

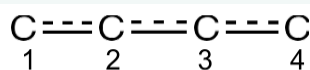
IChO 2019

Теоретические задачи и решения · Париж, Франция · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2019/

Задача 1: Бесконечно глубокая потенциальная яма и бутадиен

Молекулу бута-1,3-диена часто записывают как $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, с чередующимися одинарными и двойными связями. Однако её химическая реакционная способность не согласуется с таким описанием, и π -электроны лучше описывать как распределённые вдоль трёх связей:



Эту систему можно моделировать как одномерный ящик (т. е. бесконечно глубокую потенциальную яму), внутри которого электроны свободны. Энергия электрона в бесконечно глубокой потенциальной яме длиной L равна:

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

где n — ненулевое положительное целое число.

1.1 Рассматриваются две различные модели. Изобразите на соответствующих диаграммах не менее трёх самых низких энергетических уровней E_n для каждой модели, показав различия в относительном расположении энергетических уровней как внутри каждой модели, так и между моделями.

1.2 Разместите π -электроны для модели 1 на предыдущих диаграммах и выразите полную энергию π -системы в модели 1 через h , m_e и d .

1.3 Разместите π -электроны для модели 2 на предыдущих диаграммах и выразите полную энергию π -системы в модели 2 через h , m_e и d .

Энергия сопряжения — это полная энергия реальной π -системы за вычетом суммы энергий молекул этилена, содержащих в совокупности такое же число электронов.

1.4 Выразите энергию сопряжения ΔE_c бутадиена через h , m_e и d .

Модели 1 и 2 слишком упрощены. Далее будет подробно рассмотрена новая модель.

1.5 Изобразите три другие резонансные структуры бутадиена, используя обозначения Льюиса.

Чтобы учесть размеры атомов углерода, модифицируем модель 2, получив модель 3 следующим образом:

- новая длина ямы равна L , и яма расположена между абсциссами 0 и L ;

- атомы углерода расположены в точках с абсциссами $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ и $7L/8$.

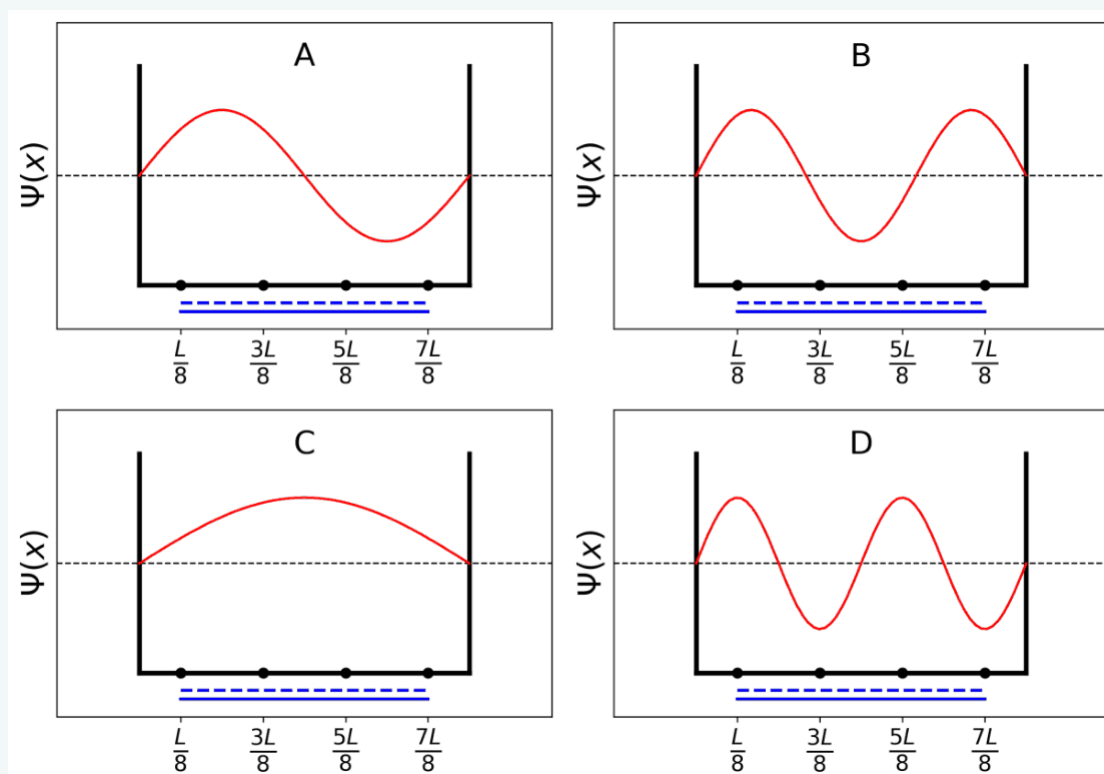
Для каждого уровня n волновая функция π -электрона имеет вид:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

а плотность π -электронов для системы с N π -электронами равна:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\Psi_i(x)|^2$$

Четыре волновые функции π -электронов, соответствующие молекулярным орбиталям π -системы, изображены ниже (в произвольном порядке).



1.6 Расположите по возрастанию энергии четырёх волновых функций π -электронов (E_A , E_B , E_C и E_D).

1.7 Укажите обозначения (A, B, C или D) орбиталей, заполненных электронами в бутадиене.

1.8 В рамках модели 3 укажите значения волновых функций π -электронов ψ_n для занятых уровней в точках 0 , $L/4$ и $L/2$ при $n = 1$ и $n = 2$, выразив их через L .

1.9 В рамках модели 3 укажите значения плотности π -электронов в точках 0 , $L/4$ и $L/2$.

1.10 Изобразите плотность π -электронов на участке от 0 до L .

1.11 Расположите следующие связи CC (B1, B2, ..., B5) в порядке увеличения длины, используя символы $=$ или $<$:

B1: C1–C2 в молекуле бутадиена

B2: C2–C3 в молекуле бутадиена

B3: C3–C4 в молекуле бутадиена

B4: C–C в молекуле этана

B5: C–C в молекуле этена

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В пунктах **1.1–1.4** предполагается, что модель 1 состоит из **двух независимых ям, каждая длиной d** , а модель 2 — из **одной ямы длиной $3d$** . В напечатанном условии эти модели не определены. Введём обозначение

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m_e d^2}.$$

- **1.1** Первые три уровня каждой ямы модели 1 имеют энергии $\varepsilon, 4\varepsilon, 9\varepsilon$. Первые три уровня модели 2 имеют энергии $\varepsilon/9, 4\varepsilon/9, \varepsilon$. Используйте единую шкалу энергии; третий уровень модели 2 совпадает с первым уровнем модели 1.
- **1.2** Поместите два электрона с противоположными спинами на уровень $n = 1$ каждой отдельной ямы:

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e d^2}.$$

- **1.3** Поместите два электрона на уровень $n = 1$ и два на уровень $n = 2$:

$$E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{36m_e d^2}.$$

- **1.4**

$$\Delta E_c = -\frac{13h^2}{36m_e d^2}.$$

- **1.5** Три допустимые резонансные структуры бута-1,3-диена с разделением зарядов: структура с отрицательным зарядом на C1 и положительным на C4, $[\text{CH}_2^-]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2^+]$; структура с положительным зарядом на C1 и отрицательным на C4, $[\text{CH}_2^+]\text{C}=\text{C}[\text{CH}_2^-]$; и структура с отрицательным зарядом на C1 и положительным на C2, $[\text{CH}_2^-][\text{CH}^+]\text{C}=\text{C}$. Каждый отрицательно заряженный атом углерода имеет одну неподелённую электронную пару.

- **1.6**

$$E_C < E_A < E_B < E_D, \quad n_C = 1, n_A = 2, n_B = 3, n_D = 4.$$

- **1.7** C и A , каждая содержит два электрона.

- 1.8 Пары значений (ψ_1, ψ_2) равны

$$\begin{aligned} x = 0 &: (0, 0), \\ x = L/4 &: \left(\frac{1}{\sqrt{L}}, \sqrt{\frac{2}{L}} \right), \\ x = L/2 &: \left(\sqrt{\frac{2}{L}}, 0 \right). \end{aligned}$$

- 1.9

$$\rho(0) = 0, \quad \rho(L/4) = \frac{6}{L}, \quad \rho(L/2) = \frac{4}{L}.$$

- 1.10

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

Кривая симметрична относительно $L/2$, обращается в нуль у обеих стенок, имеет максимумы $25/(4L)$ приблизительно в точках $0.290L$ и $0.710L$ и локальный минимум $4/L$ в точке $L/2$.

- 1.11

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

Решение

Бута-1,3-диен, обычно называемый бутадиеном, имеет SMILES C=CC=C. Его четыре sp^2 -гибридизованных атома углерода дают **четыре π -электрона**. В каждой яме на одном пространственном энергетическом уровне могут находиться два электрона с противоположными спинами.

1.1

Для ямы любой фиксированной длины

$$E_1 : E_2 : E_3 = 1 : 4 : 9.$$

Таким образом, с ростом n расстояния между энергетическими уровнями увеличиваются.

При принятых длинах d и $3d$

$$E_n^{(1)} = n^2 \varepsilon, \quad E_n^{(2)} = \frac{n^2}{9} \varepsilon.$$

Уровень	Модель 1: каждая отдельная яма	Модель 2: единая яма
$n = 1$	ε	$\varepsilon/9$
$n = 2$	4ε	$4\varepsilon/9$
$n = 3$	9ε	ε

При построении используйте одинаковую вертикальную шкалу энергии и одинаковое начало отсчёта для обеих моделей. Для модели 1 изобразите две одинаковые лестницы уровней, по одной для каждой локализованной электронной пары, а для модели 2 — одну лестницу.

Первые два промежутка между уровнями каждой лестницы модели 1 равны 3ε и 5ε . Соответствующие промежутки в модели 2 в девять раз меньше. В частности,

$$E_3^{(2)} = E_1^{(1)}.$$

1.2

Каждая локализованная яма содержит два электрона. Оба занимают её низший уровень и имеют противоположные спины. Изобразите $\uparrow\downarrow$ на уровне $n = 1$ в каждой яме, оставив более высокие уровни пустыми.

Складывая четыре одноэлектронные энергии, получаем

$$E_{\pi,1} = 2E_1^{(1)} + 2E_1^{(1)} = 4 \frac{h^2}{8m_e d^2} = \boxed{\frac{h^2}{2m_e d^2}}.$$

1.3

В единой яме уровень $n = 1$ могут занимать только два электрона, поэтому оставшиеся два занимают уровень $n = 2$. Изобразите $\uparrow\downarrow$ на каждом из этих уровней; уровень $n = 3$ пуст.

Следовательно,

$$\begin{aligned} E_{\pi,2} &= 2E_1^{(2)} + 2E_2^{(2)} \\ &= 2(1^2 + 2^2) \frac{h^2}{8m_e (3d)^2} \\ &= \boxed{\frac{5h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

1.4

Этен, также называемый этиленом, имеет SMILES C=C и содержит два π -электрона. Таким образом, две молекулы этена образуют четырёхэлектронную систему сравнения, представленную моделью 1.

Используя определение из условия, получаем

$$\begin{aligned} \Delta E_c &= E_{\pi,2} - E_{\pi,1} \\ &= \frac{5h^2}{36m_e d^2} - \frac{h^2}{2m_e d^2} \\ &= \boxed{-\frac{13h^2}{36m_e d^2}}. \end{aligned}$$

Отрицательный знак означает стабилизацию π -системы за счёт делокализации в рамках данной модели.

Все эти энергии выражены в джоулях, если h , m_e и d выражены в единицах СИ.

В более общем случае, если на отсутствующих диаграммах длина каждой локализованной ямы равна ℓ_1 , а длина делокализованной ямы — ℓ_2 , результаты имеют вид

$$E_{\pi,1} = \frac{h^2}{2m_e \ell_1^2}, \quad E_{\pi,2} = \frac{5h^2}{4m_e \ell_2^2},$$

и

$$\Delta E_c = \frac{h^2}{8m_e} \left(\frac{10}{\ell_2^2} - \frac{4}{\ell_1^2} \right).$$

1.5

Пронумеруем атомы углерода слева направо, как в условии. Три возможные дополнительные резонансные структуры Льюиса:

Резонансная структура бута-1,3-диена	Скелет структуры Льюиса	SMILES
R_1 : отрицательный заряд на C1, положительный на C4	$\text{H}_2\text{C}^- - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2^+$	<chem>[CH2-]C=C[CH2+]</chem>
R_2 : положительный заряд на C1, отрицательный на C4	$\text{H}_2\text{C}^+ - \text{CH}=\text{CH} - \text{CH}_2^-$	<chem>[CH2+]C=C[CH2-]</chem>
R_3 : отрицательный заряд на C1, положительный на C2	$\text{H}_2\text{C}^- - \text{CH}^+ - \text{CH}=\text{CH}_2$	<chem>[CH2-][CH+]C=C</chem>

При изображении структур Льюиса **поместите по одной неподелённой электронной паре на каждый отрицательно заряженный атом углерода**. Каждый положительно заряженный атом углерода имеет три связи, не имеет неподелённых пар и обладает пустой p -орбиталью. Соедините эти структуры с исходной структурой двунаправленными резонансными стрелками. Перемещения электронных пар из исходной структуры $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ для их получения таковы:

- Для R_1 переместите π -пару связи $\text{C1}=\text{C2}$ на C1, а π -пару связи $\text{C3}=\text{C4}$ — на связь $\text{C2}-\text{C3}$.
- Для R_2 выполните зеркально симметричные перемещения: переместите π -пару связи $\text{C3}=\text{C4}$ на C4, а π -пару связи $\text{C1}=\text{C2}$ — на $\text{C2}-\text{C3}$.
- Для R_3 переместите только π -пару связи $\text{C1}=\text{C2}$ на C1.

Каждая структура сохраняет порядок соединения атомов, суммарный заряд и общее число электронов. Вклад этих структур с разделением зарядов меньше, чем вклад незаряженной структуры.

Записи SMILES задают порядок соединения атомов и формальные заряды. При рассмотрении резонанса сохраняйте одно и то же расположение ядер во всех структурах; конкретная конформация в условии не задана.

1.6

Волновая функция

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

имеет $n - 1$ внутренних узлов. Подсчёт узлов на диаграммах даёт:

Обозначение	Внутренние узлы	n	Энергия в единицах $\hbar^2/(8m_eL^2)$
C	0	1	1
A	1	2	4
B	2	3	9
D	3	4	16

Следовательно,

$$E_C < E_A < E_B < E_D.$$

1.7

Четыре электрона занимают две низшие орбитали, по два электрона на каждой:

$$C : \uparrow\downarrow, \quad A : \uparrow\downarrow.$$

В основном состоянии орбитали B и D пусты.

1.8

Подставим каждую координату в заданную волновую функцию. Необходимые значения синуса равны

$$\sin 0 = 0, \quad \sin \frac{\pi}{4} = \frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \sin \frac{\pi}{2} = 1, \quad \sin \pi = 0.$$

Таким образом:

Волновая функция	$x = 0$	$x = L/4$	$x = L/2$
$\psi_1(x)$	0	$\frac{1}{\sqrt{L}}$	$\sqrt{\frac{2}{L}}$
$\psi_2(x)$	0	$\sqrt{\frac{2}{L}}$	0

Эти волновые функции имеют размерность $\text{длина}^{-1/2}$.

1.9

Для четырёх электронов $N/2 = 2$, поэтому

$$\rho(x) = 2(|\psi_1(x)|^2 + |\psi_2(x)|^2).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \rho(0) &= 0, \\ \rho(L/4) &= 2 \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right) = \boxed{\frac{6}{L}}, \end{aligned}$$

и

$$\rho(L/2) = 2 \left(\frac{2}{L} + 0 \right) = \boxed{\frac{4}{L}}.$$

Это **число электронов на единицу длины**; единицы этой плотности — м^{-1} , если L выражена в метрах.

1.10

Подстановка обеих занятых волновых функций даёт

$$\rho(x) = \frac{4}{L} \left[\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) + \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

Для точного построения обозначьте горизонтальную ось как x , от 0 до L , а вертикальную — как $\rho(x)$. Проведите плавную кривую со следующими свойствами:

- Она начинается в точке $(0, 0)$ и заканчивается в точке $(L, 0)$, имея горизонтальные касательные у обеих стенок.
- Она симметрична относительно $x = L/2$.
- Она проходит через точки $(L/4, 6/L)$ и $(3L/4, 6/L)$.
- Она имеет локальный минимум в точке $(L/2, 4/L)$, так что в центре плотность остаётся положительной.
- Она имеет два одинаковых максимума, по одному с каждой стороны от центра.

Чтобы найти положения максимумов,

$$\rho'(x) = \frac{4\pi}{L^2} \sin \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \left[1 + 4 \cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) \right].$$

Максимумы удовлетворяют условию

$$\cos \left(\frac{2\pi x}{L} \right) = -\frac{1}{4}.$$

Их положения равны

$$x_{\max,1} = \frac{L}{2\pi} \arccos \left(-\frac{1}{4} \right) \approx 0.290L, \quad x_{\max,2} = L - x_{\max,1} \approx 0.710L.$$

В каждом максимуме

$$\sin^2 \left(\frac{\pi x}{L} \right) = \frac{5}{8}, \quad \sin^2 \left(\frac{2\pi x}{L} \right) = \frac{15}{16},$$

откуда

$$\rho_{\max} = \frac{4}{L} \left(\frac{5}{8} + \frac{15}{16} \right) = \frac{25}{4L}.$$

Плотность также удовлетворяет требуемому условию нормировки:

$$\int_0^L \rho(x) dx = \frac{4}{L} \left(\frac{L}{2} + \frac{L}{2} \right) = 4,$$

что учитывает все четыре π -электрона.

1.11

Крайние связи В1 и В3 эквивалентны в силу симметрии. Их середины находятся в точках $L/4$ и $3L/4$, где модель даёт большую плотность π -электронов, чем в середине центральной связи $L/2$.

С химической точки зрения сопряжение придаёт центральной связи некоторый характер двойной связи, тогда как у крайних связей характер двойной связи выражен сильнее, чем у центральной. У крайних связей характер двойной связи выражен немного слабее, чем у локализованной двойной связи в этене, $C=C$. Центральная связь имеет больший связывающий характер, чем одинарная связь в этане, CC .

Используя обычную зависимость, согласно которой большему порядку связи соответствует меньшая длина связи, получаем

$$B5 < B1 = B3 < B2 < B4.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Получение водорода расщеплением воды

Данные:

Соединение	$H_2(g)$	$H_2O(l)$	$H_2O(g)$	$O_2(g)$
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Молекулярный водород (H_2) можно использовать в качестве альтернативы видам топлива, при сгорании которых выделяется углекислый газ. Поэтому снижение стоимости его производства и воздействия этого процесса на окружающую среду представляет собой важную задачу. Одной из перспективных технологий в этой области является расщепление воды.

2.1 Запишите уравнение реакции расщепления жидкой воды, расставив стехиометрические коэффициенты так, чтобы коэффициент перед водой был равен 1.

2.2 Используя только приведённые термодинамические данные, обоснуйте расчётом, является ли эта реакция термодинамически выгодной при 298 K.

Расщепление воды можно осуществить электрохимически с помощью двух электродов, погружённых в ванну с подкисленной водой и подключённых к источнику тока (рис. 1). На обоих электродах образуются пузырьки газа.

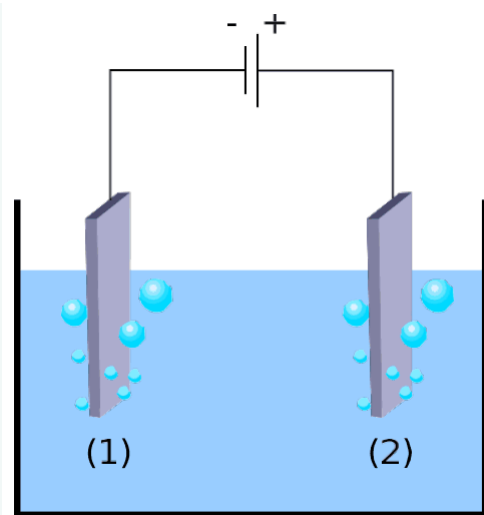


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для расщепления воды.

2.3 Запишите суммарные уравнения электрохимических полуреакций, протекающих на каждом электроде, расставив коэффициенты.

2.4 Используя только приведённые термодинамические данные (или результат вопроса 2), выведите условие для приложенного между электродами напряжения $\Delta E_{\text{applied}}$ относительно величины ΔE_{th} (которую необходимо определить), при котором процесс термодинамически выгоден при 298 K, если все реагенты и продукты находятся в стандартных состояниях. Отметьте правильное условие и приведите численное значение с 3 знаками после десятичной точки.

На практике для наблюдения расщепления воды требуется более высокое напряжение. Для заданного катода из Pt минимальное напряжение, необходимое для наблюдения расщепления воды, ΔE_{min} , зависит от материала анода, как показано в таблице ниже:

Анод	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Разность между ΔE_{min} и ΔE_{th} обуславливает потери в устройстве.

2.5 Приведите выражение для энергетического КПД устройства η_{elec} (доли мощности, используемой для расщепления воды) как функции ΔE_{th} и ΔE_{min} . Считая силу тока I одинаковой, рассчитайте энергетический КПД электролиза воды при использовании катода из Pt и анода из Fe₂O₃. Укажите наиболее эффективный анод.

Альтернативой электролизу воды является прямое фотокаталитическое расщепление воды. В нём используется полупроводник, который может активироваться при поглощении света.

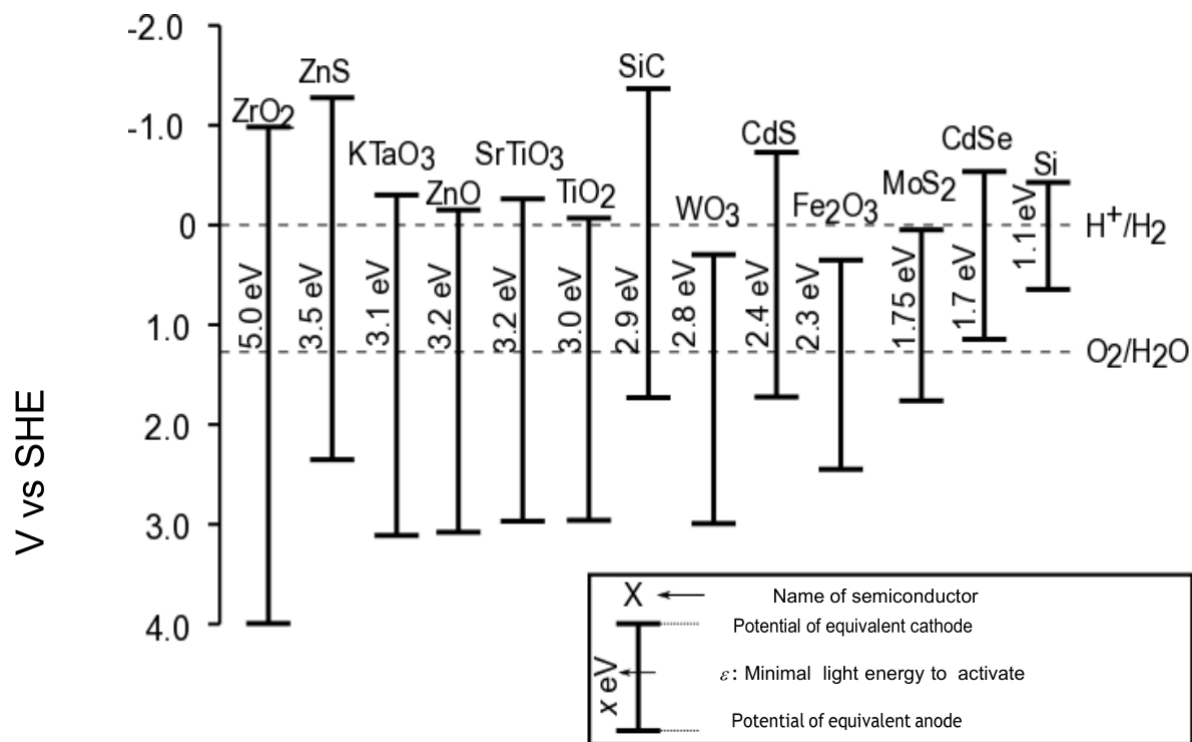


Рис. 2: Условие активации и эквивалентные электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирные линии соответствуют потенциалам окисления и восстановления воды. SHE = стандартный водородный электрод

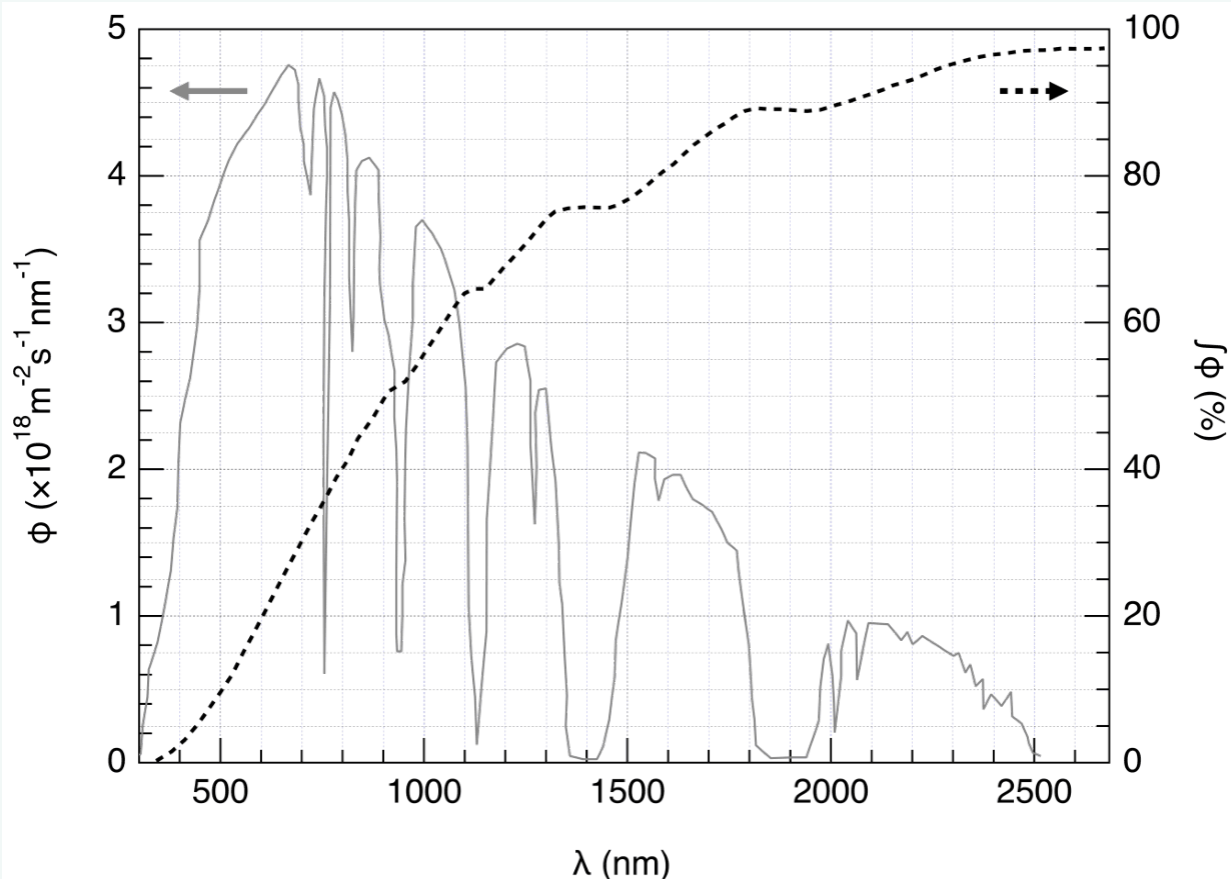


Рис. 3 – Левая ось: спектральное распределение потока солнечных фотонов Φ . Поток фотонов — это число фотонов, падающих на полупроводник за единицу времени на единицу площади. Правая ось и пунктирная линия: накопленный поток фотонов (то есть доля потока фотонов с меньшей длиной волны).

2.6 Оцените долю потока солнечных фотонов, способную активировать следующие полупроводники: TiO_2 , CdS , Si . Явно укажите уравнения и единицы измерения, используемые в расчёте.

Активация полупроводника приводит к изменению поверхностных потенциалов, поэтому его можно рассматривать как два электрода с различными потенциалами.

2.7 Используя данные рис. 2, выберите из следующего списка полупроводник(и), которые после активации могут выполнять обе роли — анода и катода — в реакции расщепления воды.

2.8 Укажите полупроводник, который при использовании одновременно в качестве катода и анода, как ожидается, будет наиболее эффективен для расщепления воды при заданном солнечном освещении.

Недавно было изучено выделение H_2 и O_2 при облучении полупроводника имитированным солнечным светом при $T = 25^\circ\text{C}$ и давлении p_{atm} . При плотности мощности падающего света $P = 1.0 \text{ kW m}^{-2}$ и площади поверхности фотоэлектрода $S = 16 \text{ mm}^2$ было измерено образование $V = 0.37 \text{ cm}^3$ газа $\text{H}_2(\text{g})$ за $\Delta t = 1$ час реакции.

2.9 Рассчитайте энергетический КПД η_{direct} этого преобразования.

Таким образом, можно сравнить два способа преобразования солнечной энергии в водород: прямой фотокатализ и косвенный фотоэлектролиз, сочетающий фотоэлектрическую панель с электролизёром. КПД имеющихся в продаже фотоэлектрических панелей составляет около $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

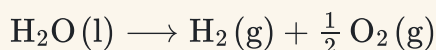
2.10 Сравните энергетические КПД двух способов, η_{direct} и η_{indirect} , при использовании электродов из Fe_2O_3 и Pt для электролиза.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

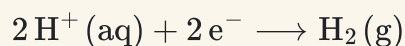
Используемые ниже молекулы и ионы: вода, SMILES O ; молекулярный водород, SMILES $[\text{H}]$; молекулярный кислород, SMILES $\text{O}=\text{O}$; и ион водорода (протон), SMILES $[\text{H}^+]$. Эти записи SMILES не задают агрегатное состояние, сольватацию в воде или триплетное спиновое состояние молекулярного кислорода. Материалы электродов и полупроводников представляют собой протяжённые твёрдые структуры, для которых молекулярная запись SMILES не задаёт кристаллическую структуру.

• 2.1

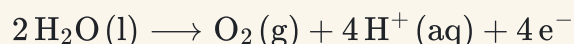


- **2.2** $\Delta_r G^\circ(298 \text{ K}) = +237.1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Реакция **термодинамически невыгодна в стандартных условиях.**

- **2.3 Электрод (1) — отрицательный катод:**



Электрод (2) — положительный анод:



- **2.4**

$$\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}, \quad \Delta E_{\text{th}} = 1.229 \text{ V}$$

Равенство соответствует обратимому пределу, при котором результирующая термодинамическая движущая сила отсутствует.

- **2.5**

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}$$

Для Pt/Fe₂O₃ $\eta_{\text{elec}} \approx 64.7\%$. Наиболее эффективный анод — **оксид иридия, IrO_x**, обеспечивающий КПД приблизительно 76.8%.

- **2.6**

Полупроводник	Максимальная длина волны, вызывающая активацию	Доля потока фотонов, вызывающая активацию
Диоксид титана, TiO ₂	413 nm	приблизительно 4%
Сульфид кадмия, CdS	517 nm	приблизительно 12%
Кремний, Si	1127 nm	приблизительно 65%

- **2.7 Среди всех материалов на рис. 2 обе полуреакции могут обеспечивать**

$$\text{ZrO}_2, \text{ZnS}, \text{KTaO}_3, \text{ZnO}, \text{SrTiO}_3, \text{TiO}_2, \text{SiC}, \text{CdS}.$$

- **2.8 Сульфид кадмия, CdS.**

- **2.9**

$$\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%$$

при $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$.

- **2.10**

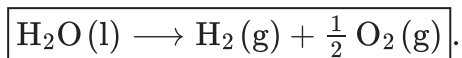
$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}} \eta_{\text{elec}} \approx 12.9\%$$

Косвенный способ приблизительно **в 2.1 раза эффективнее**, чем прямой способ согласно измерениям.

Решение

2.1 — Суммарная реакция расщепления воды

Из жидкой воды образуются газообразные водород и кислород. При коэффициенте перед водой, равном единице, баланс атомов даёт



Все приведённые ниже молярные величины для реакции относятся к этому уравнению: расходуется один моль жидкой воды и образуется один моль водорода.

2.2 — Термодинамическая выгодность при 298 К

Стандартная энтальпия реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}H^{\circ} &= \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{H}_2(\text{g})) + \frac{1}{2}\Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{O}_2(\text{g})) - \Delta_{\text{f}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= 0 + \frac{1}{2}(0) - (-285.8) \\ &= +285.8 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Стандартная энтропия реакции равна

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}S^{\circ} &= 130.6 + \frac{1}{2}(205.2) - 69.9 \\ &= +163.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= +0.1633 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.\end{aligned}$$

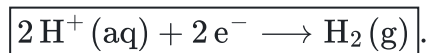
Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{r}}G^{\circ} &= \Delta_{\text{r}}H^{\circ} - T\Delta_{\text{r}}S^{\circ} \\ &= 285.8 - 298(0.1633) \\ &= \boxed{+237.1366 \text{ kJ mol}^{-1}}.\end{aligned}$$

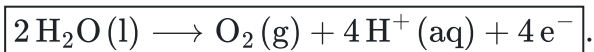
Поскольку $\Delta_{\text{r}}G^{\circ} > 0$, расщепление воды в стандартных состояниях термодинамически невыгодно при 298 К. Для его осуществления необходимо подводить энергию.

2.3 — Электродные полуреакции

На рис. 1 электрод **(1)** подключён к отрицательному полюсу источника тока. Он получает электроны и является **катодом**, на котором восстанавливаются ионы водорода:



Электрод **(2)** подключён к положительному полюсу. Он является **анодом**, на котором окисляется вода:



При умножении катодной реакции на два и сложении полуреакций сокращаются как электроны, так и ионы водорода:



Деление на два даёт уравнение из 2.1.

2.4 — Термодинамическое пороговое напряжение

При образовании одного моля водорода переносятся два моля электронов, что соответствует заряду

$$q = 2F,$$

где $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$.

Следовательно, электрическая энергия, необходимая на один моль в обратимом процессе, равна

$$2F\Delta E_{\text{th}} = \Delta_r G^\circ.$$

Используя $1 \text{ V} = 1 \text{ J C}^{-1}$, получаем

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{th}} &= \frac{237136.6 \text{ J mol}^{-1}}{2(96485 \text{ C mol}^{-1})} \\ &= 1.22888 \text{ V} \\ &= \boxed{1.229 \text{ V}}.\end{aligned}$$

При приложенном напряжении, обеспечивающем совершение электрической работы, результирующее изменение свободной энергии на один моль составляет

$$\Delta G_{\text{net}} = \Delta_r G^\circ - 2F\Delta E_{\text{applied}}.$$

Для наличия термодинамической движущей силы в направлении расщепления воды необходимо

$$\Delta G_{\text{net}} < 0,$$

поэтому следует выбрать условие

$$\boxed{\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}}.$$

При равенстве электролиз находится на обратимом пороге.

2.5 — Энергетический КПД электролизёра

При силе тока I потребляемая электрическая мощность при наблюдаемом минимальном напряжении равна

$$P_{\text{input}} = I\Delta E_{\text{min}}.$$

Полезная мощность, связанная с увеличением энергии Гиббса продуктов, равна

$$P_{\text{useful}} = I\Delta E_{\text{th}}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\eta_{\text{elec}} = \frac{I\Delta E_{\text{th}}}{I\Delta E_{\text{min}}} = \frac{\Delta E_{\text{th}}}{\Delta E_{\text{min}}}}.$$

Для платинового катода и анода из оксида железа(III)

$$\eta_{\text{elec}} = \frac{1.22888}{1.9} = 0.6468 \approx \boxed{64.7\%}.$$

Наиболее эффективному аноду соответствует наименьшее ΔE_{min} . Согласно таблице, это оксид иридия, IrO_x :

$$\eta_{\text{elec}}(\text{IrO}_x) = \frac{1.22888}{1.6} = 0.7680 \approx \boxed{76.8\%}.$$

2.6 — Доля солнечного света, способная вызвать активацию

Фотон активирует полупроводник, если его энергия достигает минимальной энергии активации ε :

$$E_{\gamma} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq \varepsilon.$$

Следовательно, длины волн, вызывающих активацию, удовлетворяют условию

$$\lambda \leq \lambda_{\max} = \frac{hc}{\varepsilon}.$$

Используя

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

и

$$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J},$$

получаем удобную для численных расчётов форму

$$\lambda_{\max} [\text{nm}] = \frac{1239.84}{\varepsilon [\text{eV}]}.$$

Из рис. 2:

$$\begin{aligned} \text{TiO}_2 : \quad \varepsilon &= 3.0 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{3.0} = 413 \text{ nm}, \\ \text{CdS} : \quad \varepsilon &= 2.4 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{2.4} = 517 \text{ nm}, \\ \text{Si} : \quad \varepsilon &= 1.1 \text{ eV}, & \lambda_{\max} &= \frac{1239.84}{1.1} = 1127 \text{ nm}. \end{aligned}$$

Если $\Phi(\lambda)$ — спектральная плотность потока фотонов в $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$, то доля потока, вызывающая активацию, равна

$$f = \frac{\int_0^{\lambda_{\max}} \Phi(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\infty} \Phi(\lambda) d\lambda}.$$

Оба интеграла имеют единицы измерения $\text{photons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, поэтому f — безразмерная величина. Эта доля непосредственно определяется по пунктирной кривой накопленного потока на рис. 3.

Считывание значений этой кривой при трёх пороговых длинах волн даёт приблизительно

$$f_{\text{TiO}_2} \approx 4\%, \quad f_{\text{CdS}} \approx 12\%, \quad f_{\text{Si}} \approx 65\%.$$

Это доли **потока фотонов**, а не доли мощности падающего излучения.

2.7 — Полупроводники, способные обеспечивать обе полуреакции

Для выделения водорода эквивалентный катод должен иметь потенциал более отрицательный, чем потенциал пары ион водорода/водород:

$$E_{\text{cathode}} < E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^{\circ} = 0 \text{ V} \quad \text{относительно SHE.}$$

Для выделения кислорода эквивалентный анод должен иметь потенциал более положительный, чем потенциал пары кислород/вода:

$$E_{\text{anode}} > E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \approx +1.229 \text{ V} \quad \text{относительно SHE.}$$

Таким образом, интервал потенциалов полупроводника должен охватывать **обе** пунктирные линии на рис. 2. Поскольку численное значение потенциала на рисунке увеличивается сверху вниз, верхняя граница этого интервала должна лежать выше линии водорода, а нижняя — ниже линии кислорода.

Материалы на рис. 2	Возможно ли выделение водорода?	Возможно ли выделение кислорода?	Возможны ли оба процесса?
ZrO ₂ , ZnS, KTaO ₃ , ZnO, SrTiO ₃ , TiO ₂ , SiC, CdS	Да	Да	Да
WO ₃ , Fe ₂ O ₃ , MoS ₂	Нет: потенциал эквивалентного катода слишком положителен	Да	Нет
CdSe, Si	Да	Нет: потенциал эквивалентного анода недостаточно положителен	Нет

Таким образом, полный набор подходящих материалов включает диоксид циркония, сульфид цинка, танталат калия, оксид цинка, титанат стронция, диоксид титана, карбид кремния и сульфид кадмия.

2.8 — Наиболее эффективный полупроводник в рамках заданной модели

Прежде всего полупроводник должен удовлетворять обоим условиям для потенциалов из 2.7. Среди подходящих материалов сульфид кадмия имеет наименьшую энергию активации:

$$\varepsilon_{\text{CdS}} = 2.4 \text{ eV.}$$

Поэтому ему соответствует наибольшая предельная длина волны активации, и он может использовать наибольшую долю падающего потока солнечных фотонов среди этих материалов. В рамках сравнения, подразумеваемого в задаче,

ожидаемый наиболее эффективный полупроводник — CdS.

Хотя кремний поглощает большую долю солнечных фотонов, потенциал его эквивалентного анода не позволяет окислять воду, поэтому он не может выполнять обе роли.

2.9 — КПД прямого преобразования солнечной энергии в водород

В соответствии с определением КПД в 2.5 полезная химическая энергия равна увеличению энергии Гиббса, $\Delta_r G^{\circ}$, на один моль образовавшегося водорода.

Будем считать водород идеальным газом. Используя

$$p_{\text{atm}} = 101325 \text{ Pa}, \quad T = 298.15 \text{ K}, \quad R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

и переводя объём в другие единицы,

$$V = 0.37 \text{ cm}^3 = 3.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3,$$

получаем

$$\begin{aligned}
 n(\text{H}_2) &= \frac{p_{\text{atm}} V}{RT} \\
 &= \frac{(101325)(3.7 \times 10^{-7})}{(8.314)(298.15)} \\
 &= 1.51 \times 10^{-5} \text{ mol.}
 \end{aligned}$$

Полученная полезная химическая энергия равна

$$\begin{aligned}
 E_{\text{chemical}} &= n(\text{H}_2) \Delta_r G^\circ \\
 &= (1.512 \times 10^{-5})(237136.6) \\
 &\approx 3.59 \text{ J.}
 \end{aligned}$$

Плотность мощности падающего излучения, площадь и время облучения равны

$$P = 1.0 \times 10^3 \text{ W m}^{-2}, \quad S = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^2, \quad \Delta t = 3600 \text{ s.}$$

Следовательно,

$$E_{\text{incident}} = PS\Delta t = (1.0 \times 10^3)(16 \times 10^{-6})(3600) = 57.6 \text{ J.}$$

Отношение средних мощностей равно отношению энергий за один и тот же промежуток времени:

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{direct}} &= \frac{n(\text{H}_2) \Delta_r G^\circ}{PS\Delta t} \\
 &= \frac{3.59}{57.6} \\
 &= 0.0623.
 \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{\eta_{\text{direct}} \approx 6.2\%}.$$

2.10 — Сравнение с электролизом, питаемым от фотоэлектрических панелей

Косвенный способ состоит из двух последовательных преобразований: солнечного света в электрическую энергию, затем электрической энергии в химическую. Его общий КПД равен произведению:

$$\eta_{\text{indirect}} = \eta_{\text{panels}} \eta_{\text{elec}}.$$

Для указанных фотоэлектрических панелей и электролизёра с электродами из платины и оксида железа(III)

$$\begin{aligned}
 \eta_{\text{indirect}} &= 0.20 \left(\frac{1.22888}{1.9} \right) \\
 &= 0.1294 \\
 &\approx \boxed{12.9\%}.
 \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\frac{\eta_{\text{indirect}}}{\eta_{\text{direct}}} = \frac{0.1294}{0.0623} \approx 2.1.$$

В заданных условиях косвенный способ приблизительно вдвое эффективнее прямого фотокаталитического способа согласно измерениям.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: О хлориде серебра

Данные при 298 К:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7 ; \quad pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

Константа образования комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$

Потенциалы относительно стандартного водородного электрода:

Стандартный потенциал $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{s})) = 0.80 \text{ V}$

Формальный потенциал $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (в морской воде):

$$E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Часть А: Цитаты из лекции по химии Луи Жозефа Гей-Люссака

Следующие цитаты из лекции по химии Луи Жозефа Гей-Люссака (французского химика и физика, 1778–1850) посвящены некоторым свойствам хлорида серебра.

Цитата А: «Сейчас я расскажу о хлориде серебра — твёрдом веществе молочно-белого цвета. Его легко получить, приливая соляную кислоту к водному раствору нитрата серебра».

Цитата В: «Эта соль не имеет вкуса, поскольку она нерастворима».

Цитата С: «Это соединение совершенно нерастворимо в спирте и даже в кислотах, за исключением концентрированной соляной кислоты, которая легко его растворяет».

Цитата D: «С другой стороны, хлорид серебра хорошо растворяется в водном растворе аммиака».

Цитата Е: «Затем мы можем вновь получить хлорид серебра, добавив кислоту, которая реагирует с аммиаком».

Цитата F: «Если для выпаривания солёной морской воды взять серебряную чашу, получится загрязнённый хлорид натрия, смешанный с твёрдым веществом молочно-белого цвета».

3.1 Цитата А: Напишите уравнение реакции получения $\text{AgCl}(\text{s})$, расставив коэффициенты.

3.2 Цитата В: Рассчитайте растворимость s $\text{AgCl}(\text{s})$ в воде при 298 К в mol dm^{-3} .

3.3 Цитата С: В очень концентрированном растворе хлорид-ионов образуется комплекс определённого состава со стехиометрией 1:2. На приведённой ниже качественной оси ($p\text{Cl}$ возрастает слева направо) укажите в каждой области преобладающую (или существующую, если речь идёт о твёрдых веществах) серебросодержащую частицу или фазу. Значения $p\text{Cl}$ на границах областей указывать не требуется.

Цитата D: При добавлении аммиака к хлориду серебра образуется комплекс определённого состава со стехиометрией n .

3.4 Напишите уравнение реакции образования комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ из хлорида серебра, расставив коэффициенты, и рассчитайте соответствующую константу равновесия.

3.5 Аммиак добавляют к 0.1 моль хлорида серебра в 1 dm^3 воды до исчезновения последней крупинки твёрдого вещества. В этот момент $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol dm}^{-3}$. Определите стехиометрию комплекса, пренебрегая разбавлением.

3.6 Напишите уравнение химической реакции, соответствующей цитате E, расставив коэффициенты.

3.7 Считая, что морская вода имеет слабощелочную реакцию и богата кислородом и что металлическое серебро в таких условиях способно восстанавливать кислород, напишите уравнение реакции образования твёрдого вещества, упомянутого в цитате F, расставив коэффициенты. Стехиометрический коэффициент перед кислородом примите равным 1. Рассчитайте константу равновесия этой реакции при 298 K.

Часть B: Метод Мора

Метод Мора основан на титровании Cl^- ионами Ag^+ с цветовой индикацией в присутствии хромата калия (2 K^+ , CrO_4^{2-}). К $V_0 = 20.00 \text{ cm}^3$ раствора хлорида натрия с неизвестной концентрацией c_{Cl} добавляют три капли ($\sim 0.5 \text{ cm}^3$) раствора K_2CrO_4 с концентрацией около $c = 7.76 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Затем этот раствор титруют раствором нитрата серебра (Ag^+ , NO_3^-) с концентрацией $c = 0.050 \text{ mol dm}^{-3}$, что сразу приводит к образованию твёрдого вещества A. При $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ cm}^3$ появляется красный осадок (твёрдое вещество B).

3.8 Напишите уравнения двух реакций, протекающих в ходе опыта, расставив коэффициенты. Рассчитайте соответствующие константы равновесия.

3.9 Определите твёрдые вещества.

3.10 Рассчитайте неизвестную концентрацию $c(\text{Cl}^-)$ хлорид-ионов в растворе хлорида натрия.

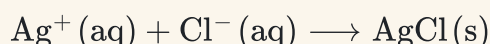
3.11 Рассчитайте минимальный объём $V_{\text{Ag}}(\text{min})$, при котором выпадает осадок $\text{AgCl}(\text{s})$.

3.12 Рассчитайте остаточную концентрацию $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ хлорид-ионов в момент начала осаждения хромата серебра. Сравнив два значения, обоснуйте, почему CrO_4^{2-} служит хорошим индикатором конечной точки титрования.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• **3.1**



• **3.2** $s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

• **3.3** Слева направо, по мере возрастания pCl: **дихлороаргентат(II)**, $[\text{AgCl}_2]^-$; **твёрдый хлорид серебра**, $\text{AgCl}(\text{s})$; **ион серебра(II)**, Ag^+ .

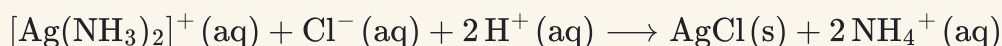
• **3.4**



$$K = K_{s1}\beta_n = 10^{-2.5} = 3.2 \times 10^{-3}.$$

- 3.5 $n = 2$: комплекс — **диамминсеребро(І)**, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

- 3.6

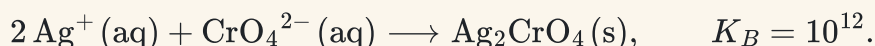
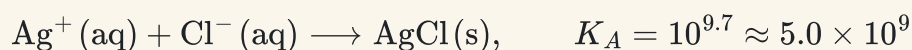


- 3.7



При использовании указанного формального потенциала $K \approx 2.6 \times 10^{35}$.

- 3.8



- 3.9 А — **хлорид серебра**, AgCl , белого цвета; В — **хромат серебра**, Ag_2CrO_4 , красного цвета.
- 3.10 Обычный расчёт, в котором конечную точку титрования принимают за точку эквивалентности, даёт

$$c(\text{Cl}^-) \approx 0.01075 \text{ mol dm}^{-3} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Учёт растворённых ионов в конечной точке титрования даёт номинальное скорректированное значение $0.01065 \text{ mol dm}^{-3}$.

- 3.11 $V_{\text{Ag}}(\text{min}) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$, около 8 nL.
- 3.12 $[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Это составляет приблизительно 2.9×10^{-4} от концентрации хлорид-ионов, которая была бы при том же общем объёме без осаждения: около **99.97% хлорид-ионов перешло в осадок**.

Решение

В расчётах активности приближённо принимаются равными концентрациям, делённым на $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$. Ниже эти нормирующие множители в отношениях концентраций опущены. Активности чистых твёрдых веществ и жидкой воды равны единице, а константы равновесия безразмерны.

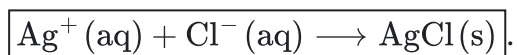
Здесь собраны названия и SMILES частиц и веществ, используемых в ответах. В SMILES с донорно-акцепторными связями обозначения $\rightarrow$ и $\leftarrow$ указывают на предоставление электронной пары лигандом. Оба комплекса серебра имеют линейное строение; хромат-ион — тетраэдрическое. Эти геометрические особенности не задаются приведёнными строками. Представления солей перечисляют составляющие их ионы и не описывают их кристаллические решётки.

Частица или вещество	Название	SMILES
Ag^+	Ион серебра(І)	[Ag+]
Cl^-	Хлорид-ион	[Cl-]
$[\text{AgCl}_2]^-$	Дихлороаргентат(І)-ион	[Cl-]→[Ag+]←[Cl-]
NH_3	Аммиак	N

Частица или вещество	Название	SMILES
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	Ион диамминсеребра(I)	<chem>[NH3]->[Ag+]<-[NH3]</chem>
H^+	Ион водорода, или протон	<chem>[H+]</chem>
NH_4^+	Ион аммония	<chem>[NH4+]</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
HO^-	Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>
O_2	Молекулярный кислород	<chem>O=O</chem>
CrO_4^{2-}	Хромат-ион	<chem>[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
AgCl	Хлорид серебра	<chem>[Ag+].[Cl-]</chem>
Ag_2CrO_4	Хромат серебра	<chem>[Ag+].[Ag+].[O-][Cr](=O)(=O)[O-]</chem>
Ag	Атом серебра; твёрдое вещество — металлическое серебро	<chem>[Ag]</chem>

3.1

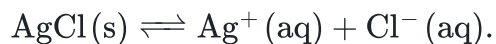
Нитрат серебра служит источником ионов серебра(I), а соляная кислота — хлорид-ионов. Реакция их осаждения:



Остальные ионы остаются в растворе и не участвуют в реакции.

3.2

Равновесие растворения:



В чистой воде при растворении образуются одинаковые концентрации обоих ионов:

$$[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] = s.$$

Таким образом,

$$K_{\text{s1}} = 10^{-9.7}, \quad s = c^\circ \sqrt{K_{\text{s1}}} = 10^{-4.85} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$\boxed{s = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

«Нерастворимый» здесь означает малорастворимый, а не обладающий строго нулевой растворимостью.

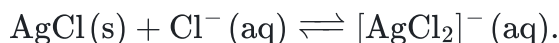
3.3

По определению,

$$\text{pCl} = -\log_{10} a_{\text{Cl}^-}.$$

Следовательно, левая часть оси соответствует высокой концентрации хлорид-ионов, а правая — низкой.

При высокой концентрации хлорид-ионов образование комплекса состава 1:2 способствует растворению:



При промежуточной концентрации хлорид-ионов существует твёрдый хлорид серебра. При достаточно низкой концентрации хлорид-ионов условие, задаваемое произведением растворимости, позволяет серебру оставаться в растворе преимущественно в виде Ag^{+} .

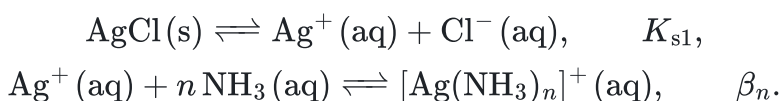
Поэтому три области следует обозначить слева направо следующим образом:



Численные значения границ не требуются.

3.4

Сложим равновесия растворения и комплексообразования:



Их сумма:



При сложении реакций константы равновесия перемножаются:

$$K = K_{s1}\beta_n = 10^{-9.7}10^{7.2} = 10^{-2.5}.$$

Отсюда

$$\boxed{K = 3.2 \times 10^{-3}}.$$

Хотя эта константа меньше единицы, достаточно высокая концентрация аммиака смещает равновесие в сторону растворения.

3.5

В момент исчезновения последней крупинки раствор находится на границе насыщения по отношению к хлориду серебра. Если пренебречь разбавлением, аналитические концентрации растворённого серебра и хлорид-ионов обе равны

$$\frac{0.1 \text{ mol}}{1 \text{ dm}^3} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Концентрация свободных ионов серебра составляет

$$[\text{Ag}^{+}] = \frac{10^{-9.7}}{0.1} \approx 2.0 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3},$$

поэтому практически всё растворённое серебро связано в комплекс:

$$[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^{+}] \approx 0.1 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Используя константу равновесия из 3.4, получаем

$$10^{-2.5} = \frac{[[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^{+}][\text{Cl}^{-}]}{[\text{NH}_3]^n} = \frac{(0.1)^2}{1.78^n}.$$

Следовательно,

$$1.78^n = 10^{0.5}, \quad n = \frac{0.5}{\log_{10}(1.78)} = 1.997 \approx 2.$$

Таким образом,

$$n = 2, \quad [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+.$$

3.6

Кислота протонирует аммиак:



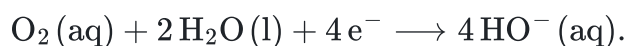
Удаление свободного аммиака дестабилизирует аммиачный комплекс серебра.

Высвобождающиеся ионы серебра(I) осаждаются хлорид-ионами. Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами:

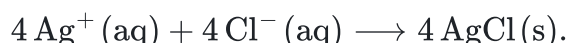


3.7

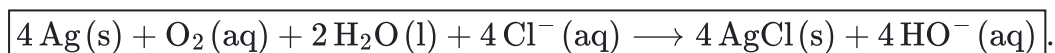
Полуреакции окисления и восстановления:



Затем ионы серебра(I) осаждаются:



Сложение даёт требуемое уравнение с коэффициентом 1 перед кислородом:



Без учёта сопряжения с осаждением разность потенциалов, рассчитанная по приведённым значениям, составляет

$$\Delta E' = 0.75 - 0.80 = -0.05 \text{ V}.$$

Для четырёх передаваемых электронов

$$\log_{10} K_{\text{redox}} = \frac{4\Delta E'}{RT \ln(10)/F}.$$

При 298 K $RT \ln(10)/F \approx 0.0592 \text{ V}$. Осаждение четырёх формульных единиц вносит множитель K_{s1}^{-4} , поэтому

$$\begin{aligned} \log_{10} K &= \frac{4(0.75 - 0.80)}{0.0592} - 4 \log_{10} K_{\text{s1}} \\ &= -3.38 + 4(9.7) \\ &= 35.42. \end{aligned}$$

Следовательно,

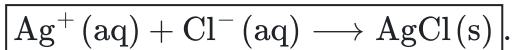
$$K \approx 2.6 \times 10^{35}.$$

Осаждение удаляет ионы серебра(I) и сильно способствует сопряжённому окислению.

Поскольку потенциал кислорода задан как формальный потенциал в морской воде, рассчитанная константа имеет соответствующий смысл, зависящий от среды.

3.8

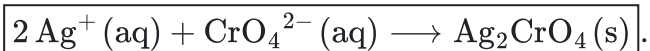
Первая реакция осаждения:



Она обратна реакции растворения хлорида серебра, поэтому

$$K_A = \frac{1}{K_{s1}} = 10^{9.7} \approx 5.0 \times 10^9.$$

Вторая реакция осаждения:



Аналогично,

$$K_B = \frac{1}{K_{s2}} = 10^{12}.$$

3.9

Твёрдое вещество А — **хлорид серебра**, AgCl , белый осадок, образующийся при взаимодействии ионов серебра(I) с хлорид-ионами, изначально присутствующими в большом количестве.

Твёрдое вещество В — **хромат серебра**, Ag_2CrO_4 , красный осадок. По мере расходования хлорид-ионов концентрация свободных ионов серебра возрастает, пока не выполнится условие

$$[\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = K_{s2}.$$

Тогда хромат серебра начинает осаждаться, вызывая появление окраски, указывающей на конечную точку титрования.

3.10

Принимая первое появление красного осадка за точку эквивалентности и учитывая стехиометрическое соотношение серебра и хлорид-ионов 1:1, получаем

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx cV_{\text{Ag}}.$$

Таким образом,

$$n_{\text{Cl}^-,0} \approx (0.050 \text{ mol dm}^{-3})(4.30 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Следовательно, концентрация в исходной пробе составляет

$$c_{\text{Cl}} \approx \frac{2.15 \times 10^{-4}}{20.00 \times 10^{-3}} = 0.01075 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Отсюда, с точностью, обоснованной исходными данными,

$$c_{\text{Cl}} \approx 1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Раствор индикатора изменяет общий объём, но не исходное количество хлорид-ионов. Небольшая поправка на растворённые ионы в конечной точке титрования рассчитана в 3.12.

3.11

С учётом индикатора начальный объём раствора составляет приблизительно

$$V_i = 20.00 + 0.5 = 20.5 \text{ cm}^3.$$

Поэтому до начала осаждения концентрация хлорид-ионов приблизительно равна

$$[\text{Cl}^-]_i = \frac{2.15 \times 10^{-4} \text{ mol}}{20.5 \times 10^{-3} \text{ dm}^3} = 1.05 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Хлорид серебра начинает осаждаться, когда его ионное произведение достигает произведения растворимости:

$$[\text{Ag}^+]_{\min} = \frac{K_{s1}}{[\text{Cl}^-]_i} \approx 1.90 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Необходимый объём титранта настолько мал, что вызванным им разбавлением можно пренебречь:

$$\begin{aligned} V_{\text{Ag}}(\min) &\approx \frac{[\text{Ag}^+]_{\min} V_i}{c} \\ &= \frac{(1.90 \times 10^{-8})(20.5 \times 10^{-3})}{0.050} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-9} \text{ dm}^3 \\ &= 7.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$V_{\text{Ag}}(\min) \approx 8 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \approx 8 \text{ nL}.$$

Это объясняет, почему осаждение описано как немедленное.

3.12

В момент начала осаждения хромата серебра его количество в осадке пренебрежимо мало, поэтому практически весь добавленный хромат остаётся в растворе.

Количество хромат-ионов составляет

$$n_{\text{CrO}_4^{2-}} = (7.76 \times 10^{-3})(0.5 \times 10^{-3}) = 3.88 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Общий объём равен

$$V_{\text{tot}} = 20.00 + 0.5 + 4.30 = 24.8 \text{ cm}^3.$$

Отсюда

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{3.88 \times 10^{-6}}{24.8 \times 10^{-3}} = 1.56 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}.$$

В момент начала осаждения хромата серебра

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s2}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-12}}{1.56 \times 10^{-4}}} \approx 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Хлорид серебра также присутствует, поэтому

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \frac{K_{s1}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{10^{-9.7}}{8.0 \times 10^{-5}}.$$

Следовательно,

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} \approx 2.5 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Для сравнения с учётом разбавления концентрация хлорид-ионов при таком общем объёме **без осаднения** составляла бы

$$c_{\text{Cl,diluted}} = \frac{2.15 \times 10^{-4}}{24.8 \times 10^{-3}} = 8.67 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Доля, остающаяся в растворе, приблизительно равна

$$\frac{[\text{Cl}^-]_{\text{res}}}{c_{\text{Cl,diluted}}} = \frac{2.50 \times 10^{-6}}{8.67 \times 10^{-3}} = 2.9 \times 10^{-4}.$$

Таким образом, к моменту первого появления красного осадка около **99.97% хлорид-ионов перешло в осадок**. Это делает хромат подходящим индикатором конечной точки титрования.

Тем не менее конечная точка титрования находится немного за точной точкой эквивалентности. В момент начала осаднения хромата материальные балансы по серебру и хлорид-ионам дают

$$cV_{\text{Ag}} - c_{\text{Cl}}V_0 = ([\text{Ag}^+] - [\text{Cl}^-]_{\text{res}})V_{\text{tot}}.$$

Избыточное количество серебра составляет приблизительно

$$(8.0 \times 10^{-5} - 2.5 \times 10^{-6})(24.8 \times 10^{-3}) = 1.92 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Это соответствует приблизительно 0.038 cm^3 титранта, или погрешности определения конечной точки около 0.9%. С учётом этой поправки получаем

$$c_{\text{Cl}} = \frac{2.15 \times 10^{-4} - 1.92 \times 10^{-6}}{20.00 \times 10^{-3}} \approx 0.01065 \text{ mol dm}^{-3},$$

что при точности указанной концентрации титранта по-прежнему округляется до $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: От пороха к открытию иода

В XIX веке французский предприниматель Б. Куртуа специализировался на производстве нитрата **A** ($M_A(\text{NO}_3)_m$), используемого для изготовления пороха. Первоначально **A** ввозили из Азии, а позднее стали получать из нитрата **B** ($M_B(\text{NO}_3)_n$) по реакции обмена с соединением **C**, получаемым из водорослей.

4.1 Установите формулы нитратов **A** и **B**, зная, что они являются безводными солями щелочного или щелочноземельного металла (M_A и M_B). Один из нитратов содержит не более 1 масс.% примесей, не содержащих металлов, а другой — 9 ± 3 масс.% примесей. Содержание металлов M_A и M_B в образцах составляет 38.4 масс.% и 22.4 масс.% соответственно. Подтвердите ответ расчётами.

Для получения **A** к раствору, содержащему 442.8 г **B**, добавили 262.2 г твёрдого соединения **C**. Известно, что **B** находится в избытке. В результате образовалось 190.0 г белого осадка **D**, который отделили фильтрованием. Фильтрат выпарили, а полученную

твёрдую смесь **Е** нагревали до постоянной массы образца (содержащего только нитриты, NO_2^-). Единственным газообразным продуктом был кислород: 60.48 дм³ при 0 °С и 1 атм (кислород можно считать идеальным газом).

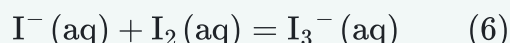
4.2 Рассчитайте состав (в масс.%) смеси **Е**, считая, что она содержала только соединения **А** и **В** без каких-либо других примесей, а **С** было взято в чистом безводном состоянии.

4.3 Определите формулы соединений **С** и **Д** и запишите уравнение реакции между **В** и **С**, расставив коэффициенты.

В 1811 году, работая с золой водорослей, Куртуа заметил, что медные сосуды разрушаются быстрее обычного. Пока он изучал это явление, его кошка вошла в лабораторию и пролила раствор концентрированной серной кислоты на сухую золу водорослей: из сосуда мгновенно выделились фиолетовые пары (1, серная кислота является окислителем) — так был открыт иод (I_2)! Именно иод вызывал коррозию меди (2). Однако благодаря применению иода в медицине Куртуа открыл новое производство для его получения действием хлора на водоросли (3). В настоящее время иод получают из набора реагентов (NO_3^- , I^- , H^+) (4) или (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

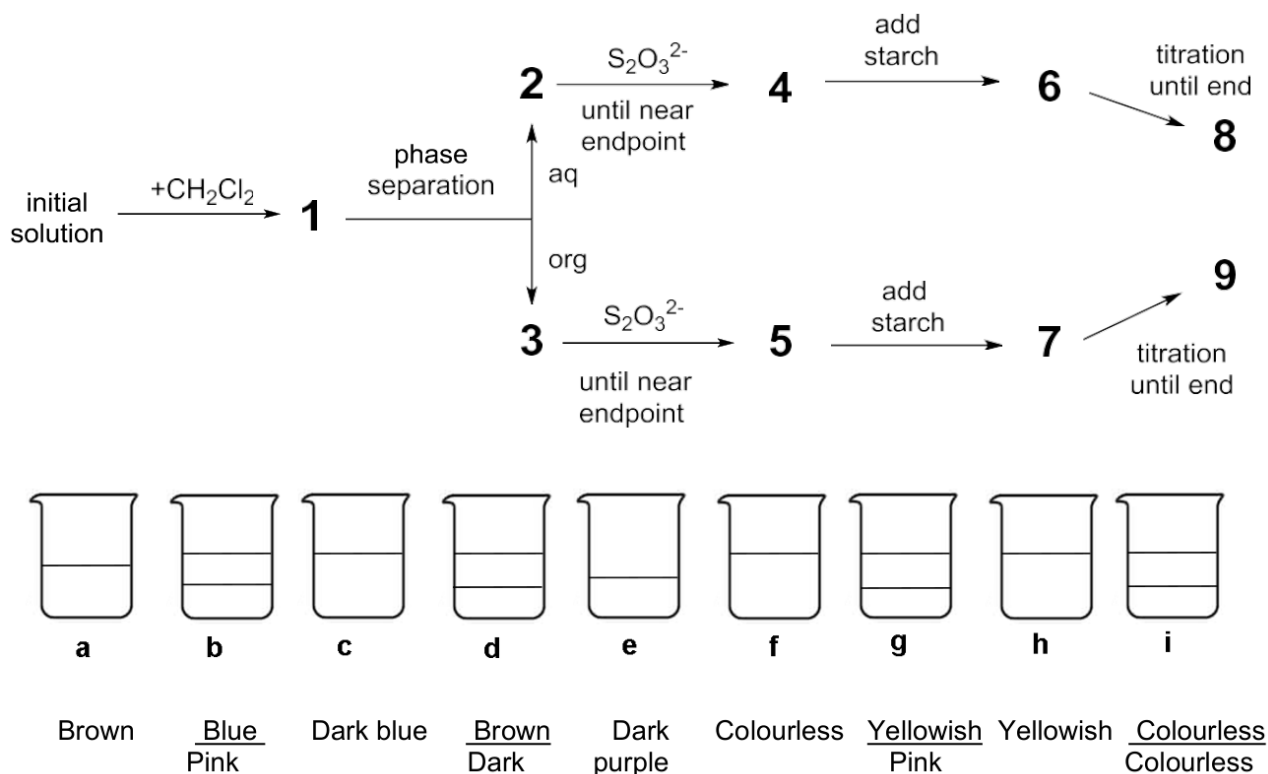
4.4 Запишите уравнения реакций 1–5, расставив коэффициенты.

Растворимость иода в воде очень мала, но значительно возрастает при добавлении иодид-ионов. Вместе они образуют такие ионы, как трииодид, I_3^- :



Равновесие (6) можно изучить с помощью экстракции I_2 дихлорметаном. Действительно, I^- и I_3^- не растворяются в органических растворителях, тогда как I_2 растворяется, и после экстракции его концентрация в дихлорметане в 15 раз выше, чем в воде.

Был проведён следующий эксперимент. Для приготовления исходного раствора несколько кристаллов твёрдого иода растворили в 50.0 см³ водного раствора иодида калия (0.1112 г). Затем добавили 50.0 см³ дихлорметана и энергично встряхивали смесь до установления равновесия. После разделения фаз каждую из них титровали стандартным водным раствором пентагидрата тиосульфата натрия (14.9080 г в 1.000 дм³ раствора) в присутствии крахмала; на титрование органической фазы израсходовали 16.20 см³, а водной — 8.00 см³. Схема процесса приведена ниже:



4.5 Установите соответствие между стадиями на схеме (1–9) и изображающими их схематическими рисунками (a–i).

Стадии	Рисунок
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

4.6 Запишите уравнения двух возможных химических реакций, протекающих в водной фазе при титровании с участием иодсодержащих частиц и тиосульфата натрия, расставив коэффициенты.

4.7 Рассчитайте массу иода, использованного для приготовления исходного раствора.

4.8 Рассчитайте константу равновесия K° реакции (6).

Условие переведено с официального английского текста.

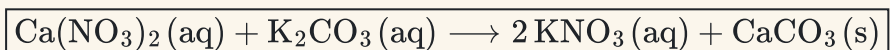
Ответы

- **4.1** **A** — нитрат калия, KNO_3 , SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. **B** — нитрат кальция, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, SMILES $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-] \cdot [\text{O}^-] [\text{N}^+] (= \text{O}) [\text{O}^-]$. Рассчитанное содержание примесей в них составляет приблизительно 0.70% и 8.29% соответственно.
- **4.2** При использовании стандартных атомных масс и уравнения состояния идеального газа

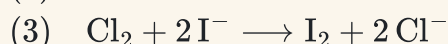
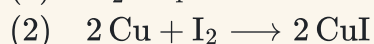
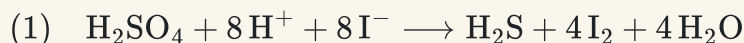
$$w(\mathbf{A}) = 74.4\%, \quad w(\mathbf{B}) = 25.6\%.$$

Использование целочисленных молярных масс и $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ даёт 74.5% и 25.5%; см. расчёт ниже.

- **4.3** **C** — карбонат калия, K_2CO_3 , SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$. **D** — карбонат кальция, CaCO_3 , SMILES $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}^-] \text{C}(=\text{O}) [\text{O}^-]$.



- **4.4** Один из наборов уравнений с расставленными коэффициентами, в котором предполагается восстановление серной кислоты до сероводорода в реакции (1):

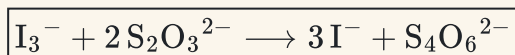
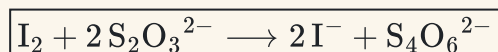


Другие возможные продукты восстановления серы в (1), а также альтернативное уравнение с образованием диоксида азота для (4) приведены в решении.

- **4.5**

$$1 \rightarrow d, \quad 2 \rightarrow a, \quad 3 \rightarrow e, \quad 4 \rightarrow h, \quad 5 \rightarrow g, \quad 6 \rightarrow c, \quad 7 \rightarrow b, \quad 8 \rightarrow f, \quad 9 \rightarrow i.$$

- **4.6**



- **4.7**

$$m(\text{I}_2) = 0.1845 \text{ g.}$$

- **4.8** В приближении активностей для разбавленного раствора

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

— безразмерная величина; расчёт без округления даёт приблизительно 693.

Решение

Приведённые ниже SMILES ионных солей описывают составляющие их ионы, а не кристаллические структуры. Обычные SMILES также не описывают в полной мере резонансную делокализацию, электронный спин, координационную и молекулярную геометрию.

4.1 — Определение нитратов

Пусть z — заряд иона металла, M — молярная масса его атомов, а p — массовая доля чистого нитрата в образце. Нитрат-ион NO_3^- имеет SMILES $[\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$ и молярную массу 62.01 g mol^{-1} .

Поскольку примеси не содержат металла, измеренная массовая доля металла равна

$$w = p \frac{M}{M + 62.01z}.$$

Следовательно,

$$\frac{M}{z} = \frac{62.01w}{p - w}.$$

Два допустимых диапазона чистоты: $0.99 \leq p \leq 1$ и $0.88 \leq p \leq 0.94$.

Образец и предполагаемая чистота	Требуемое M/z , g mol^{-1}	Вывод
B , $0.99 \leq p \leq 1$	17.90–18.13	Ни один щелочной или щелочноземельный металл не подходит
B , $0.88 \leq p \leq 0.94$	19.40–21.17	Подходит кальций: $40.08/2 = 20.04$
A , следовательно, $0.99 \leq p \leq 1$	38.66–39.29	Подходит калий: $39.10/1 = 39.10$

Таким образом, катионами являются ионы калия, K^+ , SMILES $[\text{K}+]$, и кальция, Ca^{2+} , SMILES $[\text{Ca}+2]$, откуда

$$\boxed{\mathbf{A} = \text{KNO}_3, \quad \mathbf{B} = \text{Ca}(\text{NO}_3)_2.}$$

Содержание примесей служит независимой проверкой этого вывода:

$$100(1 - p_A) = 100 \left(1 - \frac{0.384}{39.10/101.11} \right) = 0.700\%,$$

$$100(1 - p_B) = 100 \left(1 - \frac{0.224}{40.08/164.10} \right) = 8.29\%.$$

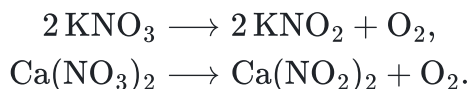
Эти значения удовлетворяют указанным ограничениям.

4.2 — Состав смеси E

При указанных предположениях о чистоте масса сухой смеси нитратов равна

$$m_E = 442.8 + 262.2 - 190.0 = \boxed{515.0 \text{ g}}.$$

Согласно условию, при разложении образуются только нитриты:



Продуктами являются нитрит калия, KNO_2 , SMILES $[\text{K}^+] \cdot [\text{O}-]\text{N}=\text{O}$; нитрит кальция, $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$, SMILES $[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\text{O}-]\text{N}=\text{O} \cdot [\text{O}-]\text{N}=\text{O}$; и кислород, O_2 , SMILES $\text{O}=\text{O}$. Сам нитрит-ион имеет SMILES $[\text{O}-]\text{N}=\text{O}$.

При 273.15 K и 101325 Pa

$$n(\text{O}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{101325(60.48 \times 10^{-3})}{8.3144626(273.15)} = 2.69832 \text{ mol.}$$

Пусть $a = n(\text{KNO}_3)$ и $b = n(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2)$ в **E**. Баланс выделившегося кислорода и баланс массы дают

$$\begin{aligned} \frac{a}{2} + b &= 2.69832, \\ 101.11a + 164.10b &= 515.0. \end{aligned}$$

Решая без округления промежуточных значений, получаем

$$a = 3.78836 \text{ mol}, \quad b = 0.804137 \text{ mol.}$$

Следовательно,

$$m_A = 383.041 \text{ g}, \quad m_B = 131.959 \text{ g},$$

и

$$\boxed{w_A = 74.4\%, \quad w_B = 25.6\%}.$$

Численные данные также требуют явного указания принятого способа округления. При округлённых молярных массах $M_A = 101$ и $M_B = 164 \text{ g mol}^{-1}$ и $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ уравнения принимают вид

$$a + 2b = 5.400, \quad 101a + 164b = 515.0.$$

Они дают в точности

$$a = 3.800, \quad b = 0.8000 \text{ mol},$$

откуда

$$w_A = \frac{383.8}{515.0}(100) = 74.5\%, \quad w_B = \frac{131.2}{515.0}(100) = 25.5\%.$$

При таком округлении также точно воспроизводятся массы карбонатов в 4.3.

4.3 — Определение C и D

Первоначально

$$n_{B,0} = \frac{442.8}{164.10} = 2.69835 \text{ mol.}$$

Следовательно, количество кальция, перешедшего в **D**, равно

$$n_{\text{Ca, precipitated}} = 2.69835 - 0.804137 = 1.89422 \text{ mol.}$$

Масса осадка в расчёте на один моль кальция составляет

$$\frac{190.0}{1.89422} \approx 100.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

После вычитания вклада кальция остаётся приблизительно

$$100.3 - 40.08 \approx 60.2 \text{ g}$$

аниона на один моль кальция. Это позволяет определить карбонат-ион, CO_3^{2-} , SMILES $[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$, молярная масса которого составляет приблизительно 60.01 g mol^{-1} . Карбонат кальция — белый малорастворимый осадок.

Соответствующая соль калия — карбонат калия. Рассчитанная для неё молярная масса равна

$$M_C = \frac{262.2}{a/2} = \frac{262.2}{3.78836/2} \approx 138.4 \text{ g mol}^{-1},$$

что согласуется с K_2CO_3 , $M = 138.21 \text{ g mol}^{-1}$, с учётом рассмотренного выше способа округления численных значений.

При использовании целочисленных молярных масс соответствие получается точным:

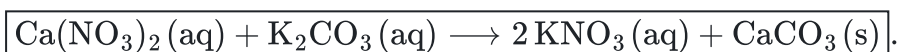
$$n_C = n_D = 1.900 \text{ mol},$$

$$M_C = \frac{262.2}{1.900} = 138.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = \frac{190.0}{1.900} = 100.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,



и



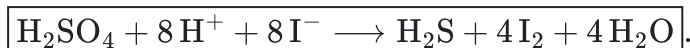
4.4 — Реакции получения иода и коррозии меди

Дополнительные химические частицы, участвующие в этих уравнениях, приведены ниже.

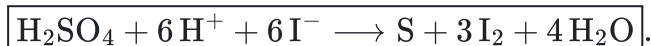
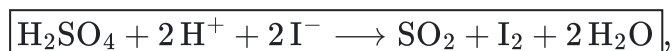
Название	Формула	SMILES
Серная кислота	H_2SO_4	$\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$
Ион водорода	H^+	$[\text{H}^+]$
Иодид-ион	I^-	$[\text{I}^-]$
Иод	I_2	II
Сероводород	H_2S	s
Вода	H_2O	o
Диоксид серы	SO_2	$\text{O}=\text{S}=\text{O}$
Простое вещество сера, циклическая молекулярная форма	S_8	s1SSSSSSS1
Медь	Cu	$[\text{Cu}]$
Иодид меди(I)	CuI	$[\text{Cu}^+] \cdot [\text{I}^-]$
Хлор	Cl_2	ClCl
Хлорид-ион	Cl^-	$[\text{Cl}^-]$
Оксид азота(II)	NO	$[\text{N}]=\text{O}$
Диоксид азота	NO_2	$\text{O}=[\text{N}^+][\text{O}^-]$
Иодат-ион	IO_3^-	$[\text{O}^-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$

SMILES меди представляет атом, а не металлическую решётку. SMILES кольца серы не задаёт его конформацию «корона»; ниже для стехиометрического учёта простое вещество сера записано как S.

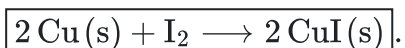
Реакция (1). Иодид окисляется от -1 до 0 . Если сера восстанавливается от $+6$ до -2 , восемь иодид-ионов отдают необходимые восемь электронов:



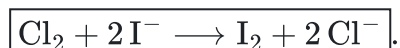
В условии не указан продукт восстановления серы. При взаимодействии концентрированной серной кислоты с иодидом также могут образоваться диоксид серы или простое вещество сера; соответствующие уравнения с расставленными коэффициентами имеют вид



Реакция (2). Медь окисляется до меди(II), а иод восстанавливается до иодида:



Реакция (3). Хлор окисляет иодид до иода и сам восстанавливается до хлорида:



Реакция (4). Если принять, что продуктом восстановления нитрата является оксид азота(II), степень окисления азота изменяется от $+5$ до $+2$, при этом каждый атом азота принимает три электрона:



Если же продуктом восстановления является диоксид азота, соответствующее уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Реакция (5). Степень окисления иода в иодате изменяется от $+5$ до 0 ; пять иодид-ионов отдают пять электронов. Шесть атомов иода образуют три молекулы иода:



4.5 — Соответствие между стадиями и рисунками

Дихлорметан, CH_2Cl_2 , SMILES ClCCl , имеет большую плотность, чем вода, поэтому органическая фаза образует нижний слой. Добавление водного раствора тиосульфата к отделённой органической фазе приводит к образованию нового верхнего водного слоя.

Стадия	Рисунок	Описание
1	d	Два слоя: коричневая водная фаза над тёмной органической фазой
2	a	Отделённая водная фаза, коричневая
3	e	Отделённая органическая фаза, тёмно-фиолетовая
4	h	Водная фаза вблизи конечной точки титрования, желтоватая
5	g	Титрование органической фазы вблизи конечной точки: желтоватый верхний водный слой и розовый нижний органический слой
6	c	В водную пробу добавлен крахмал: тёмно-синяя окраска
7	b	Крахмал добавлен при титровании органической фазы: синий верхний водный слой и розовый нижний органический слой

Стадия	Рисунок	Описание
8	f	Титрование водной фазы завершено: бесцветная
9	i	Титрование органической фазы завершено: оба слоя бесцветны

Синяя окраска возникает благодаря иоду/полиидиду, связанному со спиральными цепями крахмала. Крахмал и его индикаторный комплекс не имеют единого определённого молекулярного состава, поэтому для них не существует единственной молекулярной записи SMILES.

4.6 — Реакции титрования

Соответствующие ионы:

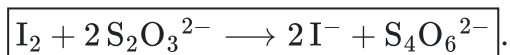
Название	Формула	SMILES
Триидид	I_3^-	<chem>I[I-]I</chem>
Тиосульфат	$S_2O_3^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)[S-]</chem>
Тетратионат	$S_4O_6^{2-}$	<chem>[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]</chem>

Триидид имеет линейное строение и трёхцентровую четырёхэлектронную связь. Его SMILES формально описывает связность атомов и не кодирует указанное описание связи или геометрию.

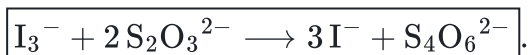
Тиосульфат окисляется до тетратионата:



Объединяя это уравнение с восстановлением растворённого иода, получаем



Для триидида



Таким образом, на один моль как I_2 , так и I_3^- расходуются два моля тиосульфата. Каждый триидид-ион содержит одну молекулу иода, доступную для титрования.

4.7 — Масса первоначально добавленного иода

Пентагидрат тиосульфата натрия, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$, имеет SMILES [Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[S-].O.O.O.O.O и молярную массу приблизительно $248.18 \text{ g mol}^{-1}$.

Концентрация титранта равна

$$c_T = \frac{14.9080 \text{ g}}{(248.18 \text{ g mol}^{-1})(1.000 \text{ dm}^3)} = 0.0600693 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Титрование обеих фаз в совокупности позволяет определить весь первоначально добавленный молекулярный иод, включая долю, превратившуюся в триидид:

$$n_0(I_2) = \frac{c_T}{2}(V_{\text{org}} + V_{\text{aq}}).$$

Следовательно,

$$n_0(I_2) = \frac{0.0600693}{2}(0.01620 + 0.00800) = 7.26839 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Используя $M(\text{I}_2) = 253.80 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$m_0(\text{I}_2) = (7.26839 \times 10^{-4})(253.80) = \boxed{0.1845 \text{ g}}.$$

Иодид, первоначально внесённый с иодидом калия, не учитывается как добавленный молекулярный иод и сам по себе не расходует тиосульфат.

4.8 — Константа равновесия

Иодид калия, KI, имеет SMILES [K+].[I-] и молярную массу $166.00 \text{ g mol}^{-1}$.

Сначала определим частицы, присутствующие **после экстракции, но до титрования**.

Из всех иодсодержащих частиц органическая фаза содержит только молекулярный иод. Поэтому

$$n_{\text{I}_2, \text{org}} = \frac{c_T V_{\text{org, titrant}}}{2} = \frac{(0.0600693)(0.01620)}{2} = 4.86561 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Его концентрация в органической фазе объёмом 0.0500 dm^3 равна

$$[\text{I}_2]_{\text{org}} = \frac{4.86561 \times 10^{-4}}{0.0500} = 9.73123 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Отношение распределения относится к **свободному молекулярному иоду**:

$$\frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}} = 15.$$

Таким образом,

$$\boxed{[\text{I}_2]_{\text{aq}} = 6.48748 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Титрование водной фазы определяет сумму количеств молекулярного иода и трииодида:

$$n_{\text{I}_2, \text{aq}} + n_{\text{I}_3^-, \text{aq}} = \frac{(0.0600693)(0.00800)}{2} = 2.40277 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$[\text{I}_3^-] = \frac{2.40277 \times 10^{-4}}{0.0500} - 6.48748 \times 10^{-4} = \boxed{4.15680 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Начальное количество иодида калия равно

$$n_{\text{KI}} = \frac{0.1112}{166.00} = 6.69880 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

На образование каждого трииодид-иона расходуется один иодид-ион. Поскольку ни один из этих ионов не переходит в органическую фазу,

$$[\text{I}^-] + [\text{I}_3^-] = \frac{6.69880 \times 10^{-4}}{0.0500} = 0.0133976 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$\boxed{[\text{I}^-] = 0.0133976 - 0.00415680 = 9.24079 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Термодинамическая константа равновесия равна

$$K^\circ = \frac{a_{\text{I}_3^-}}{a_{\text{I}^-} a_{\text{I}_2}}.$$

Принимая $a_i \simeq [i]/c^\circ$, где $c^\circ = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, получаем

$$K^\circ \simeq \frac{[\text{I}_3^-]c^\circ}{[\text{I}^-][\text{I}_2]_{\text{aq}}}$$

Подстановка даёт

$$K^\circ \simeq \frac{(4.15680 \times 10^{-3})(1)}{(9.24079 \times 10^{-3})(6.48748 \times 10^{-4})} = 693.4.$$

Отсюда

$$K^\circ \approx 6.9 \times 10^2$$

— безразмерная величина.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Комплексы азобензена с β -циклодекстрином для создания наномашин

Наномашины — это молекулярные ансамбли, позволяющие преобразовывать энергию источника в движение на наноуровне для таких применений, как доставка лекарственных средств. Во многих наномашинах используется изомеризация азосоединений ($\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}'$) под действием облучения.

5.1 Изобразите стереоизомеры азобензена ($\text{H}_5\text{C}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$) и соедините линией два наиболее удалённых друг от друга атома углерода. Сравните эти два расстояния (d_{trans} и d_{cis}).

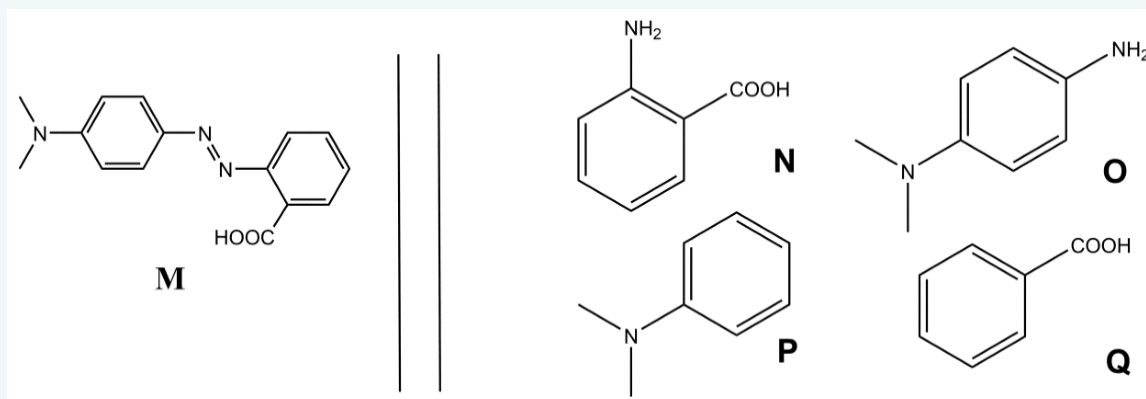


Рис. 1. Возможные исходные вещества для синтеза М.

5.2 М можно синтезировать в две стадии из простых исходных веществ (рис. 1). Выберите среди предложенных веществ (от N до Q) те, которые позволяют получить М с очень высокой региоселективностью. В качестве реагента на первой стадии синтеза используют нитрит натрия (NaNO_2) в холодном водном растворе соляной кислоты.

Определение константы ассоциации K_t

β -Циклодекстрин (**C**, рис. 2) — циклический гептамер глюкозы, способный образовывать комплексы включения с азосоединениями. В заданиях 3–6 мы определим спектроскопическим методом константу ассоциации K_t , соответствующую образованию комплекса включения **CM_{trans}**, как показано на рис. 2.

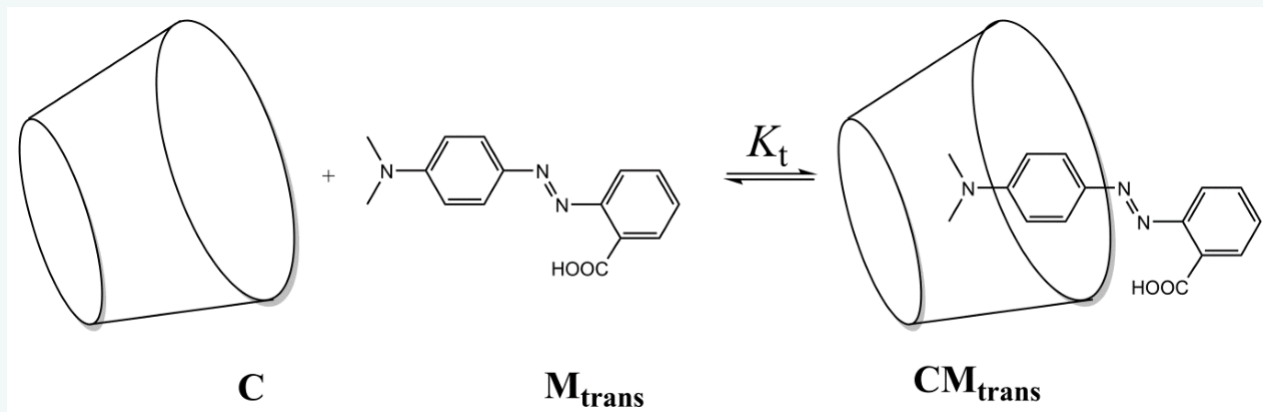


Рис. 2 — Образование комплекса включения **CM_{trans}**.

Готовят несколько растворов, смешивая **C** и **M_{trans}** в разных соотношениях для получения начальных концентраций $[C]_0$ и $[M_{trans}]_0$. При этом $[M_{trans}]_0$ одинакова во всех растворах, а $[C]_0$ изменяется. При фиксированной длине волны отслеживают изменение разности оптических плотностей ΔA между каждым раствором и раствором чистого **M_{trans}**.

Обозначим молярные коэффициенты поглощения **CM_{trans}** и **M_{trans}** через $\varepsilon_{CM_{trans}}$ и $\varepsilon_{M_{trans}}$ соответственно. L — длина оптического пути луча в образце. Поглощением **C** (ε_C) можно пренебречь.

5.3 Докажите, что $\Delta A = \alpha[CM_{trans}]$, и выразите α через известные константы.

5.4 Докажите, что в случае большого избытка **C** по отношению к **M_{trans}** (т. е. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$) концентрацию **C** можно считать постоянной: $[C] \simeq [C]_0$.

5.5 Докажите, что в случае большого избытка **C** по отношению к **M_{trans}** (т. е. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$)

$$\Delta A = \alpha \frac{\beta[C]_0}{1 + K_t[C]_0}$$

и выразите β через константы и начальные концентрации.

5.6 Определите K_t , используя приведённую экспериментальную зависимость (рис. 3).

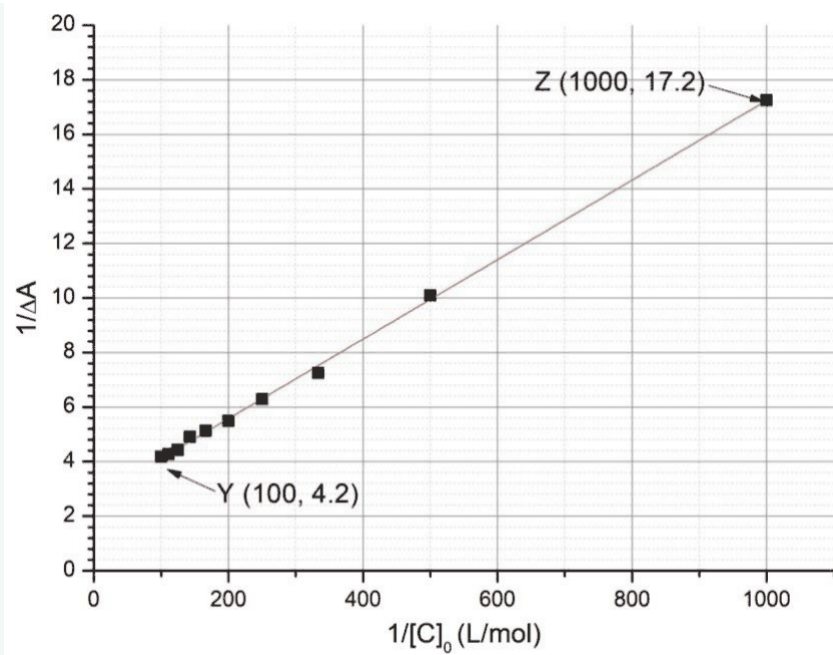


Рис. 3 — Зависимость $1/\Delta A$ от $1/[C]_0$.

Определение константы ассоциации K_c

В заданиях 7–9 мы определим с помощью кинетических исследований константу ассоциации K_c , соответствующую образованию комплекса включения с M_{cis} , CM_{cis} . Образец, содержащий только M_{trans} , облучают, получая тем самым известное количество M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. Затем M_{cis} (свободный или находящийся в комплексе включения) термически изомеризуется в M_{trans} . В отсутствие C изомеризация подчиняется кинетике первого порядка с константой скорости k_1 . Все равновесия комплексообразования устанавливаются быстрее, чем протекают процессы изомеризации. Кинетическая схема этого эксперимента приведена на рис. 4.

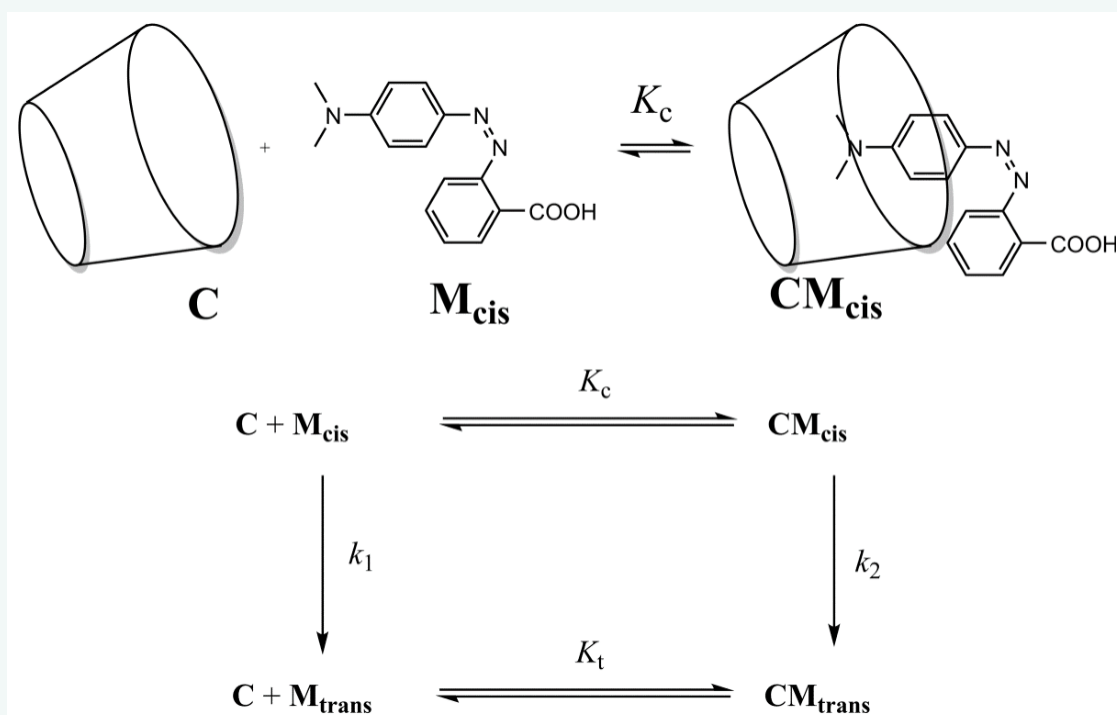


Рис. 4 — Кинетическая схема изомеризации M_{cis} в присутствии C .

Скорость исчезновения r общего количества $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (свободного и связанного в комплекс) определяется как

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}].$$

Экспериментально r подчиняется кажущемуся кинетическому закону первого порядка с кажущейся константой скорости k_{obs} :

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}]).$$

5.7 Докажите, что

$$k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta k_2[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}$$

и выразите γ и δ через известные константы.

5.8 Выберите условия, при которых период полупревращения $t_{1/2}$, соответствующий k_{obs} , можно выразить как $t_{1/2} = \ln(2/\gamma)(1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$, если $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. Математически обоснуйте свой ответ.

5.9 Считая условия задания 8 выполненными, определите K_c с помощью линейной регрессии по приведённым ниже данным. Можно воспользоваться калькулятором или построить график.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (с)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol dm ⁻³)	$t_{1/2}$ (с)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6

Создание наномашин

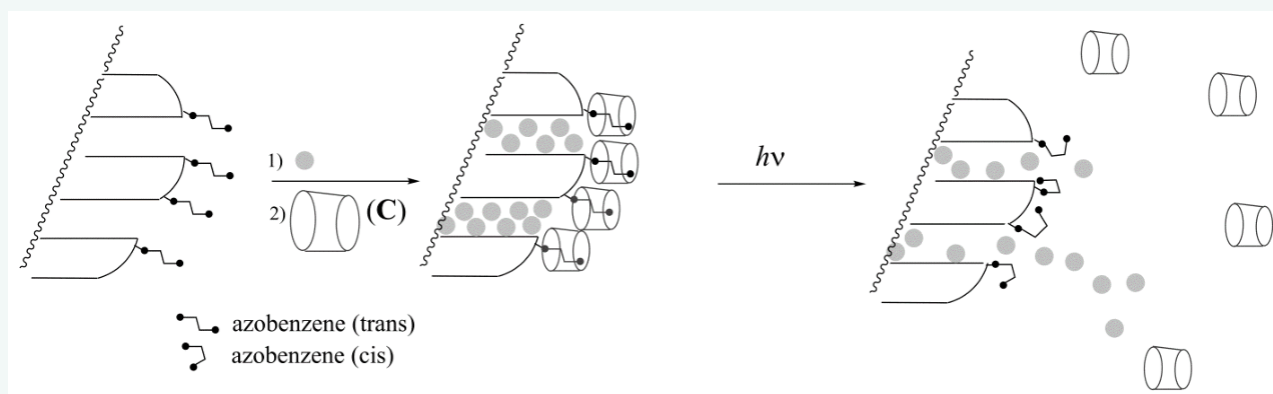


Рис. 5 — Диссоциация комплекса включения азобензена с циклодекстрином, вызванная фотоиндуцированной изомеризацией и обеспечивающая высвобождение красителя (серые кружки).

Другое азобензольное соединение (для которого $K_c \ll K_t$), изначально находящееся в *транс*-форме, ковалентно прививают к поверхности кремнезёма (рис. 5). Поры кремнезёма заполнены красителем (родамин В, серые кружки на рис. 5). При добавлении **C** образуется комплекс включения, который блокирует поры и предотвращает высвобождение красителя.

5.10 Выберите наиболее подходящее условие (только один вариант), при котором в присутствии **C** поры изначально заблокированы, а при облучении краситель может высвободиться.

Этот порошок кремнезёма с привитым азобензолом, содержащий краситель, помещают в угол кюветы (рис. 6) так, чтобы порошок не мог попасть в раствор. Порошок облучают при длине волны λ_1 , чтобы вызвать высвобождение красителя из пор (рис. 5). Для наблюдения за этим высвобождением методом абсорбционной спектроскопии измеряют оптическую плотность раствора при длине волны λ_2 .

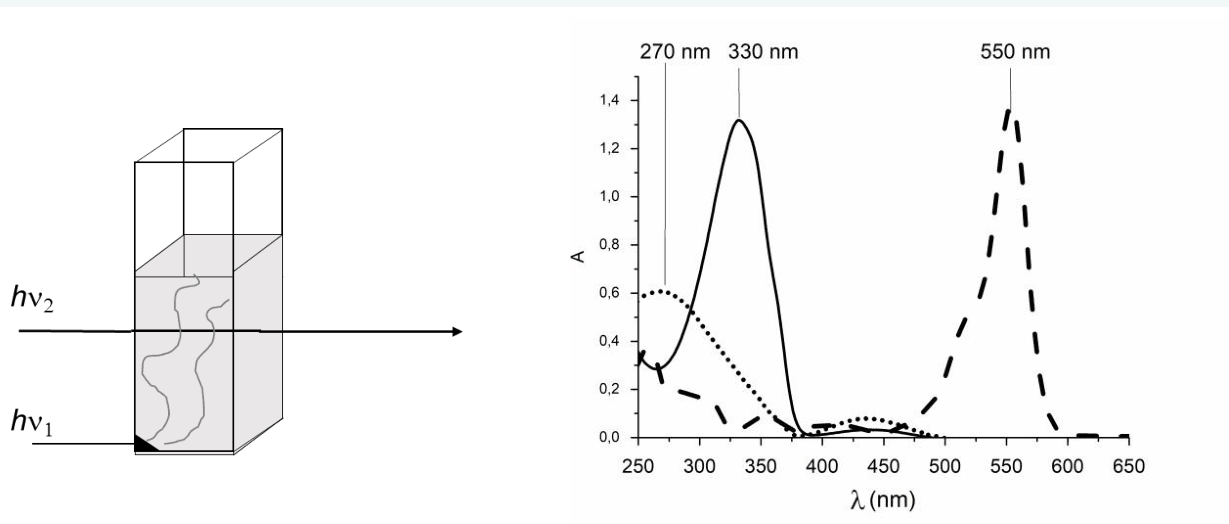


Рис. 6 — Слева: экспериментальная установка для наблюдения за высвобождением красителя; справа: спектры поглощения транс-азобензена (сплошная линия), цис-азобензена (пунктирная линия из точек) и родамина В (штриховая линия).

5.11 Определите λ_1 .

5.12 Определите λ_2 .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1:** транс-(*E*)-азобензол, c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1, и цис-(*Z*)-азобензол, c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1. Их максимальные расстояния между атомами углерода удовлетворяют неравенству $d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}$.
- 5.2:** Выберите **N**, антраниловую кислоту, Nc1ccccc1C(=O)O, и **P**, *N,N*-диметиланилин, CN(C)c1ccccc1. Диазотируйте **N**, затем проведите азосочетание с **P** по его пара-положению.
- 5.3:** $\alpha = L(\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}} - \varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}})$.
- 5.4:** $0 \leq [\text{C}]_0 - [\text{C}] \leq [\text{M}_{\text{trans}}]_0 \ll [\text{C}]_0$, следовательно, $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$.
- 5.5:** $\beta = K_t[\text{M}_{\text{trans}}]_0$.
- 5.6:** $K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- 5.7:** $\gamma = k_1, \quad \delta = K_c$.

- **5.8:** При постоянной концентрации свободного хозяина необходимо условие $k_2 K_c [C]_0 \ll k_1$, включая предельный случай $k_2 = 0$. Исправленное выражение имеет вид $t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$.
- **5.9:** Регрессия даёт $t_{1/2} = (3.0804 \text{ s}) + (935.675 \text{ s L mol}^{-1}) [C]_0$, откуда $K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}$.
- **5.10:** $K_c [C] \ll 1 \ll K_t [C]$, или, что эквивалентно, $1/K_t \ll [C] \ll 1/K_c$. При избытке хозяина используйте $[C] \simeq [C]_0$.
- **5.11:** $\lambda_1 = 330 \text{ nm}$.
- **5.12:** $\lambda_2 = 550 \text{ nm}$.

Решение

5.1 — Стереизомеры азобензена и расстояния

Азобензол имеет два геометрических изомера относительно двойной связи $N=N$:

Изомер	Название	Изомерический SMILES
транс	(<i>E</i>)-Азобензол, или (<i>E</i>)-дифенилдиазен	<chem>c1ccc(/N=N/c2ccccc2)cc1</chem>
цис	(<i>Z</i>)-Азобензол, или (<i>Z</i>)-дифенилдиазен	<chem>c1ccc(/N=N\c2ccccc2)cc1</chem>

Для требуемых рисунков расположите связь $N=N$ горизонтально:

- На рисунке **транс**-изомера расположите одно фенильное кольцо слева сверху, а другое — справа внизу. Соедините два наиболее удалённых атома углерода в пара-положениях, по одному в каждом кольце, и обозначьте отрезок d_{trans} .
- На рисунке **цис**-изомера расположите оба фенильных кольца по одну сторону: слева сверху и справа сверху. На обычной плоской схеме с валентными углами при атомах азота приблизительно 120° соедините крайний левый атом углерода левого кольца с крайним правым атомом углерода правого кольца — обращёнными наружу мета-положениями — и обозначьте отрезок d_{cis} .

Транс-форма вытянута, тогда как цис-форма согнута:

$$d_{\text{trans}} > d_{\text{cis}}.$$

Эти рисунки схематичны. В действительности цис-азобензол неплоский; SMILES задаёт стереохимию двойной связи, но не задаёт торсионные углы фенильных колец или численные значения межатомных расстояний.

5.2 — Синтез M

Предложены следующие исходные вещества:

Обозначение	Название	SMILES
N	Антраниловая кислота, или 2-аминобензойная кислота	<chem>Nc1ccccc1C(=O)O</chem>
O	4-Амино- <i>N,N</i> -диметиланилин	<chem>CN(C)c1ccc(N)cc1</chem>

Обозначение	Название	SMILES
P	<i>N, N</i> -Диметиланилин	CN(C)c1ccccc1
Q	Бензойная кислота	O=C(O)c1ccccc1

Выбираем **N** и **P**.

Сначала диазотируем первичную ароматическую аминогруппу N нитритом натрия, $[Na+]$. $[O-]N=O$, в холодном водном растворе соляной кислоты. При этом образуется **ион 2-карбоксибензолдiazония**, $O=C(O)c1ccccc1[N+]#N$.

Уравненное сокращённое ионное уравнение имеет вид



Аминогруппа, а затем диазониевая группа и карбоксильная группа на всех стадиях занимают соседние положения. Здесь нитрит-ион — $[O-]N=O$, ион водорода — $[H+]$, а вода — O ; ион натрия, $[Na+]$, и хлорид-ион, $[Cl-]$, являются ионами-наблюдателями.

Затем проводим азосочетание с P:



Полученный продукт — **M, метиловый красный**, представленный в виде (*E*)-2-[(4-(диметиламино)фенил)дiazенил]бензойной кислоты:

CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccccc2C(=O)O)cc1

Регииоселективность обусловлена двумя особенностями:

1. В N положение карбоксильной группы уже фиксировано **в орто-положении к будущей азогруппе**.
2. Диметиламиногруппа P сильно активирует ароматическое кольцо по отношению к электрофильному азосочетанию. Его менее стерически затруднённое **пара-положение** предпочтительнее орто-положений.

Механизм включает атаку активированного ароматического кольца P на концевой атом азота диазониевой группы; отщепление протона от атакующего атома углерода восстанавливает ароматичность.

Альтернативная пара O/Q не подходит: карбоксильная группа Q дезактивирует кольцо и направляет электрофильное замещение в мета-положение, тогда как для получения M требовалось бы сочетание в орто-положении к этой группе.

5.3 — Изменение оптической плотности

Пусть

$$m_0 = [M_{trans}]_0, \quad x = [CM_{trans}].$$

Поскольку стехиометрия комплексообразования составляет 1:1,

$$[M_{trans}] = m_0 - x.$$

По закону Бугера — Ламберта — Бера, пренебрегая поглощением хозяина,

$$A = L [\varepsilon_{M_{trans}}(m_0 - x) + \varepsilon_{CM_{trans}}x].$$

Для раствора сравнения, содержащего ту же общую концентрацию гостя, не связанного в комплекс,

$$A_0 = L\varepsilon_{M_{\text{trans}}}m_0.$$

Следовательно,

$$\Delta A = A - A_0 = L(\varepsilon_{CM_{\text{trans}}} - \varepsilon_{M_{\text{trans}}})x.$$

Таким образом,

$$\boxed{\Delta A = \alpha[CM_{\text{trans}}], \quad \alpha = L(\varepsilon_{CM_{\text{trans}}} - \varepsilon_{M_{\text{trans}}})}.$$

Если концентрации выражены в mol L^{-1} , единицы измерения α — L mol^{-1} .

5.4 — Концентрация хозяина при большом избытке

Материальный баланс по хозяину имеет вид

$$[C]_0 = [C] + [CM_{\text{trans}}].$$

В комплекс может быть связано не более всего имеющегося количества гостя, поэтому

$$0 \leq [CM_{\text{trans}}] \leq [M_{\text{trans}}]_0.$$

Следовательно,

$$0 \leq \frac{[C]_0 - [C]}{[C]_0} \leq \frac{[M_{\text{trans}}]_0}{[C]_0} \ll 1.$$

Относительным уменьшением концентрации свободного хозяина можно пренебречь:

$$\boxed{[C] \simeq [C]_0}.$$

5.5 — Зависимость оптической плотности от концентрации хозяина

Константа ассоциации равна

$$K_t = \frac{[CM_{\text{trans}}]}{[C][M_{\text{trans}}]}.$$

Обозначая $c_0 = [C]_0$ и используя установленное выше приближение, получаем

$$K_t = \frac{x}{c_0(m_0 - x)}.$$

Преобразуя выражение, находим

$$\begin{aligned} x &= K_t c_0 (m_0 - x), \\ x(1 + K_t c_0) &= K_t c_0 m_0, \\ x &= \frac{K_t m_0 c_0}{1 + K_t c_0}. \end{aligned}$$

Подстановка в $\Delta A = \alpha x$ даёт

$$\boxed{\Delta A = \alpha \frac{K_t [M_{\text{trans}}]_0 [C]_0}{1 + K_t [C]_0}}.$$

Сравнение с требуемым выражением даёт

$$\boxed{\beta = K_t [M_{\text{trans}}]_0}.$$

Поскольку K_t имеет размерность обратной концентрации, β безразмерна.

5.6 — Определение K_t

Переходя к обратной величине выражения из 5.5, получаем

$$\frac{1}{\Delta A} = \frac{1}{\alpha\beta} \frac{1}{[\mathbf{C}]_0} + \frac{K_t}{\alpha\beta}.$$

Таким образом, для графика зависимости $y = 1/\Delta A$ от $X = 1/[\mathbf{C}]_0$

$$\text{наклон } s = \frac{1}{\alpha\beta}, \quad \text{отрезок на оси ординат } b = \frac{K_t}{\alpha\beta},$$

и, следовательно,

$$\boxed{K_t = \frac{b}{s}}.$$

Используя отмеченные точки $Y = (100, 4.2)$ и $Z = (1000, 17.2)$, получаем

$$s = \frac{17.2 - 4.2}{(1000 - 100) \text{ L mol}^{-1}} = 0.014444 \text{ mol L}^{-1}.$$

Отрезок, отсекаемый на оси ординат, равен

$$b = 4.2 - (0.014444 \text{ mol L}^{-1})(100 \text{ L mol}^{-1}) = 2.7556.$$

Отсюда

$$K_t = \frac{2.7556}{0.014444 \text{ mol L}^{-1}} = 190.77 \text{ L mol}^{-1},$$

или, с разумной точностью,

$$\boxed{K_t \approx 1.9 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}}.$$

5.7 — Кажущаяся константа скорости изомеризации

Гость в цис-форме — это (*Z*)-метилловый красный, или (*Z*)-2-[(4-(диметиламино)фенил)дiazенил]бензойная кислота:

CN(C)c1ccc(/N=N/c2ccccc2C(=O)O)cc1

Его комплекс включения содержит этого гостя внутри β -циклодекстрина без образования ковалентных связей. SMILES гостя не кодирует его расположение в полости хозяина.

Быстро устанавливающееся равновесие комплексообразования даёт

$$K_c = \frac{[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]}{[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}]},$$

поэтому

$$[\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = K_c[\mathbf{C}][\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Следовательно, скорость исчезновения равна

$$r = (k_1 + k_2 K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Общая концентрация гостя в цис-форме равна

$$[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}] = (1 + K_c[\mathbf{C}])[\mathbf{M}_{\text{cis}}].$$

Деля скорость на общую концентрацию цис-формы, получаем

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_1 + k_2 K_c [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}.$$

Сравнение с заданным выражением даёт

$$\gamma = k_1, \quad \delta = K_c.$$

Размерности согласованы: γ выражается в s^{-1} , а δ — в L mol^{-1} .

5.8 — Условия применимости выражения для периода полупревращения

Прежде всего, напечатанный множитель $\ln(2/\gamma)$ необходимо исправить на $(\ln 2)/\gamma$. Аргумент логарифма не может быть размерной величиной, а $\gamma = k_1$ имеет единицы измерения s^{-1} .

Обозначим общую концентрацию цис-формы через

$$u = [\text{M}_{\text{cis}}] + [\text{CM}_{\text{cis}}].$$

Если концентрация свободного хозяина остаётся постоянной,

$$-\frac{du}{dt} = k_{\text{obs}} u,$$

и интегрирование даёт

$$u(t) = u(0)e^{-k_{\text{obs}} t}.$$

Таким образом,

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{obs}}}.$$

При $[\text{C}] \simeq [\text{C}]_0$ выражение из 5.7 принимает вид

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2 (1 + K_c [\text{C}]_0)}{k_1 + k_2 K_c [\text{C}]_0}.$$

Чтобы получить требуемую линейную зависимость от концентрации хозяина, вторым слагаемым в знаменателе должно быть можно пренебречь:

$$k_2 K_c [\text{C}]_0 \ll k_1.$$

Эквивалентно, вклад изомеризации молекул, связанных в комплекс, в общую скорость должен быть пренебрежимо мал:

$$k_2 [\text{CM}_{\text{cis}}] \ll k_1 [\text{M}_{\text{cis}}].$$

Тогда

$$t_{1/2} \simeq \frac{\ln 2}{k_1} (1 + K_c [\text{C}]_0) = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0).$$

При $k_2 = 0$ это выражение точно в рамках модели с постоянной концентрацией хозяина. Одного лишь требования $k_2 \ll k_1$ недостаточно, если $K_c [\text{C}]_0$ очень велико.

Приближение избытка хозяина должно также учитывать связывание транс-продукта. Если после облучения остаётся значительное количество непревращённого гостя в транс-форме, избыток хозяина должен обеспечиваться по отношению к **общему** количеству связывающегося гостя, включая эту остаточную транс-форму.

5.9 — Линейная регрессия и K_c

При выполнении указанных выше условий

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1} + \frac{\ln 2}{k_1} K_c [\mathbf{C}]_0.$$

Записывая

$$t_{1/2} = a + b[\mathbf{C}]_0,$$

получаем

$$a = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad b = aK_c,$$

откуда

$$K_c = \frac{b}{a}.$$

Для восьми точек из таблицы положим $x_i = [\mathbf{C}]_{0,i}$ и $y_i = t_{1/2,i}$. Обычный метод наименьших квадратов даёт

$$b = \frac{n \sum x_i y_i - (\sum x_i)(\sum y_i)}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad a = \frac{\sum y_i - b \sum x_i}{n}.$$

Используя приведённые данные, получаем

$$a = 3.0804004 \text{ s}, \quad b = 935.67515 \text{ s L mol}^{-1}.$$

Таким образом, требуемый график зависимости $t_{1/2}$ от $[\mathbf{C}]_0$ представляет собой возрастающую прямую с указанными отрезком на оси ординат и наклоном. Значение R^2 составляет приблизительно 0.9990.

Константа ассоциации равна

$$K_c = \frac{935.67515 \text{ s L mol}^{-1}}{3.0804004 \text{ s}} = 303.75 \text{ L mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$K_c \approx 3.0 \times 10^2 \text{ L mol}^{-1}.$$

Использование округлённых коэффициентов графика, $a = 3.1 \text{ s}$ и $b = 936 \text{ s L mol}^{-1}$, даёт 302 L mol^{-1} , что согласуется с этим результатом.

5.10 — Условия фотоиндуцированного открывания пор

Для гостя с константой ассоциации K доля молекул, связанных в комплекс при концентрации свободного хозяина $[\mathbf{C}]$, равна

$$f_{\text{bound}} = \frac{K[\mathbf{C}]}{1 + K[\mathbf{C}]}.$$

Чтобы поры изначально были заблокированы, гость в транс-форме должен находиться преимущественно в комплексе:

$$f_{\text{trans}} \simeq 1 \implies K_t[\mathbf{C}] \gg 1.$$

После облучения гость в цис-форме должен быть преимущественно свободным:

$$f_{\text{cis}} \simeq 0 \implies K_c[\text{C}] \ll 1.$$

Поэтому подходящее условие имеет вид

$$K_c[\text{C}] \ll 1 \ll K_t[\text{C}],$$

или, что эквивалентно,

$$\frac{1}{K_t} \ll [\text{C}] \ll \frac{1}{K_c}.$$

Если уменьшением концентрации свободного хозяина можно пренебречь, это условие можно выразить через $[\text{C}]_0$.

В этой части явно рассматривается **другое азобензольное соединение**, для которого $K_c \ll K_t$. Численные значения констант, определённые для М в 5.6 и 5.9, неприменимы к этому привитому соединению.

5.11 — Длина волны облучения

Сплошная кривая поглощения транс-азобензена имеет интенсивный максимум при 330 nm. При этой длине волны цис-азобензол поглощает слабее.

Следовательно, преимущественное возбуждение гостя, изначально находящегося в транс-форме, достигается при

$$\lambda_1 = 330 \text{ nm}.$$

Вызванная этим изомеризация транс-формы в цис-форму ослабляет связывание с хозяином, удаляет циклодекстриновые крышки и обеспечивает высвобождение красителя.

5.12 — Длина волны для наблюдения

Родамин В имеет интенсивный максимум поглощения при 550 nm, где поглощение обоих изомеров азобензена пренебрежимо мало.

Таким образом,

$$\lambda_2 = 550 \text{ nm}.$$

При этой длине волны оптическая плотность раствора отражает концентрацию высвободившегося красителя согласно закону Бугера — Ламберта — Бера:

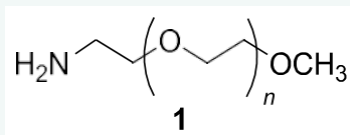
$$A_{550} = \varepsilon_{\text{RhB},550} L [\text{RhB}]_{\text{solution}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Исследование блок-сополимера

Блок-сополимеры, получаемые соединением различных полимеров (блоков), обладают уникальными свойствами, такими как способность к самосборке. В этой задаче рассматриваются синтез и исследование таких макромолекул.

Исследование первого блока

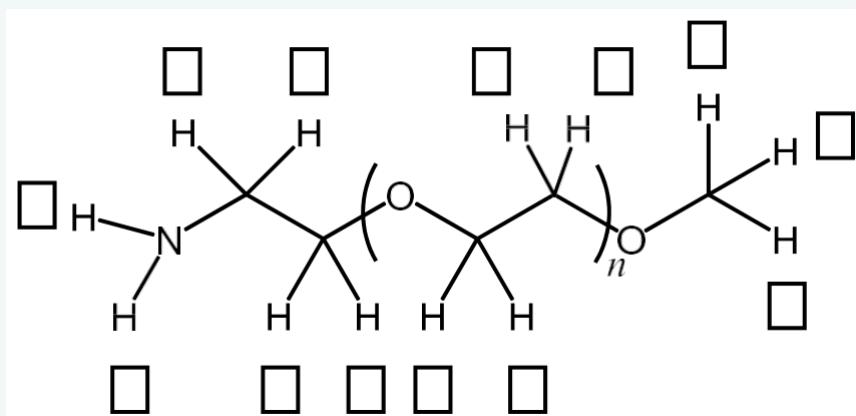


В этой первой части мы исследуем водорастворимый гомополимер 1 (α-метокси-ω-аминополиэтиленгликоль). Спектр ЯМР ^1H соединения 1 (ДМСО- d_6 , 60 °C, 500 МГц) содержит следующие сигналы:

Обозначение	δ (м. д.)	Площадь пика
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Таблица 1, *в присутствии D_2O сигнал при 2.7 м. д. исчезает.

6.1 Соотнесите сигналы ЯМР ^1H (a, b, c, d) из таблицы 1 с каждым из соответствующих протонов.

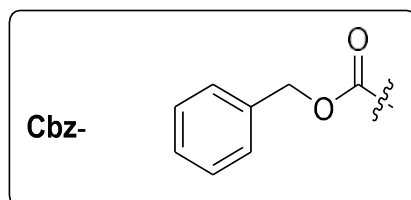
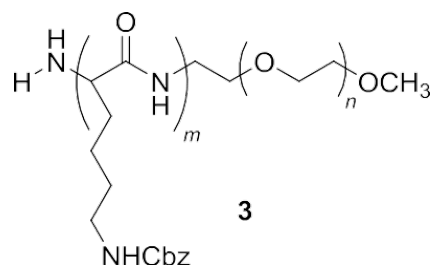
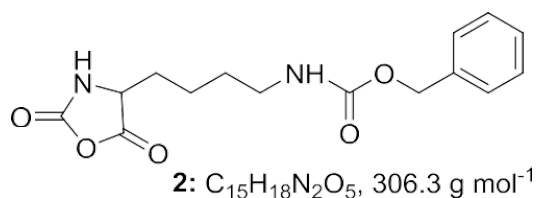


6.2 Выразите среднюю степень полимеризации n через площадь $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ пика ЯМР повторяющегося звена и площадь A_{OCH_3} пика ЯМР концевой метильной группы. Рассчитайте n .

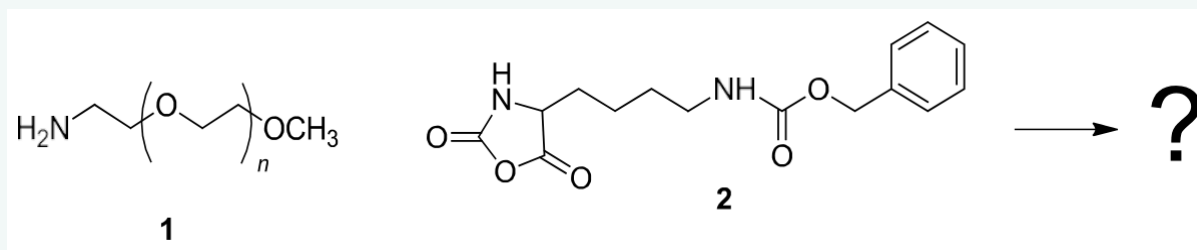
Исследование диблок-сополимера

Синтез второго блока сополимера проводят посредством реакции 1 с 2 (*N*-карбоксиангидридом ε-(бензилоксикарбонил)лизина).

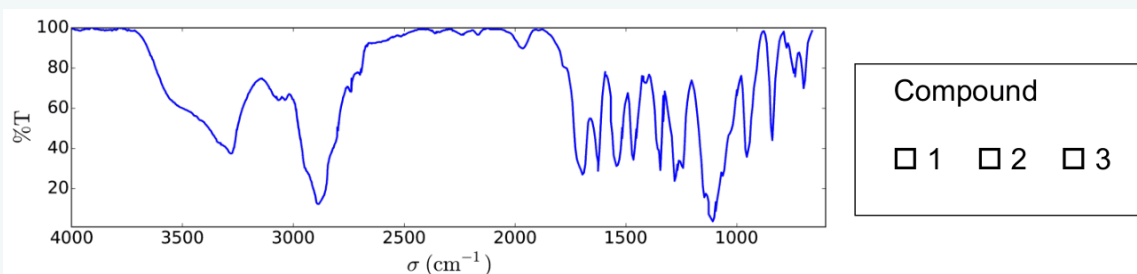
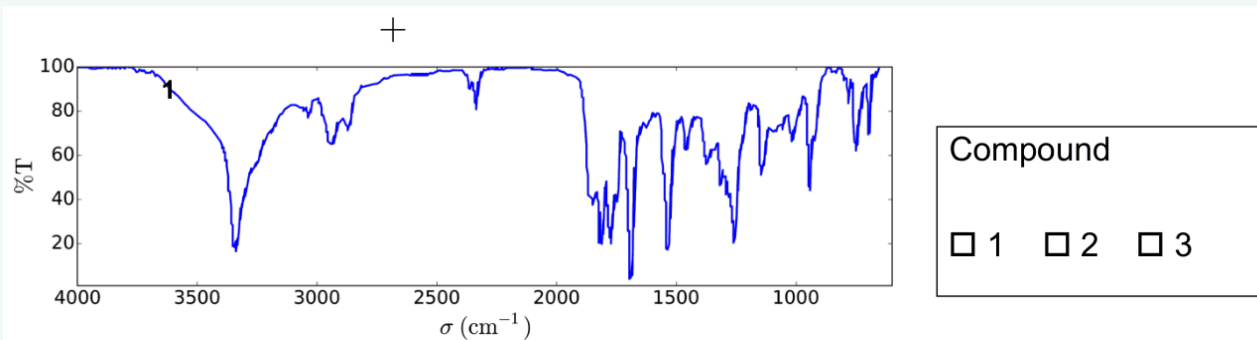
При этом образуется блок-сополимер 3.

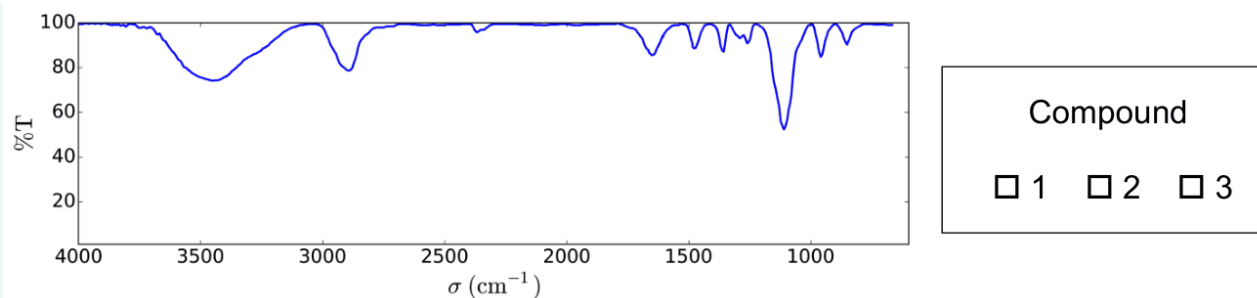


6.3 Изобразите промежуточное соединение, образующееся на первой стадии присоединения 1 к 2. Вторая стадия механизма приводит к образованию молекулы газа **G**. Изобразите её структуру.



6.4 Для характеристики соединений регистрируют инфракрасные (ИК) спектры. Соотнесите три ИК-спектра с соединениями 1, 2 и 3.





6.5 Спектр ЯМР ^1H сополимера 3 (в ДМСО- d_6 , при 60 °С, 500 МГц) приведён на рис. 1. Используя некоторые или все сигналы ЯМР, площади которых приведены в таблице 2, рассчитайте его среднечисленную молярную массу M_n , взяв значение n из вопроса 2. Обведите кружком группу (группы) атомов, использованную (использованные) в расчётах, и укажите соответствующее обозначение (обозначения) (α , β ...).

Таблица 2

Пик	Площадь
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

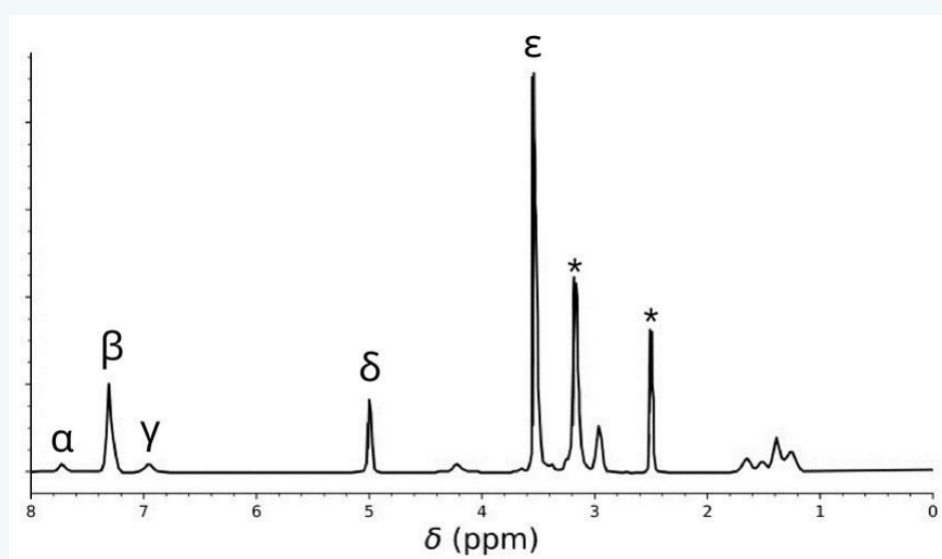


Рис. 1 — сигналы, отмеченные *, соответствуют растворителю и воде.

В результате этой реакции 1 с 2 при 40 °С были получены сополимеры 3а через 20 ч, 3б через 25 ч и 3с через 30 ч. Результаты экспериментов по эксклюзионной хроматографии (SEC) представлены на рис. 2.

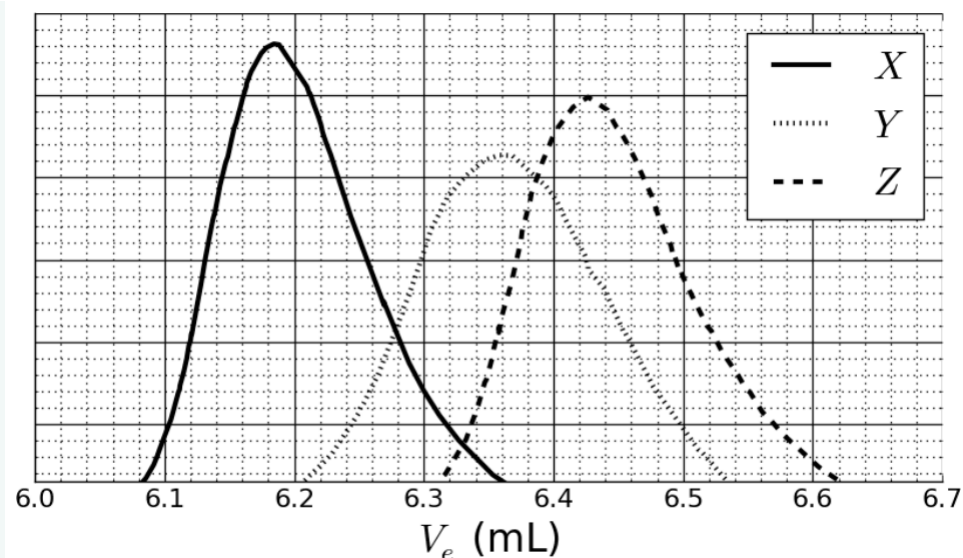


Рис. 2 — SEC-хроматограммы 3a, 3b и 3c в зависимости от объёма элюирования V_e .

6.6 Соотнесите сигналы на рис. 2 с сополимерами 3a, 3b и 3c.

3a: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3b: ☐ X ☐ Y ☐ Z

3c: ☐ X ☐ Y ☐ Z

Для калибровки хроматограммы была исследована смесь стандартных полимеров с известными молярными массами (3, 30, 130, 700 и 7000 кг моль⁻¹) (рис. 3).

Логарифм молярной массы является линейной функцией объёма элюирования V_e .

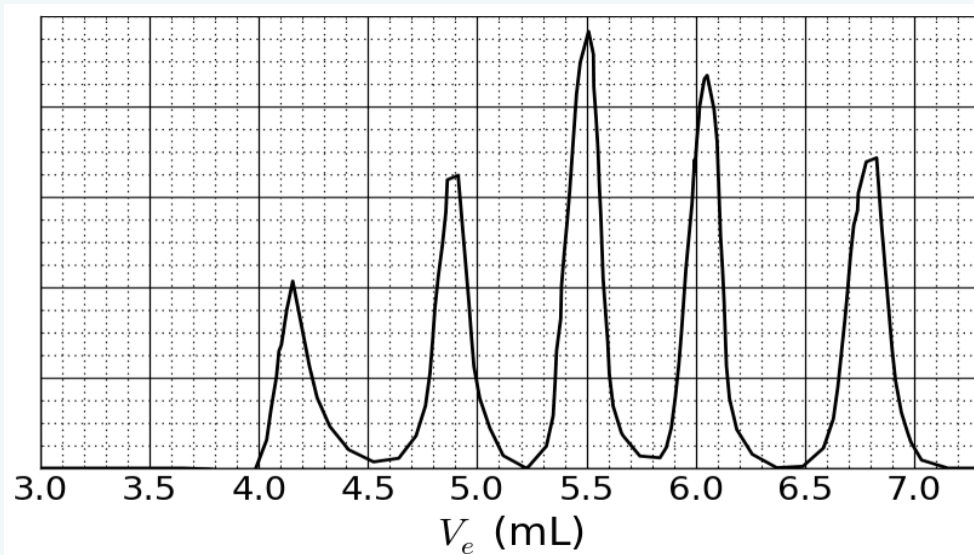
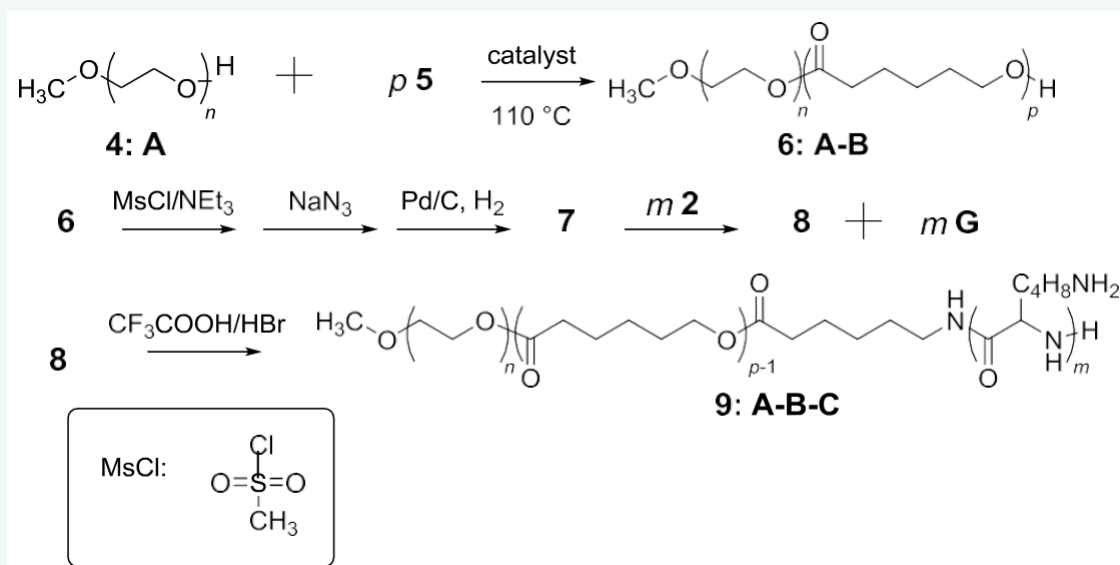


Рис. 3 — SEC-хроматограмма смеси стандартов.

6.7 На основании SEC-кривых на рис. 2 и 3 определите V_e полимера, соответствующего кривой X, и используйте это значение для оценки степени полимеризации m его второго блока. Подробно приведите расчёт; можно использовать калькулятор или построить график.

Синтез триблок-сополимера

Для биологических применений, предполагающих образование мицелл, можно синтезировать триблок-сополимер 9 путём введения среднего блока В с использованием мономера 5.



6.8 Изобразите структуры 5, 7 и 8.

6.9 Амфифильные блок-сополимеры, такие как 9: A-B-C, могут применяться в медицине, поскольку в воде (pH = 7) они самособираются в мицеллы, которые можно использовать в качестве носителей лекарственных веществ. Укажите свойство каждого блока сополимера. Нарисуйте схему мицеллы, состоящей всего из 4 полимерных цепей.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже структурных фрагментах [*] обозначает оставшуюся часть цепи, явно определённую в решении.

- 6.1:** **a:** оба протона аминогруппы; **b:** три протона метоксигруппы; **c:** два протона при атоме углерода, непосредственно связанном с атомом азота аминогруппы; **d:** все остальные метиленовые протоны.
- 6.2:** При использовании всего наблюдаемого пика d,

$$n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}}{4A_{\text{OCH}_3}} - \frac{1}{2} = 110.9 \approx 111.$$

- 6.3:** Промежуточное соединение с раскрытым циклом — **аддукт N^α -карбаминовой кислоты**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{NC}(\text{CCCCNC}(=\text{O})\text{OCc1cccc1})\text{C}(=\text{O})\text{N}[*]$. Он отщепляет **диоксид углерода**, $G = \text{CO}_2$, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.
- 6.4:** Три спектра в порядке чтения соответствуют

2, 3, 1.

- **6.5:** Блок защищённого лизина содержит приблизительно 17 остатков:

$$M_n(3) \approx 9.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Используйте β — протоны фенильных групп Cbz, и ε — метиленовые протоны ПЭГ; δ — бензильные метиленовые группы Cbz — даёт тот же результат.

- **6.6:** $3a = Z$, $3b = Y$, $3c = X$.
- **6.7:** $V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}$, откуда $M_X \approx 1.9 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ и приблизительно $m \approx 52$.
- **6.8:** **5:** ε -капролактон, $\text{O}=\text{C1OCCCCC1}$. **7:** ПЭГ–поли(ε -капролактон) с концевой аминогруппой, оканчивающийся фрагментом $[*]\text{C}(=\text{O})\text{CCCCCN}$. **8:** ПЭГ–поли(ε -капролактон)–поли(N^ε -Cbz-лизин), образующийся при присоединении m остатков защищённого лизина к концевому атому азота 7; его пептидное повторяющееся звено — $[*]\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{CCCCNC}(=\text{O})\text{OCc1cccc1})\text{N}[*]$.
- **6.9:** **A:** нейтральный гидрофильный ПЭГ. **B:** гидрофобный поли(ε -капролактон). **C:** гидрофильный положительно заряженный полилизин. Изобразите четыре сегмента B, собранных в ядро мицеллы, с четырьмя ветвями A и четырьмя ветвями C, направленными в воду.

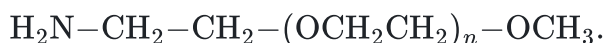
Решение

Для полимеров с различной длиной цепей одна обычная строка SMILES не может задать всё распределение. Ниже **построение SMILES** означает объединение указанных строк с повторением фрагмента заданное число раз. Сопровождающие формулы определяют порядок соединения атомов и среднее число повторяющихся звеньев.

В приведённых структурах не указана абсолютная стереохимия α -атомов углерода лизина. Поэтому в SMILES конфигурация этих стереоцентров не задана; в показанных реакциях их конфигурация сохраняется.

6.1 — Отнесение протонных сигналов

Соединение **1**, α -метокси- ω -аминополиэтиленгликоль, имеет следующее строение:



Его SMILES строится как $\text{CO} + n$ копий $\text{CCO} + \text{CCN}$, если читать от метоксильного конца.

Сигнал	Отнесение	Число протонов на цепь	Обоснование
a, 2.7 м. д.	Концевая NH_2	2	Эти обменивающиеся протоны исчезают после добавления оксида дейтерия.
b, 3.3 м. д.	Концевая OCH_3	3	Её интеграл в $3/2$ раза больше интеграла любой из двухпротонных концевых групп.
c, 3.4 м. д.	NH_2-CH_2	2	Это оставшаяся концевая метиленовая группа с двумя протонами, дающая отдельный сигнал.

Сигнал	Отнесение	Число протонов на цепь	Обоснование
d, приблизительно 3.5 м. д.	Все остальные метиленовые группы	$4n + 2$	Это протоны метиленовых групп цепи ПЭГ, соседних с атомами кислорода.

На требуемом рисунке впишите **a** в обе ячейки рядом с атомами водорода, связанными с азотом, **b** — во все три ячейки рядом с атомами водорода концевой метильной группы, **c** — в обе ячейки у метиленовой группы, непосредственно связанной с азотом, а **d** — во все остальные ячейки для метиленовых протонов.

Оксид дейтерия — это тяжёлая вода, SMILES [2H]O[2H]; замена водорода аминогруппы на дейтерий исключает эти ядра из протонного спектра ЯМР.

6.2 — Степень полимеризации первого блока

Пусть q — интеграл, соответствующий одному протону на цепь. Для метоксигруппы получаем

$$A_{\text{OCH}_3} = 3q.$$

Изображённая структура, помимо n оксиэтиленовых звеньев, содержит за скобками одну концевую метиленовую группу, соседнюю с атомом кислорода. Поэтому для полного пика d

$$A_d = (4n + 2)q.$$

Следовательно,

$$\frac{A_d}{A_{\text{OCH}_3}} = \frac{4n + 2}{3},$$

и

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3A_d}{A_{\text{OCH}_3}} - 2 \right).$$

Численно,

$$n = \frac{1}{4} \left(\frac{3(133.7)}{0.9} - 2 \right) = 110.9167 \approx 111.$$

Если $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ означает интеграл, уже скорректированный так, чтобы учитывать **только** повторяющиеся звенья в скобках, то

$$A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}} = A_d - \frac{2}{3}A_{\text{OCH}_3}, \quad n = \frac{3A_{\text{OC}_2\text{H}_4}^{\text{repeat}}}{4A_{\text{OCH}_3}}.$$

Таким образом, привычное отношение интегралов повторяющихся звеньев и концевой группы согласуется с выражением, учитывающим поправку на концевую группу.

6.3 — Раскрытие цикла и выделение газа

Введём обозначения

$$P = \text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3, \quad R = (\text{CH}_2)_4\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5.$$

Тогда иницирующий амин имеет вид $P-\text{NH}_2$. Бензилоксикарбонильная защитная группа, или **Cbz**, задаётся фрагментом SMILES с точкой присоединения `[*]C(=O)OCc1ccccc1`.

Соединение **2**, *N*-карбоксиангидрид *N*^ε-Cbz-лизина, имеет SMILES:

O=C1OC(=O)C(CCCCNC(=O)OCc2ccccc2)N1

Амин атакует карбонильную группу, образованную из карбоксильной группы аминокислоты, — карбонильную группу цикла, соседнюю с α-атомом углерода. π-Электроны карбонильной связи смещаются к кислороду.

При рассмотрении отдельных элементарных стадий непосредственно образующееся **цвиттер-ионное тетраэдрическое промежуточное соединение присоединения** имеет вид:

O=C1OC([O-])([NH2+][*])C(CCCCNC(=O)OCc2ccccc2)N1

Здесь [*] — это *P*. Чтобы изобразить его, сохраните пятичленный цикл, замените атакованную карбонильную группу тетраэдрическим атомом углерода, несущим O[−], и присоедините атакующую группу NH₂⁺—*P* к этому атому углерода.

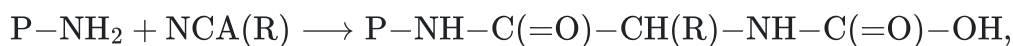
Распад этого промежуточного соединения сопровождается разрывом ацил–кислородной связи цикла. Перенос протона даёт **аддукт *N*^α-карбаминовой кислоты с раскрытым циклом**:



Его SMILES:

O=C(O)NC(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)C(=O)N[*]

Это промежуточное соединение непосредственно предшествует стадии выделения газа. Его образование и разложение можно записать как



где NCA(*R*) обозначает мономер **2**.

Первый продукт присоединения, **ПЭГ-амид *N*^ε-Cbz-лизина**, имеет SMILES:

NC(CCCCNC(=O)OCc1ccccc1)C(=O)N[*]

Его вновь образовавшаяся аминогруппа может атаковать следующий мономер, обеспечивая рост пептидного блока. На каждый включённый мономер выделяется одна молекула газа.

Таким образом, **G — диоксид углерода**, CO₂, SMILES o=c=o. Изобразите его как линейную молекулу с углом O—C—O, равным 180°.

Суммарная реакция полимеризации:



6.4 — Идентификация ИК-спектров

Спектр в порядке чтения	Соединение	Диагностические признаки
Первый спектр	2	Интенсивные высокочастотные карбонильные полосы циклического ангидрида приблизительно в области 1850–1780 см ^{−1} , а также полоса карбонильной группы карбамата Cbz.
Второй спектр	3	Карбонильные и амидные полосы пептидных/карбаматных групп, а также интенсивное поглощение простых эфирных групп ПЭГ около

Спектр в порядке чтения	Соединение	Диагностические признаки
		1100 cm ⁻¹ .
Третий спектр	1	Интенсивное поглощение простых эфирных групп и поглощение аминогрупп, но отсутствие интенсивной карбонильной полосы.

При раскрытии цикла исчезает циклическая ангидридная группа соединения 2 и образуются пептидные амидные связи в 3. Соединение 1 не содержит карбонильных групп.

6.5 — Среднечисленная молярная масса по данным ЯМР

Соединение **3** представляет собой ПЭГ–блок–поли(*N*^ε-Cbz-лизин). Его SMILES получают, добавляя *m* копий

C(=O)C(CCCCN(C(=O)OCC1CCCCC1)N

к строке SMILES, построенной для соединения 1.

Достаточно следующих сигналов необменивающихся протонов:

Сигнал	Группа	Число протонов на цепь
β, приблизительно 7.3 м. д.	Фенильные группы Cbz	5 <i>m</i>
δ, приблизительно 5.0 м. д.	Бензильные группы OCH ₂ C ₆ H ₅ в Cbz	2 <i>m</i>
ε, приблизительно 3.5 м. д.	Метиленовые группы ПЭГ, соседние с атомами кислорода	4 <i>n</i> + 2

После нормировки два сигнала Cbz точно согласуются:

$$\frac{A_{\beta}}{5} = \frac{119}{5} = 23.8, \quad \frac{A_{\delta}}{2} = \frac{47.6}{2} = 23.8.$$

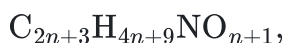
Используя *n* ≈ 111, получаем

$$m = \frac{A_{\beta}/5}{A_{\epsilon}/(4n + 2)} = \frac{119/5}{622/446} = 17.07 \approx 17.$$

Если учитывать только повторяющиеся звенья ПЭГ в скобках и пренебречь двумя протонами концевой метиленовой группы, получится *m* = 16.99, что даёт тот же окончательный результат.

В соответствии с требованием обвести группы кружками отметьте **фенильные кольца Cbz и их пять ароматических атомов водорода** как β, а **метиленовые группы ПЭГ, дающие вклад в сигнал при 3.5 м. д.**, — как ε. Бензильные метиленовые группы Cbz можно дополнительно обвести и обозначить δ.

Молекулярная формула инициатора 1:



поэтому его молярная масса равна

$$M(1) = nM(C_2H_4O) + M(C_3H_9NO) \approx 44.05n + 75.11.$$

При *n* = 111,

$$M(1) \approx 4965 \text{ g mol}^{-1}.$$

Каждый включённый мономер теряет одну молекулу диоксида углерода. Поэтому остаток защищённого лизина имеет формулу $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$ и молярную массу

$$M_{\text{residue}} = M(2) - M(\text{CO}_2) = 306.3 - 44.0 = 262.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$M_n(3) = M(1) + m M_{\text{residue}},$$

$$M_n(3) \approx 4965 + 17.07(262.3) \approx 9.44 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}.$$

С обоснованной точностью,

$$M_n(3) \approx 9.4 \text{ kg mol}^{-1}.$$

6.6 — Отнесение SEC-кривых

В эксклюзионной хроматографии более крупные полимерные клубки проникают в меньшее число пор и элюируются при меньших объёмах.

По мере протекания полимеризации второй блок растёт. Поэтому при указанном сравнении

$$M(\mathbf{3c}) > M(\mathbf{3b}) > M(\mathbf{3a}),$$

а объёмы элюирования располагаются в обратном порядке.

Поскольку X элюируется первым, Y — следующим, а Z — последним,

$$\mathbf{3a} = Z, \quad \mathbf{3b} = Y, \quad \mathbf{3c} = X.$$

6.7 — Оценка длины второго блока по данным SEC

Максимум кривой X находится приблизительно при

$$V_e(X) \approx 6.18 \text{ mL}.$$

Соотнесём стандарты с пиками: от наибольшей массы при наименьшем объёме элюирования до наименьшей массы при наибольшем объёме. Приблизительные значения, считанные с рис. 3:

$V_e / \text{мл}$	$M / \text{kg mol}^{-1}$
4.15	7000
4.90	700
5.50	130
6.05	30
6.80	3

Линейная аппроксимация по этим пяти точкам даёт

$$\log_{10} \left(\frac{M}{\text{kg mol}^{-1}} \right) \approx 9.046 - 1.258 \frac{V_e}{\text{mL}}.$$

При $V_e = 6.18 \text{ mL}$,

$$M_X \approx 10^{9.046 - 1.258(6.18)} \approx 18.7 \text{ kg mol}^{-1}.$$

Вычитая вклад ПЭГ-инициатора и деля на массу остатка защищённого лизина, получаем

$$m_X = \frac{M_X - M(1)}{M_{\text{residue}}},$$

$$m_X \approx \frac{18\,700 - 4965}{262.3} \approx 52.$$

Таким образом,

$$m_X \approx 5.2 \times 10^1.$$

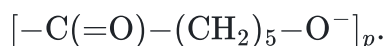
Это оценка по графику, относящаяся к пику SEC. Её точность ниже, чем можно предположить по числу цифр в приведённых промежуточных расчётах.

6.8 — Структуры 5, 7 и 8

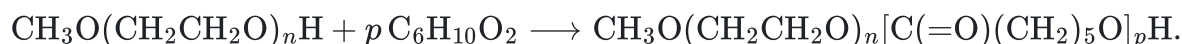
Соединение 5 — ϵ -капролактон, также называемый оксепан-2-оном:



Изобразите семичленный циклический сложный эфир, содержащий один карбонильный атом углерода, один атом кислорода в цикле и пять метиленовых атомов углерода. Его полимеризация с раскрытием цикла даёт полиэфирный блок

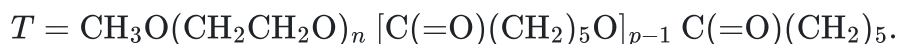


Лактон включается в цепь без отщепления малой молекулы:



Это реакция 4 с p молекулами 5 с образованием 6.

Для краткой записи структурных формул введём обозначение



Тогда соединение 6 имеет вид $T-\text{OH}$.

Соединение 7 — соответствующий ПЭГ–поли(ϵ -капролактон) с концевой аминогруппой:

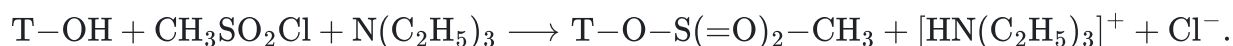


Его SMILES строится следующим образом:

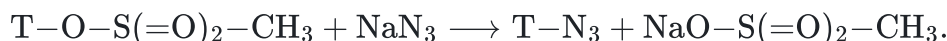
- CO;
- затем n копий CCO;
- затем $p - 1$ копий C(=O)CCCCCO;
- затем C(=O)CCCCCN.

В результате трёх превращений концевая гидроксильная группа заменяется аминогруппой.

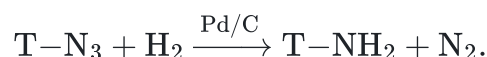
Сначала метилирование активирует спирт:



Затем азид вытесняет метансульфонат:



Наконец, каталитическое гидрирование восстанавливает органический азид:



Соответствующие вещества и их SMILES:

Вещество	SMILES
Метансульфонилхлорид	<chem>CS(=O)(=O)Cl</chem>
Триэтиламин	<chem>CCN(CC)CC</chem>
Хлорид триэтиламмония	<chem>CC[NH+](CC)CC.[Cl-]</chem>
Метансульфонат полимера, где $[*] = T$	<chem>[*]OS(=O)(=O)C</chem>
Азид натрия	<chem>[Na+].[N-]=[N+]=[N-]</chem>
Полимерный азид, где $[*] = T$	<chem>[*]N=[N+]=[N-]</chem>
Метансульфонат натрия	<chem>[Na+].CS(=O)(=O)[O-]</chem>
Водород	<chem>[H][H]</chem>
Азот	<chem>N#N</chem>

Соединение 8 — ПЭГ–поли(ε-капролактон)–поли(N^{ε} -Cbz-лизин):



Его SMILES строится из полной строки для 7 с последующим добавлением m копий

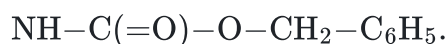
C(=O)C(CCCCN(C(=O)OCc1ccccc1)N

Таким образом, концевой атом азота 7 становится амидным атомом азота, соединяющим блоки В и С. На дальнем конце пептидного блока сохраняется аминогруппа.

Уравнение реакции роста цепи с расставленными коэффициентами:



Чтобы изобразить 8, возьмите структуру 9 из условия и замените **каждую группу NH_2 в боковых цепях лизина** на



Заключительная обработка кислотой удаляет эти группы Cbz. Для нейтральных аминогрупп, показанных в структуре 9, уравнение снятия защиты с расставленными коэффициентами имеет вид



Бромоводород имеет SMILES Br; кислотный растворитель, трифторуксусная кислота, — O=C(O)C(F)(F)F; побочный продукт, бензилбромид, — BrCc1ccccc1. В кислой реакционной смеси высвободившиеся аминогруппы протонируются дополнительным количеством кислоты.

Строение нейтральной формы **9**, ПЭГ–поли(ε-капролактон)–полилизина, получают добавлением m копий

C(=O)C(CCCCN)N

к строке, построенной для 7.

6.9 — Свойства блоков и мицелла из четырёх цепей

Блок	Химическая природа	SMILES типичного повторяющегося звена	Свойство при pH 7
A	Полиэтиленгликоль	<chem>[*]CCO[*]</chem>	Гидрофильный и электрически нейтральный
B	Поли(ε-капролактон)	<chem>[*]C(=O)CCCCO[*]</chem>	Гидрофобный и электрически нейтральный
C	Полилизин	<chem>[*]C(=O)C(CCCC[NH3+])N[*]</chem>	Гидрофильный и положительно заряженный

ПЭГ гидратируется благодаря атомам кислорода простых эфирных групп. Капролактонный блок содержит длинные последовательности метиленовых групп и преимущественно располагается в гидрофобном ядре мицеллы. Аминогруппы боковых цепей лизина при pH 7 преимущественно протонированы, образуя группы $-\text{NH}_3^+$ и гидратированный катионный блок. Свободная концевая аминогруппа также может быть протонирована.

Для требуемой **мицеллы из четырёх цепей** изобразите следующую структуру:

1. Нарисуйте круг, представляющий гидрофобное ядро.
2. Поместите внутри него ровно четыре свёрнутых сегмента B, обозначенных от B_1 до B_4 .
3. Для каждой цепи i расположите оба её соединения A–B и B–C вблизи поверхности ядра.
4. Направьте одну гидратированную ветвь A_i и одну положительно заряженную ветвь C_i наружу, в воду.

Таким образом, каждая непрерывная цепь проходит от внешней ветви A через погружённый в ядро сегмент B и возвращается наружу в виде внешней ветви C. Рисунок содержит **четыре сегмента B в ядре и восемь внешних гидрофильных ветвей: четыре A и четыре C**. Отметьте положительные заряды вдоль ветвей C.

SMILES описывает ковалентные связи каждой цепи; он не отображает эту свёрнутую конформацию или нековалентную сборку мицеллы.

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

Задача 7: Движение колец в [2]катенане

В 2016 году Нобелевская премия по химии была присуждена Ж.-П. Соважу, сэру Дж. Ф. Стодарту и Б. Л. Феринге «за проектирование и синтез молекулярных машин». Одним из примеров таких машин служит [2]катенан — молекула, состоящая из двух зацепленных колец. В этой системе один макроцикл содержит один фенантролиновый (бидентатный) лиганд, а второй — два лиганда: фенантролиновый и терпиридиновый (тридентатный). Ион меди координируется одним лигандом от каждого макроцикла. В зависимости от степени окисления меди (+I или +II) образуются две конфигурации (рис. 1).

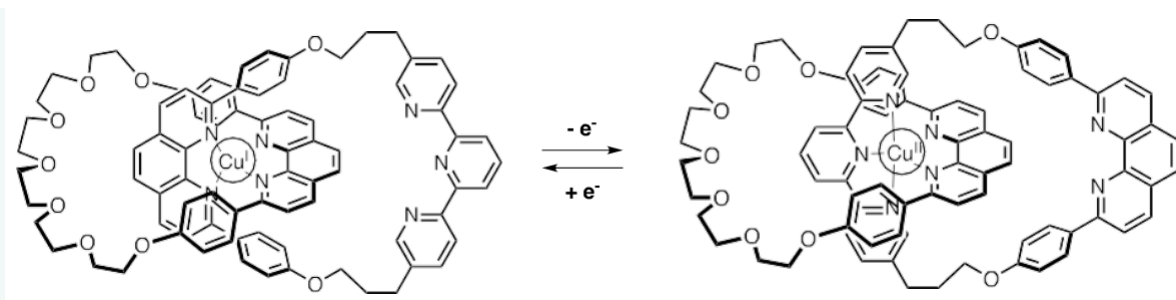
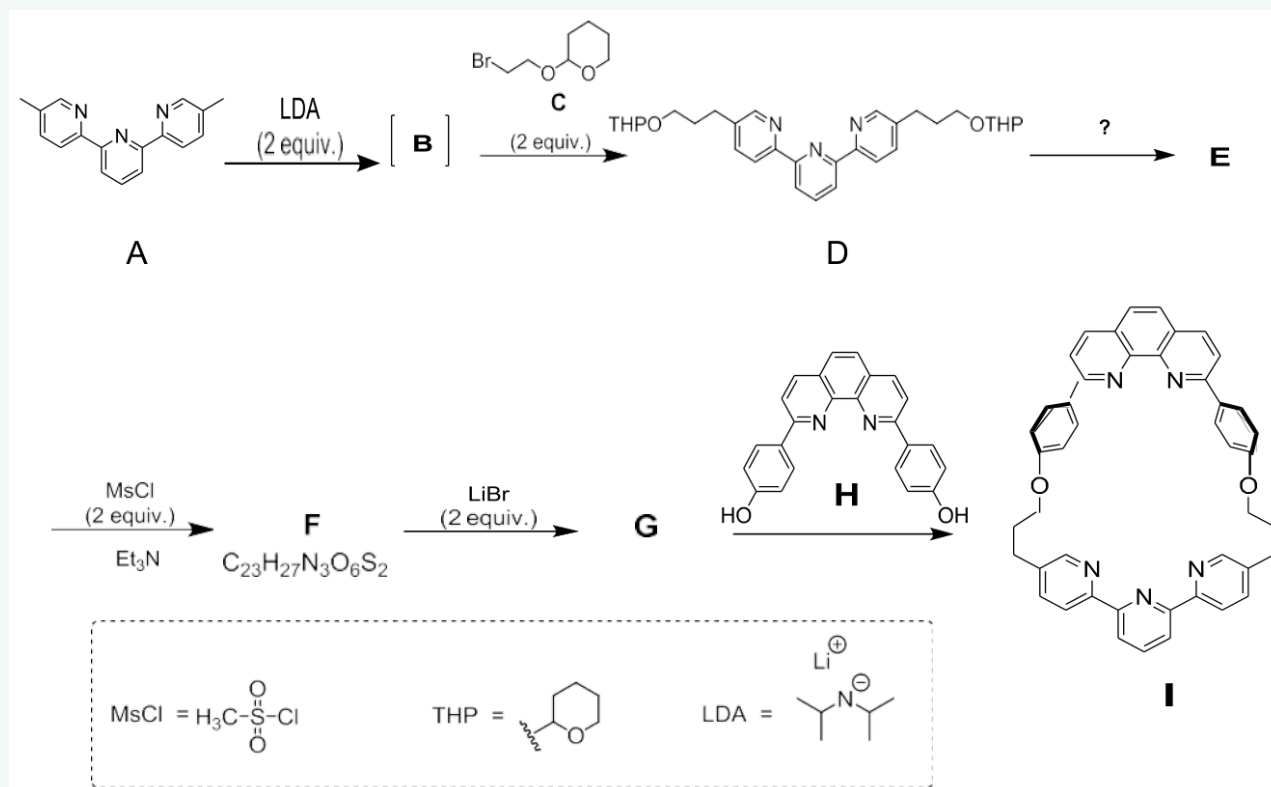


Рис. 1 — Мультистабильность кольца в [2]катенане.

Синтез макроцикла осуществляется по следующей схеме:



7.1 Изобразите структуру **B**.

7.2 Изобразите структуры **E**, **F** и **G**.

7.3 Из приведённых ниже условий реакции выберите те, которые позволяют получить **E** из **D**.

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

Отметьте соответствующий вариант.

7.4 В данной стратегии синтеза MsCl используется для получения:

- ☐ уходящей группы
- ☐ защитной группы
- ☐ дезактивированной группы

- ☐ направляющей группы

Отметьте соответствующий вариант.

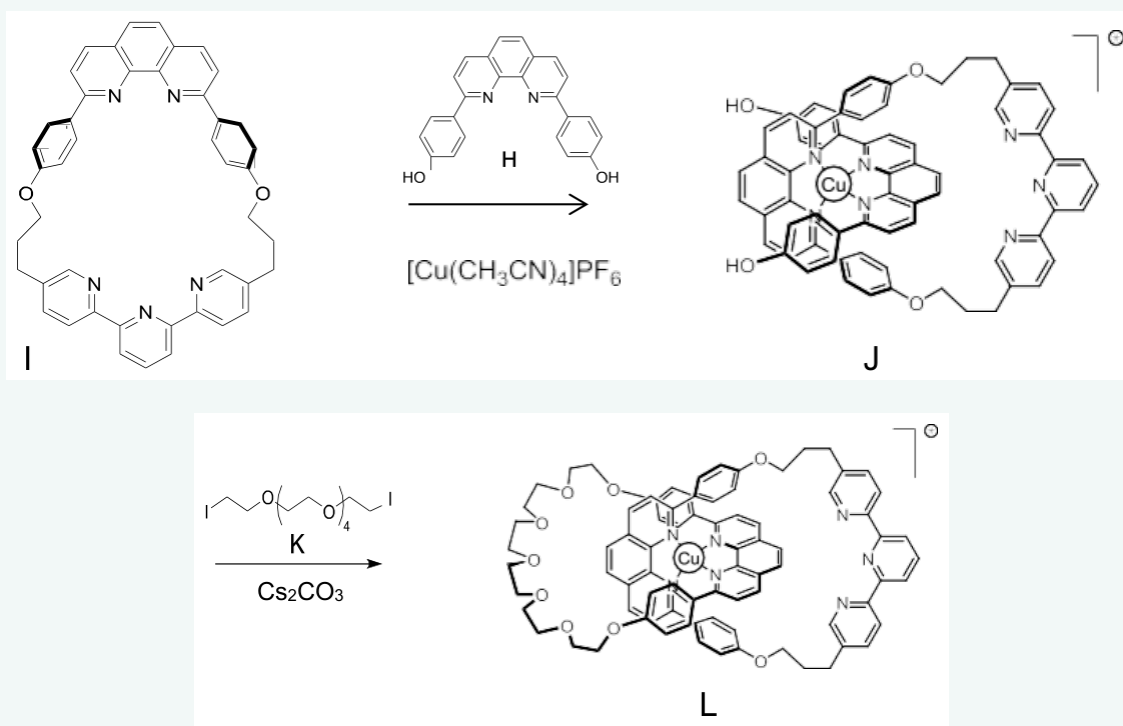
7.5 G получают реакцией **F** с LiBr в ацетоне. Эта реакция представляет собой:

- ☐ электрофильное ароматическое замещение,
- ☐ нуклеофильное ароматическое замещение,
- ☐ S_N1
- ☐ S_N2

Отметьте соответствующие варианты.

7.6 Изобразите переходное состояние стадии, определяющей скорость реакции **F** → **G**, показав его пространственную геометрию. Изобразите только один реакционный центр. Основную углеродную цепь можно обозначить группой R.

При синтезе [2]катенана **L** используется темплатный эффект комплекса меди:



7.7 Запишите полную электронную конфигурацию Cu(0) в основном состоянии. Укажите степень окисления Cu в комплексе **J** и запишите электронную конфигурацию Cu в свободном ионе, соответствующем **J**.

7.8 Выберите геометрию координационного окружения иона меди в **L**. Предполагая идеальное расположение лигандов вокруг центра меди, изобразите энергетические уровни d-орбиталей в соответствии с теорией кристаллического поля. Заполните орбитальную диаграмму. Укажите максимальное значение спина (*S*) для этого комплекса. Геометрия координационного окружения Cu в **L**:

- ☐ октаэдрическая,
- ☐ тетраэдрическая,
- ☐ плоская квадратная,

- ☐ тригонально-бипирамидальная.

7.9 Из приведённых ниже соединений выберите те, которые позволяют удалить ион меди из **L** и получить свободный [2]катенан (отметьте соответствующие варианты):

- ☐ CH_3CN
- ☐ NH_4PF_6
- ☐ KCN
- ☐ tren

В [2]катенане **L** ион меди может находиться в двух степенях окисления: (+I) или (+II), причём каждой из них соответствует своя координационная сфера (с координационным числом четыре или пять соответственно).

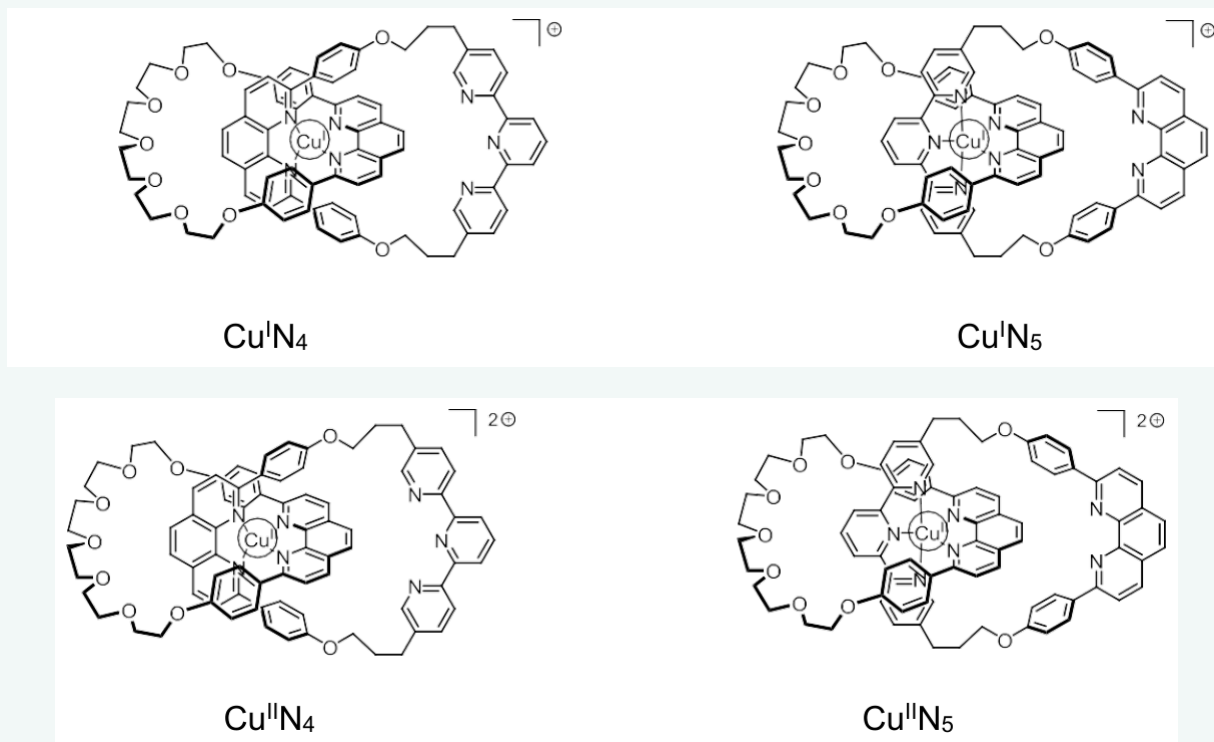


Рис. 2 — Состояния [2]катената **L**

Об устойчивости комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ можно судить, сравнивая их электронное строение с электронным строением благородного газа.

7.10 Заполните пропуски числом или отметьте нужный вариант:

- Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ имеет ☐ (число) электронов в координационной сфере металла.
- Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ имеет ☐ (число) электронов в координационной сфере металла.
- Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ (отметьте):

- ☐ более устойчив, чем комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$, или
- ☐ менее устойчив, чем комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

7.11 Впишите в рамки со сплошными границами обозначения соответствующих комплексов с рис. 2 и завершите последовательность, позволяющую осуществлять электрохимическое управление системой, используя для рамок с пунктирными границами следующие

обозначения:



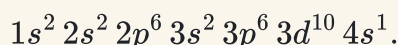
(вращение) ; $+e^-$; $-e^-$.

Условие переведено с официального английского текста.

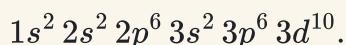
Ответы

Здесь под **терпиридином** понимается 2, 2' : 6', 2''-терпиридиновый каркас. SMILES приведены при первом указании каждой требуемой структуры; последующие буквенные обозначения относятся к этим структурам.

- **7.1 — В:** Дилитиевое производное **A**, в котором оба метильных заместителя превращены в карбанионы $-\text{CH}_2-$: **5,5''-бис(литоиметил)-2,2':6',2''-терпиридин**.
SMILES: [Li+].[Li+].[CH2-]c1ccc(-c2cccc(-c3ccc([CH2-])cn3)n2)nc1
- **7.2 — E, F и G:**
- **E:** 5,5''-Бис(3-гидроксипропил)-2,2':6',2''-терпиридин.
SMILES: OCCCC1CCC(-C2CCCC(-C3CCC(CCCO)CN3)N2)NC1
- **F:** 5,5''-Бис[3-(метансульфонилокси)пропил]-2,2':6',2''-терпиридин.
SMILES: CS(=O)(=O)OCCCC1CCC(-C2CCCC(-C3CCC(CCCOS(=O)(=O)C)CN3)N2)NC1
- **G:** 5,5''-Бис(3-бромпропил)-2,2':6',2''-терпиридин.
SMILES: BrCCCC1CCC(-C2CCCC(-C3CCC(CCCBr)CN3)N2)NC1
- **7.3:** Выберите только H^+ , H_2O : водный раствор кислоты удаляет защитные группы THP.
- **7.4:** Выберите **уходящую группу**.
- **7.5:** Выберите только $\text{S}_{\text{N}}2$.
- **7.6:** Изобразите переходное состояние $\text{S}_{\text{N}}2$, в котором **Br...C...O лежат на одной прямой**, связь C—Br частично образована, а связь C—O частично разорвана. Заместители R, H и H при атоме углерода лежат в плоскости, перпендикулярной этой оси.
- **7.7:** Атом меди, [Cu]:

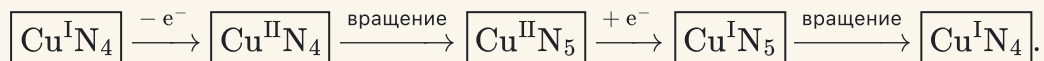


Степень окисления меди в **J** равна **+I**. Свободный ион меди(I), $[\text{Cu}^+]$, имеет конфигурацию:



- **7.8: Тетраэдрическая;** нижние орбитали e и верхние орбитали t_2 заполнены как $e^4 t_2^6$. Каждая d-орбиталь занята двумя электронами; $S_{\text{max}} = 0$.
- **7.9:** Выберите **KCN и tren**:
- Цианид калия: [K+].[C-]#N

- Трис(2-аминоэтил)амин, tren: $\text{NCCN}(\text{CCN})\text{CCN}$
- **7.10: 18 электронов, 20 электронов и $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ более устойчив.** Соответствующие эффективные атомные номера с учётом электронов внутренних оболочек металла равны 36 и 38.
- **7.11:** Цикл имеет вид



Решение

7.1 — Образование и структура В

Соединение **A** — **5,5''-диметил-2,2':6',2''-терпиридин**, SMILES

Cc1ccc(-c2ccccc(-c3ccc(C)cn3)n2)nc1.

Диизопропиламид лития, **LDA**, — сильное пространственно затруднённое основание:

[Li+].[CC(C)[N-]C(C)C.

Каждый эквивалент отщепляет один протон от одного из метильных заместителей. При использовании двух эквивалентов обе метильные группы превращаются в пиридилметильные карбанионы:



Сопряжённая кислота — **диизопропиламин**, CC(C)NC(C)C.

Чтобы изобразить **B**, сохраните все три пиридиновых кольца и связи между ними точно такими же, как в **A**, и замените каждую группу $-\text{CH}_3$ на $-\text{CH}_2^-$. Добавьте два противоиона Li^+ . Ионная запись SMILES в разделе «Ответы» не задаёт координацию лития или агрегацию.

Электрофил **C** — **2-(2-бромэтокси)тетрагидро-2H-пиран**,

BrCCOC1CCCCO1.

Каждый карбанион атакует его первичный атом углерода, связанный с бромом:



Следовательно, каждая боковая цепь в **D** имеет вид



Атом углерода исходной метильной группы образует первую метиленовую группу; следующие две вносит **C**.

7.2 — Структуры E, F и G

Терпиридиновый скелет и две трёхуглеродные боковые цепи остаются неизменными во всех этих превращениях. Изменяются только концевые функциональные группы:

Соединение	Каждый заместитель в положениях 5 и 5''	Молекулярная формула
E	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$
F	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OS}(=\text{O})_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}_2$
G	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}_3$

Таким образом:

1. Удаление групп THP даёт диол **E**.
2. Мезилирование обеих спиртовых групп даёт димезилат **F**.
3. Замещение обеих мезилатных групп бромидом даёт дибромид **G**.

Для проверки согласованности отметим, что превращение каждой спиртовой группы в мезилат приводит к суммарному добавлению $\text{CH}_2\text{O}_2\text{S}$. Поэтому



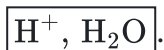
что совпадает с формулой, указанной для **F**.

7.3 — Условия превращения D → E

Соединение **D** — **5,5''-бис[3-(тетрагидро-2H-пиран-2-илокси)пропил]-2,2':6',2''-терпиридин**, SMILES

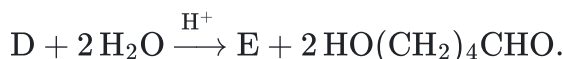
c1cc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)nc(-c2ccc(CCCOC3CCCCO3)cn2)c1.

Его THP-эфирные группы представляют собой ацетали. Ацетали подвергаются кислотнокатализируемому гидролизу, регенерируя защищённые спирты. Выберите:



Здесь протон записывается как $[\text{H}^+]$, а вода — как O.

Уравнение с расставленными коэффициентами, в котором продукт, образующийся из THP, записан в форме с открытой цепью, имеет вид



Сопутствующий продукт — **5-гидроксипентаналь**, $\text{O}=\text{CCCCCO}$, который может находиться в равновесии со своим циклическим полуацеталем.

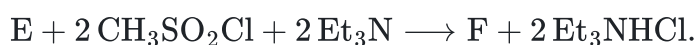
Остальные перечисленные условия не обеспечивают требуемого снятия защиты:

- Водный раствор гидроксида обычно не гидролизует ацеталь.
- Борогидрид натрия в метаноле не расщепляет эти THP-ацетали.
- Гидрирование в присутствии Pd/C не является подходящим способом гидрогенолиза THP-эфиров.

В условии задачи не указана абсолютная конфигурация ацетальных атомов углерода THP, поэтому в соответствующих SMILES эта стереохимия также не задана.

7.4 — Роль MsCl

Метансульфонилхлорид, или мезилхлорид, имеет SMILES CS(=O)(=O)Cl. Он превращает каждую спиртовую группу в сложноэфирную метансульфонатную группу:



Триэтиламин, CCN(CC)CC, принимает протоны и образует **хлорид триэтиламония**, CC[NH+](CC)CC.[Cl-].

В результате этого превращения плохая уходящая группа, гидроксид, заменяется хорошей уходящей группой — **метансульфонатом**, также называемым **мезилатом**, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Следовательно, правильный ответ — **уходящая группа**.

7.5 — Механизм превращения F → G

Бромид лития, $[\text{Li}^+][\text{Br}^-]$, служит источником **бромид-ионов**, $[\text{Br}^-]$. Бромид атакует первичный атом углерода, несущий мезилатную группу, и вытесняет мезилат:



Побочный солевой продукт — **метансульфонат лития**, $[\text{Li}^+].\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

Это реакция $\text{S}_{\text{N}}2$, поскольку:

- замещение происходит у первичного насыщенного атома углерода;
- бромид является нуклеофилом;
- мезилат — хорошая уходящая группа;
- **ацетон**, $\text{CS}(=\text{O})\text{C}$, — полярный апротонный растворитель, благоприятствующий этому замещению.

Реагирующий атом углерода не является ароматическим, и образование первичного карбокатиона не требуется.

7.6 — Переходное состояние и его пространственная геометрия

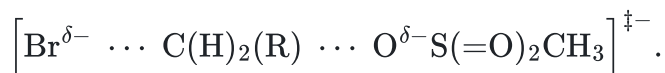
Для одного реакционного центра запишем субстрат как RCH_2OMs , **первичный алкилметансульфонат**, с обобщённой записью SMILES $*\text{COS}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}$. Звёздочка обозначает остальную часть молекулы.

Единственная согласованная стадия замещения имеет вид



Соответствующий **первичный алкилбромид** имеет обобщённую запись SMILES $*\text{CBr}$.

Схематически переходное состояние можно представить так:



На требуемом рисунке следует показать:

- Атакующий бромид и уходящий атом кислорода по противоположные стороны от атома углерода, причём

$$\angle \text{Br}-\text{C}-\text{O} = 180^\circ.$$

- Штриховые или пунктирные аксиальные связи для образующейся связи $\text{C}-\text{Br}$ и разрывающейся связи $\text{C}-\text{O}$.
- Три остальных заместителя, R , H и H , расположенные под углами приблизительно 120° друг к другу в плоскости, перпендикулярной оси атаки.
- Общий заряд -1 и знак двойного креста, обозначающий переходное состояние.

Для изображения в перспективе расположите ось атаки горизонтально, используйте обычную связь с R, а связи с двумя атомами водорода изобразите сплошным и штриховым клиньями.

Электронная пара перемещается с неподелённой пары бромиды к атому углерода, тогда как связывающая пара C—O переходит к уходящему атому кислорода. Обычная запись SMILES не позволяет закодировать частичные связи этого переходного состояния. Атака с тыльной стороны приводит к обращению локального тетраэдрического расположения, хотя данный атом углерода не является стереогенным, поскольку несёт два атома водорода.

7.7 — Электронные конфигурации меди и степень окисления в J

Атомный номер меди равен 29. Её электронная конфигурация в основном состоянии:



Таким образом, основному состоянию соответствует конфигурация $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$, а не $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$.

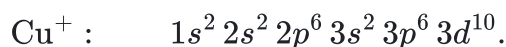
Азотные донорные центры в J нейтральны, а комплекс имеет единичный положительный заряд. Следовательно,

$$\boxed{\text{степень окисления меди в J} = +\text{I}}.$$

При ионизации удаляется 4s-электрон:



Поэтому свободный ион меди(I) имеет конфигурацию



7.8 — Геометрия, расщепление в кристаллическом поле и спин

В L медь(I) связывает два бидентатных фенантролиновых фрагмента, что даёт четыре донорных атома азота. Для требуемой орбитальной диаграммы её приблизительно **тетраэдрическое** координационное окружение идеализируется до симметрии T_d .

В тетраэдрическом поле пара орбиталей e лежит ниже тройки орбиталей t_2 :

Уровень	Орбитали	Энергия относительно барицентра	Заполнение
Верхний t_2	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$+\frac{2}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$
Нижний e	$d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	$-\frac{3}{5}\Delta_t$	$\uparrow\downarrow \uparrow\downarrow$

Чтобы построить диаграмму, расположите две горизонтальные линии вырожденных уровней ниже трёх горизонтальных линий вырожденных уровней и поместите на каждую линию по два электрона с противоположными спинами:

$$d^{10} = e^4 t_2^6.$$

Все электроны спарены, поэтому

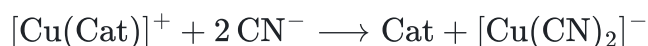
$$\boxed{S_{\max} = 0}.$$

7.9 — Удаление меди

Выберите **цианид калия** и **tren**.

Цианид образует очень устойчивые комплексы меди(I) и эффективно конкурирует с донорными атомами азота катенана. Трен — **трис(2-аминоэтил)амин** — представляет собой тетрадентатный лиганд, способный связывать медь посредством хелатообразования.

Обозначим через Cat нейтральный катенан с механически зацепленными кольцами. Примеры уравнений замещения лигандов:



и



Точное координационное число в цианидном комплексе может зависеть от концентрации цианида; первое уравнение иллюстрирует образование **дицианидокупрата(II)**. Его запись SMILES по компонентам — [Cu+] . [C-] \# N . [C-] \# N, причём два цианидных лиганда связаны через атомы углерода.

Комплекс меди(I) с tren имеет запись SMILES по компонентам [Cu+] . NCCN (CCN) CCN, а координацию через атомы азота обеспечивает tren.

Ацетонитрил, CC \# N, в подразумеваемых условиях недостаточно эффективно конкурирует с хелатирующим катенаном. **Гексафторофосфат аммония**, [NH4+] . F [P-] (F) (F) (F) (F) F, не содержит подходящего лиганда для связывания меди.

Удаление меди не разделяет два замкнутых кольца: их механическое зацепление сохраняется.

7.10 — Подсчёт электронов и относительная устойчивость

Медь(I) вносит десять d-электронов. Каждый нейтральный донорный атом азота вносит одну неподелённую пару, то есть два электрона.

Для состояния с координационным числом четыре

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4) = 10 + 4(2) = \boxed{18}.$$

Для состояния с координационным числом пять

$$N_e(\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5) = 10 + 5(2) = \boxed{20}.$$

Учёт 18 электронов внутренних оболочек металла даёт эффективные атомные номера

$$18 + 18 = 36$$

и

$$18 + 20 = 38,$$

соответственно. Первый из них соответствует криптону.

В рамках рассуждения на основе подсчёта электронов, требуемого в задаче, состояние меди(I) с координационным числом четыре достигает благоприятного 18-электронного заполнения. Следовательно,

$$\boxed{\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4 \text{ более устойчив, чем } \text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5}.$$

7.11 — Электрохимически управляемый цикл

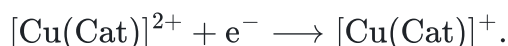
Перенос электрона сначала изменяет степень окисления. Последующее относительное вращение колец изменяет то, какой координационный участок связывает медь.

Стадия	Исходное состояние	Операция	Результат
1	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	Удаление одного электрона	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$
2	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$	Вращение кольца	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$
3	$\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$	Присоединение одного электрона	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$
4	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$	Вращение кольца	$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$

Уравнения стадий переноса электрона с расставленными коэффициентами, в которых Cat обозначает неизменный каркас катенана, имеют вид



и



Наборы донорных атомов следующие:

- **N4:** по одному фенантролину от каждого макроцикла, что даёт $2 + 2 = 4$ донорных атома азота.
- **N5:** фенантролин меньшего макроцикла и терпиридин большего макроцикла, что даёт $2 + 3 = 5$ донорных атомов азота.

Обозначения N4 и N5 указывают число координированных атомов азота; при вращении молекулярный каркас не приобретает и не теряет атомов азота.

Для требуемой идентификации комплексов следующие **записи SMILES по компонентам** задают полные ковалентные структуры колец и заряд меди. Координация Cu–N определяется приведёнными выше описаниями донорных атомов. Механическое зацепление и относительные конформации колец этими строками не кодируются.

[2]Катенан меди(I), охватывающий координационные состояния $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ и $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$:

```
[Cu+] .01CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.01CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2
```

[2]Катенан меди(II), охватывающий координационные состояния $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_4$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_5$:

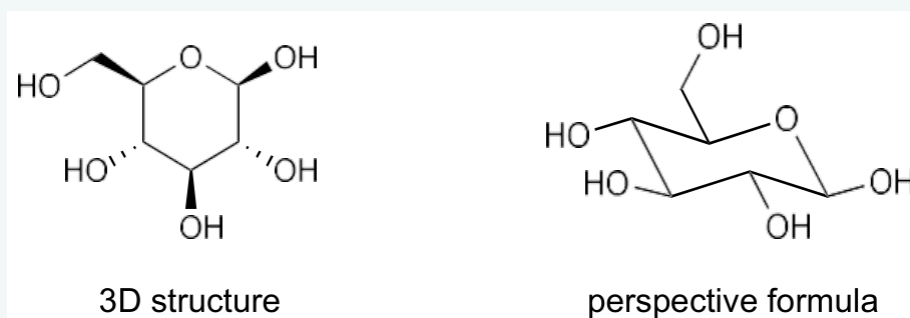
```
[Cu+2] .01CCCc2ccc(-c3cccc(-c4ccc(CCCOc5ccc(-c6ccc7ccc8ccc(-c9ccc1cc9)nc8c7n6)cc5)cn4)n3)nc2.01CCOCCOCCOCCOCCOCCOc2ccc(-c3ccc4ccc5ccc(-c6ccc1cc6)nc5c4n3)cc2
```

В каждом случае два органических компонента следует понимать как **механически зацепленные**, а не как отдельные молекулы, которые можно свободно разделить.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Идентификация и синтез инозитов

В этой задаче понятия «трёхмерная структура» и «перспективная формула» используются в том смысле, который показан для β -глюкозы на следующем рисунке.



Инозиты — это циклогексан-1,2,3,4,5,6-гексолы. Некоторые из этих шестичленных карбоциклических соединений, в частности *мио*-инозит, участвуют в ряде биологических процессов.

Структура *мио*-инозита

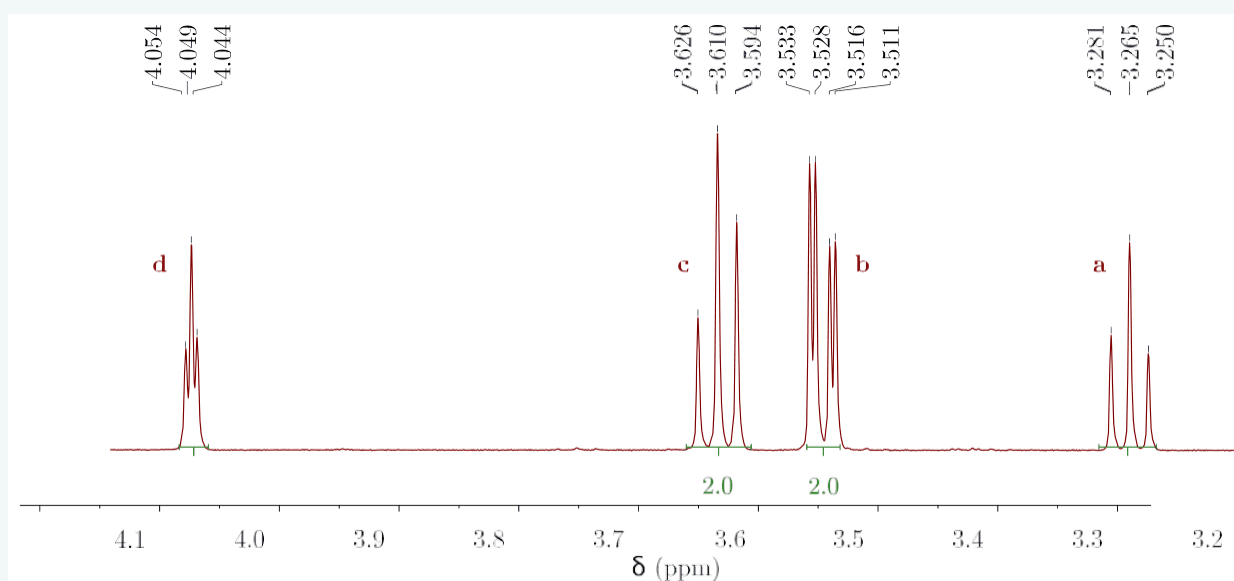
8.1 Изобразите структурную формулу инозитов без указания стереохимии.

Это семейство молекул включает 9 различных стереоизомеров, считая энантиомеры.

8.2 Изобразите трёхмерные структуры всех оптически активных стереоизомеров.

Здесь изучается структура конкретного инозита, называемого *мио*-инозитом. Из его конформеров типа «кресло» преобладает только один, и его структуру можно установить по спектру ЯМР ^1H . Приведённый ниже спектр (на следующей странице) получен при 600 МГц в D_2O . Других сигналов этого соединения в спектре не наблюдалось. Под каждым сигналом в приведённом ниже спектре указана его интегральная интенсивность.

8.3 Укажите молекулярную формулу преобладающего в этом образце соединения, образующегося из *мио*-инозита, которая согласуется с числом протонов, наблюдаемых в спектре ЯМР ^1H .

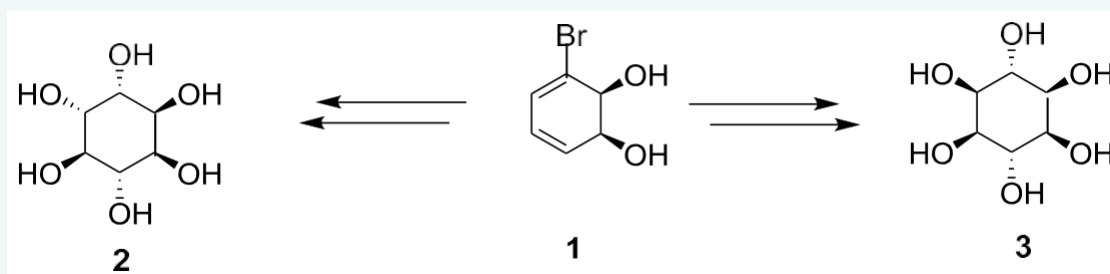


8.4 На основании числа протонных сигналов и их интегральных интенсивностей укажите число плоскостей симметрии в этой молекуле.

8.5 Дополните следующий перспективный рисунок наиболее устойчивой конформации *мио*-инозита. Затем обозначьте каждый атом водорода соответствующей буквой (a, b, c или d) согласно приведённому выше спектру ЯМР. На следующем изображении протон a должен находиться при атоме углерода a. Изобразите трёхмерную структуру этой конформации.

Синтез инозитов

Для медицинского применения полезно синтезировать некоторые фосфаты инозита в больших масштабах. Мы рассмотрим синтез инозита **2** из бромдиола **1**.



8.6 Выберите правильные типы структурных отношений между **2** и **3**. Отметьте соответствующие поля.

- ☐ энантиомеры
- ☐ эпимеры
- ☐ диастереомеры
- ☐ атропоизомеры

Инозит **2** можно получить из соединения **1** в 7 стадий.

8.13 Выберите подходящие условия **A** для получения **2**. Отметьте соответствующие поля.

- ☐ H_2 , Pd/C
- ☐ K_2CO_3 , HF
- ☐ HCOOH , H_2O
- ☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

8.14 Если в соединении **1** отсутствует бром, то помимо **2** будет получен ещё один стереоизомер. Считая, что стереоселективность реакций, протекающих в ходе синтеза, остаётся неизменной и что на последующих стадиях используется такое же число эквивалентов реагентов, как для **2**, изобразите трёхмерную структуру этого стереоизомера и укажите его отношение к **2** (отметьте соответствующие поля).

- ☐ энантиомеры
- ☐ эпимеры
- ☐ диастереомеры
- ☐ атропоизомеры

8.15 Выберите стадии синтеза **2** из **1**, на которых удаляются защитные или направляющие группы.

☐ 1 → 4	☐ 7 → 8
☐ 4 → 5	☐ 8 → 9
☐ 5 → 6	☐ 9 → 2
☐ 6 → 7	

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Для точного описания рисунков пронумеруем вершины шестиугольника **по часовой стрелке, начиная с верхней вершины**: C1 — сверху, C2 — справа вверху, C3 — справа внизу, C4 — снизу, C5 — слева внизу, C6 — слева вверху. Эта рабочая нумерация последовательно используется далее.

Знак + обозначает сплошной клин, направленный к читателю; знак — — штриховой клин, направленный от читателя. Последовательность из шести знаков задаёт направления связей углерод–кислород при C1–C6. При каждом насыщенном атоме углерода кольца атом водорода находится с противоположной стороны.

- **8.1** Инозит, **циклогексан-1,2,3,4,5,6-гексол**: шестичленное углеродное кольцо, при каждом атоме углерода которого находится одна гидроксильная группа.
SMILES без указания стереохимии: OC1C(O)C(O)C(O)C(O)C1O.
- **8.2** Оптически активны только **два энантиомера хиро-инозита**, образующие D/L-пару. Два зеркально-симметричных изображения:

Энантиомер I хиро-инозита, он же соединение **2**: $(-, +, +, -, +, -)$.

O[C@@H]1[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O

Энантиомер II хиро-инозита, его зеркальное отражение: $(+, -, -, +, -, +)$.

O[C@H]1[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H]1O

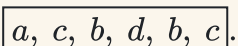
- **8.3 Мио-инозит, дейтерированный по гидроксильным группам**, с молекулярной формулой



Его шесть гидроксильных групп преимущественно представлены группами OD.

SMILES: [2H]O[C@@H]1[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H](O[2H])[C@H]1O[2H].

- **8.4 Одна плоскость симметрии.**
- **8.5 В преобладающей конформации «кресло» мио-инозита имеются пять экваториальных гидроксильных групп и одна аксиальная гидроксильная группа.** Атом водорода **d** экваториален; остальные пять атомов водорода кольца аксиальны. Начиная с указанного атома углерода **a**, обозначения атомов водорода при обходе кольца имеют вид



На соответствующем шестиугольном рисунке направления гидроксильных групп задаются последовательностью $(-, +, -, -, -, +)$.

SMILES: O[C@@H]1[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.

- **8.6 Отметьте эпимеры и диастереомеры.**
- **8.7 Ацетонид бромдиола 4:** соедините два исходных атома кислорода при C2 и C3 через общую группу $\text{C}(\text{CH}_3)_2$. Обе связи углерод–кислород при атомах кольца остаются сплошными клиньями. Сохраните бром при C1 и двойные связи $\text{C1}=\text{C6}$ и $\text{C4}=\text{C5}$.
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)C=CC=1.
- **8.8 Обведите $\text{C4}=\text{C5}$ — двойную связь, при которой нет брома.** Бром проявляет отрицательный индуктивный эффект, $-I$, и положительный мезомерный эффект, $+M$.
- **8.9 Эпоксид 5:** проведите эпексидирование $\text{C4}=\text{C5}$, расположив обе связи углерод–кислород эпоксидной группы со стороны штриховых клиньев, противоположной ацетониду.
SMILES: BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H]3[C@H](O3)C=1.
- **8.10 2** стереоизомера: два диастереомера.
- **8.11 Два региоизомерных продукта раскрытия эпоксиды бензиловым спиртом:**

6: при C4 находится OH на штриховом клине; при C5 — OH на сплошном клине.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1

6': при C4 находится OH на сплошном клине; при C5 — OH на штриховом клине.

BrC1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@H](O)C=1

В обоих продуктах сохраняются исходная ацетонидная группа и бромированная двойная связь C1=C6.

- **8.12 Защищённый хиро-инозит 8**: добавьте гидроксильные группы на штриховых клиньях при **обоих атомах C1 и C6** соединения **7**, сохранив его ацетонидную группу и бензильный эфир.

O[C@@H]1[C@@H](O2)[C@@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

Хиро-инозит с одной бензильной защитной группой 9: гидролизуйте ацетонидную группу **8**, высвободив гидроксильные группы на сплошных клиньях при C2 и C3. Сохраните бензильный эфир при C5.

O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)[C@@H]1O

- **8.13** Отметьте только H₂, Pd/C.
- **8.14** Дополнительный продукт — **энантиомер 2**, или **ent-2**. При исходной ориентации кольца направления его гидроксильных групп задаются последовательностью (–, +, +, –, –, +).

SMILES: O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)[C@H]1O.

Отметьте только **энантиомеры**.

- **8.15** Отметьте

6 → 7, 8 → 9, 9 → 2.

Решение

8.1 — Порядок соединения атомов в инозите

Циклогексан-1,2,3,4,5,6-гексол состоит из шести звеньев CH(OH), соединённых в кольцо. Поэтому следует изобразить шестиугольник, к каждой вершине которого обычной одинарной связью присоединена гидроксильная группа, без сплошных или штриховых клиньев.

Молекулярная формула — C₆H₁₂O₆. Порядок соединения атомов представлен записью SMILES без указания стереохимии, приведённой в 8.1.

8.2 — Оптически активные стереоизомеры

Девять конфигурационных стереоизомеров включают семь ахиральных форм и одну пару энантиомеров: **D- и L-хиро-инозит**.

Это можно проверить непосредственно, приписав каждой гидроксильной группе одну из двух сторон кольца. Вращение шестиугольника в его плоскости сохраняет циклический порядок знаков сторон. Переворачивание шестиугольника обращает их порядок и меняет каждый знак на противоположный. Зеркальное отражение меняет каждый знак, не обращая их порядок.

Классификация распределений по сторонам с учётом собственных вращений даёт девять различных конфигураций. Семь из них эквивалентны своим зеркальным отражениям; две хиро-конфигурации — нет.

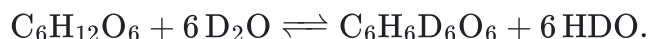
Поэтому пара, указанная в разделе «Ответы»,



даёт два требуемых рисунка. В зеркальном отражении каждый сплошной клин становится штриховым. Их конфигурации закодированы в двух стереохимических записях SMILES; конкретная конформация «кресло» в SMILES не кодируется.

8.3 — Обмен гидроксильных атомов водорода

Каждая молекула инозита содержит шесть атомов водорода, связанных с углеродом, и шесть гидроксильных атомов водорода. В тяжёлой воде гидроксильные атомы водорода обмениваются на дейтерий:



Тяжёлая вода — это оксид дейтерия, $[\text{2H}]\text{O}[\text{2H}]$; монодейтерированная вода — $[\text{2H}]\text{O}$.

Шесть атомов водорода, связанных с углеродом, остаются наблюдаемыми в ЯМР ^1H . Шесть атомов дейтерия групп OD не дают вклада в этот спектр. Следовательно, преобладающий изотополог имеет формулу



8.4 — Симметрия молекулы

Четырём резонансным сигналам соответствуют количества протонов в соотношении

$$1 : 2 : 2 : 1.$$

Таким образом, два атома водорода кольца имеют каждый уникальное окружение, а остальные четыре образуют две эквивалентные пары.

Плоскость отражения, проходящая через атомы углерода, несущие **a** и **d**, оставляет каждый из этих двух атомов водорода на месте и меняет местами два атома водорода **b**, а также два атома водорода **c**. Поэтому преобладающая конформация «кресло» имеет **одну плоскость симметрии**.

В рабочей нумерации эта плоскость проходит через C1 и C4 и меняет местами C2 с C6 и C3 с C5.

8.5 — Отнесение сигналов ЯМР и преобладающая конформация «кресло»

При рабочей частоте спектрометра 600 МГц

$$J \text{ (Hz)} = 600 \text{ (Hz ppm}^{-1}) \times \Delta\delta \text{ (ppm)}.$$

Например, расстояние между соседними линиями сигнала **d** даёт

$$J_d = 600(4.054 - 4.049) = 3.0 \text{ Hz}.$$

Для сигнала **c**

$$J_c \approx 600(3.626 - 3.610) = 9.6 \text{ Hz}.$$

Для дублета дублетов **b** две наблюдаемые константы спин-спинового взаимодействия равны

$$J_{\text{small}} = 600(3.533 - 3.528) = 3.0 \text{ Hz},$$

$$J_{\text{large}} = 600(3.533 - 3.516) = 10.2 \text{ Hz}.$$

Таким образом, спектр можно описать следующим образом. Приведённые значения представляют собой наблюдаемые расщепления, определённые по округлённым подписям пиков.

Сигнал	Приблизительное значение δ / м.д.	Число атомов водорода	Вид сигнала	Информация о спин-спиновом взаимодействии
a	3.265	1	Триплет	Две большие константы, приблизительно 9–10 Hz
b	3.522	2	Дублет дублетов	Одна большая константа, приблизительно 10.2 Hz, и одна малая, 3.0 Hz
c	3.610	2	Кажущийся триплет	Две близкие большие константы, приблизительно 9.6 Hz
d	4.049	1	Триплет	Две малые константы, 3.0 Hz

В конформации циклогексана «кресло» соседние аксиальные атомы водорода имеют приблизительно антиперипланарное расположение и большую вицинальную константу спин-спинового взаимодействия. Для аксиально-экваториальной пары эта константа значительно меньше.

Следовательно:

- **a** аксиален и имеет двух аксиальных соседей **c**.
- Каждый **c** аксиален и находится между аксиальными **a** и **b**.
- Каждый **b** аксиален и находится между аксиальным **c** и экваториальным **d**.
- **d** экваториален и имеет двух эквивалентных аксиальных соседей **b**.

Таким образом, последовательность при обходе кольца имеет вид

$$a - c - b - d - b - c.$$

Чтобы дополнить заготовку конформации «кресло», обозначьте требуемый атом углерода а как C1 и следуйте этой последовательности вокруг кольца. Одно точное описание конформации «кресло»:

Атом углерода	Обозначение атома водорода	Ориентация атома водорода	Ориентация гидроксильной группы
C1	a	Аксиальная, вверх	Экваториальная, вниз
C2	c	Аксиальная, вниз	Экваториальная, вверх
C3	b	Аксиальная, вверх	Экваториальная, вниз
C4	d	Экваториальная, вверх	Аксиальная, вниз
C5	b	Аксиальная, вверх	Экваториальная, вниз
C6	c	Аксиальная, вниз	Экваториальная, вверх

На соответствующем шестиугольном рисунке со сплошными и штриховыми клиньями направления гидроксильных групп задаются последовательностью

$$(-, +, -, -, -, +).$$

В этой конформации «кресло» имеется только **одна аксиальная гидроксильная группа**. При инверсии кольца возникли бы пять аксиальных гидроксильных групп, что усилило бы неблагоприятные аксиальные взаимодействия, поэтому преобладает изображённая конформация.

8.6 — Отношение между 2 и 3

Соединение **2** — энантиомер хиро-инозита, указанный в 8.2.

Соединение **3**, его эпимер по C6, является стереоизомером циклогексан-1,2,3,4,5,6-гексола со SMILES

O[C@@H]1[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@H]1O.

Конфигурации их гидроксильных групп:

2 : (−, +, +, −, +, −),

3 : (−, +, +, −, +, +).

Конфигурация меняется только при C6. Поэтому они являются **эпимерами**, а значит, и **диастереомерами**. Они не являются ни зеркальными отражениями, ни атропоизомерами.

8.7 — Образование ацетонида 4

Исходное вещество **1** — изображённый энантиомер **цис-3-бромциклогекса-3,5-диен-1,2-диола**:

BrC1[C@@H](O)[C@@H](O)C=CC=1.

Ацетон, или пропан-2-он, CC(=O)C, реагирует с цис-дионом при катализе **п-толуолсульфокислотой**, Cc1ccc(S(=O)(=O)O)cc1.

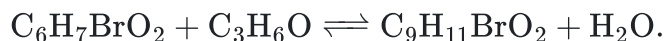
Два атома кислорода диола соединяются через атом углерода, первоначально входивший в карбонильную группу ацетона. Образующийся мостик имеет вид



При этом образуется пятичленный циклический ацеталь, обычно называемый **ацетонидом**.

Исходные связи углерод–кислород при атомах кольца сохраняются, поэтому обе остаются сплошными клиньями.

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



SMILES воды — O. Соединение **4** имеет формулу C9H11BrO2, а его полная стереохимическая запись SMILES приведена в разделе «Ответы».

8.8 — Электронные эффекты брома

Модельный фрагмент — **1-бромциклогекса-1,3-диен**, BrC1=CC=CCC1. В рабочей нумерации его сопряжённая цепь имеет вид



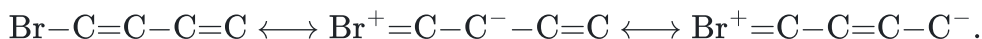
Бром проявляет два существенных здесь электронных эффекта:

- 1. Отрицательный индуктивный эффект, $-I$.** Он оттягивает электронную плотность по сигма-связи углерод–бром. Изобразите стрелку поляризации связи в направлении брома. Это оттягивание наиболее сильно вблизи бромированной двойной связи.

2. **Положительный мезомерный эффект, +M.** Неподелённая электронная пара брома может передаваться в сопряжённую систему.

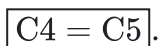
Чтобы показать резонансные переходы, проведите изогнутую стрелку от неподелённой пары брома к связи Br–C1 и перенесите π-электроны C1=C6 на C6. Возникающий отрицательный заряд затем может делокализоваться: перенесите неподелённую пару C6 к связи C6–C5, а π-электроны C5=C4 — на C4.

Если опустить остальную часть кольца, эти резонансные структуры имеют вид



Соответствующие резонансные структуры модельной молекулы с разделёнными зарядами можно записать как [Br+]=C1[CH-]C=CCC1 и [Br+]=C1C=C[CH-]CC1. Это резонансные структуры, а не отдельные продукты реакции.

Двойная связь, непосредственно несущая бром, сильнее обедняется электронной плотностью вследствие его индуктивного эффекта. Более богатая электронами двойная связь, которую и следует обвести, —



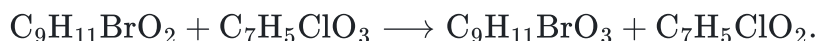
8.9 — Образование и конфигурация эпоксида 5

Реагент — **м-хлорпероксибензойная кислота**, или m-CPBA, OOC(=O)c1cccc(c1)c1.

При эпексидировании пероксикислотой один атом кислорода переносится к обоим атомам углерода алкена в согласованной реакции. Таким образом, две новые связи углерод–кислород образуются с одной и той же стороны.

Ацетонидная группа занимает сторону сплошных клиньев. Атака по C4=C5 с менее затруднённой противоположной стороны даёт основной эпоксид **5**, у которого обе связи углерод–кислород эпоксидной группы изображаются штриховыми клиньями. Исходные конфигурации при C2 и C3 не меняются.

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



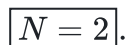
Побочный продукт — **м-хлорбензойная кислота**, O=C(O)c1cccc(c1)c1. Растворитель — **дихлорметан**, ClCCl.

8.10 — Число возможных стереоизомеров 5

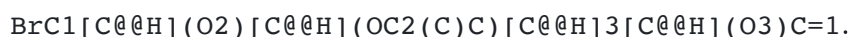
Эпексидирование может происходить с любой из двух сторон выбранной двойной связи.

Исходные стереоцентры энантиомерно чистого **1** сохраняются, поэтому два продукта различаются только стороной, занятой эпоксидной группой. Они являются **диастереомерами**.

Два новых центра эпоксидной группы образуются одновременно с фиксированной относительной конфигурацией; их конфигурации нельзя выбирать независимо. Таким образом,



Минорный эпоксид, у которого обе эпоксидные связи расположены со стороны сплошных клиньев, имеет SMILES



8.11 — Раскрытие эпоксида с образованием 6 и 6'

Бензиловый спирт, Oc1ccccc1, раскрывает эпоксид, активированный кислотой Льюиса.

Диэтилэфират трифторида бора можно представить через его компоненты как FB(F)F.CCOC; в реальном аддукте атом кислорода эфира координируется с бором. Запись SMILES с несвязанными фрагментами не кодирует эту координационную связь.

Атака с тыльной стороны разрывает связь углерод–кислород эпоксидной группы при атакуемом атоме углерода. Поэтому входящая бензилоксигруппа и сохраняющаяся гидроксильная группа располагаются **анти**.

Для **6**:

- Бензиловый спирт атакует C5.
- При C5 штриховая эпоксидная связь сменяется сплошной клиновидной связью с бензилоксигруппой.
- Кислород при C4 остаётся со стороны штриховых клиньев и превращается в гидроксильную группу.

Для **6'**:

- Бензиловый спирт атакует C4.
- При C4 появляется бензилоксигруппа на сплошном клине.
- При C5 сохраняется кислород на штриховом клине, который превращается в гидроксильную группу.

Оба продукта соответствуют указанной молекулярной формуле:



Изображённая структура **7** позволяет определить **6** как продукт с бензилоксигруппой при C5 и гидроксильной группой при C4.

В последующей радикальной реакции бром замещается водородом без изменения этих стереоцентров. **Защищённый циклогексентетраол 7** имеет SMILES C1[C@@H](O2)[C@H](OC2(C)C)[C@H](O)[C@@H](OCc2ccccc2)C=1.

Уравнение дебромирования с расставленными коэффициентами:



Здесь бутильные группы имеют нормальное строение. **Гидрид три-н-бутилолова** — [SnH](CCCC)(CCCC)CCCC; **бромид три-н-бутилолова** — Br[Sn](CCCC)(CCCC)CCCC.

Радикальный инициатор **AIBN**, 2,2'-азобис(2-метилпропаннитрил), — CC(C)(C#N)N=NC(C)(C)C#N. Растворитель **тетрагидрофуран** — C1CCOC1.

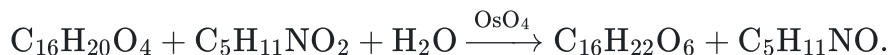
8.12 — Дигидроксилирование и удаление ацетонидной группы

Образование 8. Тетраоксид осмия, O=[Os](=O)(=O)=O, присоединяется по оставшейся двойной связи C1=C6 посредством **син-дигидроксилирования**.

Менее затруднённая сторона противоположна ацетонидному и бензилоксизаместителям, расположенным на сплошных клиньях. Поэтому обе новые гидроксильные группы при C1 и C6 занимают сторону штриховых клиньев. Уже существовавшие конфигурации не меняются.

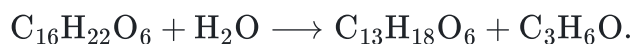
Реокислителем служит **N-оксид N-метилморфолина**, или NMO, $C[N+](O)CCOCC1$. Продукт его восстановления — **N-метилморфолин**, $CN1CCOCC1$.

Суммарное уравнение каталитического окисления с расставленными коэффициентами:



Таким образом, **8** — указанный в разделе «Ответы» хиро-инозит с бензильной и ацетонидной защитными группами.

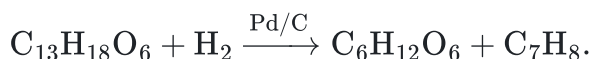
Образование 9. Водный раствор кислоты гидролизует ацетонидную группу, восстанавливая гидроксильные группы при C2 и C3 и высвобождая ацетон. Исходные связи углерод–кислород при атомах кольца сохраняются, поэтому эти гидроксильные группы остаются на сплошных клиньях.



Бензильный эфир сохраняется при такой обработке. Следовательно, **9** — монобензильный эфир **2** по положению C5, причём конфигурации всех шести атомов кольца уже соответствуют требуемым в конечном продукте.

8.13 — Условия удаления бензильной эфирной группы

Водород, $[H][H]$, в присутствии палладия на угле расщепляет бензильный эфир посредством гидрогенолиза:



Органический побочный продукт — **толуол**, $Cc1ccccc1$.

Расщепление происходит по связи бензил–кислород; связь между атомом углерода инозита и кислородом остаётся неповреждённой. Следовательно, конфигурация при C5 сохраняется.

Поэтому правильный выбор —



Другие перечисленные условия не обеспечивают требуемого гидрогенолиза бензильного эфира.

8.14 — Продукт, получаемый в отсутствие брома

Без брома исходный цис-диол превращается в ахиральный диен с симметрично связанными двойными связями, представленный записью



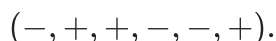
Две двойные связи энантиотопны. Поэтому одинаковая предпочтительность стороны при эпексидировании может приводить к одной из двух зеркально связанных последовательностей реакций.

В одной последовательности эпексидируется $C4=C5$ и образуется **2**. В другой:

1. $C1=C6$ эпексидируется со стороны штриховых клиньев.

- Соответствующее раскрытие эпоксида даёт гидроксильную группу на штриховом клине при C1 и бензилоксигруппу на сплошном клине при C6.
- Син-дигидроксилирование даёт гидроксильные группы на штриховых клиньях при C4 и C5.
- Удаление защитных групп высвобождает все шесть гидроксильных групп.

Конечная последовательность сторон при исходной ориентации имеет вид



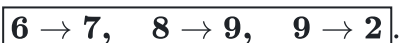
После поворота рисунка это зеркальное отражение **2**. Его стереохимическая запись SMILES приведена в 8.14.

Хотя при сохранении исходных обозначений атомов два положения выглядят различающимися, правильное отношение между молекулами в целом — **энантиомерия**, а не эпимерия. Отметьте только **энантиомеры**.

8.15 — Удаление защитных или направляющих групп

Стадия	Удаляемая группа	Функция в синтезе
6 → 7	Бром	Временно создаёт различие в электронных свойствах двух двойных связей
8 → 9	Ацетонидная группа	Защищает исходный цис-диол
9 → 2	Бензильная группа	Защищает гидроксильную группу, введённую при раскрытии эпоксида

Таким образом, требуемые стадии удаления —

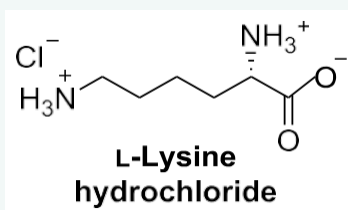


Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 9: Синтез левобупивакаина

Часть I.

Местный анестетик бупивакаин (продаваемый под торговым названием Marcaine) включён в Перечень основных лекарственных средств Всемирной организации здравоохранения. Хотя в настоящее время этот препарат используется в виде рацемической смеси, было показано, что один из энантиомеров бупивакаина, левобупивакаин, обладает меньшей кардиотоксичностью и, следовательно, более безопасен, чем рацемат. Левобупивакаин можно синтезировать из природной аминокислоты L-лизина.

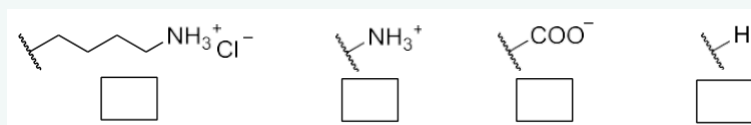


Гидрохлорид L-лизина

9.1 Определите абсолютную конфигурацию стереогенного центра в гидрохлориде L-лизина и обоснуйте ответ, расположив заместители в порядке старшинства.

Конфигурация: ☐ *R* ☐ *S*

Старшинство 1 > 2 > 3 > 4:



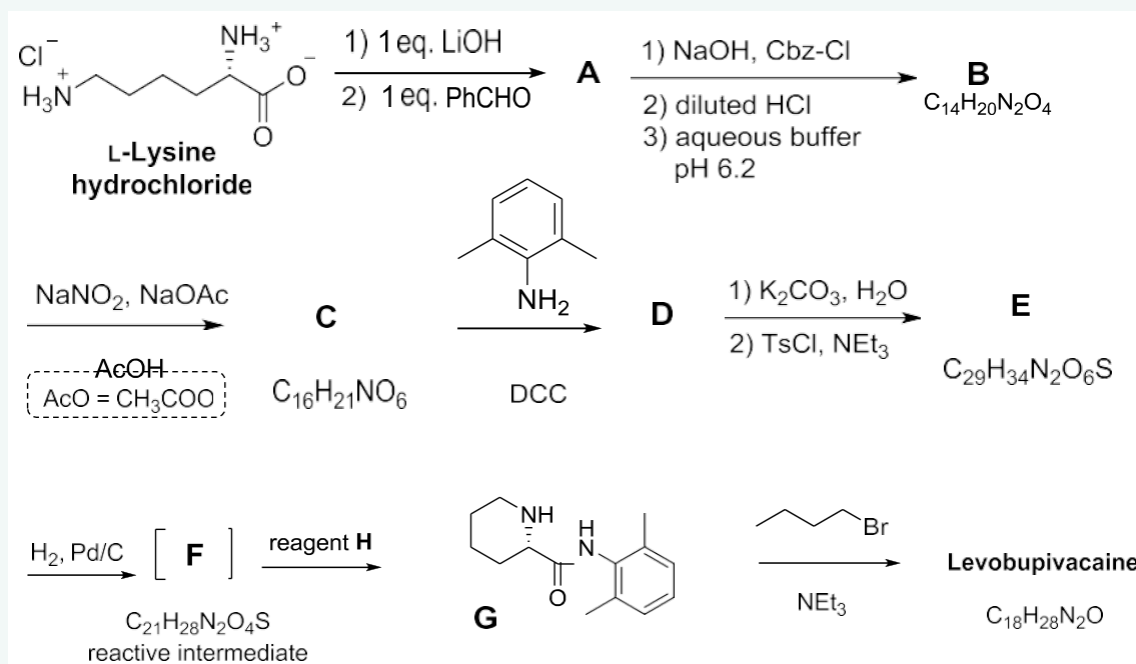
9.2 Префикс L в названии L-лизина относится к относительной конфигурации. Выберите все верные утверждения:

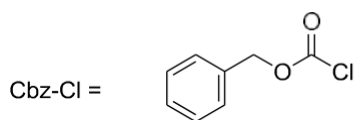
- ☐ Природные L-аминокислоты являются левовращающими.
- ☐ Природные L-аминокислоты могут быть левовращающими или правовращающими.
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию (*S*).
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию (*R*).

Часто требуется, чтобы в реакцию вступала только одна из аминогрупп L-лизина. Соль Cu^{2+} в присутствии избытка гидроксид-ионов в водном растворе позволяет селективно блокировать реакционную способность одной из аминогрупп. После образования комплекса в реакцию может вступить только не участвующая в комплексообразовании группа NH_2 .

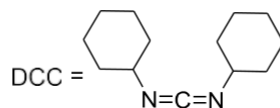
9.3 Учитывая, что L-лизин выступает в качестве бидентатного лиганда и что в присутствии гидроксид-ионов в водном растворе две молекулы L-лизина координируются с одним ионом Cu^{2+} , изобразите структуру промежуточного комплекса.

К счастью, в приведённом ниже синтезе левобупивакаина та же аминогруппа реагирует и без соли Cu^{2+} .

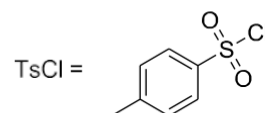




(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Начиная с этого момента можно использовать сокращения, предложенные на схеме выше.

9.4 Изобразите структуру соединения **A**, указав соответствующую стереохимию.

9.5 Превращение L-лизина в **A** представляет собой (выберите правильный ответ или ответы):

- ☐ энантиоселективную реакцию
- ☐ энантиоспецифическую реакцию
- ☐ региоселективную реакцию

9.6 Изобразите структуры соединений **B – F**, указав соответствующую стереохимию.

9.7 Какова роль DCC в превращении **C** → **D**? Отметьте соответствующие варианты.

- ☐ Защитная группа для аминогруппы.
- ☐ Защитная группа для гидроксильной группы.
- ☐ Активирующий реагент для образования амидной связи.

9.8 TsCl используется в синтезе для обеспечения (отметьте соответствующие варианты):

- ☐ Нуклеофильного замещения аминогруппы.
- ☐ Электрофильного замещения аминогруппы.
- ☐ Нуклеофильного замещения гидроксильной группы.
- ☐ Электрофильного замещения гидроксильной группы.

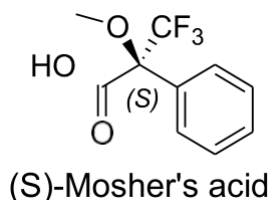
9.9 Отметьте все возможные реагенты, которые можно использовать в качестве реагента **H**:

☐ разбавленная HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ разбавленный раствор KMnO ₄	☐ разбавленный раствор NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

9.10 Изобразите структуру левобупивакаина, указав соответствующую стереохимию.

Часть II.

Для синтеза левобупивакаина требуется энантиомерно чистый L-лизин. Распространённый метод подтверждения энантиомерной чистоты аминокислот заключается в их превращении в амиды с помощью кислоты Мошера (структура (*S*)-изомера приведена ниже).



(S)-Кислота Мошера

9.11 Изобразите структуру амида, образующегося при дериватизации α -аминогруппы L-лизина (S)-кислотой Мошера. Чётко укажите стереохимию каждого хирального центра.

9.12 Сколько продуктов образуется из рацемического лизина и (S)-кислоты Мошера (считайте, что дериватизации подвергается только α -аминогруппа лизина)? Отметьте соответствующие варианты.

- ☐ Два диастереоизомера.
- ☐ Четыре диастереоизомера.
- ☐ Рацемическая смесь двух энантиомеров.
- ☐ Четыре соединения: два энантиомера и два диастереоизомера.

9.13 Выберите метод или методы, которые можно использовать для количественного определения энантиомерной чистоты лизина после его дериватизации (S)-кислотой Мошера. Отметьте соответствующие варианты:

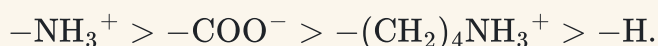
- ☐ ЯМР-спектроскопия
- ☐ Жидкостная хроматография
- ☐ ЯМР-спектроскопия
- ☐ Жидкостная хроматография

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Sbz обозначает бензилоксикарбонильную группу; Ts обозначает *p*-толуолсульфонильную группу. Приведённые ниже стереохимические записи SMILES задают конфигурации независимо от ориентации любого рисунка.

- **9.1:** S. Старшинство:



Заполните четыре поля слева направо числами **3, 1, 2, 4**.

- **9.2:** Отметьте только «Природные L-аминокислоты могут быть левовращающими или правовращающими».
- **9.3:** Бис(L-лизинато)медь(II), в которой каждый лиганд координируется через атом азота α -аминогруппы и один атом кислорода карбоксилатной группы. Обе концевые аминогруппы остаются свободными.

SMILES с координационными связями: [Cu+2]12(<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->1)<-N[C@@H](CCCCN)C(=O)[O-]->2

Изобразите плоскоквадратный координационный узел CuN_2O_2 с двумя пятичленными хелатными циклами; подходит расположение, при котором два донорных атома азота находятся напротив друг друга. SMILES задаёт порядок соединения атомов координационными связями, а не эту геометрию.

- **9.4: А: N^ε -бензилиден-L-лизин**, изображённый в виде цвиттер-иона; исходный стереоцентр сохраняет конфигурацию *S*.

[NH3+][C@@H](CCCCN=Cc1ccccc1)C(=O)[O-]

- **9.5:** Отметьте «**региоселективную реакцию**».
- **9.6:** Все пять соединений сохраняют конфигурацию *2S*.

Соединение	Название	Стереохимическая запись SMILES
B	N^α -Cbz-L-лизин, цвиттер-ионная форма	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-]</chem>
C	(2S)-6-Ацетокси-2-(Cbz-амино)гексановая кислота	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)O</chem>
D	(2S)-6-Ацетокси-2-(Cbz-амино)-N-(2,6-диметилфенил)гексанамида	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOC(C)=O)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
E	(2S)-2-(Cbz-Амино)-N-(2,6-диметилфенил)-6-(тозилокси)гексанамида	<chem>O=C(OCc1ccccc1)N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>
F	(2S)-2-Амино-N-(2,6-диметилфенил)-6-(тозилокси)гексанамида	<chem>N[C@@H](CCCCOS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C</chem>

- **9.7:** Отметьте «**Активирующий реагент для образования амидной связи**».

DCC — это **N,N'**-дициклогексилкарбодиимид, C1CCCCC1N=C=NC1CCCCC1.

- **9.8:** Отметьте «**Нуклеофильного замещения гидроксильной группы**».

TsCl — это **p-толуолсульфонилхлорид**, Cc1ccc(S(=O)(=O)Cl)cc1.

- **9.9:** Отметьте **карбонат калия**, K_2CO_3 , [K+].[K+].[O-]C(=O)[O-], и **разбавленный раствор гидроксида натрия**, NaOH , [Na+].[OH-].
- **9.10:** **Левобупивакаин: (2S)-1-бутил-N-(2,6-диметилфенил)пиперидин-2-карбоксамид**.

CCCCN1[C@@H](CCCC1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C

- **9.11:** **α -N-[(S)-Мошер-ацильное] производное L-лизина**. И центр фрагмента Мошера, и центр лизина имеют конфигурацию *S*.

CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)N[C@@H](CCCCN)C(=O)O

- **9.12:** Отметьте «**Два диастереоизомера**». Их конфигурации, записанные в порядке (центр фрагмента Мошера, центр лизина), — (S, S) и (S, R) .
- **9.13:** И ЯМР-спектроскопия, и жидкостная хроматография. Поскольку в напечатанном условии оба варианта повторены без каких-либо уточнений, все четыре приведённых пункта описывают применимые методы.

Решение

9.1 — Абсолютная конфигурация L-лизина

Изображённый гидрохлорид L-лизина представляет собой **гидрохлорид (S)-2,6-диаминогексановой кислоты**:

[NH3+][C@@H](CCCC[NH3+])C(=O)[O-].[Cl-]

Для стереогенного атома углерода сравним непосредственно связанные с ним атомы. Атомный номер азота больше, чем у углерода, а у водорода он наименьший:

$$N > C > H.$$

Чтобы различить два углеродных заместителя, сравним атомы, связанные с этими атомами углерода, учитывая двойную связь согласно правилу дублирования атомов в системе CIP:

углерод карбоксилатной группы: (O, O, O),
углерод боковой цепи: (C, H, H).

Следовательно,

$$1 = -\text{NH}_3^+, \quad 2 = -\text{COO}^-, \quad 3 = -(\text{CH}_2)_4\text{NH}_3^+, \quad 4 = -\text{H}.$$

На приведённом рисунке аминогруппа направлена от наблюдателя, а не показанный явно атом водорода — к наблюдателю. Поэтому видимое направление обхода $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ по часовой стрелке необходимо обратить, что даёт конфигурацию S . Противоион хлорида не участвует в сравнении старшинства.

9.2 — Относительная конфигурация и оптическое вращение

Обозначение **L** описывает относительную стереохимическую конфигурацию; оно не определяет знак оптического вращения. Следовательно, L-аминокислота может быть левовращающей или правовращающей.

Кроме того, L не всегда означает S . Например, **L-цистеин**, N[C@@H](CS)C(=O)O, имеет конфигурацию R : при сравнении по правилам CIP его серосодержащая боковая цепь имеет более высокое старшинство, чем карбоксильная группа.

Таким образом, верно только второе утверждение.

9.3 — Комплекс меди

В избытке гидроксид-ионов карбоксильная группа депротонирована, а обе аминогруппы могут присутствовать в виде нейтральных аминов. Каждый лизинатный лиганд связывается через:

1. неподелённую электронную пару атома азота α -аминогруппы;

2. один атом кислорода карбоксилатной группы.

При этом образуется благоприятный пятичленный хелатный цикл с последовательностью атомов



Два таких лиганда образуют **бис(L-лизинато)медь(II)**, координационная запись SMILES которой приведена в разделе «Ответы». Каждый лиганд имеет заряд -1 , поэтому комплекс с Cu^{2+} нейтрален.

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами, исходя из гидрохлорида, показанного в условии, имеет вид



На рисунке следует показать два пятичленных хелатных цикла вокруг меди. Оба стереоцентра сохраняют конфигурацию S , а обе концевые ε -аминогруппы направлены наружу и не участвуют в координации. Эти концевые аминогруппы остаются доступными для реакции.

9.4 — Определение структуры А

Бензальдегид, $\text{O}=\text{Cc1ccccc1}$, селективно конденсируется с концевой ε -аминогруппой с образованием **основания Шиффа**, или имина.

Последовательность превращений такова:

- гидроксид лития нейтрализует один кислотный эквивалент;
- концевая аминогруппа реагирует с бензальдегидом;
- отщепление воды приводит к образованию концевого бензилидениминного фрагмента.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Таким образом, **А** — это N^ε -бензилиден-L-лизин. Его концевая группа — $-\text{N}=\text{CHPh}$, тогда как α -аминогруппа остаётся доступной для последующего введения защиты.

Ни одна связь у стереогенного атома углерода не разрывается. Изобразите его заместители в том же пространственном расположении, что и в исходном лизине: S . В SMILES E/Z -геометрия имина не задана, поскольку схема её не устанавливает.

9.5 — Классификация превращения

Реакция различает две аминогруппы в разных положениях, и имин образуется по концевой ε -аминогруппе. Следовательно, реакция является **региоселективной**.

Новый стереогенный центр не образуется, и реакция не осуществляет выбор между энантиомерами. Существующий центр с конфигурацией S просто сохраняется. Поэтому термин «энантиоселективная» неприменим.

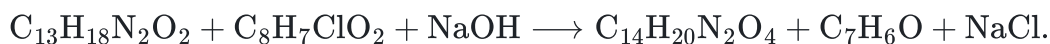
9.6 — Определение структур В–F

В этой последовательности концевой имин используется как временная защитная группа, что позволяет независимо защитить α -аминогруппу.

A → B: защита α-аминогруппы с последующим удалением имида.

Бензилхлорформиат, или Cbz-Cl, O=C(Cl)OCC1CCCCC1, превращает свободную α-аминогруппу в Cbz-карбамат. Затем разбавленная соляная кислота гидролизует концевой имин, высвобождая бензальдегид и восстанавливая концевую аминогруппу.

Суммарное уравнение введения защиты с последующим гидролизом имида с расставленными коэффициентами имеет вид



Кислотно-основная обработка определяет конечное состояние протонирования. При pH 6.2 соединение **B**, *N*^α-Cbz-L-лизин, преимущественно представлено формой с карбоксилатной группой и концевой аммониевой группой, как показано в его SMILES.

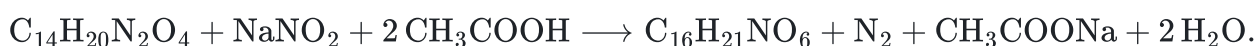
Его молекулярная формула — указанная в условии C_{14}H_{20}N_2O_4.

B → C: замена концевой аминогруппы на ацетатную группу.

При подкислении нитрита образуется азотистая кислота, ON=O. Незащищённая концевая первичная аминогруппа подвергается нитрозированию и дезаминированию с выделением азота. В среде уксусной кислоты/ацетата у концевого атома углерода появляется ацетоксигруппа.

Уксусная кислота имеет запись CC(=O)O; ацетоксизаместитель имеет порядок соединения атомов -O-C(=O)-CH_3.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, согласующееся с используемыми реагентами, имеет вид



Защищённый α-атом азота остаётся неизменным. Таким образом, **C** — это соединение с концевой ацетатной группой, имеющее формулу C_{16}H_{21}NO_6. Эта формула отличает его от соответствующего соединения с концевой спиртовой группой.

C → D: образование ароматического амида.

Карбоновая кислота реагирует с **2,6-диметиланилином**, Nc1c(C)cccc1C, при использовании DCC в качестве конденсирующего реагента. Концевая ацетатная группа и Cbz-группа остаются неизменными.

DCC превращается в **N,N'-дициклогексилмочевину**, O=C(NC1CCCCC1)NC1CCCCC1.

Уравнение конденсации с расставленными коэффициентами имеет вид

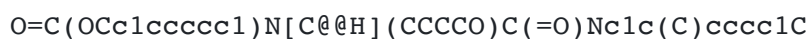


Следовательно, **D** — это *N*-(2,6-диметилфенил)карбоксаимид с формулой C_{24}H_{30}N_2O_5.

D → E: гидролиз ацетата с последующим образованием тозилата.

Водный раствор карбоната калия удаляет концевую ацетильную защитную группу.

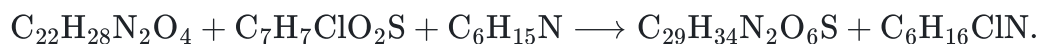
Промежуточное соединение — **(2S)-2-(Cbz-амино)-N-(2,6-диметилфенил)-6-гидроксигексанид**:



Его формула — C_{22}H_{28}N_2O_4. Уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами можно записать в ионной форме:



Полученный спирт реагирует с TsCl и **триэтиламино**м, $\text{CCN}(\text{CC})\text{CC}$, с образованием концевой тозилата **E**:



Формула продукта согласуется с указанной в условии $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}$.

E → F: удаление Cbz-группы гидрогенолизом.

Водород в присутствии палладия на угле удаляет защитную Cbz-группу. Наряду со свободным амином образуются **толуол**, Cc1ccccc1 , и **диоксид углерода**, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$:



Таким образом, **F** содержит свободную α -аминогруппу и концевую тозилатную группу. Его формула — указанная в условии $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$.

Во всех соединениях **B–F** связи у исходного стереогенного атома углерода сохраняют своё пространственное расположение. Азот остаётся заместителем с наивысшим старшинством, группа, образованная из карбоксильной, остаётся второй, а боковая цепь — третьей. Следовательно, каждое соединение сохраняет конфигурацию $2S$.

9.7 — Роль DCC

DCC активирует карбоксильную группу **C** для образования амида.

Карбоксильная группа реагирует с карбодиимидом с образованием активированного ацильного промежуточного соединения, которое обычно описывают как **O-ацилизомочевину**. Атом азота анилина атакует ацильный атом углерода, а распад промежуточного соединения даёт амид **D** и дициклогексилмочевину.

Следовательно, DCC — это **активирующий реагент для образования амидной связи**, а не защитная группа для амино- или гидроксильной группы.

9.8 — Роль TsCl

Немодифицированная гидроксильная группа является плохой уходящей группой. Тозилирование превращает её в сложный эфир сульфокислоты, $-\text{OTs}$.

При последующем замыкании цикла атом азота аминогруппы атакует атом углерода, несущий эту группу, и вытесняет **p-толуолсульфонат-анион**, $\text{Cc1ccc}(\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-])\text{cc1}$.

Таким образом, TsCl обеспечивает **нуклеофильное замещение гидроксильной группы** после её превращения в тозилат.

9.9 — Реагент H и замыкание цикла

Свободная α -аминогруппа в **F** атакует концевой атом углерода, несущий тозилатную группу, во внутримолекулярной реакции $\text{S}_{\text{N}}2$. Образующийся цикл содержит:

- атом азота аминогруппы;
- исходный стереогенный атом углерода;
- четыре находящихся между ними метиленовых атома углерода.

Следовательно, это **шестичленный пиперидиновый цикл**.

Непосредственный продукт циклизации представляет собой аммониевую частицу; основание отщепляет протон с образованием нейтрального вторичного амина. Основание также поддерживает исходный амин в непротонированной, нуклеофильной форме. Подходящие варианты — **карбонат калия** и **разбавленный раствор гидроксида натрия**.

Продукт **G** — это **(2S)-N-(2,6-диметилфенил)пиперидин-2-карбоксамид**:

N1[C@@H](CCCC1)C(=O)Nc1c(C)cccc1C

Уравнения с расставленными коэффициентами для двух подходящих оснований имеют вид



и



Кислоты протонируют аминогруппу и подавляют её нуклеофильность. Перечисленные окисляющие, восстанавливающие и хлорирующие реагенты не обеспечивают необходимых основных условий для циклизации.

Замещение происходит у концевого метиленового атома углерода, а не у исходного стереоцентра. Его конфигурация *S* сохраняется.

9.10 — Левобупивакаин

Вторичный атом азота в цикле **G** реагирует с **1-бромбутаном**, CCCCBr, по механизму нуклеофильного замещения, присоединяя *n*-бутильную группу. Триэтиламин принимает протон, высвобождающийся при образовании нейтрального третичного амина.

Уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Образующийся **левобупивакаин** представляет собой **(2S)-1-бутил-N-(2,6-диметилфенил)пиперидин-2-карбоксамид**, SMILES которого приведён в разделе «Ответы».

На требуемом рисунке изобразите пиперидиновый цикл с *n*-бутильной группой при атоме азота и заместителем $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-(2,6\text{-диметилфенил})$ при C2. Укажите для C2 конфигурацию *S*. Изображать какую-либо определённую конформацию кресла не требуется.

9.11 — Амид Мошера L-лизина

(S)-Кислота Мошера, или **(S)-3,3,3-трифтор-2-метокси-2-фенилпропановая кислота**, имеет структуру

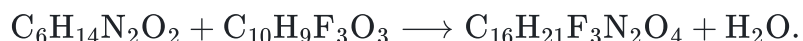
CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)O.

Порядок соединения атомов в нейтральной форме **L-лизина** задаётся записью

N[C@@H](CCCCN)C(=O)O.

Карбоксильная группа кислоты Мошера образует амид с **атомом азота α-аминогруппы** лизина. Карбоксильная группа и концевая аминогруппа лизина остаются неизменными.

Формальное уравнение конденсации с расставленными коэффициентами имеет вид



Это суммарное уравнение амидирования; для получения амида в эксперименте необходима соответствующая активация карбоксильной группы.

Ни один из стереогенных атомов углерода не подвергается замещению. Оба сохраняют конфигурацию S . У центра фрагмента Мошера порядок старшинства в амиде следующий:

кислород метоксигруппы > углерод трифторметильной группы > карбонильный углерод амидной группы > углерод фенильной группы.

Таким образом, при амидировании дескриптор S центра фрагмента Мошера также сохраняется.

На рисунке соедините карбонильный атом углерода фрагмента Мошера с α -атомом азота лизина и обозначьте оба стереогенных центра как S . Полная запись SMILES продукта приведена в ответе 9.11; в ней использована нейтральная форма кислотной и аминной групп.

9.12 — Продукты из рацемического лизина

Рацемический лизин содержит обе конфигурации у α -атома углерода. Реакция с одним энантиомером кислоты Мошера даёт:

Продукт	Конфигурация: (Мошер, лизин)
(S)-Амид Мошера L-лизина	(S, S)
(S)-Амид Мошера D-лизина	(S, R)

Второй продукт, α -N-[(S)-Мошер-ацильное] производное D-лизина, имеет запись SMILES CO[C@@](C(F)(F)F)(c1ccccc1)C(=O)N[C@H](CCCCN)C(=O)O.

Эти продукты различаются конфигурацией только одного из двух стереогенных центров, поэтому они являются **диастереоизомерами**. Они не являются зеркальными отражениями друг друга: центр фрагмента Мошера имеет одинаковую конфигурацию в обоих продуктах.

Следовательно, образуются **два диастереоизомера**.

9.13 — Количественное определение энантиомерной чистоты

Дериватизация превращает исходные энантиомеры в диастереоизомеры. Они могут обладать различными свойствами даже в ахиральной аналитической среде.

ЯМР-спектроскопия: Два производных могут иметь различные химические сдвиги.

Интегрирование подходящих разрешённых сигналов в условиях количественного анализа даёт их молярное соотношение. Особенно полезны сигналы ^{19}F трифторметильных групп, поскольку каждое производное содержит три эквивалентных ядра фтора.

Для интегралов I_L, I_D , соответствующих p_L, p_D ядрам на молекулу,

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{I_L/p_L}{I_D/p_D}.$$

Жидкостная хроматография: Диастереоизомеры могут иметь различные времена удерживания, в том числе на подходящей ахиральной неподвижной фазе. Площади разрешённых пиков позволяют определить их молярное соотношение после учёта коэффициентов отклика детектора:

$$\frac{n_L}{n_D} = \frac{A_L/r_L}{A_D/r_D},$$

где A_i — площадь пика, а r_i — отклик на единицу количества вещества.

Состав исходного лизина определяется по формуле

$$\%L = 100 \frac{n_L}{n_L + n_D},$$

а величина энантиомерного избытка равна

$$ee(\%) = 100 \frac{|n_L - n_D|}{n_L + n_D}.$$

Для этого необходима дериватизация без рацемизации и без неучтённого различия в степени превращения двух энантиомеров лизина. Следовательно, оба перечисленных аналитических метода подходят.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.