким образом, изменение температуры относительно исходного равновесного состояния даёт:

Изменение температуры	ΔH	ΔS	ΔG
Понижение температуры	+	+	+
Повышение температуры	+	+	−

Отметьте **пятую и шестую строки**. Эти знаки описывают температурное возмущение при указанных парциальных давлениях. Когда состав достигает нового равновесного значения, энергия Гиббса реакции вновь становится равной нулю.

1.4 — Константы скорости восстановления и окисления

Суммарное уравнение окислительного дегидрирования с расставленными коэффициентами имеет вид



В кинетических выражениях везде, где они описывают расходование пропана, необходимо использовать парциальное давление **пропана**, $p_{\text{C}_3\text{H}_8}$.

Для указанной смеси пропана и кислорода с пренебрежимо малым содержанием продуктов

$$p_{\text{O}_2} = 1.00 - 0.10 = 0.90 \text{ bar}.$$

Экспериментальная скорость расходования равна

$$r = k_{\text{obs}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0} = (0.062 \text{ mol s}^{-1}) \frac{0.10 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} = 6.2 \times 10^{-3} \text{ mol s}^{-1}.$$

Определим две кинетические величины с учётом давления

$$a = k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}, \quad b = k_{\text{ox}} \frac{p_{\text{O}_2}}{p^0}.$$

Тогда данное выражение для скорости принимает вид

$$r = \frac{1}{1/a + 1/b} = \frac{ab}{a + b}.$$

Интерпретируя указанное соотношение скоростей как $b = 10^5 a$, получаем

$$r = \frac{a}{1 + 10^{-5}} = \frac{k_{\text{red}}}{1 + 10^{-5}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p^0}.$$

Сравнение с экспериментальным выражением даёт

$$k_{\text{red}} = k_{\text{obs}} (1 + 10^{-5}) \approx \boxed{0.062 \text{ mol s}^{-1}}.$$

Константа окисления следует из того же соотношения скоростей:

$$\frac{k_{\text{ox}} p_{\text{O}_2}}{k_{\text{red}} p_{\text{C}_3\text{H}_8}} = 10^5,$$

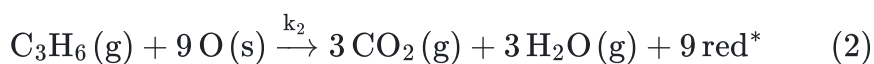
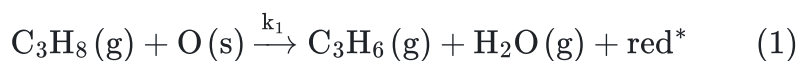
поэтому

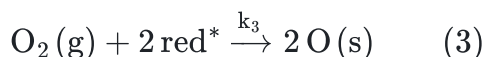
$$\begin{aligned} k_{\text{ox}} &= 10^5 k_{\text{red}} \frac{p_{\text{C}_3\text{H}_8}}{p_{\text{O}_2}} \\ &= 10^5 (0.06200062) \frac{0.10}{0.90} \text{ mol s}^{-1} \\ &\approx \boxed{6.9 \times 10^2 \text{ mol s}^{-1}}. \end{aligned}$$

Обе константы имеют единицы измерения mol s^{-1} , поскольку множители, учитывающие давление, в этих выражениях безразмерны.

1.5 — Стационарная доля восстановленных центров

Три приведённые реакции имеют вид





Здесь $\text{O}(\text{s})$ обозначает атом кислорода на поверхности катализатора, как определено в условии.

Каждый акт стадии 1 расходует один атом кислорода на поверхности; стадии 2 — девять; стадия 3 добавляет два. Поэтому постоянство числа атомов кислорода на поверхности требует

$$2r_3 - r_1 - 9r_2 = 0.$$

Используя приведённые кинетические уравнения с исправленным индексом для пропана, получаем

$$2k_3p_{\text{O}_2}\beta = k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8}(1 - \beta) + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6}(1 - \beta).$$

Вынесем общий множитель в правой части:

$$2k_3p_{\text{O}_2}\beta = (k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6})(1 - \beta).$$

Решая относительно β , получаем

$$\beta = \frac{k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6}}{k_1p_{\text{C}_3\text{H}_8} + 9k_2p_{\text{C}_3\text{H}_6} + 2k_3p_{\text{O}_2}}.$$

Множители 9 и 2 следуют из баланса атомов кислорода. Показатели степеней при давлениях и долях заполнения поверхности остаются такими, как явно указано в условии.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Кинетический изотопный эффект (KIE) и энергия нулевых колебаний (ZPE)

Расчёт ZPE и KIE

Кинетический изотопный эффект (KIE) — это явление, связанное с изменением константы скорости реакции при замене одного из атомов его изотопом. KIE можно использовать для подтверждения того, что в ходе реакции разрывается определённая связь с атомом водорода. Модель гармонического осциллятора используется для оценки различия в скоростях активации связей $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{D}$ (D — дейтерий).

Частота колебаний (ν) в модели гармонического осциллятора выражается как

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

где k — силовая постоянная, а μ — приведённая масса.

Колебательные энергии молекулы задаются выражением

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu$$

где n — колебательное квантовое число, принимающее значения 0, 1, 2, ... Энергия самого низкого колебательного уровня (E_n при $n = 0$) называется **энергией нулевых колебаний (ZPE)**.

2.1 Рассчитайте приведённые массы C—H (μ_{CH}) и C—D (μ_{CD}) в атомных единицах массы.

Считайте, что масса дейтерия вдвое больше массы водорода.

Примечание: если участник не может рассчитать значения μ_{CH} и μ_{CD} , в последующих пунктах задачи можно использовать $\mu_{CH} = 1.008$ и $\mu_{CD} = 2.016$. Приведённые значения не обязательно близки к правильным.

2.2 Считая, что силовая постоянная (k) для валентных колебаний C—H такая же, как для валентных колебаний C—D, а частота валентных колебаний C—H равна 2900 cm^{-1} , найдите соответствующую частоту валентных колебаний C—D (в cm^{-1}).

2.3 Используя частоты валентных колебаний C—H и C—D из пункта **2.2**, рассчитайте энергии нулевых колебаний (ZPE) для валентных колебаний C—H и C—D в kJ mol^{-1} .

Примечание: если участник не может рассчитать значения ZPE в пункте **2.3**, в последующих пунктах задачи можно использовать $ZPE_{CH} = 7.23\text{ kJ mol}^{-1}$ и $ZPE_{CD} = 2.15\text{ kJ mol}^{-1}$. Приведённые значения не обязательно близки к правильным.

Кинетический изотопный эффект (KIE)

Из-за различия энергий нулевых колебаний ожидается, что соединение, содержащее протий, и соответствующие дейтерированные соединения будут реагировать с разными скоростями.

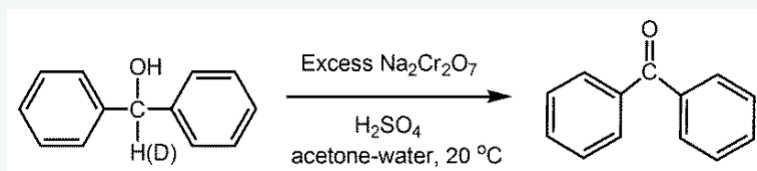
Для реакций диссоциации связей C—H и C—D энергии обоих переходных состояний одинаковы, как и энергии обоих продуктов. В таком случае изотопный эффект определяется разностью ZPE связей C—H и C—D.

2.4 Рассчитайте разность энергий диссоциации связей (BDE) C—D и C—H ($BDE_{CD} - BDE_{CH}$) в kJ mol^{-1} .

2.5 Предположите, что энергия активации (E_a) разрыва связи C—H/C—D приблизительно равна энергии диссоциации связи, а предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса одинаков для разрыва связей C—H и C—D. Найдите отношение констант скорости разрыва связей C—H/C—D (k_{CH}/k_{CD}) при $25\text{ }^\circ\text{C}$.

Использование KIE для изучения механизма реакции

Было изучено окисление недейтерированного и дейтерированного дифенилметанола избытком хромовой кислоты.



2.6 Пусть C_0 — начальная концентрация недейтерированного или дейтерированного дифенилметанола, а C_t — его концентрация в момент времени t . В результате эксперимента были получены два графика (рисунок 2a и рисунок 2b), по которым можно определить константу скорости реакции первого порядка.

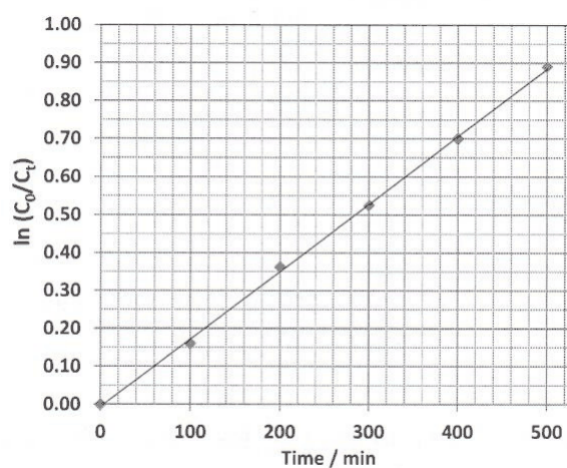


Рисунок 2a

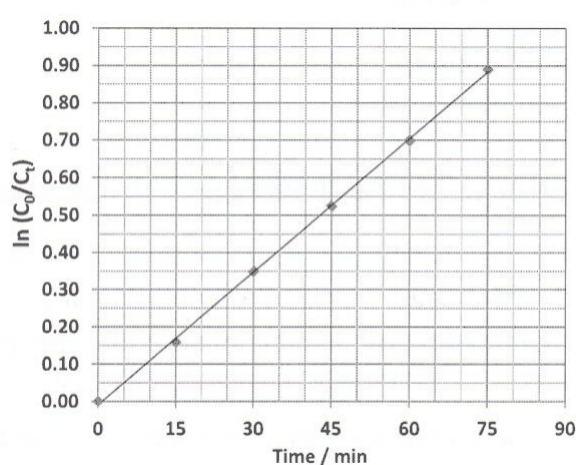


Рисунок 2b

Какой график должен соответствовать окислению недейтерированного дифенилметанола, а какой — окислению дейтерированного дифенилметанола?

Для каждого утверждения выберите ответ, поставив знак «✓» в одном из квадратов.

Окисление недейтерированного дифенилметанола:

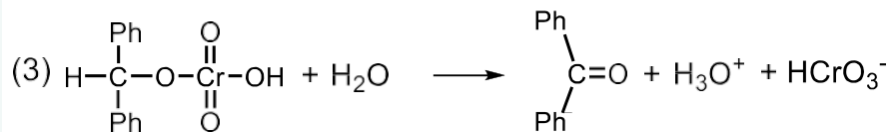
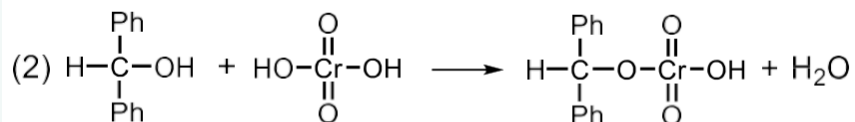
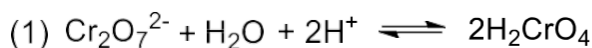
- ☐ Рисунок 2a
- ☐ Рисунок 2b

Окисление дейтерированного

- ☐ Рисунок 2a
- ☐ Рисунок 2b

2.7 Определите k_{CH} , k_{CD} (в min^{-1}) и k_{CH}/k_{CD} для этой реакции по графикам из пункта **2.6**.

2.8 Был предложен следующий механизм:



Согласно информации из пунктов **2.6** и **2.7**, какая стадия должна быть лимитирующей?

Выберите ответ, поставив знак «✓» в одном из соответствующих квадратов:

- ☐ Стадия (1)
☐ Стадия (2)
☐ Стадия (3)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** $\mu_{CH} = 0.9299 \text{ у}, \quad \mu_{CD} = 1.726 \text{ у}.$
- **2.2:** $\tilde{\nu}_{CD} = 2.13 \times 10^3 \text{ см}^{-1}.$
- **2.3:** $ZPE_{CH} = 17.35 \text{ кДж мол}^{-1}, \quad ZPE_{CD} = 12.73 \text{ кДж мол}^{-1}.$
- **2.4:** $BDE_{CD} - BDE_{CH} = +4.61 \text{ кДж мол}^{-1}.$
- **2.5:** $k_{CH}/k_{CD} = 6.43$ при $25^\circ\text{C}.$
- **2.6:** Недейтерированный дифенилметанол: **рисунок 2b**. Дейтерированный дифенилметанол: **рисунок 2a**.
- **2.7:** $k_{CH} \approx 1.2 \times 10^{-2} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{CD} \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}, \quad k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7.$
- **2.8:** Лимитирующей является **стадия (3)**.

Решение

В расчётах используются стандартные атомные массы

$$m_C = 12.01 \text{ у}, \quad m_H = 1.008 \text{ у}, \quad m_D = 2m_H = 2.016 \text{ у},$$

и постоянные

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Дж}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^{10} \text{ см с}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ мол}^{-1}, \\ R &= 8.314462618 \text{ Дж мол}^{-1} \text{ К}^{-1}. \end{aligned}$$

Здесь $\tilde{\nu} = \nu/c$ обозначает спектроскопическое волновое число в см^{-1} .

2.1 — Приведённые массы

Для двух связанных атомов

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

Следовательно,

$$\mu_{CH} = \frac{(12.01)(1.008)}{12.01 + 1.008} \text{ u} = \boxed{0.9299 \text{ u}},$$
$$\mu_{CD} = \frac{(12.01)(2.016)}{12.01 + 2.016} \text{ u} = \boxed{1.726 \text{ u}}.$$

2.2 — Волновое число валентных колебаний C–D

При одинаковых силовых постоянных и частота, и волновое число пропорциональны $\mu^{-1/2}$. Таким образом,

$$\frac{\tilde{\nu}_{CD}}{\tilde{\nu}_{CH}} = \sqrt{\frac{\mu_{CH}}{\mu_{CD}}}.$$

Используя неокруглённые приведённые массы, получаем

$$\tilde{\nu}_{CD} = (2900 \text{ cm}^{-1}) \sqrt{\frac{0.9299493}{1.7262341}} = 2128.52 \text{ cm}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\tilde{\nu}_{CD} \approx 2.13 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}}.$$

Увеличение приведённой массы снижает частоту валентных колебаний.

2.3 — Энергии нулевых колебаний

При $n = 0$ энергия одного осциллятора равна $\frac{1}{2} h\nu$. Поэтому молярная энергия нулевых колебаний равна

$$ZPE = \frac{1}{2} N_A h \nu = \frac{1}{2} N_A h c \tilde{\nu}.$$

Если c выражена в cm s^{-1} , то

$$\frac{1}{2} N_A h c = 5.9813283 \times 10^{-3} \text{ kJ cm mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$ZPE_{CH} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2900) = \boxed{17.35 \text{ kJ mol}^{-1}},$$
$$ZPE_{CD} = (5.9813283 \times 10^{-3})(2128.52) = \boxed{12.73 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Для дальнейших расчётов сохраняем неокруглённые значения 17.34585 и 12.73138 kJ mol^{-1} .

2.4 — Разность энергий диссоциации связей

Пусть D_e — разность энергий между минимумом потенциальной энергии связи и продуктами диссоциации. При указанных допущениях D_e одинакова для обоих изотопов. Диссоциация начинается из основного колебательного состояния, поэтому

$$BDE_{CH} = D_e - ZPE_{CH}, \quad BDE_{CD} = D_e - ZPE_{CD}.$$

Вычитая, получаем

$$\begin{aligned} BDE_{CD} - BDE_{CH} &= ZPE_{CH} - ZPE_{CD} \\ &= 17.34585 - 12.73138 \\ &= \boxed{+4.61 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Для диссоциации связи C–D требуется больше энергии, поскольку её основное колебательное состояние лежит ниже.

2.5 — Отношение констант скорости при 25 °C

Уравнение Аррениуса имеет вид

$$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right).$$

При одинаковых предэкспоненциальных множителях

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left(\frac{E_{a,CD} - E_{a,CH}}{RT} \right).$$

При $E_a \approx BDE$ разность энергий активации равна $4.61447 \text{ kJ mol}^{-1}$. При $T = 298.15 \text{ K}$

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} = \exp \left[\frac{4.61447 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314462618 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} \right] = \boxed{6.43}.$$

Таким образом, эта модель предсказывает, что разрыв связи C–H происходит примерно в 6.4 раза быстрее.

2.6 — Определение соответствия графиков

Органические соединения:

Соединение	SMILES
Недейтерированный дифенилметанол, также называемый бензгидролом	<chem>OC(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Дифенилметанол, дейтерированный при метиновом атоме углерода	<chem>OC([2H])(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
Бензофенон, продукт окисления	<chem>O=C(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

Дейтерий связан с углеродом, как показано на схеме реакции. Ни один из субстратов не имеет стереогенного центра, поскольку две фенильные группы одинаковы.

Для расходования вещества по реакции первого порядка

$$-\frac{dC}{dt} = kC, \quad \ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right) = kt.$$

Следовательно, угловой коэффициент каждого графика равен соответствующей константе скорости. При избытке окислителя это наблюдаемые константы скорости псевдопервого порядка.

На рисунке 2b то же значение $\ln(C_0/C_t)$ достигается за значительно меньшее время, чем на рисунке 2a. Поэтому он соответствует быстрее реагирующему недейтерированному субстрату.

В листе ответов следует выбрать:

- Недейтерированный дифенилметанол: отметить **рисунок 2b**.
- Дейтерированный дифенилметанол: отметить **рисунок 2a**.

2.7 — Константы скорости по графикам

Используем начало координат и хорошо различимые точки вблизи $\ln(C_0/C_t) = 0.70$:

Для рисунка 2b

$$k_{CH} \approx \frac{0.70}{60 \text{ min}} = 1.17 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

Для рисунка 2a

$$k_{CD} \approx \frac{0.70}{400 \text{ min}} = 1.75 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \approx \boxed{1.8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}}.$$

Вычисляя отношение до округления, получаем

$$\frac{k_{CH}}{k_{CD}} \approx \frac{0.70/60}{0.70/400} = \frac{400}{60} = \boxed{6.7}.$$

Это графические оценки для эксперимента по окислению при 20 °C.

2.8 — Лимитирующая стадия

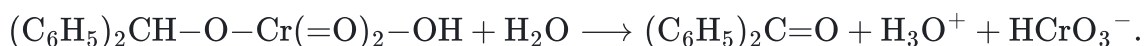
Большой нормальный изотопный эффект, $k_{CH}/k_{CD} \approx 6.7$, указывает на то, что разрыв связи углерод–водород или углерод–дейтерий непосредственно участвует в формировании переходного состояния, определяющего скорость реакции.

В предложенном механизме:

- **Стадия (1)** представляет собой кислотно-основное равновесие между неорганическими частицами и не затрагивает связь C–H субстрата.
- **На стадии (2)** образуется эфир хромовой кислоты с сохранением метиновой связи C–H.
- **На стадии (3)** эта связь C–H разрывается при образовании карбонильной группы.

Эфир хромовой кислоты — это **гидрохромат(VI) дифенилметила**, $O=[Cr](=O)$

$(O)OC(c1ccccc1)c1ccccc1$. Реакция его элиминирования описывается уравнением с расставленными коэффициентами



Остальные частицы — вода, O ; ион гидроксония, $[OH_3^+]$; и гидрогентриоксидохромат(IV), $HCrO_3^-$, $[O-][Cr](=O)O$.

В предложенной реакции элиминирования вода принимает метиновый атом водорода, электроны связи C–H образуют карбонильную π -связь, а связь O–Cr разрывается с переходом её электронной пары к хрому. SMILES для соединений хрома задают формальную связность атомов; они не описывают это перемещение электронов, координационную геометрию или спиновое состояние.

Следовательно, в рамках предложенного механизма следует отметить

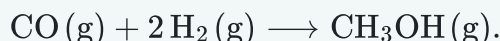
Стадия (3).

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Термодинамика химических реакций

Часть А.

В промышленности метанол получают из смеси монооксида углерода и водорода на катализаторе на основе оксида цинка и оксида меди:



Стандартная энтальпия образования (ΔH_f°) и абсолютная энтропия (S°) каждого из трёх газов при комнатной температуре (298 K) и стандартном давлении 1 бар приведены ниже.

Газ	ΔH_f° (кДж моль ⁻¹)	S° (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)
CO (g)	-111	198
H ₂ (g)	0	131
CH ₃ OH (g)	-201	240

3.1 Рассчитайте ΔH° , ΔS° , ΔG° и K_p для реакции при 298 K.

(Если вам не удалось рассчитать K_p при 298 K в пункте 3.1, в дальнейших расчётах используйте $K_p = 9 \times 10^5$.)

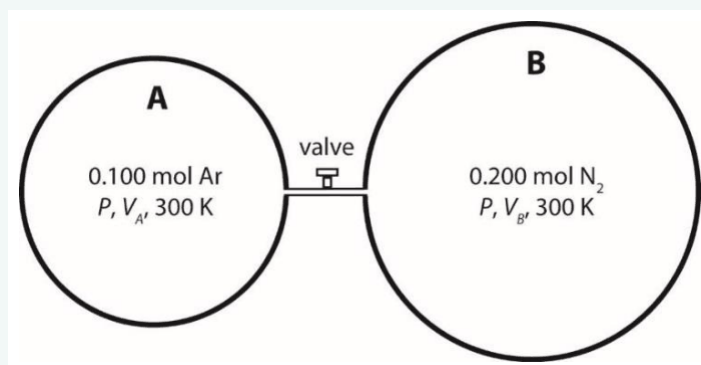
3.2 Промышленный реактор работает при температуре 600 K. Рассчитайте значение K_p при этой температуре, считая, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.

(Если вам не удалось рассчитать K_p при 600 K в пункте 3.2, в дальнейших расчётах используйте $K_p = 1.0 \times 10^{-2}$.)

3.3 Промышленное производство метанола основано на подаче в реактор газа, содержащего 2.00 моль H₂ на каждый моль CO. Было установлено, что мольная доля метанола в газе, выходящем из реактора, составляет 0.18. Предполагая, что установилось равновесие, определите общее давление в реакторе при высокой температуре 600 K.

Часть В.

3.4 Рассмотрим следующую закрытую систему при 300 K. Система состоит из двух отсеков, разделённых закрытым клапаном, объём которого пренебрежимо мал (см. следующий рисунок). При одинаковом давлении P отсек А и отсек В содержат соответственно 0.100 моль газообразного аргона и 0.200 моль газообразного азота. Объёмы двух отсеков, V_A и V_B , выбраны так, чтобы газы вели себя как идеальные.



После медленного открытия клапана системе дают достичь равновесия. Предполагается, что два газа образуют идеальную газовую смесь. Рассчитайте изменение энергии Гиббса при 300 K, ΔG .

Если вам не удалось рассчитать K_p при 298 K в пункте **3.1**, в дальнейших расчётах используйте $K_p = 9 \times 10^5$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

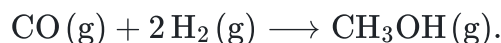
- **3.1:** $\Delta H^\circ = -90 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta S^\circ = -220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ = -24.4 \text{ kJ mol}^{-1}$; $K_p(298 \text{ K}) = 1.9 \times 10^4$.
- **3.2:** $K_p(600 \text{ K}) = 2.2 \times 10^{-4}$.
- **3.3:** $P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}$.
- **3.4:** $\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}$ для всей системы.

Решение

Используем $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и стандартное давление $p^\circ = 1 \text{ bar}$. Константы равновесия, определённые через p_i/p° , безразмерны.

3.1 — Термодинамические величины и константа равновесия при 298 K

Моноксид углерода ($[\text{C-}]\#\text{[O+]}$) реагирует с водородом ($[\text{H}][\text{H}]$) с образованием метанола (CO):



Стандартная энтальпия реакции равна сумме энтальпий образования продуктов за вычетом суммы энтальпий образования исходных веществ с учётом стехиометрических коэффициентов:

$$\begin{aligned}\Delta H^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH(g)}) - \Delta H_f^\circ(\text{CO(g)}) - 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= -201 - (-111) - 2(0) \\ &= \boxed{-90 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Аналогично,

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S^\circ(\text{CH}_3\text{OH(g)}) - S^\circ(\text{CO(g)}) - 2S^\circ(\text{H}_2(\text{g})) \\ &= 240 - 198 - 2(131) \\ &= \boxed{-220 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Таким образом, при 298 K

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \\ &= -90 - (298)(-0.220) \\ &= -24.44 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx \boxed{-24.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

Используя $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$, получаем

$$K_p = \exp\left(\frac{24440}{8.314 \times 298}\right) = 1.9235 \times 10^4 \approx \boxed{1.9 \times 10^4}.$$

3.2 — Константа равновесия при 600 К

При указанном предположении о том, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры,

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(600 \text{ K}) &= -90 - (600)(-0.220) \\ &= +42.0 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$K_p(600 \text{ K}) = \exp\left(-\frac{42000}{8.314 \times 600}\right) = 2.2052 \times 10^{-4} \approx \boxed{2.2 \times 10^{-4}}.$$

Уменьшение K_p с повышением температуры согласуется с экзотермическим характером реакции.

Значения констант, предложенные в условии для использования в случае затруднений, отличаются от значений, рассчитанных по данным таблицы. В следующем расчёте используется вычисленное значение $K_p(600 \text{ K}) = 2.2052 \times 10^{-4}$.

3.3 — Общее давление в реакторе

Подаваемая смесь содержит водород и монооксид углерода в том же соотношении 2 : 1, в котором они расходуются. Следовательно, непрореагировавшие газы сохраняют это соотношение при равновесии:

$$y_{\text{H}_2} = 2y_{\text{CO}}.$$

Поскольку $y_{\text{CH}_3\text{OH}} = 0.18$,

$$y_{\text{CO}} + y_{\text{H}_2} = 1 - 0.18 = 0.82.$$

Отсюда

$$y_{\text{CO}} = \frac{0.82}{3} = 0.273333, \quad y_{\text{H}_2} = \frac{2(0.82)}{3} = 0.546667.$$

Для идеальных газов $p_i = y_i P$, поэтому

$$\begin{aligned}K_p &= \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}/p^\circ}{(p_{\text{CO}}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^2} \\ &= \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.\end{aligned}$$

Выражая P , получаем

$$\begin{aligned}P &= p^\circ \sqrt{\frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{K_p y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2}} \\ &= (1 \text{ bar}) \sqrt{\frac{0.18}{(2.2052 \times 10^{-4})(0.273333)(0.546667)^2}} \\ &= 99.96 \text{ bar}.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{P = 1.0 \times 10^2 \text{ bar}}.$$

3.4 — Изменение энергии Гиббса при смешении

Рассматриваемые газы — аргон, Ar ([Ar]), и азот, N₂ (N#N).

Первоначально температура и давление в обоих отсеках одинаковы. Поэтому из уравнения состояния идеального газа следует

$$V_A = \frac{n_{\text{Ar}}RT}{P}, \quad V_B = \frac{n_{\text{N}_2}RT}{P}.$$

После открытия клапана общее количество вещества и общий объём остаются неизменными.

При той же температуре конечное общее давление равно

$$P_f = \frac{(n_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2})RT}{V_A + V_B} = P.$$

Конечные мольные доли равны

$$y_{\text{Ar}} = \frac{0.100}{0.300} = \frac{1}{3}, \quad y_{\text{N}_2} = \frac{0.200}{0.300} = \frac{2}{3}.$$

Для идеального газа

$$\mu_i(T, p_i) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{p_i}{p^\circ}\right).$$

Первоначально каждый газ находится под давлением P , а его конечное парциальное давление равно $y_i P$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta G &= \sum_i n_i (\mu_{i,f} - \mu_{i,i}) \\ &= RT \sum_i n_i \ln\left(\frac{y_i P}{P}\right) \\ &= RT (n_{\text{Ar}} \ln y_{\text{Ar}} + n_{\text{N}_2} \ln y_{\text{N}_2}). \end{aligned}$$

Подстановка даёт

$$\begin{aligned} \Delta G &= (8.314)(300) \left[0.100 \ln\left(\frac{1}{3}\right) + 0.200 \ln\left(\frac{2}{3}\right) \right] \text{ J} \\ &= -476.28 \text{ J}. \end{aligned}$$

Таким образом, для всей системы

$$\boxed{\Delta G = -476 \text{ J} = -0.476 \text{ kJ}}.$$

Отрицательное значение отражает самопроизвольность смешения. Для этой идеальной газовой смеси $\Delta H_{\text{mix}} = 0$, а энтропия увеличивается на

$$\Delta S_{\text{mix}} = -\frac{\Delta G}{T} = 1.59 \text{ J K}^{-1}.$$

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

Задача 4: Электрохимия

Часть А. Гальванический элемент

Эксперимент проводят при 30.00°C. Электрохимический элемент состоит из водородного полуэлемента $[\text{Pt}(\text{s}) | \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})]$, содержащего металлический платиновый электрод, погружённый в буферный раствор под давлением газообразного водорода. Этот водородный полуэлемент соединён с полуэлементом, состоящим из полоски металла (**M**), погружённой в раствор $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ неизвестной концентрации. Два полуэлемента соединены посредством солевого мостика, как показано на рисунке 1.

Примечание: стандартные потенциалы восстановления приведены в таблице 1.

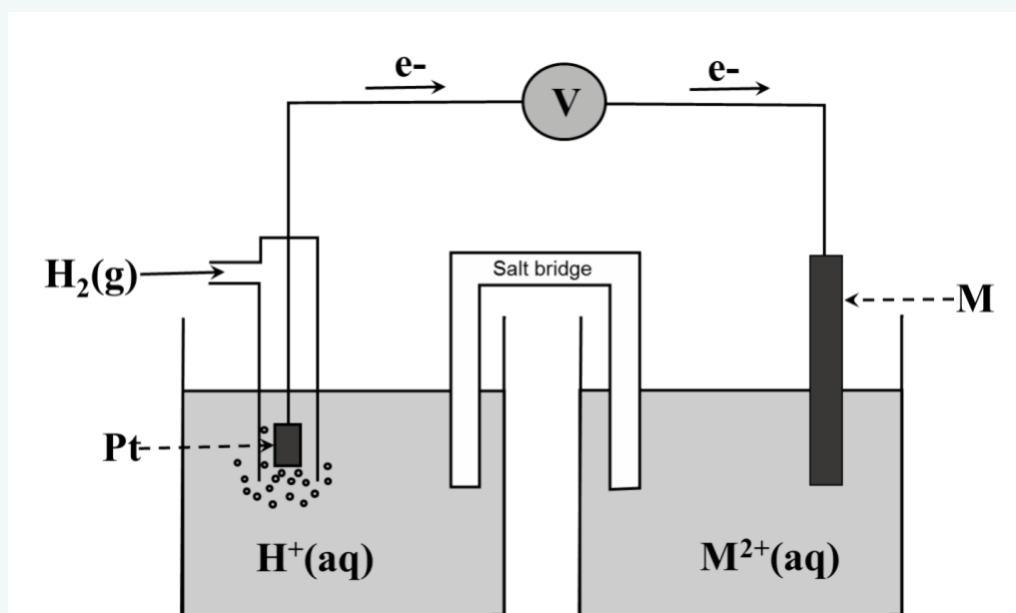


Рисунок 1. Гальванический элемент

Таблица 1. Стандартный потенциал восстановления (диапазон 298-308 K)

Полуреакция	E° (В)-
$\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.912
$\text{Sr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	2.899
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.868
$\text{Er}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Er}(\text{s})$	-2.000
$\text{Ti}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}(\text{s})$	-1.630
$\text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.185
$\text{V}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}(\text{s})$	-1.175
$\text{Cr}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.913
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.447
$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.403
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.280
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.257

Полуреакция	E° (В)-
$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.138
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.126
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{aq})$	+0.151
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{aq})$	+0.153
$\text{Ge}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ge}(\text{s})$	+0.240
$\text{VO}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{V}^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.337
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.340
$\text{Tc}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Tc}(\text{s})$	+0.400
$\text{Ru}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ru}(\text{s})$	+0.455
$\text{I}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{aq})$	+0.535
$\text{UO}_2^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{4+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+0.612
$\text{PtCl}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s}) + 4\text{Cl}^-(\text{aq})$	+0.755
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	+0.770
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.797
$\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}(\text{l})$	+0.851
$2\text{Hg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq})$	+0.920
$\text{Pt}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pt}(\text{s})$	+1.180
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.224
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14\text{H}^+(\text{aq}) + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 7\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.360
$\text{Co}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{aq})$	+1.920
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+2.010

4.1 Если реакционное отношение (Q) для суммарной реакции гальванического элемента равно 2.18×10^{-4} при 30.00°C , электродвижущая сила составляет $+0.450\text{ В}$. Рассчитайте значение стандартного потенциала восстановления (E°) и определите металл «М».

Примечание: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

4.2 Запишите уравнение самопроизвольной окислительно-восстановительной реакции гальванического элемента, расставив коэффициенты.

4.3 Неизвестную концентрацию раствора $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ в элементе (рисунок 1) можно определить йодометрическим титрованием. Аликвоту раствора $\text{M}^{2+}(\text{aq})$ объёмом 25.00 см^3 помещают в коническую колбу и добавляют избыток KI . Для достижения точки эквивалентности требуется 25.05 см^3 раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0.800 mol dm^{-3} . Запишите все окислительно-восстановительные реакции, связанные с этим титрованием, и рассчитайте концентрацию раствора $\text{M}^{2+}(\text{aq})$.

Примечание: если участник не смог найти ответ, для дальнейших расчётов он может принять концентрацию M^{2+} равной 0.950 mol dm^{-3} .

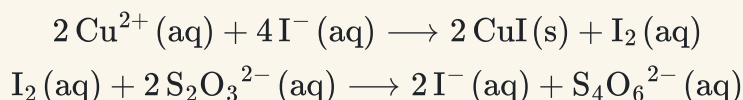
4.4 Если в водородном полуэлементе на рисунке 1 давление газообразного водорода составляет 0.360 бар, а платиновый электрод погружён в 500 см³ буферного раствора, содержащего 0.050 моль молочной кислоты (HC₃H₅O₃) и 0.025 моль лактата натрия (C₃H₅O₃Na), измеренная электродвижущая сила гальванического элемента составляет +0.534 В. Рассчитайте pH буферного раствора и константу диссоциации (K_a) молочной кислоты при 30.00 °C.

Примечание: если участник не смог найти ответ, для дальнейших расчётов он может принять pH буферного раствора равным 3.46.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** $E^\circ = +0.340 \text{ V}$; металл **М — медь, Cu**.
- **4.2:** $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$.
- **4.3:** $[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}$. Реакции:



- **4.4:** $\text{pH} = 3.50$ и $K_a = 1.6 \times 10^{-4}$.

Решение

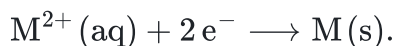
Используем $T = 303.15 \text{ K}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Тогда

$$\frac{RT}{2F} = 0.0130610 \text{ V}, \quad \frac{RT \ln 10}{F} = 0.0601483 \text{ V}.$$

При расчёте концентраций активности приближённо принимаем равными концентрациям, делённым на $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; давление газа делим на $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

4.1

Стрелки, показывающие направление движения электронов, указывают, что водородный электрод является анодом, а металлический электрод — катодом. Для восстановления одного иона металла требуются два электрона:



Следовательно, $n = 2$. Объединяя соотношения

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

с приведённым в условии соотношением, получаем уравнение Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q.$$

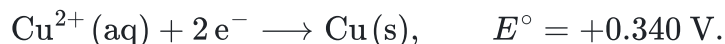
Отсюда

$$\begin{aligned}
 E_{\text{cell}}^{\circ} &= E + \frac{RT}{2F} \ln Q \\
 &= 0.450 \text{ V} + (0.0130610 \text{ V}) \ln(2.18 \times 10^{-4}) \\
 &= 0.339882 \text{ V} \\
 &\approx \boxed{+0.340 \text{ V}}.
 \end{aligned}$$

Поскольку стандартный потенциал восстановления водородного электрода равен нулю,

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = E_{\text{metal}}^{\circ} - E_{\text{hydrogen}}^{\circ} = E_{\text{metal}}^{\circ}.$$

Этому значению в таблице соответствует восстановление ионов меди(II), Cu^{2+} , SMILES [Cu+2], до меди:



Таким образом, $\boxed{\text{M} = \text{Cu}}$.

4.2

Водород, H_2 , SMILES [H][H], окисляется до ионов водорода (протонов), H^{+} , SMILES [H+].

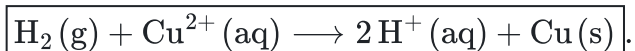
Анод:



Катод:



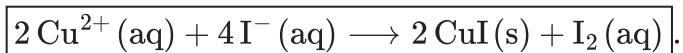
Складывая полуреакции, получаем



Баланс атомов и заряда соблюден, а положительная электродвижущая сила элемента подтверждает, что при указанных условиях реакция самопроизвольно протекает в этом направлении. Платина проводит электроны и катализирует реакцию на водородном электроде.

4.3

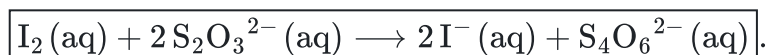
Иодид-ионы, I^{-} , SMILES [I-], восстанавливают медь(II) до меди(I), Cu^{+} , SMILES [Cu+]. Медь(I) выпадает в осадок в виде малорастворимого иодида меди(I), что способствует протеканию реакции:



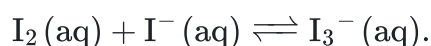
Состав иодида меди(I) можно представить записью $[\text{Cu}^{+}] \cdot [\text{I}^{-}]$; она отражает ионную формульную единицу, а не кристаллическую решётку твёрдого вещества.

Каждый ион меди(II) принимает один электрон. Два иодид-иона отдают два электрона с образованием одной молекулы иода, а ещё два иодид-иона входят в состав осадка.

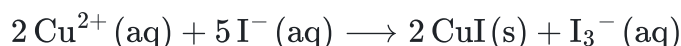
Выделившийся иод, I_2 , SMILES I I, титруют тиосульфатом, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)[S-]. Тиосульфат окисляется до тетраионата, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, SMILES [O-]S(=O)(=O)SS(=O)(=O)[O-]:



В избытке иодид-ионов иод образует трииодид-ион, I_3^{-} , SMILES I[I-]I:



Это равновесие комплексообразования, а не дополнительная окислительно-восстановительная реакция. Триодид-ион имеет линейное строение; запись SMILES не задаёт эту геометрию. Эквивалентным образом две окислительно-восстановительные стадии можно записать как



и



Оба способа записи дают одинаковое стехиометрическое соотношение:

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

Количество израсходованного тиосульфата равно

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.800 \text{ mol dm}^{-3})(25.05 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 0.02004 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{0.02004 \text{ mol}}{25.00 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 0.8016 \text{ mol dm}^{-3},$$

или, с точностью до трёх значащих цифр,

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0.802 \text{ mol dm}^{-3}.$$

4.4

Для суммарной реакции из пункта 4.2 активность твёрдой меди равна единице, поэтому

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2}{a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)}.$$

Используя табличное значение потенциала меди, $E^\circ = 0.340 \text{ V}$, и сохраняя неокруглённую концентрацию из пункта 4.3, получаем

$$0.534 = 0.340 - 0.0130610 \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}^2}{0.8016(0.360)} \right).$$

Поскольку $\ln a_{\text{H}^+} = -(\ln 10)\text{pH}$,

$$E = E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln[a_{\text{Cu}^{2+}}(p_{\text{H}_2}/p^\circ)] + \frac{RT \ln 10}{F} \text{pH}.$$

Тогда

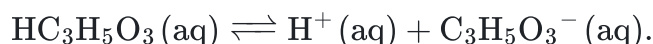
$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{0.534 - 0.340 - 0.0130610 \ln(0.8016 \times 0.360)}{0.0601483} \\ &= 3.49523. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{pH} = 3.50}, \quad [\text{H}^+] \approx 3.1972 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Молочная кислота, $\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3$, — это 2-гидроксипропановая кислота, SMILES CC(O)C(=O)O. Её сопряжённое основание — лактат-ион, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-$, SMILES CC(O)C(=O)[O-]. Лактат натрия имеет запись SMILES по компонентам CC(O)C(=O)[O-].[Na+]. В условии задачи не указан стереоизомер, поэтому стереохимические метки не задаются.

Диссоциация кислоты:



Формальные концентрации в 0.500 dm^3 равны

$$C_{\text{acid}} = \frac{0.050}{0.500} = 0.100 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$C_{\text{lactate}} = \frac{0.025}{0.500} = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Используя обычное приближение для буферного раствора, получаем

$$K_a \approx \frac{[\text{H}^+]}{c^\circ} \frac{[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3^-]}{[\text{HC}_3\text{H}_5\text{O}_3]}$$

$$= (3.1972 \times 10^{-4}) \frac{0.050}{0.100}$$

$$= 1.5986 \times 10^{-4}.$$

Учёт небольшой дополнительной диссоциации молочной кислоты при $h = [\text{H}^+]$ и пренебрежении автоионизацией воды даёт

$$K_a \approx \frac{h}{c^\circ} \frac{0.050 \text{ mol dm}^{-3} + h}{0.100 \text{ mol dm}^{-3} - h} = 1.6140 \times 10^{-4}.$$

Оба подхода с учётом точности заданных количеств компонентов буферного раствора дают

$$K_a = 1.6 \times 10^{-4}.$$

Здесь K_a — безразмерная величина, поскольку используются концентрации, нормированные на c° .

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Фосфаты и силикаты в почве

Распределение и подвижность фосфора в почве обычно изучают методом последовательной экстракции. Последовательную экстракцию проводят с использованием кислых или щелочных реагентов для разделения неорганического фосфора почвы на фракции. Образец почвы подвергли экстракции и проанализировали следующим образом:

Часть А. Определение общего содержания фосфатов (PO_4^{3-}) и силикатов (SiO_4^{4-})

Образец почвы массой 5.00 г подвергают разложению, получая раствор конечным объёмом 50.0 cm^3 , в который переходят весь фосфор и весь кремний. В полученном экстракте определяют общие концентрации фосфора и кремния. Найденные концентрации фосфора и кремния составляют 5.16 mg dm^{-3} и 5.35 mg dm^{-3} соответственно.

5.1.1 Определите массу PO_4^{3-} в мг на 1.00 г почвы.

5.1.2 Определите массу PO_4^{3-} в мг на 1.00 г почвы.

Часть В. Определение доступного PO_4^{3-} в кислом экстракте

Фосфаты можно определять методом молибденовой сини. Один моль фосфата превращается в один моль соединения молибденовой сини. Этот метод используют для определения фосфатов в кислом экстракте. Оптическую плотность (A) и коэффициент пропускания (T) измеряют при 800 нм. Молярный коэффициент поглощения соединения молибденовой сини равен $6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, и все измерения проводят в кювете с длиной оптического пути 1.00 см.

Коэффициент пропускания и оптическая плотность определяются следующими уравнениями:

$$T = I/I_0$$
$$A = \log(I_0/I)$$

где I — интенсивность прошедшего света, а I_0 — интенсивность падающего света.

5.2.1 При анализе образца с высокой концентрацией фосфатов для установки нулевой оптической плотности используют раствор сравнения, содержащий $7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ соединения молибденовой сини. Затем измеряют коэффициент пропускания раствора образца, который оказывается равным 0.55. Рассчитайте концентрацию фосфатов (mol dm^{-3}) в растворе образца.

Часть С. Определение PO_4^{3-} и SiO_4^{4-} в щелочном экстракте

Как фосфат-ионы, так и силикат-ионы могут реагировать с молибдатом в щелочном растворе с образованием жёлтых молибдофосфата и молибдосиликата. При дальнейшем восстановлении аскорбиновой кислотой образуются интенсивно окрашенные соединения молибденовой сини. Оба комплекса имеют максимум поглощения при 800 нм. Добавление винной кислоты позволяет предотвратить мешающее влияние силикатов при определении фосфатов.

Две серии стандартных растворов фосфатов обрабатывают с добавлением и без добавления винной кислоты, а серию стандартных растворов силикатов обрабатывают без добавления винной кислоты. Линейные уравнения, полученные по этим градуировочным графикам, приведены ниже:

Условия	Линейные уравнения
Фосфаты с добавлением и без добавления винной кислоты	$y = 6720x_1$
Силикаты без добавления винной кислоты	$y = 868x_2$

y — оптическая плотность при 800 нм,

x_1 — концентрация фосфатов в mol dm^{-3} ,

x_2 — концентрация силикатов в mol dm^{-3}

Оптическая плотность щелочной фракции почвенного экстракта при 800 нм после обработки с добавлением и без добавления винной кислоты составляет 0.267 и 0.510 соответственно.

5.3.1 Рассчитайте концентрацию фосфатов в щелочном почвенном экстракте в mol dm^{-3} и соответствующую концентрацию фосфора в mg dm^{-3} .

5.3.2 Рассчитайте концентрацию силикатов из образца почвы в щелочной фракции в mol dm^{-3} и соответствующую концентрацию кремния в mg dm^{-3} .

Часть D. Предварительное концентрирование фосфолибдата аммония

Пробу водного раствора фосфолибдата аммония $((\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$ объёмом 100 cm^3 экстрагируют 5.0 cm^3 органического растворителя. Коэффициент распределения между органической и водной фазами (K_{ow}) определяется как отношение концентрации соединения в органической фазе (c_o) к его концентрации в водной фазе (c_w). Для фосфолибдата аммония K_{ow} равен 5.0.

Молярный коэффициент поглощения фосфолибдата аммония в органической фазе равен $5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

5.4 Если оптическая плотность органической фазы равна 0.200, рассчитайте общую массу фосфора (в мг) в исходной пробе водного раствора. Длина оптического пути кюветы составляет 1.00 см.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1.1:** 0.158 mg фосфата, PO_4^{3-} , на 1.00 г почвы.
- **5.1.2:** Согласно напечатанному условию, 0.158 mg фосфата на 1.00 г почвы. Если подразумевается силикат, SiO_4^{4-} , ответ составляет 0.175 mg на 1.00 г почвы.
- **5.2.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$.
- **5.3.1:** $c(\text{PO}_4^{3-}) = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, что соответствует 1.23 mg dm^{-3} фосфора.
- **5.3.2:** $c(\text{SiO}_4^{4-}) = 2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, что соответствует 7.86 mg dm^{-3} кремния.
- **5.4:** $m(\text{P}) = 0.031 \text{ mg}$ в исходной водной пробе.

Решение

Количественно определяемые ионы — **фосфат (ортофосфат)**, PO_4^{3-} , SMILES $\text{O=P}([O-])([O-])[O-]$, и **ортосиликат**, SiO_4^{4-} , SMILES $[O-][Si]([O-])([O-])[O-]$. В обоих ионах атомы кислорода расположены тетраэдрически вокруг центрального атома. Запись SMILES для фосфата представляет одну локализованную структуру Льюиса; она не отражает резонансную делокализацию.

Для пересчёта масс используем стандартные молярные массы атомов

$$M(\text{P}) = 30.97, \quad M(\text{Si}) = 28.09, \quad M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$M(\text{PO}_4^{3-}) = 94.97 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_4^{4-}) = 92.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

5.1.1

Объём раствора после разложения составляет

$$50.0 \text{ cm}^3 = 0.0500 \text{ dm}^3.$$

Масса фосфора во всём образце почвы массой 5.00 г равна

$$m(\text{P}) = (5.16 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.258 \text{ mg}.$$

Каждый фосфат-ион содержит один атом фосфора. Поэтому масса фосфата в расчёте на грамм почвы равна

$$\frac{m(\text{PO}_4^{3-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.258 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{94.97}{30.97} = \boxed{0.158 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.1.2

При буквальном прочтении этот пункт повторяет 5.1.1, поэтому ответ снова равен

$$\boxed{0.158 \text{ mg of PO}_4^{3-} \text{ per 1.00 g of soil}}.$$

Если в вопросе подразумевается силикат, масса кремния в растворе после разложения составляет

$$m(\text{Si}) = (5.35 \text{ mg dm}^{-3})(0.0500 \text{ dm}^3) = 0.2675 \text{ mg}.$$

Каждый ортосиликат-ион содержит один атом кремния, откуда

$$\frac{m(\text{SiO}_4^{4-})}{m_{\text{soil}}} = \frac{0.2675 \text{ mg}}{5.00 \text{ g}} \frac{92.09}{28.09} = \boxed{0.175 \text{ mg g}^{-1}}.$$

5.2.1

Закон Бугера — Ламберта — Бера имеет вид

$$A = \varepsilon \ell c.$$

Поскольку прибор устанавливают на нуль по раствору, содержащему молибденовую синь, измеренный коэффициент пропускания равен отношению интенсивности света, прошедшего через образец, к интенсивности света, прошедшего через раствор сравнения:

$$T_{\text{meas}} = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{reference}}} = 10^{-\varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}})}.$$

Следовательно,

$$-\log_{10} T_{\text{meas}} = \varepsilon \ell (c_{\text{sample}} - c_{\text{reference}}).$$

Измеренная разность оптических плотностей равна

$$\Delta A = -\log_{10}(0.55) = 0.259637.$$

Отсюда

$$\begin{aligned} c_{\text{sample}} &= c_{\text{reference}} + \frac{\Delta A}{\varepsilon \ell} \\ &= 7.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3} + \frac{0.259637}{(6720 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} \\ &= 1.13637 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Согласно условию, превращение фосфата в молибденовую синь происходит в мольном отношении 1:1, поэтому

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = 1.14 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

5.3.1

Винная кислота подавляет вклад силикатов, не изменяя градуировочную зависимость для фосфатов. Поэтому оптическая плотность в присутствии винной кислоты определяется только фосфатами:

$$0.267 = 6720c(\text{PO}_4^{3-}),$$

где концентрация выражена в mol dm^{-3} .

Следовательно,

$$c(\text{PO}_4^{3-}) = \frac{0.267}{6720} = 3.97 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

На каждый фосфат-ион приходится один атом фосфора, поэтому соответствующая массовая концентрация фосфора равна

$$\begin{aligned} \rho(\text{P}) &= (3.97321 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 1.23 \text{ mg dm}^{-3}. \end{aligned}$$

5.3.2

В отсутствие винной кислоты два вклада в оптическую плотность складываются:

$$A_{\text{without}} = 6720c(\text{PO}_4^{3-}) + 868c(\text{SiO}_4^{4-}).$$

Вычитая вклад фосфатов, получаем

$$A_{\text{silicate}} = 0.510 - 0.267 = 0.243.$$

Таким образом,

$$c(\text{SiO}_4^{4-}) = \frac{0.243}{868} = 2.80 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Каждый силикат-ион содержит один атом кремния:

$$\begin{aligned} \rho(\text{Si}) &= (2.79954 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3})(28.09 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 7.86 \text{ mg dm}^{-3}. \end{aligned}$$

5.4

Сначала определим равновесную концентрацию фосфомолибдата аммония в органической фазе:

$$c_o = \frac{A}{\epsilon \ell} = \frac{0.200}{(5000 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1})(1.00 \text{ cm})} = 4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Используя коэффициент распределения,

$$K_{\text{ow}} = \frac{c_o}{c_w} = 5.0,$$

находим концентрацию вещества, оставшегося в воде:

$$c_w = \frac{4.00 \times 10^{-5}}{5.0} = 8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Материальный баланс растворённого вещества требует учёта обеих фаз:

$$\begin{aligned} n_{\text{initial}} &= c_o V_o + c_w V_w \\ &= (4.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3})(0.0050 \text{ dm}^3) \\ &\quad + (8.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3})(0.100 \text{ dm}^3) \\ &= 2.0 \times 10^{-7} + 8.0 \times 10^{-7} \\ &= 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Таким образом, в органическую фазу экстрагируется лишь 20% соединения. Каждая формульная единица $(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ содержит один атом фосфора, поэтому

$$\begin{aligned} m(\text{P}) &= (1.0 \times 10^{-6} \text{ mol})(30.97 \text{ g mol}^{-1})(1000 \text{ mg g}^{-1}) \\ &= 0.03097 \text{ mg} \\ &\approx \boxed{0.031 \text{ mg}}. \end{aligned}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Железо

Железо (Fe) — четвёртый по распространённости элемент в земной коре; оно используется уже более 5 000 лет.

Часть А.

Чистое железо легко окисляется, что ограничивает его применение. Элемент **X** — один из легирующих элементов, добавляемых для повышения стойкости железа к окислению.

6.1 Ниже приведены некоторые сведения об элементе **X**:

- (1) При первой ионизации удаляется электрон с квантовыми числами $n_1 = 4 - l_1$.
- (2) При второй ионизации удаляется электрон с квантовыми числами $n_2 = 5 - l_2$.
- (3) Атомная масса **X** меньше атомной массы Fe.

Что это за элемент **X**?

(В ответе запишите соответствующий символ из периодической таблицы.)

6.2 И Fe, и **X** кристаллизуются в объёмно-центрированной кубической структуре. Если рассматривать атомы Fe как жёсткие шары, то объём, занимаемый атомами Fe внутри элементарной ячейки, составляет $1.59 \times 10^{-23} \text{ см}^3$. Объём элементарной ячейки **X** равен 0.0252 nm^3 . Непрерывный твёрдый раствор замещения обычно образуется, когда величина

$$\Delta R = \left(\frac{|R_X - R_{\text{Fe}}|}{R_{\text{Fe}}} \right) \times 100$$

меньше или равна 15, где R_X и R_{Fe} — атомные радиусы **X** и Fe соответственно. Могут ли **X** и Fe образовать непрерывный твёрдый раствор замещения?

Отметьте соответствующий вариант ☐ ДА ☐ НЕТ.

Приведите расчёт. Объём шара равен $\frac{4}{3}\pi r^3$.

Часть В.

Железо в природной воде находится в форме $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$, который диссоциирует на Fe^{2+} и HCO_3^- . Для удаления железа из воды $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ окисляют до нерастворимого комплекса $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который можно отделить от воды фильтрованием.

6.3 В щелочном растворе Fe^{2+} может окисляться под действием KMnO_4 с образованием осадков $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и MnO_2 . Запишите ионное уравнение этой реакции в щелочном растворе, расставив коэффициенты.

6.4 В этих условиях ионы HCO_3^- превращаются в CO_3^{2-} . Запишите ионное уравнение этой реакции в щелочном растворе, расставив коэффициенты.

6.5 Ковалентное соединение **A**, содержащее более 2 атомов и способное выступать в роли окислителя, можно получить реакцией между двухатомной молекулой галогена (X_2) и NaQO_2



где x , y и z — коэффициенты в уравнении реакции. Среди бинарных соединений водорода с галогенами HX имеет самую низкую температуру кипения. Определите **X** и, если **A** имеет неспаренный электрон, изобразите структуру Льюиса соединения **A** с нулевыми формальными зарядами на всех атомах.

6.6 Соединение **D** — неустойчивый окислитель, который можно использовать для удаления $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ из природной воды. Оно состоит из элементов **G**, **Z** и водорода, причём степень окисления **Z** равна +1. В этом соединении водород связан с тем из этих элементов, который имеет более высокую электроотрицательность. Ниже приведены некоторые сведения об элементах **G** и **Z**:

(1) **G** в обычном состоянии существует в виде двухатомной молекулы G_2 .

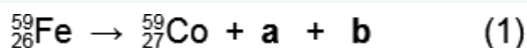
(2) **Z** имеет на один протон меньше, чем элемент **E**. **E** при стандартных условиях является газом. Z_2 — летучее твёрдое вещество.

(3) Соединение EG_3 имеет пирамидальную форму.

Определите элементы **G** и **Z** и изобразите молекулярную структуру соединения **D**.

Часть С.

^{59}Fe — изотоп, используемый в радиофармацевтических препаратах для изучения обмена железа в селезёнке. Этот изотоп распадается с образованием ^{59}Co следующим образом:



6.7 Что представляют собой **a** и **b** в уравнении (1)? (Поставьте ✓ в соответствующих ячейках.)

протон	нейтрон	бета	позитрон	альфа	гамма

6.8 Рассмотрим уравнение (1): если изотоп ^{59}Fe выдержать в течение 178 суток, что составляет n периодов его полураспада ($t_{1/2}$), мольное отношение ^{59}Co к ^{59}Fe будет равно 15 : 1. Если n — целое число, чему равен период полураспада ^{59}Fe в сутках? Приведите расчёт.

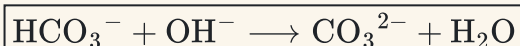
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

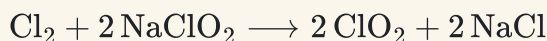
- **6.1:** $X = \text{Cr}$, хром.
- **6.2:** **ДА**, согласно указанному критерию. $R_{\text{Fe}} = 0.124 \text{ nm}$, $R_X = 0.127 \text{ nm}$; относительное различие радиусов составляет приблизительно 2.5%.
- **6.3:**



- **6.4:**



- **6.5:** $X = \text{Cl}$; **A** — диоксид хлора, ClO_2 , SMILES $\text{o}=[\text{Cl}]=\text{o}$.



Требуемая структура Льюиса содержит две двойные связи хлор–кислород, по две неподелённые электронные пары на каждом атоме кислорода, а также одну неподелённую пару и один неспаренный электрон на атоме хлора. Все формальные заряды равны нулю.

- **6.6:** $G = \text{O}$, $Z = \text{I}$. **D** — иодноватистая кислота, HOI , SMILES $[\text{H}]\text{OI}$. Её структура — $\text{H}-\text{O}-\text{I}$, с углом при атоме кислорода.
- **6.7:** Отметьте **бета** и **гамма**: $a = \beta^-$, $b = \gamma$, причём их порядок можно поменять местами.
- **6.8:** $n = 4$, и $t_{1/2} = 44.5$ суток.

Решение

6.1

Условия для квантовых чисел имеют вид

$$n_1 + l_1 = 4, \quad n_2 + l_2 = 5.$$

Допустимые подуровни, удовлетворяющие первому условию, — $4s$ и $3p$; второму — $5s$, $4p$ и $3d$. Для элемента легче железа подходящее последовательное удаление электронов происходит сначала с $4s$, а затем с $3d$.

Хром в основном состоянии имеет конфигурацию



Удаление его единственного $4s$ -электрона даёт ион хрома(I), Cr^+ , SMILES $[\text{Cr}^+]$, с конфигурацией $[\text{Ar}] 3d^5$. Следующий электрон удаляется с $3d$, образуя ион хрома(II), Cr^{2+} , SMILES $[\text{Cr}^{+2}]$, с конфигурацией $[\text{Ar}] 3d^4$.

Таким образом,

$$(n_1, l_1) = (4, 0), \quad (n_2, l_2) = (3, 2),$$

что удовлетворяет обоим условиям. Атомная масса хрома также меньше атомной массы железа. Следовательно,

$$\boxed{X = \text{Cr}}.$$

6.2

Объёмно-центрированная кубическая элементарная ячейка содержит

$$8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2$$

атома. Указанный для железа объём — это объём, занимаемый этими двумя атомными шарами, поэтому

$$2 \left(\frac{4}{3} \pi R_{\text{Fe}}^3 \right) = 1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Следовательно,

$$R_{\text{Fe}} = \left(\frac{3(1.59 \times 10^{-23} \text{ cm}^3)}{8\pi} \right)^{1/3} = 1.23811 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.123811 \text{ nm}.$$

Для X указан полный объём элементарной ячейки. Длина её ребра равна

$$a_X = (0.0252 \text{ nm}^3)^{1/3} = 0.293179 \text{ nm}.$$

В объёмно-центрированной кубической структуре атомы соприкасаются вдоль пространственной диагонали:

$$4R_X = \sqrt{3} a_X.$$

Следовательно,

$$R_X = \frac{\sqrt{3}}{4} (0.293179 \text{ nm}) = 0.126950 \text{ nm}.$$

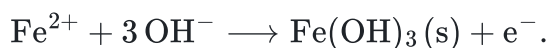
Используя неокруглённые значения радиусов, получаем

$$\Delta R = \frac{|0.126950 - 0.123811|}{0.123811} \times 100 = 2.5356.$$

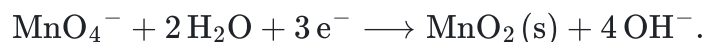
Относительное различие радиусов составляет приблизительно 2.5%, что меньше указанного предела 15%. Поэтому следует отметить **ДА**.

6.3

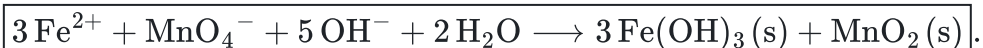
Железо окисляется из степени окисления +2 до +3:



Марганец восстанавливается из степени окисления +7 в перманганате до +4 в диоксиде марганца:



Умножив полуреакцию для железа на три, сложив полуреакции и сократив электроны и гидроксид-ионы, получаем



Суммарный заряд в левой части равен $3(2) - 1 - 5 = 0$, как и в правой части.

Названия частиц и веществ и их SMILES:

Формула	Название	SMILES
Fe^{2+}	Ион железа(II)	[Fe+2]
MnO_4^-	Перманганат-ион	[O-][Mn](=O)(=O)=O
OH^-	Гидроксид-ион	[OH-]
H_2O	Вода	O
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	Гидроксид железа(III)	[Fe+3].[OH-].[OH-].[OH-]
MnO_2	Оксид марганца(IV), или диоксид марганца	[Mn+4].[O-2].[O-2]

Для двух осадков записи SMILES с несвязанными компонентами представляют формальные ионные формульные единицы. Они не описывают протяжённые структуры твёрдых веществ или геометрию координационного окружения металлов.

6.4

Гидроксид-ион отщепляет протон от гидрокарбонат-иона:



Это кислотно-основная реакция; углерод сохраняет степень окисления +4.

Гидрокарбонат-ион, также называемый бикарбонат-ионом, HCO_3^- , имеет SMILES $\text{O}=\text{C}(\text{O})[\text{O-}]$. Карбонат-ион, CO_3^{2-} , имеет SMILES $\text{O}=\text{C}([\text{O-}])[\text{O-}]$. Эти записи SMILES показывают отдельные резонансные структуры; карбонат-ион имеет плоское строение, а положения атомов кислорода в свободном ионе эквивалентны.

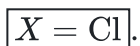
6.5

Здесь **X** — галоген, и это обозначение не связано с обозначением **X** в части A.

Среди галогеноводородов:

- Фтороводород, HF , SMILES $[\text{H}]\text{F}$, имеет необычно высокую температуру кипения вследствие образования водородных связей.
- Хлороводород, HCl , SMILES $[\text{H}]\text{Cl}$, имеет самую низкую температуру кипения.
- Бромоводород, HBr , SMILES $[\text{H}]\text{Br}$, и иодоводород, HI , SMILES $[\text{H}]\text{I}$, имеют более сильные дисперсионные взаимодействия, чем хлороводород.

Таким образом,



Чтобы определить соединение **A** с нечётным числом электронов, предположим, что оно содержит p атомов хлора и q атомов кислорода. Согласно приведённой схеме реакции, баланс натрия даёт $z = x$. Баланс хлора и кислорода тогда даёт

$$2 + x = py + z \Rightarrow py = 2, \quad 2x = qy.$$

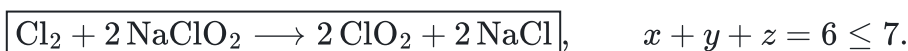
Нечётное суммарное число валентных электронов требует, чтобы $7p + 6q$ было нечётным, поэтому p нечётно. Поскольку $py = 2$, получаем

$$p = 1, \quad y = 2, \quad q = x = z.$$

Условие наличия более двух атомов даёт $q \geq 2$. Ограничение на коэффициенты даёт

$$x + y + z = 2q + 2 \leq 7,$$

поэтому $q = 2$. Следовательно, **A** — диоксид хлора:



Реагенты и продукты — хлор, Cl_2 , SMILES ClCl ; хлорит натрия, NaClO_2 , SMILES $[\text{Na}^+][\text{O}^-]\text{Cl}=\text{O}$; диоксид хлора, ClO_2 , SMILES $\text{O}=[\text{Cl}]=\text{O}$; и хлорид натрия, NaCl , SMILES $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$.

Диоксид хлора имеет

$$7 + 2(6) = 19$$

валентных электронов. Для построения требуемой структуры Льюиса с нулевыми формальными зарядами поместите хлор в центр и соедините его двойной связью с каждым атомом кислорода. Разместите на каждом атоме кислорода по две неподелённые электронные пары, а на атоме хлора — одну неподелённую пару и один неспаренный электрон.

Формальные заряды равны

$$\text{FC}(\text{Cl}) = 7 - 3 - \frac{8}{2} = 0, \quad \text{FC}(\text{O}) = 6 - 4 - \frac{4}{2} = 0.$$

Молекула имеет угловое строение. Запись SMILES не показывает неподелённые электронные пары или валентный угол; описанное выше расположение электронов задаёт требуемую структуру Льюиса.

6.6

Летучее твёрдое вещество, состоящее из двухатомных молекул, — иод, I_2 , SMILES I I .

Следовательно,

$$Z = \text{I}.$$

Атомный номер иода равен 53, поэтому элемент с числом протонов на один больше — ксенон, Xe , с атомным номером 54, который при стандартных условиях является газом.

Пирамидальное соединение — триоксид ксенона, XeO_3 , SMILES $\text{O}=[\text{Xe}](=\text{O})=\text{O}$. У центрального атома ксенона имеются три области связывающих электронов и одна неподелённая пара, что придаёт молекуле форму тригональной пирамиды. Следовательно,

$$G = \text{O}.$$

Это также удовлетворяет указанию на двухатомные молекулы простого вещества: кислород существует в виде молекулярного кислорода, O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$. Эта простая запись SMILES не кодирует триплетное электронное состояние молекулярного кислорода.

Соединение, содержащее водород, кислород и иод со степенью окисления иода +1, — **иодноватистая кислота**, HOI, SMILES [H]OI:

$$(+1)_H + (-2)_O + (+1)_I = 0.$$

Кислород более электроотрицателен, чем иод, поэтому водород связан с кислородом. Следовательно, требуемая структура — H—O—I, с углом при атоме кислорода. У кислорода две неподелённые электронные пары, а у иода — три.

$$\boxed{G = O, \quad Z = I, \quad D = HOI}.$$

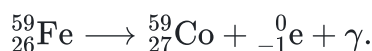
6.7

Массовое число остаётся равным 59, а атомный номер увеличивается с 26 до 27. Это указывает на бета-минус-распад:

$$59 = 59 + 0, \quad 26 = 27 - 1.$$

Испускаемая бета-частица — электрон. Среди перечисленных вариантов гамма-излучение соответствует второму виду излучения с нулевым зарядом и нулевым массовым числом, возникающему при переходе дочернего ядра в состояние с меньшей энергией.

Таким образом, в схематических обозначениях задачи,



Отметьте **бета** и **гамма**. В действительности при бета-минус-распаде также испускается электронное антинейтрино, $\bar{\nu}_e$, которое в схеме задачи опущено.

6.8

Для первоначально чистого образца, содержащего N_0 ядер железа-59, через n периодов полураспада

$$N_{\text{Fe}} = \frac{N_0}{2^n}.$$

Число образовавшихся ядер кобальта-59 равно

$$N_{\text{Co}} = N_0 - \frac{N_0}{2^n}.$$

Мольное отношение равно отношению чисел ядер, поэтому

$$\frac{N_{\text{Co}}}{N_{\text{Fe}}} = \frac{N_0 - N_0/2^n}{N_0/2^n} = 2^n - 1 = 15.$$

Следовательно,

$$2^n = 16, \quad n = 4,$$

и

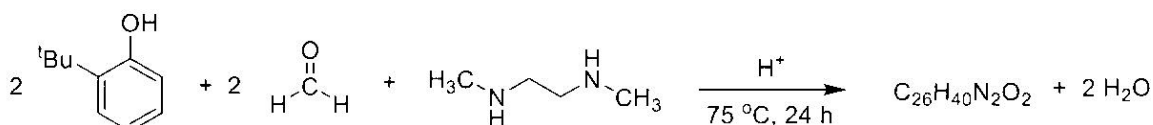
$$\boxed{t_{1/2} = \frac{178 \text{ days}}{4} = 44.5 \text{ days}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Загадки химических структур

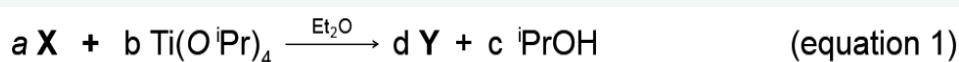
Комплексы титана исследовались на противоопухолевую активность. Было показано, что многие факторы, включая изомерию и размеры, влияют на активность комплексов. Эта задача посвящена синтезу и установлению характеристик некоторых комплексов титана.

7.1 Реакция 2 эквивалентов 2-трет-бутилфенола, 2 эквивалентов формальдегида и N, N' -диметилэтилен-1,2-диамина в кислой среде при $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к образованию трёх основных продуктов с одинаковой химической формулой $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$, как показано в приведённом ниже уравнении. Изобразите структуру каждого продукта.



7.2 Если вместо 2-трет-бутилфенола использовать в качестве исходного вещества 2,4-ди-трет-бутилфенол при том же стехиометрическом соотношении, что и в **7.1**, образуется только один продукт **X**. Изобразите структуру **X**.

Реакция между **X** из **7.2** и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ [^iPr = изопропил] в диэтиловом эфире в инертной атмосфере при комнатной температуре приводит к образованию шестикоординационного комплекса **Ti Y** в виде жёлтого кристаллического вещества и изопропанола.



Спектры поглощения **X**, $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ и **Y** в УФ- и видимой областях показывают, что только продукт **Y** поглощает при $\lambda = 370\text{ nm}$. При варьировании объёмов растворов **X** и $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$, каждый из которых имеет концентрацию 0.50 mol dm^{-3} , с использованием бензола в качестве растворителя получены следующие значения оптической плотности при $\lambda = 370\text{ nm}$:

Объём X (cm^3)	Объём $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (cm^3)	Объём бензола (cm^3)	Оптическая плотность
0	1.20	1.80	0.05
0.20	1.00	1.80	0.25
0.30	0.90	1.80	0.38
0.50	0.70	1.80	0.59
0.78	0.42	1.80	0.48
0.90	0.30	1.80	0.38
1.10	0.10	1.80	0.17
1.20	0	1.80	0.02

7.3 Впишите соответствующие значения в приведённую ниже таблицу.

количество молей X количество молей X + количество молей $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$	Оптическая плотность
	0.05
	0.25
	0.38
	0.59
	0.48
	0.38
	0.17
	0.02

Следующий рисунок: постройте график зависимости между

$$\frac{\text{количество молей X}}{\text{количество молей X} + \text{количество молей } \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$$

и оптической плотностью в отведённом ниже месте.

Значение

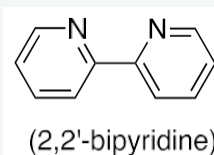
$$\frac{\text{количество молей X}}{\text{количество молей X} + \text{количество молей } \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4}$$

для максимального количества продукта **Y** характеризует стехиометрическое содержание **X** в химической формуле **Y**. На основании построенного выше графика определите молярное соотношение $\text{Ti} : \text{X}$ в комплексе **Y**.

7.4 Комплекс титана **Y** имеет координационное число шесть. ИК-спектр **Y** не содержит широкой полосы поглощения в диапазоне $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. **Y** существует в виде трёх диастереомеров. Не учитывая стереохимию атомов N, чётко изобразите структуры всех трёх диастереомеров.

Обратите внимание, что изображать полную структуру лиганда не требуется. Достаточно обозначить донорные атомы, участвующие в координации с титаном, а каркас лиганда между донорными атомами можно изобразить следующим образом:

Например:



(2,2'-бипиридин)

можно изобразить как:



******Если вы не определили структуру **X** в **7.2**, используйте следующее условное обозначение лиганда для представления **X** (**A** и **Z** — донорные атомы):



7.5 При определённых условиях реакция, приведённая в **уравнении 1**, даёт только один диастереомер **Y**. Известно, что структуры **Y** «фиксированы» (внутримолекулярные движения отсутствуют), а спектр ЯМР ^1H комплекса **Y** в CDCl_3 содержит четыре синглетных сигнала при δ 1.25, 1.30, 1.66 и 1.72, соответствующих трет-бутильным группам. Изобразите структуру единственного возможного диастереомера **Y**.

(Изображать полную структуру лиганда не требуется. Достаточно обозначить донорные атомы, участвующие в координации, а каркас лиганда между донорными атомами можно изобразить так, как показано в **7.4**).

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1:** Три продукта — это **орто/орто**, **орто/пара** и **пара/пара** бис-продукты реакции Манниха. Их названия и полные записи SMILES приведены в **решении 7.1**.
- 7.2:** **X** — это *N, N'*-бис(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксибензил)-*N, N'*-диметилэтан-1,2-диамин, $\text{C}_{34}\text{H}_{56}\text{N}_2\text{O}_2$:
CN(Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1)CCN(C)Cc1c(O)c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1
- 7.3:** Мольные доли по порядку равны 0, 0.167, 0.250, 0.417, 0.650, 0.750, 0.917, 1.000. Максимум графика находится вблизи 0.50, что даёт **Ti : X = 1 : 1**.
- 7.4:** Если записать $\text{X} = \text{H}_2\text{L}$, то **Y** — это бис(изопропоксидный) комплекс титана(IV) $[\text{Ti}(\text{L})(\text{O}^i\text{Pr})_2]$ с формулой $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$. Его три геометрических диастереомера имеют следующие расположения донорных атомов: **I** — транс-расположение изопропоксидных доноров и цис-расположение фенолятных доноров; **II** — цис-расположение изопропоксидных доноров и транс-расположение фенолятных доноров; **III** — цис-расположение обеих пар. Точные структуры и стереохимические записи SMILES приведены в **решении 7.4**. В уравнении 1 $a = b = d = 1$, $c = 2$.
- 7.5:** Подходит **изомер III**, в котором и изопропоксидная, и фенолятная пары находятся в цис-положении. Его два ароматических кольца неэквивалентны, что допускает наличие четырёх различных сигналов трет-бутильных групп.

Решение

7.1 — Три продукта реакции Манниха

Структуры исходных веществ:

- 2-трет-Бутилфенол: Oc1c(C(C)(C)C)ccccc1
- Формальдегид: C=O
- N, N'*-Диметилэтан-1,2-диамин: CNCCNC

Данная реакция представляет собой аминотетилирование по Манниху. Каждая вторичная аминогруппа реагирует с одной молекулой формальдегида и одним фенольным кольцом, образуя при ароматическом кольце фрагмент $-\text{CH}_2-\text{N}$ с отщеплением воды, O .

Пронумеруем каждое исходное фенольное кольцо так, чтобы гидроксильная группа находилась при С1, а трет-бутильная — при С2. Гидроксильная группа активирует орто- и пара-положения. Положение С2 занято, поэтому доступны **С6, орто**, и **С4, пара**.

Общий каркас продуктов имеет вид



Независимый выбор орто- или пара-положения присоединения на каждом из двух колец даёт три различные комбинации; перестановка двух концов делает комбинации орто/пара и пара/орто идентичными.

Орто/орто-продукт, P_{oo} :

N, N' -Бис(3-трет-бутил-2-гидроксibenзил)- N, N' -диметилэтан-1,2-диамин.



На рисунке присоедините обе аминотетильные группы в положениях С6 соответствующих исходных фенольных колец.

Орто/пара-продукт, P_{op} :

N -(3-трет-Бутил-2-гидроксibenзил)- N' -(3-трет-бутил-4-гидроксibenзил)- N, N' -диметилэтан-1,2-диамин.



Присоедините одну аминотетильную группу в положении С6, а другую — в положении С4.

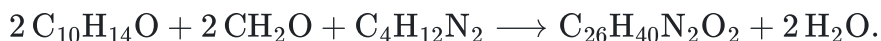
Пара/пара-продукт, P_{pp} :

N, N' -Бис(3-трет-бутил-4-гидроксibenзил)- N, N' -диметилэтан-1,2-диамин.



Присоедините обе аминотетильные группы в положениях С4.

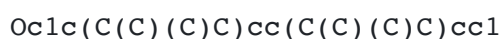
Для каждого продукта сбалансированное суммарное уравнение реакции в указанных кислых условиях имеет вид



Таким образом, все три структуры имеют требуемую молекулярную формулу.

7.2 — Установление структуры X

Новый исходный фенол — 2,4-ди-трет-бутилфенол:



Его орто-положение С2 и пара-положение С4 заняты. Поэтому аминотетилирование происходит в оставшемся орто-положении С6 каждого кольца.

Следовательно, **X** — это орто/орто-продукт, название и структура которого приведены в разделе «Ответы». Чтобы изобразить его, используйте тот же диаминовый мостик, что и в P_{oo} , сохранив трет-бутильные заместители при С2 и С4 каждого фенольного кольца.

Сбалансированное уравнение синтеза:



X содержит две фенольные гидроксильные группы и два атома азота третичных аминогрупп. Они образуют следующую последовательность четырёх донорных атомов в будущем комплексе:



где каждая изогнутая линия обозначает каркас лиганда между последовательными донорными атомами.

7.3 — График метода непрерывных изменений и стехиометрия

Обозначим через x_X мольную долю, которую требуется указать в таблице. Поскольку оба исходных раствора имеют одинаковую концентрацию,

$$x_X = \frac{cV_X}{cV_X + cV_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{V_X + V_{\text{Ti}}} = \frac{V_X}{1.20 \text{ cm}^3}.$$

Суммарное количество двух реагентов постоянно:

$$n_X + n_{\text{Ti}} = (0.50 \text{ mol dm}^{-3})(1.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Каждая смесь также имеет одинаковый общий объём, 3.00 cm^3 . Поэтому значения оптической плотности можно непосредственно сравнивать на графике Жоба.

Заполненная таблица:

x_X	Оптическая плотность при 370 nm
0.000	0.05
0.167	0.25
0.250	0.38
0.417	0.59
0.650	0.48
0.750	0.38
0.917	0.17
1.000	0.02

Для построения требуемого графика отложите x_X по горизонтальной оси от 0 до 1, а оптическую плотность — по вертикальной оси. Нанесите эти восемь точек. Восходящая и нисходящая ветви приблизительно прямолинейны, а их пересечение находится вблизи $x_X = 0.50$.

Для численной проверки уравнения прямых, полученных методом наименьших квадратов по первым четырём и последним четырём точкам, имеют вид

$$A_{\text{left}} \approx 0.0454 + 1.3062x_X, \quad A_{\text{right}} \approx 1.3406 - 1.3003x_X.$$

Их пересечение:

$$x_{X,\text{max}} = \frac{1.3406 - 0.0454}{1.3062 + 1.3003} \approx 0.497, \quad A_{\text{max}} \approx 0.69.$$

Максимум приходится на состав между исследованными составами смесей. Для комплекса, содержащего a лигандов X на b атомов титана,

$$x_{X,\max} = \frac{a}{a+b}.$$

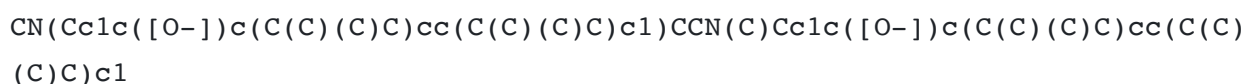
Следовательно,

$$\text{Ti} : \text{X} = (1 - x_{X,\max}) : x_{X,\max} \approx 0.503 : 0.497 \approx \boxed{1 : 1}.$$

7.4 — Состав и три октаэдрических диастереомера

Запишем нейтральный лиганд как H_2L . Отсутствие широкой полосы поглощения гидроксильных групп указывает на то, что обе фенольные группы потеряли протоны.

Образующийся лиганд представляет собой **бис(фенолятный) дианион X**, L^{2-} , с формулой $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$:

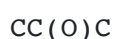


Его два фенолятных атома кислорода и два атома азота третичных аминогрупп связываются с титаном. Два донорных атома кислорода изопророксидных групп дополняют координационную сферу до шестикордиационного октаэдрического комплекса.

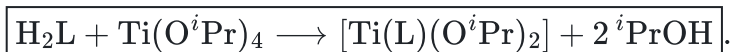
Реагент — **изопророксид титана(IV)**:



Отщепляющийся спирт — **пропан-2-ол (изопропанол)**:



Сбалансированное уравнение реакции комплексообразования:



Таким образом,

$$\boxed{a = b = d = 1, \quad c = 2}.$$

Баланс зарядов согласуется с нейтральностью комплекса:

$$(+4)_{\text{Ti}} + (-2)_{\text{L}} + 2(-1)_{\text{isopropoxide}} = 0.$$

Следовательно, молекулярная формула — $\text{C}_{40}\text{H}_{68}\text{N}_2\text{O}_4\text{Ti}$.

Для описания геометрии обозначим фенолятные донорные атомы как O_1, O_2 , соответствующие им аминные донорные атомы — как N_1, N_2 , а два донорных атома кислорода изопророксидных групп — как $\text{O}_{a1}, \text{O}_{a2}$. Связи в каркасе лиганда всегда имеют вид



Каждая пара последовательных донорных атомов должна занимать цис-положения, поскольку она образует хелатный цикл. В результате получаются три геометрических класса:

Изомер	Пара атомов кислорода изопророксидных групп	Пара фенолятных атомов кислорода
I	транс	цис
II	цис	транс
III	цис	цис

Следующая таблица точно задаёт изображение одного представителя каждого класса. Поместите Ti в начало координат, направив $+x$ вправо, $-x$ влево, $+y$ вверх, $-y$ вниз, $+z$ к читателю, а $-z$ от читателя. Изобразите связь в направлении $+z$ сплошным клином, а связь в направлении $-z$ — штриховым клином, затем добавьте три соединяющих донорные атомы фрагмента каркаса лиганда.

Изомер	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
I	N_1	O_2	N_2	O_1	O_{a1}	O_{a2}
II	N_1	O_{a1}	N_2	O_{a2}	O_1	O_2
III	N_1	O_{a1}	N_2	O_1	O_2	O_{a2}

Ниже приведены полные стереохимические записи SMILES для этих представителей. В них используется расширенное обозначение @ОН для октаэдрической стереохимии и -> для донорно-акцепторных связей от азота к титану. Конфигурации атомов азота намеренно не указаны, как и требуется в условии.

I — Изомер комплекса титана(IV) с транс-расположением изопропоксидных групп:

```
[Ti@OH23]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

II — Изомер комплекса титана(IV) с цис-расположением изопропоксидных и транс-расположением фенолятных групп:

```
[Ti@OH16]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

III — Изомер комплекса титана(IV) с цис-расположением изопропоксидных и цис-расположением фенолятных групп:

```
[Ti@OH21]123(OC(C)C)(OC(C)C)Oc4c(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)cc4CN->1(C)CCN->2(C)Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1O3
```

На уровне каркаса, соединяющего донорные атомы, II и III имеют по две зеркально сопряжённые формы. Изображение любого из энантиомеров представляет соответствующий диастереомерный класс.

7.5 — Выбор по сигналам трет-бутильных групп в спектре ЯМР

Всего имеются четыре трет-бутильные группы: на каждом ароматическом кольце одна находится в орто-положении, а другая — в пара-положении относительно фенолятного атома кислорода.

В I и II операция симметрии переводит две ветви лиганда друг в друга. Следовательно, две орто-трет-бутильные группы эквивалентны друг другу, как и две пара-трет-бутильные группы. Для этих конфигураций ожидаются **два сигнала трет-бутильных групп**, каждый из которых соответствует 18 H.

В III два фенолятных донорных атома имеют разные донорные атомы в транс-положении к ним:

- O_1 находится в транс-положении к аминному донорному атому противоположной ветви, N_2 .

- O_2 находится в транс-положении к атому кислорода изопропоксидной группы, O_{a2} .

Ни одна операция симметрии не переводит два ароматических кольца друг в друга. Поэтому все четыре трет-бутильные группы могут быть химически неэквивалентными, давая **четыре синглета**, каждый из которых соответствует 9 H.

Таким образом, требуемый рисунок в точности соответствует **изомеру III** в координатной таблице:

цис-расположение изопропоксидных доноров; цис-расположение фенолятных доноров; неэквивалентные ветви лиганда

Его название и стереохимическая запись SMILES приведены выше под обозначением III. Любой из энантиомеров или их рацемическая смесь даёт один и тот же спектр в ахиральном $CDCl_3$; эти данные не позволяют установить абсолютную конфигурацию.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

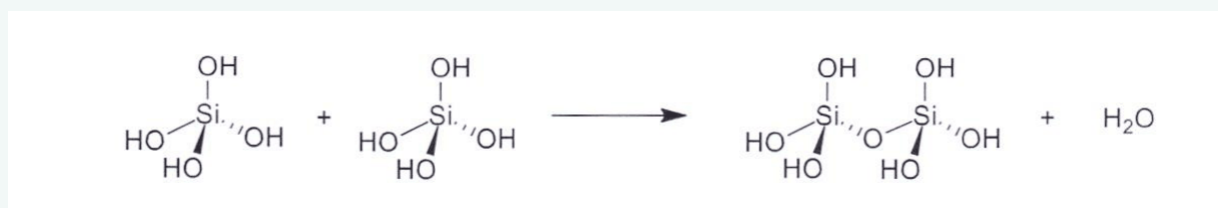
Задача 8: Поверхность кремнезёма

Кремнезём существует в различных формах, например аморфной и кристаллической. Кремнезём можно синтезировать *методом* золь-гель-синтеза с использованием алкоксидов кремния, таких как тетраметоксисилан (TMOS) и тетраэтоксисилан (TEOS), как показано ниже:

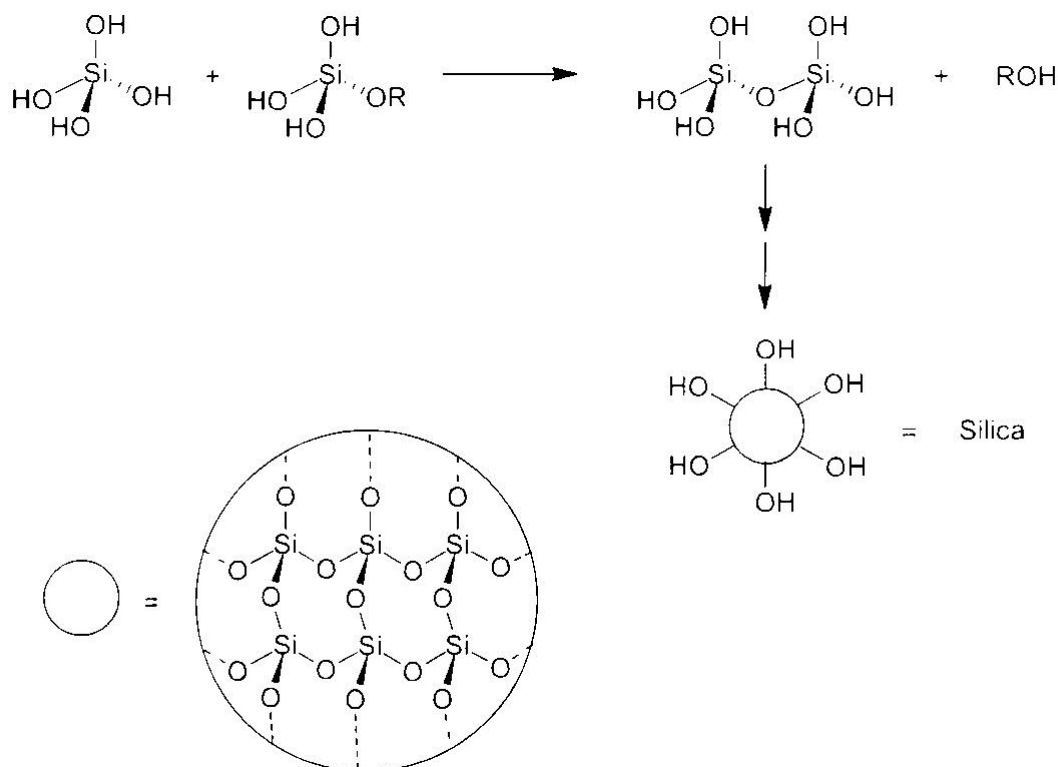
а. Гидролиз



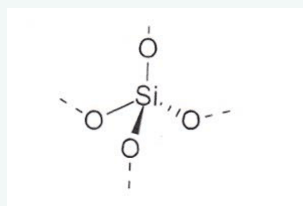
б. Конденсация с выделением воды



с. Конденсация с выделением спирта

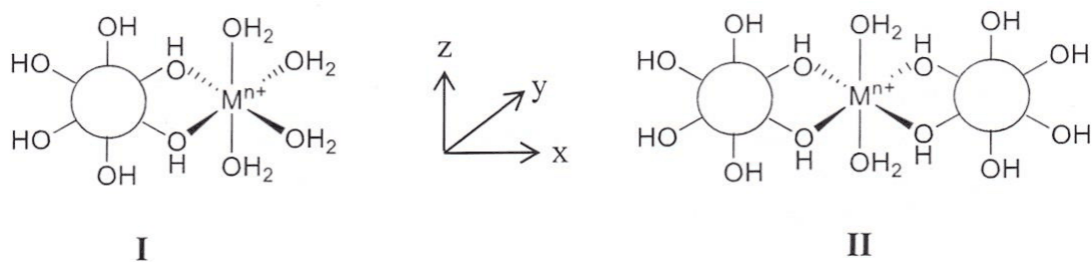


В объёме кремнезёма каждый атом кремния связан с четырьмя атомами кислорода, образующими тетраэдрическое окружение, что создаёт трёхмерную сетку твёрдого вещества. Окружение атомов кремния внутри кремнезёма представлено ниже:



8.1 На поверхности кремнезёма обычно наблюдаются три типа окружения атомов кремния (аналогичные приведённому выше примеру). **Нарисуйте** структуры этих трёх типов окружения атомов кремния в отведённых полях.

Кремнезём можно использовать в качестве эффективного адсорбента ионов металлов из воды. Предполагаемая структура комплекса металла с кремнезёмом приведена ниже:



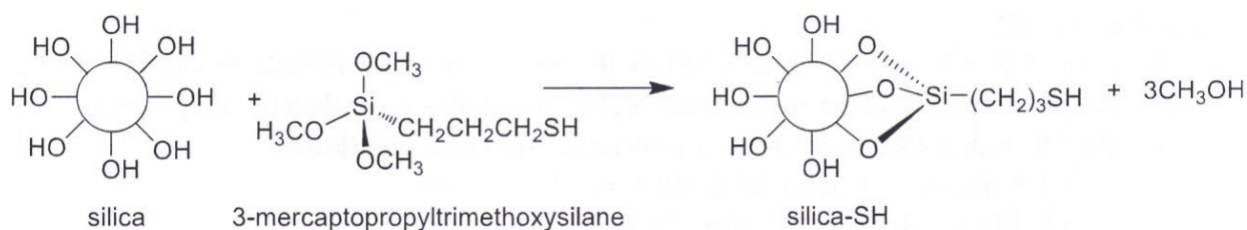
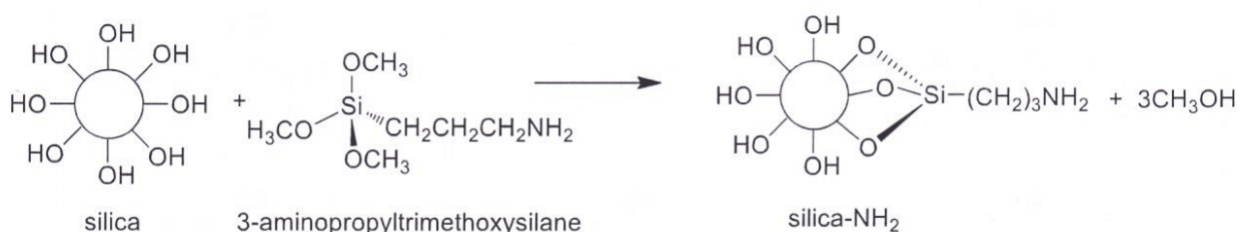
8.2 После адсорбции Cu^{2+} цвет кремнезёма меняется с белого на бледно-голубой. В спектре в видимой области наблюдается широкая полоса поглощения (с плечом) при $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$.

Если Cu^{2+} связывается с кремнезёмом с образованием структуры, подобной II, нарисуйте диаграмму расщепления d -орбиталей иона Cu^{2+} , обозначив d -орбитали в комплексе, и **укажите** соответствующий электронный переход (переходы), обуславливающий поглощение в видимой области.

8.3 Если ионы переходных металлов первого ряда образуют с кремнезёмом комплексы, аналогичные комплексу Cu^{2+} , для какого иона (каких ионов) металла возможны электронные переходы, аналогичные переходам Cu^{2+} ?

Ион (ионы) металла должен иметь степень окисления +2 или +3. Учтите, что силанольные группы ($\text{Si}-\text{OH}$) и вода являются лигандами слабого поля.

Однако кремнезём связывается с различными типами ионов металлов неизбирательно. Для повышения селективности поверхность кремнезёма модифицируют путём прививки различных органических молекул, таких как 3-аминопропилтриметоксисилан и 3-меркаптопропилтриметоксисилан.



8.4 Если Hg^{2+} связывается только с серосодержащими центрами связывания в кремнезёме-SH, образуется **симметричный** комплекс $[\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_2]^{2+}$. Нарисуйте структуру $[\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_2]^{2+}$, укажите направление осей связей и изобразите соответствующее расщепление d -орбиталей. (Можно использовать $\text{R}-\text{SH}$ вместо изображения полной структуры кремнезёма-SH.).

Структура: Диаграмма расщепления d -орбиталей:

8.5 Укажите, верны или неверны следующие утверждения:

а) В $[(\text{Hg}(\text{silica}-\text{SH})_x)]^{2+}$ наблюдается $d-d$ -переход.

☐ Верно ☐ Неверно

б) Ожидается, что $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{NH}_2)_x]^{2+}$ при сходной геометрии будет иметь окраску, сходную с окраской других аминных комплексов меди(II).

☐ Верно ☐ Неверно

в) В спектрах поглощения в видимой области λ_{max} для $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{NH}_2)_x]^{2+}$ больше, чем для $[\text{Cu}(\text{silica}-\text{OH})_x]^{2+}$.

☐ Верно ☐ Неверно

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже SMILES поверхностных фрагментов [*] обозначает присоединение к остальной структуре. Эти фрагменты описывают локальную связность, а не всю сетку кремнезёма.

- **8.1:** Три типа гидроксированного тетраэдрического окружения кремния:
- **Моногидроксильный центр, Q^3 :** три мостиковых атома кислорода и одна гидроксильная группа; SMILES фрагмента $\text{O}[\text{Si}] (\text{O}[*]) (\text{O}[*]) \text{O}[*]$.
- **Геминальный дигидроксильный центр, Q^2 :** два мостиковых атома кислорода и две гидроксильные группы; SMILES фрагмента $\text{O}[\text{Si}] (\text{O}) (\text{O}[*]) \text{O}[*]$.
- **Тригидроксильный центр, Q^1 :** один мостиковый атом кислорода и три гидроксильные группы; SMILES фрагмента $\text{O}[\text{Si}] (\text{O}) (\text{O}) \text{O}[*]$.
- **8.2:** Медь(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, имеет конфигурацию $3d^9$. Для обычного тетрагонально вытянутого октаэдра общепринятый порядок уровней имеет вид

$$d_{xz} = d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}.$$

На самой высокой по энергии орбитали находится один электрон; все остальные заняты двумя электронами. Поглощение включает переходы

$$d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}, \quad (d_{xz}, d_{yz}) \rightarrow d_{x^2-y^2}.$$

Взаимный порядок двух промежуточных уровней зависит от степени искажения.

- **8.3: Хром(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$, и марганец(III), Mn^{3+} , $[\text{Mn}+3]$.** Оба имеют высокоспиновую конфигурацию $3d^4$.
- **8.4: Линейный бис(тиол)комплекс ртути(II), $[\text{Hg}(\text{RSH})_2]^{2+}$;** SMILES координационного фрагмента $[*][\text{SH}]\rightarrow[\text{Hg}+2]<-\text{SH}[*]$. Расположите два донорных атома серы на осях $+z$ и $-z$:

$$\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ, \quad d_{xy} = d_{x^2-y^2} < d_{xz} = d_{yz} < d_{z^2}.$$

Все пять орбиталей заняты двумя электронами каждая.

- 8.5: (a) Неверно; (b) Верно; (c) Неверно.

Решение

8.1 — Окружение атомов кремния на поверхности

Каждый атом кремния сохраняет тетраэдрическую координацию четырьмя атомами кислорода. В объёме все четыре атома кислорода образуют мостики к другим атомам кремния. На гидроксильной поверхности часть этих позиций вместо этого заканчивается силанольными группами.

Обозначение Q^n указывает число мостиковых атомов кислорода, связанных с атомом кремния. Таким образом, существуют три варианта частично сконденсированных фрагментов, связанных с поверхностью:

Центр	Локальная структурная формула	Мостиковые атомы кислорода	Концевые гидроксильные группы
Моногидроксильный, Q^3	$\text{Si}(\text{OH})(\text{O}-\text{Si})_3$	3	1
Геминальный дигидроксильный, Q^2	$\text{Si}(\text{OH})_2(\text{O}-\text{Si})_2$	2	2
Тригидроксильный, Q^1	$\text{Si}(\text{OH})_3(\text{O}-\text{Si})$	1	3

Эти формулы обозначают фрагменты: каждый внешний атом кремния далее связан с остальной структурой твёрдого вещества.

Чтобы заполнить поля, нарисуйте центральный атом кремния с четырьмя тетраэдрически направленными связями с кислородом. В первом поле обозначьте один атом кислорода как часть гидроксильной группы, а от трёх остальных продолжите связи в сетку; во втором изобразите по два атома кислорода каждого типа; в третьем — три гидроксильные группы и одну связь с сеткой. Соответствующие SMILES фрагментов приведены в разделе «Ответы».

Центр без мостиковых атомов кислорода представлял бы собой отдельную, полностью гидроксильную частицу кремния, а не атом кремния, связанный с поверхностью кремнезёма.

8.2 — Расщепление орбиталей меди и поглощение

Медь(II), Cu^{2+} , $[\text{Cu}+2]$, имеет конфигурацию



В структуре II четыре донорных атома кислорода поверхностных силанольных групп окружают металл в плоскости xy , а два лиганда воды занимают аксиальные положения вдоль z . Вода, H_2O , имеет SMILES O .

Поверхностный комплекс меди можно представить SMILES координационного фрагмента $[\text{Cu}+2](<-\text{OH}2)(<-\text{OH}2)(<-\text{OH}[*])(<-\text{OH}[*])(<-\text{OH}[*])<-\text{OH}[*]$, где каждый подстановочный символ обозначает поверхностный атом кремния. Донорно-акцепторные стрелки обозначают передачу электронной пары от кислорода к металлу; SMILES не задаёт октаэдрическую геометрию или длины связей.

В идеальном октаэдрическом поле конфигурация имеет вид

$$t_{2g}^6 e_g^3.$$

Неравномерное заполнение орбиталей e_g делает эту конфигурацию подверженной эффекту Яна–Теллера. Обычное искажение для меди(II) — аксиальное удлинение: две связи вдоль z длиннее четырёх экваториальных связей.

Следовательно:

- $d_{x^2-y^2}$, направленная к четырём экваториальным донорным атомам, становится самой высокой по энергии орбиталью.
- Энергия d_{z^2} понижается относительно $d_{x^2-y^2}$.
- Энергии d_{xz} и d_{yz} понижаются относительно d_{xy} , причём эти две орбитали остаются вырожденными.

Для обычного умеренного удлинения изобразите следующие уровни, направив ось энергии вверх:

Положение	Орбиталь(и)	Заполнение
Самый высокий	$d_{x^2-y^2}$	↑
Следующий	d_{z^2}	↑↓
Следующий	d_{xy}	↑↓
Самый низкий	d_{xz}, d_{yz}	↑↓ ↑↓

Нарисуйте направленные вверх стрелки поглощения от каждого нижележащего энергетического уровня к $d_{x^2-y^2}$:

$$\begin{aligned} d_{z^2} &\longrightarrow d_{x^2-y^2}, \\ d_{xy} &\longrightarrow d_{x^2-y^2}, \\ d_{xz}, d_{yz} &\longrightarrow d_{x^2-y^2}. \end{aligned}$$

Каждый переход заполняет вакансию на $d_{x^2-y^2}$ и оставляет вакансию на одной из нижележащих орбиталей. Существуют три различные энергии перехода, поскольку d_{xz} и d_{yz} вырождены.

Эти переходы могут перекрываться, образуя наблюдаемую широкую полосу с плечом.

Указанный максимум при 550 nm не позволяет определить отдельную длину волны для каждого перехода.

8.3 — Другие ионы с аналогичными переходами

Здесь аналогия заключается в возможности таких же переходов между орбиталями на самую высокую по энергии орбиталь $d_{x^2-y^2}$.

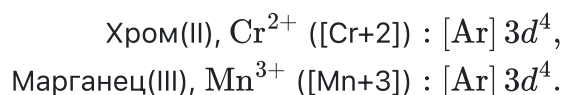
У высокоспинового иона d^4 на каждой из четырёх нижележащих орбиталей находится по одному электрону, а $d_{x^2-y^2}$ остаётся пустой:

Орбиталь(и)	Медь(II), d^9	Высокоспиновая конфигурация d^4
$d_{x^2-y^2}$	↑	Пустая
d_{z^2}	↑↓	↑
d_{xy}	↑↓	↑

Орбиталь(и)	Медь(II), d^9	Высокоспиновая конфигурация d^4
d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$

Таким образом, без изменения суммарного спина возможны те же три типа переходов, которые показаны в 8.2. Высокоспиновая конфигурация d^4 , которой в октаэдрическом поле соответствует $t_{2g}^3 e_g^1$, также имеет неравномерное заполнение e_g и сильно подвержена эффекту Яна–Теллера.

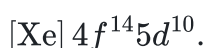
Ионы первого переходного ряда в допустимых степенях окисления с такой конфигурацией:



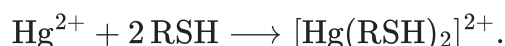
Условие слабого поля гарантирует, что эти ионы d^4 находятся в высокоспиновом состоянии. Длины волн их переходов не обязательно совпадают с длинами волн переходов меди(II).

8.4 — Комплекс ртути и расщепление орбиталей

Ртуть(II), Hg^{2+} , $[\text{Hg}+2]$, имеет конфигурацию



Лиганд представляет собой нейтральный тиол, закреплённый на поверхности, RSH , со SMILES фрагмента $[*]\text{S}$. Сера предоставляет неподелённую электронную пару, не теряя связанный с ней атом водорода:



Продукт представляет собой бис(тиол)комплекс ртути(II) со SMILES координационного фрагмента $[*][\text{SH}] \rightarrow [\text{Hg}+2] \leftarrow [\text{SH}][*]$.

Для требуемого рисунка:

1. Поместите атом ртути в начало координат.
2. Расположите один донорный атом серы на $+z$, а другой — на $-z$.
3. Нарисуйте координационную связь от серы к ртути для каждого лиганда. Каждый атом серы также сохраняет связи с водородом и R .
4. Изобразите координационный узел линейным, с $\angle \text{S}-\text{Hg}-\text{S} = 180^\circ$. Выберите оси x и y перпендикулярными этой оси.

Для обычного линейного кристаллического поля изобразите:

Положение	Орбиталь(и)	Заполнение
Самый высокий	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Промежуточный	d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
Самый низкий	$d_{xy}, d_{x^2-y^2}$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Орбиталь d_{z^2} направлена непосредственно к двум донорным атомам и испытывает наибольшую дестабилизацию. Две орбитали, лежащие в перпендикулярной плоскости, имеют наименьшую энергию. Цилиндрическая симметрия относительно оси связей обуславливает указанное вырождение.

8.5 — Верно или неверно

(a) Неверно. Ртуть(II) имеет конфигурацию d^{10} . Каждая d -орбиталь заполнена, поэтому нет вакантного состояния на d -орбиталях, в которое мог бы перейти d -электрон.

(b) Верно. Поверхностная первичная аминогруппа, RNH_2 , имеет SMILES фрагмента $[*]\text{N}$; её координацию с медью можно локально представить как $[*]\text{N} \rightarrow [\text{Cu}+2]$. При сопоставимой координационной геометрии координация через азот создаёт поле лигандов, сходное с полем в других аминных комплексах меди(II), поэтому ожидается сходная окраска.

(c) Неверно. Донорные атомы азота аминогрупп обычно создают более сильное поле лигандов, чем донорные атомы кислорода силанольных групп. Поэтому при сопоставимой геометрии энергии соответствующих переходов увеличиваются:

$$\Delta_{\text{amine}} > \Delta_{\text{silanol}}.$$

Поскольку

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

ожидаемое соотношение длин волн имеет вид

$$\lambda_{\text{max,amine}} < \lambda_{\text{max,silanol}}.$$

В утверждении приведено противоположное неравенство.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 9: В неизвестность

Органическое соединение **A** **хирально** и содержит только три элемента; его молекулярная масса (MW) равна 149 (с округлением до целого числа).

В спектре ЯМР ^1H соединения **A** присутствуют, среди прочих, сигналы трёх типов ароматических протонов, а в его спектре ЯМР ^{13}C наблюдаются восемь сигналов, четыре из которых находятся в диапазоне 120–140 м. д.

Соединение **A** можно получить обработкой карбонильного соединения метиламином с последующим действием NaBH_3CN .

9.1 Напишите все возможные структурные формулы соединения **A**. Указывать стереохимию не требуется; стереоизомеры **не включайте**.

9.2 Один из позиционных изомеров соединения **A** (структура **A1**, **A2** или **A3**) можно синтезировать из соединения **B** или **C** и **D**, как показано на схеме ниже. Напишите структурные формулы соединений **B–F** и соответствующего позиционного изомера соединения **A**.

9.3 Соединение **A** представляет собой (*R*)-форму одной из структур **A1–A3**. Его можно получить из вицинальных диолов **X** и **Y**, как показано на схеме ниже. Оба диола являются структурными изомерами, и каждая структура содержит на один атом углерода меньше, чем соединение **A**.

Напишите структурные формулы соединений **G-N**, **X**, **Y** и (*R*)-формы соединения **A**. Необходимо указать стереохимию всех соединений.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Обозначения **A1–A3**, приведённые ниже, введены для этого решения. Ph обозначает фенильную группу, SMILES с указанием точки присоединения: [*]c1ccccc1.

- 9.1. Три предполагаемых структурных изомера:

Обозначение	Название	Сокращённая структурная формула	SMILES
A1	N-Метил-1-фенилпропан-1-амин	<chem>PhCH(NHCH3)CH2CH3</chem>	<chem>CCC(NC)c1ccccc1</chem>
A2	N-Метил-1-фенилпропан-2-амин	<chem>PhCH2CH(NHCH3)CH3</chem>	<chem>CC(NC)Cc1ccccc1</chem>
A3	N-Метил-2-фенилпропан-1-амин	<chem>PhCH(CH3)CH2NHCH3</chem>	<chem>CC(CNC)c1ccccc1</chem>

- 9.2. Однозначно определить **B–F** и выбранный позиционный изомер невозможно: схема реакций, показывающая взаимосвязи между ними и используемые реагенты, в условии не приведена.
- 9.3. **X** и **Y** содержат по девять атомов углерода. Их структуры и стереохимию, соответствие обозначений **G–N** конкретным соединениям и выбранное соединение **A** невозможно определить без отсутствующей схемы. Три возможные конечные структуры с (*R*)-конфигурацией:

Возможное соединение	Название	Стереохимический SMILES
(<i>R</i>)- A1	(1 <i>R</i>)-N-Метил-1-фенилпропан-1-амин	<chem>CC[C@H](NC)c1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A2	(2 <i>R</i>)-N-Метил-1-фенилпропан-2-амин	<chem>C[C@H](NC)Cc1ccccc1</chem>
(<i>R</i>)- A3	(2 <i>R</i>)-N-Метил-2-фенилпропан-1-амин	<chem>C[C@H](CNC)c1ccccc1</chem>

Решение

9.1

Метиламин, CN, и цианоборогидрид натрия, [Na+].[BH3-]C#N, обеспечивают **восстановительное аминирование**. Карбонильная группа превращается в атом углерода, несущий N-метиламиногруппу, -NHCH3.

Суммарное уравнение превращения с расставленными коэффициентами, в котором 2 [H] обозначает восстановительные эквиваленты, поступающие в ходе восстановления, имеет вид



Сопутствующий продукт — вода, O . В случае альдегида одна из групп R^1 или R^2 представляет собой водород.

С точки зрения механизма метиламин атакует карбонильный атом углерода. Переносы протонов и отщепление воды приводят к образованию промежуточного имина или иминиевого иона; присоединение гидрид-иона к его атому углерода даёт амин.

Поскольку продукт содержит углерод, водород и азот, именно они составляют три входящих в него элемента.

Обычная интерпретация такой картины спектров ЯМР указывает на **монозамещённое бензольное кольцо**:

- Ароматические протоны находятся в трёх типах окружения: орто, мета и пара, что обычно соответствует соотношению протонов $2 : 2 : 1$.
- Ароматические атомы углерода находятся в четырёх типах окружения: ипсо, орто, мета и пара.

Таким образом, шесть ароматических атомов углерода дают четыре сигнала углерода. Остальные четыре сигнала соответствуют четырём различным неароматическим атомам углерода, что даёт в общей сложности десять атомов углерода. При наличии одного атома азота указанной молекулярной массе соответствуют пятнадцать атомов водорода:

$$10(12) + 15(1) + 14 = 149.$$

Следовательно, молекулярная формула имеет вид



Степень ненасыщенности этого соединения равна

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 + 1 - 15}{2} = 4.$$

Все четыре единицы ненасыщенности приходятся на бензольное кольцо. Следовательно, оставшаяся часть должна быть насыщенной и ациклической.

Один из четырёх неароматических атомов углерода принадлежит N-метильной группе. Распределение остальных трёх атомов углерода между фенильной и N-метиламиногруппами даёт три хиральные структуры, приведённые в ответах:

- **A1**: стереогенный атом углерода связан с NHCH_3 , фенилом, этилом и водородом.
- **A2**: стереогенный атом углерода связан с NHCH_3 , бензилом, метилом и водородом.
- **A3**: стереогенный атом углерода связан с CH_2NHCH_3 , фенилом, метилом и водородом.

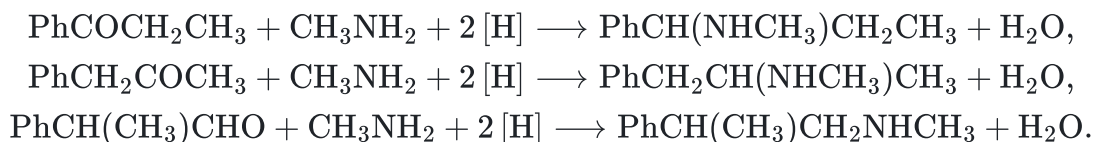
В каждом из этих соединений имеются четыре различных типа окружения неароматических атомов углерода, что согласуется с наличием восьми сигналов углерода в целом.

Остальные насыщенные структуры не удовлетворяют требованию хиральности. N-Метил-3-фенилпропан-1-амин, CNCCCC1CCCCC1 , не имеет углеродного стереоцентра. N-Метил-2-фенилпропан-2-амин, CNC(C)(C)C1CCCCC1 , имеет две одинаковые метильные группы при замещённом атоме углерода; кроме того, у него отсутствует связанный с углеродом атом водорода, вводимый при обычном восстановительном аминировании. Вследствие инверсии азот не образует конфигурационно устойчивого стереоцентра в этих обычных ациклических аминах.

Соответствующие карбонильные предшественники подтверждают указанный способ получения:

Продукт	Карбонильный предшественник	SMILES предшественника
A1	1-Фенилпропан-1-он, или пропиофенон	<chem>CCC(=O)c1ccccc1</chem>
A2	1-Фенилпропан-2-он, или фенилацетон	<chem>CC(=O)Cc1ccccc1</chem>
A3	2-Фенилпропаналь	<chem>CC(C=O)c1ccccc1</chem>

Суммарные уравнения их реакций с расставленными коэффициентами имеют вид



В случае **A3** стереогенный атом углерода уже присутствует в альдегидном предшественнике.

9.2

В предоставленном тексте не указаны ни структуры, ни реагенты, ни условия реакций, ни связи между обозначениями **B–F**. Эти сведения содержатся в отсутствующей схеме.

Приведённые выше карбонильные предшественники показывают возможные способы получения всех трёх соединений, однако без схемы нельзя сопоставить их с обозначениями **B–F**.

Оставшийся текст также не позволяет выбрать один позиционный изомер. Поэтому для указания конкретных соответствий пришлось бы выдумывать сведения.

9.3

Из пункта 9.1 следует, что **A** содержит десять атомов углерода. Следовательно,

$$n_{\text{C}}(X) = n_{\text{C}}(Y) = 10 - 1 = \boxed{9}.$$

У вицинального диола гидроксильные группы находятся при соседних атомах углерода. Это условие, структурная изомерия и число атомов углерода не определяют однозначно углеродные скелеты или абсолютные конфигурации **X** и **Y**. Отсутствующие реакции также необходимы, чтобы определить, на каких этапах стереохимия сохраняется, обращается или формируется заново в **G–N**.

Тем не менее требование (*R*)-конфигурации можно точно сформулировать для каждой возможной конечной структуры. Приоритеты заместителей по правилам Кана–Ингольда–Прелога:

Возможное соединение	Приоритет 1	Приоритет 2	Приоритет 3	Приоритет 4
A1	–NHCH ₃	Фенил	–CH ₂ CH ₃	–H
A2	–NHCH ₃	–CH ₂ Ph	–CH ₃	–H
A3	–CH ₂ NHCH ₃	Фенил	–CH ₃	–H

Для **A1** фенил имеет более высокий приоритет, чем этил, поскольку на следующем этапе сравниваются (C, C, C) и (C, H, H) с применением правила дублирования атомов при кратных связях. Для **A2** бензил аналогичным образом имеет более высокий приоритет, чем метил. Для **A3** список атомов для сравнения у аминотетильного атома углерода имеет вид (N, H, H), поэтому он имеет более высокий приоритет, чем фенильный атом углерода.

Чтобы изобразить любую из требуемых (*R*)-структур, направьте водород от наблюдателя и расположите заместители в порядке приоритетов 1 → 2 → 3 по часовой стрелке. Стереохимические SMILES в ответах кодируют эти конфигурации. Для выбора той из них, которая соответствует **A**, необходима отсутствующая схема.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 10: Полный синтез алкалоидов

Алкалоиды — класс азотсодержащих природных соединений. Сложность их строения и высокая биологическая активность привлекают внимание исследователей. В следующих вопросах рассматриваются два характерных представителя алкалоидов — сауристолактам и панкратистатин.

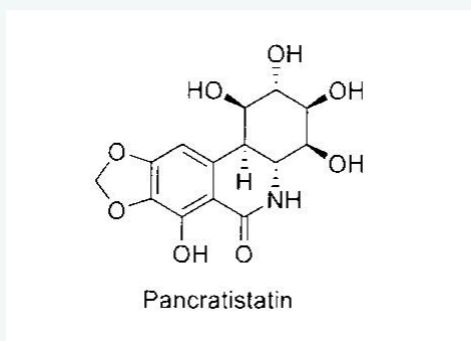
Часть А

Сауристолактам обладает высокой цитотоксичностью в отношении различных линий раковых клеток. Его можно получить с помощью последовательности синтеза, приведённой на странице. (Спектры ЯМР ^1H записаны в CDCl_3 на частоте 300 МГц.)

10.1 Изобразите структуры **A-G** в этой последовательности.

Часть В

Панкратистатин, выделенный из произрастающей на Гавайях паучьей лилии, помимо высокой противовирусной активности, проявляет сильную ингибирующую активность в отношении роста раковых клеток *in vitro* и *in vivo*.



Панкратистатин

Панкратистатин можно успешно синтезировать через промежуточные соединения **X1** и **X2**. Синтез этих промежуточных соединений показан на прилагаемой схеме.

10.2 Изобразите структуры **A** и **B**.

10.3 Промежуточное соединение **X1** (индивидуальный энантиомер с показанной стереохимией) мечено дейтерием с конфигурацией, указанной ниже; предложите трёхмерную структуру соединения **E** в конформации кресла и структуру соединения **F** с указанием стереохимии. Является ли **Y** протоном (^1H) или дейтерием (^2H)?

Последовательность синтеза:

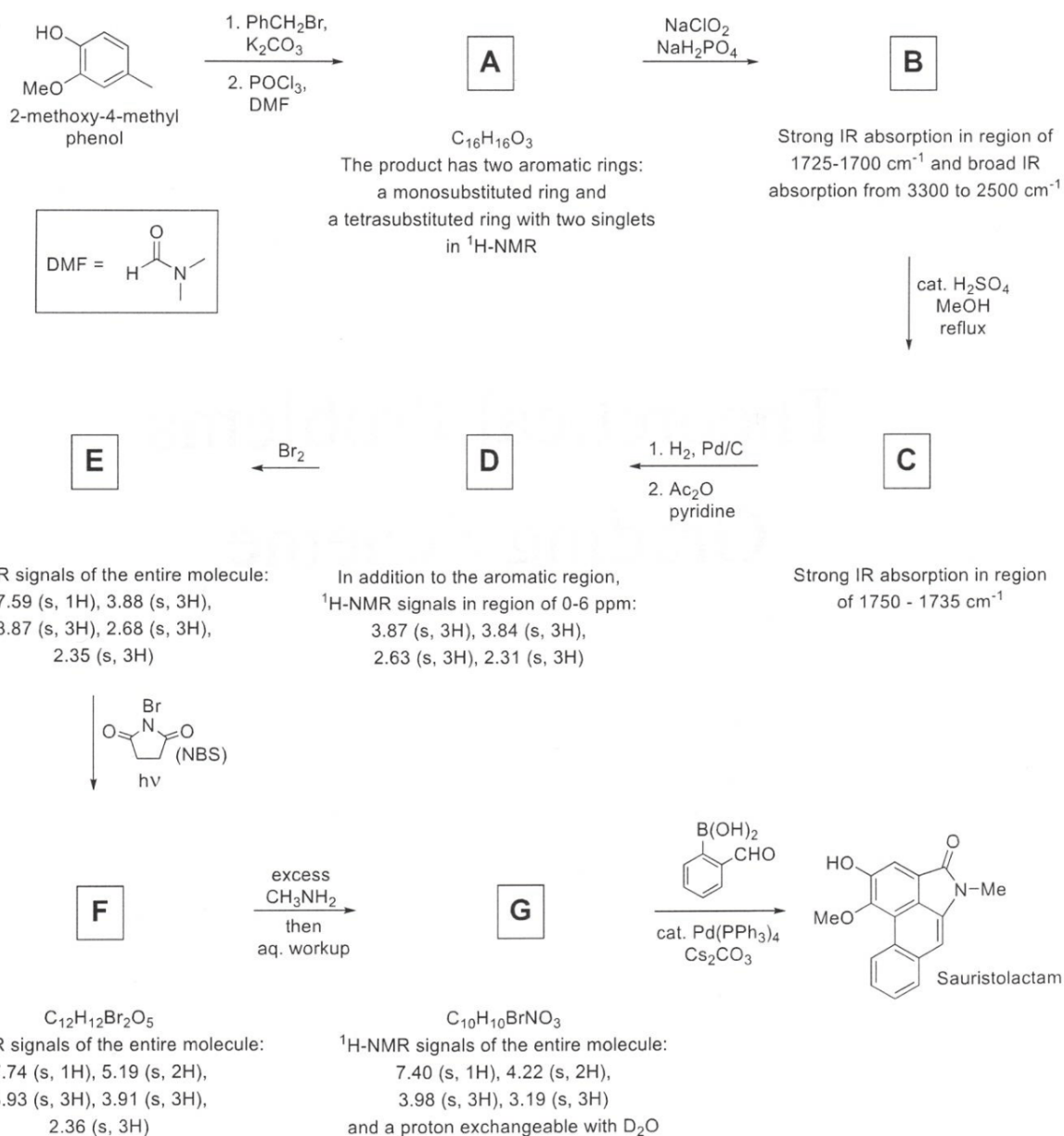
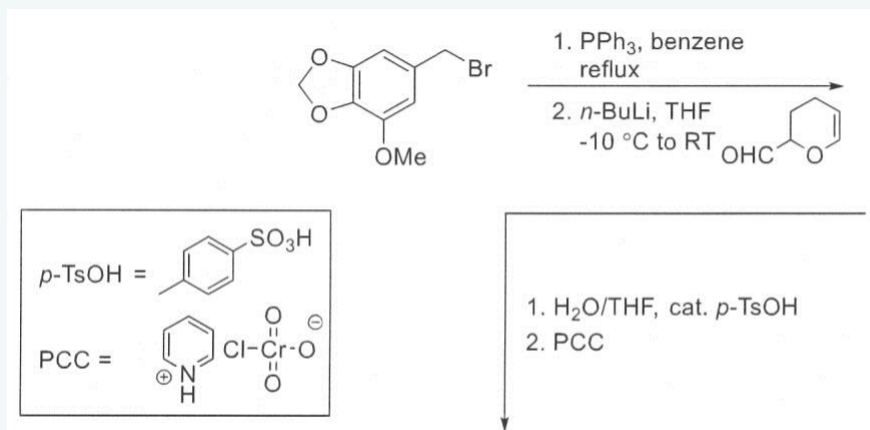
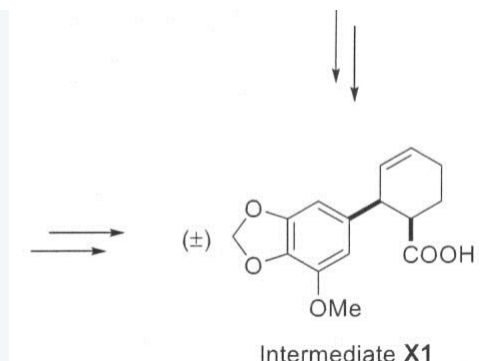


Схема синтеза панкратистатина и структуры соединений А и В:





Промежуточное соединение X1

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 10.1. Структуры:

Соединение	Название	SMILES
A	5-(Бензилокси)-4-метокси-2-метилбензальдегид	<chem>COc1cc(C)c(C=O)cc1OCc1ccccc1</chem>
B	5-(Бензилокси)-4-метокси-2-метилбензойная кислота	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)O)cc1OCc1ccccc1</chem>
C	Метил-5-(бензилокси)-4-метокси-2-метилбензоат	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OCc1ccccc1</chem>
D	Метил-5-ацетокси-4-метокси-2-метилбензоат	<chem>COc1cc(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
E	Метил-5-ацетокси-3-бром-4-метокси-2-метилбензоат	<chem>COc1c(Br)c(C)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
F	Метил-5-ацетокси-3-бром-2-(бромметил)-4-метоксибензоат	<chem>COc1c(Br)c(CBr)c(C(=O)OC)cc1OC(C)=O</chem>
G	4-Бром-6-гидрокси-5-метокси-2-метилизоиндолин-1-он	<chem>CN1Cc2c(Br)c(OC)c(O)cc2C1=O</chem>

- 10.2. Две видимые стадии приводят к следующим продуктам. Их отнесение к A и B соответственно предположительно: поля для продуктов с этими обозначениями находятся за пределами предоставленного фрагмента.

Предполагаемое обозначение	Название	SMILES
A, продукт реакции Виттига	2-[2-(7-Метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)этинил]-3,4-дигидро-2H-пиран	<chem>COc1cc(C=CC2CCC=C2O)cc2OCc12</chem>
B, продукт после обработки водным	6-[2-(7-Метокси-1,3-бензодиоксол-5-	<chem>COc1cc(C=CC2CCCC(=O)O2)cc2OCc12</chem>

Предполагаемое обозначение	Название	SMILES
раствором кислоты и РСС	ил)этенил]оксан-2-он, шестичленный лактон	

Эти записи SMILES задают порядок соединения атомов. Обрезанная схема не позволяет установить *E/Z*-конфигурацию или абсолютную конфигурацию этих продуктов.

- **10.3. Структуры Е и F и природу Y невозможно однозначно определить по условию задачи в приведённом виде.** Структура с дейтериевой меткой и последовательность реакций, определяющая эти соединения, отсутствуют. У видимого соединения **X1** арильный и карбоксильный заместители находятся в **цис-**положении, и оно явно изображено как рацемат.

Решение

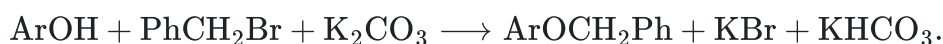
10.1. Установление структур А–G

Для **A–F** пронумеруем ароматическое кольцо так, чтобы атом углерода, несущий альдегидную группу или группу, производную карбоксильной, имел номер C1. Тогда исходная метильная группа кольца находится при C2, метоксигруппа — при C4, а защищённый фенольный атом кислорода — при C5.

Образование А: защита и региоселективное формилирование

Исходное вещество — 2-метокси-4-метилфенол, COc1cc(C)ccc1O.

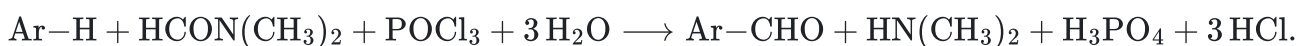
Бензилбромид и карбонат калия защищают его фенольную гидроксильную группу в виде бензильного эфира с образованием 1-(бензилокси)-2-метокси-4-метилбензола, COc1cc(C)ccc1OCC1=CC=CC=C1. Сбалансированное уравнение имеет вид



Обработка POCl3/DMF представляет собой формилирование по Вильсмайеру–Хааку. Формилирование происходит в **пара-положение к метоксигруппе и орто-положение к метильной группе**.

Описание спектра ЯМР однозначно определяет это положение. В нумерации исходного фенола введение формильной группы при C5 оставляет атомы водорода при C3 и C6. Они находятся в пара-положениях друг к другу и дают два ароматических синглета. Монозамещённое фенильное кольцо принадлежит бензильной защитной группе.

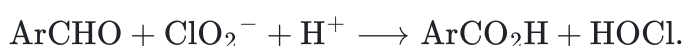
Формальное сбалансированное уравнение с учётом водной обработки имеет вид



Таким образом, **A — 5-(бензилокси)-4-метокси-2-метилбензальдегид** с формулой C16H16O3, что соответствует условию.

A → B: окисление альдегида

Хлорит натрия в буферной среде окисляет альдегид до карбоновой кислоты:

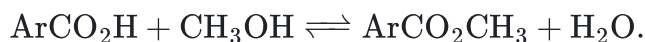


Интенсивная полоса поглощения карбонильной группы при $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ вместе с широкой полосой поглощения при $3300\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ указывает на карбоновую кислоту.

Следовательно, **В** — **5-(бензилокси)-4-метокси-2-метилбензойная кислота**.

В → С: этерификация

Метанол в присутствии каталитического количества серной кислоты даёт метиловый эфир в результате этерификации Фишера:



Указанная полоса поглощения карбонильной группы при $1750\text{--}1735\text{ см}^{-1}$ подтверждает отнесение к сложному эфиру.

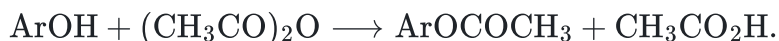
Таким образом, **С** — **метил-5-(бензилокси)-4-метокси-2-метилбензоат**.

С → D: гидрогенолиз и ацетилирование

Водород в присутствии палладия удаляет бензильную защитную группу:



Образовавшийся фенол ацетируется:



Следовательно, **D** — **метил-5-ацетокси-4-метокси-2-метилбензоат**.

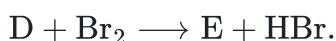
Его четыре трёхпротонных синглета соответствуют следующим группам:

Сигналы, δ/ppm	Отнесение
3.87 и 3.84	Ароматическая метоксигруппа и метиловая группа сложного эфира
2.63	Метильная группа при кольце
2.31	Метильная группа ацетата

Для установления структуры не требуется различать два сигнала метоксигрупп по отдельности.

D → E: бромирование ароматического кольца

При бромировании замещается атом водорода при C3:



Положение C3 активировано соседней метоксигруппой. Оставшийся ароматический атом водорода — H6, расположенный рядом со сложноэфирной группой, что согласуется с его синглетом в относительно слабом поле при $\delta 7.59\text{ ppm}$.

Таким образом, **E** — **метил-5-ацетокси-3-бром-4-метокси-2-метилбензоат**.

Его спектр соответствует одному ароматическому атому водорода и четырём метильным группам, что согласуется с формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{BrO}_5$.

E → F: бромирование в бензильном положении

N-Бромсукцинимид при облучении бромует метильную группу в бензильном положении:



Здесь NBS — N-бромсукцинимид, $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1Br}$; сукцинимид — $\text{O}=\text{C}1\text{CCC}(=\text{O})\text{N1}$.

Атом брома при ароматическом кольце остаётся на месте. Превращение CH_3 в CH_2Br объясняет:

- исчезновение трёхпротонного сигнала бензильной группы;
- появление двухпротонного синглета при $\delta 5.19$ ppm;
- формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_5$.

Следовательно, **F — метил-5-ацетокси-3-бром-2-(бромметил)-4-метоксибензоат**.

F → G: замещение, образование лактама и снятие защиты

Сначала метиламин замещает атом брома в бензильном положении с образованием вторичной аминогруппы в боковой цепи. Эта аминогруппа внутримолекулярно атакует соседнюю метиловую сложноэфирную группу с отщеплением метанола и образованием пятичленного лактама.

Избыток метиламина также удаляет фенольную ацетатную группу путём аминолитического гидролиза; водная обработка приводит к фенолу.

Сбалансированное суммарное уравнение этого пути имеет вид



Органические побочные продукты — метанол, CO, и N-метилацетамид, $\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$; соль — бромид метиламмония, $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+ [\text{Br}]^-$.

Продукт — **4-бром-6-гидрокси-5-метокси-2-метилизоиндолин-1-он, G**.

Чтобы изобразить его, сконденсируйте пятичленный лактамный цикл с бензольным кольцом. Последовательность атомов в его неароматической части имеет вид



Ароматический атом углерода, соседний с узловым атомом углерода, связанным с метиленовой группой, несёт бром; следующие два ароматических атома углерода несут метокси- и гидроксильную группы соответственно.

Все приведённые особенности спектра ЯМР находят объяснение:

Наблюдение	Отнесение в G
$\delta 7.40$, синглет, 1 H	Единственный ароматический атом водорода
$\delta 4.22$, синглет, 2 H	Метиленовая группа лактамного кольца
$\delta 3.98$, синглет, 3 H	Метоксигруппа
$\delta 3.19$, синглет, 3 H	N-Метильная группа
Один обменивающийся протон	Фенольная OH-группа

Всего получается десять атомов водорода, что согласуется с $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BrNO}_3$.

Заключительная реакция позволяет дополнительно проверить порядок соединения атомов: кросс-сочетание Сузуки заменяет атом брома при ароматическом кольце на орто-формилфенильную группу. Последующая внутримолекулярная конденсация с участием метиленовой группы лактама замыкает дополнительное кольцо, давая **сауристолактан**, $\text{COc1c(O)cc2c3c(cc4ccccc4c13)N(C)C2=O}$.

10.2. Продукты видимых реакций части В

Ароматическое исходное вещество — **6-(бромметил)-4-метокси-1,3-бензодиоксол**,
COc1cc(CBr)cc2OCOc12.

В дальнейшем обсуждении Ar обозначает **7-метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил**, представленный фрагментом с точкой присоединения *c1cc(OC)c2OCOc2c1.

Первая видимая стадия: олефинирование по Виттигу

Трифенилфосфин превращает бензилбромид в фосфониевую соль. Депротонирование *n*-бутиллитием даёт соответствующий бензильный ирид Виттига.

Его резонансная форма с разделёнными зарядами имеет вид COc1cc([CH-][P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc2OCOc12.

Альдегидный компонент — **3,4-дигидро-2H-пиран-2-карбальдегид**, O=CC1CCC=CO1.

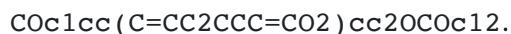
Сбалансированное уравнение олефинирования имеет вид



где *R* — 3,4-дигидро-2H-пиран-2-ильная группа. Побочный продукт — оксид трифенилфосфина, O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1.

Альдегидный атом углерода становится одним из атомов углерода новой алкеновой связи; исходный бензильный атом углерода — другим. Уже имеющаяся двойная связь енольного эфира остаётся неизменной.

Таким образом, полученная структура, предварительно обозначенная как **A**, имеет вид



Вторая видимая стадия: гидратация с последующим образованием лактона

Водный раствор кислоты гидратирует циклический енольный эфир с образованием циклического полуацеталя, или лактола:

6-[2-(7-метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)этенил]оксан-2-ол,



Изменение формулы имеет вид

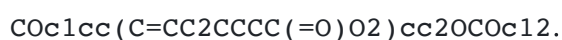


РСС окисляет полуацетальный атом углерода до сложноэфирной карбонильной группы с образованием шестичленного лактона. Полуреакция окисления имеет вид

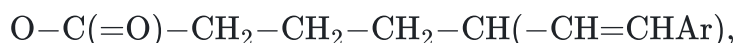


Таким образом, продукт, предварительно обозначенный как **B**, представляет собой

6-[2-(7-метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)этенил]оксан-2-он,



При построении структуры используйте шестичленное кольцо с последовательностью



замкнутой на атом кислорода кольца. Арил-алкеновый фрагмент остаётся неизменным.

10.3. Что позволяет установить видимая структура X1

Изображённая в условии структура X1 — ($\pm$)-цис-2-(7-метокси-1,3-бензодиоксол-5-ил)циклогекс-3-ен-1-карбоновая кислота.

Два её энантиомера можно представить следующим образом:

- $O=C(O)[C@H]1[C@@H](C2CC(OC)C3OCOC3C2)C=CCC1$
- $O=C(O)[C@@H]1[C@H](C2CC(OC)C3OCOC3C2)C=CCC1$

Связи как с арильной, так и с карбоксильной группой изображены сплошными клиньями, что устанавливает их **цис**-расположение. Обозначение ($\pm$) указывает на рацемат.

Однако вопрос 10.3 ссылается на отдельный рисунок, содержащий:

1. определённый индивидуальный энантиомер **X1**;
2. атом дейтерия в определённом положении и с определённой конфигурацией;
3. превращения, определяющие **E**, **F** и **Y**.

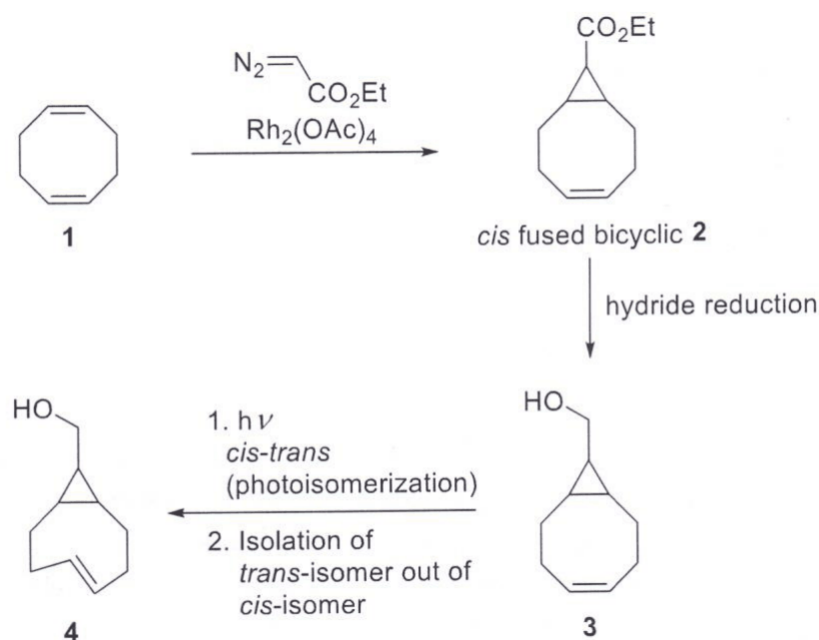
Ни одна из этих деталей не представлена в предоставленных фрагментах. Следовательно, имеющаяся информация не позволяет однозначно определить конформацию кресла для **E**, стереохимическую структуру **F** или установить, является ли **Y** ^1H или ^2H .

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами. Там, где это решение расходится с официальным, в официальном решении есть ошибка или опечатка.

Задача 11: Скручивание и хиральность

транс-Циклооктен обладает плоскостью хиральности и высоким барьером рацемизации. Двойная связь *транс*-циклооктена скручена, вследствие чего молекула проявляет необычную реакционную способность в реакциях циклоприсоединения.

В 2011 году Фокс и его сотрудники разработали фотохимический метод синтеза различных производных *транс*-циклооктена. Процесс протекает без стереохимического контроля; схема синтеза приведена ниже.



11.1 Изобразите все возможные стереоизомеры соединения **3**, которые могут быть получены при восстановлении соединения **2**. Указывать *R*, *S*-конфигурацию не требуется.

11.2 i) Если один из стереоизомеров соединения **3** превращают в соединение **4**, сколько стереоизомерных форм соединения **4** будет получено?

ii) Число возможных стереоизомерных форм соединения **4** =

iii) Если стереоизомеров больше одного, можно ли разделить полученные стереоизомеры соединения **4** с помощью ахиральной хроматографии? Отметьте соответствующий кружок.

☐ Да ☐ Нет

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 11.1:** Два стереоизомера [(4*Z*)-бицикло[6.1.0]нон-4-ен-9-ил]метанола с цис-сочленением циклов:
- Син**, в котором CH₂ОН находится с той же стороны, что и оба атома водорода при узловых атомах углерода: OS[C@@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12.
- Анти**, в котором CH₂ОН находится с противоположной стороны: OS[C@H]1[C@H]2CC/C=C\CC[C@@H]12.
- 11.2(i):** Две, образующие энантиомерную пару.
- 11.2(ii):** при условии использования одного исходного стереоизомера, указанном в (i). Если учитывать продукты, получаемые из **обоих** стереоизомеров **3**, всего получается **четыре** формы.
- 11.2(iii):** Нет. Отметьте кружок **Нет**.

Решение

11.1

Пронумеруем бициклический скелет так, чтобы узловые атомы углерода циклопропанового кольца имели номера C1 и C8, а атом углерода, несущий заместитель, — C9. Цис-сочленение требует, чтобы два атома водорода при узловых атомах углерода находились с **одной и той же стороны** циклопропанового кольца.

Соединение **2** — этил(4Z)-бицикло[6.1.0]нон-4-ен-9-карбоксилат. Например, его син-стереоизомер с цис-сочленением циклов имеет запись $\text{CCOC}(=\text{O})$

$[\text{C}@\text{H}]1[\text{C}@\text{H}]2\text{CC}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{CC}[\text{C}@\text{H}]12$. Гидридное восстановление превращает сложноеэфирный заместитель в CH_2OH , сохраняя относительные конфигурации циклопропанового кольца. Вновь образовавшийся метиленовый атом углерода несёт два атома водорода, поэтому при таком восстановлении новый стереогенный центр не возникает.

Для гидроксиметильного заместителя возможны два положения относительно атомов водорода при узловых атомах углерода:

Стереизомер 3	Точные указания по изображению
3-син	Изобразите обе связи с атомами H при узловых атомах углерода сплошными клиньями. Связь C9–CH ₂ OH изобразите сплошным клином, а связь C9–H — штриховым клином.
3-анти	Оставьте обе связи с атомами H при узловых атомах углерода в виде сплошных клиньев. Связь C9–CH ₂ OH изобразите штриховым клином, а связь C9–H — сплошным клином.

На обоих рисунках сохраните **цис-**, или *Z*-конфигурацию двойной связи.

Эти две конфигурации **диастереомерны**, но каждая из них ахиральна: благодаря симметрии, связывающей две половины кольца, зеркальное изображение каждой формы эквивалентно ей самой. Поэтому замена всех сплошных клиньев штриховыми и наоборот не приводит к появлению дополнительных стереоизомеров. Обычные взаимопревращающиеся конформации кольца отдельно не учитываются.

Таким образом,

$$N(\mathbf{3}) = 2.$$

11.2(i)

Фотоизомеризация изменяет конфигурацию двойной связи с *Z* на *E*, сохраняя относительную конфигурацию циклопропанового кольца. Транс-конфигурация двойной связи вынуждает восьмичленное кольцо принимать скрученную форму, обладающую **планарной хиральностью**.

Для каждого отдельного стереоизомера **3** возможны два противоположных, зеркально связанных варианта скручивания. Поскольку исходный стереоизомер ахирален, эти продукты образуют **энантиомерную пару**, получаемую в ахиральных условиях в виде рацемата.

Соединение **4** представляет собой соответствующий **[(4E)-бицикло[6.1.0]нон-4-ен-9-ил]метанол** с цис-сочленением циклов:

Исходный стереоизомер	Группа продуктов и SMILES	Планарные конфигурации
3-син	Син-4, <chem>OS[C@@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	Две противоположные планарные конфигурации, R_p и S_p
3-анти	Анти-4, <chem>OS[C@H]1[C@H]2CC/C=C/CC[C@@H]12</chem>	Две противоположные планарные конфигурации, R_p и S_p

Эти записи SMILES задают стереохимию циклопропанового кольца и *E*-конфигурацию двойной связи. **Обычная изомерическая запись SMILES не различает два планарных энантиомера:** для каждой строки дополнительно требуются два рисунка с противоположными направлениями скручивания кольца.

Следовательно, из **одного** стереоизомера **3** получается

$$N(\mathbf{4} \text{ полученного}) = 2.$$

11.2(ii)

Если рассматривать рамку как поле для ответа применительно к эксперименту, указанному в (i), следует вписать

$$\boxed{2}.$$

Если же учитывать все формы, которые можно получить из **обоих** стереоизомеров **3**, получаются две энантиомерные пары:

$$N(\mathbf{4} \text{ всего}) = 2 \text{ конфигурации исходного соединения} \times 2 \text{ планарные конфигурации} = \boxed{4}.$$

11.2(iii)

Два продукта, получаемые из одного стереоизомера **3**, являются энантиомерами. Они одинаково взаимодействуют с ахиральной неподвижной фазой и ахиральной подвижной фазой, поэтому ахиральная хроматография не позволяет их разделить.

Следовательно, отметьте **Нет**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.