

IChO 2018

Теоретические задачи и решения · Братислава и Прага, Словакия и Чехия · 8
теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2018/

Задача 1: ДНК

Палиндромные последовательности представляют собой интересный класс ДНК. В палиндромной двухцепочечной ДНК (дцДНК) последовательность одной цепи, прочитанная в направлении $5' \rightarrow 3'$, совпадает с последовательностью комплементарной цепи, прочитанной в направлении $5' \rightarrow 3'$. Таким образом, палиндромная дцДНК состоит из двух одинаковых цепей, комплементарных друг другу. Примером служит так называемый додекануклеотид Дрю–Дикерсона (1):



1.1 Сколько существует различных палиндромных двухцепочечных додекануклеотидов ДНК (т. е. молекул дцДНК с двенадцатью парами оснований)?

1.2 Сколько существует различных палиндромных двухцепочечных ундекануклеотидов ДНК (т. е. молекул дцДНК с одиннадцатью парами оснований)?

Температура плавления дцДНК T_m определяется как температура, при которой 50% исходного количества двойных цепей ДНК диссоциирует на отдельные цепи.

1.3 Рассмотрите додекануклеотид Дрю–Дикерсона (1). Предположим, что пара азотистых оснований G–C вносит больший вклад в устойчивость дуплекса ДНК, чем пара A–T.

Какова вероятность того, что его T_m повысится при замене одной случайно выбранной пары оснований на пару G–C?

Проанализируем термодинамику образования двухспиральной ДНК из отдельных цепей и её зависимость от длины ДНК и температуры. Константа равновесия ассоциации отдельных цепей с образованием дцДНК различается для палиндромной и непалиндромной дцДНК.

Раствор дцДНК с исходной концентрацией $c_{\text{init}} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ нагрели до T_m и дождались установления равновесия.

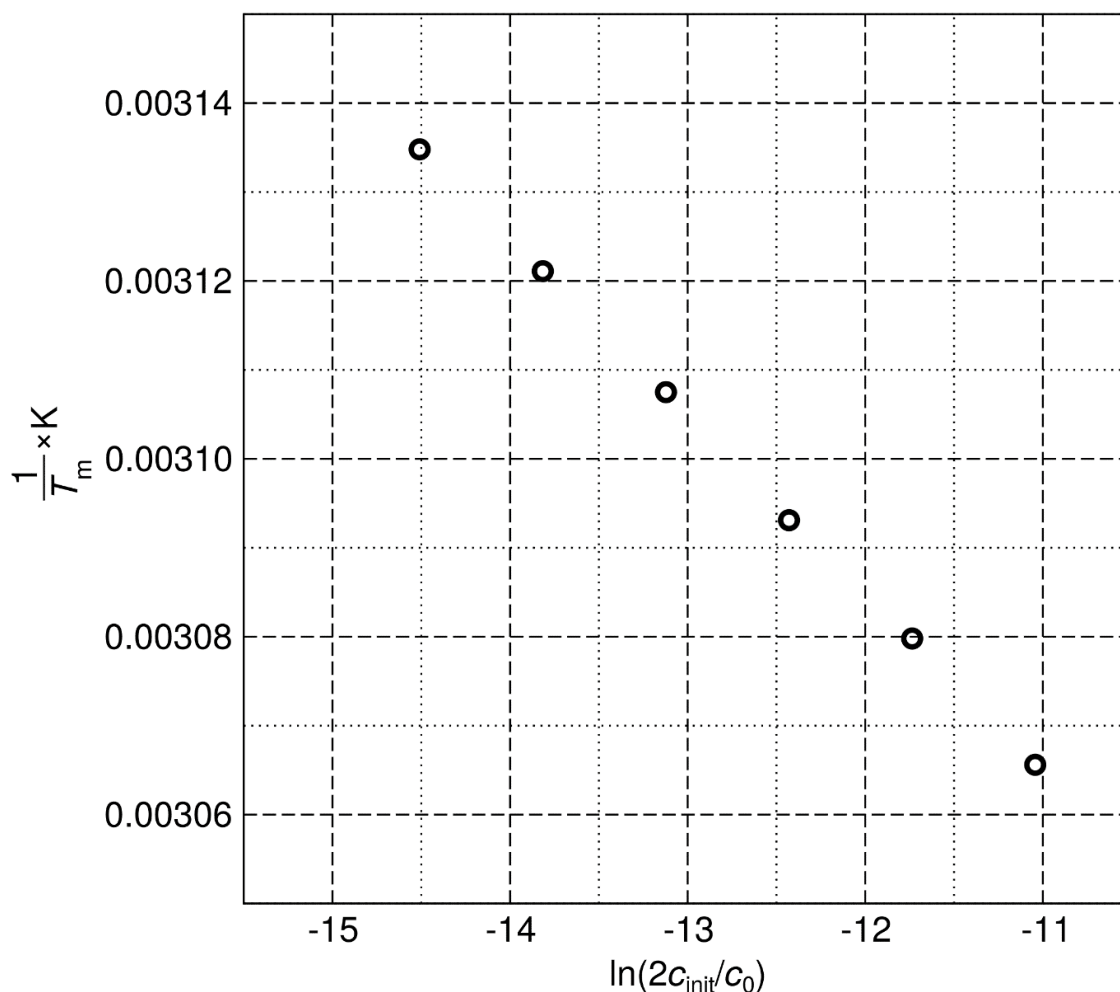
1.4 Рассчитайте константу равновесия **ассоциации** отдельных цепей при T_m как для непалиндромной, так и для палиндромной ДНК.

Средние вклады в энергию Гиббса ассоциации двух отдельных цепей с образованием дцДНК были оценены в некотором диапазоне экспериментальных условий и составляют $-6.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ на одну пару G–C и $-1.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ на одну пару A–T, присутствующую в дцДНК.

1.5 Сколько пар оснований содержит **самый короткий** олигонуклеотид дцДНК, у которого T_m выше 330 K? При этой T_m используйте следующие значения константы равновесия ассоциации отдельных цепей с образованием дцДНК: $K_{np} = 1.00 \times 10^6$ для непалиндромной дцДНК, $K_p = 1.00 \times 10^5$ для палиндромной дцДНК. Является ли самый короткий олигонуклеотид палиндромным или непалиндромным?

Наконец, откажемся от упрощённого представления о независимом вкладе каждой пары оснований в **ассоциацию** цепей ДНК. Энергию Гиббса этого процесса можно рассматривать как величину, явно зависящую от температуры. Ниже показана зависимость величины, обратной T_m додекануклеотида Дрю–Дикерсона (1), от логарифма исходной концентрации дуплекса c_{init} . (Примечание: вводится стандартная концентрация $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.)

$c_{init}/10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
T_m/K	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2



1.6 Рассчитайте стандартную энтальпию ΔH° и стандартную энтропию ΔS° ассоциации отдельных цепей ДНК с образованием палиндромного двухцепочечного додекануклеотида Дрю–Дикерсона (1). Считайте, что ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1:** 4096 .
- **1.2:** 0 .
- **1.3:** $\frac{1}{3} \approx 33.3\%$.
- **1.4:** $K_{c, \text{np}} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ и $K_{c, \text{p}} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Безразмерные константы, определённые относительно стандартного состояния, имеют те же численные значения при $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.
- **1.5:** 6 пар оснований; палиндромный, все шесть пар G–C.
- **1.6:** $\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, в расчёте на моль образовавшегося дуплекса.

Решение

1.1

Последовательность палиндромной цепи ДНК совпадает с её обратно-комплементарной последовательностью. Поэтому, если её основания обозначены как $b_1, \dots, b_{12}$,

$$b_i = \bar{b}_{13-i},$$

где черта сверху обозначает комплементарное основание: А образует пару с Т, а G — с С.

В каждой из первых шести позиций может находиться любое из четырёх оснований. Последние шесть позиций при этом определяются однозначно:

$$N = 4^6 = 4096.$$

Делить на два не нужно: две цепи каждого палиндромного дуплекса уже имеют одинаковые последовательности при прочтении в направлении $5' \rightarrow 3'$.

1.2

Для цепи из одиннадцати оснований центральная позиция должна была бы удовлетворять условию

$$b_6 = \bar{b}_6.$$

Ни одно из четырёх стандартных оснований ДНК не комплементарно самому себе.

Следовательно, дуплекс ДНК нечётной длины не может быть палиндромным:

$$N = 0.$$

1.3

Дуплекс Дрю–Дикерсона содержит восемь пар G–C и четыре пары A–T. В рамках заданной модели устойчивости замена пары A–T на пару G–C повышает устойчивость и, следовательно, T_m ; замена уже имеющейся пары G–C не увеличивает её вклад.

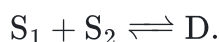
Все двенадцать позиций выбираются с равной вероятностью, поэтому

$$P(T_m \text{ повышается}) = \frac{4}{12} = \boxed{\frac{1}{3} \approx 33.3\%}.$$

1.4

Пусть D обозначает дуплекс, а S_1, S_2 — его комплементарные отдельные цепи. Это обозначения целых цепей ДНК, а не формулы, выражающие элементный состав.

Для **непалиндромной ДНК** цепи различны:



При T_m половина исходного количества дуплекса диссоциировала:

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S_1] = [S_2] = \frac{c_{\text{init}}}{2}.$$

Следовательно,

$$K_{c,\text{np}} = \frac{[D]}{[S_1][S_2]} = \frac{c_{\text{init}}/2}{(c_{\text{init}}/2)^2} = \frac{2}{c_{\text{init}}}.$$

Подстановка даёт

$$\boxed{K_{c,\text{np}} = 2.00 \times 10^6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

Для **палиндромной ДНК** обе цепи представляют собой один и тот же вид молекул S :



При диссоциации каждого дуплекса образуются две молекулы S . Следовательно,

$$[D] = \frac{c_{\text{init}}}{2}, \quad [S] = 2 \left(\frac{c_{\text{init}}}{2} \right) = c_{\text{init}}.$$

Таким образом,

$$K_{c,\text{p}} = \frac{[D]}{[S]^2} = \frac{c_{\text{init}}/2}{c_{\text{init}}^2} = \frac{1}{2c_{\text{init}}},$$

откуда

$$\boxed{K_{c,\text{p}} = 5.00 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}.$$

Безразмерные константы равновесия, используемые под знаком логарифма в термодинамических выражениях, равны

$$K_{\text{np}} = \frac{2c_0}{c_{\text{init}}}, \quad K_{\text{p}} = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

Они равны $c_0 K_c$, поэтому их численные значения совпадают с приведёнными выше при $c_0 = 1 \text{ mol dm}^{-3}$.

1.5

В заданной аддитивной модели

$$\Delta G^\circ = -(6.07n_{GC} + 1.30n_{AT}) \text{ kJ mol}^{-1}.$$

При температуре плавления

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K.$$

При фиксированном числе пар оснований наибольшая стабилизация — и, следовательно, наибольшая T_m в этой модели — достигается, когда каждая пара является парой G–C. Для дуплекса из n пар оснований, состоящего только из пар G–C,

$$T_m = \frac{6070n}{R \ln K},$$

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

Для **непалиндромной ДНК** используем значение, заданное в этом пункте, $K_{np} = 10^6$:

$$T_m > 330 \text{ K} \implies n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^6)}{6070} = 6.245.$$

Таким образом, самый короткий возможный непалиндромный дуплекс содержит **семь пар оснований**.

Для **палиндромной ДНК** $K_p = 10^5$:

$$n > \frac{(8.314)(330) \ln(10^5)}{6070} = 5.204.$$

Наименьшее допустимое чётное целое число — **шесть**. Такой палиндром, состоящий только из пар G–C, существует: выберем любые три основания G/C в качестве первой половины цепи, а затем используем их обратнo-комплементарную последовательность в качестве второй половины.

Его предсказываемая температура плавления равна

$$T_m = \frac{6(6070)}{(8.314) \ln(10^5)} \approx 380 \text{ K} > 330 \text{ K}.$$

Кроме того, палиндром из шести пар оснований, содержащий пары A–T, должен содержать как минимум две такие пары, поскольку комплементарные позиции встречаются попарно. Его максимальная стабилизация тогда составила бы

$$4(6.07) + 2(1.30) = 26.88 \text{ kJ mol}^{-1},$$

что ниже требуемого значения

$$R(330) \ln(10^5) \approx 31.59 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

Самый короткий дуплекс является палиндромным и содержит шесть пар оснований G–C.

1.6

Для палиндромного дуплекса при его температуре плавления из пункта 1.4 получаем

$$K_p = \frac{c_0}{2c_{\text{init}}}.$$

Объединяя

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T_m \Delta S^\circ$$

с

$$\Delta G^\circ = -RT_m \ln K_p = RT_m \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right)$$

получаем

$$\frac{\Delta H^\circ}{T_m} - \Delta S^\circ = R \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right).$$

Следовательно,

$$\boxed{\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H^\circ} \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right) + \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}}.$$

Таким образом, для переменных, отложенных на графике,

$$x = \ln \left(\frac{2c_{\text{init}}}{c_0} \right), \quad y = \frac{1}{T_m},$$

угловой коэффициент и свободный член равны

$$m = \frac{R}{\Delta H^\circ}, \quad b = \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}.$$

Линейная аппроксимация всех шести табличных точек методом наименьших квадратов даёт

$$m = -1.99660 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad b = 2.84523 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}.$$

Отсюда

$$\Delta H^\circ = \frac{R}{m} = \frac{8.314}{-1.99660 \times 10^{-5}} \text{ J mol}^{-1} \approx -416.4 \text{ kJ mol}^{-1},$$

и

$$\Delta S^\circ = b \Delta H^\circ \approx (2.84523 \times 10^{-3})(-416.4 \times 10^3) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -1184.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

С разумной точностью

$$\boxed{\Delta H^\circ \approx -416 \text{ kJ mol}^{-1}}, \quad \boxed{\Delta S^\circ \approx -1.18 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}.$$

Отрицательная энтальпия указывает на экзотермичность образования дуплекса; отрицательная энтропия согласуется с ассоциацией и упорядочением цепей.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Возвращение останков на родину в Средние века

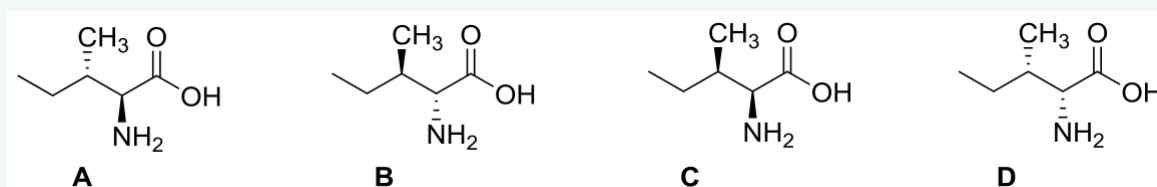
При температуре окружающей среды рацемизация протекает медленно. Поэтому её можно использовать для датирования биологических объектов, а также для изучения их температурной истории. В качестве примера рассмотрим L-изолейцин (L-Ile) ((2*S*, 3*S*)-2-амино-3-метилпентановую кислоту). Он изомеризуется по α-атому углерода с

образованием (2*R*, 3*S*)-2-амино-3-метилпентановой кислоты, также известной как D-алло-изолейцин. Поскольку конфигурация изменяется только у одного из двух стереогенных центров, этот процесс называют эпимеризацией, а не рацемизацией.

2.1 Выберите все верные утверждения.

- ☐ D-алло-изолейцин и L-изолейцин имеют одинаковые значения удельного оптического вращения, но разные температуры плавления.
- ☐ Абсолютное значение удельного оптического вращения D-алло-изолейцина совпадает с таковым для L-изолейцина, но знак противоположен. Температура плавления обоих изомеров одинакова.
- ☐ D-алло-изолейцин и L-изолейцин имеют разные значения удельного оптического вращения, но одинаковые температуры плавления.
- ☐ D-алло-изолейцин и L-изолейцин имеют разные значения удельного оптического вращения и разные температуры плавления.
- ☐ D-алло-изолейцин не обладает оптической активностью.

2.2 Укажите абсолютные конфигурации каждого стереоизомера изолейцина.

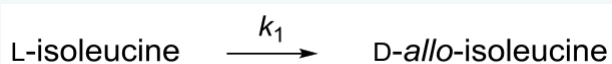


- ☐ 2*S*, 3*R* (L-алло-изолейцин)
- ☐ 2*R*, 3*S* (D-алло-изолейцин)
- ☐ 2*S*, 3*S* (L-изолейцин)
- ☐ 2*R*, 3*R* (D-изолейцин)

2.3 Константа равновесия K_{ep} эпимеризации L-изолейцина равна 1.38 (при 374 K). Приняв молярную энергию Гиббса L-изолейцина равной $G_m^\circ = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$, определите энергии Гиббса всех структур **A–D** из вопроса 2.2 при 374 K.

2.4 Если учитывать стереоизомерию по всем стереоцентрам, каково максимально возможное число стереоизомеров трипептида Ile-Ile-Ile?

В начале эпимеризации обратной реакцией можно пренебречь. Тогда эпимеризация подчиняется кинетике первого порядка:



Значение константы скорости при 374 K составляет $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, а при 421 K — $k_1(421 \text{ K}) = 1.18 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$.

В следующих расчётах обозначайте концентрацию L-изолейцина как [L], а D-алло-изолейцина — как [D].

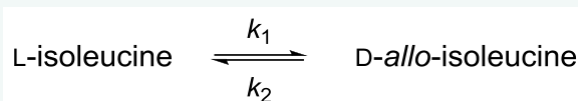
Введём величину *de* (диастереомерный избыток):

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

2.5 Будем кипятить L-изолейцин в течение 1 943 часов при 374 К. Каково значение de (с тремя значащими цифрами) для L-изолейцина а) до кипячения и б) после кипячения?

2.6 Сколько времени требуется для превращения 10% L-изолейцина в D-алло-изолейцин при 298 К?

В действительности обратной реакцией пренебречь нельзя. Правильная кинетическая схема имеет вид



Определим отклонение концентрации от её равновесного значения $[L]_{eq}$

$$x = [L] - [L]_{eq}$$

Можно показать, что величина x изменяется со временем согласно следующему уравнению:

$$x = x(0) \times e^{-(k_1+k_2)t},$$

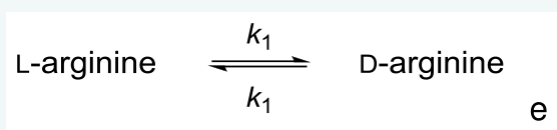
где $x(0)$ — отклонение от равновесия при $t = 0$ h.

2.7 Будем кипятить раствор L-изолейцина с концентрацией 1.00 mol dm^{-3} в течение 1 943 часов при 374 К. Константа скорости прямой реакции равна $k_1(374 \text{ K}) = 9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$, а K_{ep} эпимеризации L-изолейцина равна 1.38 (при 374 К). В следующих расчётах обозначайте концентрацию L-изолейцина как $[L]$, а D-алло-изолейцина — как $[D]$. Вычислите (с тремя значащими цифрами)

а) $[L]_{eq}$,

б) диастереомерный избыток (de) после кипячения.

Аминокислоты с единственным хиральным центром подвергаются рацемизации; например, L-аргинин рацемизуется:



Изменение концентраций со временем описывается уравнением

$$\ln \frac{1 + \frac{[D]}{[L]}}{1 - \frac{[D]}{[L]}} = 2k_1 t + C$$

Здесь $[D]$ и $[L]$ — концентрации D- и L-аргинина в момент времени t , k_1 — константа скорости, а величина C определяется начальными концентрациями.

Император Священной Римской империи Лотарь III умер во время своего путешествия на Сицилию в 1137 году. Чтобы облегчить возвращение останков на родину, сразу после смерти его тело в течение некоторого времени кипятили в воде (373 K). Попробуем оценить продолжительность кипячения с помощью химической кинетики. Известно, что константа скорости k_1 рацемизации аргинина в составе белка при 373 K и $\text{pH} = 7$ равна $5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

Для анализа изомерного состава аргинина в костях Лотаря необходимо сначала перевести аргинин в раствор. Кости Лотаря подвергли гидролизу в сильноокислой среде в течение 4 часов при 383 K. Отношение концентраций оптических изомеров составило $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$.

Тело супруги Лотаря Рихензы после смерти не кипятили. Её кости подвергли гидролизу по той же методике, и в этом случае отношение составило $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$. (Обратите внимание, что рацемизация происходит и во время гидролиза, с константой скорости k'_1 , отличной от k_1).

2.8 Как долго тело императора Священной Римской империи Лотаря III кипятили в воде в 1137 году?

Примечание: Рацемизация аргинина — чрезвычайно медленный процесс при температурах, обычно характерных для захоронений. Поскольку возраст обоих останков составляет всего около 880 лет, естественной рацемизацией за это время можно пренебречь.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1:** Выберите **только четвёртое утверждение**: разные значения удельного оптического вращения и разные температуры плавления.
- **2.2:**

Структура	Абсолютная конфигурация	Название	Стереохимическая запись SMILES
A	(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i>)	L-изолейцин	<chem>CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
B	(2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>)	D-изолейцин	<chem>CC[C@@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>
C	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i>)	L-алло-изолейцин	<chem>CC[C@@H](C)[C@H](N)C(=O)O</chem>
D	(2 <i>R</i> , 3 <i>S</i>)	D-алло-изолейцин	<chem>CC[C@H](C)[C@@H](N)C(=O)O</chem>

Впишите в четыре поля для ответов сверху вниз **C, D, A, B**.

- **2.3:** $G_m^\circ(A) = G_m^\circ(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $G_m^\circ(C) = G_m^\circ(D) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **2.4:** стереоизомера.
- **2.5:** a) ; b) .

- 2.6: $8.00 \times 10^7 \text{ h} \approx 9.13 \times 10^3 \text{ лет}$.
- 2.7: а) $0.420 \text{ mol dm}^{-3}$; б) 69.7% , при сохранении неокруглённых промежуточных значений.
- 2.8: 6.1 h (расчётное значение 6.11286 h).

Решение

2.1 — Соотношение между стереоизомерами

L-изолейцин имеет конфигурацию $(2S, 3S)$, а D-алло-изолейцин — $(2R, 3S)$. Они различаются конфигурацией при C2, но имеют одинаковую конфигурацию при C3. Следовательно, они являются **эпимерами** — частным случаем диастереомеров.

Диастереомеры, как правило, имеют разные физические свойства, в том числе удельное оптическое вращение и температуру плавления. Равные по модулю и противоположные по знаку значения оптического вращения и одинаковые температуры плавления, характерные для пары энантиомеров, к данному случаю не относятся. D-алло-изолейцин хирален и оптически активен.

Таким образом, следует выбрать **только четвёртое утверждение**. Обозначение D/L само по себе не определяет знак оптического вращения.

2.2 — Абсолютные конфигурации

Обозначим карбоксильный атом углерода как C1, атом углерода, несущий аминогруппу, как C2, а атом углерода, несущий метильную группу, как C3.

При **C2** порядок старшинства по правилам Кана–Ингольда–Прелога следующий:



Азот имеет более высокий приоритет, чем углерод. Для различения двух углеродных заместителей карбоксильный атом углерода рассматривают как связанный с (O, O, O), тогда как C3 связан с (C, C, H).

При **C3** порядок старшинства следующий:



Для трёх углеродных заместителей наборы атомов следующего уровня составляют соответственно (N, C, H), (C, H, H) и (H, H, H).

Если группа с наименьшим приоритетом направлена от наблюдателя, обход $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ по часовой стрелке соответствует *R*, а против часовой стрелки — *S*. Сплошной клин направлен к наблюдателю, штриховой — от наблюдателя.

Для изображённых ориентаций:

- При C2 сплошная клиновидная связь с аминогруппой соответствует *S*, а штриховая — *R*.
- При C3 сплошная клиновидная связь с метильной группой соответствует *R*, а штриховая — *S*.

Следовательно,

$$A = (2S, 3S), \quad B = (2R, 3R), \quad C = (2S, 3R), \quad D = (2R, 3S).$$

Их названия и стереохимические записи SMILES приведены в таблице ответов. Требуемый порядок заполнения полей: **C, D, A, B**.

2.3 — Относительные стандартные молярные энергии Гиббса

Для эпимеризации L-изолейцина в D-алло-изолейцин

$$\Delta_r G^\circ = G_m^\circ(\text{D-алло-изолейцин}) - G_m^\circ(\text{L-изолейцин}) = -RT \ln K_{\text{ep}}.$$

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

$$\Delta_r G^\circ = -(8.314)(374) \ln(1.38) = -1.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Структура A — L-изолейцин, для которого значение, принятое за начало отсчёта, равно нулю. Структура D — D-алло-изолейцин, поэтому её значение равно $-1.00 \text{ kJ mol}^{-1}$.

В ахиральной среде энантиомеры имеют одинаковые стандартные молярные энергии Гиббса. A и B образуют одну пару энантиомеров, C и D — другую. Поэтому

$$G_m^\circ(A) = G_m^\circ(B) = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

и

$$G_m^\circ(C) = G_m^\circ(D) = -1.00 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Это значения для стандартного состояния; равновесный состав учитывается отдельно через активности в K_{ep} .

2.4 — Стереизомеры Ile-Ile-Ile

Каждый остаток изолейцина содержит два стереогенных атома углерода. При образовании двух пептидных связей эти центры сохраняются, так что получаем

$$n = 3 \times 2 = 6$$

стереоцентров.

Например, изомер, состоящий только из L-остатков, **L-изолейцил-L-изолейцил-L-изолейцин**, имеет запись SMILES:

CC[C@H](C)[C@H](N)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)N[C@@H]([C@@H](C)CC)C(=O)O

Каждый из шести центров независимо может иметь любую из двух конфигураций. Различие amino- и карбоксильного концов исключает внутреннюю симметрию, которая делала бы разные наборы конфигураций эквивалентными. Следовательно,

$$N = 2^6 = 64.$$

2.5 — Диастереомерный избыток при пренебрежении обратной реакцией

Первоначально образец содержит только L-изолейцин:

$$[D]_0 = 0, \quad [L]_0 = C_T,$$

где $C_T = [L] + [D]$ сохраняется.

Для необратимого превращения первого порядка

$$[L](t) = C_T e^{-k_1 t}, \quad [D](t) = C_T (1 - e^{-k_1 t}).$$

Таким образом,

$$de(t) = (2e^{-k_1 t} - 1) \times 100\%.$$

а) До кипячения:

$$de(0) = (2 - 1) \times 100\% = \boxed{1.00 \times 10^2\%}.$$

б) После кипячения:

$$k_1 t = (9.02 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1})(1943 \text{ h}) = 0.1752586.$$

Следовательно,

$$de = (2e^{-0.1752586} - 1) \times 100\% = 67.847993 \dots \%$$

С тремя значащими цифрами

$$\boxed{de = 67.8\%}.$$

2.6 — Время достижения 10% превращения при 298 K

Сначала определим энергию активации с помощью уравнения Аррениуса:

$$\ln \frac{k_1(421)}{k_1(374)} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{374} - \frac{1}{421} \right).$$

Отсюда

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{1.18 \times 10^{-2}}{9.02 \times 10^{-5}} \right)}{\frac{1}{374 \text{ K}} - \frac{1}{421 \text{ K}}} = 1.3575 \dots \times 10^5 \text{ J mol}^{-1} \approx 136 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Предполагая, что та же зависимость Аррениуса сохраняется вплоть до 298 K, и используя неокруглённую энергию активации, получаем

$$k_1(298) = k_1(374) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{374 \text{ K}} \right) \right].$$

Это даёт

$$k_1(298) = 1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}.$$

В используемом в этом пункте приближении необратимой реакции 10% превращения означает

$$\frac{[L](t)}{[L]_0} = 0.900 = e^{-k_1 t}.$$

Следовательно,

$$t = \frac{-\ln(0.900)}{1.31755 \dots \times 10^{-9} \text{ h}^{-1}} = 7.99668 \dots \times 10^7 \text{ h}.$$

Принимая продолжительность года равной 365 суткам, получаем

$$\boxed{t = 8.00 \times 10^7 \text{ h} \approx 9.13 \times 10^3 \text{ лет.}}$$

2.7 — Обратимая эпимеризация

а) Равновесная концентрация

В состоянии равновесия скорости прямой и обратной реакций равны:

$$k_1[L]_{\text{eq}} = k_2[D]_{\text{eq}}.$$

Следовательно,

$$K_{\text{ep}} = \frac{[D]_{\text{eq}}}{[L]_{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Суммарная концентрация остаётся равной

$$C_T = [L]_{\text{eq}} + [D]_{\text{eq}} = 1.00 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$[L]_{\text{eq}} = \frac{C_T}{1 + K_{\text{ep}}} = \frac{1.00}{2.38} \text{ mol dm}^{-3} = 0.420168 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

откуда

$$\boxed{[L]_{\text{eq}} = 0.420 \text{ mol dm}^{-3}}.$$

б) Диастереомерный избыток после кипячения

Константа скорости обратной реакции равна

$$k_2 = \frac{k_1}{K_{\text{ep}}} = \frac{9.02 \times 10^{-5}}{1.38} = 6.53623 \dots \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}.$$

Приведённое уравнение релаксации даёт

$$[L](t) = [L]_{\text{eq}} + ([L]_0 - [L]_{\text{eq}})e^{-(k_1+k_2)t}.$$

Используя $t = 1943 \text{ h}$ и не округляя промежуточные величины, получаем

$$[L](t) = 0.8487494758 \dots \text{ mol dm}^{-3},$$

и

$$[D](t) = C_T - [L](t) = 0.1512505242 \dots \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$de = \frac{0.8487494758 \dots - 0.1512505242 \dots}{1.00} \times 100\% = 69.749895 \dots \%.$$

Неокруглённое значение находится чуть ниже границы округления 69.75%. С тремя значащими цифрами

$$\boxed{de = 69.7\%}.$$

Из-за обратной реакции остаётся больше L-изолейцина, чем при расчёте для необратимой реакции, что объясняет большее значение de .

2.8 — Продолжительность кипячения тела Лотаря III

Взаимопревращающиеся энантиомеры — **L-аргинин** с конфигурацией *S* и **D-аргинин** с конфигурацией *R*. Их записи SMILES для нейтральных форм свободных аминокислот:

- L-аргинин: $\text{N}[\text{C}@@\text{H}](\text{CCCNC}(=\text{N})\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$
- D-аргинин: $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{CCCNC}(=\text{N})\text{N})\text{C}(=\text{O})\text{O}$

Введём обозначения

$$r = \frac{[\text{D}]}{[\text{L}]}, \quad F(r) = \ln \frac{1+r}{1-r}.$$

Приведённый кинетический закон означает, что за время t при постоянной константе скорости k величина F увеличивается на $2kt$. Таким образом, вклады последовательных стадий кипячения и гидролиза складываются в величине F .

Примем, что оба тела имели одинаковый исходный стереохимический состав, соответствующий природному L-аргинину, и, согласно условию, пренебрежём рацемизацией во время захоронения. Если F_0 обозначает их общее начальное значение, то для Лотаря

$$F(0.090) = F_0 + 2k_1 t_b + 2k'_1(4 \text{ h}),$$

где t_b — продолжительность кипячения. Для Рихензы, тело которой не кипятили,

$$F(0.059) = F_0 + 2k'_1(4 \text{ h}).$$

Вычитание исключает как начальный вклад, так и рацемизацию, вызванную гидролизом:

$$F(0.090) - F(0.059) = 2k_1 t_b.$$

Следовательно,

$$t_b = \frac{\ln\left(\frac{1.090}{0.910}\right) - \ln\left(\frac{1.059}{0.941}\right)}{2(5.10 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1})}.$$

Численно

$$t_b = \frac{0.1804883757 - 0.1181372060}{0.0102 \text{ h}^{-1}} = 6.11286 \dots \text{ h}.$$

С точностью, соответствующей измеренным отношениям,

$$t_b \approx 6.1 \text{ h}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Развитие электротранспорта

Современные транспортные средства используют сжигание ископаемого топлива, хотя КПД реальных двигателей внутреннего сгорания принципиально ограничен и обычно составляет от 20 до 40%.

3.1 Отметьте факторы, которые могут повысить КПД теплового двигателя:

- ☐ Увеличение трения в механических частях двигателя
- ☐ Повышение температуры сгорания топлива в двигателе
- ☐ Сужение рабочего температурного интервала двигателя
- ☐ Повышение рабочего давления газа

Топливные элементы позволяют повысить КПД двигателей будущих транспортных средств. КПД двигателя можно повысить, используя водородные топливные элементы.

3.2 Стандартная энтальпия образования жидкой воды равна

$\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}$, а стандартная энтальпия сгорания изooктана равна $\Delta_c H^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{l}) = -5\,065.08 \text{ kJ mol}^{-1}$ (обе величины приведены для 323.15 K).

Рассчитайте значения удельной (на единицу массы) энтальпии сгорания при 323.15 K чистого жидкого изooктана и чистого газообразного водорода.

3.3 Рассчитайте стандартную электродвижущую силу (ЭДС) топливного элемента, в котором газообразные кислород и водород, оба являющиеся идеальными газами при 100 kPa и 323.15 K, образуют жидкую воду.

Используйте следующие значения энтропии при 323.15 K: $S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) = 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$,

$S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) = 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

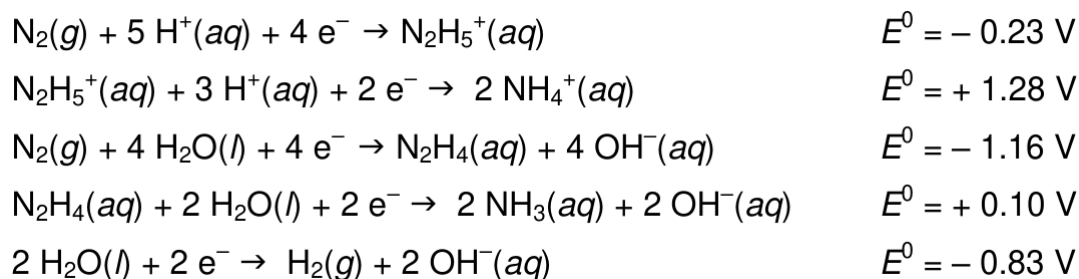
3.4 Определите идеальный термодинамический КПД (η) топливного элемента, образующего жидкую воду при 353.15 K. При этой температуре энтальпия образования воды равна $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -281.64 \text{ kJ mol}^{-1}$, а соответствующее изменение энергии Гиббса реакции равно $\Delta_r G^\circ = -225.85 \text{ kJ mol}^{-1}$.

3.5 Электролизная установка с полимерной мембраной работает при напряжении 2.00 V и получает питание от ветроэлектростанции мощностью 10.0 MW, которая работала на полной мощности с 22:00 до 6:00. В результате электролиза получено 1 090 kg чистого водорода. Рассчитайте выход электролиза, определяемый как отношение массы полученного водорода к его теоретически получаемой массе.

3.6 Рассчитайте массу водорода, необходимую для преодоления расстояния между Прагой и Братиславой (330 km) со средней скоростью 100 km h^{-1} на автомобиле, оснащённом электродвигателем мощностью 310 kW, который в среднем работает на 15% своей максимальной мощности. Примите, что КПД водородного топливного элемента, вырабатывающего электрическую энергию, составляет 75%, КПД электродвигателя — 95%, а изменение энергии Гиббса при сгорании водородного топлива равно $\Delta_r G = -226 \text{ kJ mol}^{-1}$.

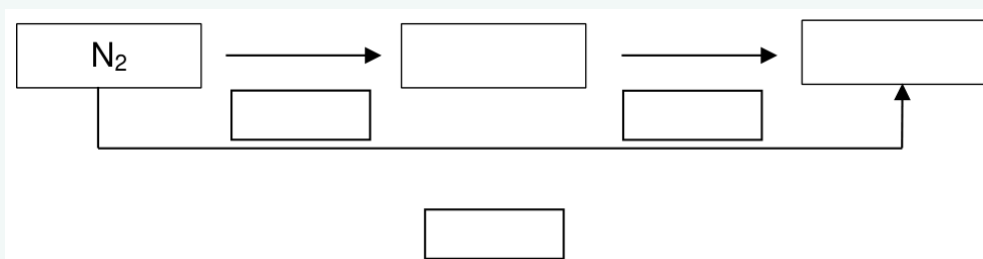
Низкая эффективность получения водорода и проблемы безопасности, связанные с его хранением, препятствуют распространению транспортных технологий на основе водорода. Подходящей альтернативой могут стать гидразиновые (N_2H_4) топливные элементы.

Известны следующие стандартные потенциалы восстановления для водных систем с участием гидразина:

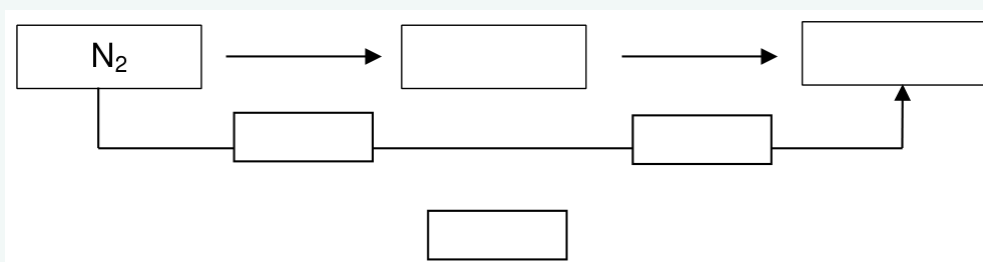


3.7 Заполните следующие диаграммы Латимера формами гидразина и аммиака, преобладающими в указанных условиях, и укажите значение окислительно-восстановительного потенциала для каждой стрелки, соответствующей электрохимической полуреакции. Приведите все необходимые расчёты.

a) Кислая среда (pH = 0)



b) Щелочная среда (pH = 14)



Из-за токсичности, запаха и воздействия аммиака на окружающую среду его образование в топливных элементах крайне нежелательно.

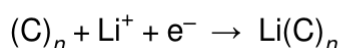
3.8 Запишите суммарную реакцию разложения гидразина в щелочных условиях с образованием:

- (i) аммиака и азота,
- (ii) азота и водорода.

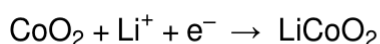
Рассчитайте соответствующие константы равновесия при $T = 298.15 \text{ K}$.

Альтернативой топливным элементам являются перезаряжаемые литиевые аккумуляторы. В литий-ионных аккумуляторах для одного из электродов обычно используют графит, в котором кластеры лития интеркалируются между графитовыми слоями. Другой электрод изготовлен из оксида лития-кобальта, способного обратимо поглощать ионы лития, перемещающиеся от одного электрода к другому в процессе заряда и разряда.

Соответствующие полуреакции для этой системы можно формально записать следующим образом:



$$E^\circ = -3.05 \text{ V},$$



$$E^\circ = +0.19 \text{ V}.$$

3.9 Используя приведённое выше формальное описание, запишите суммарную химическую реакцию, протекающую в аккумуляторе при **разряде**. Укажите степени окисления атома кобальта.

3.10 Отметьте нужные клетки, чтобы получить верные утверждения, справедливые для **разряда** литиевого аккумулятора, описанного в 3.9:

Электрод $Li(C)_n$ является	☐ катодом	☐ потому что здесь восстанавливаются ионы лития.
	☐ анодом	☐ потому что здесь окисляются атомы лития.
Электрод $LiCoO_2$ является	☐ катодом	☐ потому что здесь восстанавливаются ионы кобальта.
	☐ анодом	☐ потому что здесь окисляются ионы кобальта.

3.11 Примите, что одна структурная единица C_6 , одна структурная единица CoO_2 и один атом Li образуют активную массу аккумулятора, необходимую для переноса одного электрона между электродами. Используя соответствующую стандартную ЭДС, рассчитайте теоретическую удельную обратимую ёмкость (в $mAh \text{ g}^{-1}$) и удельную энергию (в $kWh \text{ kg}^{-1}$) такого модельного литий-ионного аккумулятора в расчёте на всю его активную массу.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 3.1:** Отметьте **повышение температуры сгорания** и **повышение рабочего давления газа**, причём последнее — за счёт увеличения степени сжатия.
- 3.2:** Изоктан: $-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}$; водород: $-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}$, с использованием приведённых данных для **323.15 K**. Точные значения при указанной в условии температуре **232.15 K** невозможно определить на основании приведённой информации.
- 3.3:** $E^\circ = 1.207 \text{ V} \approx 1.21 \text{ V}$.
- 3.4:** $\eta = 80.2\%$.
- 3.5:** Теоретическая масса водорода = $1.504 \times 10^3 \text{ kg}$; выход электролиза = 72.5% .
- 3.6:** $m(H_2) = 6.92 \text{ kg}$.
- 3.7(a):** Средняя ячейка: ион гидразиния, $N_2H_5^+$, $N[HNH_3^+]$; правая ячейка: ион аммония, NH_4^+ , $[NH_4^+]$. Потенциалы последовательных стрелок: -0.23 V , $+1.28 \text{ V}$; суммарная стрелка: $+0.273 \text{ V}$.
- 3.7(b):** Средняя ячейка: гидразин, N_2H_4 , NN ; правая ячейка: аммиак, NH_3 , N . Потенциалы последовательных стрелок: -1.16 V , $+0.10 \text{ V}$; суммарная стрелка: -0.740 V .
- 3.8(i):** $3 N_2H_4(aq) \rightarrow 4 NH_3(aq) + N_2(g)$, при этом $K \approx 1.6 \times 10^{85}$.

- **3.8(ii):** $\text{N}_2\text{H}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$, при этом $K \approx 2.1 \times 10^{22}$.
- **3.9:** $\text{Li}(\text{C})_n + \text{CoO}_2 \longrightarrow (\text{C})_n + \text{LiCoO}_2$. Степень окисления кобальта изменяется от +4 в CoO_2 до +3 в LiCoO_2 .
- **3.10:** $\text{Li}(\text{C})_n$: **анод**, поскольку в рамках приведённого формального описания атомы лития окисляются. LiCoO_2 : **катод**, поскольку ионы кобальта восстанавливаются.
- **3.11:** $E^\circ = 3.24 \text{ V}$; теоретическая удельная ёмкость $157.7 \text{ mAh g}^{-1} \approx 158 \text{ mAh g}^{-1}$; удельная энергия $0.511 \text{ kWh kg}^{-1}$.

Решение

Я использую $F = 96485.3 \text{ C mol}^{-1}$, $R = 8.31446 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ и общепринятые молярные массы атомов.

Ниже указаны молекулы и ионы, используемые в решении. Эти записи SMILES задают порядок соединения атомов и заряд; агрегатные состояния и перенос электронов указаны отдельно в уравнениях.

Частица	Название	SMILES
C_8H_{18}	Изооктан, 2,2,4-триметилпентан	<chem>CC(C)(C)CC(C)C</chem>
H_2	Водород	<chem>[H][H]</chem>
O_2	Кислород	<chem>O=O</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
CO_2	Диоксид углерода	<chem>O=C=O</chem>
N_2	Азот	<chem>N\#N</chem>
N_2H_4	Гидразин	<chem>NN</chem>
N_2H_5^+	Ион гидразиния	<chem>N[NH3+]</chem>
NH_3	Аммиак	<chem>N</chem>
NH_4^+	Ион аммония	<chem>[NH4+]</chem>
H^+	Ион водорода, протон	<chem>[H+]</chem>
OH^-	Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>
Li^+	Ион лития	<chem>[Li+]</chem>
Li	Атом лития	<chem>[Li]</chem>
Co^{4+}	Ион кобальта(IV), формальное представление степени окисления	<chem>[Co+4]</chem>
Co^{3+}	Ион кобальта(III), формальное представление степени окисления	<chem>[Co+3]</chem>

Графит, $(\text{C})_n$; литированный графит, $\text{Li}(\text{C})_n$; оксид кобальта(IV), CoO_2 ; и оксид лития-кобальта(III), LiCoO_2 , представляют собой твёрдые вещества с протяжёнными структурами. Конечная молекулярная запись SMILES не может описать их полные кристаллические решётки или интеркаляцию лития. Приведённые выше представления ионов кобальта не описывают координационную геометрию в твёрдом теле и не подразумевают наличия свободных ионов кобальта в растворе.

3.1 — Факторы, влияющие на КПД теплового двигателя

Для обратимого теплового двигателя, работающего между горячим и холодным тепловыми резервуарами,

$$\eta_{\text{Carnot}} = 1 - \frac{T_c}{T_h},$$

где обе температуры выражены в кельвинах.

Вариант	Выбор	Обоснование
Увеличение трения	Не отмечать	Трение приводит к рассеянию полезной механической работы.
Повышение температуры сгорания	Отметить	Повышение температуры нагревателя может увеличить достижимый КПД.
Сужение рабочего температурного интервала	Не отмечать	Сближение температур нагревателя и холодильника снижает достижимый КПД.
Повышение рабочего давления	Отметить	Увеличение степени сжатия повышает давление рабочего газа и может повысить КПД двигателя внутреннего сгорания.

Влияние сжатия можно проиллюстрировать соотношением для идеального цикла Отто

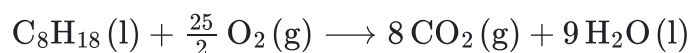
$$\eta_{\text{Otto}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}},$$

где $r = V_{\text{max}}/V_{\text{min}}$ — степень сжатия, а $\gamma = C_p/C_v > 1$. Увеличение r повышает КПД. Таким образом, вариант с давлением следует отметить, понимая под ним более сильное сжатие рабочего газа.

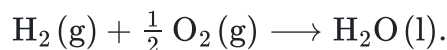
3.2 — Удельные энтальпии сгорания

Указанные температуры противоречат друг другу: энтальпии приведены при 323.15 К, а требуемая температура составляет 232.15 К. В приведённом ниже численном расчёте используются данные для 323.15 К.

Уравнения сгорания с расставленными коэффициентами, в которых продуктом является жидкая вода, имеют вид



и



Вторая реакция также является реакцией образования одного моля жидкой воды из простых веществ. Следовательно,

$$\Delta_c H^\circ(\text{H}_2) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.84 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Удельная энтальпия сгорания равна молярной энтальпии сгорания, делённой на молярную массу.

Для изооктана

$$M(\text{C}_8\text{H}_{18}) = 8(12.011) + 18(1.008) = 114.232 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-5065.08}{114.232} = -44.3403 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-44.34 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

Для водорода

$$M(\text{H}_2) = 2.016 \text{ g mol}^{-1},$$

$$h_c^\circ = \frac{-285.84}{2.016} = -141.786 \text{ kJ g}^{-1} = \boxed{-141.8 \text{ MJ kg}^{-1}}.$$

Отрицательные знаки указывают на экзотермичность сгорания; соответствующие величины выделившейся энергии положительны.

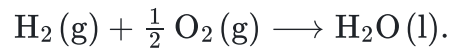
Для точного учёта изменения температуры потребовался бы закон Кирхгофа

$$\Delta_c H^\circ(232.15) = \Delta_c H^\circ(323.15) + \int_{323.15}^{232.15} \Delta_r C_p^\circ(T) dT,$$

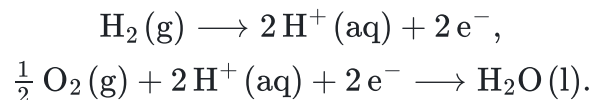
а также все необходимые поправки на фазовые переходы. Эти данные не приведены.

3.3 — Стандартная ЭДС водородно-кислородного топливного элемента

Для одного моля водорода суммарная реакция имеет вид



Например, её можно представить в виде следующих полуреакций с расставленными коэффициентами:



Таким образом, на один моль водорода переносятся $n = 2$ моля электронов.

Изменение энтропии реакции равно

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= S^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S^\circ(\text{H}_2, \text{g}) - \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 70 - 131 - \frac{205}{2} \\ &= -163.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \\ &= -285.84 - (323.15)(-0.1635) \\ &= -233.005 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ$, получаем

$$E^\circ = \frac{233005 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485.3 \text{ C mol}^{-1})} = \boxed{1.207 \text{ V}}.$$

Каждый газ находится при стандартном давлении 100 кПа, а активность чистой жидкой воды равна единице, поэтому поправка по уравнению Нернста не требуется.

3.4 — Идеальный термодинамический КПД топливного элемента

Максимальная электрическая работа равна $-\Delta_r G^\circ$, а подводимая энергия сгорания при указанном условии образования жидкой воды равна $-\Delta_r H^\circ$. Следовательно,

$$\eta = \frac{-\Delta_r G^\circ}{-\Delta_r H^\circ} = \frac{225.85}{281.64} = 0.80191.$$

Отсюда

$$\boxed{\eta = 80.2\%}.$$

3.5 — Выход электролиза

Суммарная реакция электролиза имеет вид



Для получения одного моля водорода необходимы два моля электронов.

Продолжительность работы составляет

$$t = 8.00 \text{ h} = 28800 \text{ s}.$$

Подведённая электрическая энергия равна

$$W_{\text{el}} = Pt = (10.0 \times 10^6 \text{ W})(28800 \text{ s}) = 2.88 \times 10^{11} \text{ J}.$$

Поскольку $W_{\text{el}} = UQ$,

$$Q = \frac{W_{\text{el}}}{U} = \frac{2.88 \times 10^{11}}{2.00} = 1.44 \times 10^{11} \text{ C}.$$

Теоретическое количество водорода равно

$$n_{\text{theor}}(\text{H}_2) = \frac{Q}{2F} = \frac{1.44 \times 10^{11}}{2(96485.3)} = 7.4623 \times 10^5 \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$m_{\text{theor}} = (7.4623 \times 10^5)(2.016 \times 10^{-3}) = 1504.4 \text{ kg}.$$

Искомый массовый выход равен

$$Y = \frac{m_{\text{actual}}}{m_{\text{theor}}} = \frac{1090}{1504.4} = 0.72454,$$

или

$$\boxed{Y = 72.5\%}.$$

3.6 — Водород, необходимый для поездки

Время в пути составляет

$$t = \frac{330 \text{ km}}{100 \text{ km h}^{-1}} = 3.30 \text{ h} = 11880 \text{ s}.$$

Средняя механическая мощность на выходе равна

$$P_{\text{mech}} = 0.15(310) = 46.5 \text{ kW}.$$

Следовательно, необходимая механическая работа равна

$$W_{\text{mech}} = (46.5 \text{ kJ s}^{-1})(11880 \text{ s}) = 552420 \text{ kJ}.$$

Используя приведённое значение энергии Гиббса как обратимую электрическую энергию на один моль, получаем полезную механическую энергию на один моль водорода:

$$w_{\text{mech,m}} = \eta_{\text{cell}}\eta_{\text{motor}} |\Delta_r G| = (0.75)(0.95)(226) = 161.025 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Отсюда

$$n(\text{H}_2) = \frac{552420}{161.025} = 3430.65 \text{ mol},$$
$$m(\text{H}_2) = (3430.65)(2.016 \times 10^{-3}) = \boxed{6.92 \text{ kg}}.$$

Значение энергии Гиббса уже соответствует обратимой электрической работе; термодинамический множитель из 3.4 повторно не применяется.

3.7 — Диаграммы Латимера

При сложении последовательных полуреакций восстановления складываются их энергии Гиббса. Поскольку

$$\Delta G_i^\circ = -n_i F E_i^\circ,$$

суммарный потенциал равен

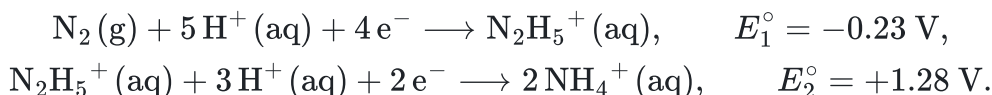
$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{n_1 E_1^\circ + n_2 E_2^\circ}{n_1 + n_2}.$$

Следовательно, потенциалы необходимо усреднять с весами, равными числам электронов.

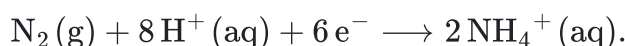
(a) Кислая среда, pH = 0

Преобладающие формы, представленные в приведённых полуреакциях для кислой среды, — ион гидразиния, N_2H_5^+ , и ион аммония, NH_4^+ . В сильнокислом растворе предпочтительны эти протонированные формы.

Полуреакции имеют вид



При сложении получаем



Таким образом,

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-0.23) + 2(+1.28)}{6} = \boxed{+0.273 \text{ V}}.$$

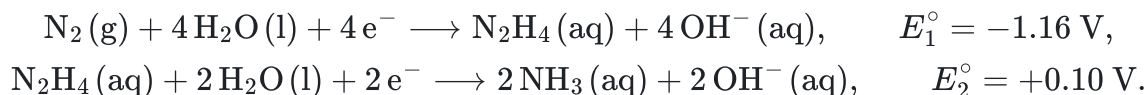
Заполните диаграмму точно следующим образом:

- Левая ячейка: азот, N_2 , уже указан.
- Средняя ячейка: N_2H_5^+ .
- Правая ячейка: NH_4^+ .
- Первая горизонтальная стрелка: -0.23 V .
- Вторая горизонтальная стрелка: $+1.28 \text{ V}$.
- Нижняя обходная стрелка от левой ячейки к правой: $+0.273 \text{ V}$.

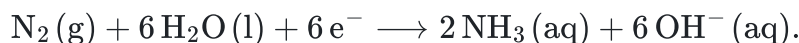
(b) Щелочная среда, pH = 14

В сильнощелочных условиях соответствующими преобладающими формами являются нейтральный гидразин, N_2H_4 , и аммиак, NH_3 .

Полуреакции имеют вид



При сложении получаем



Следовательно,

$$E_{\text{overall}}^\circ = \frac{4(-1.16) + 2(+0.10)}{6} = \boxed{-0.740\text{ V}}.$$

Заполните диаграмму следующим образом:

- Левая ячейка: азот, N_2 , уже указан.
- Средняя ячейка: N_2H_4 .
- Правая ячейка: NH_3 .
- Первая горизонтальная стрелка: -1.16 V .
- Вторая горизонтальная стрелка: $+0.10\text{ V}$.
- Нижняя обходная стрелка: -0.740 V .

3.8 — Разложение гидразина и константы равновесия

Для реакции, составленной из полуреакций окисления и восстановления,

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{cathode,red}}^\circ - E_{\text{anode,red}}^\circ.$$

Объединяя

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

с

$$\Delta_{\text{r}}G^\circ = -RT \ln K$$

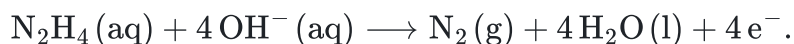
получаем

$$\boxed{\ln K = \frac{nFE_{\text{cell}}^\circ}{RT}}.$$

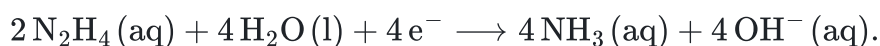
Значение n , а следовательно, и K , относится к уравнению реакции с коэффициентами именно в том виде, в котором оно записано.

(i) Разложение с образованием аммиака и азота

Обратим полуреакцию восстановления азота до гидразина:



Умножим полуреакцию восстановления гидразина до аммиака на два:



После сокращения получаем



Это диспропорционирование: часть азота гидразина окисляется из степени окисления -2 до 0 , а остальная часть восстанавливается из -2 до -3 .

Для приведённой выше реакции с целочисленными коэффициентами $n = 4$, и

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.10 - (-1.16) = 1.26 \text{ V}.$$

При 298.15 K

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(1.26)}{(8.31446)(298.15)} = 196.166.$$

Эквивалентная запись:

$$\log_{10} K = 85.194,$$

откуда

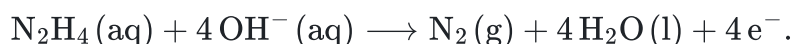
$$\boxed{K \approx 1.6 \times 10^{85}}.$$

Для идеальных газов безразмерное выражение этой константы через активности имеет вид

$$K = \frac{a_{\text{NH}_3}^4 (p_{\text{N}_2}/p^{\circ})}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}^3}.$$

(ii) Разложение с образованием азота и водорода

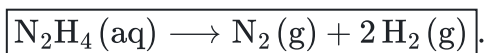
Используем ту же полуреакцию окисления гидразина:



Умножим приведённую полуреакцию восстановления воды до водорода на два:



Суммарная реакция имеет вид



Вновь $n = 4$, а

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.83 - (-1.16) = 0.33 \text{ V}.$$

Следовательно,

$$\ln K = \frac{4(96485.3)(0.33)}{(8.31446)(298.15)} = 51.3767,$$

$$\log_{10} K = 22.3126,$$

и

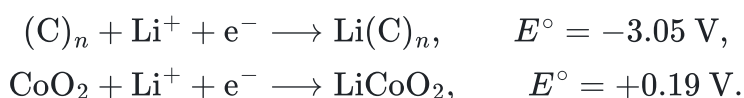
$$\boxed{K \approx 2.1 \times 10^{22}}.$$

Соответствующее безразмерное выражение через активности имеет вид

$$K = \frac{(p_{\text{N}_2}/p^{\circ})(p_{\text{H}_2}/p^{\circ})^2}{a_{\text{N}_2\text{H}_4}}.$$

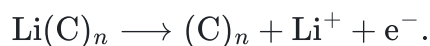
3.9 — Реакция разряда аккумулятора и степени окисления кобальта

Приведены следующие потенциалы восстановления:

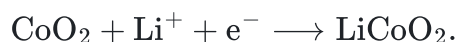


При самопроизвольном разряде полуреакция с более высоким потенциалом восстановления протекает в направлении восстановления. Полуреакция с участием графита протекает в обратном направлении.

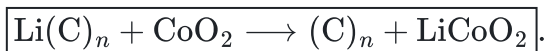
Окисление:



Восстановление:



Складывая и сокращая ион лития и электрон, получаем



Для кобальта в CoO_2

$$x + 2(-2) = 0 \implies x = +4.$$

Для кобальта в LiCoO_2

$$(+1) + x + 2(-2) = 0 \implies x = +3.$$

Таким образом, при разряде кобальт восстанавливается из **кобальта(IV) в кобальт(III)**.

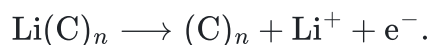
3.10 — Определение электродов

На аноде происходит окисление, а на катоде — восстановление.

Для **электрода** $\text{Li}(\text{C})_n$ отметьте:

- **анод;**
- **потому что здесь окисляются атомы лития.**

Этот выбор следует из принятого в задаче формального представления



Для **электрода** LiCoO_2 отметьте:

- **катод;**
- **потому что здесь восстанавливаются ионы кобальта.**

При внедрении лития в электрод на основе оксида кобальта степень окисления кобальта изменяется от +4 до +3. Электроны движутся по внешней цепи от электрода из литированного графита к электроду на основе оксида кобальта.

3.11 — Удельная ёмкость и удельная энергия

Стандартная ЭДС разряда равна

$$E^\circ = E_{\text{cathode,red}}^\circ - E_{\text{anode,red}}^\circ = 0.19 - (-3.05) = \boxed{3.24 \text{ V}}.$$

Активная масса, соответствующая переносу одного моля электронов, содержит по одному молю C_6 , CoO_2 и атомов лития:

$$\begin{aligned} M_{\text{active}} &= 6(12.011) + 58.933 + 2(15.999) + 6.94 \\ &= 169.937 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Масса лития учитывается один раз, и включены активные материалы обоих электродов.

Один моль электронов переносит заряд F . Поскольку

$$1 \text{ mAh} = 3.6 \text{ C},$$

теоретическая удельная обратимая ёмкость равна

$$\begin{aligned}
 q_{\text{sp}} &= \frac{F}{M_{\text{active}}} \frac{1 \text{ mAh}}{3.6 \text{ C}} \\
 &= \frac{96485.3}{3.6(169.937)} \\
 &= \boxed{157.7 \text{ mAh kg}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Численно это также равно 157.7 Ah kg^{-1} . Следовательно, удельная обратимая энергия равна

$$\begin{aligned}
 w_{\text{sp}} &= E^{\circ} q_{\text{sp}} \\
 &= (3.24 \text{ V})(157.7 \text{ Ah kg}^{-1}) \\
 &= 511.0 \text{ Wh kg}^{-1} \\
 &= \boxed{0.511 \text{ kWh kg}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Колоночная хроматография радиоактивной меди

^{64}Cu для позитронно-эмиссионной томографии получают бомбардировкой цинковой мишени ядрами дейтерия (далее — активированная мишень).

4.1 Запишите уравнение бомбардировки ядра ^{64}Zn ядрами дейтерия с образованием ^{64}Cu , расставив коэффициенты. Укажите соответствующие атомные и массовые числа всех частиц. Заряды не учитывайте.

Активированную мишень растворяют в концентрированной соляной кислоте ($\text{HCl}(\text{aq})$), получая смесь, содержащую ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} и соответствующие хлоридные комплексы.

4.2 Рассчитайте мольную долю отрицательно заряженных форм меди относительно количества меди, полученного при активации цинковой мишени. Примите $[\text{Cl}^{-}] = 4 \text{ mol dm}^{-3}$. Общие константы комплексообразования β приведены в таблице 1.

Прежде чем приступить к расчёту, впишите заряды в поля справа сверху:

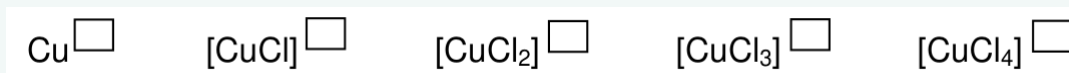


Таблица 1. Общие константы комплексообразования β форм Cu (заряды в формуле опущены).

$$\beta_i = \frac{[\text{CuCl}_i]}{[\text{Cu}] \times [\text{Cl}]^i}$$

i в $[\text{CuCl}_i]$	1	2	3	4
β_i	2.36	1.49	0.690	0.055

Смесь, содержащую ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} и соответствующие хлоридные комплексы, разделяли с помощью анионообменной смолы. Сухую смолу в OH^{-} -форме диспергировали в воде и переносили суспензию в колонку. Чтобы занять все обменные центры ионами Cl^{-} (то есть получить смолу в Cl^{-} -форме), смолу промывали соляной кислотой, а затем деионизованной водой для удаления всех несвязанных ионов Cl^{-} .

4.3 Перед промыванием соляной кислотой температура всех компонентов системы была равна температуре в лаборатории. Изменяется ли температура колонки при промывании соляной кислотой?

- ☐ Нет.
- ☐ Да, температура понижается.
- ☐ Да, температура повышается.

Смесь, содержащую ионы Cu^{2+} и Zn^{2+} и соответствующие хлоридные комплексы, наносили на колонку, заполненную смолой. В качестве элюента использовали раствор соляной кислоты.

Используя приведённую ниже простую эмпирическую формулу, можно рассчитать величины, определяющие усреднённые характеристики элюирования как форм меди, так и форм цинка из колонки.

Объём удерживания V_R (объём подвижной фазы, при пропускании которого из колонки элюируется 50% соединения) можно рассчитать следующим образом:

$$V_R = D_g \times m_{\text{resin,dry,OH form}} + V_0$$

4.4 Используя средние массовые коэффициенты распределения D_g ($D_g(\text{Cu формы}) = 17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, $D_g(\text{Zn формы}) = 78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), рассчитайте объёмы удерживания V_R в cm^3 как для форм меди, так и для форм цинка. Масса сухой смолы в OH^- -форме $m_{\text{resin,dry,OH form}} = 3.72 \text{ g}$, а свободный объём колонки $V_0 = 4.93 \text{ cm}^3$.

(Если вы не смогли найти ответ, используйте для дальнейших расчётов

$V_R(\text{Cu формы}) = 49.9 \text{ cm}^3$ и $V_R(\text{Zn формы}) = 324 \text{ cm}^3$.)

Согласно простой эмпирической формуле, разделение двух совокупностей химических форм, **A** и **B**, можно считать полным, если

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) - V_{0.999}(\mathbf{B}) > 10V_c$$

где $V_{0.001}$ — объём подвижной фазы, при пропускании которого из колонки элюируется 0.1% **A**, а $V_{0.999}$ — объём подвижной фазы, при пропускании которого из колонки элюируется 99.9% **B**.

$$V_{0.001}(\mathbf{A}) = V_R(\mathbf{A}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathbf{B}) = V_R(\mathbf{B}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathbf{B}) = 2V_R(\mathbf{B}) - V_{0.001}(\mathbf{B})$$

4.5 На основании расчёта определите, были ли формы меди полностью отделены от форм цинка. Объём колонки, заполненной набухшей смолой, $V_c = 10.21 \text{ cm}^3$, диаметр частиц смолы $d_p = 0.125 \text{ mm}$, а высота слоя влажной смолы в набухом состоянии в колонке $L_c = 13.0 \text{ cm}$.

4.6 Рассчитайте теоретическое значение полной ионообменной ёмкости на единицу массы сухой смолы, использованной в этой задаче, $Q_{\text{m,theor}}$, в mmol g^{-1} . Считайте, что за ионный обмен смолы отвечают только тетраалкиламмониевые группы. Других азотсодержащих групп не было. Массовая доля азота в сухой смоле составляла 4.83%.

(Если вы не смогли найти ответ, используйте для дальнейших расчётов

$$Q_{m,theor} = 4.83 \text{ mmol g}^{-1}.)$$

В действительности не все тетраалкиламмониевые группы участвуют в ионном обмене. Для определения полной объёмной ионообменной ёмкости Q_v колонку, заполненную 3.72 г сухой смолы, переведённой в Cl^- -форму, промывали избытком раствора сульфата натрия. Выходящий из колонки раствор собирали в мерную колбу вместимостью 500 cm^3 , после чего доводили водой до метки. Аликвоту объёмом 100 cm^3 титровали потенциометрически раствором нитрата серебра с концентрацией $0.1027 \text{ mol dm}^{-3}$. Объём раствора нитрата серебра в точке эквивалентности составлял 22.20 cm^3 . Объём колонки, заполненной набухшей смолой, V_c , составлял 10.21 cm^3 .

4.7 Рассчитайте Q_v набухшей смолы в ммоль активных тетраалкиламмониевых групп на cm^3 набухшей смолы.

(Если вы не смогли найти ответ, используйте для дальнейших расчётов

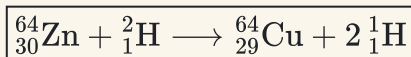
$$Q_v = 1.00 \text{ mmol cm}^{-3}.)$$

4.8 Рассчитайте мольную долю (x) тетраалкиламмониевых групп, активно участвующих в ионном обмене.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• **4.1**



Испускаются два протона.

- **4.2** Впишите в поля слева направо 2+, +, 0, −, 2−. Мольная доля отрицательно заряженных форм меди равна

$$x_- = 0.629 \quad (62.9\%).$$

- **4.3** Выберите «Да, температура повышается».

• **4.4**

$$V_R(\text{Cu}) = 69.7 \text{ cm}^3, \quad V_R(\text{Zn}) = 297 \text{ cm}^3.$$

- **4.5** Да, согласно данному критерию разделение полное:

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3.$$

• **4.6**

$$Q_{m,theor} = 3.45 \text{ mmol g}^{-1}.$$

• **4.7**

$$Q_v = 1.117 \text{ mmol cm}^{-3}.$$

• 4.8

$$x = 0.889 \quad (88.9\%).$$

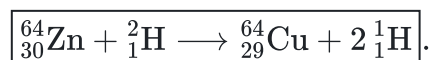
Решение

4.1

Должны сохраняться как массовое число A , так и атомное число Z . Для исходных частиц

$$A_{\text{total}} = 64 + 2 = 66, \quad Z_{\text{total}} = 30 + 1 = 31.$$

Следовательно, после образования ${}^{64}_{29}\text{Cu}$ оставшиеся частицы должны иметь суммарное массовое число 2 и суммарное атомное число 2. Это два протона:



Частица	Название	Атомное число Z	Массовое число A
${}^{64}_{30}\text{Zn}$	Ядро цинка-64	30	64
${}^2_1\text{H}$	Дейтрон	1	2
${}^{64}_{29}\text{Cu}$	Ядро меди-64	29	64
${}^1_1\text{H}$	Протон	1	1

SMILES атомов изотопов: цинк-64 — [64Zn], медь-64 — [64Cu]; дейтрон и протон можно представить как [2H+] и [1H+]. SMILES металлов обозначают изотопы в виде атомов; они не представляют голые ядра и не кодируют ядерную реакцию.

4.2

Медь сохраняет степень окисления +2. Каждый хлоридный лиганд вносит заряд -1 , поэтому комплекс, содержащий i хлоридных лигандов, имеет заряд $2 - i$.

Таким образом, в полях слева направо должны стоять

$$2+, \quad +, \quad 0, \quad -, \quad 2-.$$

Химические формы и их относительные концентрации:

Химическая форма	Название	SMILES	Концентрация относительно <chem>[Cu^{2+}]</chem>
<chem>Cu^{2+}</chem>	Ион меди(II)	<chem>[Cu+2]</chem>	1
<chem>[CuCl]^+</chem>	Ион хлоромеди(II)	<chem>[Cu+2]<-[Cl-]</chem>	$2.36(4) = 9.44$
<chem>[CuCl2]</chem>	Дихлоромедь(II)	<chem>[Cu+2](<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	$1.49(4)^2 = 23.84$
<chem>[CuCl3]^-</chem>	Трихлорокупрат(II)-ион	<chem>[Cu+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	$0.690(4)^3 = 44.16$
<chem>[CuCl4]^{2-}</chem>	Тетрахлорокупрат(II)-ион	<chem>[Cu+2](<-[Cl-])(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-[Cl-]</chem>	$0.055(4)^4 = 14.08$

Здесь хлорид-ион — Cl^-, SMILES [Cl-]. Стрелки в этих расширенных записях SMILES обозначают донорно-акцепторные связи, направленные от лиганда к металлу. Лиганды растворителя опущены, как и в условии задачи; эти записи не задают геометрию

координационного окружения. Другой несвязанный в комплексы ион металла в смеси — ион цинка(II), Zn^{2+} , SMILES [zn+2].

Поскольку приведённые константы являются **общими** константами комплексообразования,

$$c_{Cu, total} = [Cu^{2+}] \left(1 + \sum_{i=1}^4 \beta_i [Cl^-]^i \right).$$

Каждая химическая форма содержит один атом меди. Следовательно, искомая мольная доля равна сумме концентраций двух анионных комплексов, делённой на общую концентрацию меди:

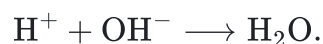
$$\begin{aligned} x_- &= \frac{[[CuCl_3]^-] + [[CuCl_4]^{2-}]}{c_{Cu, total}} \\ &= \frac{0.690(4)^3 + 0.055(4)^4}{1 + 2.36(4) + 1.49(4)^2 + 0.690(4)^3 + 0.055(4)^4} \\ &= \frac{44.16 + 14.08}{1 + 9.44 + 23.84 + 44.16 + 14.08} \\ &= \frac{58.24}{92.52} = 0.6294855. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$x_- = 0.629 \approx 62.9\%.$$

4.3

При переводе смолы в хлоридную форму хлорид-ион становится противоионом при обменных центрах. Ионы водорода из соляной кислоты нейтрализуют гидроксидные противоионы:



Эта нейтрализация экзотермична, поэтому температура колонки повышается.

Соответствующие частицы — ион водорода $[H^+]$, гидроксид-ион $[OH^-]$ и вода H_2O . Соляная кислота в водном растворе представлена ионами, на которые она диссоциирует: $[H^+] \cdot [Cl^-]$.

Выберите **«Да, температура повышается»**.

4.4

Применим данное соотношение отдельно к формам меди и цинка:

$$V_R = D_g m_{resin, dry, OH \text{ form}} + V_0.$$

Для меди

$$\begin{aligned} V_R(Cu) &= (17.4 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\ &= 69.658 \text{ cm}^3 \\ &\approx \boxed{69.7 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

Для цинка

$$\begin{aligned} V_R(Zn) &= (78.5 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1})(3.72 \text{ g}) + 4.93 \text{ cm}^3 \\ &= 296.95 \text{ cm}^3 \\ &\approx \boxed{297 \text{ cm}^3}. \end{aligned}$$

Таким образом, медь элюируется раньше, а цинк — позже.

4.5

Позже элюирующиеся формы следует обозначить как **A**, поэтому

$$\mathbf{A} = \text{формы цинка}, \quad \mathbf{B} = \text{формы меди.}$$

Сначала выразим диаметр частиц и высоту колонки в одинаковых единицах:

$$d_p = 0.125 \text{ mm} = 0.0125 \text{ cm}, \quad L_c = 13.0 \text{ cm.}$$

Введём безразмерный множитель

$$f = 6.91 \sqrt{\frac{d_p}{L_c}} = 6.91 \sqrt{\frac{0.0125}{13.0}} = 0.214270.$$

Используя неокруглённые объёмы удерживания из 4.4, получаем

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Zn}) &= 296.95(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 233.3225 \text{ cm}^3, \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned} V_{0.001}(\text{Cu}) &= 69.658(1 - 0.214270) \text{ cm}^3 \\ &= 54.7324 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} V_{0.999}(\text{Cu}) &= 2V_R(\text{Cu}) - V_{0.001}(\text{Cu}) \\ &= 2(69.658) - 54.7324 \\ &= 84.5836 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Интервал между зонами элюирования составляет

$$V_{0.001}(\text{Zn}) - V_{0.999}(\text{Cu}) = 233.3225 - 84.5836 = 148.7389 \text{ cm}^3.$$

Требуемое минимальное значение равно

$$10V_c = 10(10.21) = 102.1 \text{ cm}^3.$$

Поскольку

$$\boxed{148.7 \text{ cm}^3 > 102.1 \text{ cm}^3},$$

согласно данному эмпирическому критерию разделение полное.

4.6

Тетраалкиламмониевый обменный центр R_4N^+ содержит один атом азота и несёт один положительный заряд. Его обобщённая структурная запись SMILES — `[*][N+]([*])([*])[*]`, где каждый символ подстановки обозначает неопределённый алкильный заместитель; заместители включают связь со смолой. Точная структура полимера не дана.

Поскольку весь азот входит в состав этих групп, один моль азота соответствует одному молю теоретически возможных обменных центров.

Используя стандартную молярную массу азота $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{m,theor}} &= \frac{w_{\text{N}}}{M(\text{N})} \\
 &= \frac{0.0483}{14.01 \text{ g mol}^{-1}} \\
 &= 0.00344754 \text{ mol g}^{-1} \\
 &= \boxed{3.45 \text{ mmol g}^{-1}}.
 \end{aligned}$$

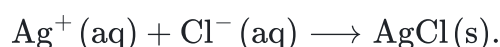
Это ёмкость при условии, что каждая тетраалкиламмониевая группа участвует в ионном обмене.

4.7

Избыток сульфат-ионов вытесняет обменные хлоридные противоионы. Каждая активная тетраалкиламмониевая группа первоначально удерживает один хлорид-ион, поэтому

$$n_{\text{active groups}} = n_{\text{displaced chloride}}.$$

Хлорид-ионы определяют осаждением ионами серебра(I):



Стехиометрическое соотношение равно 1 : 1.

Соответствующие частицы — сульфат-ион $[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$, ион серебра(I) $[\text{Ag}^+]$ и хлорид серебра $[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$. Реагенты — сульфат натрия $[\text{Na}^+].[\text{Na}^+].[\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}-]$ и нитрат серебра $[\text{Ag}^+].[\text{O}-][\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}-]$. Эти записи SMILES с точками обозначают ионные компоненты; хлорид серебра образует протяжённую кристаллическую решётку.

Количество хлорид-ионов в аликвоте объёмом 100 cm^3 равно

$$\begin{aligned}
 n_{\text{aliquot}}(\text{Cl}^-) &= c(\text{AgNO}_3)V_{\text{eq}} \\
 &= (0.1027 \text{ mol dm}^{-3})(22.20 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) \\
 &= 2.27994 \times 10^{-3} \text{ mol} \\
 &= 2.27994 \text{ mmol}.
 \end{aligned}$$

Весь раствор объёмом 500 cm^3 содержит в пять раз больше:

$$n_{\text{active groups}} = \frac{500}{100}(2.27994) = 11.3997 \text{ mmol}.$$

Следовательно, ёмкость на единицу объёма набухшей смолы равна

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{v}} &= \frac{n_{\text{active groups}}}{V_{\text{c}}} \\
 &= \frac{11.3997 \text{ mmol}}{10.21 \text{ cm}^3} \\
 &= \boxed{1.117 \text{ mmol cm}^{-3}}.
 \end{aligned}$$

4.8

Общее количество тетраалкиламмониевых групп в исходных 3.72 g сухой смолы равно

$$\begin{aligned}
 n_{\text{total groups}} &= m_{\text{resin}}Q_{\text{m,theor}} \\
 &= (3.72 \text{ g})(3.447537 \text{ mmol g}^{-1}) \\
 &= 12.82484 \text{ mmol}.
 \end{aligned}$$

Следовательно, доля активных групп равна

--

$$\begin{aligned}
 x &= \frac{n_{\text{active groups}}}{n_{\text{total groups}}} \\
 &= \frac{Q_v V_c}{Q_{m,\text{theor}} m_{\text{resin}}} \\
 &= \frac{11.3997}{12.82484} \\
 &= 0.8888766.
 \end{aligned}$$

Таким образом,

$$x = 0.889, \quad \text{или } 88.9\%.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Богемский гранат

Диаграмма расщепления в додекаэдрическом поле, упомянутая в 5.4, и формула, определяющая x, y в 5.13, в этой версии задачи не приведены.

ЗАДАЧА 5

Богемский гранат

Богемский гранат (пироп) — знаменитый чешский полудрагоценный камень кроваво-красного цвета. Химический состав природных гранатов выражается общей стехиометрической формулой $A_3B_2(SiO_4)_3$, где A^{II} — двухвалентный катион, а B^{III} — трёхвалентный катион. Гранаты имеют кубическую элементарную ячейку, содержащую 8 формульных единиц. Структура включает 3 типа полиэдров: катион A^{II} занимает додекаэдрическую позицию (он окружён восемью атомами O), катион B^{III} занимает октаэдрическую позицию (он окружён шестью атомами O), а Si^{IV} окружён четырьмя атомами O, расположенными в вершинах тетраэдра.

Наиболее распространённый минерал группы гранатов — альмандин с формулой $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$. Параметр его элементарной ячейки равен $a = 11.50 \text{ \AA}$.

5.1 Рассчитайте теоретическую плотность альмандина.

Богемский гранат имеет состав $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Чистое соединение бесцветно, а окраска природных гранатов обусловлена хромофорами — катионами переходных металлов, замещающими катионы материала матрицы. Красная окраска богемского граната обусловлена следовыми количествами ионов Cr^{III} в октаэдрических позициях и ионов Fe^{II} в додекаэдрических позициях.

5.2 Изобразите диаграмму расщепления d-орбиталей $[Cr^{III}O_6]^{oct}$ и заполните её электронами.

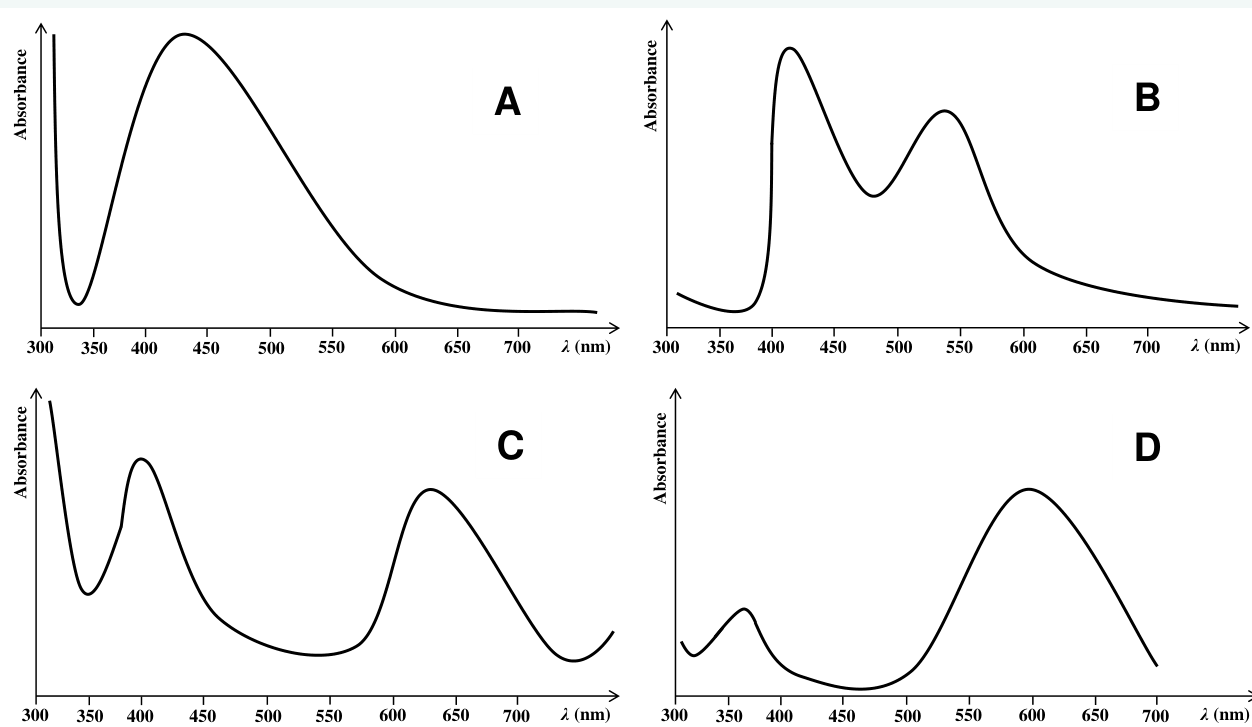
5.3 Укажите элемент(ы) первого переходного ряда, трёхвалентный(е) катион(ы) которого(ых) M^{III} , находясь в **октаэдрической** позиции, диамагнитен(ны) в низкоспиновом состоянии и парамагнитен(ны) в высокоспиновом состоянии.

5.4 На рисунке ниже показано расщепление d-орбиталей в додекаэдрическом кристаллическом поле. Распределите электроны хромофора $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{O}_8]^{\text{dod}}$ для обоих существующих вариантов заполнения.

5.5 Выведите неравенства (например, $P < E_1 + E_2 + E_3$), связывающие величину энергии спаривания (P) с энергиями E_1 , E_2 и E_3 для обоих вариантов заполнения.

5.6 Полагая, что $P > E_3$, укажите элемент(ы) первого переходного ряда, двухвалентный катион которого(ых) M^{II} , находясь в додекаэдрической позиции, диамагнитен в низкоспиновом состоянии и парамагнитен в высокоспиновом состоянии.

На рисунках ниже представлены упрощённые спектры поглощения четырёх окрашенных минералов — кроваво-красного богемского граната, зелёного уваровита, синего сапфира и жёлто-оранжевого цитрина.



5.7 Сопоставьте спектры с минералами.

5.8 Как будет выглядеть богемский гранат при освещении монохроматическим сине-зелёным светом?

- ☐ Красным ☐ Синим ☐ Жёлто-оранжевым ☐ Чёрным
☐ Жёлтым ☐ Сине-зелёным ☐ Фиолетовым ☐ Белым

Андрадит — ещё один минерал группы гранатов; его химический состав — $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$. Двойное катионное замещение — Fe^{III} на Ti^{IV} в октаэдрической позиции и Si^{IV} на Fe^{III} в тетраэдрической позиции — приводит к образованию чёрного шорломита. Его химический состав можно выразить формулой $\text{Ca}_3[\text{Fe}, \text{Ti}]_2^{\text{oct}}([\text{Si}, \text{Fe}]^{\text{tet}}\text{O}_4)_3$.

5.9 Рассчитайте, какой процент ионов Si^{IV} в образце шорломита должен быть замещён ионами Fe^{III} , если известно, что 5% ионов Fe^{III} в октаэдрических позициях замещены ионами Ti^{IV} .

Окраска минерала обусловлена двумя хромофорами: $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_6]^{\text{oct}}$ и $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4]^{\text{tet}}$.

Центральные ионы обоих хромофоров имеют одинаковое число неспаренных электронов.

5.10 Изобразите диаграммы расщепления d-орбиталей обоих хромофоров и заполните их электронами.

Тетраэдрическое поле вызывает меньшее расщепление, чем октаэдрическое поле ($\Delta_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \Delta_{\text{oct}}$). Удивительно, что для иона Fe^{III} энергия первого d-d-перехода (хотя и очень слабого) в октаэдрическом хромофоре меньше ($11\,000\text{ cm}^{-1}$), чем в тетраэдрическом ($22\,000\text{ cm}^{-1}$).

5.11 Рассчитайте величину энергии спаривания (P) и величины расщепления Δ_{oct} и Δ_{tet} . Считайте, что энергия спаривания одинакова в обоих хромофорах.

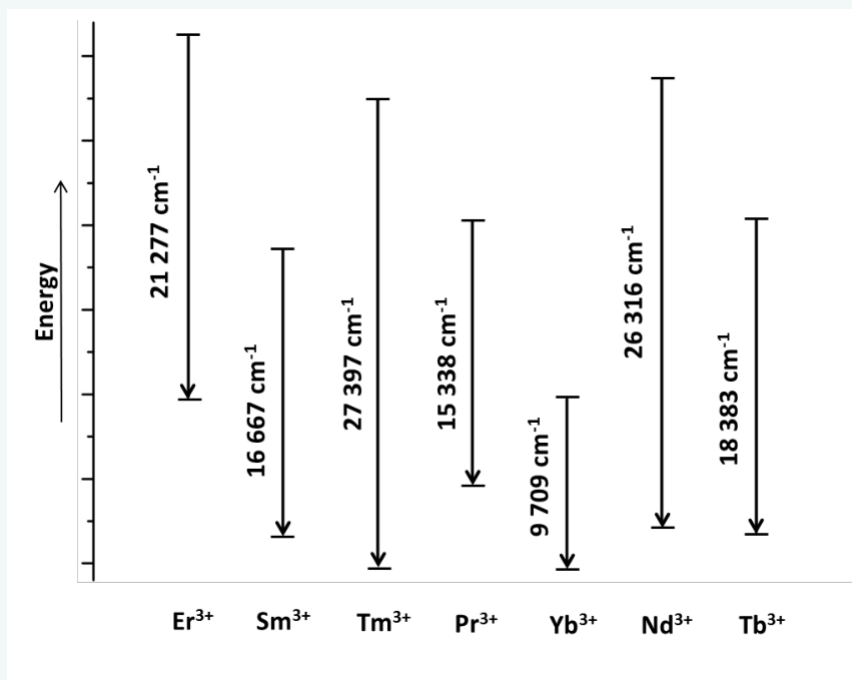
Синтетический гранат YAG (иттрий-алюминиевый гранат), используемый в оптоэлектронике, имеет состав $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Его структура получается из общей структуры гранатов $\text{A}_3\text{B}_2(\text{SiO}_4)_3$ при размещении ионов Y^{III} и Al^{III} в позициях A, B и Si.

5.12 На основании ваших знаний об относительных размерах ионных радиусов определите, какой катион занимает каждую из позиций.

5.13 Для применения в светодиодной технике YAG легируют ионами Ce^{III} . Определите значения x и y в формуле YAG, в котором 5% атомов иттрия замещены церием. (Если вы не получили результат, используйте $x = 2.25$ и $y = 0.75$.)

5.14 YAG, легированный Ce^{III} , получают отжигом смеси Y_2O_3 , Al_2O_3 и CeO_2 в атмосфере H_2 . Используя формулу из 5.13, запишите уравнение этой реакции с наименьшими целочисленными стехиометрическими коэффициентами.

Легирование структуры YAG ионами редкоземельных элементов позволяет создавать лазеры с длинами волн излучения от УФ- до средней ИК-области. На схеме ниже показаны упрощённые энергетические f-f-переходы некоторых ионов редкоземельных элементов.



5.15 У какого катиона имеется переход, соответствующий испусканию синего света?

☐ Er³⁺ ☐ Sm³⁺ ☐ Tm³⁺ ☐ Pr³⁺
☐ Yb³⁺ ☐ Nd³⁺ ☐ Tb³⁺

5.16 Рассчитайте длину волны этого излучения.

5.17 Согласно легенде, Ной во время своего плавания использовал для освещения посох с камнем граната. Учитывая только эффект фотолюминесценции, определите цвет лазерного излучения, испускаемого его посохом, если бы камень был кроваво-красным богемским гранатом.

☐ Красный ☐ Синий ☐ Жёлто-оранжевый ☐ Чёрный
☐ Жёлтый ☐ Сине-зелёный ☐ Фиолетовый ☐ Белый

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Для **5.4–5.6** используйте обычный порядок уровней в додекаэдрическом поле

$$\varepsilon_a < \varepsilon_b < \varepsilon_c = \varepsilon_d < \varepsilon_e,$$

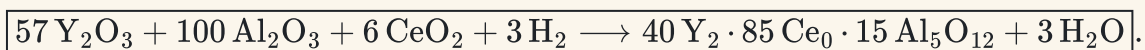
с промежутками между соседними уровнями g_L, g_M, g_H , снизу вверх. Отсутствие диаграммы не позволяет подтвердить их соответствие E_1, E_2, E_3 .

- 5.1:** $\rho = 4.348 \text{ g cm}^{-3}$.
- 5.2:** Хром(III), Cr³⁺, [Cr+3]: d^3 , конфигурация $t_{2g}^3 e_g^0$, с тремя неспаренными электронами.
- 5.3:** Кобальт, в виде кобальта(III), Co³⁺, [Co+3]: низкоспиновое состояние t_{2g}^6 , высокоспиновое состояние $t_{2g}^4 e_g^2$.
- 5.4:** Железо(II), Fe²⁺, [Fe+2], имеет конфигурацию d^6 . Состояние с меньшим спином: $a^2 b^2 c^1 d^1 e^0$, два неспаренных электрона. Высокоспиновое состояние: $a^2 b^1 c^1 d^1 e^1$, четыре неспаренных электрона.
- 5.5:** Состояние с меньшим спином при $P < g_M + g_H$; высокоспиновое состояние при $P > g_M + g_H$. Если E_1, E_2, E_3 расположены снизу вверх, порог равен $E_2 + E_3$; если сверху вниз, он равен $E_1 + E_2$.
- 5.6:** Возможные диамагнитные ионы в состоянии с меньшим спином — титан(II), [Ti+2], хром(II), [Cr+2], и никель(II), [Ni+2], для которых необходимы соответственно условия $P < g_L$, $P < g_M$ и $P < g_H$. Условие $P > E_3$ исключает ион, связанный с этим промежутком. При расположении E_1, E_2, E_3 снизу вверх ответ — титан и хром; при нумерации сверху вниз — хром и никель.
- 5.7:** А: цитрин; В: богемский гранат; С: уваровит; D: сапфир.
- 5.8:** Чёрный, в рамках подразумеваемой модели поглощения.
- 5.9:** 3.33% позиций кремния(IV).
- 5.10:** Железо(III), Fe³⁺, [Fe+3], в обеих позициях имеет высокоспиновую конфигурацию d^5 : октаэдрическую $t_{2g}^3 e_g^2$, тетраэдрическую $e^2 t_2^3$. В обоих случаях имеется пять неспаренных электронов.

- **5.11:** В спектроскопических единицах,

$$\frac{P}{hc} = 30\,800\text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{oct}}}{hc} = 19\,800\text{ cm}^{-1}, \quad \frac{\Delta_{\text{tet}}}{hc} = 8\,800\text{ cm}^{-1}.$$

- **5.12:** Иттрий(III), $[\text{Y}^{3+}]$, занимает позиции А с координационным числом восемь. Алюминий(III), $[\text{Al}^{3+}]$, занимает как позиции В с координационным числом шесть, так и позиции Si с координационным числом четыре.
- **5.13:** Принимая формулу в виде $\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$, получаем $x = 2.85, y = 0.15$.
Замещающий ион — церий(III), $[\text{Ce}^{3+}]$.
- **5.14:**



Молекулярные реагент и продукт — водород $[\text{H}]$ и вода O .

- **5.15:** $[\text{Er}^{3+}]$, эрбий(III), $[\text{Er}^{3+}]$.
- **5.16:** $\lambda = 470.0\text{ nm}$.
- **5.17:** Сине-зелёный, если считать, что испускаемый свет соответствует тому же электронному переходу, при котором гранат поглощает свет.

Решение

Гранаты и оксиды металлов — протяжённые кристаллические твёрдые вещества, поэтому молекулярная запись SMILES не описывала бы их структуры. Приведённые выше записи SMILES атомных ионов обозначают соответствующие ионы, но не кодируют их координационную геометрию или общую кислородную решётку. В кислородных позициях формально находятся оксид-ионы, O^{2-} , $[\text{O}^{2-}]$.

5.1 — Плотность альмандина

Используя стандартные атомные массы,

$$\begin{aligned} M(\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3) &= 3M(\text{Fe}) + 2M(\text{Al}) + 3M(\text{Si}) + 12M(\text{O}) \\ &= 497.74\text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Каждая элементарная ячейка содержит восемь формульных единиц, поэтому

$$m_{\text{cell}} = \frac{8M}{N_A}.$$

Объём ячейки равен

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (11.50 \times 10^{-8}\text{ cm})^3 = 1.520875 \times 10^{-21}\text{ cm}^3.$$

Следовательно,

$$\rho = \frac{8(497.74\text{ g mol}^{-1})}{(6.02214076 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1})(1.520875 \times 10^{-21}\text{ cm}^3)} = 4.348\text{ g cm}^{-3}.$$

5.2 — Октаэдрический хром(III)

Хром(III) имеет три d -электрона. В октаэдрическом поле три орбитали t_{2g} лежат ниже двух орбиталей e_g . По правилу Хунда на каждой нижней орбитали размещается по одному электрону.

Требуемая диаграмма имеет вид:

Уровень	Орбитали	Заполнение электронами
Верхний e_g	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	Обе пусты
Нижний t_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

Таким образом,

$$\boxed{t_{2g}^3 e_g^0}, \quad S = \frac{3}{2}.$$

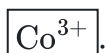
Шесть соседних атомов кислорода расположены вдоль трёх взаимно перпендикулярных координационных осей. Эта геометрия не отражена в записи SMILES центрального иона.

5.3 — Октаэдрический трёхвалентный ион с диамагнитным низкоспиновым состоянием

Требуемая конфигурация — d^6 :

- Низкоспиновая: все шесть электронов занимают t_{2g} , образуя три пары.
- Высокоспиновая: $t_{2g}^4 e_g^2$, с четырьмя неспаренными электронами.

Для трёхвалентного иона первого переходного ряда конфигурация d^6 соответствует кобальту(III):



Ион с конфигурацией d^0 был бы диамагнитен при любом варианте заполнения и потому не удовлетворял бы условию вопроса.

5.4 — Додекаэдрическое железо(II)

Железо(II) имеет шесть d -электронов.

Поскольку диаграмма из листа ответов отсутствует, опишем обычную додекаэдрическую схему в порядке возрастания энергии: нижний невырожденный уровень a , второй невырожденный уровень b , вырожденная пара c, d и верхний невырожденный уровень e .

Требуемые варианты заполнения:

Уровень, начиная с верхнего	Состояние с меньшим спином	Высокоспиновое состояние
e	Пуст	$\uparrow$
c, d	$\uparrow, \uparrow$	$\uparrow, \uparrow$
b	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow$
a	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{С меньшим спином: } a^2 b^2 c^1 d^1, \quad S &= 1, \\ \text{Высокоспиновое: } a^2 b^1 c^1 d^1 e^1, \quad S &= 2. \end{aligned}$$

Оба состояния парамагнитны. Спаривание двух электронов на одной из вырожденных орбиталей c, d потребовало бы дополнительной энергии спаривания без понижения их орбитальной энергии, поэтому оно невыгодно.

5.5 — Неравенства для энергии спаривания

Определим

$$g_L = \varepsilon_b - \varepsilon_a, \quad g_M = \varepsilon_c - \varepsilon_b, \quad g_H = \varepsilon_e - \varepsilon_c.$$

Учитывая затраты энергии спаривания P на каждую дважды занятую орбиталь, получаем

$$U_{LS} = 2\varepsilon_a + 2\varepsilon_b + 2\varepsilon_c + 2P$$

и

$$U_{HS} = 2\varepsilon_a + \varepsilon_b + 2\varepsilon_c + \varepsilon_e + P.$$

Их разность равна

$$U_{HS} - U_{LS} = \varepsilon_e - \varepsilon_b - P = g_M + g_H - P.$$

Таким образом,

$P < g_M + g_H$: состояние с меньшим спином, $P > g_M + g_H$: высокоспиновое состояние.
--

При равенстве оба состояния в этой модели имеют одинаковую энергию.

Таким образом, физический порог — это **разность энергий самой высокой и второй снизу орбиталей**. В обозначениях отсутствующей диаграммы он выражается следующим образом:

Обозначения промежутков снизу вверх	Условие для состояния с меньшим спином	Условие для высокоспинового состояния
E_1, E_2, E_3	$P < E_2 + E_3$	$P > E_2 + E_3$
E_3, E_2, E_1	$P < E_1 + E_2$	$P > E_1 + E_2$

5.6 — Диамагнитные двухвалентные ионы в додекаэдрическом поле

При нечётном числе электронов ион не может быть диамагнитным. Для чётного числа электронов возможны следующие варианты полного заполнения нижних уровней:

Ион	Число d -электронов	Диамагнитное заполнение	Условие такого заполнения
Титан(II), Ti^{2+}	d^2	a^2	$P < g_L$
Хром(II), Cr^{2+}	d^4	a^2b^2	$P < g_M$
Никель(II), Ni^{2+}	d^8	$a^2b^2c^2d^2$	$P < g_H$

У каждого из них имеется парамагнитное высокоспиновое состояние. Ион с конфигурацией d^6 остаётся парамагнитным в состоянии с меньшим спином, как установлено в 5.4; ион с конфигурацией d^{10} остаётся диамагнитным.

Заданное условие $P > E_3$ исключает тот вариант с замкнутыми оболочками, для которого требуется $P < E_3$:

- Если $E_3 = g_H$, ответ — **титан и хром**.
- Если $E_3 = g_L$, ответ — **хром и никель**.
- Если $E_3 = g_M$, ответ — **титан и никель**.

Чтобы выбрать подразумеваемый случай, не делая предположений об обозначениях, необходима исходная диаграмма.

5.7 — Отнесение спектров поглощения

Наблюдаемый цвет обусловлен теми длинами волн видимого света, которые поглощаются сравнительно слабо.

Спектр	Минерал	Причина
A	Цитрин	Сильное поглощение в фиолетово-синей области оставляет преимущественно жёлто-оранжевый свет.
B	Богемский гранат	Сильное поглощение синего и зелёного света при гораздо более слабом поглощении красного обуславливает красную окраску.
C	Уваровит	Поглощение в фиолетовой/синей и красной областях оставляет окно пропускания в зелёной области.
D	Сапфир	Сильное поглощение в жёлто-оранжевой/красной области оставляет синий свет относительно непоглощённым.

5.8 — Гранат при монохроматическом сине-зелёном освещении

Сине-зелёный свет попадает в область сильного поглощения в спектре граната. В рамках подразумеваемой обычной модели окраски из камня выходит мало света, а в падающем свете отсутствует красная составляющая, которая могла бы обеспечить привычную красную окраску.

Поэтому ответ:

Чёрный.

5.9 — Сопряжённое замещение в шорломите

Замещение железа(III), Fe^{3+} , титаном(IV), Ti^{4+} , $[\text{Ti}+4]$, увеличивает положительный заряд на единицу при каждом замещении.

Замещение кремния(IV), Si^{4+} , $[\text{Si}+4]$, железом(III) уменьшает его на единицу. Поэтому электронейтральность требует равного **числа** этих двух замещений.

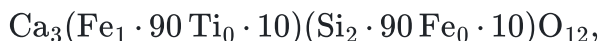
На одну формульную единицу приходятся две октаэдрические позиции железа и три тетраэдрические позиции кремния. Следовательно,

$$n(\text{октаэдрические замещения}) = 0.05 \times 2 = 0.10.$$

Такое же число тетраэдрических позиций, 0.10, должно быть замещено, что даёт

$$\frac{0.10}{3} \times 100\% = 3.33\%.$$

Соответствующий состав с учётом позиций можно записать как



где первые скобки описывают октаэдрические позиции, а вторые — тетраэдрические.

5.10 — Железо(III) в октаэдрических и тетраэдрических позициях

Железо(III) имеет конфигурацию d^5 . Слабое поле кислородных лигандов, особенно при тетраэдрической координации, приводит к высокоспиновому состоянию. Поэтому оба хромофора имеют пять неспаренных электронов, что согласуется с условием.

Для **октаэдрического** хромофора изобразите:

Уровень	Заполнение
Верхний e_g , две орбитали	$\uparrow, \uparrow$
Нижний t_{2g} , три орбитали	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$

Отсюда,

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

Для **тетраэдрического** хромофора порядок меняется на обратный: две орбитали e лежат ниже, а три орбитали t_2 — выше.

Уровень	Заполнение
Верхний t_2 , три орбитали	$\uparrow, \uparrow, \uparrow$
Нижний e , две орбитали	$\uparrow, \uparrow$

Отсюда,

$$e^2 t_2^3.$$

В обоих случаях $S = 5/2$. Тетраэдрическая диаграмма соответствует четырём соседним атомам кислорода в вершинах тетраэдра; октаэдрическая диаграмма — шести соседним атомам вдоль координационных осей.

5.11 — Энергия спаривания и расщепление в кристаллическом поле

В каждом высокоспиновом основном состоянии d^5 на каждой орбитали находится один электрон. При рассматриваемом возбуждении электрон переходит с верхней орбитали на нижнюю, где он должен образовать пару.

Это понижает одноэлектронную орбитальную энергию на Δ , но требует затрат энергии спаривания P . Поэтому результирующая энергия перехода равна

$$E_{\text{transition}} = P - \Delta.$$

Для октаэдрического иона конфигурация изменяется следующим образом:

$$t_{2g}^3 e_g^2 \longrightarrow t_{2g}^4 e_g^1.$$

Для тетраэдрического иона,

$$e^2 t_2^3 \longrightarrow e^3 t_2^2.$$

Каждая возбуждённая конфигурация имеет три неспаренных электрона вместо пяти. Изменение суммарного спина объясняет слабую интенсивность этих переходов.

Определим энергии в спектроскопических единицах:

$$\tilde{P} = \frac{P}{hc}, \quad \tilde{\Delta} = \frac{\Delta}{hc}.$$

Для заданных переходов должны выполняться соотношения

$$\begin{aligned} \tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{oct}} &= 11\,000 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{P} - \tilde{\Delta}_{\text{tet}} &= 22\,000 \text{ cm}^{-1}, \end{aligned}$$

причём

$$\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = \frac{4}{9} \tilde{\Delta}_{\text{oct}}.$$

Вычитая первое уравнение из второго,

$$\left(1 - \frac{4}{9}\right) \tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 11\,000 \text{ cm}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{oct}} = 19\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

$$\boxed{\tilde{\Delta}_{\text{tet}} = 8\,800 \text{ cm}^{-1}},$$

и

$$\boxed{\tilde{P} = 11\,000 + 19\,800 = 30\,800 \text{ cm}^{-1}}.$$

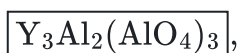
Поскольку P превышает обе величины расщепления, предположение о высокоспиновых основных состояниях согласуется с результатом.

5.12 — Позиции катионов в YAG

Иттрий(III) значительно крупнее алюминия(III). Поэтому он занимает более крупные додекаэдрические позиции А с координационным числом восемь.

Алюминий(III) занимает как октаэдрические позиции В с координационным числом шесть, так и тетраэдрические позиции с координационным числом четыре, обычно занимаемые кремнием.

Распределение по позициям имеет вид



что эквивалентно $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

5.13 — Пятипроцентное замещение церием

Если понимать отсутствующую формулу как $\text{Y}_x\text{Ce}_y\text{Al}_5\text{O}_{12}$, на формульную единицу приходится три позиции иттриевого типа:

$$x + y = 3.$$

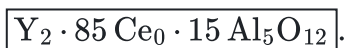
Замещение 5% из них церием(III) даёт

$$y = 0.05(3) = 0.15, \quad x = 3 - 0.15 = 2.85.$$

Таким образом,

$$\boxed{x = 2.85, \quad y = 0.15},$$

а состав имеет вид

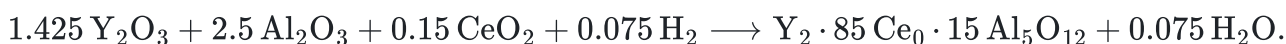


Замещение изовалентное, поэтому оно не требует образования дефекта для компенсации заряда.

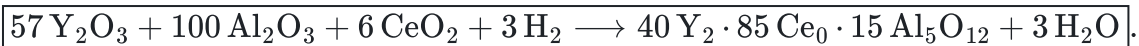
5.14 — Получение YAG, легированного церием

Реагенты — оксид иттрия(III), оксид алюминия, оксид церия(IV) и водород. Церий восстанавливается из степени окисления +4 в CeO_2 до +3 в гранате, а водород образует воду.

Для одной формульной единицы уравнение материального баланса имеет вид



Умножение на 40 даёт



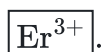
Обе части содержат 114 атомов Y, 200 Al, 6 Ce, 483 O и 6 H. У коэффициентов нет общего делителя. В частности, коэффициент перед оксидом иттрия составляет 57/40 от коэффициента перед продуктом, поэтому 40 — наименьший допустимый положительный целочисленный коэффициент перед продуктом.

Молекулярные вещества — водород, H_2 , [H][H], и вода, H_2O , O.

5.15 — Катион, испускающий синий свет

Синему свету с длинами волн около 450–495 nm приблизительно соответствует диапазон $20\,200\text{--}22\,200\text{ cm}^{-1}$.

Переход $21\,277\text{ cm}^{-1}$ на диаграмме лежит в этом интервале и принадлежит



5.16 — Длина волны излучения

Длина волны и волновое число — взаимно обратные величины:

$$\lambda = \frac{1}{\tilde{\nu}}.$$

Таким образом,

$$\lambda = \frac{1}{21\,277\text{ cm}^{-1}} = 4.69991 \times 10^{-5}\text{ cm} = 469.991\text{ nm}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\lambda \approx 470.0\text{ nm}}.$$

5.17 — Цвет фотолюминесценции

В подразумеваемой интерпретации испускание соответствует электронному переходу, обратному переходу, ответственному за поглощение.

При освещении белым светом гранат выглядит кроваво-красным, поскольку сильно поглощает дополнительную сине-зелёную составляющую. При переходе, обратном этому переходу поглощения, испускаются фотоны с энергией, соответствующей сине-зелёному свету.

Таким образом, подразумеваемый ответ:

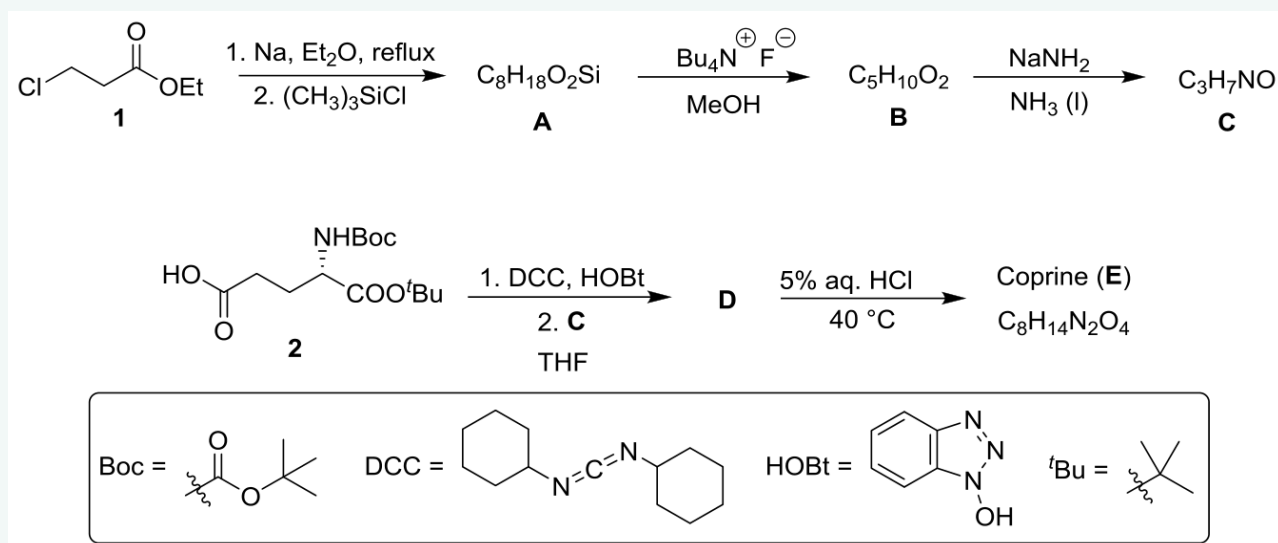
$\boxed{\text{Сине-зелёный}}.$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Пойдём за грибами

Сбор грибов — одно из традиционных увлечений чехов и словаков. Среди встречающихся у нас видов грибов есть как съедобные, так и несъедобные или даже ядовитые.

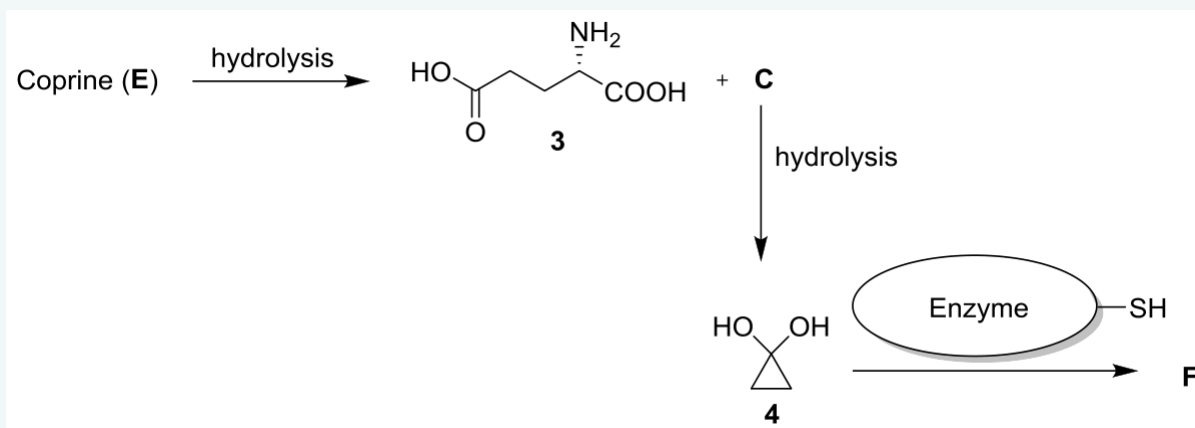
Навозник серый (*Coprinopsis atramentaria*) считается съедобным и вкусным грибом. Он содержит природное соединение под названием коприн (**E**), которое можно легко синтезировать из этил-3-хлорпропаноата (**1**).



6.1 Изобразите формулы соединений **A–E**, при необходимости указав стереохимию.

Подсказка: первая реакция, приводящая к соединению **A**, протекает через образование металлоорганического соединения, которое затем циклизуется.

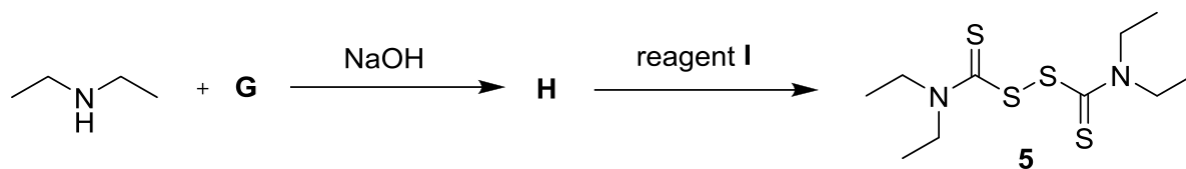
В организме человека коприн гидролизуется с образованием L-глутаминовой кислоты (**3**) и соединений **C** и **4**, которые обуславливают неблагоприятные побочные эффекты коприна. Они ингибируют фермент ацетальдегиддегидрогеназу, участвующий в метаболизме алкоголя. При ингибировании этого фермента ацетальдегид, образующийся под действием алкогольдегидрогеназы, накапливается в организме, вызывая сильные симптомы похмелья (так называемый антабусный эффект). Активный центр фермента содержит цистеиновую группу SH, которая блокируется соединением **C** или **4**.



Enzyme = ацетальдегиддегидрогеназа

6.2 Используя приведённое выше условное изображение ацетальдегиддегидрогеназы, изобразите структуру **F** фермента, ингибированного соединением **4**.

Антабусный эффект получил своё название от антабуса (**5**) — наиболее известного препарата, применяемого для лечения алкогольной зависимости. Этот препарат можно синтезировать по следующей схеме.



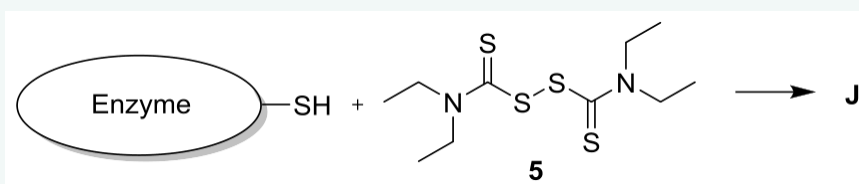
6.3 Изобразите формулы соединений **G** и **H**.

Подсказка: соединение **H** содержит пять атомов углерода.

6.4 Отметьте в следующем списке все реагенты, которые можно использовать в качестве **I**.

☐ <i>m</i> -хлорпербензойная кислота (mCPBA)	☐ разбавленный раствор H_2O_2
☐ $\text{Zn} / \text{CH}_3\text{COOH}$	☐ NaBH_4
☐ I_2	☐ горячая концентрированная H_2SO_4
☐ $\text{K}_2\text{CO}_3, \text{H}_2\text{O}$	☐ AlCl_3

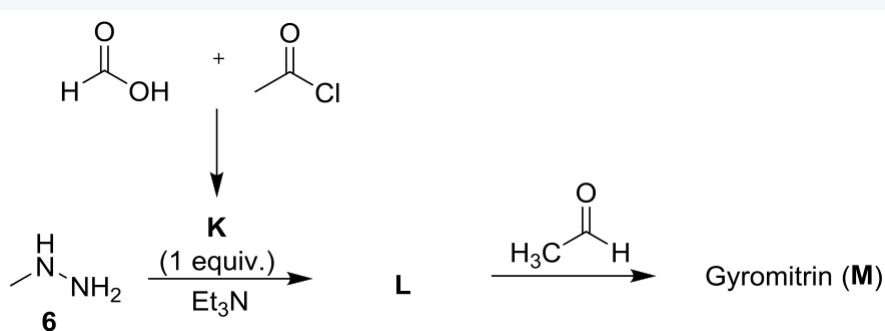
Механизм ингибирования ацетальдегиддегидрогеназы антабусом сходен с действием соединений **C** и **4**.



Enzyme = ацетальдегиддегидрогеназа

6.5 Используя приведённое выше условное изображение ацетальдегиддегидрогеназы, изобразите структуру **J** фермента, ингибированного антабусом (**5**). Подсказка: в структуре должны присутствовать три атома серы.

Строчок обыкновенный (*Gyromitra esculenta*) — ещё один интересный гриб. Хотя в прошлом его считали съедобным (*esculentus* по-латыни означает «съедобный»), имеются убедительные доказательства того, что этот гриб ядовит из-за содержания гиромитрина (**M**). Это природное соединение можно получить из *N*-метилгидразина (**6**):



6.6 Изобразите формулы соединений **K – M**.

В организме человека гиромитрин (**M**) гидролизуется с образованием *N*-метилгидразина (**6**), обладающего выраженной гепатотоксичностью. Гидролиз гиромитрина (**M**) начинается сразу после его попадания в кислую среду желудка человека, где гидролизуются как амидная, так и иминная группы.

Рассмотрим гидролиз амидного фрагмента молекулы гиромитрина. Волновое число валентного колебания соответствующей связи C—N составляет $1\,293.0\text{ см}^{-1}$, а форма поверхности потенциальной энергии при изотопном замещении существенно не изменяется.

6.7 Рассчитайте максимально возможный гипотетический кинетический изотопный эффект при температуре тела человека, 37°C , для данной реакции гидролиза, предполагая, что оба соответствующих атома — азота и углерода — были одновременно замещены: ^{14}N на изотоп ^{15}N , а ^{12}C на изотоп ^{13}C . Считайте, что на константы скорости влияет только нулевая колебательная энергия. Примите молярные массы всех изотопов равными целым числам. На всех этапах расчёта используйте пять значащих цифр.

6.8 После этих изотопных замещений скорости гидролиза существенно не различаются. Какая из следующих стадий *наиболее вероятно* является скоростьюопределяющей?

- ☐ Нуклеофильная атака воды на протонированный амидный фрагмент
- ☐ Разрыв связи C—N
- ☐ Протонирование молекулы гиромитрина

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В записях SMILES аддуктов фермента * обозначает остальную часть фермента, связанную с атомом серы цистеина активного центра.

• 6.1

Соединение	Идентификация	SMILES
A	1-Этоксид-1-(триметилсилилокси)циклопропан	<chem>CCOC1(O[Si](C)(C)C)CC1</chem>
B	1-Этоксидциклопропан-1-ол	<chem>CCOC1(O)CC1</chem>
C	1-Аминоциклопропан-1-ол	<chem>NC1(O)CC1</chem>
D	α -трет-Бутиловый эфир коприн с N^α -Вос-защитой; конфигурация аминокислотного центра S	<chem>CC(C)(C)OC(=O)N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)OC(C)(C)C</chem>
E	Коприн, N^5 -(1-гидроксициклопропил)-L-глутамин; конфигурация аминокислотного центра S	<chem>N[C@@H](CCC(=O)NC1(O)CC1)C(=O)O</chem>

- **6.2 F** — связанный с ферментом полутиокеталь циклопропанона, *SC1(O)CC1. Один и тот же атом углерода циклопропана несёт группы OH и S—Enzyme.
- **6.3 G** — сероуглерод, S=C=S. **H** — N,N -диэтилдитиокарбамат натрия, CCN(CC)C(=S)[S-].[Na+].
- **6.4** Выберите:

- *m*-хлорпербензойную кислоту, O=C(O)c1ccccc(Cl)c1;
- разбавленный раствор пероксида водорода, OO;
- иод, I2.

Не выбирайте горячую концентрированную серную кислоту: она способствует разложению дитиокарбамата.

- **6.5 J** — смешанный дисульфид фермента и диэтилдитиокарбамата, *SSC(=S)N(CC)CC. Изобразите Enzyme-S-S-C(=S)-N(Et)2.
- **6.6**

Соединение	Идентификация	SMILES
K	Уксусно-муравьиный ангидрид, смешанный ангидрид уксусной и муравьиной кислот	<chem>CC(=O)OC=O</chem>
L	<i>N</i> -Амино- <i>N</i> -метилформамид	<chem>CN(N)C=O</chem>
M	Гиромитрин, <i>N</i> -метил- <i>N</i> -формилгидразон ацетальдегида	<chem>CC=NN(C)C=O</chem>

В приведённой схеме *E/Z*-геометрия гидразона не указана.

- **6.7**

$$\left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} \approx 1.12$$

Округление промежуточных результатов до пяти значащих цифр даёт **1.1165**; сохранение дополнительных цифр даёт **1.1166**.

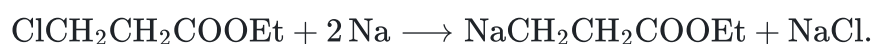
- **6.8** Выберите **нуклеофильную атаку воды на протонированный амидный фрагмент**.

Решение

Во всех уравнениях **Et** обозначает этил, а **Enz** — остаток фермента, связанный с атомом серы его активного центра. В балансах реакций гидролиза и снятия защитных групп используются нейтральные органические структуры; протонирование в кислом растворе не изменяет установленный порядок связей между атомами.

6.1 — Синтез коприна

Образование A. Исходное вещество **1** — этил-3-хлорпропаноат, CCOC(=O)CCC1. Под действием натрия образуется его натрийорганическое производное:



Промежуточное соединение, этил-3-натрийпропаноат, имеет ионную запись SMILES CCOC(=O)C[CH2-].[Na+]. Его концевой карбанион внутримолекулярно атакует карбонильную группу сложного эфира. Электроны карбонильной π -связи переходят на кислород, и образуется трёхчленный цикл: 1-этоксциклопропан-1-олят натрия, CCOC1([O-])CC1.[Na+].

Хлортриметилсилан, $\text{C}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{Cl}$, связывает этот алкоголь по атому кислорода с образованием **A**. Суммарное уравнение имеет вид



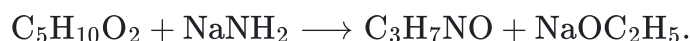
Хлорид натрия имеет запись $[\text{Na}^+].[\text{Cl}^-]$. Структура **A** содержит требуемые восемь атомов углерода: три в цикле, два в этоксигруппе и три, связанные с кремнием.

Образование В. Фторид-ион, $[\text{F}^-]$, атакует кремний и удаляет триметилсилильную защитную группу. Метанол, CO , служит источником протона для высвободившегося атома кислорода. Сбалансированное сокращённое ионное уравнение имеет вид



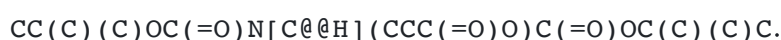
Кремнийсодержащий продукт — фтортриметилсилан, $\text{C}[\text{Si}](\text{C})(\text{C})\text{F}$; метоксид-ион имеет запись $[\text{O}^-]$. Таким образом, **B** — этиловый полукеталь циклопропанона, в котором группы OH и OEt находятся при одном и том же атоме углерода цикла.

Образование С. Амид натрия, $[\text{Na}^+].[\text{NH}_2^-]$, в жидком аммиаке, N , замещает этоксигруппу аминогруппой. Формальное суммарное уравнение имеет вид



Этилат натрия имеет запись $\text{CC}[\text{O}^-].[\text{Na}^+]$. Превращение может протекать через циклопропанон, $\text{O}=\text{C}1\text{CC}1$, с последующим присоединением азота и переносом протона. Следовательно, **C** — соответствующий полуаминаль, 1-аминоциклопропан-1-ол.

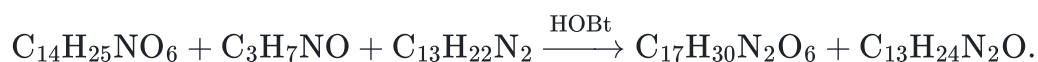
Образование D. Соединение **2** — α -трет-бутиловый эфир *N*-Вос-L-глутаминовой кислоты:



Его карбоксильная группа боковой цепи свободна, тогда как α -аминогруппа и α -карбоксильная группа защищены. Поэтому при конденсации карбоксильная группа боковой цепи соединяется с аминогруппой **C**, образуя **D**.

Дициклогексилкарбодиимид, DCC , $\text{C}1\text{CCCCC}1\text{N}=\text{C}=\text{NC}1\text{CCCCC}1$, превращается в 1,3-дициклогексилмочевину, $\text{O}=\text{C}(\text{NC}1\text{CCCCC}1)\text{NC}1\text{CCCCC}1$. HOt , 1-гидроксибензотриазол, $\text{O}n1nnc2\text{CCCCC}21$, способствует активации ацильной группы; тетрагидрофуран, $\text{C}1\text{CCOC}1$, служит растворителем.

Сбалансированное суммарное уравнение конденсации в молекулярных формулах имеет вид



Реагентами являются **2**, **C** и DCC ; продуктами — **D** и дициклогексилмочевина. DCC формально присоединяет элементы воды, выделяющейся при образовании амида.

Образование E. Водный раствор хлороводорода, Cl , удаляет обе кислотолабильные защитные группы. При удалении Вос-группы выделяется диоксид углерода, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; отщепление трет-бутильных групп можно отразить в балансе с помощью 2-метилпропена, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$:

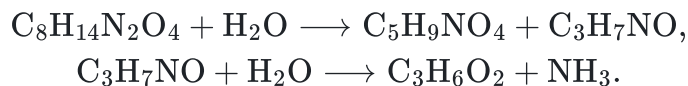


При этом образуется коприн **E** со свободными α -аминогруппой и α -карбоксильной группой.

Аминокислотный стереоцентр сохраняет конфигурацию *S*, заданную в **2**. Ни одна из этих стадий не требует разрыва связи при этом стереоцентре. Замещённый атом углерода циклопропана не является стереогенным, поскольку оба направления обхода цикла от него идентичны.

6.2 — Ингибирование соединением **4**

Указанные реакции гидролиза описываются следующими сбалансированными уравнениями:



Продуктами первого уравнения являются L-глутаминовая кислота **3**, $\text{N}[\text{C}(\text{C}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{O})]$ и **С**. Во второй реакции образуются циклопропан-1,1-диол **4**, $\text{OC1}(\text{O})\text{CC1}$, и аммиак. Вода имеет запись O.

Соединение **4** представляет собой гидрат циклопропанона:



Тиольная группа фермента, представленная записью *S, присоединяется к циклопропанону. Сера образует связь с карбонильным атомом углерода, карбонильная π -связь разрывается с переходом электронов на кислород, а перенос протона приводит к образованию полутиокетала **F**.

Суммарное уравнение, исходя из гидрата, имеет вид

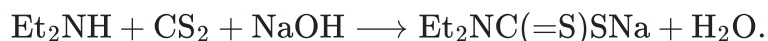


Здесь формула продукта обозначает **F**, $\text{*SC1}(\text{O})\text{CC1}$. На требуемом рисунке сохраните овал, обозначающий фермент, и соедините его через атом серы с одной из вершин треугольника циклопропана. К той же вершине присоедините группу OH. Циклопропановое кольцо остаётся целым.

6.3 — Идентификация **G** и **H**

Диэтиламин, CCNCC , уже содержит четыре атома углерода. Сероуглерод **G** служит источником пятого атома углерода, необходимого в **H**.

Амин атакует электрофильный атом углерода сероуглерода, а гидроксид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, отщепляет протон, связанный с азотом:



Таким образом, **H** — *N*, *N*-диэтилдитиокарбамат натрия. Четыре атома углерода его этильных групп и один тиокарбонильный атом углерода соответствуют подсказке о пяти атомах углерода.

6.4 — Подходящие окислители

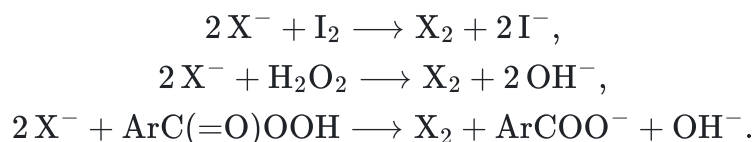
Антабус **5** — это дисульфирам, тетраэтилтиурамдисульфид:



Пусть X^- обозначает *N*, *N*-диэтилдитиокарбамат-анион, $\text{CCN}(\text{CC})\text{C}(=\text{S})[\text{S}^-]$, а X_2 — дисульфирам, два фрагмента которого соединены связью S—S. Требуемая полуреакция окисления имеет вид



Три подходящих реагента дают следующие сбалансированные сокращённые ионные уравнения:



В последнем уравнении Ar — 3-хлорфенил, поэтому окислителем является mCPBA. Ионные побочные продукты — иодид, [I⁻]; гидроксид, [OH⁻]; и 3-хлорбензоат, O=C([O-])c1ccccc(Cl)c1.

Горячая концентрированная серная кислота не подходит. Серная кислота, OS(=O)(=O)O, сильно подкисляет среду, содержащую дитиокарбамат. Образующаяся *N,N*-диэтилдитиокарбамина кислота, CCN(CC)C(=S)S, склонна к расщеплению на диэтиламин и сероуглерод; нагревание способствует этому разложению. С учётом протонирования выделившегося амина получаем



Протонированный амин — диэтиламмоний, CC[NH2+]CC. Поэтому окислительные свойства серной кислоты не делают горячую концентрированную серную кислоту подходящим реагентом для сохранения и соединения молекул этого субстрата.

Остальные невыбранные реагенты также не обеспечивают требуемого окисления:

Реагент	Название и SMILES	Причина
Zn / CH ₃ COOH	Цинк [Zn]; уксусная кислота <chem>CC(=O)O</chem>	Восстановительная система
NaBH ₄	Борогидрид натрия [Na+]. [BH ₄ -]	Восстановитель
K ₂ CO ₃ , H ₂ O	Карбонат калия [K+]. [K+]. [O-]C(=O)[O-]; вода O	Создаёт щелочную среду, но не обеспечивает требуемого окисления
AlCl ₃	Хлорид алюминия <chem>Cl[Al](Cl)Cl</chem>	Кислота Льюиса, а не требуемый окислитель

6.5 — Ингибирование дисульфидом

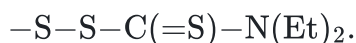
Атом серы цистеина фермента атакует один из атомов серы дисульфидной связи дисульфирама. При разрыве этой связи высвобождается диэтилдитиокарбаматный фрагмент, а фермент остаётся в форме смешанного дисульфида.

Сбалансированное уравнение с нейтральными формами имеет вид



Второй продукт — дитиокарбамина кислота, идентифицированная выше.

Для **J** изобразите овал фермента, за которым следует



Три атома серы в этой структуре — исходный атом серы цистеина, атом серы, соединяющий его с тиокарбонильным атомом углерода, и тиокарбонильный атом серы. Это соответствует записи *SSC(=S)N(CC)CC.

6.6 — Синтез гиомитрина

Образование К. Муравьиная кислота, $\text{O}=\text{CO}$, реагирует с ацетилхлоридом, $\text{CC}(=\text{O})\text{Cl}$, с образованием смешанного ангидрида **К**:

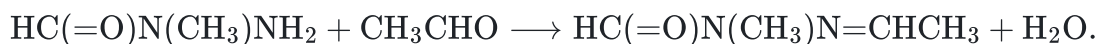


Этот смешанный ангидрид служит источником активированной формильной группы.

Образование Л. *N*-Метилгидразин **6**, CH_3NH , формилируется по атому азота, несущему метильную группу, с образованием **Л**. Концевая группа NH_2 должна оставаться доступной для последующей конденсации с альдегидом.

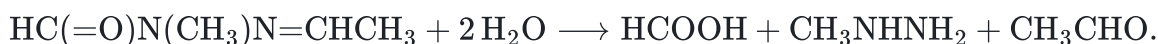
Триэтиламин, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, связывает образующуюся кислоту. Суммарное уравнение имеет вид $\text{CH}_3\text{NHNH}_2 + \text{HC}(=\text{O})\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3 + \text{Et}_3\text{N} \longrightarrow \text{HC}(=\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2 + \text{Et}_3\text{NH}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$. Побочный солевой продукт — ацетат триэтиламмония, $\text{CC}[\text{NH}^+](\text{CC})\text{CC} \cdot \text{CC}(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Образование М. Оставшаяся концевая аминогруппа конденсируется с ацетальдегидом, также называемым этаналем, $\text{CC}=\text{O}$, с отщеплением воды:



Продукт — гиомитрин **М**. Он содержит как формамидную группу, так и гидразонную группу $\text{C}=\text{N}$, описанные в тексте. Схема реакции задаёт порядок связей между атомами, но не устанавливает его *E/Z*-конфигурацию.

Суммарное уравнение гидролиза обеих групп имеет вид



Таким образом, продуктами являются муравьиная кислота, *N*-метилгидразин и ацетальдегид.

6.7 — Максимальный гипотетический кинетический изотопный эффект

Для гармонического валентного колебания связи

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

где f — силовая постоянная, а μ — приведённая масса. Неизменность поверхности потенциальной энергии означает, что f не изменяется при изотопном замещении.

Приведённые массы равны

$$\begin{aligned}\mu_{\text{light}} &= \frac{12 \times 14}{12 + 14} \text{ u} = 6.4615 \text{ u}, \\ \mu_{\text{heavy}} &= \frac{13 \times 15}{13 + 15} \text{ u} = 6.9643 \text{ u}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{\tilde{\nu}_{\text{heavy}}}{\tilde{\nu}_{\text{light}}} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{light}}}{\mu_{\text{heavy}}}} = 0.96323,$$

и

$$\tilde{\nu}_{\text{heavy}} = (1293.0)(0.96323) = 1245.5 \text{ cm}^{-1}.$$

Молярная нулевая энергия этого колебания равна

$$E_0 = \frac{1}{2} N_A h c \tilde{\nu}.$$

Максимальный эффект возникает, когда соответствующее валентное колебание полностью исчезает в переходном состоянии. Тогда изотопно-зависимая разность нулевых энергий полностью определяет разность энергий активации:

$$\Delta E_{\text{heavy}}^{\ddagger} - \Delta E_{\text{light}}^{\ddagger} = E_{0,\text{light}} - E_{0,\text{heavy}}.$$

Используя стандартные константы с пятью значащими цифрами,

$$\begin{aligned} h &= 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.9979 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1}, \\ N_A &= 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \\ R &= 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \end{aligned}$$

получаем разность с использованием округлённого промежуточного значения волнового числа:

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= \frac{1}{2} N_A h c (1293.0 - 1245.5) \text{ cm}^{-1} \\ &= 284.11 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Температура равна

$$T = 37 + 273.15 = 310.15 \text{ K},$$

поэтому

$$RT = 2578.7 \text{ J mol}^{-1}.$$

Поскольку на константы скорости должны влиять только нулевые энергии,

$$\begin{aligned} \left(\frac{k_{\text{light}}}{k_{\text{heavy}}} \right)_{\text{max}} &= \exp \left(\frac{\Delta E_0}{RT} \right) \\ &= \exp(0.11018) \\ &= \boxed{1.1165}. \end{aligned}$$

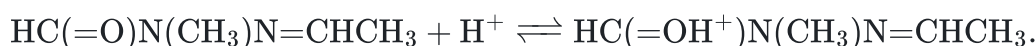
Таким образом, в этой предельной модели лёгкая молекула может гидролизироваться приблизительно **на 12% быстрее**.

Если на всех этапах сохранять дополнительные цифры, получаются $\Delta E_0 = 284.38 \text{ J mol}^{-1}$ и отношение 1.1166 с пятью значащими цифрами. Различие обусловлено исключительно округлением промежуточных результатов.

6.8 — Наиболее вероятная скоростьопределяющая стадия

Наиболее подходящий вариант — **нуклеофильная атака воды на протонированный амид**.

Протонирование карбонильной группы обычно представляет собой быстрое предварительное равновесие. Соответствующая протонированная частица — О-протонированный гиомитрин, $\text{CC}=\text{NN}(\text{C})\text{C}=[\text{OH}^+]$:



Затем вода атакует активированный карбонильный атом углерода:



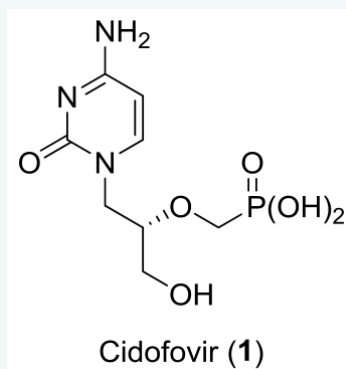
Продукт этого присоединения — протонированный тетраэдрический интермедиат, $\text{C}=\text{N}(\text{C})\text{C}(\text{O})[\text{OH}_2^+]$.

В ходе этого присоединения амидная связь $\text{C}-\text{N}$ остаётся целой. Поэтому малый изотопный эффект согласуется с тем, что скоростьопределяющей стадией является присоединение. При существенном разрыве связи $\text{C}-\text{N}$ на скоростьопределяющей стадии следовало бы ожидать более выраженного первичного изотопного эффекта. Следовательно, из предложенных вариантов наиболее вероятной медленной стадией является присоединение воды.

Решение проверено по официальному решению.

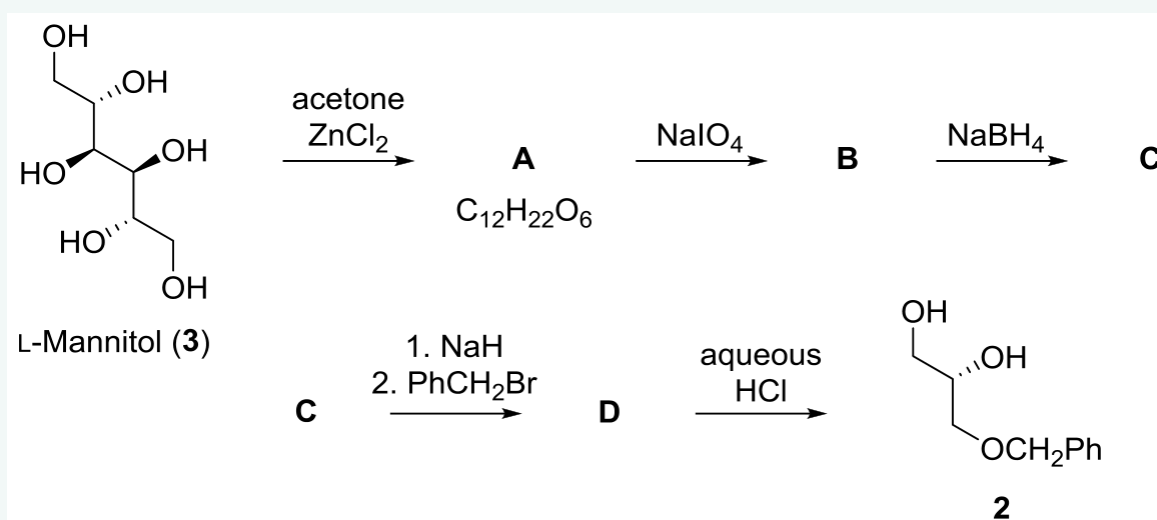
Задача 7: Цидофовир

Цидофовир (**1**), впервые разработанный и синтезированный группой профессора Голи в бывшей Чехословакии, представляет собой аналог нуклеотида, обладающий противовирусной активностью. Его используют для лечения вирусных инфекций, преимущественно у больных СПИДом.



Цидофовир (**1**)

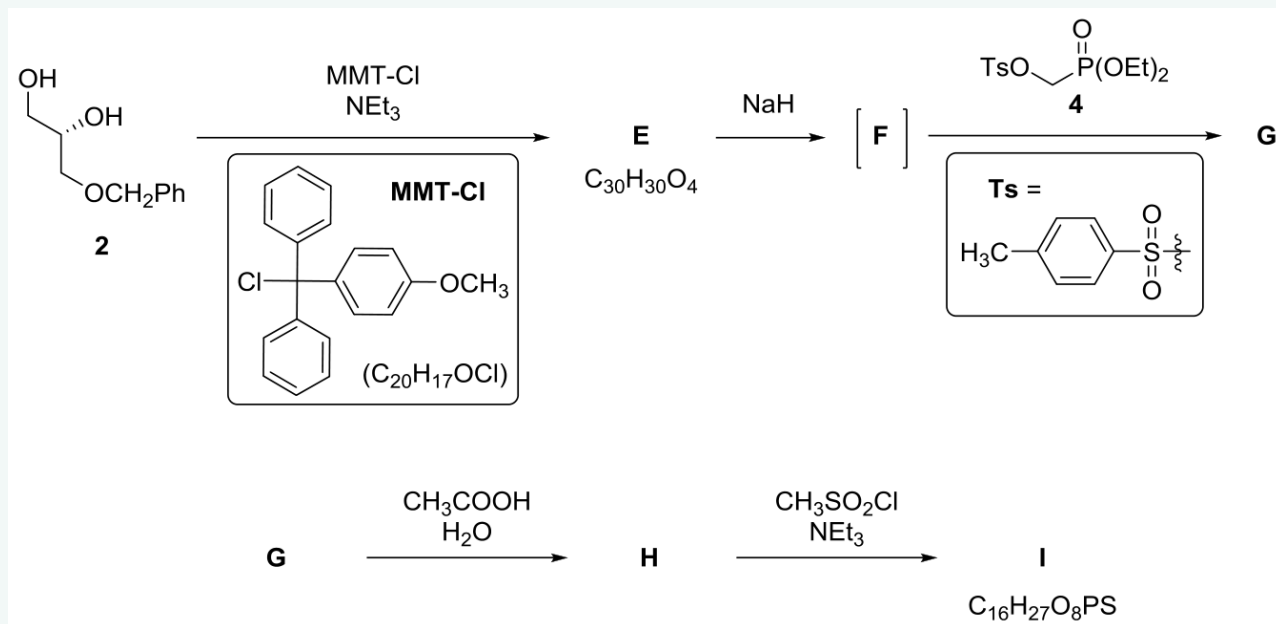
Ключевым промежуточным соединением в синтезе цидофовира является оптически чистый диол **2**, который можно получить из L-маннита (**3**).



7.1 Изобразите структуры соединений **A–D**, включая стереохимию. Из одной молекулы **A** образуются две молекулы **B**.

7.2 Изобразите структурные формулы всех других стереоизомеров соединения **3**, которые можно использовать в той же последовательности реакций для получения исключительно того же продукта **2**.

Диол **2** подвергают дальнейшим превращениям с получением соединения **I**. Синтез фосфоната **4**, используемого для превращения соединения **F** в **G**, будет рассмотрен далее.



7.3 Изобразите структуры соединений **E–I**, включая стереохимию. Используйте сокращение **MMT** для (4-метоксифенил)дифенилметильной группы.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 7.1.** Четыре соединения:

Соединение	Название	Стереохимическая запись SMILES
A	1,2:5,6-Ди-О-изопропилиден-L-маннит	<chem>CC1(C)OC[C@H]([C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]2COC(C)(C)O2)O1</chem>
B	(4S)-2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-карбальдегид	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>
C	[(4R)-2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил]метанол, или (R)-солкеталь	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
D	(4R)-4-[(Бензилокси)метил]-2,2-диметил-1,3-диоксолан	<chem>CC1(C)OC[C@H](COCc2ccccc2)O1</chem>

- 7.2.** Существуют **два различных альтернативных стереоизомера**:

Название	Абсолютная конфигурация вдоль цепи гексита	Стереохимическая запись SMILES
L-Альтрит	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>S</i> , 5 <i>S</i>)	<chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO</chem>
L-Идит	(2 <i>S</i> , 3 <i>R</i> , 4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)	<chem>OC[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)CO</chem>

Чтобы изобразить их проекции Фишера, расположите CH₂OH на обоих концах вертикальной цепи. От C2 к C5 расположите гидроксильные группы **справа–слева–слева–слева** для L-альтрита и **справа–слева–справа–слева** для L-идита. Напротив каждой гидроксильной группы поместите атом водорода.

- **7.3.** MMT обозначает (4-метоксифенил)дифенилметильную группу. В записях SMILES она представлена полностью, чтобы сохранить их химическую корректность.

Соединение	Название	Стереохимическая запись SMILES
E	(2 <i>R</i>)-3-(Бензилокси)-1-(ММТ-окси)пропан-2-ол	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](O)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
F	(2 <i>R</i>)-3-(Бензилокси)-1-(ММТ-окси)пропан-2-олят натрия	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](O)[O-])COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1.[Na+]</chem>
G	Диэтиловый эфир {[(2 <i>R</i>)-3-(бензилокси)-1-(ММТ-окси)пропан-2-ил]оксиметил} фосфоновой кислоты	<chem>COc1ccc(C(OC[C@H](OCC)OCC)COCc2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)cc1</chem>
H	Диэтиловый эфир {[(2 <i>S</i>)-3-(бензилокси)-1-гидроксипропан-2-ил]оксиметил} фосфоновой кислоты	<chem>OC[C@H](OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>
I	Диэтиловый эфир {[(2 <i>R</i>)-3-(бензилокси)-1-(метансульфонилокси)пропан-2-ил]оксиметил} фосфоновой кислоты	<chem>CS(=O)(=O)OC[C@H](OCC)OCC)COCc1ccccc1</chem>

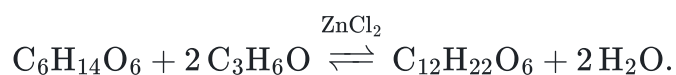
Решение

7.1. Определение структур A–D

Пронумеруем исходную цепь гексита от C1 до C6. L-Маннит (**3**) — это (2*S*, 3*S*, 4*S*, 5*S*)-гексан-1,2,3,4,5,6-гексол, SMILES OC[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO.

Образование A: защита двух концевых диольных фрагментов.

Ацетон, CC(=O)C, образует циклические кетали с вицинальными диолами. Молекулярная формула **A** соответствует присоединению двух молекул ацетона с отщеплением двух молекул воды:



Чтобы сохранить способный к расщеплению центральный диольный фрагмент и впоследствии получить два одинаковых трёхуглеродных фрагмента, защищены должны быть пары **01/02** и **05/06**. Таким образом, **A** содержит два пятичленных ацетонидных цикла, каждый с мостиком $\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}$. Гидроксильные группы при C3 и C4 остаются свободными.

Ни один стереогенный атом углерода не подвергается замещению или эпимеризации. Исходные пространственные конфигурации сохраняются.

Образование В: периодатное расщепление.

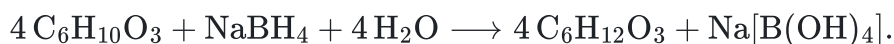
Свободный вицинальный диольный фрагмент C3–C4 образует сложный эфир периодной кислоты и подвергается окислительному расщеплению связи C3–C4. Каждый из этих атомов углерода превращается в атом углерода альдегидной группы:



Обе половины имеют одинаковую абсолютную конфигурацию, поэтому одна молекула **A** даёт две молекулы **B** — указанного выше **ацетонида (S)-глицеринового альдегида**. Его исходная концевая группа CH_2OH и соседний атом кислорода остаются включёнными в ацетонидный цикл.

Образование С: восстановление альдегида.

Борогидрид натрия восстанавливает альдегидный заместитель соединения **B** до CH_2OH , не затрагивая ацетонид. Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, учитывающее протонирование при обработке водной средой, имеет вид



При этом образуется **C**, (R)-солкеталь. Новый стереоцентр не образуется: альдегидный атом углерода превращается в метиленовый.

Дескриптор меняется с *S* в **B** на *R* в **C**, поскольку восстановление изменяет порядок старшинства двух углеродных заместителей по правилам CIP. Это **не** означает обращения конфигурации существующего стереоцентра.

Образование D: бензилирование свободной спиртовой группы.

Гидрид натрия депротонирует единственную свободную гидроксильную группу **C** с выделением водорода. Образовавшийся алкоголят атакует бензилбромид, BrC_6H_5 , по бензильному атому углерода в реакции S_N2 .

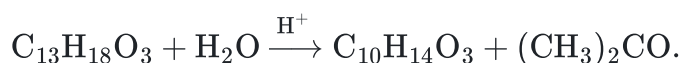
Если обозначить защищённый остаток глицерина через R, суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Следовательно, **D** получается при замене экзоциклической группы CH_2OH соединения **C** на $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$. Его ацетонидный фрагмент и пространственное расположение заместителей сохраняются.

Гидролиз D для проверки структуры продукта 2.

Водный раствор соляной кислоты гидролизует ацетонид, восстанавливая первичную и вторичную гидроксильные группы:



Бензильная эфирная группа сохраняется. Продукт представляет собой **(2S)-3-(бензилокси)пропан-1,2-диол (2)**, SMILES OC[C@H](O)COCc1ccccc1, — именно тот стереоизомер, который показан в условии.

Чтобы рисунок соответствовал приведённой ориентации, расположите ветвь CH_2OH над стереоцентром, а ветвь $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{Ph}$ — под ним; связь центрального атома углерода с гидроксильной группой изобразите штриховым клином, направленным за плоскость страницы.

7.2. Альтернативные исходные стереоизомеры

В ходе последовательности реакций **сохраняются только исходные стереоцентры C2 и C5**. Центры при C3 и C4 исчезают, когда периодат превращает эти атомы углерода в альдегидные группы.

Следовательно, чтобы обе половины давали исключительно указанный продукт **2**, C2 и C5 должны сохранять конфигурации, имеющиеся в L-манните: $2S$ и $5S$. Конфигурации при C3 и C4 можно выбирать независимо:

C2	C3	C4	C5	Соединение
<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	Исходный L-маннит
<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>S</i>	L-Альтрит
<i>S</i>	<i>S</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	Тот же L-альтрит, пронумерованный с противоположного конца
<i>S</i>	<i>R</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	L-Идит

Две смешанные конфигурации в средних строках описывают **одну и ту же молекулу**, поскольку концевые группы одинаковы и цепь можно нумеровать с любого конца.

Таким образом, существует ровно **два дополнительных исходных стереоизомера**: L-альтрит и L-идит. После расщепления их концевые фрагменты, защищённые в виде ацетонидов, становятся идентичными **В** независимо от конфигураций двух атомов углерода, связь между которыми расщепляется.

7.3. Определение структур E–I

На протяжении всей этой последовательности углеродный скелет и пространственное расположение заместителей при его стереоцентре сохраняются. Чтобы изобразить каждое промежуточное соединение в ориентации, использованной для **2**, сохраняйте верхнюю ветвь с первичным атомом углерода и нижнюю ветвь с бензильной защитой в плоскости, а связь центрального атома углерода с кислородом направляйте за плоскость.

Образование E: селективная защита первичной гидроксильной группы.

Объёмная группа MMT защищает менее стерически затруднённую **первичную гидроксильную группу**. Вторичная гидроксильная группа остаётся свободной.

ММТ-хлорид — это (4-метоксифенил)дифенилметилхлорид, SMILES COc1ccc(C(c1)cc2ccccc2)c2ccccc2. Триэтиламин связывает образующийся хлороводород:



Поэтому **E** имеет следующую последовательность связей:



со стереохимией, указанной в его записи SMILES.

Проверка молекулярной формулы даёт



что согласуется с приведённой формулой **E**.

Образование **F**: получение вторичного алкоголята.

Гидрид натрия отщепляет протон оставшейся вторичной гидроксильной группы:

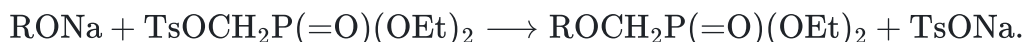


Таким образом, **F** — натриевый алкогольат соединения **E**. Его центральный заместитель представляет собой O^- , а противоионом служит Na^+ . Ионная запись SMILES не задаёт конкретную координацию натрия, сольватацию или степень агрегации.

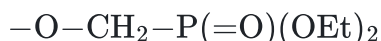
Образование **G**: фосфонометилирование по атому кислорода.

Реагент **4** — это **диэтиловый эфир (тозилоксиметил)фосфоновой кислоты**, SMILES CCOP(=O)(=O)C1CCC(C)CC1OCC.

Алколятный атом кислорода **F** атакует метиленовый атом углерода, несущий тозилатную уходящую группу:



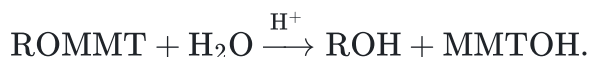
При этом вводится центральный заместитель



и образуется **G**. Новая связь образуется между алколятным атомом кислорода и метиленовым атомом углерода реагента. Ни одна связь при существующем стереогенном атоме углерода не замещается.

Образование **H**: удаление ММТ.

Водный раствор уксусной кислоты расщепляет кислотолабильный ММТ-эфир, восстанавливая первичную спиртовую группу:



Бензильная эфирная и диэтилфосфонатная группы сохраняются. Таким образом, **H** имеет следующую последовательность связей:

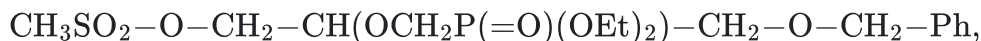


Образование **I**: мезилирование первичной спиртовой группы.

Метансульфонилхлорид, CS(=O)(=O)Cl, превращает первичную гидроксильную группу **H** в соответствующий метансульфонатный эфир. Триэтиламин связывает хлороводород:

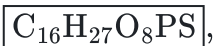


Поэтому продукт имеет следующую последовательность связей:



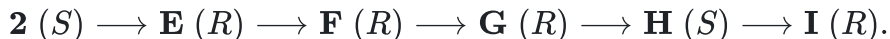
со стереохимией **I**, приведённой в таблице ответов.

Если исходить из формулы $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{P}$ для **H**, замена гидроксильного атома водорода на SO_2CH_3 даёт



что совпадает с приведённой формулой.

Абсолютные дескрипторы в этой последовательности имеют вид



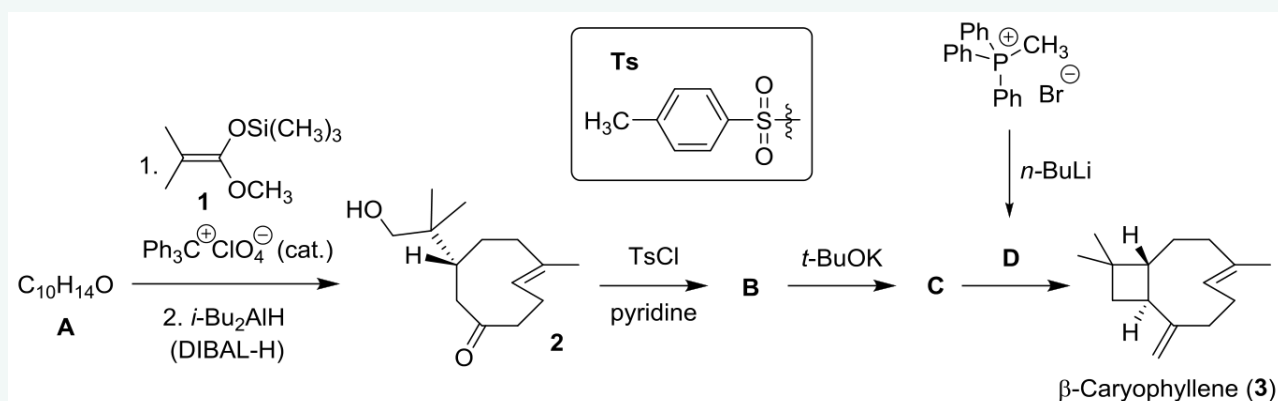
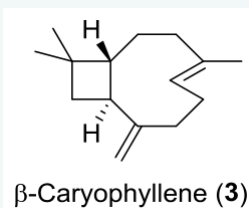
Эти изменения обозначений *R/S* обусловлены исключительно изменениями старшинства заместителей по правилам CIP. **Обращения или утраты конфигурации сохраняющегося стереоцентра не происходит.**

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Кариофиллен

β-Кариофиллен (**3**) — природный сесквитерпен, содержащийся в гвоздичном дереве и в некоторых традиционных чешских и словацких растениях, таких как хмель и липа мелколистная.

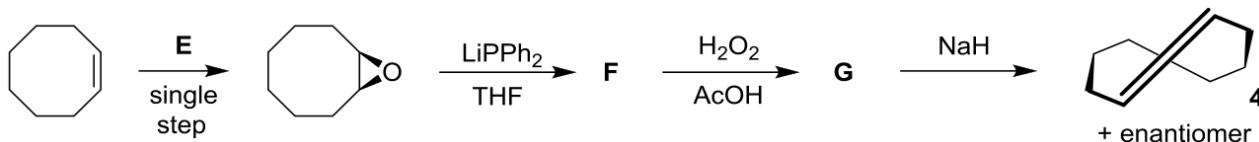
Синтез β-кариофиллена начинается с одного энантиомера диеноната **A**. Реакция **A** с силилкетенацеталем **1**, за которой непосредственно следуют восстановление и водная обработка, даёт кетон **2**. Затем этот промежуточный продукт реагирует с тозилхлоридом с образованием **B**. Циклизация этого соединения в основной среде приводит к **C**. Наконец, реакция **C** с илдом **D** даёт β-кариофиллен.



8.1 Изобразите структуры соединений **A–D**, указав соответствующую стереохимию.

Подсказка: в превращении $A \rightarrow 2$ силилкетенацеталь выступает в роли нуклеофила.

Благодаря большому размеру цикла оба соединения **2** и **3** устойчивы, несмотря на то что содержат двойную связь в *транс*-конфигурации. *транс*-Циклооктен (**4**) — наименьший цикл, в котором может существовать двойная связь в *транс*-конфигурации. Его можно получить по следующей схеме:

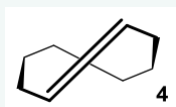


8.2 Изобразите структуры реагента **E** и промежуточных продуктов **F** и **G**, указав соответствующую стереохимию. Для **F** и **G** отметьте ячейку, указывающую стереохимический результат.

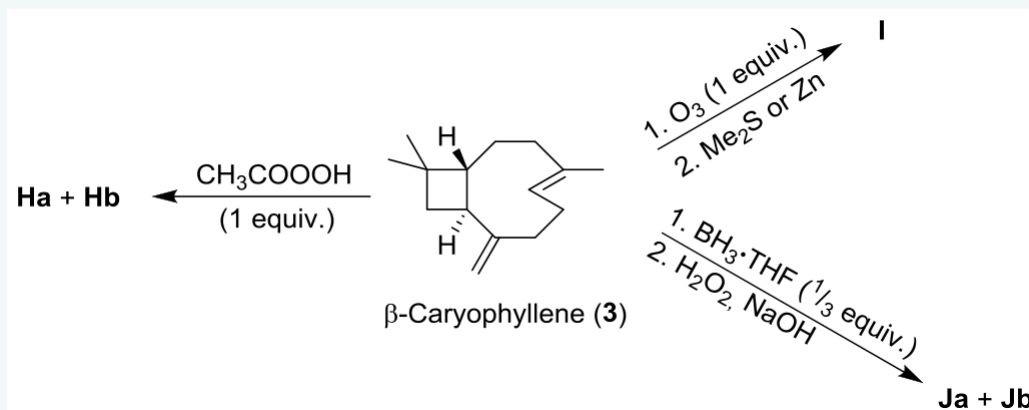
Отметьте правильный ответ:

☐ ахиральное соединение, ☐ один энантиомер, ☐ рацемическая смесь, ☐ смесь диастереомеров

8.3 Изобразите структуру энантиомера циклоалкена **4**.

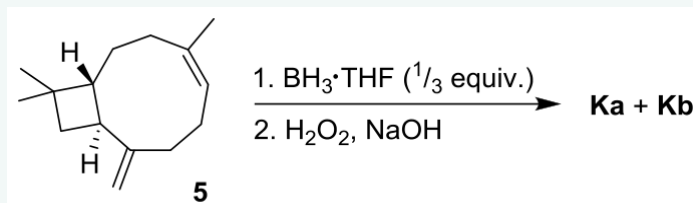


Две двойные связи в β -кариофиллене обладают различной реакционной способностью: двойная связь в цикле (эндоциклическая) более реакционноспособна, чем другая (экзоциклическая), вследствие напряжения цикла.



8.4 Изобразите структуры соединений **Ha + Hb**, **I** и **Ja + Jb**, указав соответствующую стереохимию. Подсказка: **Ha + Hb** и **Ja + Jb** — пары диастереомеров.

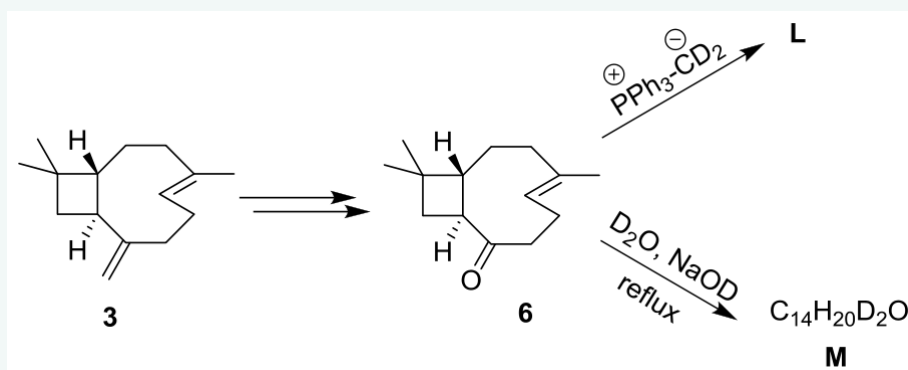
Интересно, что при использовании изокариофиллена (**5**) вместо β -кариофиллена (**3**) относительная реакционная способность двойных связей меняется на противоположную.



8.5 Изобразите структуры соединений **Ka** и **Kb**.

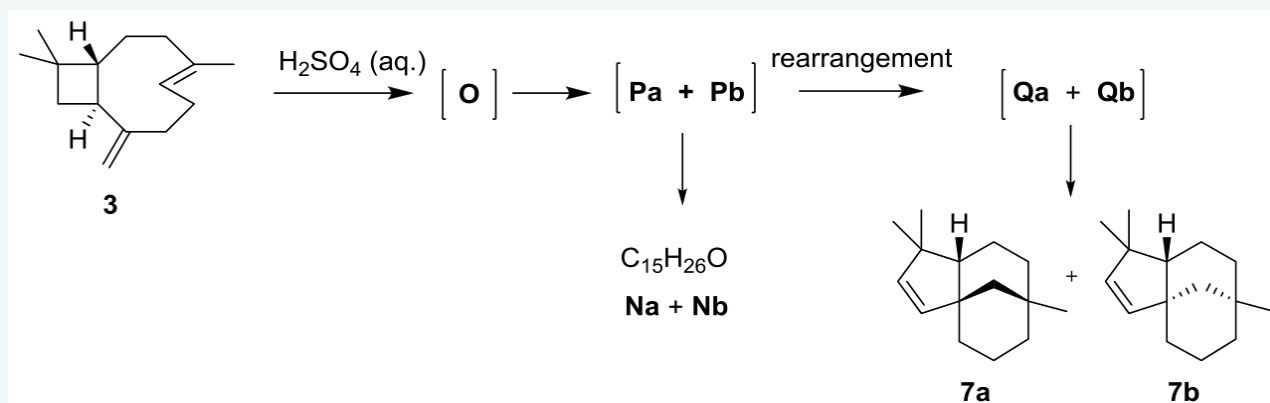
Подсказка: **Ka + Kb** — пара диастереомеров.

Изотопно-меченые соединения — незаменимый инструмент для исследования механизмов реакций, определения структуры и исследований методами масс-спектрометрии и спектроскопии ЯМР. Рассмотрим синтез некоторых меченых аналогов β-кариофиллена.



8.6 Изобразите структуры соединений **L** и **M**, указав соответствующую стереохимию.

β-Кариофиллен (**3**) подвергается катализируемой кислотой циклизации, приводящей к сложной смеси продуктов. Среди них в наибольших количествах образуются пара диастереомеров **Na + Nb** и пара диастереомеров **7a + 7b**. Реакция начинается с протонирования более реакционноспособной внутренней двойной связи с образованием катиона **O**. Он циклизуется без разрыва одинарной углерод-углеродной связи с образованием диастереомерных трициклических катионов **Pa** и **Pb**, гидратация которых даёт целевые спирты **Na** и **Nb**. По альтернативному пути катионы **Pa** и **Pb** перегруппировываются с разрывом одинарной углерод-углеродной связи в катионы **Qa** и **Qb**, которые депротонируются с образованием соединений **7a** и **7b**.



8.7 Изобразите структуры с указанием соответствующей стереохимии **трёх** промежуточных частиц **O**, **Pa**, **Qa**, приводящих к диастереомеру **7a**, указав соответствующую стереохимию.

8.8 Изобразите структуры диастереомеров **Na + Nb**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Для точного описания структур используйте следующие **обозначения атомов углерода**, независимо от выделенных жирным шрифтом номеров соединений:

- Девятичленный цикл: ***C1*** — ***C2*** — ***C3*** — ***C4*** — ***C5*** — ***C6*** — ***C7*** — ***C8*** — ***C9*** — ***C1***.

- Циклобутановый цикл: $C1 - C9 - C10 - C11 - C1$.
- $C12$ — метильная группа при $C4$; $C13$ — атом углерода экзоциклической метиленовой группы при $C8$; $C14, C15$ — метильные группы при $C11$.

Таким образом, **3**, β -кариофиллен, представляет собой соединение с конфигурацией ($1R, 4E, 9S$):

[C@H]12CC/C(C)=C/CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C

В приведённых ниже названиях и описаниях сохраняются эти обозначения атомов углерода, если не дано полное систематическое название трициклического соединения. Обозначения a/b в парах эпоксидов и продуктов гидроборирования произвольны.

• 8.1

Соединение	Описание	SMILES
A	($2Z, 6E$)-6-Метилциклонона-2,6-диен-1-он в виде одного планарного энантиомера, соответствующего изображённому синтезу	<chem>O=C1/C=C\CC/C(C)=C/CC1</chem>
B	О-Тозилат соединения 2 по первичной спиртовой группе с сохранением имеющейся стереохимии	<chem>[C@H]1(C(C)(C)COS(=O)(=O)C2CCC(C)CC2)CC/C(C)=C/CCC(=O)C1</chem>
C	Кетон при $C8$, производный кариофиллена; идентичен соединению 6	<chem>[C@H]12CC/C(C)=C/CCC(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem>
D	Метилентрифенилфосфоран, представленный в илидной форме	<chem>[CH2-][P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1</chem>

Обычная запись SMILES задаёт геометрию обеих двойных связей **A**, но не различает его планарные энантиомеры. Требуемое изображение описано в решении 8.1.

• 8.2

E: Надуксусная кислота — подходящая пероксикислота для эпоксидирования: CC(=O)OO.

F: *транс*-2-(Дифенилфосфанил)циклооктан-1-ол, **рацемическая смесь**:

- ($1R, 2R$): O[C@H]1[C@H](P(C2CCCCC2)C2CCCCC2)CCCCC1
- ($1S, 2S$): O[C@@H]1[C@@H](P(C2CCCCC2)C2CCCCC2)CCCCC1

В сухом ТГФ, до протонирования, **F** находится в виде соответствующего алкоголята лития; см. решение 8.2.

G: *транс*-2-(Дифенилфосфорил)циклооктан-1-ол, **рацемическая смесь**:

- ($1R, 2R$): O[C@H]1[C@H](P(=O)(C2CCCCC2)C2CCCCC2)CCCCC1
- ($1S, 2S$): O[C@@H]1[C@@H](P(=O)(C2CCCCC2)C2CCCCC2)CCCCC1

• 8.3

Ответ — **противоположный планарный энантиомер (*E*)-циклооктена**, получаемый зеркальным отражением всего рисунка **4** слева направо, включая связи, передающие перспективу.

SMILES: c1cc/c=c/ccc1

Оба планарных энантиомера имеют эту обычную запись SMILES. Их противоположную пространственную ориентацию цикла необходимо показать геометрически.

• 8.4

Соединение	Описание	SMILES
Ha	<i>C4, C5</i> -Эпоксид β-кариофиллена; новые конфигурации <i>4S, 5S</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@@]3(C)[C@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem>
Hb	Другой <i>C4, C5</i> -эпоксид; новые конфигурации <i>4R, 5R</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)[C@@H](CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C)O3</chem>
I	4-[(1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>)-3,3-Диметил-2-(3-оксобутил)циклобутил]пент-4-еналь, продукт озонлиза эндоциклической двойной связи	<chem>[C@@H]1(CCC(C)=O)[C@@H](C(CCC=O)=C)CC1(C)C</chem>
Ja	Спирт с OH при <i>C5</i> , полученный гидроборированием–окислением внутренней двойной связи; новые конфигурации <i>4R, 5S</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@@H](C)[C@@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Jb	Другой спирт с OH при <i>C5</i> ; новые конфигурации <i>4S, 5R</i>	<chem>[C@@H]12CC[C@H](C)[C@H](O)CCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>

Во всех соединениях сохраняются исходные конфигурации при *C1, C9*. Экзоциклическая метиленовая группа сохраняется во всех трёх реакциях.

• 8.5

Ка и **Kb** — два эписмера по *C8* первичного спирта, полученного превращением экзоциклической группы =CH₂ изокариофиллена в —CH₂OH. Внутренняя двойная связь с конфигурацией *Z* остаётся неизменной.

Соединение	Новая конфигурация	SMILES
Ка , спирт с OH при <i>C13</i> , производный изокариофиллена	<i>C8 = S</i>	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C\CC[C@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Kb , его эписмер по <i>C8</i>	<i>C8 = R</i>	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C\CC[C@@H](CO)[C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.6

Соединение	Описание	SMILES
L	β-Кариофиллен с экзоциклической группой =CD ₂ , формула C ₁₅ H ₂₂ D ₂	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C/CCC(=C([2H])([2H]))[C@H]1CC2(C)C</chem>

Соединение	Описание	SMILES
М	<i>C7</i> , <i>C7</i> -Дидейтерированный кетон 6 , формула $C_{14}H_{20}D_2O$	<chem>[C@@H]12CC/C(C)=C/CC([2H])([2H])C(=O)[C@H]1CC2(C)C</chem>

• 8.7

Промежуточная частица	Описание	SMILES
О	Карбокатион при <i>C4</i> , образующийся при протонировании <i>C5</i> : (1 <i>R</i> ,9 <i>S</i>)-4,11,11-триметил-8-метилендигидро[7.2.0]ундекан-4-илий	<chem>[C@@H]12CC[C+](C)CCCC(=C)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Pa	Карбокатион при <i>C8</i> , образующийся при циклизации с замыканием связи <i>C4</i> — <i>C13</i> : (2 <i>R</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i>)-4,4,8-триметилтрицикло[6.3.1.0 ^{2,5}]додекан-1-илий	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)CCC[C+](C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Qa	Карбокатион при <i>C9</i> , образующийся в результате перегруппировки: (1 <i>S</i> ,5 <i>S</i> ,8 <i>S</i>)-4,4,8-триметилтрицикло[6.3.1.0 ^{1,5}]додекан-2-илий	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@]1(C3)[CH+]CC2(C)C</chem>

• 8.8

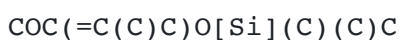
Оба продукта — стереоизомеры **4,4,8-триметилтрицикло[6.3.1.0^{2,5}]додекан-1-ола**, имеющие скелет кариолан-1-ола.

Соединение	Конфигурации в этом трициклическом названии	SMILES
Na	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>S</i>)	<chem>[C@@H]12CC[C@]3(C)CCC[C@@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>
Nb	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> ,8 <i>R</i>)	<chem>[C@@H]12CC[C@@]3(C)CCC[C@](O)(C3)[C@H]1CC2(C)C</chem>

Решение

8.1 — Сопряжённое присоединение, образование циклобутанового цикла и метилирование

Силилкетенацеталь **1** представляет собой триметилсилилкетенацеталь метилизобутирата:



Его атом углерода, несущий две метильные группы, обладает нуклеофильными свойствами. В соединении **2** этот атом углерода становится *C11*, связанным с *C1*, двумя метильными группами и гидроксиметильной группой.

Следовательно, ретросинтетическое рассечение связи $C1 - C11$ позволяет определить **A** как α,β -ненасыщенный кетон, сопряжённая двойная связь которого — $C9 = C1$. Другая двойная связь, $C4 = C5$, уже присутствует.

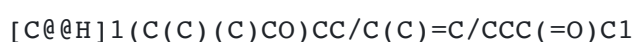
Чтобы получить требуемое изображение **A**:

1. Начните с девятичленного цикла, изображённого в **2**.
2. Удалите весь заместитель — $C(CH_3)_2CH_2OH$ при $C1$.
3. Замените связь $C1 - C9$ двойной связью в **цис**-, или *Z*-конфигурации.
4. Сохраните внутреннюю двойную связь с конфигурацией *E* и пространственную ориентацию цикла, соответствующую изображённому энантиомерному ряду.

При нумерации моноциклического кетона от карбонильной группы получаем (*2Z, 6E*)-6-метилциклонона-2,6-диен-1-он. Его формула — $C_{10}H_{14}O$, как и требуется. Его хиральность связана с неплоской формой транс-циклоалкенового кольца, а не с тетраэдрическим стереогенным атомом углерода.

Первая реакция — **присоединение Мукаяма–Михаэля**. Кетенацеталь атакует β -атом углерода $C1$; атом кислорода исходного кетона первоначально входит в состав силилированного енольного промежуточного продукта. Непосредственно следующее восстановление DIBAL-H превращает группу, происходящую из сложного эфира, в — CH_2OH . Водная обработка восстанавливает кетонную группу.

Образующийся гидроксикетон **2**:

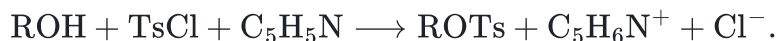


Сбалансированное суммарное уравнение превращения органических веществ, в котором $[H]$ обозначает формальный эквивалент восстанавливающего водорода, имеет вид



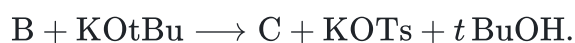
Четыре эквивалента восстанавливающего водорода соответствуют двум переносам гидрид-иона и стадиям протонирования, необходимым для восстановления сложного эфира до первичного спирта.

Тозилхлорид превращает первичный спирт в **B**. Ни одна связь со стереогенным атомом углерода не разрывается, поэтому имеющаяся конфигурация сохраняется:



Здесь ROH — **2**, а $ROTs$ — **B**.

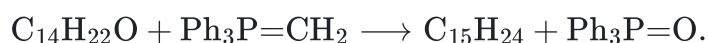
Затем трет-бутоксид калия отщепляет α -водород от $C9$. Образовавшийся енолят внутримолекулярно атакует первичный атом углерода $C10$, вытесняя тозилат и образуя связь $C9 - C10$. При этом замыкается четырёхчленный цикл $C1 - C9 - C10 - C11$ и образуется **C** с транс-сочленением циклов, показанным в конечном продукте:



Наконец, депротонирование бромида метилтрифенилфосфония даёт **D**:



В реакции Виттига карбонильный атом кислорода при $C8$ замещается на CH_2 :



Фосфорсодержащий продукт — оксид трифенилфосфина, $O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1$.

8.2 — Раскрытие эпоксидного цикла и стереоспецифическое элиминирование

Исходный алкен — цис-циклооктен, $C1CC/C=C\CCC1$. Пероксикислота, например надуксусная кислота **E**, эпоксирует его в одну стадию:



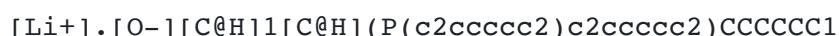
Продукт — мезо-1,2-эпоксициклооктан:



Дифенилфосфид лития раскрывает эпоксидный цикл посредством атаки с тыльной стороны. Связь углерод–кислород у атакуемого атома углерода разрывается, поэтому фосфорсодержащая группа и оставшийся кислородсодержащий заместитель оказываются в **транс**-положении.

Два атома углерода эпоксидного цикла энантиотопны. Атака на любой из них даёт один из членов пары $(R, R)/(S, S)$. Поскольку реагенты ахиральны, **F** представляет собой **рацемическую смесь**.

Строго говоря, непосредственным продуктом в сухом ТГФ является транс-2-(дифенилфосфанил)циклооктан-1-олят лития. Один из энантиомеров имеет вид



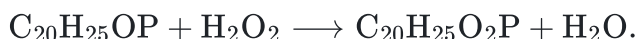
а у другого оба символа @ заменены на @@. Сбалансированное уравнение его образования:



Протонирование, возможное на следующей стадии в среде, содержащей уксусную кислоту, даёт спирт **F**:



Пероксид водорода окисляет фосфин до оксида фосфина **G**, не изменяя конфигураций атомов углерода:

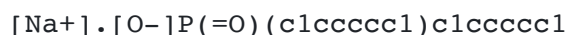


Таким образом, **G** также представляет собой **рацемическую смесь**. Атом фосфора не создаёт дополнительного стереогенного центра, поскольку два его фенильных заместителя одинаковы.

Гидрид натрия депротонирует спирт. Алкоголят атакует атом фосфора, и образовавшаяся циклическая структура, подготовленная к элиминированию, распадается с образованием алкена с конфигурацией *E*. Суммарное уравнение имеет вид



Фосфорсодержащий продукт — дифенилфосфинат натрия:



Два энантиомера **G** дают два планарных энантиомера транс-циклооктена.

8.3 — Энантиомер транс-циклооктена

Двойная связь сохраняет конфигурацию *E*. Меняется пространственная ориентация цикла, огибающего эту двойную связь.

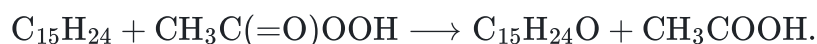
Точное указание для построения рисунка: **зеркально отразите все элементы данного изображения относительно вертикальной линии**, включая жирные связи, передающие перспективу. Это даёт противоположный планарный энантиомер.

Обычная запись SMILES C1CC/C=C/CCC1 кодирует порядок соединения атомов и геометрию *E*, но не эту конформационную хиральность.

8.4 — Селективные реакции внутренней двойной связи

В условии указано, что преимущественно реагирует напряжённая внутренняя двойная связь $C4 = C5$.

Эпоксидирование. Надуксусная кислота переносит атом кислорода на алкен в согласованной стереоспецифической реакции:



Подход с двух сторон даёт **Ha** и **Hb**. Обе связи с вновь вводимым атомом кислорода образуются с одной стороны. Поэтому исходное взаимное расположение заместителей в алкене с конфигурацией *E* сохраняется в эпоксиде: два фрагмента, продолжающих основной цикл, остаются в транс-положении относительно эпоксидного цикла.

Новые конфигурации — *4S*, *5S* в указанном **Ha** и *4R*, *5R* в **Hb**. Поскольку исходные конфигурации при *C1*, *C9* остаются неизменными, продукты являются диастереомерами.

Озонолиз. Расщепление связи $C4 = C5$ даёт:

- кетонную группу при *C4*, поскольку этот атом углерода двойной связи несёт метильную группу;
- альдегидную группу при *C5*, поскольку этот атом углерода двойной связи несёт атом водорода.

Девятичленный цикл раскрывается, тогда как циклобутановый цикл и экзоциклическая метиленовая группа остаются неизменными. Так образуется **I**. При использовании диметилсульфида в качестве восстановителя сбалансированное суммарное уравнение имеет вид



Гидроборирование–окисление. Бор присоединяется преимущественно к менее замещённому атому углерода *C5*, а водород — к *C4*. Присоединение протекает как син-присоединение. При окислении связь углерод–бор заменяется связью углерод–кислород с сохранением конфигурации атома углерода.

Таким образом, присоединившийся водород при *C4* и группа OH при *C5* находятся в син-положении. Присоединение с двух сторон двойной связи даёт **Ja** и **Jb** с конфигурациями, указанными выше.

Одна молекула борана содержит три связи B–H, поэтому $\frac{1}{3}$ эквивалента обеспечивает одно гидроборирование на молекулу субстрата. Сбалансированное суммарное уравнение в щелочном водном растворе имеет вид



8.5 — Гидроборирование изокариофиллена

Изокариофиллен **5** содержит внутреннюю двойную связь с конфигурацией *Z*:



Здесь преимущественно реагирует экзоциклическая двойная связь. Бор присоединяется к концевому атому *C13*, а водород — к *C8*. Поэтому окисление даёт **первичную гидроксиметильную группу**, $-\text{CH}_2\text{OH}$, связанную с *C8*.

Новым стереогенным центром становится только *C8*. Присоединение с двух его сторон даёт **Ka** и **Kb**, имеющие противоположные конфигурации при *C8* и сохраняющие исходные конфигурации сочленения циклов и конфигурацию *Z* внутренней двойной связи.

Суммарное уравнение снова имеет вид



но теперь субстратом служит **5**, а продуктами — **Ka/Kb**.

8.6 — Введение дейтерия

Образование L. Реагент — дидейтериометилентрифенилфосфоран:



Его атом углерода становится экзоциклическим атомом углерода продукта реакции Виттига. Поэтому оба атома дейтерия оказываются при *C13*:

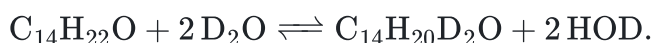


Имеющаяся геометрия двойной связи и стереохимия сочленения циклов остаются неизменными.

Образование M. Катализируемая основанием енолизация приводит к обмену двух α -атомов водорода метиленовой группы *C7*. Многократные депротонирование и дейтерирование в избытке тяжёлой воды дают C_7D_2 .

Другое α -положение, *C9*, находится в геометрически ограниченном узле сочленения циклов. Енолизация в этом положении потребовала бы сильно напряжённой геометрии узла; в указанном продукте его атом водорода сохраняется. Таким образом, оба атома дейтерия находятся при *C7*, а не распределяются между двумя α -атомами углерода.

Уравнение обмена:

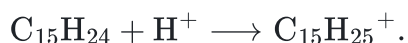


Это даёт в точности формулу, указанную для **M**.

8.7 — Циклизация и перегруппировка карбокатиона

Все три требуемых катиона имеют формулу $\text{C}_{15}\text{H}_{25}^+$.

Образование O. Протонирование происходит по атому *C5* внутренней двойной связи, и положительный заряд оказывается на атоме *C4*, несущем метильный заместитель. Так образуется третичный карбокатион **O**:



Экзоциклическая двойная связь $\text{C8} = \text{C13}$ остаётся доступной для внутримолекулярной атаки.

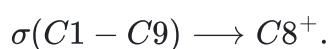
Образование Pa. Экзоциклическая двойная связь атакует карбокатионный центр $C4$ своим концевым атомом углерода $C13$:

- образуется новая связь $C4 - C13$;
- связь $C8 = C13$ становится одинарной;
- положительный заряд перемещается на $C8$.

На этой стадии ни одна одинарная углерод–углеродная связь не разрывается. Вновь образовавшийся метиленовый мостик создаёт трициклический скелет кариолана.

Две возможные конфигурации при $C4$, который становится тетраэдрическим, дают **Pa** и **Pb**. Конфигурация **Pa** определяется требованием, чтобы последующая перегруппировка дала направленный к наблюдателю мостик, изображённый в **7a**.

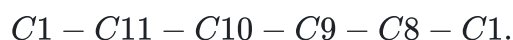
Образование Qa. Соседний циклобутановый цикл подвергается перегруппировке Вагнера–Меервейна:



А именно:

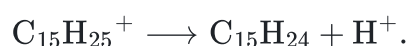
- связь $C1 - C9$ разрывается;
- связь $C1 - C8$ образуется;
- положительный заряд перемещается с $C8$ на $C9$.

При этом циклобутановый цикл расширяется до пятичленного цикла



Миграция протекает с сохранением пространственной конфигурации на мигрирующем конце связи. Некоторые дескрипторы R/S меняются вследствие изменения приоритетов по правилам CIP, без инверсии сохраняющейся стереохимии.

Наконец, отщепление протона от $C10$ приводит к образованию связи $C9 = C10$, давая **7a** и регенерируя кислоту:



Образующийся **7a**, (1S,5S,8S)-4,4,8-триметилтрицикло[6.3.1.0¹⁵]додец-2-ен, имеет вид



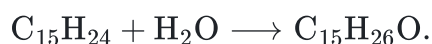
Это воспроизводит положение двойной связи и направленный к наблюдателю метиленовый мостик на данном рисунке.

8.8 — Гидратация Pa и Pb

Вода атакует карбокатионный центр $C8$ в **Pa** или **Pb**. Депротонирование образовавшегося оксониевого иона даёт **Na** или **Nb**:



Таким образом, суммарное уравнение катализируемой кислотой гидратации имеет вид



Исходный циклобутановый цикл остаётся неизменным. Оба продукта содержат:

- новую связь $C4 - C13$;
- метиленовый мостик $C4 - C13 - C8$;
- ОН при $C8$;
- исходное стереохимическое расположение при $C1, C9$.

В требуемой паре две новые конфигурации узловых атомов $C4, C8$ одновременно меняются на противоположные. На схематическом рисунке большого цикла метиленовый мостик располагается с одной стороны, а метильная группа при $C4$ и ОН при $C8$ направлены в противоположную сторону. Обращение этих новых стереохимических элементов даёт другой диастереомер, при этом исходная стереохимия сочленения циклов сохраняется.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.