

IChO 2020

Теоретические задачи и решения · Стамбул, Турция (в дистанционном формате) · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2020/

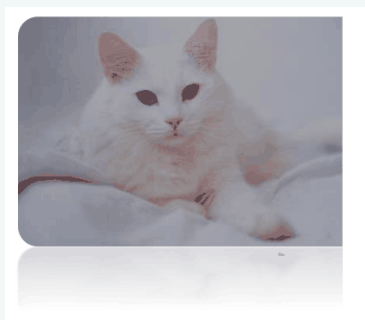
Задача 1: Две красавицы Турции: ванская кошка и анкарская кошка



Ванская кошка, самая красивая из кошек, — чистопородная кошка, обитающая только в бассейне озера Ван. Другая эндемичная порода кошек — анкарская кошка. Их называют ангорскими кошками. Их главная особенность — глаза двух разных цветов.



Ванская кошка



Анкарская кошка

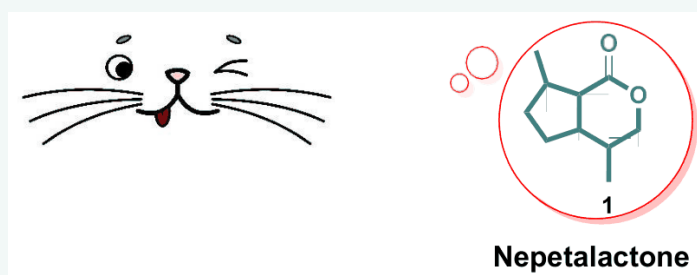


Nepeta cataria (котовник кошачий)

Как и люди, кошки иногда испытывают стресс и злятся. Подобно тому как мелатонин делает людей счастливыми, природное вещество может уменьшить стресс у кошек и сделать их счастливыми. Непеталактон — органическое соединение, выделенное из котовника кошачьего (*Nepeta cataria*), которое привлекает кошек. Непеталактон представляет собой бициклический монотерпеноид, содержащий десять атомов углерода, образованный из изопрена и имеющий два конденсированных кольца: цикlopentanовое и лактонное.

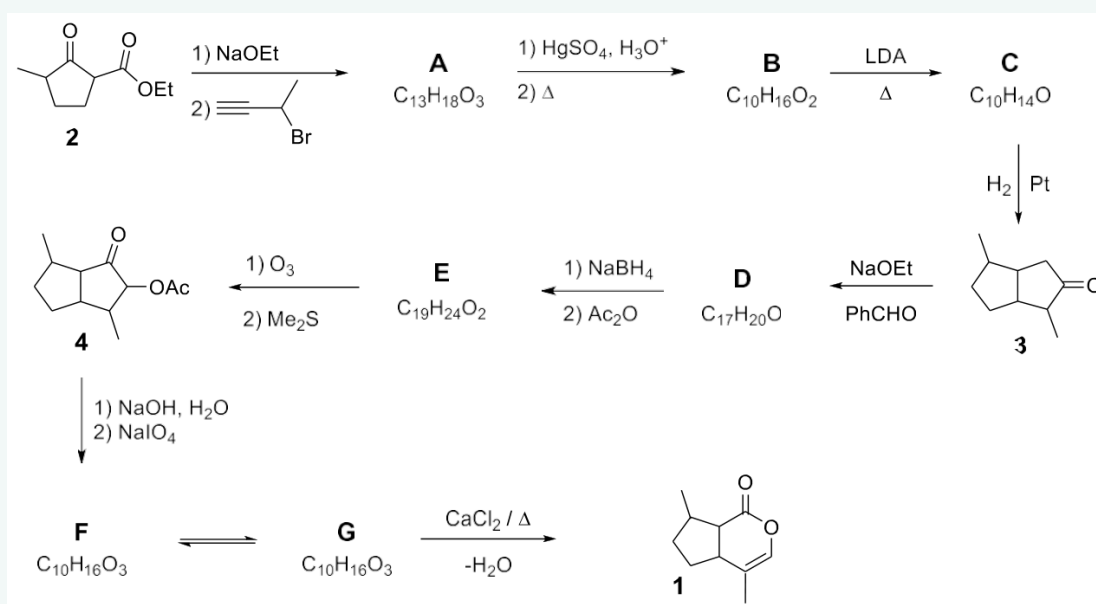


Кошка eCat ест котовник в саду



Кошачья мечта

Полный синтез непеталактона:

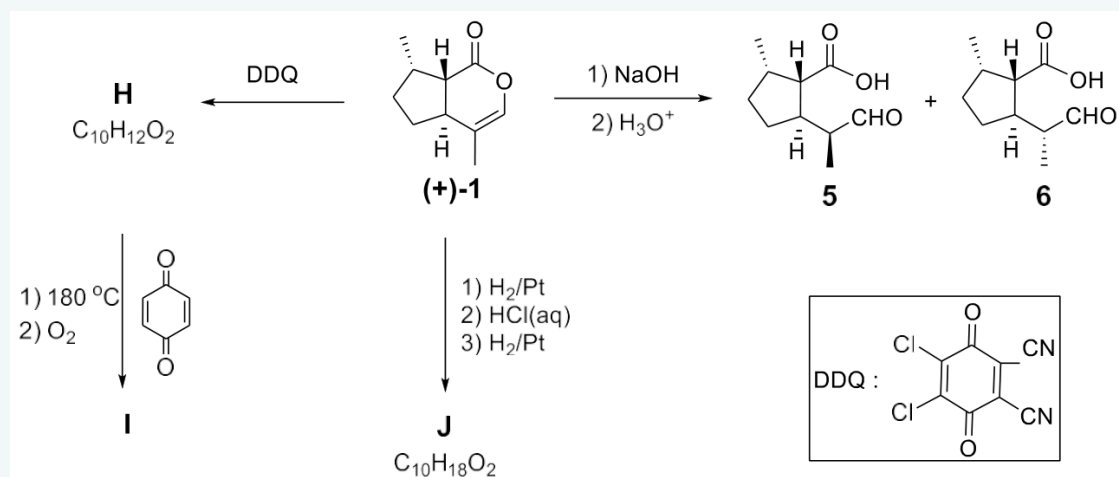


1.1 Приведённая выше схема описывает полный синтез непеталактона. Изобразите структуры **A–G**, не указывая стереохимию.

Подсказки:

- В ИК-спектре соединения **A** имеется интенсивная узкая полоса при 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B**, и **F** — моноциклические, а **C**, **D**, **E**, и **G** — бициклические соединения.
- В спектре ЯМР ^1H соединения **F** имеется один дублет при $\sim 9.8\text{ ppm}$.

Реакции непеталактона:



Приведённая выше схема включает несколько реакций одного из энантимерно чистых изомеров непеталактона **1**. Три продукта реакций (**5**, **6**, и **J**) используются в промышленности в качестве репеллентов от насекомых.

1.2 Какие из следующих утверждений о соотношении между **5** и **6** верны? Отметьте ячейки рядом с правильными ответами на листах ответов.

☐	Энантиомеры
☐	Диастереомеры
☐	Идентичны
☐	Сtereoизомеры

При реакции **1** с DDQ образуется соединение **H** с протяжённой системой сопряжения. Кроме того, термическая реакция соединения **H** с *p*-хиноном даёт **I** с молярной массой 226.28 g/mol.

1.3 Изобразите структуры **H**, **I**, и **J**, указав стереохимию.

Подсказки:

- При образовании **I** последовательно протекают перициклические реакции и реакция окисления (вследствие присутствия O_2); в ходе реакции образуется хорошо известный газ.
- В ИК-спектре **J** имеется интенсивная и очень широкая полоса в интервале от 3300 до 2500 cm^{-1} .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1**

Стереохимия намеренно не указана.

Соединение	Название	SMILES
A	Этил-1-(бут-3-ин-2-ил)-3-метил-2-оксоциклопентан-1-карбоксилат	<chem>CCOC(=O)C1(C(C)C#C)CCC(C)C1=O</chem>
B	2-Метил-5-(3-оксобутан-2-ил)циклопентан-1-он	<chem>CC(=O)C(C)C1CCC(C)C1=O</chem>
C	4,8-Диметилбикакло[3.3.0]окт-1-ен-3-он	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C=C12</chem>
D	4-Бензилиден-2,6-диметилбикакло[3.3.0]октан-3-он	<chem>CC1CCC2C(C)C(=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>

Соединение	Название	SMILES
E	Ацетат 4-бензилиден-2,6-диметилбицикло[3.3.0]октан-3-ила	<chem>CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=Cc3ccccc3)C12</chem>
F	2-(1-Формилэтил)-5-метилциклопентан-1-карбоновая кислота	<chem>CC1CCC(C(C)C=O)C1C(=O)O</chem>
G	4-Гидрокси-5,9-диметил-3-оксабицикло[4.3.0]нонан-2-он	<chem>CC1CCC2C(C)C(O)OC(=O)C12</chem>

• 1.2

Отметьте **Диастереомеры** и **Стереоизомеры**. Соединения **5** и **6** — эпимеры по атому углерода боковой цепи, соседнему с альдегидной группой.

• 1.3

Соединение	Название	Стереохимическая запись SMILES
H	(9S)-5,9-Диметил-3-оксабицикло[4.3.0]нона-1(6),4-диен-2-он, сопряжённый α-пирон	<chem>C[C@H]1CCC2=C1C(=O)OC=C2C</chem>
I	(3S)-3,7-Диметилтрицикло[7.4.0.0 ^{2,6}]тридека-1(9),2(6),7,11-тетраен-10,13-дион, 1,4-нафтохинон с конденсированным цикlopентановым кольцом	<chem>C[C@H]1CCc2c1c1C(=O)C=CC(=O)c1cc2C</chem>
J	(1S,2S,5R)-2-Метил-5-(пропан-2-ил)циклопентан-1-карбоновая кислота	<chem>C[C@H]1CC[C@H](C(C)C)[C@H]1C(=O)O</chem>

При изображении **H** и **I** сохраните штриховую связь с метильной группой при сохранившемся стереоцентре цикlopентанового кольца. В **J** карбоксильная группа и метильная группа кольца находятся в **цис**-положении, а изопропильная группа — в **транс**-положении к обеим.

Решение

Названия и SMILES соединений **A–J** приведены выше. Малые молекулы, встречающиеся в уравнениях материального баланса, включают воду O , водород $[\text{H}][\text{H}]$, кислород $\text{O}=\text{O}$, углекислый газ $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ и этанол CCO . Ионы, не участвующие в реакции, опущены там, где это уместно.

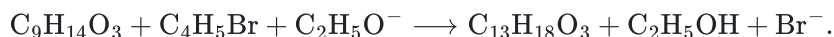
1.1 — Определение A–G

Образование A: алкилирование β-кетозэфира.

Исходное соединение **2** — этил-3-метил-2-оксоциклопентан-1-карбоксилат, CCOC(=O)C1CCC(C)C1=O.

Этоксид-ион, CC[O-], отщепляет протон от атома углерода кольца, расположенного между кетонной и сложноэфирной карбонильными группами. Образующийся углеродный нуклеофил атакует связанный с бромом атом углерода **3-бромбут-1-ина**, C#CC(C)Br, вытесняя бромид-ион, [Br-].

В результате у этого атома углерода кольца появляется бут-3-ин-2-ильный заместитель:



Терминальная алкиновая группа остаётся неизменной. Её валентное колебание $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ обуславливает **интенсивную узкую полосу поглощения около 3300 cm^{-1}** . Продукт является моноциклическим, как и требуется.

A → B: гидратация алкина, гидролиз сложного эфира и декарбоксилирование.

Гидратация терминального алкина, катализируемая ртутью(II), даёт енол в соответствии с правилом Марковникова; этот енол таутомеризуется в метилкетон. Таким образом, боковая цепь превращается из бут-3-ин-2-ильной группы в 3-оксобутан-2-ильную группу.

Кислотный гидролиз сложного эфира даёт β-кетокислоту, которая при нагревании теряет углекислый газ. Суммарное уравнение имеет вид



Таким образом, продукт **В** содержит цикlopентановое кольцо с одним метильным заместителем и одной боковой цепью —CH(CH₃)COCH₃. Он остаётся моноциклическим.

В → С: внутримолекулярная альдольная конденсация.

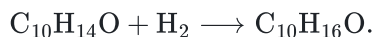
LDA — диизопропиламид лития, [Li+].CC(C)[N-]C(C)C, — образует енолят по концевой метильной группе кетона боковой цепи. Этот углеродный атом енолята атакует карбонильный атом углерода цикlopентанона, образуя новое пятичленное кольцо.

Дегидратация приводит к α,β-ненасыщенному кетону **С** с конденсированными кольцами:



При изображении структуры расположите новую двойную связь между бывшим карбонильным атомом углерода цикlopентанона, который теперь является атомом углерода в узле сочленения колец, и соседним атомом углерода, происходящим из концевой метильной группы.

Последующее гидрирование даёт соединение **3**, **2,6-диметилбицикло[3.3.0]октан-3-он**, CC1CCC2C(C)C(=O)CC12:



3 → D: конденсация с бензальдегидом.

α-Метиленовый атом углерода **3** вступает в альдольную конденсацию с **бензальдегидом**, O=Cc1ccccc1. Отщепление воды приводит к образованию экзоциклической бензилиденовой группы в **D**:

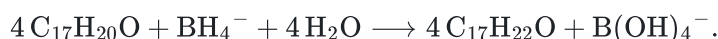


Таким образом, двойная связь находится между исходным α-метиленовым атомом углерода и бывшим альдегидным атомом углерода. Кетонная карбонильная группа остаётся неизменной.

D → E: восстановление карбонильной группы и ацетилирование.

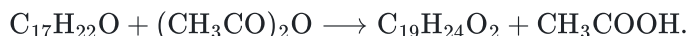
Борогидрид натрия восстанавливает кетонную карбонильную группу с сохранением бензилиденовой двойной связи. Промежуточный продукт — **4-бензилиден-2,6-диметилбицикло[3.3.0]октан-3-ол**, CC1CCC2C(C)C(O)C(=Cc3ccccc3)C12.

Уравнение с расставленными коэффициентами, учитывающее последующую обработку водой, имеет вид



Здесь борогидрид-ион — [BH₄]⁻, а тетрагидроксоболат-ион — [B-](O)(O)(O)O.

Затем спирт ацетируется **уксусным ангидридом**, CC(=O)OC(C)=O, с образованием **Е** и **уксусной кислоты**, CC(=O)O:

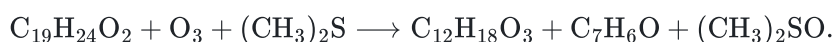


Е → 4: восстановительный озонлиз.

Озонлиз расщепляет экзоциклическую бензилиденовую двойную связь. Её атом углерода, входящий в кольцо, превращается в кетонный карбонильный атом углерода, а атом углерода, несущий фенильную группу, даёт бензальдегид.

Соединение **4** — **ацетат 2,6-диметил-4-оксобицикло[3.3.0]октан-3-ила**, CC1CCC2C(C)C(OC(C)=O)C(=O)C12.

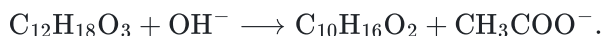
При использовании озона, [O-][O+]=O, и диметилсульфида, CSC, уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Серосодержащий продукт — **диметилсульфоксид**, CS(C)=O.

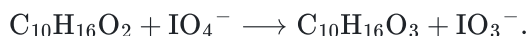
4 → F: деацетилирование и периодатное расщепление.

Гидроксид-ион, $[\text{OH}^-]$, гидролизует ацетатный сложный эфир:



Продуктами являются **3-гидрокси-4,8-диметилбицикло[3.3.0]октан-2-он**, $\text{CC1CCC2C(C)C(=O)C(=O)C12}$, и ацетат-ион, $\text{CC(=O)[O}^-]$.

Затем периодат расщепляет связь между соседними атомами углерода кетонной и спиртовой групп. Кетонный атом углерода становится карбоксильным; спиртовой атом углерода, несущий водород, становится альдегидным. При этом раскрывается второе пятичленное кольцо:

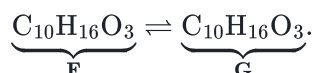


Периодат-ион — $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$; иодат-ион — $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$.

Таким образом, образующийся **F** представляет собой моноциклическую карбоновую кислоту с альдегидной группой. Её альдегидный протон испытывает спин-спиновое взаимодействие с единственным протоном при соседнем атоме углерода $\text{CH}(\text{CH}_3)$, что объясняет **дублет около 9.8 ppm**.

F ⇌ G → 1: замыкание кольца и дегидратация.

Атом кислорода карбоксильной гидроксильной группы **F** внутримолекулярно атакует альдегидный атом углерода. Перенос протона даёт шестичленный гидроксилактон **G** без изменения молекулярной формулы:



При изображении **G** вновь образованное кольцо содержит в указанном порядке:

- атом углерода цикlopентана, несущий карбоксильную группу;
- карбонильный атом углерода сложноэфирной группы;
- атом кислорода кольца;
- бывший альдегидный атом углерода, теперь несущий гидроксильную группу;
- атом углерода боковой цепи, несущий метильную группу;
- соседний атом углерода цикlopентана.

Нагревание с хлоридом кальция способствует дегидратации между атомом углерода, несущим гидроксильную группу, и соседним атомом углерода, несущим метильную группу:



При этом образуется **непеталактон 1**, стереохимия которого в этой части не указывается: $\text{CC1CCC2C(C)=COC(=O)C12}$.

Проверка формул и числа колец:

Соединение	Формула	Число колец
A	$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_3$	1
B	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	1
C	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$	2
D	$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}$	2
E	$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_2$	2
F	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	1
G	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3$	2

1.2 — Соотношение между 5 и 6

Гидролиз раскрывает енол-лактонное кольцо. Образующийся енол таутомеризуется в альдегид, в результате чего на атоме углерода боковой цепи, несущем метильную группу, возникает стереоцентр. В этом положении может образоваться любая из двух конфигураций, тогда как три ранее существовавших стереоцентра цикlopентана сохраняют свои пространственные конфигурации.

Суммарное уравнение гидролиза в нейтральной форме для любого из продуктов имеет вид



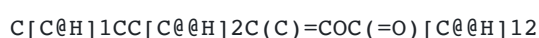
Эти две структуры:

Соединение	Название	Стереохимическая запись SMILES
5	(1S,2R,5S)-2-[(1S)-1-Формилэтил]-5-метилциклопентан-1-карбоновая кислота	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>
6	(1S,2R,5S)-2-[(1R)-1-Формилэтил]-5-метилциклопентан-1-карбоновая кислота	<chem>C[C@H]1CC[C@H]([C@@H](C)C=O)[C@H]1C(=O)O</chem>

Они имеют одинаковый порядок соединения атомов и различаются конфигурацией ровно одного из четырёх стереоцентров. Следовательно, они являются **эпимерами**, а значит, **диастереомерами** и **стереоизомерами**. Они не идентичны и не являются энантиомерами.

1.3 — Определение и стереохимия Н, I и J

Исходная структура с указанной стереохимией, изображённая в условии, — **(+)-непеталактон 1**:

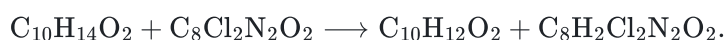


Образование Н.

DDQ отщепляет два атома водорода при атомах сочленения колец, создавая двойную связь вдоль общего ребра пяти- и шестичленного колец. Вместе с уже имеющейся алкеновой связью и лактонной карбонильной группой это даёт сопряжённый **α-пирон Н**.

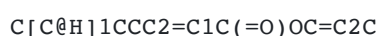
DDQ — **2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон**, N#CC1=C(C#N)C(=O)C(C1)=C(C1)C1=O. Продукт его восстановления — **2,3-дихлор-5,6-дицианогидрохинон**, N#Cc1c(C#N)c(O)c(C1)c(C1)c1O.

Уравнение дегидрирования с расставленными коэффициентами имеет вид



Оба атома сочленения колец приобретают тригональную геометрию и перестают быть стереоцентрами. Стереос центр цикlopentана, несущий метильную группу, сохраняет свою *S*-конфигурацию.

Таким образом, **Н** имеет структуру:



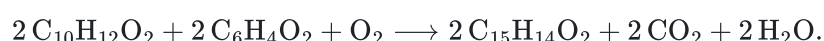
Образование I.

Второй реагент — **1,4-бензохинон**, O=C1C=CC(=O)C=C1.

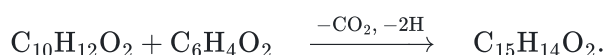
Последовательность превращений:

- 1. Циклоприсоединение Дильса–Альдера.** Четырёхуглеродный сопряжённый диеновый фрагмент α-пирона реагирует с одной двойной связью бензохинона.
- 2. Фрагментация по ретрореакции Дильса–Альдера.** Мостиковый лактонный фрагмент отщепляется в виде **углекислого газа**, O=C=O. Его атом углерода — исходный карбонильный атом углерода лактона, а оба атома кислорода — исходные атомы кислорода лактона.
- 3. Окислительная ароматизация.** Кислород отщепляет два атома водорода от вновь образованного шестичленного кольца, давая конденсированное ароматическое кольцо **I**.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Изменение формулы можно также проследить непосредственно:



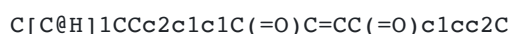
Используя общепринятые атомные молярные массы, получаем

$$\begin{aligned}
 M(\mathbf{I}) &= 15(12.011) + 14(1.008) + 2(15.999) \\
 &= 226.275 \text{ g mol}^{-1} \\
 &\approx \boxed{226.28 \text{ g mol}^{-1}},
 \end{aligned}$$

что совпадает с данным значением.

При изображении структуры сохраните цикlopентановое кольцо и его стереогенный атом углерода, несущий метильную группу. Четыре диеновых атома углерода **H** и два реагирующих алкеновых атома углерода бензохинона образуют новое ароматическое кольцо. Две хинонные карбонильные группы и другая алкеновая связь бензохинона остаются неизменными.

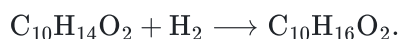
Точная структура:



Исходный *S*-стереоцентр сохраняется; временные стереоцентры, возникающие при циклоприсоединении, исчезают в ходе фрагментации и ароматизации.

Образование J.

Первое гидрирование насыщает енол-лактонную двойную связь:



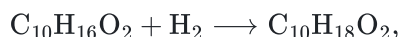
Промежуточный продукт — **дигидронепеталактон**:



Конфигурация вновь образованного стереоцентра, несущего метильную группу, здесь не указана, поскольку она не влияет на конечный продукт.

Раскрытие кольца под действием кислоты и заключительный гидрогенолиз в совокупности расщепляют связь между алкильным атомом углерода и кислородом лактона. Сложноэфирная карбонильная группа превращается в карбоксильную группу, а концевой атом углерода, связанный с кислородом, — в метильную группу. Следовательно, боковая цепь становится изопропильной.

Суммарное уравнение этих последних превращений имеет вид



а суммарное уравнение всей последовательности —

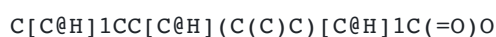


Очень широкая полоса $3300\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$ указывает на участвующую в водородных связях гидроксильную группу **карбоновой кислоты**. Из формулы получаем

$$\text{DBE} = \frac{2(10) + 2 - 18}{2} = 2,$$

что соответствует цикlopентановому кольцу и карбоксильной карбонильной группе.

Таким образом, **J** — **(1S,2S,5R)-2-метил-5-(пропан-2-ил)циклопентан-1-карбоновая кислота**:



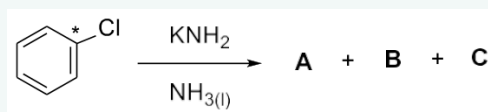
Все три стереоцентра цикlopентана сохраняют свои пространственные конфигурации. Атом углерода боковой цепи больше не является стереогенным, поскольку теперь он несёт две одинаковые метильные группы.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 2: История одного реакционноспособного интермедиата

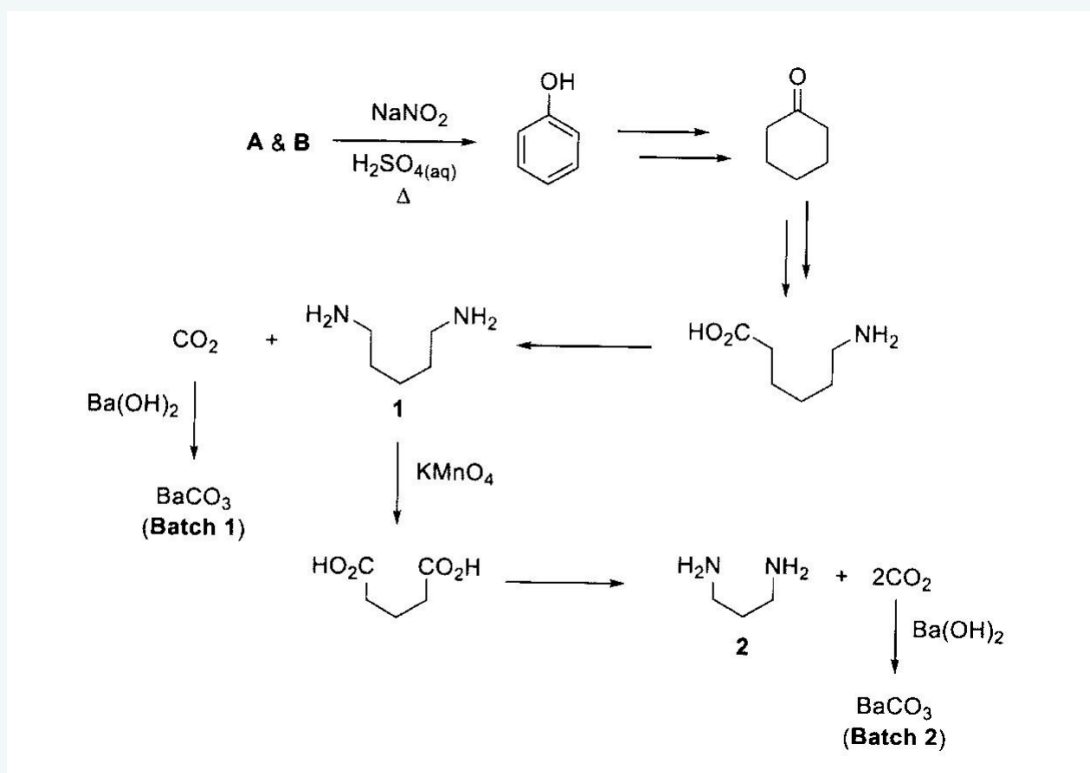
Арины представляют собой особый класс реакционноспособных интермедиатов. Первое экспериментальное подтверждение структуры арина (бензина) было получено в 1953 году в изящных экспериментах с изотопными метками, выполненных Джоном Д. Робертсом и его сотрудниками.

В одном из таких экспериментов хлорбензол, атом углерода которого в положении 1 был мечен радиоактивным изотопом ^{14}C , вводили в реакцию с KNH_2 в жидком NH_3 , получая почти равные количества изотопных изомеров **A** и **B**, а также неорганическую соль **C**. Эта реакция протекает через образование аринового интермедиата **D**.



2.1 Изобразите структуры **A**, **B** и **D** и приведите формулу **C**. В соответствующих случаях обозначьте положение(я) атома(ов) углерода, меченных ^{14}C , звёздочкой (*).»

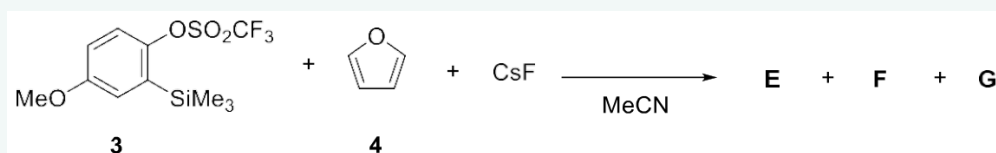
Анализ продукта(ов), меченных ^{14}C , проводили с помощью экспериментов по расщеплению (меченные ^{14}C атомы углерода на структурах не показаны). Исследовали радиоактивность промежуточных соединений и конечных продуктов.



2.2 Отметьте соответствующие клетки в листе ответов для промежуточных соединений и продуктов, которые, по вашему мнению, должны проявлять радиоактивность.

Если рассматривать только A :	Если рассматривать только B :
☐ Соединение 1	☐ Соединение 1
☐ BaCO_3 (порция 1)	☐ BaCO_3 (порция 1)
☐ Соединение 2	☐ Соединение 2
☐ BaCO_3 (порция 2)	☐ BaCO_3 (порция 2)

Чтобы облегчить образование аринов, Кобаяси и его сотрудники разработали метод их генерирования под действием фторид-иона. В этом методе производное бензола **3** вводят в реакцию с фураном (**4**) в присутствии CsF , в результате чего образуются **E**, **F** и **G**.



- Анализ **E** методом сжигания показал следующее содержание элементов: 75.8 % углерода, 5.8 % водорода и 18.4% кислорода.
- По данным спектроскопии ЯМР ^1H , в **E** отсутствует протон, способный к обмену с D_2O .
- **F** — ионное соединение.

2.3 Определите структуры **E**, **F** и **G** (без указания стереохимии).

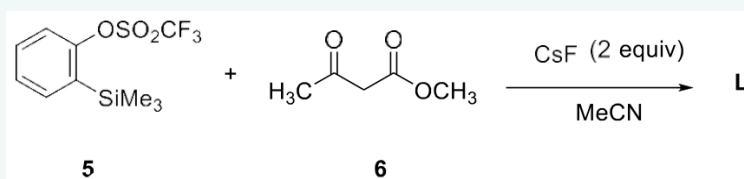
В отсутствие нуклеофила или реагента-ловушки арины в подходящих условиях могут вступать в реакции циклодимеризации типа [2+2] или циклотримеризации типа [2+2+2]. Производное арина, получаемое при обработке **3** одним эквивалентом CsF в MeCN , в принципе может давать четыре различных продукта димеризации и тримеризации (**H – K**).

- **H** имеет две плоскости симметрии.
- Ожидается, что в спектре ЯМР ^{13}C соединения **I** будет наблюдаться 21 сигнал.
- В масс-спектрах как **I**, так и **J** наблюдается значение m/z , равное 318.1.

2.4 Определите структуры **H – K**.

При взаимодействии **5** с β -кетозфиром **6** в присутствии 2 эквивалентов CsF при 80°C основным продуктом является **L**. Данные ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C для **L** в CDCl_3 приведены ниже:

- ЯМР ^1H : δ 7.79 (дд, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (м, 2H), 7.25–7.20 (м, 1H), 3.91 (с, 2H), 3.66 (с, 3H), 2.56 (с, 3H) м. д.
- ЯМР ^{13}C : δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 м. д.



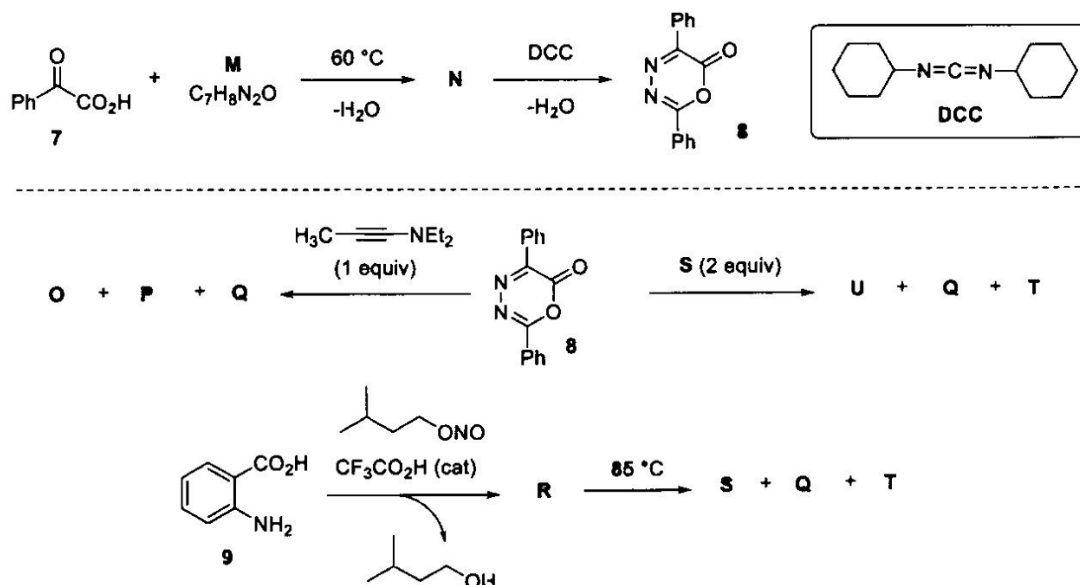
2.5 Определите структуру **L**.

2.6 Какие из следующих утверждений описывают функцию CsF в реакции, показанной в задании 2.5?

- Значения pK_a для HF и β -кетозфира **6** в диметилсульфоксиде (ДМСО) составляют около 15 и 14 соответственно.
- ☐ F^- гидролизует трифторметансульфонатную (O_3SCF_3) группу соединения **5**.
- ☐ F^- атакует группу $-\text{SiMe}_3$ соединения **5**.
- ☐ F^- действует как основание, депротонируя **6**.
- ☐ F^- действует как нуклеофил и атакует сложноэфирную группу соединения **6**.

Было показано, что производное диазапирона **8** является полезным реагентом для построения разнообразных циклических структур. Ниже описаны его получение из фенилглиоксиловой кислоты (**7**) и применение в двух различных реакциях.

- **Q** и **T** — газы при обычных условиях.
- **O** и **P** — структурные изомеры.
- В ИК-спектре **Q** отсутствуют какие-либо сигналы.
- При нагревании 1 моль **R** при 85°C образуется 1 моль реакционноспособного интермедиата **S**.
- Реакция **8** с двумя эквивалентами **S** даёт **U**, **Q** и **T**.



Примечание:

equiv = эквивалент

cat = катализатор

2.7 Определите структуры **M – U**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 2.1

Во всём решении обозначения **A** и **B** используются в соответствии со следующим соглашением.

Частица	Название и положение звёздочки	SMILES
A	Анилин-1- ^{14}C : поставьте * у атома углерода, несущего NH_2 .	<chem>N[14c]1ccccc1</chem>
B	Анилин-2- ^{14}C : поставьте * у атома углерода, непосредственно соседнего с атомом углерода, несущим NH_2 .	<chem>Nc1[14cH]cccc1</chem>
C	Хлорид калия, KCl.	<chem>[K+].[Cl-]</chem>
D	Бензин с одним атомом ^{14}C на одном из концов формальной тройной связи; поставьте * у этого атома.	<chem>[14C]1#CC=CC=C1</chem>

Каждая меченая молекула содержит **один** радиоактивный атом углерода. Обозначения **A** и **B** можно с тем же основанием поменять местами, если также поменять местами соответствующие столбцы в 2.2.

• 2.2

Промежуточное соединение или продукт	При исходном A	При исходном B
Соединение 1	☐	☒
$BaCO_3$, порция 1	☒	☐
Соединение 2	☐	☐
$BaCO_3$, порция 2	☐	☒

1 — пентан-1,5-диамин, NCCCCN; **2** — пропан-1,3-диамин, NCCCN. Карбонат бария — [Ba+2].[O-]C(=O)[O-].

• 2.3

Частица	Название	SMILES
E	6-Метокси-1,4-эпокси-1,4-дигидронафталин, циклоаддукт бензина и фурана с кислородным мостиком	<chem>COc1ccc2c(c1)C1C=CC2O1</chem>
F	Трифторметансульфонат цезия, CsCF_3SO_3	<chem>[Cs+].[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>
G	Фтортриметилсилан, Me_3SiF	<chem>C[Si](C)(C)F</chem>

В E кислородный мостик соединяет положения 1 и 4; оставшаяся неароматическая двойная связь соединяет положения 2 и 3. Стереохимия не указана в соответствии с условием.

• 2.4

Частица	Название	SMILES
H	2,7-Диметоксибифенилен	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1cc(OC)ccc1-2</chem>
I	2,6,11-Триметокситрифенилен	<chem>COc1ccc2c(c1)c1cc(OC)ccc1c1ccc(OC)cc21</chem>
J	2,6,10-Триметокситрифенилен	<chem>COc1ccc2c(c1)c1ccc(OC)cc1c1ccc(OC)cc21</chem>
K	2,6-Диметоксибифенилен	<chem>COc1ccc2c(c1)-c1ccc(OC)cc1-2</chem>

• 2.5

L — метил-2-(2-ацетилфенил)ацетат, $\text{COC}(=\text{O})\text{C}\text{c}1\text{cccc}1\text{C}(\text{C})=\text{O}$. Ацетильная группа и группа $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ занимают соседние положения в бензольном кольце.

• 2.6

Отметьте утверждения 2 и 3:

- F^- атакует группу $-\text{SiMe}_3$ соединения 5.
- F^- действует как основание, депротонируя 6.

SMILES фторид-иона — [F-].

• 2.7

O и P можно поменять местами.

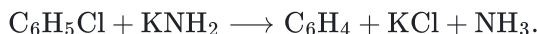
Частица	Название или точное описание	SMILES
M	Бензогидразид	<chem>NNC(=O)c1ccccc1</chem>
N	Бензоилгидразон фенилглиоксиловой кислоты; показана Z-конфигурация, допускающая циклизацию	<chem>O=C(O)/C(=N\NC(=O)c1ccccc1)c1ccccc1</chem>
O	4-(Диэтиламино)-5-метил-3,6-дифенил-2Н-пиран-2-он	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(C)C(N(CC)CC)=C1c1ccccc1</chem>
P	5-(Диэтиламино)-4-метил-3,6-дифенил-2Н-пиран-2-он	<chem>O=C1OC(c2ccccc2)=C(N(CC)CC)C(C)=C1c1ccccc1</chem>
Q	Молекулярный азот, N_2	<chem>N#N</chem>
R	Бензолдiazоний-2-карбоксилат, внутренняя diaзоний-карбоксилатная соль	<chem>O=C([O-])c1ccccc1[N+](=O)[O-]</chem>
S	Бензин	<chem>C1=CC=CC=C1</chem>
T	Диоксид углерода, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
U	9,10-Дифенилантрацен	<chem>c1ccc2c(c1)c(-c1ccccc1)c1ccccc1c2-c1ccccc1</chem>

Решение

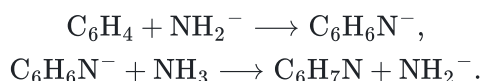
2.1 — Образование и улавливание меченого бензина

Исходное вещество — хлорбензол-1-¹⁴C, Cl[14c]1ccccc1. Амид калия, [K+].[NH2-], отщепляет атом водорода в орто-положении. Последующее отщепление хлорид-иона приводит к образованию **D**, в котором атом углерода, первоначально связанный с хлором, оказывается на одном из концов ариновой связи.

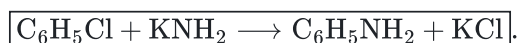
Уравнение элиминирования с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь C_6H_4 обозначает меченый бензин **D**. Амид-ион может атаковать любой из двух атомов на концах ариновой связи. Образующийся карбанион отнимает протон у аммиака, N:



Таким образом, суммарное уравнение замещения имеет вид



Атака по меченому атому даёт **A**, в котором метка находится на атоме углерода, несущем аминогруппу. Атака по другому атому даёт **B**, в котором метка находится рядом с этим атомом углерода. Два атома на концах ариновой связи эквивалентны, если не учитывать изотопную метку, что объясняет почти равные количества продуктов.

Формальная тройная связь в SMILES обозначает **напряжённую, изогнутую ариновую связь**, геометрия которой ограничена шестичленным кольцом; она не подразумевает линейную геометрию обычного ациклического алкина.

2.2 — Прослеживание радиоактивного атома углерода при расщеплении

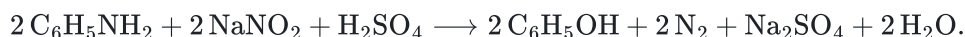
Пронумеруем кольцо анилина так, чтобы C_1 нёс аминогруппу, а C_2 и C_6 были соседними с ним атомами. Согласно принятому нами соглашению:

- **A** мечен по C_1 .
- **B** мечен по C_2 , который эквивалентен C_6 при отражении.

В последовательности расщепления участвуют следующие структуры:

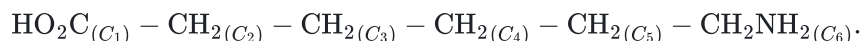
Структура	Название	SMILES
Ароматический продукт гидролиза	Фенол	<chem>Oc1ccccc1</chem>
Циклический кетон	Циклогексанон	<chem>O=C1CCCCC1</chem>
Аминокислота	6-Аминогексановая кислота	<chem>NCCCCC(=O)O</chem>
Продукт окисления 1	Глутаровая, или пентандиовая, кислота	<chem>O=C(O)CCCC(=O)O</chem>

Диазотирование и гидролиз заменяют аминогруппу гидроксильной группой без удаления соответствующего атома углерода кольца. Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами для указанных реагентов имеет вид



Атом углерода, несущий гидроксильную группу фенола, становится карбонильным атомом углерода циклогексанона. При образовании оксима, перегруппировке Бекмана и гидролизе этот атом сохраняется в качестве карбоксильного атома углерода 6-аминогексановой кислоты.

Следовательно, одна из ориентаций разомкнутой углеродной цепи имеет вид



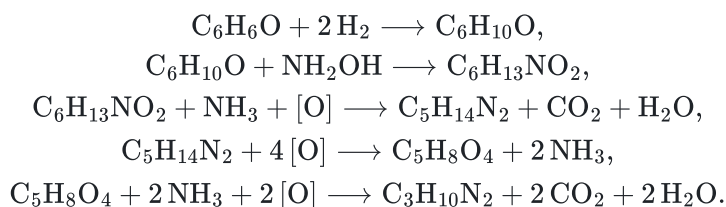
Раскрытие в противоположном направлении меняет местами C_2 и C_6 , а также C_3 и C_5 , не изменяя выводов.

При первом расщеплении с укорочением цепи карбоксильный атом углерода C_1 удаляется в виде диоксида углерода и образуется **1**. Окисление двух концевых атомов углерода **1**, несущих аминогруппы, превращает их в два карбоксильных атома углерода глутаровой кислоты. При её последующем расщеплении эти атомы, C_2 и C_6 , удаляются и образуется **2**.

Стадия	Сохранившиеся или собранные исходные атомы углерода кольца
CO_2 , затем порция 1	C_1
Соединение 1	C_2, C_3, C_4, C_5, C_6
CO_2 , затем порция 2	C_2, C_6
Соединение 2	C_3, C_4, C_5

Следовательно, из **A** метка попадает только в порцию 1. Из **B** метка попадает в соединение **1** и порцию 2. Ни один из исходных изотопомеров не даёт меченого соединения **2**.

Для полноты приведём следующие суммарные уравнения с расставленными коэффициентами, описывающие материальный баланс многостадийных превращений, обозначенных стрелками без подробностей. Здесь $[O]$ обозначает окислительный эквивалент, соответствующий одному атому кислорода; эти уравнения не определяют неуказанные экспериментальные реагенты. Гидроксиламин — NO .



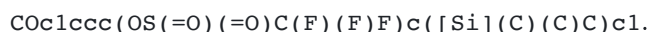
Каждое улавливание в виде карбоната протекает согласно уравнению



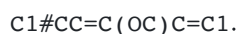
Если исходить из чистого **B**, один радиоактивный атом углерода распределяется между двумя молекулами диоксида углерода, выделяющимися при втором расщеплении. Поэтому собранная порция проявляет радиоактивность, хотя не каждый карбонат-ион содержит метку.

2.3 — Генерирование арина под действием фторид-иона и улавливание фураном

Соединение **3** — 4-метокси-2-(триметилсилил)фенилтрифлат:

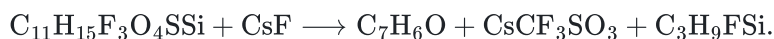


Фторид-ион атакует кремний. Разрыв связи арил–кремний с последующим отщеплением соседней трифлатной группы приводит к образованию **4-метоксибензина**:



Кремнийсодержащий продукт — **G**, фтортриметилсилан. Уходящий трифлат-ион соединяется с ионом цезия, образуя ионное соединение **F**.

Уравнение генерирования арина с расставленными коэффициентами имеет вид



Фуран, $c1ccoc1$, улавливает арин в реакции [4+2]-циклоприсоединения:



Чтобы проверить состав, возьмём образец **E** массой 100.0 g. Используя стандартные молярные массы атомов, получаем

$$n_C = \frac{75.8}{12.01} = 6.31 \text{ mol}, \quad n_H = \frac{5.8}{1.008} = 5.75 \text{ mol}, \quad n_O = \frac{18.4}{16.00} = 1.15 \text{ mol}.$$

Нормировка на два атома кислорода даёт

$$C : H : O = 10.98 : 10.01 : 2.00 \approx 11 : 10 : 2.$$

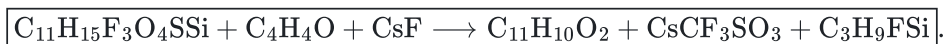
Таким образом, состав подтверждает формулу $C_{11}H_{10}O_2$, в точности совпадающую с формулой, получаемой при присоединении фурана к метоксибензину. Рассчитанный состав составляет

$$75.84\% \text{ C}, \quad 5.79\% \text{ H}, \quad 18.37\% \text{ O},$$

что согласуется со всеми тремя приведёнными процентными содержаниями.

Продукт содержит атом кислорода метоксигруппы и мостиковый атом кислорода простой эфирной группы, но **не содержит гидроксильной группы**, что объясняет отсутствие протона, способного к обмену с D_2O .

Полное уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



2.4 — Два димера и два тримера

Метоксиарин имеет формулу C_7H_6O . Два возможных варианта соединения звеньев в димере дают производные бифенилена:



Два возможных варианта соединения звеньев в тримере дают производные трифенилена:



Рассчитанная моноизотопная масса $C_{21}H_{18}O_3$ составляет приблизительно 318.126 Da, что согласуется с указанным значением $m/z = 318.1$ для молекулярного иона. Следовательно, **I** и **J** — тримеры, а **H** и **K** — димеры.

Для димеров изобразим бифениленовый скелет с центральным четырёхчленным кольцом и одним бензоидным кольцом с каждой стороны:

- В **H** две метоксигруппы находятся **по одну сторону** от длинной оси скелета. Это 2,7-диметоксибифенилен. Его скелетная структура имеет плоскость симметрии, совпадающую с плоскостью молекулы, и вторую, перпендикулярную ей плоскость, которая меняет местами две бензоидные половины.
- В **K** метоксигруппы занимают диагонально противоположные положения. Это 2,6-диметоксибифенилен. У него отсутствует указанная вторая плоскость симметрии.

В тримерах все три звена, происходящие из арина, могут иметь одинаковую ориентацию по кругу, либо одно из них может быть развёрнуто:

- J**, 2,6,10-триметокситрифенилен, обладает вращательной симметрией третьего порядка. Его 21 атом углерода образует семь наборов по три эквивалентных атома углерода, поэтому ожидается **7** сигналов ЯМР ^{13}C .
- I**, 2,6,11-триметокситрифенилен, не имеет ни одной операции симметрии, переставляющей его атомы углерода. Поэтому он имеет **21** различное окружение атомов углерода, как и требуется.

2.5 — Установление структуры L по спектрам ЯМР

Соединение **5** — 2-(триметилсилил)фенилтрифлат:



Соединение **6** — метилацетоацетат, или метил-3-оксобутаноат:



В результате их реакции образуется **L**, метил-2-(2-ацетилфенил)ацетат.

Наблюдаемый сигнал	Отнесение в L
Четыре ароматических протона, от $\delta_H = 7.79$ до 7.20 ppm	Дизамещённое бензольное кольцо
$\delta_H = 3.91$ ppm, с, 2H; $\delta_C = 40.2$ ppm	Бензильная группа CH_2CO_2Me
$\delta_H = 3.66$ ppm, с, 3H; $\delta_C = 51.9$ ppm	Метоксигруппа сложного эфира
$\delta_H = 2.56$ ppm, с, 3H; $\delta_C = 28.8$ ppm	Метильная группа ацетильного фрагмента

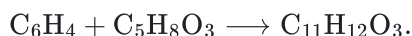
Наблюдаемый сигнал	Отнесение в L
$\delta_C = 201.3$ ppm	Кетонная карбонильная группа
$\delta_C = 172.0$ ppm	Сложноэфирная карбонильная группа
Шесть сигналов от 127.5 до 137.1 ppm	Шесть неэквивалентных ароматических атомов углерода

Структура объясняет все одиннадцать углеродных сигналов и все двенадцать атомов водорода.

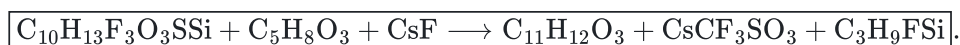
Механизм объясняет соседнее расположение заместителей:

1. Фторид-ион генерирует бензин из **5** и образует енолят **6**.
2. Атом углерода енолята атакует один из ариновых атомов углерода, образуя карбанион на соседнем ароматическом атоме углерода.
3. Этот карбанион внутримолекулярно атакует кетонную карбонильную группу, образуя четырёхчленный алкоксидный интермедиат.
4. При восстановлении карбонильной группы разрывается исходная связь между кетонным карбонильным атомом углерода и атомом углерода, несущим сложноэфирную группу.
5. Протонирование даёт **L**.

Таким образом, бензин формально внедряется в углерод-углеродную связь между кетонной карбонильной группой и метиленовой группой метилацетоацетата:



С учётом генерирования арина суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



В эксперименте используют два эквивалента CsF . Один расходуется на генерирование арина; фторид-ион, участвующий в депротонировании, регенерируется в формальном цикле переноса протона и поэтому сокращается в суммарном уравнении.

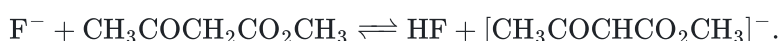
2.6 — Две функции фторид-иона

Первая функция — **нуклеофильная атака по кремнию**, приводящая к генерированию арина путём десилилирования и отщепления трифлата.

Вторая функция — **депротонирование метилацетоацетата**. Его енолят с зарядом на атоме углерода можно представить как



Уравнение кислотно-основного равновесия с расставленными коэффициентами имеет вид



Используя приведённые значения pK_a , получаем

$$K \approx 10^{pK_a(HF)-pK_a(6)} = 10^{15-14} \approx 10.$$

Согласно приведённой шкале для ДМСО, равновесие благоприятствует образованию енолята. Это численное значение не является независимо установленной константой равновесия для растворителя реакции, MeCN, но подтверждает предполагаемую роль фторид-иона как основания.

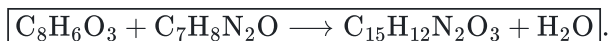
Для объяснения наблюдаемой реакции не требуются ни гидролиз трифлата, ни атака по сложноэфирной карбонильной группе. Следовательно, верны только утверждения **2** и **3**.

2.7 — Получение и реакции диазапирона

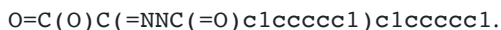
Образование M и N. Фенилглиоксиловая кислота **7**, $O=C(O)C(=O)c1ccccc1$, содержит кетонную группу, способную конденсироваться с гидразидом.

Реагент должен вносить вторую фенильную группу, оба соседних атома азота и углерод-кислородный фрагмент, необходимый для гетероцикла. Бензогидразид **M** отвечает именно этим требованиям и имеет нужную формулу $C_7H_8N_2O$.

Его концевая аминогруппа конденсируется с кетонной группой **7**, образуя гидразон **N**:

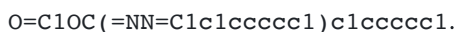


Порядок соединения атомов в гидразоне имеет вид



Для замыкания кольца необходимо, чтобы карбоксильная группа и бензоильная группа, связанная с атомом азота, находились по одну сторону двойной связи гидразона. Соответствующая *Z*-конфигурация, допускающая циклизацию, представлена стереохимической записью SMILES в разделе «Ответы».

Циклодегидратация с образованием 8. Соединение **8** — 2,5-дифенил-6Н-1,3,4-оксадиазин-6-он:



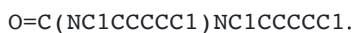
При циклизации атом кислорода бензоильного фрагмента соединяется с карбоксильным атомом углерода с формальным отщеплением воды:



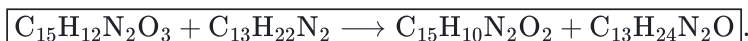
DCC — это *N, N'*-дициклогексилкарбодиимид,



Он присоединяет элементы воды, образуя *N, N'*-дициклогексилмочевину,



Таким образом, уравнение с расставленными коэффициентами, включающее водоотнимающий реагент, имеет вид



Образование O, P и Q. Алкин — это *N, N*-диэтилпроп-1-ин-1-амин,



Фрагмент $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ соединения **8** вступает в циклоприсоединение с этим несимметричным алкином. Отщепление соседних атомов азота в виде **Q**, N_2 , даёт α -пирон.

Два атома углерода алкина занимают положения 4 и 5 пирона. Две их возможные ориентации дают:

- **O**: диэтиламиногруппа в положении 4 и метильная группа в положении 5;
- **P**: метильная группа в положении 4 и диэтиламиногруппа в положении 5.

В обоих продуктах фенильные группы сохраняются в положениях 3 и 6. Уравнение с расставленными коэффициентами применимо отдельно к каждому региоизомеру:



Обозначение **O + P** на схеме означает смесь альтернативных продуктов, а не образование по одной молекуле каждого из них из одной молекулы **8**.

Молекулярный азот согласуется с данными ИК-спектроскопии: растяжение гомоядерной молекулы N_2 не изменяет её дипольный момент, поэтому её основное колебание неактивно в ИК-спектре.

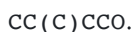
Образование и разложение R. Соединение **9** — антраниловая, или 2-аминобензойная, кислота,



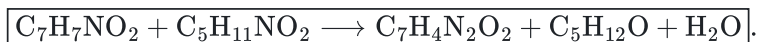
Алкилнитрит — это 3-метилбутилнитрит,



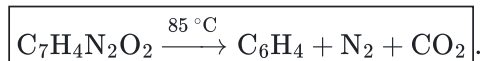
Он диазотирует аминогруппу, образуя внутреннюю соль **R**. Показанный спирт — 3-метилбутан-1-ол,



С учётом воды, необходимой для соблюдения баланса атомов,



При нагревании **R** теряет как диазониевую группу, так и карбоксилатный атом углерода:

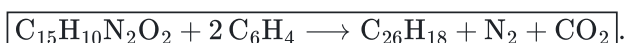


Таким образом, **S** — бензин, **Q** — молекулярный азот, а **T** — диоксид углерода. Согласно уравнению, на каждый моль **R** образуется ровно один моль **S**, как и указано в условии.

Образование U. При реакции с двумя молекулами бензина антраценовый скелет строится путём последовательных циклоприсоединений и отщепления N_2 и CO_2 .

Каждая молекула бензина вносит одно внешнее бензоидное кольцо. Два атома углерода **8**, несущие фенильные группы, занимают положения 9 и 10 центрального кольца антрацена. Следовательно, **U** — **9,10-дифенилантрацен**.

Полное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид

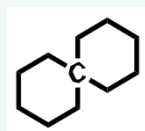


Баланс углерода особенно показателен: в **U** остаётся $15 + 2(6) - 1 = 26$ атомов углерода, тогда как все восемнадцать атомов водорода сохраняются в органическом продукте.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

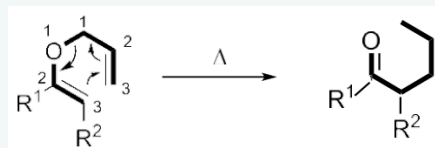
Задача 3: (±)-Церулесцин

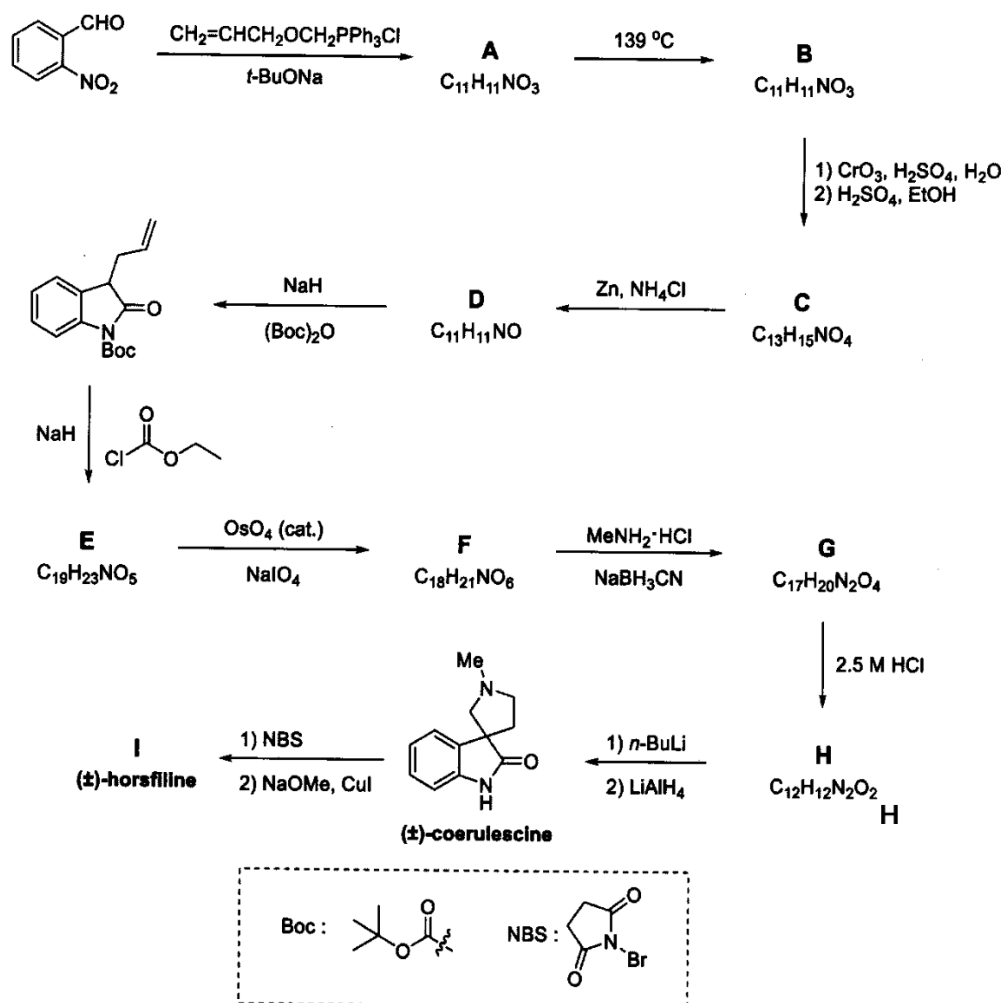
Спиросоединение — это, как правило, органическое соединение, содержащее циклы, связанные одним общим атомом (спироатомом), например атомом углерода, выделенным жирным шрифтом на рисунке ниже. Система циклов спиро[пирролидин-3,3'-оксидола] представляет собой структурный фрагмент ряда цитостатических алкалоидов и соединений, не встречающихся в природе. Церулесцин (**1**) и хорсфилин — простейшие типичные представители этой подгруппы, которые можно синтезировать по приведённой ниже схеме.



Перегруппировка Кляйзена, являющаяся [3,3]-сигматропной перегруппировкой, — эффективная реакция образования связи углерод–углерод, в которой аллилвиниловый эфир при нагревании превращается в ненасыщенное карбонильное соединение, как показано на схеме ниже. При нагревании соединение **A** претерпевает перегруппировку Кляйзена с образованием карбонильного соединения **B**.

Во всей этой задаче ответы можно приводить без указания стереохимических деталей.





3.1 Изобразите структуры **A** и **B**.

- **A** представляет собой неразделимую смесь *цис/транс*-изомеров.
- **B** имеет полосу поглощения в ИК-спектре при 1726 cm^{-1} .

3.2 Изобразите структуры **C**, **D**, **E** и **F**.

- **D–F** имеют бициклическую структуру.

3.3 Выберите правильную последовательность стадий превращения **F** в **G**.

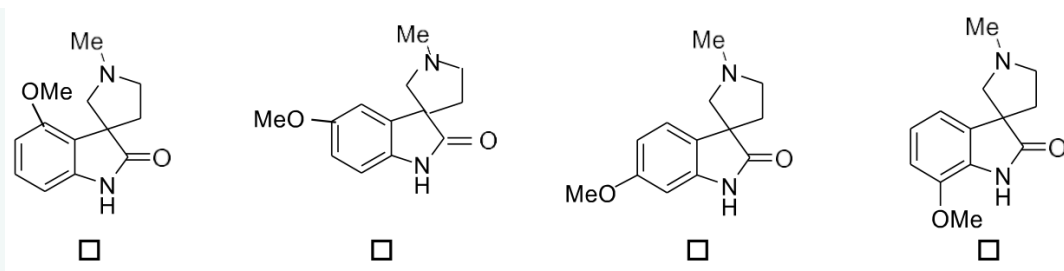
- ☐ Образование имина, затем восстановление, затем амидирование
- ☐ Амидирование, затем образование имина, затем восстановление
- ☐ Восстановление, затем амидирование, затем образование имина

3.4 Изобразите структуры **G** и **H** (оба являются спиросоединениями).

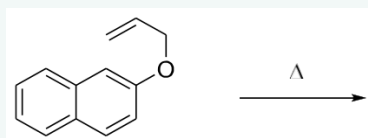
3.5 Изобразите структуру промежуточного соединения, образующегося при обработке $n\text{-BuLi}$ на стадии **H** → церулесцин (1).

При обработке **церулесцина (1)** N -бромсукцинимидом (NBS) образуется бромпроизводное, которое при нагревании с метоксидом натрия в присутствии иодида меди(II) даёт **хорсфилин (I)** с выходом 60%.

3.6 Выберите правильную структуру соединения **I**, согласующуюся со следующими выбранными данными спектра ЯМР ^1H : δ 7.05 (д, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (д, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (дд, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) м. д. Отметьте соответствующее поле.



3.7 При нагревании аллилового эфира 2-нафтола начинается сигматропная перегруппировка. Изобразите структуру основного продукта, выделяемого в этой реакции.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Ниже положения без штриха относятся к оксиндольному циклу, а положения со штрихом — ко второму азотсодержащему циклу. Stereochemistry is not indicated where it is allowed by the condition of the task.

- **3.1**
- **A:** Аллил-2-(2-нитрофенил)виниловый эфир, смесь *E/Z*-изомеров.
 E : C=CCO/C=C/c1ccccc1[N+](=O)[O-]
 Z : C=CCO/C=C\c1ccccc1[N+](=O)[O-]
- **B:** 2-(2-Нитрофенил)пент-4-еналь.
O=CC(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]
- **3.2**
- **C:** Этил-2-(2-нитрофенил)пент-4-еноат.
CCOC(=O)C(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]
- **D:** 3-Аллилиндолин-2-он.
O=C1Nc2ccccc2C1CC=C
- **E:** 1-трет-Бутил-3-этил-2-оксо-3-(проп-2-ен-1-ил)индолин-1,3-дикарбоксилат.
CCOC(=O)C1(CC=C)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21
- **F:** 1-трет-Бутил-3-этил-2-оксо-3-(2-оксоэтил)индолин-1,3-дикарбоксилат.
CCOC(=O)C1(CC=O)C(=O)N(C(=O)OC(C)(C)C)c2ccccc21
- **3.3** Отметьте первое поле: образование имина, затем восстановление, затем амидирование.
- **3.4**
- **G:** Производное 1'-метилспиро[индолин-3,3'-пирролидин]-2,2'-диона с Вос-группой при оксиндольном *N*.
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1N(C(=O)OC(C)(C)C)C2=O
- **H:** 1'-Метилспиро[индолин-3,3'-пирролидин]-2,2'-дион.
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1NC2=O
- **3.5** Литиевая соль **H**, образующаяся при депротонировании оксиндольного атома азота.
CN1CCC2(C1=O)c1ccccc1[N-]C2=O.[Li+]
- **3.6** Отметьте вторую структуру слева: хорсфилин, 5-метоксипроизводное церулесцина.
CN1CCC2(C1)c1cc(OC)ccc1NC2=O

- **3.7 1-Аллилнафталин-2-ол**, также называемый **1-аллил-2-нафтолом**.

C=CCc1c(O)ccc2ccccc12

Решение

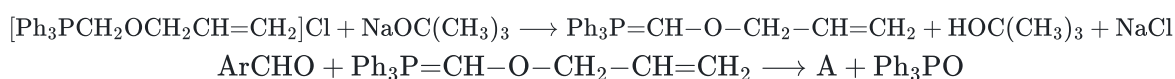
Во всём решении **Ar** обозначает **2-нитрофенильную группу**. В уравнениях восстановления **[H]** обозначает один формальный восстановительный эквивалент водорода, поступающий от указанных реагентов.

3.1 — Реакция Виттига и перегруппировка Кляйзена

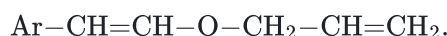
трет-Бутоксид натрия отщепляет протон от атома углерода, соседнего с фосфором, в фосфониевой соли. При этом образуется **аллилоксиметилентрифенилфосфоран (илид фосфора)**, представленный следующей записью SMILES с разделёнными зарядами:

C=CCO[CH-][P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1

Реакцию активации и реакцию Виттига можно записать следующим образом:

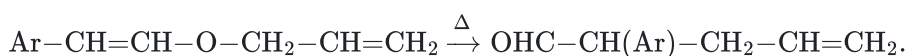


Альдегидный атом углерода становится атомом углерода новой двойной связи, несущим арильную группу. Илидный атом углерода становится атомом углерода, связанным с кислородом. Таким образом, в **A** атомы соединены следующим образом:



Каждый атом углерода этой алкеновой группы несёт два разных заместителя, поэтому возможны *E*- и *Z*-формы, что объясняет указанную неразделимую смесь *цис/транс*-изомеров.

При 139 °C **A** претерпевает согласованную перегруппировку Кляйзена:



В шестичленном переходном состоянии одновременно происходят три изменения:

1. Разрывается связь между кислородом и аллильным атомом углерода.
2. Образуется новая связь углерод–углерод между концевым атомом углерода аллильной группы и атомом углерода винильной группы, несущим арильный заместитель.
3. Виниловый эфир превращается в карбонильную группу, а двойная связь аллильной группы смещается.

Связанный с кислородом винильный атом углерода изначально несёт водород, поэтому карбонильным продуктом является **альдегид В**, а не кетон. Его альдегидная карбонильная группа согласуется с полосой поглощения при 1726 см⁻¹.

И **A**, и **B** имеют формулу C₁₁H₁₁NO₃, как и должно быть при изомеризации.

3.2 — Определение C, D, E и F

Образование C. Окисление по Джонсу превращает альдегидную группу **B** в карбоксильную с образованием **2-(2-нитрофенил)пент-4-еновой кислоты**:

O=C(O)C(CC=C)c1ccccc1[N+](=O)[O-]

Уравнение окисления с расставленными коэффициентами имеет вид



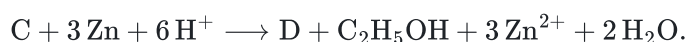
Последующая этерификация этанолом при кислотном катализе даёт **C**:



Этиловый эфир имеет формулу C₁₃H₁₅NO₄, что соответствует схеме.

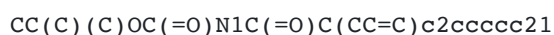
Образование D. Цинк в присутствии хлорида аммония восстанавливает нитрогруппу в орто-положении до аминогруппы. Образующаяся аминогруппа внутримолекулярно атакует карбонильную группу сложного эфира. Отщепление этанола приводит к замыканию пятичленного лактамного цикла с образованием **3-аллилиндолин-2-она, D**.

Суммарное сокращённое ионное уравнение с расставленными коэффициентами, объединяющее восстановление и циклизацию, имеет вид



Бензольное кольцо и вновь образовавшийся лактамный цикл составляют требуемую бициклическую структуру. Формула продукта — $C_{11}H_{11}NO$.

Образование E. Сначала оксиндольный атом азота защищают Вос-группой. Обозначим явно изображённое защищённое промежуточное соединение **P**; это **трет-бутил-3-аллил-2-оксоиндолин-1-карбоксилат**:



Суммарное уравнение введения защитной группы в указанных условиях с гидридом натрия, с расставленными коэффициентами, имеет вид

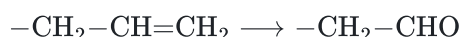


При повторной обработке гидридом натрия отщепляется оставшийся водород при C3 оксиндола. Образующийся енолят атакует **этилхлорформиат**, $CCOC(=O)Cl$, в результате чего при C3 вводится этоксикарбонильная группа:



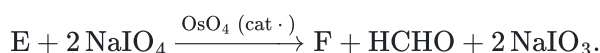
Таким образом, в **E** к C3 присоединены и аллильная, и этоксикарбонильная группы, а атом азота несёт Вос-группу. Его формула — $C_{19}H_{23}NO_5$.

Образование F. Каталитическое количество тетраоксида осмия и периодат натрия расщепляют концевую алкеновую группу:



в сохраняющемся фрагменте молекулы. Концевой атом углерода алкена превращается в **метаналь (формальдегид)**, $C=O$.

Суммарное уравнение окисления с расставленными коэффициентами имеет вид



Следовательно, аллильный заместитель **E** превращается в **2-оксоэтильный заместитель F**. Формула изменяется с $C_{19}H_{23}NO_5$ на $C_{18}H_{21}NO_6$, в точности как указано на схеме.

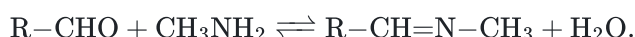
3.3 — Последовательность стадий превращения F в G

Правильная последовательность: **образование имина → восстановление → амидирование**.

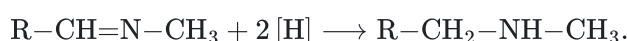
- Образование имина.** Метиламин реагирует с альдегидной группой **F** с отщеплением воды. **N-Метилимин F** имеет следующую структуру:



Для альдегидсодержащего фрагмента уравнение конденсации с расставленными коэффициентами имеет вид



- Восстановление.** Цианоборогидрид натрия восстанавливает иминную/иминиевую группу до вторичного амина:



Образующееся **2-(метиламино)этильное производное F** имеет следующую структуру:



3. **Амидирование.** Вторичный амин внутримолекулярно атакует карбонильную группу этилового эфира. Отщепляется этанол и образуется пятичленный *N*-метиллактам.

Полное суммарное превращение с соблюдением баланса атомов имеет вид



Альдегид легко вступает в конденсацию с метиламином. Если бы сначала происходило амидирование, образовался бы значительно менее нуклеофильный амидный атом азота, что сделало бы предполагаемое последующее образование имида неблагоприятным.

3.4 — Структуры G и H

В цикле, образующемся при амидировании, атомы следуют в такой последовательности:

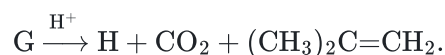
спироатом углерода — $\text{C}(=\text{O})$ — $\text{N}(\text{CH}_3)$ — CH_2 — CH_2 — тот же спироатом углерода.

С оксиндольным циклом у него общий только исходный атом C3 оксиндола, поэтому **G** является спиросоединением. Оно содержит:

- исходную оксиндольную карбонильную группу;
- вновь образовавшуюся карбонильную группу *N*-метиллактама;
- Вос-группу при оксиндольном атоме азота.

Его формула — $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

Обработка соляной кислотой с концентрацией 2.5 М удаляет Вос-группу и даёт соединение **H** с оксиндольной группой N—H. Суммарный распад Вос-группы можно записать как



Здесь углеводородным побочным продуктом является **2-метилпропен**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{C}$. Молекулярная формула изменяется за счёт потери $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$:



В **H** присутствуют обе лактамные карбонильные группы.

3.5 — Промежуточное соединение, образующееся при действии *n*-BuLi

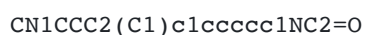
Оксиндольный атом азота в **H** несёт кислотный атом водорода. *n*-Бутиллитий отщепляет этот водород с образованием **амидата лития соединения H** и бутана:



Чтобы изобразить промежуточное соединение, замените оксиндольную группу **N—H** в **H** на N^- и связанный с ней ион Li^+ . Обе карбонильные группы сохраняются.

Ионная запись SMILES в разделе «Ответы» отражает эту формальную структуру, депротонированную по атому N. Заряд амидат-аниона делокализован по фрагменту азот–карбонильная группа; эта запись SMILES не задаёт координацию лития или агрегацию.

Депротонирование уменьшает электрофильность оксиндольной карбонильной группы. Затем алюмогидрид лития восстанавливает другую карбонильную группу, принадлежащую *N*-метиллактаму, до метиленовой группы. При последующей обработке реакционной смеси восстанавливается оксиндольная группа N—H и образуется **церулесцин, 1'-метилспиро[индолин-3,3'-пирролидин]-2-он**:



Суммарное восстановление, включая обработку реакционной смеси, имеет следующий формальный баланс:



3.6 — Определение структуры хорсфилина

Ответ — **вторая структура слева**, с метоксигруппой при **C5** оксиндола.

Три её ароматических протона — H4, H6 и H7:

Протон	Данный сигнал	Отнесение спин-спинового взаимодействия
H4	$\delta 7.05$, д, $J = 1.4$ Hz	Мета-взаимодействие с H6
H7	$\delta 6.78$, д, $J = 8.0$ Hz	Орто-взаимодействие с H6
H6	$\delta 6.72$, дд, $J = 8.0, 1.4$ Hz	Орто-взаимодействие с H7 и мета-взаимодействие с H4

Большая константа взаимодействия указывает на одну пару соседних протонов, H6–H7. Малая константа взаимодействия указывает на мета-пару H4–H6.

В вариантах с метоксигруппой в положениях 4 и 7 остаются три последовательных ароматических протона, поэтому каждый из этих вариантов требует двух значительных орто-взаимодействий. Они не соответствуют наблюдаемой картине.

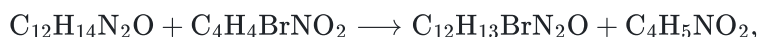
Сама по себе топология спин-спиновых взаимодействий допускает также расположение метоксигруппы в положении 6. **Отнесение химических сдвигов и региохимия реакции** позволяют выбрать C5: лактамный атом азота направляет бромирование ароматического кольца преимущественно в пара-положение, C5.

Последующее метоксилирование при участии меди замещает бром при том же атоме углерода.

Промежуточное соединение — **5-бромцерулесцин**:

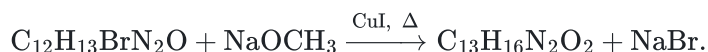


Уравнение бромирования с расставленными коэффициентами имеет вид



где бромирующим реагентом является **N-бромсукцинимид**, O=C1CCC(=O)N1Br, а побочным продуктом — **сукцинимид**, O=C1CCC(=O)N1.

Метоксилирование даёт хорсфилин:



Указанный выход 60% — это выход выделенного продукта; он не влияет на определение структуры.

3.7 — Перегруппировка Кляйзена аллилового эфира 2-нафтола

Исходное вещество — **2-(аллилокси)нафталин**:



Преимущественное направление его ароматической перегруппировки Кляйзена приводит к образованию новой связи углерод–углерод при **C1 нафталина**, соседнем с несущим кислород атомом C2. При таком пути в ходе перегруппировки сохраняется одно бензоидное кольцо.

Непосредственно образующееся промежуточное кетосоединение — **1-аллилнафталин-2(1H)-он**:

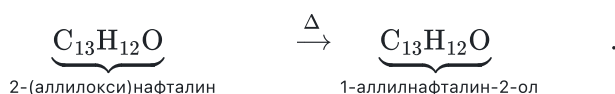


Перенос протона и кето–енольная таутомеризация восстанавливают ароматичность с образованием **1-аллилнафталин-2-ола**:



Таким образом, следует изобразить нафталиновую систему циклов с **ОН при C2** и **–CH₂–CH=CH₂ при C1**. Двойная связь остаётся концевой.

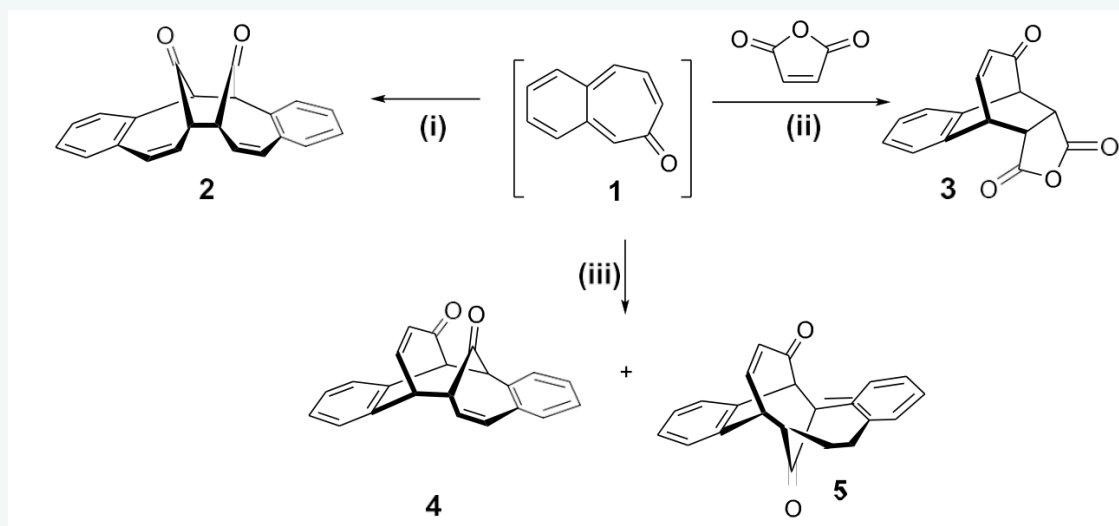
Суммарная реакция представляет собой изомеризацию с сохранением всех атомов:



Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 4: Симметрия имеет значение!

В органической химии существует множество реакций, протекающих через циклические переходные состояния; их относят к перициклическим реакциям. Правила Вудворда–Хоффмана, разработанные Робертом Б. Вудвордом и Роалдом Хоффманом, используются для объяснения стереохимических особенностей и энергии активации перициклических реакций.



Правила Вудворда–Хоффмана

Число электронов	Электроциклические реакции: термические (Δ)	Электроциклические реакции: фотохимические ($h\nu$)	Циклоприсоединение: термическое (Δ)	Циклоприсоединение: фотохимическое ($h\nu$)
$4n$, ($n = 1, 2, \dots$)	Конротаторное (con)	Дисротаторное	Неблагоприятно	Благоприятно
$4n + 2$, ($n = 1, 2, \dots$)	Дисротаторное (dis)	Конротаторное	Благоприятно	Неблагоприятно

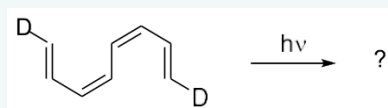
4.1 Заполните таблицу для реакций (i)–(iii) или продуктов 2–5:

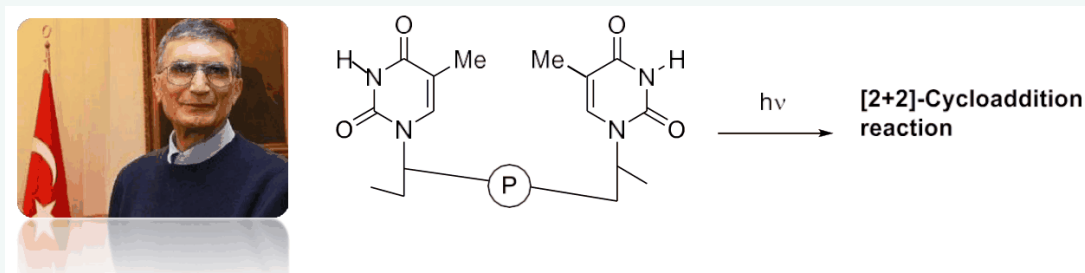
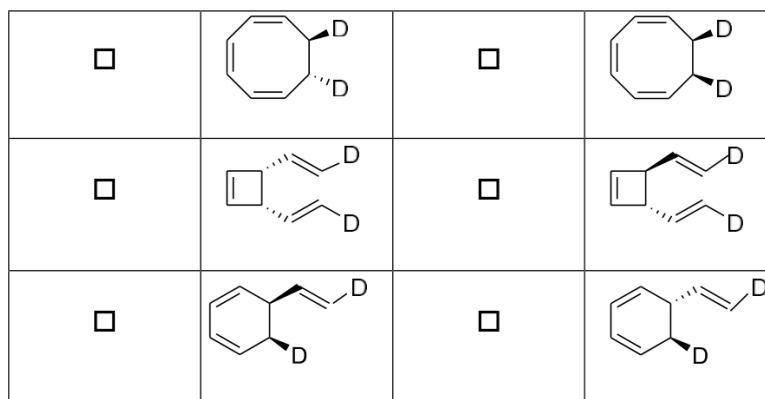
Реакция	Продукт	[? + ?]-циклоприсоединение	Δ или $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

Возможны три изомера бензотропона. Хотя два изомера бензотропона были выделены, 3,4-бензотропон (**1**) выделить не удалось. Его неустойчивость объясняется *o*-хиноидной структурой **1**, поскольку в его бензольном кольце отсутствует электронный секстет.

4.2 Изобразите структуры устойчивых изомеров бензотропона **A** (с 6 сигналами в спектре ЯМР ^{13}C) и **B** (с 11 сигналами в спектре ЯМР ^{13}C).

4.3 При проведении реакции приведённого ниже тетраена в фотохимических условиях согласно правилам Вудворда–Хоффмана могут образоваться разрешённые по симметрии продукты с тремя различными размерами цикла. Отметьте правильный ответ в каждой строке.

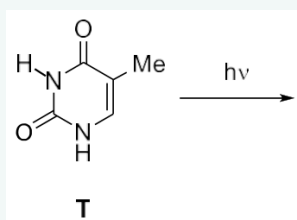




Профессор, доктор Азиз Санджар

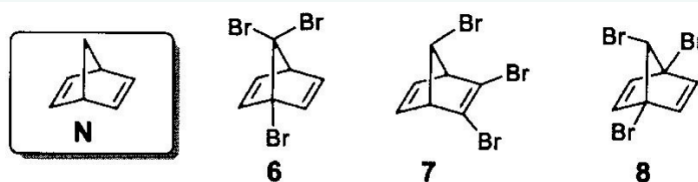
Нобелевская премия по химии 2015 года была совместно присуждена турецкому учёному Азизу Санджару, шведскому учёному Томасу Линдалю и американскому учёному Полу Модричу за «исследования механизмов репарации ДНК». Пиримидиновые основания, входящие в состав ДНК, могут вступать в фотохимическую **реакцию [2+2]-циклоприсоединения** (см. рисунок выше) под действием УФ-излучения, достигающего кожи человека, что вызывает повреждение ДНК и в конечном счёте может привести к раку кожи. Исследования профессора Азиза Санджара были посвящены механизму репарации ДНК при повреждениях этого типа.

Тимин (**T**) — одно из азотистых оснований, способных вступать в такую фотохимическую реакцию под действием УФ-излучения. Предположим, что у нас есть раствор свободного тимина, подвергнутый УФ-облучению.

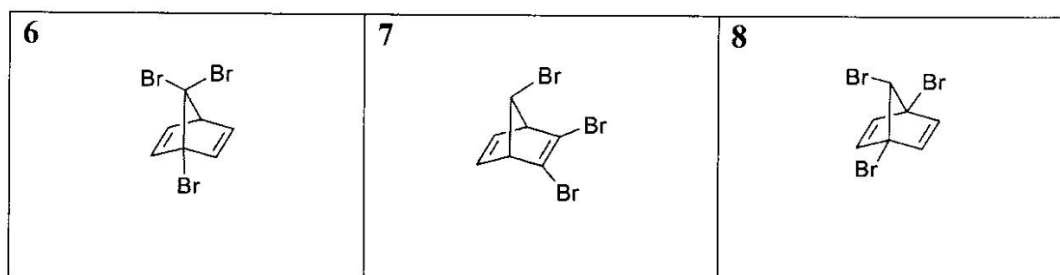


4.4 С учётом стереохимии изобразите структуры всех возможных продуктов этой реакции между двумя молекулами свободного тимина (**T**). Обведите хиральные соединения. Для каждой пары энантиомеров достаточно изобразить только один энантиомер. Обратите внимание, что в этой реакции участвуют только связи C=C.

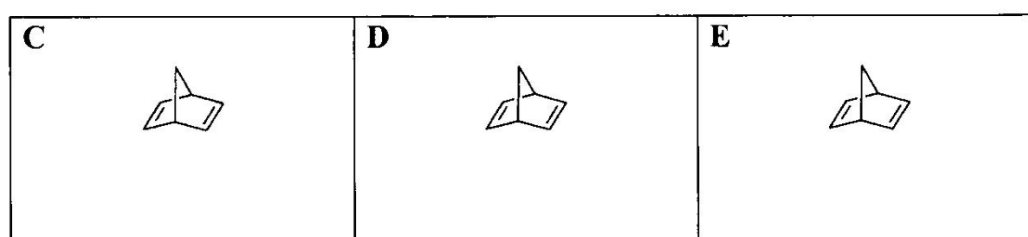
В литературе известен широкий ряд галогенпроизводных норборнадиена (**N**). Трибромнорборнадиен ($C_7H_5Br_3$) имеет шесть ахиральных (мезо) изомеров. Три из этих изомеров (**6**, **7** и **8**) приведены ниже.



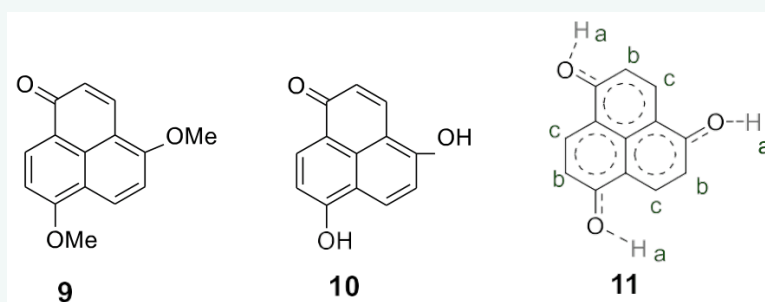
4.5 Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в спектрах ЯМР ^{13}C соединений **6**, **7** и **8**? Заполните следующие поля.



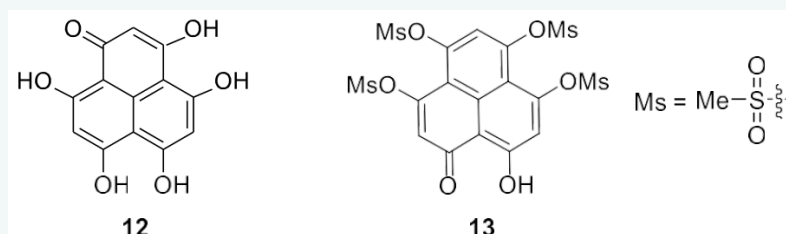
4.6 Изобразите структуры остальных ахиральных (мезо) изомеров трибромнорборнадиена ($\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$) (**C**, **D** и **E**), помимо **6** – **8**, на приведённых в рамках рисунках.



Спектр ЯМР простого эфира **9** сложен. Две группы MeO^- неэквивалентны, как и все атомы водорода в кольцах. Однако дифенол **10** имеет очень простой спектр ЯМР, в котором присутствуют лишь три типа протонов (обозначены a, b и c). Разумная усреднённая структура, учитывающая все резонансные структуры, и её симметрия показаны на рисунке **11**.



4.7 Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в спектрах ЯМР ^{13}C и ^1H соединений **12** и **13**?



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1

Реакция	Продукт	Циклоприсоединение	Условие
i	2	[6 + 6]	$h\nu$
ii	3	[4 + 2]	Δ
iii	4	[6 + 4]	Δ
iii	5	[6 + 4]	Δ

• 4.2

A: 4,5-бензотропон — O=C1C=Cc2ccccc2C=C1

B: 2,3-бензотропон — O=C1c2ccccc2C=CC=C1

- 4.3 Отметьте **справа, слева, слева**, сверху вниз. Во всех трёх выбранных структурах указанные заместители находятся в **цис**-положении. Их стереохимические SMILES приведены ниже.
- 4.4 Необходимо изобразить четыре структуры: **цис-син, транс-син, цис-анти и транс-анти** димеры тимина. **Обведите транс-син и цис-анти**. С учётом обоих представителей каждой пары энантиомеров имеется шесть стереоизомеров.
- 4.5 **6: 5 сигналов; 7: 4 сигнала; 8: 4 сигнала.**
- 4.6 Один из допустимых вариантов обозначений: **C = 1,2,6-трибромнорборнадиен, D = 1,3,5-трибромнорборнадиен и E = другая конфигурация при атоме 7 у 2,3,7-трибромнорборнадиена.** Точные структуры и стереохимические SMILES приведены ниже.
- 4.7

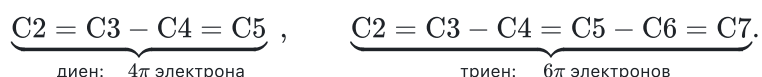
Соединение	Сигналы ЯМР ^{13}C	Сигналы ЯМР ^1H
12	4	2
13	10	5

Решение

4.1

Пронумеруем тропоновое кольцо, обозначив карбонильный атом углерода как C1. Исходное вещество, **3,4-бензотропон (1)**, имеет SMILES O=C1C=C2C(=CC=C1)C=CC=C2.

Его сопряжённые фрагменты, участвующие в реакциях:

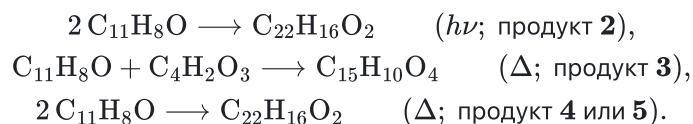


Карбонильная группа в этих реакциях циклоприсоединения остаётся неизменной.

- **Продукт 2:** Обе молекулы реагируют своими шестизлектронными триеновыми фрагментами. Следовательно, это [6 + 6]-циклоприсоединение с участием $12 = 4(3)$ электронов, благоприятное в фотохимических условиях.
- **Продукт 3:** Четырёхэлектронный диеновый фрагмент реагирует с двухэлектронной алкеновой связью **малеинового ангидрида**, O=C1OC(=O)C=C1. Это термическое [4 + 2]-циклоприсоединение, поскольку $6 = 4(1) + 2$.
- **Продукты 4 и 5:** В каждом из них четырёхэлектронный диеновый фрагмент одной молекулы соединяется с шестизлектронным триеновым фрагментом другой. Поэтому оба являются термическими [6 + 4]-циклоаддуктами, образующимися с участием $10 = 4(2) + 2$ электронов.

Особенно характерным признаком шестизлектронного компонента является кетонная группа в мостике: замыкание по атомам C2 и C7 оставляет C1, карбонильный атом углерода, в качестве одноуглеродного мостика между этими концами. Продукты **4** и **5** различаются стереохимическим расположением групп, но число электронов, участвующих в циклоприсоединении, одинаково.

Сбалансированные молекулярные уравнения отдельных направлений реакции:



Каждое уравнение димеризации описывает одно направление образования продукта; образование смеси не изменяет стехиометрию.

4.2

С учётом эквивалентных направлений нумерации возможны три положения конденсации колец: 2,3-, 3,4- и 4,5-. В условии 3,4-бензотропон указан как неустойчивый изомер, поэтому остаются два других.

Для **A, 4,5-бензотропона**, изобразите бензольное кольцо, конденсированное по связи тропона, противоположной карбонильной группе. Операция симметрии меняет местами две стороны молекулы:

- Карбонильный атом углерода уникален.
- Остальные десять атомов углерода образуют пять эквивалентных пар.

Таким образом,

$$N_{13\text{C}}(\mathbf{A}) = 1 + 5 = \boxed{6}.$$

Для **B, 2,3-бензотропона**, изобразите бензольное кольцо, конденсированное по связи, соседней с карбонильным атомом углерода. Ни одна операция симметрии не меняет местами различные углеродные позиции с сохранением всей структуры, поэтому

$$N_{13\text{C}}(\mathbf{B}) = \boxed{11}.$$

Их названия и SMILES приведены в разделе «Ответы». Обе структуры сохраняют бензоидный ароматический секстет.

4.3

Исходное вещество — **(1E,3Z,5Z,7E)-1,8-дидейтериоокта-1,3,5,7-тетраен**, $[\text{2H}]/\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{C}/[\text{2H}]$.

Пронумеруем его сопряжённые атомы углерода C1–C8 слева направо. Для путей реакции, изображённых в вариантах ответа:

Строка	Реагирующий фрагмент	Электроны	Требуемое вращение в фотохимических условиях	Выбранная стереохимия
Восьмичленный цикл	C1–C8	8	Дисротаторное	Два атома D находятся в цис-положении: справа
Четырёхчленный цикл	C3–C6	4	Дисротаторное	Два винильных заместителя находятся в цис-положении: слева
Шестичленный цикл	C1–C6 или эквивалентный фрагмент с противоположного конца	6	Конротаторное	D и винильный заместитель находятся в цис-положении: слева

Конфигурации концевых двойных связей объясняют эти результаты:

- Полный восьмиэлектронный фрагмент имеет концевые конфигурации **E/E**; дисротаторное вращение приводит к цис-расположению атомов D.
- Средний четырёхэлектронный фрагмент имеет концевые конфигурации **Z/Z**; дисротаторное вращение приводит к цис-расположению винильных заместителей.
- Шестиэлектронный фрагмент имеет концевые конфигурации **E/Z**; конротаторное вращение приводит к цис-расположению D и винильного заместителя.

Выбранные структуры:

Продукт	Название	Стереохимический SMILES
Восьмичленный цикл	цис-7,8-Дидейтериоциклоокта-1,3,5-триен	[2H][C@H]1/C=C\C=C/C=C\[C@H]1[2H]
Четырёхчленный цикл	цис-3,4-Бис[(E)-2-дейтериовинил]циклобут-1-ен	[2H]/C=C/[C@H]1C=C[C@H]1/C=C/[2H]
Шестичленный цикл	цис-6-Дейтерио-5-[(E)-2-дейтериовинил]циклогекса-1,3-диен	[2H][C@H]1C=CC=C[C@H]1/C=C/[2H]

Если продукт хирален, SMILES задаёт один из представителей пары энантиомеров. Одновременная замена всех сплошных клиновидных связей на штриховые и наоборот даёт столь же разрешённое зеркальное изображение.

При каждой электроциклизации образуется концевая σ -связь с одновременным смещением остальных π -связей. Ни один атом не присоединяется и не отщепляется:



4.4

Тимин, или **5-метилпиримидин-2,4(1H,3H)-дион**, имеет SMILES CC1=CNC(=O)NC1=O.

Реагирует только его связь C5=C6. Две такие связи вступают в фотохимическое $[2 + 2]$ -циклоприсоединение с образованием циклобутанового кольца:



Существуют два способа соединения двух молекул:

- **Син:** Образуются связи C5–C5' и C6–C6'. Атомы углерода, несущие метильные группы, занимают соседние положения в циклобутане.
- **Анти:** Образуются связи C5–C6' и C6–C5'. Атомы углерода, несущие метильные группы, занимают противоположные положения в циклобутане.

При любом из этих способов соединения две метильные группы могут находиться в **цис**-положении, по одну сторону циклобутанового каркаса, или в **транс**-положении, по разные стороны. Исходные связи пиримидиновых колец сохраняются.

Название димера	Стереохимический SMILES	Хиральность
цис-син Циклобутановый димер тимина	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@H]1[C@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Ахирален
транс-син Циклобутановый димер тимина	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@H]1[C@@]2(C)C(=O)NC(=O)N1</chem>	Хирален — обвести
цис-анти Циклобутановый димер тимина	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@@]1(C)[C@@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Хирален — обвести
транс-анти Циклобутановый димер тимина	<chem>C[C@]12[C@H](NC(=O)NC1=O)[C@]1(C)[C@H]2NC(=O)NC1=O</chem>	Ахирален

Цис-син-структура обладает внутренней зеркальной симметрией, меняющей местами два тиминных фрагмента. **Транс-анти**-структура в идеализированной симметричной конформации обладает центром инверсии. Обе ахиральны.

Для **транс-син**- и **цис-анти**-структур отсутствуют несобственные операции симметрии, совмещающие их с зеркальными изображениями. Поэтому каждая существует в виде пары энантиомеров.

Следовательно, четыре требуемых рисунка представляют

$$1 + 2 + 2 + 1 = \boxed{6}$$

отдельных стереоизомеров.

4.5

Используем стандартную нумерацию **норборнадиена**, **бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена**, C1=CC2C=CC1C2:

- C1 и C4 — узловые атомы.
- Двойные связи — C2=C3 и C5=C6.
- C7 — одноуглеродный мостик.

Данные структуры можно задать следующим образом. Для **7** «син» означает, что связь C7–Br направлена к алкеновому мостику с двумя атомами брома.

Соединение	Название	Стереохимический SMILES
6	1,7,7-Трибромбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@H](C=C1)C2(Br)Br</chem>
7	7-син-2,3,7-Трибромбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@H]2Br</chem>
8	1,4,7-Трибромбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен	<chem>[C@]12(Br)C=C[C@](Br)(C=C1)[C@H]2Br</chem>

Классы эквивалентности их атомов углерода:

Соединение	Наборы эквивалентных атомов углерода	Число сигналов
6	{1}, {4}, {7}, {2, 6}, {3, 5}	5
7	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4
8	{1, 4}, {2, 3}, {5, 6}, {7}	4

В **6** плоскость симметрии, проходящая через C1, C4 и C7, меняет местами два алкеновых мостика, но два узловых атома остаются неэквивалентными.

В **7** и **8** другая плоскость симметрии меняет местами узловые атомы и два конца каждой алкеновой связи. C7 остаётся уникальным.

4.6

Следующее присвоение обозначений **C**, **D** и **E** допустимо; буквы можно переставлять.

Обозначение	Название	Стереохимический SMILES
C	1,2,6-Трибромбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен	<chem>[C@]12(Br)C(Br)=C[C@H](C=C1Br)C2</chem>
D	1,3,5-Трибромбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен	<chem>[C@]12(Br)C=C(Br)[C@H](C(Br)=C1)C2</chem>
E	7-анти-2,3,7-Трибромбицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен	<chem>[C@H]12C(Br)=C(Br)[C@H](C=C1)[C@@H]2Br</chem>

Чтобы изобразить их на приведённых каркасах:

- **C**: Поместите Br на один узловой атом и на оба алкеновых атома углерода, непосредственно связанных с этим узловым атомом.
- **D**: Поместите Br на один узловой атом и на оба алкеновых атома углерода, непосредственно связанных с другим узловым атомом.
- **E**: Сохраните два атома Br при той же двойной связи, что и в **7**, но измените ориентацию заместителя при C7 на противоположную. Связь C7–Br направлена в сторону от алкенового мостика с двумя атомами брома.

И **C**, и **D** сохраняют плоскость симметрии, проходящую через C1, C4 и C7 и меняющую местами два алкеновых мостика. **E** сохраняет плоскость, меняющую местами C1 и C4, C2 и C3, а также C5 и C6.

Эти варианты дополняют набор до шести ахиральных изомеров:

- Один с двумя атомами Br при C7: **6**.
- Два без Br при C7: **C** и **D**.
- Три с одним атомом Br при C7: **7**, **8** и **E**.

4.7

Необходимо учитывать усреднение, показанное на примере **10/11**. Перемещение ядра водорода между атомами кислорода представляет собой **прототропную таутомерию**, а не только резонанс; быстрый обмен делает связанные симметрией положения эквивалентными в шкале времени ЯМР.

Соединение **10**, используемое в качестве примера, — **4,7-дигидроксифенален-1-он**,
O=C1C=CC2=C(O)C=CC3=C(O)C=CC1=C23.

Следующие SMILES представляют отдельные кето-енольные таутомеры **12** и **13**. Обычные SMILES не позволяют закодировать усреднённые во времени дробные порядки связей или заселённости позиций водорода.

Соединение	Название представленного таутомера	SMILES
12	3,4,6,7,9-Пентагидроксифенален-1-он	<chem>O=C1C=C(O)C2=C(O)C=C(O)C3=C(O)C=C(O)C1=C23</chem>
13	9-Гидрокси-3,4,6,7-тетракис(метансульфонилокси)фенален-1-он	<chem>O=C1C=C(OS(=O)(=O)C)C2=C(OS(=O)(=O)C)C=C(OS(=O)(=O)C)C3=C(OS(=O)(=O)C)C=C(O)C1=C23</chem>

Для **12** таутомерное усреднение делает все шесть периферических атомов углерода, связанных с кислородом, эквивалентными. Вращение вокруг оси третьего порядка и отражение дают четыре класса атомов углерода:

Класс атомов углерода	Число атомов углерода в классе
Центральный атом углерода, общий для трёх колец	1
Остальные атомы углерода в местах сочленения колец	3
Периферические атомы углерода, связанные с кислородом	6
Периферические атомы углерода CH	3

Следовательно,

$$N_{13C}(\mathbf{12}) = \boxed{4}.$$

Его протоны образуют два класса:

- Три эквивалентных протона кольцевых групп CH.
- Пять эквивалентных протонов OH, участвующих в обмене.

В усреднённом описании пять протонов OH распределены по шести кислородным позициям; усреднённый рисунок не подразумевает наличия шести протонов OH. Таким образом,

$$N_{1H}(\mathbf{12}) = \boxed{2}.$$

Для **13** мезилированные атомы кислорода препятствуют полной эквивалентности, обусловленной осью третьего порядка. Обмен между оставшимися карбонильной и гидроксильной позициями восстанавливает зеркальную симметрию между левой и правой сторонами.

Кольцевой каркас из 13 атомов углерода содержит три атома углерода, каждый из которых при отражении остаётся на месте, и пять эквивалентных пар:

$$N_{\text{окружения атомов углерода колец}} = 3 + \frac{13 - 3}{2} = 8.$$

Четыре метильных атома углерода мезильных групп образуют две эквивалентные пары, добавляя два сигнала:

$$N_{13C}(\mathbf{13}) = 8 + 2 = \boxed{10}.$$

Классы его протонов:

Класс протонов	Суммарная интегральная интенсивность
Кольцевая группа CH на оси отражения	1 H
Две остальные кольцевые позиции CH	2 H
Протон OH, участвующий в обмене	1 H
Первая эквивалентная пара метильных групп мезильных заместителей	6 H
Вторая эквивалентная пара метильных групп мезильных заместителей	6 H

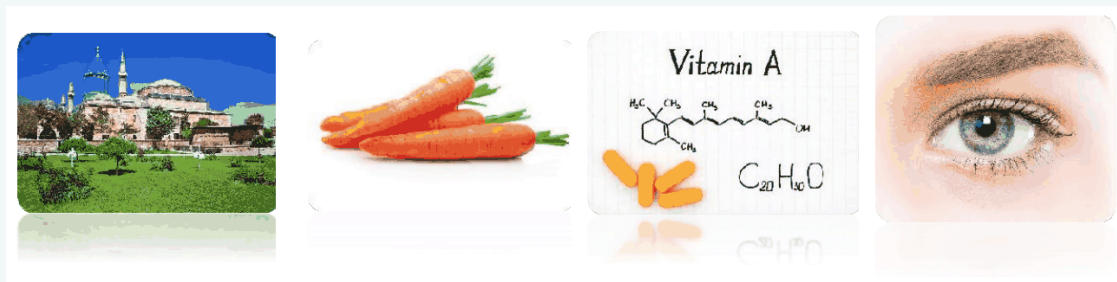
Следовательно,

$$N_{1H}(\mathbf{13}) = \boxed{5}.$$

При этом подсчёте учитываются резонансы ОН и считаются различные химические сдвиги, а не отдельные линии мультиплетов.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 5: Конья, морковь, бета-каротин, витамин А, иммунная система, зрение



Мевляна (Руми) был великим мистиком и суфийским поэтом, прожившим последние годы своей жизни в Конье в 13th веке. Косвенная связь Коньи с химией состоит в том, что на этот город приходится 65% производства моркови в стране, из которой получают один из жизненно необходимых витаминов — витамин А.

Морковь — важный источник β-каротина, придающего этому овощу оранжевую окраску. Это вещество представляет собой красно-оранжевый пигмент, встречающийся в природе в растениях и плодах, и относится к каротиноидам — провитаминам А. Он превращается в витамин А, необходимый для нормального роста и развития, работы иммунной системы и зрения.

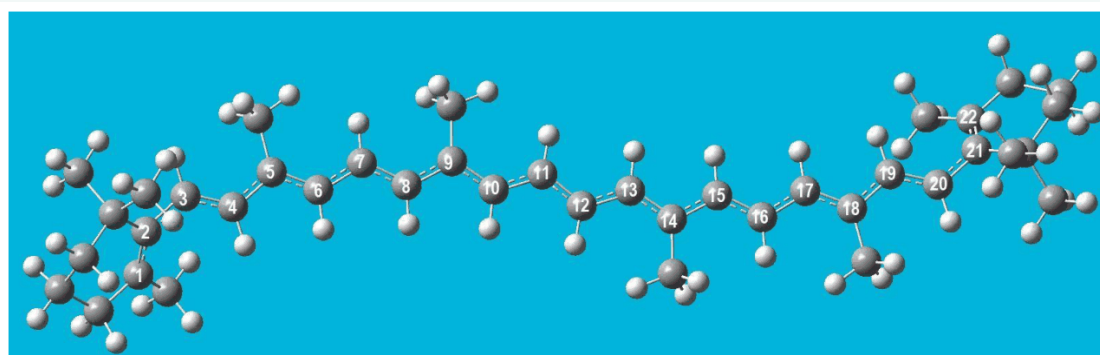


Рисунок 1. Шаростержневая модель структуры β-каротина. Серые и белые сферы обозначают соответственно атомы углерода и водорода. Пронумерованные атомы углерода принадлежат линейному сопряжённому π-фрагменту молекулы.

β-Каротин имеет протяжённую полиеновую цепь из 22 атомов углерода. Это сопряжённая π-система с чередующимися одинарными и двойными связями. Экспериментально определённая длина волны максимума поглощения ($\lambda_{\max}$) составляет 455 нм. Будем считать, что все связи между C_1 и C_{22} являются сопряжёнными. В молекуле имеется 22 π-электрона (рисунок 1).

В грубом приближении предполагается, что электроны на орбиталях $C-2p_z$, перпендикулярных плоскости молекулы, движутся вдоль всей молекулы, не взаимодействуя друг с другом. Они подобны независимым частицам, ограниченными пределами молекулы и движущимся вдоль оси x в одном измерении. Эти особенности π-электронов позволяют описывать их с помощью простейшей модели, называемой **моделью частицы в одномерном ящике**.

Волновая функция и энергии квантованных уровней электрона, движущегося в одномерном ящике с бесконечно высокими потенциальными стенками, задаются следующим образом:

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

здесь n — квантовое число, $n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$, а L — длина ящика.

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

Для двумерной системы в рамках приближения независимых частиц волновая функция выражается как произведение одномерных волновых функций, а энергия — как сумма одномерных энергий.

Энергетические уровни двумерного прямоугольного ящика задаются следующим образом:

$$E_{n_x n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\}$$

где n_x, n_y — квантовые числа, принимающие положительные целые значения. L_x, L_y — размеры ящика в двумерной модели. Это положительные числа.

5.1 Молекула β -каротина имеет оранжевую окраску, потому что:

- i) Она поглощает в видимой области электромагнитного спектра.
- ii) Переход HOMO $\rightarrow$ LUMO происходит при поглощении ИК-фотона.
- iii) Разность энергий 22nd и 23rd энергетических уровней равна энергии ИК-фотона с длиной волны, соответствующей оранжевому цвету.
- iv) Она поглощает зелёный/синий свет и пропускает красный/жёлтый свет.
- v) Она поглощает в УФ-видимой области, поскольку молекула не имеет суммарного дипольного момента.

Выберите пару верных утверждений из приведённых выше.

Предлагаются следующие пары утверждений:

☐ a) i и ii	☐ b) i и iii	☐ c) i и iv	☐ d) i и v
☐ e) ii и iii	☐ f) ii и iv	☐ g) ii и v	☐ h) iii и iv
☐ j) iii и v	☐ k) iv и v		

Хотя это крайне нереалистично, предположим, что сопряжённый фрагмент молекулы является прямолинейным и описывается моделью частицы в одномерном ящике, как показано на рисунке 2. В этом случае длину ящика можно приблизительно принять равной $L = 1.40 \times n_C$ (в Å), где n_C — число атомов углерода в сопряжённом фрагменте.

Используйте эту информацию для ответа на вопросы 5.2–5.6.

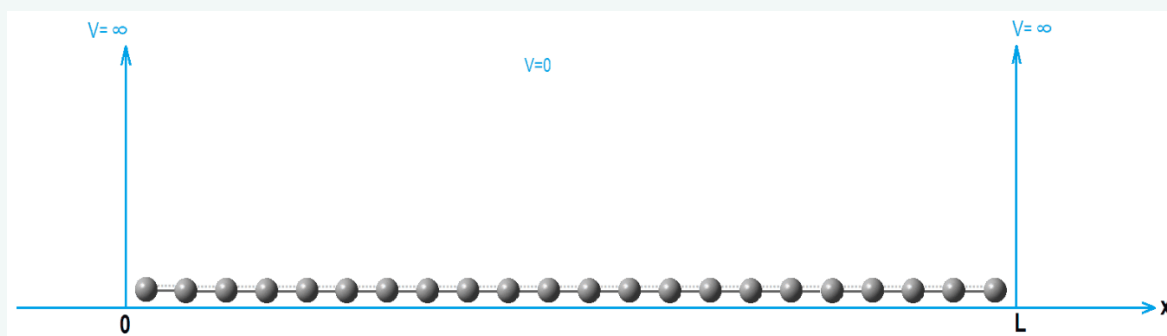


Рисунок 2. Схематическое изображение прямолинейного сопряжённого фрагмента, образованного атомами углерода β -каротина, в одномерном ящике длиной L .

5.2 Рассчитайте энергии (в Дж) двух самых низких энергетических уровней.

5.3 Изобразите волновые функции двух самых низких энергетических уровней, правильно обозначив ось x .

5.4 Схематически изобразите диаграмму энергетических уровней до $n = 4$, показав относительные расстояния между ними.

5.5 Чему равна полная π -энергия (в Дж) молекулы?

5.6 Рассчитайте длину волны (в нм), при которой происходит переход между высшим занятым и низшим свободным энергетическими уровнями.

Для ответа на вопросы 5.7 – 5.8 используйте модель частицы в двумерном ящике.

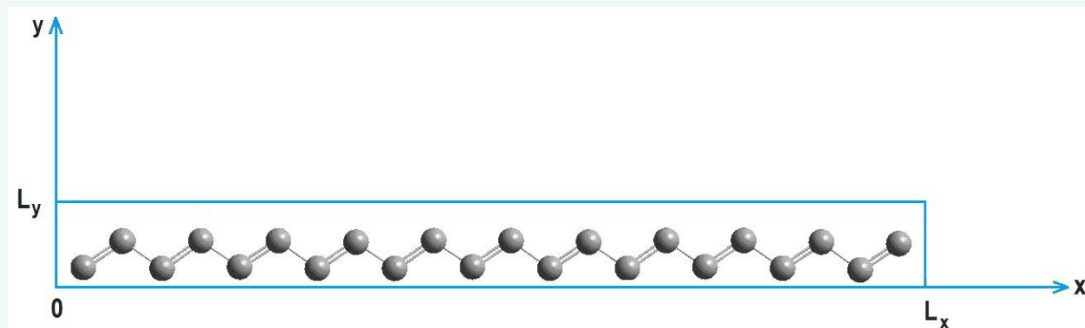


Рисунок 3. Схематическое изображение атомов углерода сопряжённого фрагмента β -каротина в двумерном ящике.

Предположим, что сопряжённый фрагмент состоит из сопряжённых связей, находящихся во взаимном полностью транс-расположении. Движение π -электронов рассматривается в двумерном прямоугольном ящике с размерами $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (рисунок 3).

5.7 Рассчитайте энергии (в Дж) высшего занятого и низшего свободного энергетических уровней и длину волны (в нм), при которой происходит переход между этими энергетическими уровнями.

5.8 Каким должно быть значение L_x (в $\text{\AA}$), чтобы молекула поглощала свет при экспериментальном значении $\lambda_{\text{max}} = 455 \text{ нм}$, если L_y остаётся постоянным и равным $3.0 \text{ \AA}$? (Предположите, что квантовые числа для HOMO и LUMO такие же, как в вопросе 5.7.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 5.1: c) i и iv.**

5.2: $E_1 = 6.35 \times 10^{-21} \text{ J}$; $E_2 = 2.54 \times 10^{-20} \text{ J}$.

- 5.3:** При $0 \leq x \leq L$, где $L = 30.8 \text{ \AA}$,

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

Первая представляет собой одну положительную полуволну; у второй за положительной полуволной следует отрицательная, а внутренний узел расположен при $x = L/2 = 15.4 \text{ \AA}$.

- 5.4:** Изобразите горизонтальные уровни при $E/E_1 = 1, 4, 9, 16$, обозначив их $n = 1, 2, 3, 4$.

Последовательные промежутки между уровнями находятся в отношении $3 : 5 : 7$.

- 5.5:** $E_{\pi, \text{total}} = 6.43 \times 10^{-18} \text{ J}$ на молекулу.

- 5.6:** HOMO $n = 11$, LUMO $n = 12$; $\lambda = 1.36 \times 10^3 \text{ nm}$.

- 5.7:** HOMO (n_x, n_y) = (11, 1), с энергией $E_H = 1.75 \times 10^{-18} \text{ J}$; LUMO (12, 1), с энергией $E_L = 1.95 \times 10^{-18} \text{ J}$; $\lambda = 969 \text{ nm}$.

- 5.8:** При заданном условии неизменности квантовых чисел $L_x = 17.8 \text{ \AA}$.

Решение

Рассматриваемая молекула — **полностью транс-β-каротин**, $C_{40}H_{56}$, со строкой SMILES CC1=C(/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C(C)=C/C=C/C2=C(C)CCCC2(C)C)C(C)(C)CCC1. Эта запись задаёт стереохимию ациклических двойных связей; она не задаёт трёхмерную конформацию или принятую геометрию ящика.

В условии задачи физические константы не приведены. Используем

$$h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Js}, \quad m_e = 9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg}, \quad c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

Каждая пространственная орбиталь вмещает два электрона с противоположными спинами. Следовательно, в основном состоянии 22 π -электрона занимают одиннадцать самых низких пространственных орбиталей.

5.1 — Причина оранжевой окраски

Измеренный максимум поглощения, 455 нм, находится в синей части видимого спектра. В результате поглощения синего/зелёного света в прошедшем или отражённом свете возрастает доля красных/жёлтых длин волн, что и обуславливает оранжевую окраску. Поэтому **верны i и iv**, что соответствует варианту **с**.

Остальные утверждения неверны:

- ii: Наблюдаемый переход связан с поглощением фотона видимого света, а не инфракрасного фотона.
- iii: При двух электронах на каждом уровне в одномерной модели НОМО и LUMO соответствуют уровням 11 и 12. Кроме того, оранжевый свет относится к видимому спектру, а не к инфракрасному.
- v: Отсутствие постоянного дипольного момента не означает, что молекула поглощает в УФ-видимой области. Электронное поглощение зависит от энергии перехода и дипольного момента перехода.

5.2 — Два самых низких одномерных энергетических уровня

Заданная длина ящика равна

$$L = (1.40 \text{ Å})(22) = 30.8 \text{ Å} = 3.08 \times 10^{-9} \text{ m}.$$

Таким образом,

$$E_1 = \frac{h^2}{8m_e L^2} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(3.08 \times 10^{-9} \text{ m})^2} = \boxed{6.35 \times 10^{-21} \text{ J}}.$$

Поскольку $E_n = n^2 E_1$,

$$E_2 = 4E_1 = \boxed{2.54 \times 10^{-20} \text{ J}}.$$

5.3 — Эскизы волновых функций

Пусть $A = \sqrt{2/L}$. Внутри ящика

$$\Psi_1(x) = A \sin \frac{\pi x}{L}, \quad \Psi_2(x) = A \sin \frac{2\pi x}{L}.$$

Обе волновые функции равны нулю на стенках и вне ящика. Обозначьте горизонтальную ось x , отметив следующие положения:

x	0	$L/4$	$L/2$	$3L/4$	L
x , в Å	0	7.70	15.4	23.1	30.8
Ψ_1/A	0	$1/\sqrt{2}$	1	$1/\sqrt{2}$	0
Ψ_2/A	0	1	0	-1	0

Для $n = 1$ изобразите плавную положительную полуволну синусоиды от $x = 0$ до $x = L$ с максимумом $+A$ при $L/2$. У неё нет внутренних узлов.

Для $n = 2$ изобразите один полный период синусоиды: положительный максимум $+A$ при $L/4$, узел при $L/2$ и отрицательный минимум $-A$ при $3L/4$.

Общий знак любой из волновых функций можно изменить на противоположный без изменения её физического смысла.

5.4 — Диаграмма энергетических уровней

Уровни подчиняются соотношению $E_n = n^2 E_1$:

n	E_n/E_1	E_n , в Дж
1	1	6.35×10^{-21}
2	4	2.54×10^{-20}
3	9	5.72×10^{-20}
4	16	1.02×10^{-19}

Изобразите направленную вверх ось энергии с горизонтальными линиями на указанных высотах. Расстояния между уровнями увеличиваются снизу вверх:

$$E_2 - E_1 = 3E_1, \quad E_3 - E_2 = 5E_1, \quad E_4 - E_3 = 7E_1.$$

Следовательно, последовательные промежутки между уровнями находятся в отношении $\boxed{3 : 5 : 7}$.

5.5 — Полная энергия π -электронов

22 электрона заполняют уровни $n = 1, \dots, 11$, по два электрона на уровень. В приближении независимых электронов

$$E_{\pi, \text{total}} = 2 \sum_{n=1}^{11} E_n = 2E_1 \sum_{n=1}^{11} n^2.$$

Используя

$$\sum_{n=1}^{11} n^2 = \frac{11(12)(23)}{6} = 506,$$

получаем

$$E_{\pi, \text{total}} = 1012E_1 = 1012(6.3508469 \times 10^{-21} \text{ Дж}) = \boxed{6.43 \times 10^{-18} \text{ Дж}}.$$

Это полная энергия на молекулу, отсчитанная относительно нулевой потенциальной энергии внутри ящика.

5.6 — Длина волны перехода HOMO–LUMO в одномерной модели

Высший занятый уровень — $n = 11$, а низший свободный — $n = 12$. Поэтому

$$\Delta E = E_{12} - E_{11} = (12^2 - 11^2)E_1 = 23E_1 = 1.4606948 \times 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Приравнявая эту разность энергий энергии фотона, получаем

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Дж·с})(2.99792458 \times 10^8 \text{ м·с}^{-1})}{1.4606948 \times 10^{-19} \text{ Дж}}.$$

Таким образом,

$$\lambda = 1.35993 \times 10^{-6} \text{ м} = \boxed{1.36 \times 10^3 \text{ нм}}.$$

Это предсказанное значение в инфракрасной области существенно отличается от экспериментальных 455 нм, что отражает ограничения заданной одномерной модели.

5.7 — HOMO, LUMO и длина волны в двумерной модели

Запишем энергию в виде

$$E_{n_x, n_y} = A_x n_x^2 + A_y n_y^2,$$

где

$$A_x = \frac{h^2}{8m_e L_x^2} = 8.91223 \times 10^{-21} \text{ Дж}, \quad A_y = \frac{h^2}{8m_e L_y^2} = 6.69407 \times 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Здесь $L_x = 2.60 \times 10^{-9} \text{ m}$ и $L_y = 3.0 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Необходимо проверить порядок расположения двумерных состояний по энергии. Самое низкое состояние с $n_y \geq 2$ — это (1, 2):

$$E_{1,2} = A_x + 4A_y = 2.68654 \times 10^{-18} \text{ J}.$$

Для сравнения,

$$E_{12,1} = 144A_x + A_y = 1.95277 \times 10^{-18} \text{ J} < E_{1,2}.$$

Следовательно, все первые двенадцать пространственных орбиталей имеют $n_y = 1$, при этом $n_x = 1, \dots, 12$. При заполнении одиннадцати орбиталей получаем

$$\boxed{\text{HOMO} = (11, 1)}, \quad \boxed{\text{LUMO} = (12, 1)}.$$

Их энергии равны

$$E_{\text{H}} = 121A_x + A_y = 1.7477873 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.75 \times 10^{-18} \text{ J}},$$

$$E_{\text{L}} = 144A_x + A_y = 1.9527686 \times 10^{-18} \text{ J} \approx \boxed{1.95 \times 10^{-18} \text{ J}}.$$

Одинаковые вклады, соответствующие направлению y , сокращаются в разности энергий:

$$\Delta E = E_{\text{L}} - E_{\text{H}} = 23A_x = 2.0498129 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Используя эту неокруглённую разность энергий,

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = 9.69086 \times 10^{-7} \text{ m} = \boxed{969 \text{ nm}}.$$

5.8 — Длина, необходимая для поглощения при 455 нм

В соответствии с условием оставим квантовые числа HOMO и LUMO равными (11, 1) и (12, 1). Их одинаковый вклад в энергию, соответствующий направлению y , снова сокращается:

$$\Delta E = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

Для поглощения при $\lambda = 455 \times 10^{-9} \text{ m}$

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{23h^2}{8m_e L_x^2}.$$

Выражая положительную длину, получаем

$$L_x = \sqrt{\frac{23h\lambda}{8m_e c}} = \sqrt{\frac{23(6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s})(455 \times 10^{-9} \text{ m})}{8(9.1093837 \times 10^{-31} \text{ kg})(2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}}.$$

Следовательно,

$$L_x = 1.78155 \times 10^{-9} \text{ m} = \boxed{17.8 \text{ \AA}}.$$

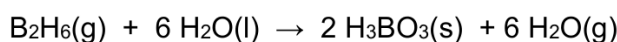
Этот результат получен с использованием явно заданного в вопросе предположения о неизменности квантовых чисел. Если бы при этой меньшей длине все двумерные уровни были заново упорядочены по энергии и заполнены, состояния с $n_y = 2$ вошли бы в число занятых.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Термодинамика в межзвёздном путешествии

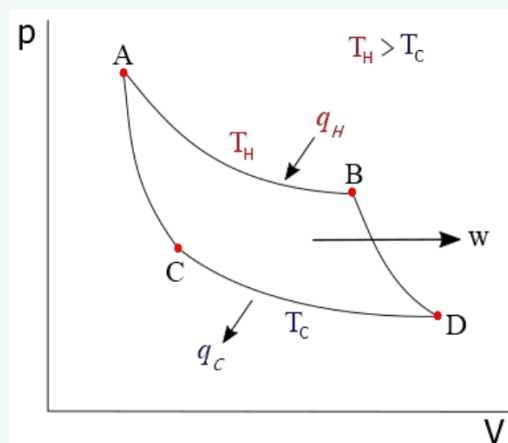
Часть 1

В гипотетической вселенной неизвестное количество диборана участвует в следующей реакции:



Предположим, что в этой гипотетической вселенной полученная в результате этой реакции $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ была полностью сублимирована при 300 К. Необходимая для сублимации энергия была получена за счёт работы, совершённой за **один цикл** идеальной тепловой машины, в которой один моль одноатомного идеального газа проходит цикл, изображённый ниже на диаграмме давление (p) — объём (V):

- $A \rightarrow B$; изотермическое обратимое расширение с получением 250 Дж теплоты (q_H) от нагревателя при температуре 1000 К (T_H).
- $B \rightarrow D$; обратимое адиабатическое расширение.
- $D \rightarrow C$; изотермическое обратимое сжатие при температуре 300 К (T_C) с передачей некоторого количества теплоты (q_C) холодильнику.
- $C \rightarrow A$; обратимое адиабатическое сжатие.



После теплообмена оставшаяся энергия отдаётся в виде работы (w). Кроме того, q_H и q_C связаны с T_C и T_H следующим соотношением:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Коэффициент полезного действия цикла можно найти, разделив работу, совершённую за цикл (w), на теплоту, поглощённую за цикл (q_H).

Даны изменения энтальпии следующих реакций при 300 К.

(1) $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 6 \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{BCl}_3(\text{g}) + 6 \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(1) = -1326 \text{ kJ mol}^{-1}$
(2) $\text{BCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3(\text{g}) + 3 \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(2) = -112.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
(3) $\text{B}_2\text{H}_6(\text{g}) + 6 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_3\text{BO}_3(\text{s}) + 6 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta_r H(3) = -493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
(4) $\frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g})$	$\Delta_r H(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$

6.1 Рассчитайте молярную энтальпию сублимации (в kJ mol^{-1}) для H_3BO_3 при 300 К.

6.2 Рассчитайте $\Delta_r U$ (изменение внутренней энергии) в kJ mol^{-1} при 300 К для приведённых выше реакций (2) и (4) (считайте, что каждый газообразный компонент в каждой реакции ведёт себя как идеальный газ).

6.3 Рассчитайте суммарную работу, совершённую тепловой машиной ($|w|$), в Дж и суммарное количество теплоты, переданное холодильнику ($|q_C|$), в Дж.

6.4 Рассчитайте коэффициент полезного действия описанной выше тепловой машины.

6.5 Рассчитайте изменение энтропии (ΔS) для процессов $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ в тепловой машине в J K^{-1} .

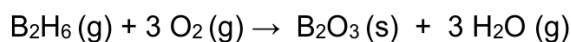
6.6 Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG) в Дж для процессов $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ в тепловой машине.

6.7 Рассчитайте отношение давления в точке А к давлению в точке В цикла (стандартное давление: 1 бар).

6.8 Рассчитайте количество $\text{H}_2(\text{g})$ (в молях), образующегося согласно реакции, приведённой в начале задачи, за один цикл машины.

Часть 2

Межзвёздные путешествия можно осуществлять, используя диборан в качестве ракетного топлива. Реакция горения диборана показана ниже:



Горение диборана исследовали в закрытом сосуде (100 dm^3) при различных температурах и регистрировали равновесные количества веществ.

Температура	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 моль	0.49 моль
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 моль	0.20 моль

Парциальное давление $\text{O}_2(\text{g})$ было установлено равным 1 бар и поддерживалось постоянным при всех условиях.

Предположим, что в этой гипотетической вселенной $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависят от температуры, стандартная молярная энтропия (S°) $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ не изменяется с давлением, все газообразные компоненты ведут себя как идеальные газы, а все вещества при любых температурах остаются в одной и той же фазе, не подвергаясь дополнительному разложению ни до, ни после реакции. Тогда:

6.9 Рассчитайте K_p (константу равновесия, выраженную через давления) при 8930 K и 9005 K.

6.10 Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ реакции в kJ mol^{-1} при 8930 K и 9005 K. (Если вам не удалось найти K_p , используйте $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$.)

6.11 Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ (в kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (в kJ mol^{-1}) и $\Delta_r S^\circ$ (в $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) реакции горения при 298 K. (Если вам не удалось найти K_p , используйте $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$.)

6.12 Отметьте правильный ответ в таблице, определив, является ли реакция горения термодинамически выгодной при приведённых ниже температурах T и стандартном давлении (1 бар).

Температура	Выгодна	Невыгодна
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 Рассчитайте $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) и S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) для $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, используя значения, приведённые в таблице ниже. ($\Delta_f H$ = энтальпия образования, S° = стандартная энтропия)

(Если вам не удалось найти $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ реакции горения, используйте $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

Соединение	ΔH_f (298 K)	S° (298 K)
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** Борная кислота, H_3BO_3 , SMILES `OB(O)O`: $\Delta_{\text{sub}}H = +25.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **6.2:** $\Delta_r U(2) = -120.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r U(4) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **6.3:** $|w| = 175 \text{ J}$; $|q_C| = 75 \text{ J}$.
- **6.4:** $\eta = 0.700 = 70.0\%$.
- **6.5:** $\Delta S_{A \rightarrow B} = +0.250 \text{ J K}^{-1}$; $\Delta S_{D \rightarrow C} = -0.250 \text{ J K}^{-1}$.
- **6.6:** $\Delta G_{A \rightarrow B} = -250 \text{ J}$; $\Delta G_{D \rightarrow C} = +75 \text{ J}$.
- **6.7:** $p_A/p_B = 1.0305 \approx 1.031$.
- **6.8:** Водород, H_2 , SMILES `[H][H]`: $n = 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}$.
- **6.9:** $K_p(8930 \text{ K}) = 1.16$; $K_p(9005 \text{ K}) = 0.915$, с использованием безразмерных констант, нормированных на стандартное состояние.
- **6.10:** $\Delta_r G^\circ(8930 \text{ K}) \approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_r G^\circ(9005 \text{ K}) \approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **6.11:** При 298 K $\Delta_r G^\circ \approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r H^\circ \approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $\Delta_r S^\circ \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.
- **6.12:** **Выгодна:** 298 K и 8930 K. **Невыгодна:** 9005 K и 9100 K.
- **6.13:** Водяной пар, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, SMILES `O`: $\Delta_f H^\circ \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}$, $S^\circ \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Решение

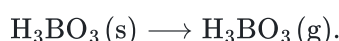
Используем газовую постоянную

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

Для рабочего газа подводимая теплота положительна, а w обозначает работу, совершённую **над** газом, поэтому $\Delta U = q + w$. Работа, отдаваемая машиной, равна $|w|$. В промежуточных вычислениях сохраняются дополнительные значащие цифры.

6.1

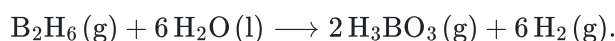
Искомый процесс сублимации борной кислоты имеет вид



Скомбинируем данные реакции следующим образом:

$$(1) + 2(2) - 12(4).$$

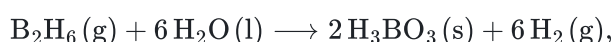
Хлор, трихлорид бора и хлороводород сокращаются, и получается



Энтальпия этой реакции равна

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{gas}} &= -1326 + 2(-112.5) - 12(-92.3) \\ &= -443.4 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Вычтем реакцию (3),



энтальпия которой равна $-493.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. Суммарный процесс имеет вид



с изменением энтальпии

$$-443.4 - (-493.4) = +50.0 \text{ kJ}$$

при сублимации двух молей. Следовательно,

$$\Delta_{\text{sub}}H(300\text{ K}) = +25.0\text{ kJ mol}^{-1}.$$

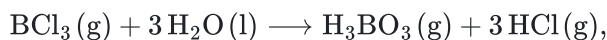
6.2

Для идеальных газов, пренебрегая малыми вкладами pV конденсированных фаз,

$$\Delta_r H = \Delta_r U + \Delta n_g RT,$$

где Δn_g — разность сумм стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов и газообразных реагентов.

Для реакции (2),



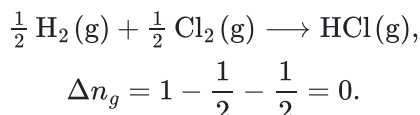
жидкая вода не вносит вклада в Δn_g , поэтому

$$\Delta n_g = (1 + 3) - 1 = 3.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\Delta_r U(2) &= -112.5 - \frac{3(8.314)(300)}{1000} \\ &= -119.9826\text{ kJ mol}^{-1} \\ &\approx -120.0\text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Для реакции (4),



Таким образом,

$$\Delta_r U(4) = \Delta_r H(4) = -92.3\text{ kJ mol}^{-1}.$$

6.3

Из данного соотношения для обратимой тепловой машины получаем

$$|q_C| = |q_H| \frac{T_C}{T_H} = 250 \frac{300}{1000} = 75\text{ J}.$$

После цикла газ возвращается в исходное состояние, поэтому $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$. Суммарная подведённая к нему теплота равна

$$q_{\text{net}} = 250 - 75 = 175\text{ J}.$$

Следовательно, $w = -175\text{ J}$, а совершённая машиной работа равна

$$|w| = 175\text{ J}.$$

6.4

$$\eta = \frac{|w|}{q_H} = \frac{175}{250} = 1 - \frac{300}{1000} = 0.700 = 70.0\%.$$

6.5

Для обратимого изотермического процесса

$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}.$$

В процессе A→B газ поглощает теплоту:

$$\Delta S_{\text{A} \rightarrow \text{B}} = \frac{250}{1000} = +0.250\text{ J K}^{-1}.$$

В процессе D→C он отдаёт теплоту:

$$\Delta S_{D \rightarrow C} = \frac{-75}{300} = -0.250 \text{ J K}^{-1}.$$

На обоих обратимых адиабатических этапах изменение энтропии равно нулю, поэтому суммарное изменение энтропии рабочего газа за цикл равно нулю.

6.6

Энтальпия идеального газа зависит только от температуры. Поэтому для каждого изотермического этапа $\Delta H = 0$ и

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -T\Delta S.$$

Таким образом,

$$\Delta G_{A \rightarrow B} = -1000(0.250) = -250 \text{ J},$$

а

$$\Delta G_{D \rightarrow C} = -300(-0.250) = +75 \text{ J}.$$

6.7

Для обратимого изотермического расширения одного моля

$$q_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_B}{V_A}\right).$$

Поскольку $p_A V_A = p_B V_B$,

$$\frac{V_B}{V_A} = \frac{p_A}{p_B}.$$

Следовательно,

$$\ln\left(\frac{p_A}{p_B}\right) = \frac{250}{(1)(8.314)(1000)},$$

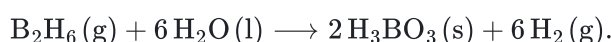
и

$$\frac{p_A}{p_B} = \exp\left(\frac{250}{8314}\right) = 1.030526 \approx 1.031.$$

Стандартное давление в этом отношении давлений сокращается.

6.8

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами, согласующееся с реакцией (3), имеет вид



Вся совершённая работа, равная 175 J, обеспечивает энергию сублимации. Поэтому

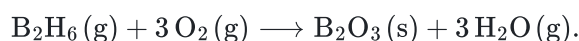
$$n(\text{H}_3\text{BO}_3) = \frac{175 \text{ J}}{25.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}} = 7.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

В реакции на каждые два моля борной кислоты образуются шесть молей водорода:

$$\begin{aligned} n(\text{H}_2) &= \frac{6}{2} n(\text{H}_3\text{BO}_3) \\ &= 3(7.00 \times 10^{-3}) \\ &= 2.10 \times 10^{-2} \text{ mol}. \end{aligned}$$

6.9

Уравнение реакции горения с расставленными коэффициентами имеет вид



Принимая активность чистого твёрдого B_2O_3 равной единице,

$$K_p = \frac{(p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ)^3}{(p_{\text{B}_2\text{H}_6}/p^\circ)(p_{\text{O}_2}/p^\circ)^3}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

Поскольку $p_{\text{O}_2} = p^\circ$, соответствующий множитель равен единице.

Используем $p_i = n_i RT/V$ при $V = 100 \text{ dm}^3$:

Температура	$p_{\text{B}_2\text{H}_6} / \text{бар}$	$p_{\text{H}_2\text{O}} / \text{бар}$
8930 К	$\frac{0.38(0.08314)(8930)}{100} = 2.82127276$	$\frac{0.20(0.08314)(8930)}{100} = 1.48488040$
9005 К	$\frac{0.49(0.08314)(9005)}{100} = 3.66851093$	$\frac{0.20(0.08314)(9005)}{100} = 1.49735140$

Отношения давлений безразмерны, откуда

$$K_p(8930 \text{ К}) = \frac{(1.48488040)^3}{2.82127276} = 1.16045779 \boxed{\approx 1.16},$$

и

$$K_p(9005 \text{ К}) = \frac{(1.49735140)^3}{3.66851093} = 0.91512703 \boxed{\approx 0.915}.$$

6.10

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции равно

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

При 8930 К

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(8930) \ln(1.16045779)}{1000} \\ &= -11.04859 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx -11.0 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

При 9005 К

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= - \frac{(8.314)(9005) \ln(0.91512703)}{1000} \\ &= +6.64018 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\boxed{\approx +6.64 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Это стандартные изменения энергии Гиббса реакции. Фактическое изменение энергии Гиббса реакции при каждом равновесном составе равно нулю.

6.11

По условию $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры. Следовательно,

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ.$$

Вычитая это уравнение, записанное для двух температур, получаем

$$\Delta_r S^\circ = - \frac{\Delta_r G^\circ(9005) - \Delta_r G^\circ(8930)}{9005 - 8930}.$$

Используя неокруглённые значения,

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= - \frac{6.640184 - (-11.048592)}{75} \\ &= -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= \boxed{-235.85035 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx -236 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}. \end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned}
\Delta_r H^\circ &= \Delta_r G^\circ(8930) + 8930 \Delta_r S^\circ \\
&= -11.048592 + 8930(-0.23585035) \\
&= -2117.19224 \text{ kJ mol}^{-1} \\
&\boxed{\approx -2.12 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.
\end{aligned}$$

Эти значения энтальпии и энтропии справедливы и при 298 К. Следовательно,

$$\begin{aligned}
\Delta_r G^\circ(298) &= -2117.19224 - 298(-0.23585035) \\
&= -2046.90884 \text{ kJ mol}^{-1} \\
&\boxed{\approx -2.05 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}}.
\end{aligned}$$

Для независимой проверки можно воспользоваться интегральной формой уравнения Вант-Гоффа,

$$\ln\left(\frac{K_{p,2}}{K_{p,1}}\right) = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right),$$

которая даёт ту же энтальпию реакции.

6.12

В стандартном состоянии горение термодинамически выгодно, когда $\Delta_r G^\circ < 0$.

В данном случае

$$\Delta_r G^\circ(T) = -2117.19224 + 0.23585035T \text{ kJ mol}^{-1},$$

где T выражена в кельвинах. Таким образом:

Температура	$\Delta_r G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Выгодно	Невыгодно
298 К	-2046.91	✓	
8930 К	-11.05	✓	
9005 К	+6.64		✓
9100 К	+29.05		✓

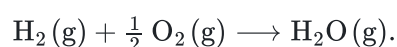
Температура смены знака равна

$$T_* = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ} = \frac{-2117.19224}{-0.23585035} \approx 8977 \text{ К}.$$

Поскольку и $\Delta_r H^\circ$, и $\Delta_r S^\circ$ отрицательны, горение термодинамически выгодно ниже этой температуры.

6.13

Стандартная реакция образования водяного пара имеет вид



Пусть

$$h = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})).$$

Для реакции горения разность сумм энтальпий образования продуктов и реагентов даёт

$$\Delta_r H^\circ = [-1273 + 3h] - [36.40 + 3(0.00)].$$

Следовательно,

$$-2117.19224 = 3h - 1309.40,$$

откуда

$$h = \frac{-2117.19224 + 1309.40}{3} = -269.26408 \approx -269 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Аналогично, пусть

$$s = S^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g}))$$

в $\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Тогда

$$\begin{aligned}\Delta_r S^\circ &= [0.05 + 3s] - [0.23 + 3(0.16)] \\ &= 3s - 0.66.\end{aligned}$$

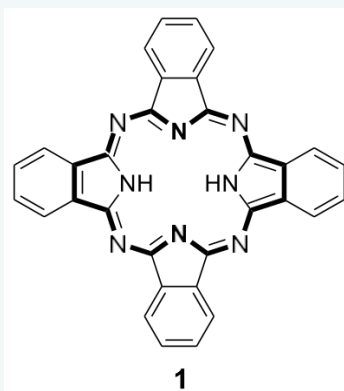
Используя $\Delta_r S^\circ = -0.23585035 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$,

$$s = \frac{-0.23585035 + 0.66}{3} = 0.14138322 \approx 0.141 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Эти значения следуют из заданных данных для гипотетической вселенной.

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

Задача 7: Фталоцианины

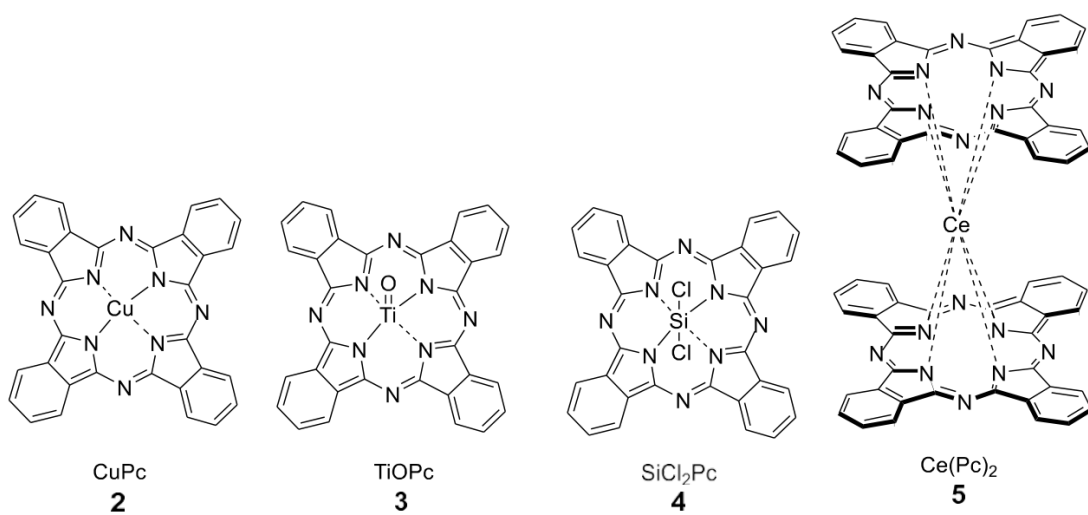


Почётный профессор Özer Bekaroğlu

Термин «фталоцианин» (Pc) происходит от греческих слов «naphtha», означающего «каменное масло», и «сyanine», означающего «тёмно-синий». Турецкого учёного Özer Bekaroğlu можно считать основоположником химии Pc в Турции.

Безметалльный фталоцианин (**1**, H₂Pc) представляет собой большое плоское макроциклическое соединение с формулой (C₈H₄N₂)₄H₂.

7.1 Сколько π-электронов содержится в выделенной жирными линиями области молекулы H₂Pc в соединении **1**, показанном выше?



Рс, содержащие один или два иона металла, называются металлофталоцианинами (МРс) и имеют различное геометрическое строение, как показано выше.

7.2 Заполните таблицу в листе ответов, определив координационные числа центральных ионов в **2–5**.

Центральный ион	Ион меди	Ион титана	Ион кремния	Ион церия
Координационное число				

7.3 Заполните таблицу в листе ответов, определив степень окисления каждого металла (Cu, Ti и Ce) в **2, 3** и **5**.

Металл в соединениях	2	3	5
Степень окисления			

7.4 Заполните таблицу в листе ответов, определив геометрическое строение соединений **2–5**.

Геометрическое строение	Соединение
Октаэдрическое	
Квадратная призма	
Квадратная пирамида	
Плоский квадрат	

7.5 Заполните таблицу в листе ответов, определив магнитные свойства соединений **2–5**.

- Используйте букву «**p**» для обозначения парамагнитных свойств и букву «**d**» для обозначения диамагнитных свойств.

Соединение	Магнитные свойства
2	
3	
4	
5	

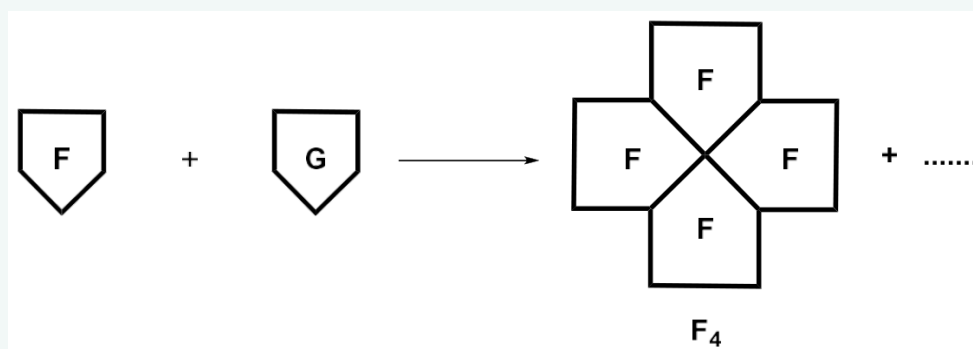
7.6 Запишите электронную конфигурацию иона кремния (Si) в соединении **4** в основном состоянии и найдите все квантовые числа для его 2р-электронов в основном состоянии.

Электронная конфигурация:				
Квантовые числа 2р-электронов:	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	<i>m_s</i>

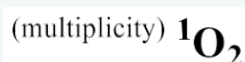
Безметалльный фталоцианин (**1**, H_2Pc) обычно образуется при циклотетрамеризации фталонитрилов. В свою очередь, Pc с различными заместителями называются несимметричными; их можно получить статистической циклизацией двух различных фталонитрилов. Этот метод не обладает селективностью, и продукт представляет собой смесь всех возможных изомеров.

7.7 Изобразите возможные продукты, которые могут образоваться при статистической циклизации с использованием **F** и **G**. Если имеются стереоизомеры, обозначьте их как *цис*- или *транс*-.

- **F** и **G** обозначают два различных симметричных фталонитрила.
- Одним из продуктов является F_4 , показанный ниже.
- Изобразите другие продукты в том же формате, что и F_4 .



Pc используют в качестве фотосенсибилизаторов при фотодинамической терапии (ФДТ) рака благодаря их сильному поглощению в видимой области спектра и высоким молярным коэффициентам поглощения. ФДТ включает три необходимых компонента: **фотосенсибилизатор**, свет и кислород. Ни один из них по отдельности не токсичен, однако вместе они инициируют фотохимическую реакцию, приводящую к образованию цитотоксичного синглетного кислорода ($^1O_2$), способного уничтожать раковые клетки.



- Мультиплетность энергетического уровня определяется как $2S + 1$
- Если два спина параллельны ($\uparrow\uparrow$), то $S = 1$, а если два спина антипараллельны ($\uparrow\downarrow$), то $S = 0$.

7.8 Изобразите диаграмму молекулярных орбиталей (МО) молекулярного кислорода в синглетном состоянии с наименьшей энергией ($^1O_2$) и вычислите порядок связи.

- В этом состоянии нет неспаренных электронов!

7.9 Если длина волны света, необходимого для возбуждения триплетного кислорода в синглетное состояние, составляет 1270 нм, вычислите энергию (в кДж/моль), необходимую для этого перехода.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1:** 18 π -электронов.
- **7.2:** Координационные числа: медь **4**, титан **5**, кремний **6**, церий **8**.
- **7.3:** Степени окисления: **2:** +2; **3:** +4; **5:** +4.
- **7.4:** Октаэдрическое: **4**; квадратная призма: **5**; квадратная пирамида: **3**; плоский квадрат: **2**.
- **7.5:** **2:** p; **3:** d; **4:** d; **5:** d.
- **7.6:** Si^{4+} : $1s^2 2s^2 2p^6$. Шесть наборов квантовых чисел: $(2, 1, -1, \pm \frac{1}{2})$, $(2, 1, 0, \pm \frac{1}{2})$ и $(2, 1, +1, \pm \frac{1}{2})$, причём в каждом случае учитываются оба знака.
- **7.7:** Шесть продуктов, включая приведённый пример: F_4 , F_3G , *цис*- F_2G_2 , *транс*- F_2G_2 , FG_3 и G_4 .

- **7.8:** Разместите два электрона, занимающие самые высокие по энергии заполненные уровни, в виде пары на одной из вырожденных π^* -орбиталей; другую оставьте пустой. Порядок связи: **2**.
- **7.9:** 94.2 kJ mol^{-1} .

Решение

7.1 — Электроны в выделенном контуре

Соединение **1** — безметалльный фталоцианин, H_2Pc , с молекулярной формулой $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{N}_8$.

SMILES: c12[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[nH]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

Выделенный жирными линиями сопряжённый контур содержит девять двойных связей. Каждая вносит два π -электрона:

$$N_{\pi} = 9(2) = 18.$$

Это также соответствует правилу Хюккеля $4n + 2$ при $n = 4$. Подсчёт относится к выделенному контуру, поэтому остальные связи бензольных фрагментов не учитываются.

7.2 — Координационные числа

Каждый фталоцианиновый лиганд координируется через четыре направленных внутрь атома азота.

Координационное число равно числу непосредственно связанных с центральным атомом донорных атомов; кратная связь с одним донорным атомом по-прежнему даёт вклад, равный единице.

Соединение	Донорные атомы, окружающие центральный атом	Координационное число
2 , фталоцианин меди(II)	Четыре атома азота	4
3 , фталоцианин оксотитана(IV)	Четыре атома азота и один атом кислорода	5
4 , фталоцианин дихлоридокремния(IV)	Четыре атома азота и два атома хлора	6
5 , бис(фталоцианинато)церий(IV)	По четыре атома азота от каждого из двух лигандов	8

Следующие записи SMILES задают структуры и координационные связи в них. Стрелки $\rightarrow$ обозначают координационные связи, направленные от донора к центральному атому. Пространственное строение этих соединений указано в **7.4**.

- **2 — Фталоцианин меди(II), CuPc :**

[Cu+2]1234.c56[n-]>1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]>3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6

- **3 — Фталоцианин оксотитана(IV) (фталоцианин титанила), TiOPc :**

[O-2]>[Ti+4]1234.c56[n-]>1c(c7cccc75)nc5n->2c(c7cccc75)nc5[n-]>3c(c7cccc75)nc5n->4c(c7cccc75)n6

- **4 — Фталоцианин дихлоридокремния(IV), SiCl_2Pc :**

Cl[Si-2]1234(Cl).c56n1c(c7cccc75)nc5[n+]2c(c7cccc75)nc5n3c(c7cccc75)nc5[n+]4c(c7cccc75)n6

- **5 — Бис(фталоцианинато)церий(IV), $\text{Ce}(\text{Pc})_2$:**

[Ce+4]12345678.c9%10[n-]>1c(c%11cccc%119)nc9n->2c(c%11cccc%119)nc9[n-]>3c(c%11cccc%119)nc9n->4c(c%11cccc%119)n%10.c9%10[n-]>5c(c%11cccc%119)nc9n->6c(c%11cccc%119)nc9[n-]>7c(c%11cccc%119)nc9n->8c(c%11cccc%119)n%10

Для **4** запись SMILES с обычными связями использует разделение формальных зарядов для представления шестикоординационного кремния. Формальные заряды $\text{Si}-2$ и двух $[\text{n}+]$ отличаются от степеней окисления; степень окисления кремния равна $+4$. Для **3** ионное представление с донорно-акцепторной связью задаёт

присоединение концевой оксолиганда, не пытаясь полностью отразить кратный характер связи титан–кислород.

7.3 — Степени окисления

Отщепление двух протонов внутренних групп N–H от безметалльного фталоцианина даёт фталоцианинат(2–)-лиганд, Pc^{2-} , с формулой $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8^{2-}$.

SMILES: c12[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)nc2[n-]c(c3cccc32)nc2nc(c3cccc32)n1

Концевой атом кислорода в **3** представляет собой оксидный лиганд, O^{2-} , SMILES [O-2]. Все три комплекса нейтральны, поэтому баланс зарядов даёт:

Соединение	Баланс зарядов	Центральный ион и его SMILES	Степень окисления
2	$x - 2 = 0$	Медь(II), Cu^{2+} , <chem>[Cu+2]</chem>	+2
3	$x - 2 - 2 = 0$	Титан(IV), Ti^{4+} , <chem>[Ti+4]</chem>	+4
5	$x + 2(-2) = 0$	Церий(IV), Ce^{4+} , <chem>[Ce+4]</chem>	+4

7.4 — Геометрия координационного окружения

Геометрическое строение	Соединение	Описание требуемого рисунка
Октаэдрическое	4	Четыре донорных атома азота образуют экваториальный квадрат; два хлоридных лиганда занимают противоположные аксиальные положения.
Квадратная призма	5	Восемь донорных атомов азота образуют два параллельных квадрата, расположенных точно один над другим, а церий находится между двумя фталоцианиновыми лигандами.
Квадратная пирамида	3	Четыре донорных атома азота образуют квадратное основание, а концевой атом кислорода занимает апикальное положение.
Плоский квадрат	2	Медь и четыре донорных атома азота лежат в одной плоскости, причём донорные атомы окружают медь, располагаясь приблизительно в вершинах квадрата.

Таким образом, два аксиальных хлоридных лиганда в **4** находятся в *транс*-положении. Одни лишь строки SMILES не задают эти пространственные расположения.

7.5 — Магнитные свойства

Частица с неспаренным электроном парамагнитна; частица, у которой все электроны спарены, диамагнитна. Фталоцианинатные лиганды здесь представляют собой дианионы с замкнутой электронной оболочкой.

Соединение	Электронная конфигурация центрального иона	Число неспаренных электронов	Магнитные свойства
2	$\text{Cu}^{2+} : [\text{Ar}] 3d^9$	1	p
3	$\text{Ti}^{4+} : [\text{Ar}], 3d^0$	0	d
4	$\text{Si}^{4+} : [\text{Ne}]$	0	d
5	$\text{Ce}^{4+} : [\text{Xe}], 4f^0$	0	d

У меди(II) при распределении девяти электронов по пяти *d*-орбиталям неизбежно остаётся один неспаренный электрон.

7.6 — Электронная конфигурация кремния и квантовые числа

В **4** фталоцианинатный лиганд имеет заряд -2 , а каждый хлорид-ион, Cl^- , SMILES [Cl-], имеет заряд -1 . Следовательно,

$$x - 2 - 1 - 1 = 0 \implies x = +4.$$

Центральный ион — кремний(IV), Si^{4+} , SMILES [si+4]. Атомный номер кремния равен 14, поэтому этот ион содержит $14 - 4 = 10$ электронов:

$$1s^2 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}].$$

Для каждого $2p$ -электрона $n = 2$ и $l = 1$. Три возможных значения орбитального магнитного квантового числа: $m_l = -1, 0, +1$. Каждая орбиталь содержит два электрона с противоположными спинами:

Электрон	n	l	m_l	m_s
1	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$
2	2	1	-1	$-\frac{1}{2}$
3	2	1	0	$+\frac{1}{2}$
4	2	1	0	$-\frac{1}{2}$
5	2	1	+1	$+\frac{1}{2}$
6	2	1	+1	$-\frac{1}{2}$

7.7 — Продукты статистической циклизации

Четыре структурных блока занимают четыре последовательных положения по периметру макроцикла. Поскольку **F** и **G** по отдельности симметричны, ориентация каждого из них не создаёт дополнительных вариантов.

Изобразите каждый продукт с помощью приведённой в условии схемы с четырьмя лучами, заполняя её **верхний, правый, нижний и левый** секторы следующим образом:

Продукт	Верхний	Правый	Нижний	Левый	Описание
F_4 , приведён в условии	F	F	F	F	Четыре звена F
F_3G	F	F	F	G	Три звена F и одно звено G
<i>цис</i> - F_2G_2	F	F	G	G	Одинаковые звенья занимают соседние секторы
<i>транс</i> - F_2G_2	F	G	F	G	Одинаковые звенья занимают противоположные секторы
FG_3	F	G	G	G	Одно звено F и три звена G
G_4	G	G	G	G	Четыре звена G

Таким образом, помимо приведённого F_4 , необходимо изобразить **ещё пять продуктов**.

Чтобы установить полноту перечня, классифицируем продукты по числу звеньев G:

- Ноль или четыре звена G дают по одному варианту расположения.
- Одно или три звена G дают по одному варианту расположения, поскольку все положения совмещаются поворотами.
- Два звена G дают два варианта расположения: соседнее или противоположное.

Следовательно,

$$N_{\text{различных продуктов}} = 1 + 1 + 2 + 1 + 1 = \boxed{6}.$$

Обозначения *цис/транс* выше соответствуют терминологии условия. Конкретные заместители, определяющие **F** и **G**, не указаны, поэтому для этих абстрактных продуктов нельзя задать однозначные названия молекул или химические записи SMILES, выходящие за рамки описания их структурных блоков.

7.8 — Диаграмма МО синглетного кислорода и порядок связи

Рассматриваемая молекула — синглетный молекулярный кислород, $^1O_2$, связность которого задаётся SMILES $O=O$. Обычная запись SMILES не задаёт его спиновую мультиплетность или заселённость орбиталей; их необходимо указывать отдельно.

Имеется 12 валентных электронов. Следуя заданному в условии представлению со спаренными электронами, заполним орбитали, как показано ниже. Энергия возрастает снизу вверх; две ячейки в каждой строке π обозначают вырожденные орбитали.

Уровень МО, начиная с самого высокого	Заселённость
$\sigma^*(2p_z)$	[]
$\pi^*(2p)$, две вырожденные орбитали	[↑↓] []
$\pi(2p)$, две вырожденные орбитали	[↑↓] [↑↓]
$\sigma(2p_z)$	[↑↓]
$\sigma^*(2s)$	[↑↓]
$\sigma(2s)$	[↑↓]

Заполненной можно показать любую из двух ячеек вырожденных π^* -орбиталей. Заполненные орбитали внутренней оболочки, $\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2$, в таблице опущены; их связывающий и разрыхляющий вклады взаимно компенсируются.

На требуемой диаграмме все электроны спарены, что даёт

$$S = 0, \quad 2S + 1 = 1.$$

Числа валентных электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях равны

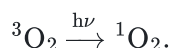
$$N_b = 2 + 2 + 4 = 8, \quad N_{ab} = 2 + 2 = 4.$$

Следовательно,

$$\text{Порядок связи} = \frac{N_b - N_{ab}}{2} = \frac{8 - 4}{2} = 2.$$

7.9 — Энергия возбуждения из триплетного состояния в синглетное

Триплетный молекулярный кислород, $^3\text{O}_2$, имеет ту же запись связности SMILES O=O; его триплетное электронное состояние необходимо указывать отдельно. Возбуждение описывается переходом



При поглощении одного фотона на молекулу

$$E_{\text{фотона}} = \frac{hc}{\lambda}, \quad E_{\text{молярная}} = \frac{N_A hc}{\lambda}.$$

Используя стандартные значения постоянных в СИ

$$\begin{aligned} h &= 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ J s}, \\ c &= 2.99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}, \\ N_A &= 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \end{aligned}$$

и

$$\lambda = 1270 \text{ nm} = 1.270 \times 10^{-6} \text{ m},$$

получаем

$$E_{\text{фотона}} = \frac{(6.62607015 \times 10^{-34})(2.99792458 \times 10^8)}{1.270 \times 10^{-6}} = 1.56413 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Таким образом,

$$E_{\text{молярная}} = (1.56413 \times 10^{-19})(6.02214076 \times 10^{23}) = 9.41941 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1},$$

или

$$E_{\text{молярная}} = 94.2 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

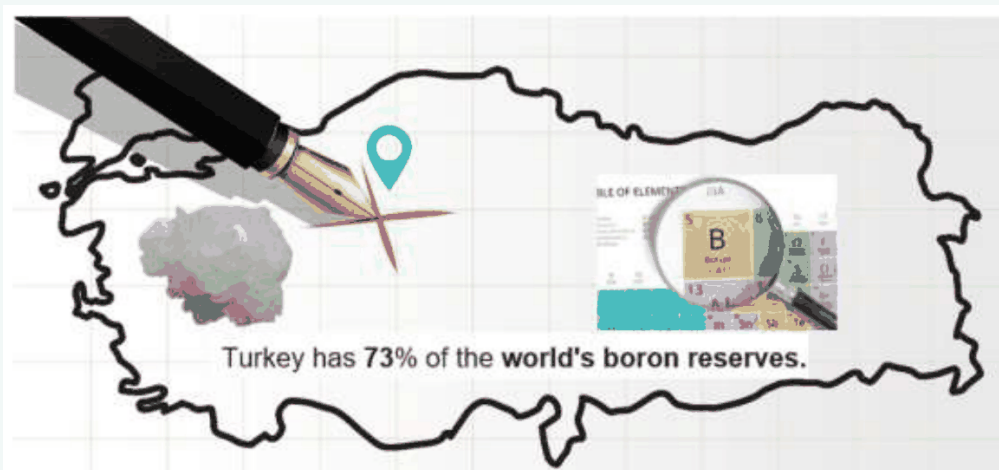
Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Соединения бора и хранение водорода

14% от общего числа баллов

Вопрос	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	Всего
Баллы	3	3	4	4	4	4	6	3	58
Вопрос	8.9	8.10	8.11	8.12	8.13	8.14	8.15	8.16	
Баллы	2	3	2	4	4	4	2	2	
Вопрос	8.17								
Баллы	4								

Задача 8. Соединения бора и хранение водорода



Борогидрид натрия (NaBH_4) и аммиак-боран (BNH_6) — наиболее изученные материалы для химического хранения водорода. В этой задаче вы познакомитесь с химией бора и использованием соединений бора в качестве материалов для хранения водорода.

Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n \text{H}_2\text{O}$) — борсодержащий минерал, добываемый компанией ETI Mining Company в Турции. NaBH_4 можно синтезировать восстановлением безводной буры металлическим натрием в атмосфере водорода под высоким давлением в присутствии диоксида кремния (кремнезёма) при 700°C ; этот способ называется процессом Байера. В этом процессе весь водород запасается в NaBH_4 . С другой стороны, было показано, что аммиак-боран (BNH_6) можно синтезировать реакцией NaBH_4 с сульфатом аммония в сухом тетрагидрофуране (THF) при 40°C (**Подсказка:** синтез BNH_6 необходимо проводить в вытяжном шкафу с хорошей вентиляцией, поскольку одним из побочных продуктов является горючий газ). В то время как NaBH_4 является ионным соединением, аммиак-боран представляет собой аддукт кислоты и основания Льюиса.

8.1. Напишите уравнение реакции синтеза NaBH_4 из безводной буры и расставьте коэффициенты.

8.2. Напишите уравнение реакции синтеза аммиак-борана из NaBH_4 и расставьте коэффициенты.

8.3. Изобразите пространственное строение иона BH_4^- и молекулы BNH_6 .

8.4. Рассчитайте массовое содержание водорода в NaBH_4 и BNH_6 в процентах (мас.%).

Водород, запасённый в обоих соединениях, можно высвободить посредством реакций гидролиза в присутствии подходящего катализатора при комнатной температуре. При гидролизе 1 моль NaBH_4 и BNH_6 выделяются соответственно 4 и 3 моль газообразного H_2 , а также образуется метаборат-анион, содержащий связи B-O.

8.5. Напишите уравнения реакций гидролиза NaBH_4 и BNH_6 и расставьте коэффициенты.

Одним из простейших устойчивых боратов является оксид бора(III) (B_2O_3). Возможно образование высших боратов, таких как $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, имеющих циклические структуры со связями B-O. Поскольку B_2O_3 является кислотным соединением, он легко реагирует с водой с образованием борной кислоты (H_3BO_3). С другой стороны, при реакции B_2O_3 с аммиаком при высокой температуре и высоком давлении образуется двумерный нитрид бора, состоящий из плоских графитоподобных слоёв с чередующимися атомами B и N.

8.6. Напишите уравнения реакций синтеза борной кислоты и нитрида бора и расставьте коэффициенты.

8.7. Изобразите структуры иона $B_3O_6^{3-}$, борной кислоты и отдельного двумерного слоя нитрида бора.

Подсказка: изобразите в структуре нитрида бора не менее 10 атомов В.

Кроме того, важным классом соединений бора являются соединения В-Н, называемые боранами. Простейший устойчивый боран — диборан (B_2H_6), и многие высшие бораны можно получить пиролизом диборана. Диборан можно синтезировать обменной реакцией галогенида бора с источником гидрид-иона.

8.8. Напишите уравнение реакции синтеза диборана из BF_3 и $LiBH_4$ и расставьте коэффициенты.

Подсказка: оба продукта являются соединениями бора.

8.9. Изобразите пространственное строение молекулы диборана. **Подсказка:** в структуре отсутствует связь В-В.

BH_3 (боран) — неустойчивая и высокореакционноспособная молекула. Поэтому при обычных условиях его невозможно выделить в виде BH_3 . Однако его можно стабилизировать реакцией с монооксидом углерода с образованием карбонила борана (BH_3CO), представляющего собой аддукт борана. Получение BH_3CO играет важную роль в изучении химии боранов, поскольку указывает на вероятное существование молекулы борана.

8.10. Изобразите электронную структуру Льюиса молекулы BH_3-CO , указав формальные заряды.

8.11. Какое из утверждений, приведённых в вашем листе ответов, описывает изменение связи C—O в молекуле CO при образовании связи между BH_3 и CO? Отметьте правильный вариант.

- ☐ Она удлиняется, поскольку происходит обратное π -донирование от BH_3 к CO.
- ☐ Она удлиняется, поскольку CO передаёт π -связывающие электроны BH_3 .
- ☐ Она не изменяется или изменяется незначительно, поскольку CO передаёт BH_3 свои преимущественно несвязывающие электроны.
- ☐ Она укорачивается, поскольку CO передаёт π^* -разрыхляющие электроны BH_3 .

Боразин состоит из образующих цикл звеньев В—N с одинарными и двойными связями и атомов водорода, присоединённых к этим атомам; он имеет молекулярную формулу $B_3N_3H_6$ и изоструктурен бензолу. Боразин можно синтезировать в две стадии: сначала получить симметрично тризамещённое хлорпроизводное боразина ($B_3N_3H_3Cl_3$) реакцией хлорида аммония с трихлоридом бора, а затем восстановить $B_3N_3H_3Cl_3$ с помощью $LiBH_4$ в THF.

8.12. Напишите уравнения реакций двухстадийного синтеза боразина из хлорида аммония в THF (тетрагидрофуране) и расставьте коэффициенты. **Подсказка:** THF стабилизирует один из продуктов, образуя аддукт кислоты и основания Льюиса.

8.13. Изобразите молекулярные структуры боразина и его симметрично тризамещённого хлорпроизводного.

Катализаторы — вещества, ускоряющие реакции за счёт того, что они позволяют реакциям протекать по пути с более низким энергетическим барьером. Каталитическую активность катализаторов обычно характеризуют частотой оборотов (TOF), которую рассчитывают делением количества продукта в молях на количество активного катализатора в молях и время ($TOF = \text{количество продукта в молях} / (\text{количество катализатора в молях} \times \text{время})$). Типичный гидролиз BNH_6 проводили в 10.0 мл воды с использованием 100.0 мМ BNH_6 и 5.0 мг катализатора CuPt/C (наночастицы сплава CuPt на носителе из технического углерода, содержащие 8.2 мас.% атомов Pt). За 5 минут выделилось 67.25 мл газообразного водорода.

8.14. Считая, что каталитическая реакция протекает при стандартных условиях (1 атм и 273.15 К), рассчитайте TOF (min^{-1}) катализатора CuPt/C в реакции гидролиза BNH_6 в расчёте только на атомы Pt, используя объём выделившегося газообразного водорода.

В результате подробного кристаллографического анализа синтезированных наночастиц сплава Cu_xPt_y (индексы обозначают молярные проценты атомов в структуре сплава) было установлено, что гранецентрированная кубическая (ГЦК) элементарная ячейка образована атомами Pt; предполагается, что

атомы Pt на гранях ГЦК-ячейки замещаются атомами Cu с образованием наночастиц сплава замещения Cu_xPt_y . Используя эту информацию, ответьте на следующие вопросы.

8.15. Определите состав наночастиц сплава, найдя x и y в Cu_xPt_y .

8.16. Изобразите описанную кристаллическую элементарную ячейку наночастиц сплава Cu_xPt_y , указав положения всех атомов в ячейке.

8.17. Другой сплав имеет состав Cu_2Pt_1 . Предположите, что этот сплав также имеет ГЦК-ячейку с длиной ребра 380 пм, но атомы Cu и Pt случайным образом распределены по атомным позициям. Рассчитайте плотность этого сплава в g/cm^3 .

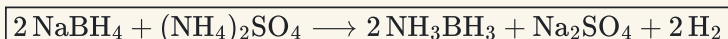
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• **8.1.**



• **8.2.**

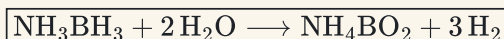
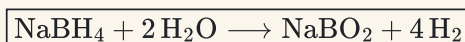


• **8.3.** Борогидрид-ион, $[\text{BH}_4^-]$: **тетраэдрическое строение**. Аммиак-боран, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$: **приблизительно тетраэдрическая координация как вокруг B, так и вокруг N**, с тремя атомами H у каждого центра и одинарной связью B–N.

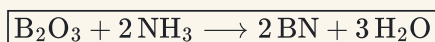
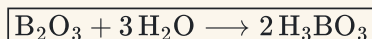
• **8.4.**

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = 10.66\%, \quad w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = 19.59\%$$

• **8.5.**

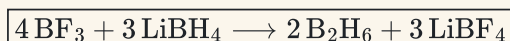


• **8.6.**



• **8.7.** Циклический триметаборат-ион, $[\text{O}^-]\text{B}1\text{O}3([\text{O}^-])\text{O}3([\text{O}^-])\text{O}1$: шестичленный цикл с чередующимися атомами B–O и одним концевым O^- у каждого B. Борная кислота, $\text{O}3(\text{O})\text{O}$: плоская тригональная структура $\text{B}(\text{OH})_3$. Гексагональный нитрид бора: плоский слой из шестиугольных ячеек с чередующимися вершинами B и N; фрагмент из семи конденсированных шестиугольников содержит **12 атомов B и 12 атомов N**. Протяжённый слой не имеет конечной молекулярной записи SMILES.

• **8.8.**

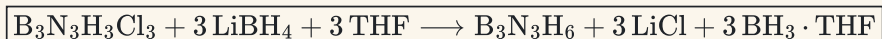
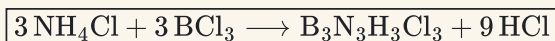


• **8.9.** Диборан содержит **четыре концевых атома H и два мостиковых атома H**, образующих две трёхцентровые двухэлектронные связи B–H–B, без прямой связи B–B. Схематическая строка, передающая связность, имеет вид $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$; ограниченность этой записи при описании многоцентровых связей поясняется ниже.

• **8.10.** Карбонил борана, $[\text{BH}_3^-]\text{C}\#[\text{O}^+]$: три одинарные связи B–H, одна одинарная связь B–C и тройная связь $\text{C}\equiv\text{O}$. У O имеется одна неподелённая электронная пара. Формальные заряды: **B = –1, C = 0, O = +1; все H = 0**.

- **8.11. Третье утверждение:** «Она не изменяется или изменяется незначительно, поскольку CO передаёт BH_3 свои преимущественно несвязывающие электроны».

- **8.12.**



- **8.13.** Боразин: плоский шестичленный цикл с чередующимися атомами B/N и одним H у каждого атома. Одна из резонансных структур Кекуле имеет запись SMILES $[\text{BH}-]1=[\text{NH}+][\text{BH}-][\text{NH}+][\text{BH}-][\text{NH}+]1$. Его **В,В',В"-трихлорпроизводное** содержит Cl у всех трёх атомов B и H у всех трёх атомов N: $[\text{B}-]1(\text{Cl})=[\text{NH}+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}+][\text{B}-](\text{Cl})=[\text{NH}+]1$.

- **8.14.**

$$\text{TOF} = 285.5 \text{ min}^{-1} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$$

- **8.15.**

$$x = 75, \quad y = 25$$

Таким образом, атомный состав — $\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}$, а простейшее атомное соотношение — Cu_3Pt .

- **8.16.** Изобразите куб с **Pt** во всех восьми вершинах и **Cu** в центрах всех шести граней.

- **8.17.**

$$\rho = 13.0 \text{ g cm}^{-3}$$

Решение

В условии задачи не приведена таблица атомных масс или констант. В численных расчётах используются следующие стандартные значения:

Элемент	H	B	N	Na	Cu	Pt
Молярная масса атомов / g mol^{-1}	1.008	10.81	14.01	22.99	63.55	195.08

$$R = 0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Ниже встречаются следующие небольшие молекулы: водород $[\text{H}][\text{H}]$, вода O, аммиак N, хлороводород Cl и тетрагидрофуран (THF) C1CCOC1. В записях SMILES солей точка разделяет ионные компоненты. Для твёрдых веществ с протяжённой сетчатой структурой не существует единственной конечной молекулярной записи SMILES; их формулы и структуры указываются непосредственно.

8.1. Синтез борогидрида натрия

Кислородсодержащим побочным продуктом является метасиликат натрия, Na_2SiO_3 . Все четыре атома B из одной формульной единицы безводной буры переходят в борогидрид натрия, $[\text{Na}+].[\text{BH}_4-]$.

Пусть коэффициент перед кремнезёмом, а следовательно, и перед метасиликатом натрия равен s . Баланс кислорода даёт

$$7 + 2s = 3s \Rightarrow s = 7.$$

Для четырёх формульных единиц NaBH_4 требуется 16 атомов H, которые поступают из восьми молекул водорода. Тогда из баланса натрия следует

$$2 + n_{\text{Na}} = 4 + 2(7) \Rightarrow n_{\text{Na}} = 16.$$

Таким образом, при 700 °C в атмосфере водорода под высоким давлением

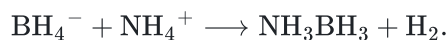


Безводный тетраборат натрия, кремнезём и метасиликат натрия — твёрдые вещества с сетчатой структурой; конечная молекулярная запись SMILES не описывала бы их строение в твёрдом состоянии.

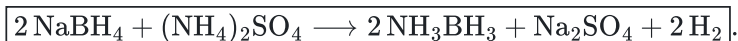
8.2. Синтез аммиак-борана

Один атом водорода, связанный с В, и один атом водорода из иона аммония соединяются с образованием газообразного водорода. Оставшиеся фрагменты аммиака и борана образуют аддукт кислоты и основания Льюиса — аммиак-боран, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$.

Сокращённое ионное уравнение имеет вид



Ион аммония имеет запись $[\text{NH}_4^+]$. Поскольку сульфат аммония содержит два иона аммония,



Реакцию проводят в сухом THF при 40 °C. Горючим газообразным побочным продуктом является водород.

Соли — сульфат аммония, $[\text{NH}_4^+][\text{NH}_4^+][\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$, и сульфат натрия, $[\text{Na}^+][\text{Na}^+][\text{O}^-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O}^-]$.

8.3. Пространственное строение борогидрид-иона и аммиак-борана

В борогидрид-ионе, $[\text{BH}_4^-]$, у В имеются четыре связывающие электронные пары и нет неподелённых пар. Поэтому теория отталкивания электронных пар валентной оболочки (VSEPR) предсказывает тетраэдрическое расположение:

$$\angle \text{H}-\text{B}-\text{H} \approx 109.5^\circ.$$

Чтобы изобразить его, поместите В в центре, расположив две связи В—Н в плоскости страницы, одну сплошную клиновидную связь направьте к наблюдателю, а одну штриховую клиновидную связь — от него. Заключите структуру в квадратные скобки и укажите общий отрицательный заряд.

В аммиак-боране, $[\text{NH}_3^+][\text{BH}_3^-]$, азот передаёт свою неподелённую электронную пару электронодефицитному бору. В результате каждый центр имеет четыре связи: три с Н и одну с другим центральным атомом. Оба центра имеют приблизительно тетраэдрическую координацию.

Изобразите одинарную связь В—N с тремя атомами Н, тетраэдрически расположенными вокруг каждого из её концов. Подходящим изображением будет заторможенная конформация относительно этой связи. SMILES задаёт связность и формальные заряды, но не фиксирует эту конформацию.

8.4. Массовое содержание водорода в процентах

Массовое содержание водорода в процентах равно

$$w_{\text{H}} = \frac{\text{масса Н в одном моле соединения}}{\text{молярная масса соединения}} \times 100\%.$$

Для борогидрида натрия

$$M(\text{NaBH}_4) = 22.99 + 10.81 + 4(1.008) = 37.832 \text{ g mol}^{-1},$$

поэтому

$$w_{\text{H}}(\text{NaBH}_4) = \frac{4(1.008)}{37.832} \times 100\% = 10.66\%.$$

Для аммиак-борана

$$M(\text{BNH}_6) = 10.81 + 14.01 + 6(1.008) = 30.868 \text{ g mol}^{-1},$$

и

$$w_{\text{H}}(\text{BNH}_6) = \frac{6(1.008)}{30.868} \times 100\% = 19.59\%.$$

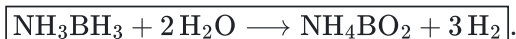
Это содержание водорода в самих соединениях.

8.5. Реакции гидролиза

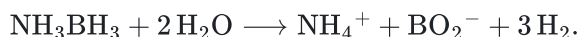
Используя указанные в условии метаболаты в качестве продуктов, получаем



и



Второе уравнение можно равнозначно записать в виде

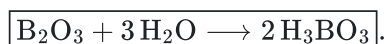


Продуктами являются метаборат натрия и метаборат аммония. Формальное мономерное представление Льюиса для **метаборат-иона** имеет вид $[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$; соответствующие записи SMILES формульных единиц — $[\text{Na}+].[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$ и $[\text{NH}_4+].[\text{B}-](=\text{O})=\text{O}$. Эти представления формульных единиц не описывают гидратацию или конденсированные структуры боратов.

В обоих уравнениях соблюдается баланс каждого элемента, и они дают указанные четыре и три эквивалента водорода. Часть водорода, выделяющегося в виде газа, поступает из воды, поэтому выход газа не определяется лишь исходным массовым содержанием водорода, рассчитанным в 8.4.

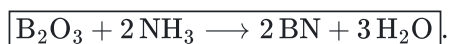
8.6. Образование борной кислоты и нитрида бора

Гидратация кислотного оксида даёт **борную кислоту**, $\text{ОВ}(\text{O})\text{O}$:



Её структурная формула — $\text{B}(\text{OH})_3$.

При высокой температуре и высоком давлении реакция с аммиаком даёт нитрид бора и воду:



Оба атома В входят в состав нитрида, а три атома О переходят в три молекулы воды.

8.7. Структуры борат-иона, борной кислоты и нитрида бора

Для **циклического триметаборат-иона**, $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, с записью SMILES $[\text{O-}]\text{B1OB}([\text{O-}])\text{OB}([\text{O-}])\text{O1}$:

- Изобразите шестичленный цикл с последовательностью $\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-\text{B}-\text{O}$.
- Присоедините к каждому В один дополнительный концевой атом О.
- Укажите у каждого концевого О формальный заряд -1 ; три мостиковых атома О нейтральны.
- Каждый В связан с тремя атомами О и имеет приблизительно плоскую тригональную координацию.

Это даёт три атома В, шесть атомов О и общий заряд -3 .

Для **борной кислоты**, $\text{ОВ}(\text{O})\text{O}$, изобразите центральный В, связанный с тремя гидроксильными группами:



Атом В и три непосредственно связанных с ним атома О лежат в одной плоскости, а углы $\text{O}-\text{B}-\text{O}$ составляют приблизительно 120° . Каждый О несёт один Н.

Для **слоя гексагонального нитрида бора** изобразите плоскую сетку из конденсированных шестиугольников. Обозначьте последовательные вершины попеременно В и N, чтобы каждая связь соединяла разные атомы. Каждый В имеет трёх соседей N, а каждый N — трёх соседей В.

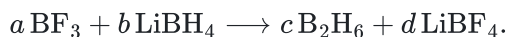
Конкретный фрагмент, удовлетворяющий требованию к размеру, можно получить, изобразив один центральный шестиугольник и присоединив по одному шестиугольнику к каждой из его шести сторон. Полученный фрагмент из семи шестиугольников имеет **24 вершины: 12 атомов В и 12 атомов N**. Обозначьте продолжение решётки по его периметру. Бесконечный слой невозможно закодировать конечной молекулярной записью SMILES.

8.8. Синтез диборана

Реагентами являются **трифторид бора**, $\text{FB}(\text{F})\text{F}$, и **борогидрид лития**, $[\text{Li}+].[\text{BH}_4-]$.

Из подсказки следует, что литийсодержащий продукт — **тетрафтороборат лития**, $[\text{Li}+].[\text{B}-](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, а не продукт, не содержащий бора.

Запишем

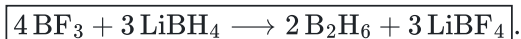


Балансы лития, фтора и водорода дают

$$b = d, \quad 3a = 4d, \quad 4b = 6c.$$

Наименьшие целочисленные коэффициенты — $a = 4$, $b = d = 3$, $c = 2$. Баланс бора также соблюдается: $4 + 3 = 2(2) + 3$.

Таким образом,



8.9. Пространственное строение и связи в диборане

Диборан, B_2H_6 , содержит четыре концевых атома Н и два мостиковых атома Н.

Чтобы точно изобразить его:

1. Расположите два атома В на некотором расстоянии друг от друга по горизонтали.
2. Присоедините к каждому В два концевых атома Н. Оба атома В и все четыре концевых атома Н лежат в одной плоскости.
3. Расположите один мостиковый Н над этой плоскостью, а другой под ней, симметрично между атомами В.
4. Соедините каждый мостиковый Н с обоими атомами В, обозначив трёхцентровый мостик. Не изображайте прямую связь В—В.

Плоскость, содержащая оба атома В и оба мостиковых атома Н, перпендикулярна плоскости, содержащей четыре концевых атома Н. Идеализированная молекула имеет симметрию D_{2h} .

Её 12 валентных электронов распределены следующим образом:

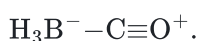
$$4 \text{ концевые двухцентровые связи} \times 2e^- + 2 \text{ трёхцентровых мостика} \times 2e^- = 12e^-.$$

Схематическая строка, передающая связность, имеет вид $[\text{BH}_2]1[\text{H}][\text{BH}_2][\text{H}]1$. **Это не является точным обычным представлением связей в SMILES с корректными валентностями:** стандарт SMILES не позволяет непосредственно выразить трёхцентровую двухэлектронную связь. В частности, нельзя считать, что каждый мостиковый Н образует две независимые обычные ковалентные связи.

8.10. Структура Льюиса карбонила борана

Реагентами являются **боран**, $[\text{BH}_3]$, и **монооксид углерода**, $[\text{C}] \# [\text{O}]$. Неподелённая электронная пара монооксида углерода, локализованная на атоме углерода, образует связь с В.

Продукт — **карбонил борана**, $[\text{BH}_3-]\text{C} \# [\text{O}^+]$, со следующей связностью:



Изобразите три одинарные связи В—Н, одну одинарную связь В—С, тройную связь $\text{C} \equiv \text{O}$ и **одну неподелённую электронную пару на О**. В этой структуре Льюиса на В и С нет неподелённых электронных пар.

Используя

$$\text{FC} = (\text{валентные электроны}) - (\text{несвязывающие электроны}) - \frac{1}{2}(\text{связывающие электроны}),$$

получаем формальные заряды

$$\begin{aligned} \text{FC}(\text{B}) &= 3 - 0 - 4 = -1, \\ \text{FC}(\text{C}) &= 4 - 0 - 4 = 0, \\ \text{FC}(\text{O}) &= 6 - 2 - 3 = +1, \\ \text{FC}(\text{H}) &= 1 - 0 - 1 = 0. \end{aligned}$$

Общий заряд равен нулю. Окружение В приблизительно тетраэдрическое, а расположение атомов В—С—О приблизительно линейное.

8.11. Влияние на связь углерод–кислород

Правильный вариант:

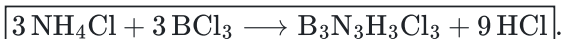
Она не изменяется или изменяется незначительно, поскольку CO передаёт BH_3 свои преимущественно несвязывающие электроны.

Донирование происходит с преимущественно локализованной на углероде, практически несвязывающей σ -орбитали монооксида углерода. Поэтому оно вызывает лишь небольшое изменение связи C—O. Электронодефицитный боран не обеспечивает существенного обратного π -донирования, о котором говорится в первом варианте.

8.12. Двухстадийный синтез боразина

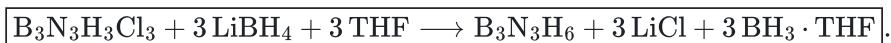
Исходными веществами являются **хлорид аммония**, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, и **трихлорид бора**, BCl_3 .

На первой стадии три атома B и три атома N образуют шестичленный цикл. Каждый B сохраняет один Cl, а каждый N — один H. Оставшиеся атомы H и Cl образуют хлороводород:



В каждой части уравнения имеется по 12 атомов H и 12 атомов Cl.

На второй стадии три атома Cl, связанные с B, замещаются на H. Каждый борогидрид-ион предоставляет один гидрид-ион для этого замещения, после чего остаётся фрагмент борана, который связывается THF:



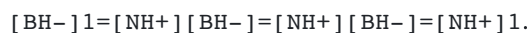
Побочными продуктами являются **хлорид лития**, $[\text{Li}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, и **аддукт борана с тетрагидрофураном**, $[\text{BH}_3] \cdot [\text{O}] \cdot 1\text{CCCC1}$.

В последнем неподделённая электронная пара кислорода из THF образует связь с B. Именно эта стабилизация за счёт взаимодействия кислоты и основания Льюиса указана в подсказке.

8.13. Структуры боразина и его хлорпроизводного

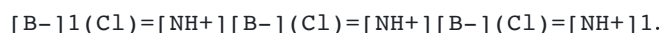
Боразин, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, имеет плоский шестичленный цикл с чередующимися атомами B и N. Изобразите чередующиеся одинарные и двойные связи в цикле и присоедините один H к каждому атому цикла.

Одна из резонансных структур Льюиса типа Кекуле кодируется записью



Окружение каждого B и N приблизительно плоское тригональное. В действительности связи в цикле делокализованы; SMILES задаёт одну из локализованных резонансных структур Льюиса.

Для **$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ -трихлорборазина**, $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, сохраните тот же цикл и замените H, присоединённый к каждому B, на Cl. Все три атома N сохраняют свои атомы H:



Отрицательные заряды B и положительные заряды N в этих строках — формальные заряды выбранных резонансных структур с чередующимися двойными связями. Они обусловлены тем, что у каждого такого B и N сумма порядков связей равна четырём.

Заместители хлора занимают положения при B, поскольку на первой стадии синтеза сохраняются связи B—Cl, а на второй стадии эти связи восстанавливаются до B—H.

8.14. Частота оборотов

Количество водорода следует из уравнения идеального газа:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.000 \text{ atm})(0.06725 \text{ L})}{(0.0820574 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 3.00036 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Масса Pt в катализаторе равна

$$m_{\text{Pt}} = (5.0 \times 10^{-3} \text{ g})(0.082) = 4.10 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{Pt}} = \frac{4.10 \times 10^{-4} \text{ g}}{195.08 \text{ g mol}^{-1}} = 2.10170 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Согласно данному определению используются количество водорода как продукта в молях и количество атомов Pt в молях:

$$\text{TOF} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{Pt}} t} = \frac{3.00036 \times 10^{-3}}{(2.10170 \times 10^{-6})(5)} = 285.5 \text{ min}^{-1}.$$

Таким образом, с учётом точности массы катализатора и процентного содержания Pt,

$$\boxed{\text{TOF} \approx 2.9 \times 10^2 \text{ min}^{-1}}.$$

Для проверки согласованности рассчитаем исходное количество аммиак-борана:

$$(0.1000 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L}) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Полный гидролиз даёт приблизительно $3.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ водорода, что согласуется с измеренным объёмом.

8.15. Состав сплава

Атом в вершине куба вносит вклад $1/8$ в элементарную ячейку; атом в центре грани — $1/2$.

При расположении Pt в вершинах

$$N_{\text{Pt}} = 8 \left(\frac{1}{8} \right) = 1.$$

При расположении Cu в центрах граней

$$N_{\text{Cu}} = 6 \left(\frac{1}{2} \right) = 3.$$

Всего на ячейку приходится четыре атома, поэтому атомные проценты равны

$$x = \frac{3}{4}(100) = 75, \quad y = \frac{1}{4}(100) = 25.$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{Cu}_{75}\text{Pt}_{25}, \quad x = 75, \quad y = 25}.$$

Простейшее атомное соотношение — Cu_3Pt .

8.16. Изображение элементарной ячейки

Изобразите куб, в котором находятся:

- **Восемь атомов Pt:** по одному в каждой вершине.
- **Шесть атомов Cu:** по одному в центре каждой грани.

В дробных координатах атомы Pt занимают все вершины (i, j, k) , где $i, j, k \in \{0, 1\}$. Атомы Cu занимают положения

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \quad \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1 \right), \\ & \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right), \quad \left(\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2} \right), \\ & \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \quad \left(1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right). \end{aligned}$$

В объёмном центре куба атома нет. На рисунке показаны 14 атомных позиций на границе ячейки; с учётом их совместного использования соседними ячейками на одну ячейку фактически приходятся три атома Cu и один атом Pt.

8.17. Плотность сплава со случайным распределением атомов

Обычная ГЦК-ячейка содержит четыре атомные позиции. Для состава Cu_2Pt_1 средние доли заполнения позиций составляют $2/3$ Cu и $1/3$ Pt. Таким образом, средние количества атомов на ячейку равны

$$N_{\text{Cu}} = \frac{8}{3}, \quad N_{\text{Pt}} = \frac{4}{3}.$$

Эти дробные значения представляют собой средние по множеству ячеек со случайным распределением атомов.

Средняя молярная масса в расчёте на моль атомных позиций равна

$$\overline{M} = \frac{2M_{\text{Cu}} + M_{\text{Pt}}}{3} = \frac{2(63.55) + 195.08}{3} = 107.3933 \text{ g mol}^{-1}.$$

Поэтому масса элементарной ячейки равна

$$m_{\text{cell}} = \frac{4\overline{M}}{N_{\text{A}}} = \frac{4(107.3933)}{6.02214076 \times 10^{23}} = 7.13323 \times 10^{-22} \text{ g}.$$

Переведём длину ребра в сантиметры:

$$a = 380 \text{ pm} = 3.80 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

Тогда

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (3.80 \times 10^{-8})^3 = 5.4872 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Наконец,

$$\rho = \frac{m_{\text{cell}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{7.13323 \times 10^{-22}}{5.4872 \times 10^{-23}} = 13.0 \text{ g cm}^{-3}.$$

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

Задача 9: Количественное определение ионов тяжёлых металлов

| 12% от общего количества баллов | Баллы | 5 | 5 | 8 | 16 | 5 | 6 | 25 | 30 | 100 |

Задача 9. Количественное определение ионов тяжёлых металлов

Для количественного анализа ионов тяжёлых металлов в бассейне сточных вод предприятия аналитик выполнил следующие этапы при 298 K:

Этап 1) Из пяти различных участков бассейна сточных вод отобрали по 10 мл пробы, смешали их в стакане вместимостью 100 мл и затем перемешивали в течение 5 минут с помощью магнитной мешалки.

Этап 2) Из стакана вместимостью 100 мл отобрали 10 мл раствора пробы и при перемешивании добавили 142 мг Na_2SO_4 , после чего перенесли раствор в трёхэлектродную ячейку, показанную на рисунке 1а. В этой электрохимической ячейке проволока из Pt, электрод Ag/AgCl (3 M KCl) и фольга из Pt служили соответственно рабочим электродом, электродом сравнения и вспомогательным электродом.

Этап 3) Эти электроды подключили к потенциостату и в течение 14 минут поддерживали постоянный потенциал -0.50 В относительно Ag/AgCl, как показано на рисунке 1b (горизонтальная линия). Предполагается, что 14 минут достаточно для полного протекания ожидаемых электрохимических реакций.

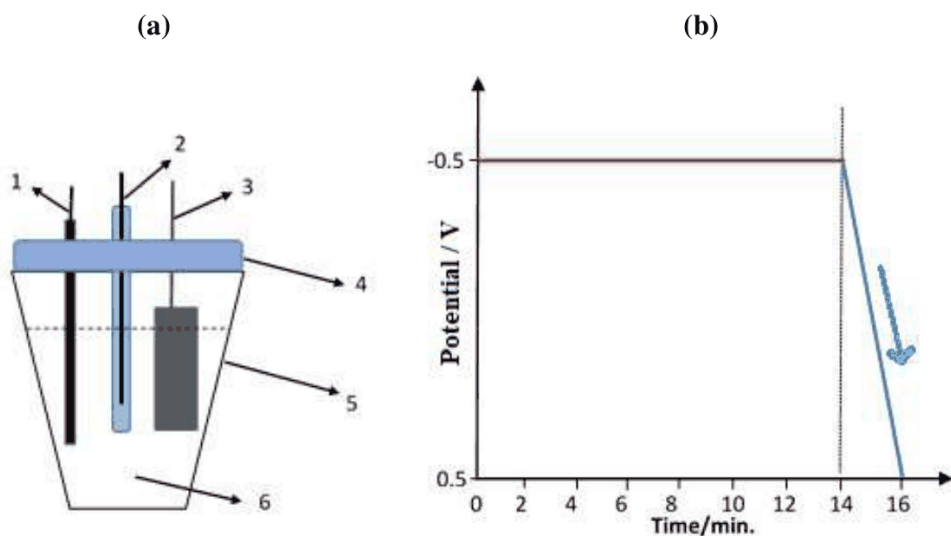


Рисунок 1. а) Устройство электрохимической ячейки; 1) рабочий электрод (проволока из Pt), 2) электрод сравнения (Ag/AgCl, 3 М KCl), 3) вспомогательный электрод (фольга из Pt), 4) кран ячейки, 5) электрохимическая ячейка, 6) 10 мл раствора пробы. **б)** Изменение потенциала рабочего электрода во времени. Ось у: потенциал/В относительно Ag/AgCl, ось х: время/мин.

Этап 4) Электроды промыли дистиллированной водой, поместили в другую электрохимическую ячейку, содержащую 10 мл 0.1 М раствора H_2SO_4 , и провели развёртку потенциала от -0.50 до $+0.50$ В, как показано на рисунке 1б (наклонная нисходящая линия за 2 минуты). Данные о зависимости тока от потенциала на этом этапе представлены на рисунке 2а; этот график напоминает прекрасный вид горы Арарат (Ağrı Dağı), самой высокой горы Турции (рисунок 2б).

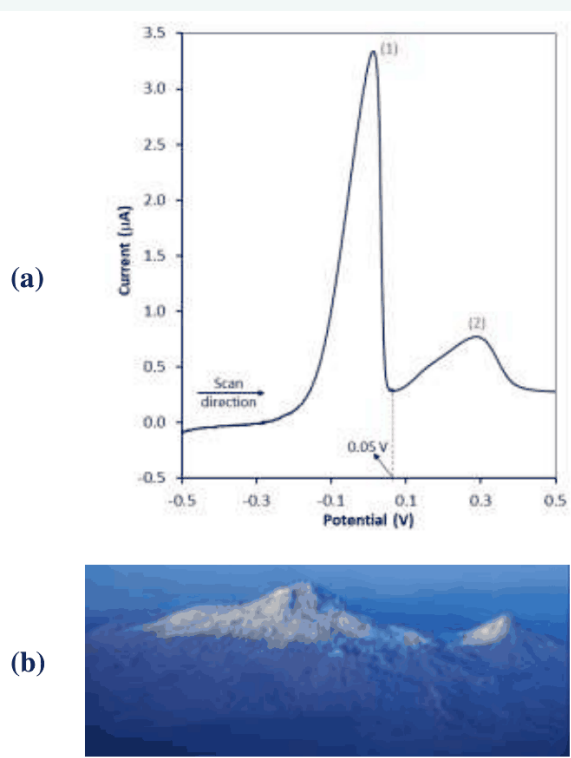


Рисунок 2. а) Развёртка потенциала рабочего электрода в зависимости от тока в 0.1 М растворе H_2SO_4 после выдерживания электрода при постоянном потенциале -0.50 В в 10 мл пробы сточной воды, как показано на рисунке 1б (горизонтальная линия). Ось у: ток/мкА, ось х: потенциал/В относительно Ag/AgCl, **б)** Вид вершин Большого и Малого Арарата.

Этап 5) Отобрали ещё 10 мл раствора пробы, приготовленного на *этапе 1*, и последовательно выполнили операции, описанные на *этапах 2 и 3*. Электроды промыли дистиллированной водой и поместили в 10 мл 0.1 М раствора H_2SO_4 . Затем потенциал рабочего электрода поддерживали постоянным на уровне +0.05 В в течение 14 минут. Предполагается, что 14 минут достаточно для полного протекания ожидаемых электрохимических реакций.

Этап 6) После выполнения *этапа 5* раствор из электрохимической ячейки поместили в подходящий сушильный шкаф и выпаривали при 150 °С до получения сухого твёрдого остатка.

Этап 7) К твёрдому остатку, полученному на *этапе 6*, добавили 5 мл раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H_4Y) (рисунок 3) и встряхивали до растворения. Известно, что 1 мл раствора ЭДТА эквивалентен 3.85 мг/мл BaCO_3 . Затем pH раствора довели до 10.0. Избыток ЭДТА оттитровали стандартным 0.0010 М раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; было установлено, что до конечной точки титрования израсходовали 95.60 мл раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

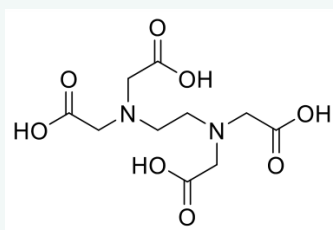


Рисунок 3. Химическая структура ЭДТА (H_4Y).

- В воде, насыщенной H_2S , равновесная концентрация $[\text{H}_2\text{S}]$ составляет 0.1 М.
- $K_{\text{sp}}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{\text{sp}}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}$

Реакция	E° / V (при 298 К)
$2 \text{H}_2\text{O} (\text{l}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g}) + 2 \text{OH}^- (\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Ni} (\text{s})$	-0.24
$2 \text{H}^+ (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 (\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} (\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+ (\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag} (\text{s})$	+0.80
$\text{O}_2 (\text{g}) + 4 \text{H}^+ (\text{aq}) + 4 \text{e}^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} (\text{l})$	+1.23

9.1. Какой из следующих вариантов соответствует пику 1 и пику 2 на рисунке 2а соответственно? **Отметьте** правильный вариант в листе ответов.

- ☐ Пик 1: электрохимическое восстановление Ni / Пик 2: электрохимическое восстановление Cu
- ☐ Пик 1: электрохимическое восстановление Cu / Пик 2: электрохимическое восстановление Ni
- ☐ Пик 1: электрохимическое восстановление Ni / Пик 2: электрохимическое окисление Cu
- ☐ Пик 1: электрохимическое окисление Ni / Пик 2: электрохимическое окисление Cu
- ☐ Пик 1: электрохимическое окисление Cu / Пик 2: электрохимическое окисление Ni

9.2. Какое из следующих явлений ожидается, если на первом этапе (горизонтальная линия) на рисунке 1b приложить потенциал -1.2 В вместо -0.5 В? **Отметьте** правильный вариант в листе ответов.

- ☐ Выделение NO
- ☐ Выделение NO_2
- ☐ Выделение азота
- ☐ Выделение кислорода
- ☐ Выделение водорода

9.3. Рассчитайте скорость развёртки потенциала для данных, представленных на рисунке 2а, в мВ/с при 298 К.

Измеренная ЭДС следующего элемента составляет 0.437 В.



9.4. Рассчитайте стандартный электродный потенциал (В) полуэлемента

$\text{AgCl}(\text{s}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ при 298 К. *Примечание:* Необходимо привести все вычисления.

9.5. Какой из следующих вариантов описывает основную цель *этапа 5* в данном анализе? **Отметьте** правильный вариант в листе ответов.

- ☐ Модифицирование проволоки из Pt плёнкой сплава Ni–Cu
- ☐ Модифицирование проволоки из Pt плёнкой Ni
- ☐ Электрохимическое растворение как Cu, так и Ni с проволоки из Pt, модифицированной Cu–Ni, с переходом в раствор
- ☐ Электрохимическое растворение Cu с проволоки из Pt, модифицированной Cu–Ni, с переходом в раствор
- ☐ Электрохимическое растворение Ni с проволоки из Pt, модифицированной Cu–Ni, с переходом в раствор

9.6. Запишите в листе ответов сокращённые ионные уравнения реакций комплексообразования и обратного титрования на *этапе 7*

9.7. Рассчитайте концентрацию Ni^{2+} в сточных водах предприятия в мг/л. *Примечание:* Необходимо привести все вычисления.

9.8. Рассчитайте минимальное значение pH, при котором начинается осаждение ионов Ni^{2+} из раствора, полученного на *этапе 5*, при пропускании через него газа H_2S до насыщения. Если вы не смогли решить задание **9.7**, используйте для этого задания пробу с концентрацией Ni^{2+} 20 мг/л. *Примечание:* Необходимо привести все вычисления.

Условие переведено с официального английского текста.

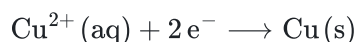
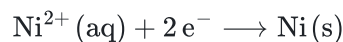
Ответы

- 9.1. Четвёртый вариант:** пик 1 — окисление никеля; пик 2 — окисление меди.
- 9.2. Пятый вариант:** выделение водорода, H_2 , SMILES [H][H].
- 9.3.** $v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}$.
- 9.4.** $E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V}$, относительно стандартного водородного электрода.
- 9.5. Пятый вариант:** селективное электрохимическое растворение никеля из медно-никелевого осадка с переходом в раствор.
- 9.6.** Комплексообразование: $\text{Ni}^{2+} + \text{H}_4\text{Y} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-} + 4 \text{H}^+$. Обратное титрование с использованием обозначения полностью депротонированной ЭДТА: $\text{Ni}^{2+} + \text{Y}^{4-} \longrightarrow [\text{NiY}]^{2-}$. Названия частиц и SMILES приведены ниже.
- 9.7.** $c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}$, или приблизительно 11 mg L^{-1} при округлении до двух значащих цифр.
- 9.8.** $\text{pH}_{\text{min}} \approx 3.11$.

Решение

9.1. Идентификация пиков электрохимического растворения

На этапе электроосаждения ионы никеля(II), Ni^{2+} , SMILES [Ni+2], и ионы меди(II), Cu^{2+} , SMILES [Cu+2], восстанавливаются на рабочем электроде:

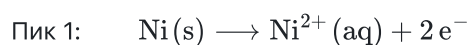


Последующая развёртка идёт от -0.50 до $+0.50$ В: потенциал изменяется в сторону **более положительных значений**, несмотря на нисходящий вид линии на рисунке 1b. Следовательно, осаждённые металлы окисляются и переходят в раствор.

Стандартный потенциал восстановления никеля ниже:

$$E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^{\circ} = -0.24 \text{ V} < E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ} = +0.34 \text{ V}.$$

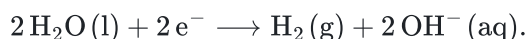
Поэтому никель окисляется первым, что соответствует более раннему пику растворения при менее положительном потенциале, а затем окисляется медь:



Таким образом, **следует отметить четвёртый вариант**.

9.2. Влияние приложения потенциала -1.2 В

Значительно более отрицательный потенциал рабочего электрода способствует восстановлению воды и выделению водорода:



Участвующие частицы — вода, SMILES O; водород, SMILES [H][H]; и гидроксид-ион, SMILES [OH-].

Таким образом, **следует отметить пятый вариант: выделение водорода**.

9.3. Скорость развёртки потенциала

Потенциал изменяется на 1.00 V за $2 \text{ min} = 120 \text{ s}$:

$$v = \frac{\Delta E}{\Delta t} = \frac{(+0.50) - (-0.50)}{120} = 8.333 \times 10^{-3} \text{ V s}^{-1}.$$

Следовательно,

$$v = +8.33 \text{ mV s}^{-1}.$$

Положительный знак указывает на увеличение потенциала.

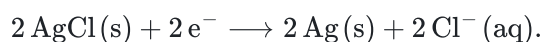
9.4. Стандартный потенциал хлорсеребряного электрода

Соляная кислота является источником ионов водорода, H^{+} , SMILES [H+], и хлорид-ионов, Cl^{-} , SMILES [Cl-]. Хлорид серебра(I) имеет запись SMILES ионных компонентов [Ag+] . [Cl-]; она задаёт его составные части, а не кристаллическую решётку.

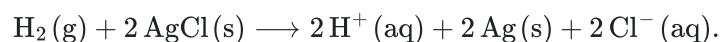
На левом электроде происходит окисление:



На правом электроде происходит восстановление:



Следовательно, суммарная реакция в элементе имеет вид



Переносятся два электрона, а реакционное отношение равно

$$Q = \frac{a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^2}{p_{\text{H}_2}/p^\circ}.$$

Принимая активности в растворе равными концентрациям, делённым на стандартную концентрацию, и пренебрегая малым вкладом растворённого хлорида серебра в концентрацию хлорид-ионов, получаем

$$a_{\text{H}^+} = a_{\text{Cl}^-} = 1.50 \times 10^{-2}, \quad \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} = 0.92.$$

Таким образом,

$$Q = \frac{(1.50 \times 10^{-2})^4}{0.92} = 5.5027 \times 10^{-8}.$$

Поскольку для стандартного водородного электрода $E^\circ = 0$,

$$E_{\text{cell}}^\circ = E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ.$$

Уравнение Нернста даёт

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^\circ - \frac{RT}{2F} \ln Q,$$

поэтому, используя $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, получаем

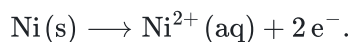
$$\begin{aligned} E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ &= 0.437 + \frac{(8.314)(298)}{2(96485)} \ln(5.5027 \times 10^{-8}) \\ &= 0.437 - 0.2146 \\ &= 0.2224 \text{ V}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$E_{\text{AgCl/Ag}}^\circ = +0.222 \text{ V относительно SHE}.$$

9.5. Назначение этапа 5

На рисунке 2а потенциал +0.05 В расположен после пика растворения никеля и перед пиком растворения меди. Выдерживание электрода при этом потенциале приводит к селективному окислению осаждённого никеля:



В соответствии с указанным в условии предположением о полноте протекания реакции никель переходит в свежий раствор кислоты, а медь остаётся на электроде. Это позволяет отделить никель для его последующего определения.

Таким образом, **следует отметить пятый вариант.**

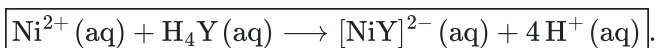
9.6. Уравнения комплексообразования и обратного титрования

Лиганд и комплекс:

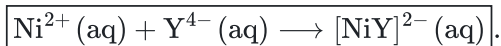
- **Этилендиаминтетрауксусная кислота**, H_4Y : O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O
- **Этилендиаминтетраацетат-ион**, Y^{4-} : O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]
- **Комплекс никеля(II) с ЭДТА**, $[\text{NiY}]^{2-}$, с использованием SMILES с донорно-акцепторными связями: [Ni+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->1)(CC(=O)[O-]->2)CCN->3(CC(=O)[O-]->4)CC(=O)[O-]->5

ЭДТА координируется через два атома азота аминогрупп и по одному атому кислорода каждой из четырёх карбоксилатных групп. Это создаёт приблизительно октаэдрическое координационное окружение никеля. Запись SMILES задаёт связи с донорными атомами; конкретный координационный стереоизомер или конформация не задаются.

Для комплексообразования никеля из пробы, записанного с использованием кислоты, указанной в условии,



Для обратного титрования избытка ЭДТА, записанного с использованием полностью депротонированного лиганда,



Это альтернативные способы записи одного и того же процесса комплексообразования, различающиеся выбранной степенью протонирования. Второе уравнение не требует, чтобы вся несвязанная в комплекс ЭДТА при pH 10 существовала в форме Y^{4-} ; комплексообразование сопровождается равновесиями протонирования.

Принципиально важно, что на обеих стадиях **один моль никеля(II) расходует один моль ЭДТА**.

9.7. Концентрация никеля в сточной воде

Данные о стандартизации ЭДТА следует понимать так: каждый миллилитр раствора ЭДТА эквивалентен 3.85 mg карбоната бария.

Карбонат бария, BaCO_3 , имеет запись SMILES ионных компонентов $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. Каждый моль содержит один моль ионов бария(II), $[\text{Ba}+2]$, что соответствует одному молю ЭДТА в комплексе металл-ЭДТА состава 1:1.

Используя

$$M(\text{BaCO}_3) = 197.34 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Ni}) = 58.69 \text{ g mol}^{-1},$$

получаем концентрацию ЭДТА:

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{3.85 \times 10^{-3} \text{ g} / (197.34 \text{ g mol}^{-1})}{1.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.0195095 \text{ mol L}^{-1}.$$

Количество вещества, добавленное с 5 mL раствора, равно

$$n_{\text{EDTA,added}} = (0.005 \text{ L})(0.0195095 \text{ mol L}^{-1}) = 9.75474 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Обратное титрование позволяет определить количество неизрасходованной ЭДТА:

$$\begin{aligned} n_{\text{EDTA,excess}} &= n_{\text{Ni,titrant}} \\ &= (0.09560 \text{ L})(0.0010 \text{ mol L}^{-1}) \\ &= 9.560 \times 10^{-5} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Сохраняя дополнительные цифры при вычитании, получаем количество никеля, извлечённого из аликвоты сточной воды:

$$\begin{aligned} n_{\text{Ni,sample}} &= n_{\text{EDTA,added}} - n_{\text{EDTA,excess}} \\ &= 9.75474 \times 10^{-5} - 9.560 \times 10^{-5} \\ &= 1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Этот никель содержался в $10 \text{ mL} = 0.010 \text{ L}$ сточной воды. Следовательно,

$$\begin{aligned} c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) &= \frac{(1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol})(58.69 \text{ g mol}^{-1})(10^3 \text{ mg g}^{-1})}{0.010 \text{ L}} \\ &= 11.429 \text{ mg L}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом, номинальный результат расчёта составляет

$$\boxed{c_{\text{mass}}(\text{Ni}^{2+}) \approx 11.4 \text{ mg L}^{-1}},$$

или приблизительно 11 mg L^{-1} при округлении до двух значащих цифр.

Использование стакана вместимостью 100 мл **не** вводит коэффициент разбавления: были смешаны пять порций по 10 мл, а указания разбавлять их до 100 мл не было. Результат относится к объединённой пробе сточной воды.

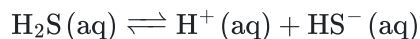
9.8. Минимальный pH осаждения сульфида никеля

Никель, извлечённый на этапе 5, содержится в 10 mL , поэтому его концентрация перед осаждением равна

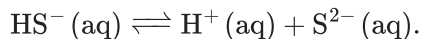
$$[\text{Ni}^{2+}] = \frac{1.9474 \times 10^{-6} \text{ mol}}{0.010 \text{ L}} = 1.9474 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Серосодержащие частицы — сероводород, H_2S , SMILES S; гидросульфид-ион, HS^- , SMILES [SH-]; и сульфид-ион, S^{2-} , SMILES [S-2].

Их равновесия кислотной диссоциации имеют вид



и



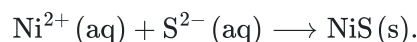
Перемножение выражений для двух констант равновесия даёт

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]}.$$

Следовательно,

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2}.$$

Сульфид никеля(II), NiS, имеет запись SMILES ионных компонентов `[Ni+2].[S-2]`; реакция его осаждения имеет вид



В момент начала осаждения

$$[\text{Ni}^{2+}][\text{S}^{2-}] = K_{\text{sp}}.$$

Таким образом, необходимая концентрация сульфид-ионов равна

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}} = \frac{4.0 \times 10^{-20}}{1.9474 \times 10^{-4}} = 2.0540 \times 10^{-16} \text{ mol L}^{-1}.$$

Используя заданную концентрацию в насыщенном растворе $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ M}$, получаем

$$\begin{aligned} &= \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]_{\text{crit}}}} \\ &= \sqrt{\frac{(9.6 \times 10^{-8})(1.3 \times 10^{-14})(0.1)}{2.0540 \times 10^{-16}}} \\ &= 7.7948 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(7.7948 \times 10^{-4}) = 3.108 \approx 3.11}.$$

При увеличении pH концентрация сульфид-ионов возрастает, поэтому выше этого порогового значения осаждение становится термодинамически выгодным. Произведение растворимости сульфида меди не требуется, поскольку на этапе 5 в раствор селективно переводится никель.

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