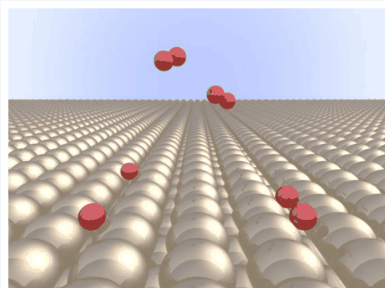


Задача 1: Водород на поверхности металла



Ожидается, что в будущем водород станет источником энергии, не зависящим от ископаемого топлива. Здесь мы рассмотрим процесс накопления водорода в металле, связанный с технологиями транспортировки и хранения водорода.

ЧАСТЬ А

Поскольку водород поглощается объёмом металла через его поверхность, сначала рассмотрим процесс адсорбции водорода на поверхности металла, $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$, где газообразное и адсорбированное состояния водорода обозначены соответственно (g) и (ad). Молекулы водорода (H_2), достигающие поверхности металла (M), диссоциируют на поверхности и адсорбируются в виде атомов H (рис. 1). Здесь потенциальная энергия H_2 представлена как функция двух переменных: межатомного расстояния d и высоты относительно поверхностного атома металла z . Предполагается, что ось, проходящая через два атома H, параллельна поверхности, а центр тяжести всегда находится на вертикальной пунктирной линии на рис. 1. На рис. 2 приведена карта линий равной потенциальной энергии для диссоциации на поверхности. Числовые значения представляют потенциальную энергию в кДж на моль H_2 . Интервал между сплошными линиями составляет 20 kJ mol^{-1} , между пунктирными линиями — 100 kJ mol^{-1} , а между сплошной и пунктирной линиями — 80 kJ mol^{-1} . Энергией нулевых колебаний пренебрегают.

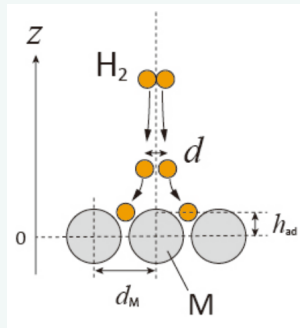


Рис. 1. Определение переменных. Масштаб на рисунке не соблюден.

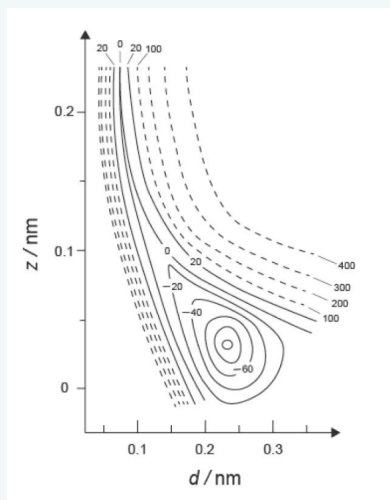


Рис. 2

1.1 Для каждого из следующих пунктов (i)–(iii) выберите наиболее близкое значение из A–G.

- (i) Межатомное расстояние в газообразной молекуле H_2
- (ii) Межатомное расстояние между атомами металла (d_M на рис. 1)
- (iii) Расстояние от адсорбированных атомов H до поверхности (h_{AD} на рис. 1)

A. 0.03 nm	B. 0.07 nm	C. 0.11 nm	D. 0.15 nm
E. 0.19 nm	F. 0.23 nm	G. 0.27 nm	

1.2 Для каждого из следующих пунктов (i)–(ii) выберите наиболее близкое значение из A–H.

- (i) энергия, необходимая для диссоциации газообразного H_2 на газообразные атомы H [$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
- (ii) энергия, выделяющаяся при адсорбции газообразного H_2 [$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 kJ mol ⁻¹	B. 40 kJ mol ⁻¹	C. 60 kJ mol ⁻¹	D. 100 kJ mol ⁻¹
E. 150 kJ mol ⁻¹	F. 200 kJ mol ⁻¹	G. 300 kJ mol ⁻¹	H. 400 kJ mol ⁻¹

ЧАСТЬ В

Затем адсорбированные атомы водорода либо поглощаются объёмом металла, либо рекомбинируют и десорбируются обратно в газовую фазу, как показано в реакциях (1a) и (1b). $H(ab)$ обозначает атом водорода, поглощённый объёмом металла.



Скорости реакций адсорбции, десорбции и поглощения объёмом металла в расчёте на один поверхностный центр равны соответственно $r_1[s^{-1}]$, $r_2[s^{-1}]$ и $r_3[s^{-1}]$. Они выражаются следующим образом:

$$r_1 = k_1 P_{H_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

где $k_1[s^{-1}Pa^{-1}]$, $k_2[s^{-1}]$ и $k_3[s^{-1}]$ — константы скоростей реакций, а P_{H_2} — давление H_2 . Величина θ ($0 \leq \theta \leq 1$) представляет собой долю доступных поверхностных центров, занятых атомами H . Предполагается, что адсорбция и десорбция протекают быстро по сравнению с поглощением объёмом металла ($r_1, r_2 \gg r_3$) и что θ остаётся постоянной.

1.3 r_3 можно выразить следующим образом:

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{H_2} C}}} \quad (5)$$

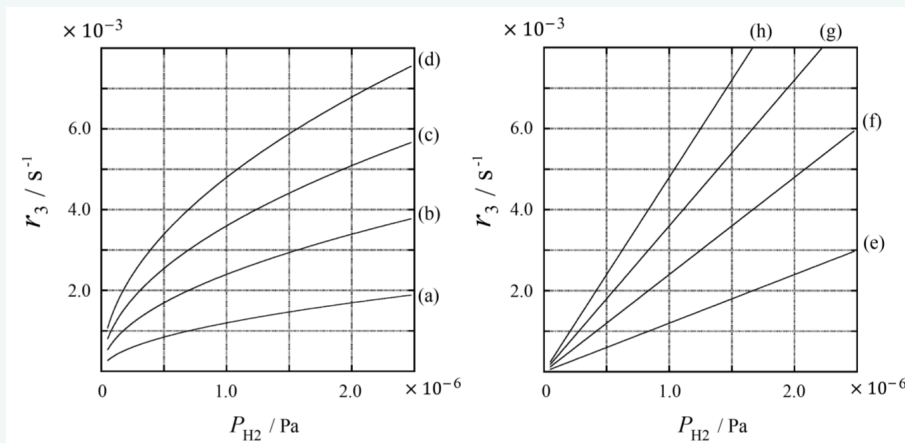
Выразите C через k_1 и k_2 .

Образец металла с площадью поверхности $S = 1.0 \times 10^{-3} m^2$ поместили в сосуд ($1L = 1.0 \times 10^{-3} m^3$) с H_2 ($P_{H_2} = 1.0 \times 10^2 Pa$). Плотность центров адсорбции атомов водорода на поверхности составляла $N = 1.3 \times 10^{18} m^{-2}$. Температуру поверхности поддерживали равной $T = 400 K$. По мере протекания реакции (1) P_{H_2} уменьшалось с постоянной скоростью $v = 4.0 \times 10^{-4} Pa s^{-1}$. Считайте H_2 идеальным газом, а объём образца металла — пренебрежимо малым.

1.4 Рассчитайте количество атомов H в молях, поглощаемых единицей площади поверхности за единицу времени, $A [mol s^{-1} m^{-2}]$.

1.5 При $T = 400 K$ величина C равна $1.0 \times 10^2 Pa^{-1}$. Рассчитайте значение k_3 при 400 K. Если вы не получили ответ в 1.4, используйте $A = 3.6 \times 10^{-7} mol s^{-1} m^{-2}$.

1.6 При другой температуре T даны $C = 2.5 \times 10^3 Pa^{-1}$ и $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} s^{-1}$. Выберите из (a)–(h) правильный график зависимости r_3 от P_{H_2} при этой температуре.



Ответы

- **1.1(i): B** — 0.07 nm.
- **1.1(ii): F** — 0.23 nm.
- **1.1(iii): A** — 0.03 nm.
- **1.2(i): H** — 400 kJ mol⁻¹ требуется.
- **1.2(ii): D** — 100 kJ mol⁻¹ выделяется.
- **1.3:** $C = \frac{k_1}{k_2}$.
- **1.4:** $A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}$.
- **1.5:** $k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$.
- **1.6: График (b).**

Решение

Газообразный водород — это молекулярный водород, H₂, SMILES [H][H]. Атомарный водород, H, имеет SMILES [H]. Обозначения (ad) и (ab) указывают на водород на поверхности и в объёме металла соответственно; SMILES не кодирует это окружение или координацию металл-водород.

1.1

(i) Вдали от поверхности, при больших z , молекулярная конфигурация с минимальной энергией соответствует приблизительно

$$d = 0.07 \text{ nm}.$$

Это равновесная длина связи в газообразном молекулярном водороде. Ответ — **B**.

(ii) Минимум, соответствующий адсорбированному состоянию, расположен приблизительно в точке

$$(d, z) = (0.23, 0.03) \text{ nm}.$$

На рис. 1 два адсорбированных атома водорода занимают эквивалентные положения по разные стороны от центрального атома металла. Их горизонтальные координаты относительно этого атома равны $-d_M/2$ и $+d_M/2$, поэтому расстояние между ними равно d_M . Таким образом,

$$d_M = d_{\text{адсорбированный}} \approx 0.23 \text{ nm},$$

что даёт ответ **F**.

(iii) Вертикальная координата того же минимума даёт высоту адсорбции:

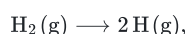
$$h_{\text{AD}} = z_{\text{min}} \approx 0.03 \text{ nm}.$$

Ответ — **A**.

1.2

За начало отсчёта энергии принят минимум для газообразной молекулы, приблизительно 0 kJ mol⁻¹. Все энергии на рис. 2 приведены в расчёте на моль H₂.

(i) При диссоциации

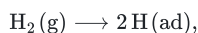


оба атома должны находиться далеко от поверхности и далеко друг от друга: при больших z и больших d . Линии равной энергии в области высоких значений указывают, что энергия диссоциации наиболее близка к

$$400 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Ответ — **H**.

(ii) При диссоциативной адсорбции



конечное состояние соответствует минимуму вблизи (0.23, 0.03) nm. Прослеживая сплошные линии равной энергии с шагом 20 kJ mol⁻¹, получаем для этого минимума приблизительно -100 kJ mol⁻¹. Следовательно,

$$\Delta E_{\text{ads}} \approx -100 \text{ kJ mol}^{-1},$$

а положительная величина выделившейся энергии составляет

$$100 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

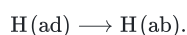
Ответ — **D**.

1.3

Реакции имеют вид



и



Каждый акт адсорбции создаёт два адсорбированных атома, каждый акт десорбции удаляет два, а каждый акт поглощения объёмом металла удаляет один. Поэтому постоянная степень заполнения поверхности требует

$$\frac{d\theta}{dt} = 2r_1 - 2r_2 - r_3 = 0.$$

Поскольку $r_1, r_2 \gg r_3$, адсорбция и десорбция находятся в приближённом равновесии:

$$k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \simeq k_2 \theta^2.$$

Извлекая неотрицательный квадратный корень, получаем

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \sqrt{\frac{k_1 P_{\text{H}_2}}{k_2}}.$$

В рамках этого приближения

$$\theta = \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}},$$

поэтому

$$r_3 = k_3 \theta = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{k_2}{k_1 P_{\text{H}_2}}}}.$$

Сравнение с уравнением (5) даёт

$$\boxed{C = \frac{k_1}{k_2}}.$$

Единица измерения этой величины — Pa^{-1} , поэтому произведение $P_{\text{H}_2} C$ безразмерно.

1.4

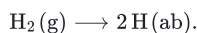
Используем уравнение состояния идеального газа с $R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{P_{\text{H}_2} V}{RT}.$$

При постоянных объёме и температуре скорость расходования газообразного молекулярного водорода равна

$$-\frac{dn_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{Vv}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3)(4.0 \times 10^{-4} \text{ Pa s}^{-1})}{(8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(400 \text{ K})} = 1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1}.$$

Поскольку степень заполнения поверхности остаётся постоянной, водород на поверхности не накапливается. Поэтому суммарный процесс имеет вид



На каждый моль израсходованного газа в объём металла поступают два моля атомов водорода. Разделив на площадь поверхности, получаем

$$A = \frac{2Vv}{RTS} = \frac{2(1.20 \times 10^{-10} \text{ mol s}^{-1})}{1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^2}.$$

Таким образом,

$$\boxed{A = 2.4 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2}}.$$

1.5

При указанном давлении

$$P_{\text{H}_2} C = (1.0 \times 10^2 \text{ Pa})(1.0 \times 10^2 \text{ Pa}^{-1}) = 1.0 \times 10^4.$$

Следовательно,

$$\theta = \frac{1}{1 + (P_{\text{H}_2} C)^{-1/2}} = \frac{1}{1 + 0.010} = 0.9901.$$

При каждом акте поглощения в объём металла переходит один атом водорода. Используя $N_{\text{A}} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, получаем следующее соотношение между молярной скоростью поглощения и скоростью в расчёте на один поверхностный центр:

$$A = \frac{Nr_3}{N_{\text{A}}} = \frac{Nk_3\theta}{N_{\text{A}}}.$$

Следовательно, используя неокруглённый результат из 1.4, получаем

$$k_3 = \frac{AN_{\text{A}}}{N\theta} = \frac{(2.405 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(1.3 \times 10^{18} \text{ m}^{-2})(0.9901)} = 0.1125 \text{ s}^{-1}.$$

С двумя значащими цифрами

$$\boxed{k_3 = 1.1 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}}.$$

1.6

Перепишем уравнение (5) в виде

$$r_3 = k_3 \frac{\sqrt{CP_{H_2}}}{1 + \sqrt{CP_{H_2}}}.$$

В диапазоне давлений, представленном на графиках,

$$CP_{H_2} \leq (2.5 \times 10^3 \text{ Pa}^{-1})(2.5 \times 10^{-6} \text{ Pa}) = 6.25 \times 10^{-3} \ll 1.$$

Таким образом, приближённо

$$r_3 \simeq k_3 \sqrt{CP_{H_2}}.$$

Кривая начинается в начале координат, возрастает с увеличением давления и изгибается вниз. Это позволяет выбрать группу (a)–(d).

Чтобы определить величину скорости, возьмём $P_{H_2} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa}$. Тогда

$$\sqrt{CP_{H_2}} = \sqrt{(2.5 \times 10^3)(1.0 \times 10^{-6})} = 0.050,$$

а полное выражение даёт

$$r_3 = (4.8 \times 10^{-2}) \frac{0.050}{1.050} = 2.29 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Приближение для низких давлений даёт $2.4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, что соответствует масштабу **кривой (b)**. Таким образом,

График (b).

Решение проверено по официальному решению.

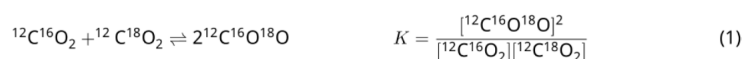
Задача 2: Изотопная капсула времени



Молекулярные частицы, различающиеся только изотопным составом, например CH_4 и CH_3D , называются изотопологами. Считается, что изотопологи обладают одинаковыми химическими свойствами. Однако в природе между ними существует небольшое различие.

Считайте, что все вещества, приведённые в этой задаче, находятся в газовой фазе.

Рассмотрим следующее равновесие:



Энтропия S возрастает с увеличением числа возможных микроскопических состояний системы W :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

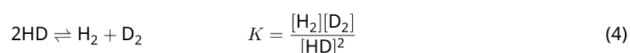
Для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$ $W = 1$. Напротив, для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ $W = 2$, поскольку атомы кислорода в этой молекуле различимы. Так как в правой части равновесия, показанного в уравнении 1, находятся две молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $W = 2^2 = 4$.

2.1 Изменение энтальпии ΔH для уравнения 3 положительно независимо от температуры.



Рассчитайте константы равновесия K для уравнения 3 при очень низкой (рассмотрите $T \rightarrow 0$) и очень высокой (рассмотрите $T \rightarrow +\infty$) температурах. Считайте, что при этих температурах реакция остаётся неизменной, а ΔH при высоких температурах стремится к постоянному значению.

Значение ΔH для следующего процесса можно объяснить молекулярными колебаниями.



При $T = 0 \text{ K}$ колебательная энергия двухатомной молекулы с частотой колебаний ν [s^{-1}] выражается следующим образом:

$$E = \frac{1}{2} h \nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

Здесь k — силовая постоянная, а μ — приведённая масса, которая выражается через массы двух атомов двухатомной молекулы, m_1 и m_2 , по формуле:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

2.2 Колебанию H_2 соответствует волновое число 4161.0 cm^{-1} .

Рассчитайте ΔH для следующего уравнения при $T = 0 \text{ K}$ в единицах J mol^{-1} .



Примите, что:

- вклад в ΔH вносит только колебательная энергия.
- значения k для H_2 , HD и D_2 одинаковы.
- масса H равна 1 Da , а масса D — 2 Da .

Мольное соотношение H_2 , HD и D_2 в равновесной системе зависит от температуры. Здесь Δ_{D_2} определяется как изменение мольного отношения для D_2 .

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Здесь R_{D_2} обозначает $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ в образце, а $R_{\text{D}_2}^* - \frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Следует отметить, что при $T \rightarrow +\infty$ распределение изотопов становится случайным.

2.3 Рассчитайте Δ_{D_2} при природной распространённости D , когда изотопный обмен находится в равновесии при температуре, при которой K в уравнении 4 равна 0.300 . Считайте, что природные доли D и H равны 1.5576×10^{-4} и $1 - 1.5576 \times 10^{-4}$ соответственно.

В общем случае мольное отношение для дважды замещённого изотополога, содержащего в одной молекуле два атома тяжёлых изотопов, возрастает с понижением температуры. Рассмотрим мольное отношение молекул CO_2 с молекулярными массами 44 и 47, которые далее обозначаются как $\text{CO}_2[44]$ и $\text{CO}_2[47]$. Величина Δ_{47} определяется следующим образом:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

R_{47} обозначает $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ в образце, а $R_{47}^* - \frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Природные распространённости изотопов углерода и кислорода приведены ниже; изотопами, которые здесь не указаны, пренебрегите.

	^{12}C	^{13}C
Природная распространённость	0.988888	0.011112

	^{16}O	^{17}O	^{18}O
Природная распространённость	0.997621	0.0003790	0.0020000

Температурная зависимость Δ_{47} задаётся следующим выражением, где T — абсолютная температура в единицах K :

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

2.4 Значение Δ_{47} для ископаемого планктона, полученного со дна моря у Антарктиды, составило 4.50865×10^{-5} .

Оцените температуру, используя это значение R_{47} . Эту температуру интерпретируют как температуру воздуха в эпоху, когда жил планктон. При расчёте учитывайте только наиболее распространённый изотополог $\text{CO}_2[47]$.

Условие переведено с официального английского текста.

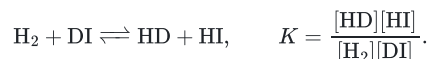
Ответы

- **2.1:** $\lim_{T \rightarrow 0} K = 0$, $\lim_{T \rightarrow +\infty} K = 2$.
- **2.2:** $\Delta H(0) = -6.208 \times 10^2 \text{ J mol}^{-1}$, на один моль реакции в записанном виде.
- **2.3:** $\Delta_{\text{D}_2} = 0.199925 \dots \approx 0.200$, что соответствует увеличению отношения на 20.0% по сравнению с его значением при случайном распределении.
- **2.4:** При подразумеваемом прочтении $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$, $T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ \text{C}$. Если буквально понимать это число как Δ_{47} , то **действительной температуры, удовлетворяющей уравнению 11, не существует.**

Решение

2.1

Уравнение реакции изотопного обмена с расставленными коэффициентами имеет вид



Участвующие вещества — молекулярный водород H_2 , [1H][1H]; иодид дейтерия DI , [2H]I; дейтерид водорода HD , [1H][2H]; и иодоводород HI , [1H]I.

Термодинамическое соотношение имеет вид

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}.$$

При очень низкой температуре положительная энтальпия реакции делает образование продуктов энергетически невыгодным. Энтальпийный член преобладает, поэтому

$$\lim_{T \rightarrow 0} K = 0.$$

При очень высокой температуре заданное конечное предельное значение энтальпии приводит к $\Delta H^\circ/(RT) \rightarrow 0$, и распределение изотопов становится случайным.

Обозначим через r атомное отношение D/H. Случайное замещение даёт

$$\frac{[\text{HD}]}{[\text{H}_2]} = 2r, \quad \frac{[\text{DI}]}{[\text{HI}]} = r.$$

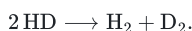
Множитель два в первом отношении возникает потому, что дейтерий может занимать любое из двух положений атомов водорода. Следовательно,

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} K = \frac{2r}{r} = 2.$$

Этому статистическому множителю соответствует вклад в энтропию $R \ln 2$.

2.2

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Газообразный дейтерий D_2 имеет запись SMILES [2H][2H].

Используя заданные атомные массы, получаем

$$\begin{aligned} \mu_{\text{H}_2} &= \frac{1 \times 1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \text{ Da}, \\ \mu_{\text{HD}} &= \frac{1 \times 2}{1 + 2} = \frac{2}{3} \text{ Da}, \quad \mu_{\text{D}_2} = \frac{2 \times 2}{2 + 2} = 1 \text{ Da}. \end{aligned}$$

Поскольку силовые постоянные одинаковы, и частота, и волновое число пропорциональны $\mu^{-1/2}$. Следовательно,

$$\begin{aligned} \tilde{\nu}_{\text{HD}} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{2/3}} = 4161.0 \frac{\sqrt{3}}{2} = 3603.53 \text{ cm}^{-1}, \\ \tilde{\nu}_{\text{D}_2} &= 4161.0 \sqrt{\frac{1/2}{1}} = \frac{4161.0}{\sqrt{2}} = 2942.27 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

При 0 K каждая молекула вносит свою энергию нулевых колебаний, $E = \frac{1}{2} h c \tilde{\nu}$. Таким образом,

$$\begin{aligned} \Delta H(0) &= \frac{N_A h c}{2} (\tilde{\nu}_{\text{H}_2} + \tilde{\nu}_{\text{D}_2} - 2\tilde{\nu}_{\text{HD}}) \\ &= \frac{N_A h c}{2} (4.1610 \times 10^5 \text{ m}^{-1}) \left(1 + \frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{3} \right). \end{aligned}$$

Использование стандартных констант

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

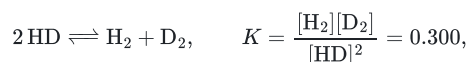
даёт

$$\Delta H(0) = -620.8 \text{ J mol}^{-1}.$$

Это значение относится к одному молю реакции в записанном виде, при которой расходуется 2 mol HD. Суммарная энергия нулевых колебаний продуктов ниже.

2.3

Для реакции



запишем атомные доли как

$$p = 1.5576 \times 10^{-4} \quad (\text{D}), \quad q = 1 - p \quad (\text{H}).$$

При случайном распределении доли молекул H_2 , HD и D_2 равны q^2 , $2pq$ и p^2 соответственно. Следовательно,

$$R_{\text{D}_2} = \frac{p^2}{q^2} = 2.42687372 \times 10^{-8}.$$

Чтобы точно учесть сохранение числа атомов каждого изотопа при $K = 0.300$, обозначим через x равновесную мольную долю D_2 , нормировав общее число молекул на единицу. Сохранение числа атомов дейтерия и условие нормировки дают

$$x_{HD} = 2(p - x), \quad x_{H_2} = 1 - 2p + x.$$

Подстановка в выражение для константы равновесия даёт

$$0.300 = \frac{x(1 - 2p + x)}{4(p - x)^2}.$$

Эквивалентная запись:

$$(1 - 4K)x^2 + (1 - 2p + 8Kp)x - 4Kp^2 = 0.$$

Физически допустимый корень, $0 \leq x \leq p$, даёт

$$x_{D_2} = 2.91115995 \times 10^{-8}, \\ x_{HD} = 3.11461777 \times 10^{-4}, \quad x_{H_2} = 0.9996885091.$$

Следовательно,

$$R_{D_2} = \frac{x_{D_2}}{x_{H_2}} = 2.91206703 \times 10^{-8},$$

и

$$\Delta_{D_2} = \frac{2.91206703 \times 10^{-8}}{2.42687372 \times 10^{-8}} - 1 = 0.199925 \dots \approx 0.200.$$

Приближение малой доли дейтерия даёт тот же ответ с требуемой точностью:

$$R_{D_2} \approx K \left(\frac{2p}{q} \right)^2 = 4KR_{D_2}^*, \quad \Delta_{D_2} \approx 4K - 1 = 0.200.$$

2.4

Два обозначения в напечатанном условии требуют интерпретации. Второй заголовок таблицы изотопов углерода должен быть ^{13}C , а не ^{13}O . Кроме того, измеренное значение следует понимать как $R_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$, что согласуется с указанием «используя это значение R_{47} ». Буквальное прочтение проверяется ниже.

Обозначим через c_{12} , c_{13} распространённости изотопов углерода, а через o_{16} , o_{17} , o_{18} — распространённости изотопов кислорода.

Диоксид углерода-44 — это $^{12}C^{16}O_2$, с записью SMILES [16O]=[12C]=[16O]. Его доля при случайном распределении равна

$$P_{44} = c_{12}o_{16}^2.$$

Возможные изотопологи диоксида углерода с массой 47:

Изотополог диоксида углерода	SMILES	Доля при случайном распределении
$^{13}C^{16}O^{18}O$, содержащий углерод-13, кислород-16 и кислород-18	[16O]=[13C]=[18O]	$2c_{13}o_{16}o_{18} = 4.43423 \times 10^{-5}$
$^{12}C^{17}O^{18}O$, содержащий углерод-12, кислород-17 и кислород-18	[17O]=[12C]=[18O]	$2c_{12}o_{17}o_{18} = 1.49915 \times 10^{-6}$
$^{13}C^{17}O_2$, содержащий углерод-13 и два атома кислорода-17	[17O]=[13C]=[17O]	$c_{13}o_{17}^2 = 1.59614 \times 10^{-9}$

Эти молекулы линейны. В случае разных изотопов кислорода множитель два учитывает два возможных способа их размещения в положениях атомов кислорода.

Таким образом, наиболее распространённый изотополог с массой 47 — $^{13}C^{16}O^{18}O$. Учитывая только этот изотополог, как указано в условии, получаем

$$R_{47}^* = \frac{2c_{13}o_{16}o_{18}}{c_{12}o_{16}^2} \\ = 2 \frac{0.011112}{0.988888} \frac{0.0020000}{0.997621} \\ = 4.505464112 \times 10^{-5}.$$

Следовательно, для образца

$$\Delta_{47} = \frac{4.50865 \times 10^{-5}}{4.505464112 \times 10^{-5}} - 1 = 7.07116413 \times 10^{-4}.$$

Преобразуя уравнение 11, получаем

$$T = \sqrt{\frac{36.2 \text{ K}^2}{\Delta_{47} - 2.920 \times 10^{-4}}}.$$

Отсюда

$$T = \sqrt{\frac{36.2}{7.07116413 \times 10^{-4} - 2.920 \times 10^{-4}}} \text{ K} = 295.304 \text{ K}.$$

Таким образом, оценка температуры воздуха составляет

$$T \approx 295.3 \text{ K} \approx 22.2^\circ \text{C}.$$

Если же буквально понимать напечатанное число как $\Delta_{47} = 4.50865 \times 10^{-5}$, то

$$\Delta_{47} < 2.920 \times 10^{-4},$$

тогда как уравнение 11 требует $\Delta_{47} > 2.920 \times 10^{-4}$ при любой конечной положительной температуре. Следовательно, при таком прочтении **действительной температуры не существует**.

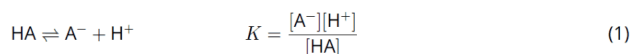
Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Закон Ламберта–Бера?

В этой задаче пренебрегайте поглощением кюветы и растворителя. Температура всех растворов и газов поддерживается постоянной и равной 25 °C.

ЧАСТЬ А

Водный раствор **X** приготовили с использованием **HA** и **NaA**. Концентрации $[A^-]$, $[HA]$ и $[H^+]$ в растворе **X** равны соответственно $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ и $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ и связаны следующим кислотно-основным равновесием:



В части А длина оптического пути равна l . Пренебрегайте изменением плотности при разбавлении. Считайте, что никаких химических реакций, кроме реакции по уравнению 1, не происходит.

3.1 Оптическая плотность раствора **X** при длине волны λ_1 составляла A_1 . Затем раствор **X** разбавили до удвоенного исходного объёма соляной кислотой с $\text{pH} = 2.500$. После разбавления оптическая плотность при λ_1 по-прежнему составляла A_1 . Определите отношение $\epsilon_{HA}/\epsilon_{A^-}$, где ϵ_{HA} и ϵ_{A^-} — коэффициенты поглощения **HA** и A^- соответственно при λ_1 .

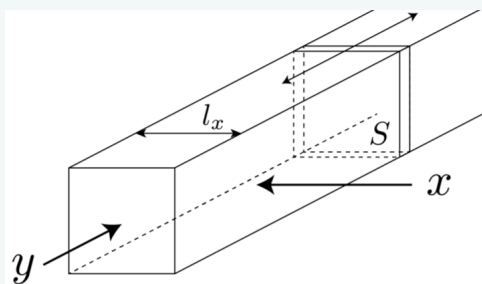
ЧАСТЬ В

Рассмотрим следующее равновесие в газовой фазе:



Чистым газом **D** при давлении P заполняют сосуд в форме прямоугольного параллелепипеда с прозрачной подвижной стенкой площадью поперечного сечения S (см. рисунок ниже), после чего устанавливается равновесие при поддержании общего давления равным P .

Оптическая плотность газа равна $A = \epsilon(n/V)l$, где ϵ , n , V и l — соответственно коэффициент поглощения, количество газа в молях, объём газа и длина оптического пути. Считайте, что все компоненты газовой смеси ведут себя как идеальные газы.



При необходимости используйте следующие обозначения.

	Начальное состояние		После установления равновесия	
	D	M	D	M
Парциальное давление	P	0	p_D	p_M
Количество вещества в молях	n_0	0	n_D	n_M
Объём	V_0		V	

3.2 Оптическая плотность газа при λ_{B1} , измеренная в направлении x ($l = l_x$), составляла A_{B1} как в начальном состоянии, так и после установления равновесия. Определите отношение ϵ_D/ϵ_M при λ_{B1} , где ϵ_D и ϵ_M — коэффициенты поглощения **D** и **M** соответственно.

3.3 Оптическая плотность газа при λ_{B2} , измеренная в направлении y , составляла A_{B2} как в начальном состоянии ($l = l_{y0}$), так и после установления равновесия ($l = l_y$). Определите отношение ϵ_D/ϵ_M при λ_{B2} .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** $\frac{\epsilon_{HA}}{\epsilon_{A^-}} = 8.99$ при λ_1 .
- **3.2:** $\frac{\epsilon_D}{\epsilon_M} = 1$ при λ_{B1} .
- **3.3:** $\frac{\epsilon_D}{\epsilon_M} = 2$ при λ_{B2} .

Решение

Химические частицы, обозначенные буквами, не конкретизированы, поэтому им нельзя однозначно сопоставить названия молекул и записи SMILES. Ион водорода H^+ — это протон, $[\text{H}^+]$.

Для смеси поглощающих частиц их оптические плотности складываются:

$$A = l \sum_i \varepsilon_i c_i.$$

3.1

Кисотно-основное равновесие имеет вид



Из исходных концентраций получаем

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{H}^+]}{[\text{HA}]} = \frac{(1.00 \times 10^{-2})(1.00 \times 10^{-4})}{1.00 \times 10^{-3}} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Температура остаётся постоянной, поэтому эта константа равновесия применима и после смешивания.

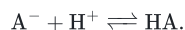
Концентрация ионов водорода в добавляемой соляной кислоте равна

$$[\text{H}^+]_{\text{acid}} = 10^{-2.500} \text{ mol L}^{-1} = 3.16228 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1},$$

где для расчётов сохранены дополнительные значащие цифры. Для удвоения объёма необходимо добавить равный объём этой кислоты. Поэтому, учитывая только разбавление, получаем следующие расчётные концентрации:

$$\begin{aligned} [\text{H}^+]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_{\text{mix}} &= 5.00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_{\text{mix}} &= \frac{1.00 \times 10^{-4} + 3.16228 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 1.63114 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Равновесие смещается в результате протонирования:



Пусть u — концентрация протонированного A^- . Если все концентрации и u выражены в mol L^{-1} , то

$$\begin{aligned} f &= 5.00 \times 10^{-3} - u, \\ [\text{HA}]_f &= 5.00 \times 10^{-4} + u, \\ [\text{H}^+]_f &= 1.63114 \times 10^{-3} - u. \end{aligned}$$

Подстановка в выражение для константы равновесия даёт

$$\frac{(5.00 \times 10^{-3} - u)(1.63114 \times 10^{-3} - u)}{5.00 \times 10^{-4} + u} = 1.00 \times 10^{-3}.$$

При использовании неокруглённых исходных значений физически допустимый корень равен

$$u = 1.188237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Таким образом, сохраняя дополнительные значащие цифры, получаем

$$\begin{aligned} f &= 3.811763 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{HA}]_f &= 1.688237 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}, \\ [\text{H}^+]_f &= 4.429019 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Равенство оптических плотностей при одинаковой длине оптического пути требует выполнения условия

$$\varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_i + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_i = \varepsilon_{\text{HA}}[\text{HA}]_f + \varepsilon_{\text{A}^-}[\text{A}^-]_f.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_{\text{HA}}}{\varepsilon_{\text{A}^-}} &= \frac{[\text{A}^-]_i - [\text{A}^-]_f}{[\text{HA}]_f - [\text{HA}]_i} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-2} - 3.811763 \times 10^{-3}}{1.688237 \times 10^{-3} - 1.00 \times 10^{-3}} \\ &= 8.99143 \dots \\ &= \boxed{8.99}. \end{aligned}$$

3.2

Равновесие в газовой фазе имеет вид



В направлении x длина оптического пути l_x постоянна. Для начального состояния из уравнения идеального газа получаем

$$\frac{n_0}{V_0} = \frac{P}{RT},$$

поэтому начальная оптическая плотность равна

$$A_{\text{B1},i} = \varepsilon_{\text{D}} \frac{P}{RT} l_x.$$

При равновесии

$$A_{B1,f} = \left(\varepsilon_D \frac{p_D}{RT} + \varepsilon_M \frac{p_M}{RT} \right) l_x.$$

Приравнявая оптические плотности и сокращая на $l_x/(RT)$, получаем

$$\varepsilon_D P = \varepsilon_D p_D + \varepsilon_M p_M.$$

Поскольку общее давление остаётся равным P ,

$$P = p_D + p_M.$$

Отсюда

$$(\varepsilon_D - \varepsilon_M) p_M = 0.$$

При диссоциации образуется ненулевое количество M , поэтому

$$\boxed{\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 1}.$$

При постоянных давлении и температуре суммарная молярная концентрация остаётся постоянной. Поэтому при равных коэффициентах поглощения оптическая плотность вдоль пути постоянной длины не изменяется.

3.3

В направлении y длина оптического пути меняется при перемещении подвижной стенки. Площадь поперечного сечения S постоянна, поэтому

$$V_0 = S l_{y0}, \quad V = S l_y.$$

Следовательно, начальная оптическая плотность равна

$$A_{B2,i} = \varepsilon_D \frac{n_0}{V_0} l_{y0} = \frac{\varepsilon_D n_0}{S}.$$

При равновесии

$$\begin{aligned} A_{B2,f} &= \left(\varepsilon_D \frac{n_D}{V} + \varepsilon_M \frac{n_M}{V} \right) l_y \\ &= \frac{\varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M}{S}. \end{aligned}$$

Таким образом, равенство оптических плотностей требует выполнения условия

$$\varepsilon_D n_0 = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M.$$

Из стехиометрии реакции $D \rightleftharpoons 2M$ следует

$$n_0 = n_D + \frac{n_M}{2}.$$

Подставляя это соотношение материального баланса, получаем

$$\varepsilon_D \left(n_D + \frac{n_M}{2} \right) = \varepsilon_D n_D + \varepsilon_M n_M,$$

и, следовательно,

$$\left(\frac{\varepsilon_D}{2} - \varepsilon_M \right) n_M = 0.$$

Поскольку $n_M > 0$,

$$\boxed{\frac{\varepsilon_D}{\varepsilon_M} = 2}.$$

В этом направлении $l_y/V = 1/S$, поэтому каждый моль D должен поглощать столько же света, сколько два моля M , образовавшиеся из него.

Решение проверено по официальному решению.

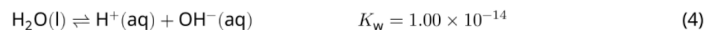
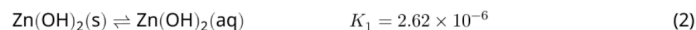
Задача 4: Окислительно-восстановительная химия цинка



Цинк издавна используют в сплавах, в частности в латуни, а также при производстве стальных материалов. Для обезвреживания промышленных сточных вод содержащийся в них цинк отделяют осаждением, а полученный осадок восстанавливают, чтобы извлечь цинк в металлическом виде и использовать его повторно.

ЧАСТЬ А

Равновесия растворения гидроксида цинка $Zn(OH)_2(s)$ при 25 °C и соответствующие константы равновесия приведены в уравнениях 1–4.



Растворимость цинка S (концентрация цинка в насыщенном водном растворе) определяется уравнением 5.

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})] + [\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

4.1 Рассчитайте диапазон pH, в котором при установлении равновесий, описанных уравнениями 1–4, концентрация $[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]$ является наибольшей среди $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn(OH)}_2(\text{aq})]$ и $[\text{Zn(OH)}_4^{2-}(\text{aq})]$.

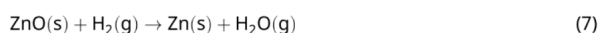
4.2 Приготовили насыщенный водный раствор $\text{Zn(OH)}_2(\text{s})$ с pH = 7.00 и отфильтровали его. К фильтрату добавили NaOH, чтобы повысить его pH до 12.00. Рассчитайте молярную долю цинка, выпадающего в осадок при повышении pH с 7.00 до 12.00, в процентах. Изменениями объема и температуры пренебрегите.

ЧАСТЬ В

Далее выделенный гидроксид цинка нагревают для получения оксида цинка по следующей реакции:

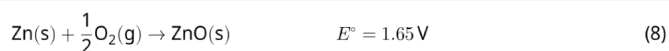


Затем оксид цинка восстанавливают до металлического цинка реакцией с водородом:



4.3 Для протекания реакции (7) при постоянном давлении водорода 1 бар необходимо понижать парциальное давление образующегося водяного пара. Рассчитайте верхний предел парциального давления водяного пара, при котором реакция (7) может протекать при 300 °C. Энергии Гиббса образования оксида цинка и водяного пара при 300 °C и давлении всех газообразных веществ 1 бар равны соответственно $\Delta G_{\text{ZnO}}(300\text{ °C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}(300\text{ °C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Металлический цинк используют в качестве материала отрицательного электрода (анода) в металл-воздушных батареях. Электрод состоит из Zn и ZnO. Для выработки электричества в нём используется следующая окислительно-восстановительная реакция, электродвижущая сила (ЭДС) которой при 25 °C и давлении 1 бар равна E° .



4.4 Цинк-воздушную батарею разряжали током 20 мА в течение 24 часов. Рассчитайте изменение массы отрицательного электрода (анода) батареи.



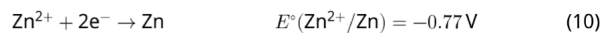
Гора Фудзи

4.5 Рассмотрите изменение ЭДС цинк-воздушной батареи в зависимости от условий окружающей среды. **Рассчитайте** ЭДС на вершине горы Фудзи, где температура и высота над уровнем моря составляют соответственно −38 °C (в феврале) и 3776 м. Атмосферное давление описывается выражением

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

на высоте h [м] при температуре T [°C]. Молярная доля кислорода в атмосфере составляет 21%. Изменение энергии Гиббса реакции (8) при −38 °C и 1 бар равно $\Delta G_{\text{ZnO}}(-38\text{ °C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

4.6 Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции (6) при 25 °C. Обратите внимание, что стандартные восстановительные потенциалы $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ при 25 °C и 1 бар приведены в (10) и (11) соответственно.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 4.1: $8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80$. Внутри этого интервала концентрация растворённой нейтральной формы строго превышает концентрации остальных форм; на каждой границе она равна концентрации одной из других форм.
- 4.2: В осадок выпадает 99.48% цинка.
- 4.3: Предельное давление водяного пара равно $4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}$. Для протекания восстановления в прямом направлении давление должно быть ниже этого предела.
- 4.4: $\Delta m = +0.143 \text{ g}$: масса анода увеличивается.
- 4.5: $E = 1.68 \text{ V}$.
- 4.6: $\Delta_r G^\circ = +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Решение

Используем $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ и $M(\text{O}) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. Активности чистых твёрдых веществ и жидкой воды равны единице; активности газов равны p/p° , где $p^\circ = 1 \text{ bar}$.

Названия химических частиц и используемые ниже записи SMILES: ион цинка(II) $[\text{Zn}^{2+}]$, гидроксид-ион $[\text{OH}^-]$, ион водорода $[\text{H}^+]$, вода O , водород $[\text{H}]$ $[\text{H}]$, кислород $\text{O}=\text{O}$ и гидроксид натрия $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$. Растворённый гидроксид цинка можно представить записью SMILES с донорно-акцепторными связями $[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] \leftarrow [\text{OH}^-]$, а тетрагидроксоцинкат(II) — записью $[\text{OH}^-] \rightarrow [\text{Zn}^{2+}] (\leftarrow [\text{OH}^-]) (\leftarrow [\text{OH}^-]) \leftarrow [\text{OH}^-]$. Эти представления не учитывают координацию молекул растворителя и не кодируют тетраэдрическую геометрию координационного окружения в тетрагидроксоцинкате. Твёрдые фазы имеют протяжённые структуры, которым нельзя сопоставить единственную молекулярную запись SMILES.

4.1

Пусть

$$x = \frac{[\text{OH}^-]}{c^\circ}, \quad c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}.$$

Из трёх равновесий растворения получаем

$$\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c^\circ} = \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c^\circ} = K_1, \quad \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{c^\circ} = K_2 x^2,$$

где

$$K_{\text{sp}} = 1.74 \times 10^{-17}, \quad K_1 = 2.62 \times 10^{-6}, \quad K_2 = 6.47 \times 10^{-2}.$$

Чтобы концентрация нейтральной растворённой формы была наибольшей, должны выполняться оба условия:

$$K_1 \geq \frac{K_{\text{sp}}}{x^2}, \quad K_1 \geq K_2 x^2.$$

Следовательно,

$$\sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{K_1}} \leq x \leq \sqrt{\frac{K_1}{K_2}},$$

или

$$2.577 \times 10^{-6} \leq x \leq 6.364 \times 10^{-3}.$$

Поскольку $K_{\text{w}} = 1.00 \times 10^{-14}$,

$$\text{pH} = 14.00 + \log_{10} x.$$

Таким образом,

$$8.41 \leq \text{pH} \leq 11.80.$$

На нижней границе $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}^{2+}]$; на верхней границе $[\text{Zn}(\text{OH})_2] = [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]$. Строгое преобладание имеет место внутри интервала.

4.2

Суммарная концентрация растворённого цинка при насыщении равна

$$S = c^\circ \left(\frac{K_{\text{sp}}}{x^2} + K_1 + K_2 x^2 \right).$$

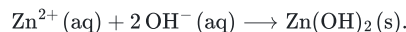
При $\text{pH} 7.00$ имеем $x = 10^{-7}$, поэтому

$$S_7 = \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-14}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-14}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ = 1.74262 \times 10^{-3} \text{mol L}^{-1}.$$

При pH 12.00 имеем $x = 10^{-2}$, откуда

$$S_{12} = \left(\frac{1.74 \times 10^{-17}}{10^{-4}} + 2.62 \times 10^{-6} + (6.47 \times 10^{-2})(10^{-4}) \right) \text{mol L}^{-1} \\ = 9.09000 \times 10^{-6} \text{mol L}^{-1}.$$

Осаждение происходит преимущественно по реакции



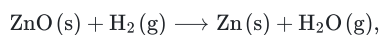
Поскольку объём не изменяется, доля цинка, выпавшего в осадок, равна уменьшению концентрации растворённого цинка, делённому на её начальное значение:

$$\% \text{осаждённого цинка} = 100 \left(1 - \frac{S_{12}}{S_7} \right) \\ = 100 \left(1 - \frac{9.09000 \times 10^{-6}}{1.74262 \times 10^{-3}} \right) \\ = \boxed{99.48\%}.$$

В этом расчёте учтён цинк, остающийся в растворе в виде тетрагидроксоцинката при конечном значении pH.

4.3

Для реакции



стандартное изменение энергии Гиббса при 300 °C равно

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{g})) - \Delta_f G^\circ(\text{ZnO}(\text{s})) \\ = (-220) - (-290) \\ = +70.0 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Стандартные энергии Гиббса образования простых веществ равны нулю. Реакционное отношение равно

$$Q = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^\circ}{p_{\text{H}_2}/p^\circ} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}.$$

При предельном давлении $\Delta_r G = 0$:

$$0 = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q.$$

Используя $T = 573.15 \text{ K}$ и $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$, получаем

$$p_{\text{H}_2\text{O},\text{lim}} = (1 \text{ bar}) \exp \left(-\frac{70000}{8.314(573.15)} \right) \\ = 4.17 \times 10^{-7} \text{ bar}.$$

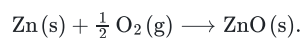
Следовательно, для протекания восстановления в прямом направлении необходимо

$$\boxed{p_{\text{H}_2\text{O}} < 4.2 \times 10^{-7} \text{ bar}}.$$

Равенство соответствует равновесию.

4.4

Суммарная реакция при разряде имеет вид



Степень окисления цинка изменяется от 0 до +2, поэтому на каждый моль прореагировавшего цинка передаётся два моля электронов.

Прошедший заряд равен

$$Q = It = (0.020 \text{ A})(24 \times 3600 \text{ s}) = 1728 \text{ C}.$$

Таким образом,

$$n_{\text{Zn,converted}} = \frac{Q}{2F} = \frac{1728}{2(96485)} = 8.955 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Электрод содержит как цинк, так и оксид цинка. Цинк остаётся в электроде, а на каждый окисленный атом цинка в электрод включается один атом кислорода. Поэтому

$$\Delta m = n_{\text{Zn,converted}} [M(\text{ZnO}) - M(\text{Zn})] \\ = n_{\text{Zn,converted}} M(\text{O}) \\ = (8.955 \times 10^{-3})(16.00) \\ = \boxed{+0.143 \text{ g}}.$$

Масса анода увеличивается.

4.5

Сначала рассчитаем атмосферное давление:

$$P = 1.013 \left(1 - \frac{0.0065(3776)}{-38 + 0.0065(3776) + 273.15} \right)^{5.257} \text{ bar}$$

$$= 0.6011 \text{ bar}.$$

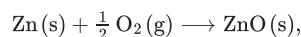
Следовательно, парциальное давление кислорода равно

$$p_{\text{O}_2} = 0.21P = 0.1262 \text{ bar}.$$

При -38°C имеем $T = 235.15 \text{ K}$. Найдём стандартную ЭДС при этой температуре по заданному значению энергии Гиббса:

$$E^\circ(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{2F} = \frac{326000}{2(96485)} = 1.6894 \text{ V}.$$

Для реакции



реакционное отношение равно

$$Q = \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right)^{-1/2}.$$

Тогда уравнение Нернста даёт

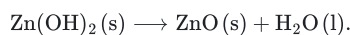
$$\begin{aligned} E &= E^\circ(T) - \frac{RT}{2F} \ln Q \\ &= E^\circ(T) + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} \right) \\ &= 1.6894 + \frac{8.314(235.15)}{4(96485)} \ln(0.1262) \\ &= 1.6789 \text{ V}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{E = 1.68 \text{ V}}.$$

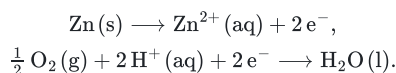
4.6

Искомая реакция имеет вид



Построим цикл Гесса при 25°C .

Сначала объединим окисление цинка с восстановлением кислорода:



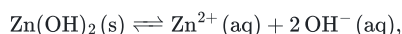
Их сумма равна



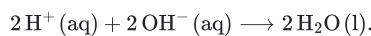
ЭДС элемента и соответствующее изменение энергии Гиббса равны

$$\begin{aligned} E_A^\circ &= 1.23 - (-0.77) = 2.00 \text{ V}, \\ \Delta G_A^\circ &= -2FE_A^\circ = -385.94 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

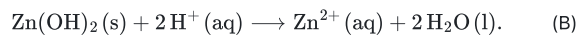
Затем объединим растворение,



с нейтрализацией,



В результате получаем реакцию



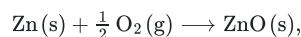
Её константа равновесия равна

$$K_B = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{w}}^2} = \frac{1.74 \times 10^{-17}}{(1.00 \times 10^{-14})^2} = 1.74 \times 10^{11}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta G_B^\circ &= -RT \ln K_B \\ &= -8.314(298.15) \ln(1.74 \times 10^{11}) \\ &= -64.16 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

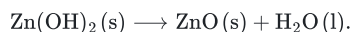
Наконец, реакция (8) имеет вид



причём

$$\Delta G_8^\circ = -2F(1.65) = -318.40 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

При сложении реакции (B), обратной реакции (A) и реакции (8) ионы, кислород и металлический цинк сокращаются, и остаётся в точности



Следовательно,

$$\begin{aligned}
 \Delta G_6^\circ &= \Delta G_B^\circ - \Delta G_A^\circ + \Delta G_8^\circ \\
 &= -64.16 - (-385.94) - 318.40 \\
 &= +3.38 \text{ kJ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Решение проверено по официальному решению.

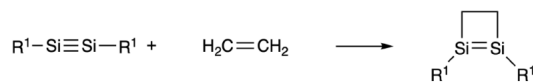
Задача 5: Загадочный кремний



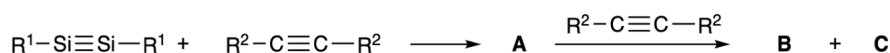
Хотя кремний, как и углерод, является элементом группы 14, их свойства существенно различаются.

ЧАСТЬ А

В отличие от тройной связи углерод–углерод, тройная связь кремний–кремний в соединении с формулой $R^1-Si\equiv Si-R^1$ (R : органический заместитель) обладает чрезвычайно высокой реакционной способностью. Например, это соединение реагирует с этиленом с образованием циклического продукта, содержащего четырёхчленный цикл.



При обработке $R^1-Si\equiv Si-R^1$ алкином ($R^2-C\equiv C-R^2$) в качестве первичного промежуточного продукта образуется соединение **A** с четырёхчленным циклом. Последующая реакция ещё одной молекулы $R^2-C\equiv C-R^2$ с **A** приводит к изомерам **B** и **C**, оба из которых имеют бензоподобные циклические сопряжённые структуры — так называемые «дисилабензолы», содержащие шестичленный цикл и имеющие формулу $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



Анализ методом ЯМР ^{13}C соответствующих шестичленных циклических скелетов Si_2C_4 показывает два сигнала для **B** и один сигнал для **C**.

5.1 Изобразите структурные формулы **A**, **B** и **C**, используя R^1 , R^2 , Si и C, в виде одной из возможных резонансных структур.

5.2 Рассчитайте энергию ароматической стабилизации (ASE) бензола и **C** (для случая $R^1 = R^2 = H$) в виде положительных величин, используя изменения энтальпии некоторых реакций гидрирования ненасыщенных систем, приведённых ниже (рис. 1).

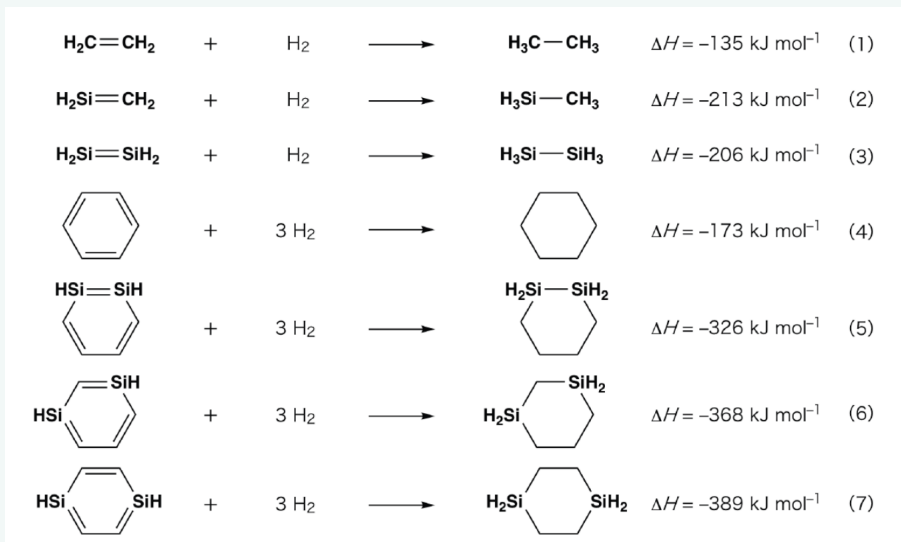


Рис. 1

При нагревании раствора **C** в ксилоле происходит изомеризация с образованием равновесной смеси соединений **D** и **E**. Молярное соотношение составляет **D** : **E** = 1 : 40.0 при 50.0 °C и **D** : **E** = 1 : 20.0 при 120.0 °C.

5.3 Рассчитайте ΔH превращения **D** в **E**. Считайте, что ΔH не зависит от температуры.

Изомеризация **C** в **D** и в **E** протекает путём превращения π -связей в σ -связи без разрыва каких-либо σ -связей. Анализ методом ЯМР ^{13}C выявил один сигнал для скелета Si_2C_4 соединения **D** и два сигнала для скелета соединения **E**. Скелет **D** не содержит трёхчленных циклов, тогда как **E** содержит два трёхчленных цикла с общим ребром.

5.4 Изобразите структурные формулы **D** и **E**, используя R^1 , R^2 , Si и C

ЧАСТЬ В

Кремний способен образовывать соединения с высоким координационным числом (> четырёх заместителей) с электроотрицательными элементами, такими как фтор. Подобно фторидам металлов, которые часто используют в качестве фторирующих реагентов, фториды кремния с высоким координационным числом также служат фторирующими реагентами.

Реакцию фторирования CCl_4 с использованием Na_2SiF_6 проводили следующим образом.

Стандартизация раствора Na_2SiF_6 :

- Приготовление

Водный раствор **F**: 0.855 г Na_2SiF_6 (188.053 г моль $^{-1}$) растворено в воде (общий объём: 200 мл).

Водный раствор **G**: 6.86 г $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (568.424 г моль $^{-1}$) растворено в воде (общий объём: 200 мл).

- Методика

Осадительное титрование раствора **F** (50.0 мл) проводили, добавляя по каплям раствор **G** в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого, который координируется с Ce^{3+} . После добавления 18.8 мл раствора **G** окраска раствора меняется с жёлтой на пурпурную. Образующийся осадок представляет собой бинарное соединение, содержащее Ce^{3+} , а единственным образующимся соединением кремния является $\text{Si}(\text{OH})_4$.

5.5 Напишите уравнение реакции Na_2SiF_6 с $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, расставив коэффициенты.

- Реакция CCl_4 с Na_2SiF_6 :

(Потерями веществ, например вследствие испарения, в ходе следующих операций можно пренебречь.)

Na_2SiF_6 (x [г]) добавили к CCl_4 (500.0 г) и нагрели до 300°C в герметичном реакционном сосуде, выдерживающем повышенное давление. Непрореагировавший Na_2SiF_6 и образовавшийся NaCl удалили фильтрованием. Фильтрат разбавили CCl_4 до общего объёма 1.00 л (раствор **H**). Спектры ЯМР ^{29}Si и ^{19}F раствора **H** показали, что единственным соединением кремния является SiF_4 . В спектре ЯМР ^{19}F , помимо SiF_4 , наблюдались сигналы, соответствующие CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl и CF_4 (см. таблицу 1). Соотношения интегральных интенсивностей в спектре ЯМР ^{19}F пропорциональны числу ядер фтора.

Таблица 1

Данные ЯМР ^{19}F	CFCl_3	CF_2Cl_2	CF_3Cl	CF_4
Соотношение интегральных интенсивностей	45.0	65.0	18.0	2.0

SiF_4 гидролизуетсся с образованием H_2SiF_6 согласно следующему уравнению 8:



Раствор **H** (10 мл) добавили к избытку воды, что привело к полному гидролизу SiF_4 . После разделения фаз образовавшуюся при гидролизе H_2SiF_6 в водном растворе нейтрализовали и полностью превратили в Na_2SiF_6 (водный раствор **J**).

Осадок непрореагировавшего Na_2SiF_6 и NaCl , удалённый фильтрованием на начальном этапе (подчёркнутый текст), полностью растворили в воде, получив водный раствор (раствор **K**; 10.0 л).

Затем провели дополнительные осадительные титрования раствором **G**; для достижения конечных точек титрования потребовались следующие объёмы **G**:

- Для раствора **J** (весь объём): 61.6 мл.
- Для 100 мл раствора **K**: 44.4 мл.

Следует отметить, что присутствие NaCl или SiO_2 не влияет на осадительное титрование.

5.6 Рассчитайте массу NaCl , образовавшегося в реакционном сосуде (подчёркнутая информация), и рассчитайте массу (x [г]) Na_2SiF_6 , использованного в качестве исходного вещества.

5.7 77.8% CCl_4 , использованного в качестве исходного вещества, не прореагировало. **Рассчитайте** массу образовавшегося CF_3Cl .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже обобщённых записях SMILES каждый [*:1] обозначает заместитель R¹, а каждый [*:2] — заместитель R². Названия указывают на родоначальные скелеты. Стереохимические обозначения в **D** и **E** задают относительное пространственное расположение атомов в их каркасах; они не задают стереохимию внутри групп R.

- **5.1**
- **A:** замещённый **1,2-дисициклобута-1,3-диен**, [*:1][Si]1=[Si]([*:1])C([*:2])=C1[*:2].
- **B:** замещённый **1,2-дисициклобензол**, [*:1][Si]1=[Si]([*:1])C([*:2])=C([*:2])C([*:2])=C1[*:2].
- **C:** замещённый **1,4-дисициклобензол**, [*:1][Si]1=C([*:2])C([*:2])=[Si]([*:1])C([*:2])=C1[*:2].
- **5.2** Бензол, c1ccccc1: $ASE = 232 \text{ kJ mol}^{-1}$.
C, при R¹ = R² = H: $ASE = 172 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.3** $\Delta H_{D \rightarrow E} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.4**
- **D:** замещённый **1,4-дисицикло[2.2.0]гекса-2,5-диен**, структура дисилабензола Дьюара, [*:1][Si@]12C([*:2])=C([*:2])[Si@@]1([*:1])C([*:2])=C2[*:2].
- **E:** замещённый **2,5-дисициклобензол**, [*:1][Si@@]12[C@@]3([*:2])[C@]1([*:2])[Si@@]3([*:1])C([*:2])=C2[*:2].
- **5.5**
$$Na_2SiF_6 + Ce_2(SO_4)_3 + 4H_2O \longrightarrow 2CeF_3(s) + Si(OH)_4 + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$$
- **5.6** Хлорид натрия, [Na+].[Cl-]: 65.2 g .
Исходный гексафторосиликат натрия, [Na+].[Na+].F[Si-2](F)(F)(F)(F)F: $x = 155 \text{ g}$.
- **5.7** Хлортрифторметан, FC(F)(F)Cl: 5.38 g .

Решение

5.1 — Структуры A, B и C

Реакция с этиленом показывает, что при циклоприсоединении расходуется одна из двух π -связей тройной связи кремний–кремний. В реакции с алкином расходуется по одной π -связи каждой тройной связи, и образуется четырёхчленный цикл с противоположно расположенными связями Si=Si и C=C.

Таким образом, чтобы изобразить **A**, расположите два соседних атома кремния вдоль одной стороны квадрата, а два атома углерода — вдоль противоположной стороны. Изобразите обе эти стороны двойными связями, а две другие — одинарными. Каждый атом кремния несёт заместитель R¹, а каждый атом углерода — заместитель R².

Для шестичленных сопряжённых продуктов возможные взаимные положения атомов кремния приводят к следующим типам окружения атомов углерода:

Положения атомов кремния	Эквивалентные положения атомов углерода	Число сигналов ¹³ C
1,2	3 $\equiv$ 6; 4 $\equiv$ 5	2
1,3	2; 5; 4 $\equiv$ 6	3
1,4	2 $\equiv$ 3 $\equiv$ 5 $\equiv$ 6	1

Следовательно, наблюдаемые два сигнала позволяют идентифицировать **B** как **1,2-дисициклобензол**, а один сигнал — **C** как **1,4-дисициклобензол**.

Точные изображения, соответствующие SMILES в ответах, строятся следующим образом:

- **B:** шестичленный цикл с последовательной нумерацией, в котором атомы кремния занимают положения 1 и 2, а атомы углерода — положения 3–6. Изобразите двойные связи 1 = 2, 3 = 4 и 5 = 6.
- **C:** шестичленный цикл с атомами кремния в положениях 1 и 4. Изобразите двойные связи 1 = 2, 3 = 4 и 5 = 6.

Присоедините R¹ к каждому атому кремния и R² к каждому атому углерода. Это отдельные резонансные структуры Кекуле; эквивалентность в ЯМР относится к сопряжённым молекулам.

5.2 — Энергии ароматической стабилизации

В качестве эталонов изолированных двойных связей используются этен, C=C, для C=C и силен, C=[SiR₂], для Si=C.

Положительная энергия стабилизации равна разности между фактической энтальпией гидрирования и суммой, ожидаемой для изолированных двойных связей:

$$ASE = \Delta H_{\text{hyd,actual}} - \sum \Delta H_{\text{hyd,isolated}}$$

Для **бензола** эталонная система изолированных связей содержит три связи C=C:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 3(-135) = -405 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Используя реакцию (4), получаем

$$ASE_{\text{benzene}} = -173 - (-405) = 232 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Для **C** с водородными заместителями молекула представляет собой **1,4-дисилабензол**, $[\text{SiH}]_1\text{C}=\text{C}=[\text{SiH}]_2\text{C}=\text{C}_1$. Структура Кекуле содержит две связи $\text{Si}=\text{C}$ и одну связь $\text{C}=\text{C}$:

$$\Delta H_{\text{hyd,reference}} = 2(-213) + (-135) = -561 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Противоположное расположение атомов кремния позволяет определить, что его гидрированию соответствует реакция (7), для которой $\Delta H = -389 \text{ kJ mol}^{-1}$. Следовательно,

$$\boxed{\text{ASE}_C = -389 - (-561) = 172 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5.3 — Изменение энтальпии при превращении **D** в **E**

Для равновесия $\text{D} \rightleftharpoons \text{E}$

$$K = \frac{[\text{E}]}{[\text{D}]}.$$

Таким образом,

$$K_1 = 40.0, \quad T_1 = 323.15 \text{ K}, \quad K_2 = 20.0, \quad T_2 = 393.15 \text{ K}.$$

Интегральная форма уравнения Вант-Гоффа имеет вид

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

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

$$\Delta H = -\frac{8.314 \ln(20.0/40.0)}{1/393.15 - 1/323.15} = -1.046 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\Delta H_{\text{D} \rightarrow \text{E}} = -10.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Отрицательный знак, указывающий на экзотермичность, согласуется с большей долей **E** при более низкой температуре.

5.4 — Структуры **D** и **E**

Сохраним нумерацию **C**:



Каждое ребро исходного шестичленного цикла должно сохраниться в виде σ -связи. Атомы кремния сохраняют свои заместители R^1 , а атомы углерода — заместители R^2 .

Для **D** добавьте одинарную связь между атомами кремния 1 и 4. Оставшиеся двойные связи — $2 = 3$ и $5 = 6$.

При этом образуются два четырёхчленных цикла:

$$(1, 2, 3, 4), \quad (1, 4, 5, 6),$$

с общим ребром $\text{Si}-\text{Si}$. Трёхчленные циклы отсутствуют. Благодаря симметрии все четыре атома углерода эквивалентны, что даёт требуемый единственный сигнал углерода.

Таким образом, **D** имеет структуру **дисилабензола Дьюара**. Изобразите два четырёхчленных цикла, образующих складку вдоль их общей связи кремний–кремний; молекулярный каркас не является плоским.

Для **E** добавьте одинарные связи $1 - 3$ и $2 - 4$ и сохраните только двойную связь $5 = 6$.

Образующиеся трёхчленные циклы имеют вид

$$(1, 2, 3), \quad (2, 3, 4),$$

и имеют общее ребро углерод–углерод $2 - 3$. Типы окружения атомов углерода:

- два эквивалентных насыщенных атома углерода, 2 и 3;
- два эквивалентных алкеновых атома углерода, 5 и 6.

Это даёт требуемые два сигнала углерода. Следовательно, **E** представляет собой **2,5-дисилабензвален**. Изобразите два треугольника SiC_2 с общим ребром углерод–углерод, причём две кремниевые вершины также соединены цепочкой $1 - 6 = 5 - 4$, содержащей $\text{C}=\text{C}$. Это складчатая каркасная структура.

Обе структуры сохраняют все шесть исходных σ -связей цикла и удовлетворяют валентности каждого атома скелета.

5.5 — Реакция осаждения

Количество гексафторосиликата натрия в титруемой порции **F** равно

$$n_F = \frac{0.855 \text{ g}}{188.053 \text{ g mol}^{-1}} \frac{50.0}{200} = 1.13665 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Количество церия(III), добавленного к моменту достижения конечной точки титрования, равно

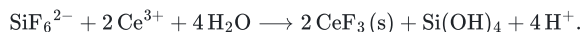
$$n_{\text{Ce}} = 2 \frac{6.86 \text{ g}}{568.424 \text{ g mol}^{-1}} \frac{18.8}{200} = 2.26887 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$\frac{n_{\text{Ce}}}{n_F} = 1.996 \approx 2.$$

Таким образом, на каждый гексафторосиликат-ион реагируют два иона церия(III). Бинарный осадок — **фторид церия(III)**, CeF_3 ; шесть атомов фтора входят в состав двух формульных единиц осадка.

Сокращённое ионное уравнение имеет вид



Возвращая в уравнение ионы натрия и сульфат-ионы, получаем



Используемые здесь вещества и ионы имеют следующие названия и SMILES:

Название	SMILES
Сульфат церия(III)	[Ce+3].[Ce+3].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Фторид церия(III)	[Ce+3].[F-].[F-].[F-]
Ортокремниевая кислота	O[Si](O)(O)O
Сульфат натрия	[Na+].[Na+].[O-]S(=O)(=O)[O-]
Серная кислота	OS(=O)(=O)O
Вода	O
Гексафторосиликат(2-)-ион	F[Si-2](F)(F)(F)F
Ион церия(III)	[Ce+3]
Ион водорода, или протон	[H+]

Записи SMILES солей с несвязанными фрагментами отражают состав и заряды, а не кристаллические структуры. Гексафторосиликат-ион имеет октаэдрическую координацию, которая явно не закодирована в этих SMILES.

5.6 — Образовавшийся хлорид натрия и исходный гексафторосиликат натрия

Согласно указанному способу приготовления, молярная концентрация формульных единиц в растворе **G** равна

$$c_G = \frac{6.86/568.424}{0.200} = 0.0603423 \text{ mol L}^{-1}.$$

Уравнение реакции титрования с расставленными коэффициентами устанавливает молярное соотношение 1:1 между $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ и Na_2SiF_6 .

В гидролизе участвуют **тетрафторид кремния**, $\text{F}[\text{Si}](\text{F})(\text{F})(\text{F})$, и **гексафторокремниевая кислота**, формально представленная в ионной форме записью $[\text{H}+].[H+].\text{F}[\text{Si}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$. Диоксид кремния является твёрдым веществом с протяжённой сетчатой структурой и не имеет SMILES отдельной молекулы.

Для всего раствора **J**

$$n_J(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0616 \text{ L}) = 3.71708 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Согласно приведённому уравнению гидролиза,



аликвота **H** объёмом 10 мл первоначально содержала

$$n_{10 \text{ mL}}(\text{SiF}_4) = \frac{3}{2} n_J = 5.57563 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно, весь раствор объёмом 1.00 л содержал

$$n_{\text{всего}}(\text{SiF}_4) = 5.57563 \times 10^{-3} \frac{1000}{10} = 0.557563 \text{ mol}.$$

Каждая израсходованная формульная единица Na_2SiF_6 даёт один атом кремния для SiF_4 . Таким образом,

$$n_{\text{reacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 0.557563 \text{ mol}.$$

Два её атома натрия входят в состав хлорида натрия, удалённого фильтрованием:

$$n(\text{NaCl}) = 2(0.557563) = 1.11513 \text{ mol}.$$

Используя $M(\text{NaCl}) = 58.44 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$m(\text{NaCl}) = 1.11513(58.44) = 65.2 \text{ g}.$$

Аликвота **K** объёмом 100 мл содержит

$$n_{100 \text{ mL}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = c_G(0.0444 \text{ L}) = 2.67920 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Поскольку общий объём **K** составляет 10.0 л,

$$n_{\text{unreacted}}(\text{Na}_2\text{SiF}_6) = 2.67920 \times 10^{-3} \frac{10.0}{0.100} = 0.267920 \text{ mol}.$$

Исходное количество равно сумме прореагировавшего и непрореагировавшего вещества:

$$n_{\text{initial}} = 0.557563 + 0.267920 = 0.825482 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$x = 0.825482(188.053) = 155.234 \text{ g} \approx 155 \text{ g}.$$

5.7 — Масса хлортриформетана

Исходный реагент — **тетрахлорметан**, $\text{ClC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$.

Деление каждого интеграла ЯМР на число атомов фтора в молекуле даёт молярные соотношения молекул:

Продукт	Название и SMILES	Относительное количество
CFCl_3	Трихлорфторметан, $\text{FC}(\text{Cl})(\text{Cl})\text{Cl}$	$45.0/1 = 45.0$
CF_2Cl_2	Дихлордифторметан, $\text{FC}(\text{F})(\text{Cl})\text{Cl}$	$65.0/2 = 32.5$
CF_3Cl	Хлортрифторметан, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{Cl}$	$18.0/3 = 6.0$
CF_4	Тетрафторметан, $\text{FC}(\text{F})(\text{F})\text{F}$	$2.0/4 = 0.5$

Таким образом, мольная доля хлортрифторметана среди фторированных углеродсодержащих продуктов равна

$$y(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{6.0}{45.0 + 32.5 + 6.0 + 0.5} = \frac{1}{14}.$$

Масса прореагировавшего исходного тетрахлорметана равна

$$m_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = 500.0(1 - 0.778) = 111.0 \text{ g}.$$

Используя $M(\text{CCl}_4) = 153.81 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$n_{\text{reacted}}(\text{CCl}_4) = \frac{111.0}{153.81} = 0.721670 \text{ mol}.$$

Каждый фторированный углеродсодержащий продукт содержит один атом углерода, поэтому их суммарное количество равно количеству израсходованного тетрахлорметана:

$$n(\text{CF}_3\text{Cl}) = \frac{0.721670}{14} = 0.0515478 \text{ mol}.$$

При $M(\text{CF}_3\text{Cl}) = 104.46 \text{ g mol}^{-1}$

$$m(\text{CF}_3\text{Cl}) = 0.0515478(104.46) = 5.38 \text{ g}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Химия твёрдого тела переходных металлов



Вулкан на острове Сакурадзима

ЧАСТЬ А

Япония входит в число стран с наибольшим количеством вулканов в мире. При кристаллизации силикатных минералов из магмы часть содержащихся в ней ионов переходных металлов (M^{n+}) включается в состав силикатных минералов. Рассматриваемые в задаче ионы M^{n+} координированы оксид-ионами (O^{2-}) и имеют в магме тетраэдрическое окружение (T_d) с координационным числом четыре, а в силикатных минералах — октаэдрическое окружение (O_h) с координационным числом шесть; в обоих случаях электронная конфигурация высокоспиновая. Коэффициент распределения M^{n+} между силикатными минералами и магмой, D , можно выразить следующим образом:

$$D = \frac{[\text{M}]_s}{[\text{M}]_l}$$

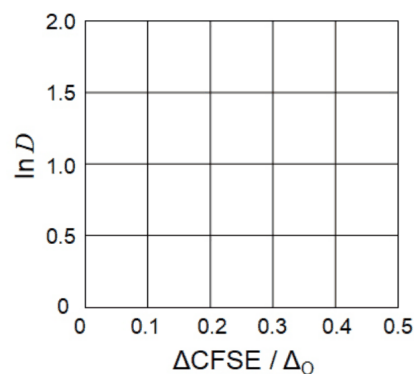
где $[\text{M}]_s$ и $[\text{M}]_l$ — концентрации M^{n+} в силикатных минералах и магме соответственно. В таблице ниже в качестве примеров приведены значения D для Cr^{2+} и Mn^{2+} .

	Cr^{2+}	Mn^{2+}
D	7.2	1.1

Пусть Δ_O и CFSE^O — соответственно величина энергетического расщепления d-орбиталей M^{n+} и энергия стабилизации кристаллическим полем в поле симметрии O_h . Пусть Δ_T и CFSE^T обозначают соответствующие величины в поле симметрии T_d .

6.1 Вычислите $|\text{CFSE}^O - \text{CFSE}^T| = \Delta\text{CFSE}$ через Δ_O для Cr^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} ; считайте, что $\Delta_T = 4/9\Delta_O$.

6.2 При построении графика зависимости $\ln D$ от $\Delta\text{CFSE}/\Delta_O$ в приведённой ниже декартовой системе координат наблюдается линейная зависимость. Оцените D для Co^{2+} .



Оксиды металлов MO (M: Ca, Ti, V, Mn или Co) кристаллизуются в структуре типа каменной соли, в которой M^{n+} имеет окружение симметрии O_h и высокоспиновую электронную конфигурацию. Энтальпия кристаллической решётки этих оксидов определяется главным образом кулоновскими взаимодействиями, зависящими от радиусов и зарядов ионов, а также некоторым вкладом CFSE ионов M^{n+} в поле симметрии O_h .

6.3 Выберите подходящий набор энтальпий кристаллической решётки [kJ mol^{-1}] из вариантов (a)–(f).

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
(a)	3460	3878	3913	3810	3916
(b)	3460	3916	3878	3810	3913
(c)	3460	3913	3916	3810	3878
(d)	3810	3878	3913	3460	3916
(e)	3810	3916	3878	3460	3913
(f)	3810	3913	3916	3460	3878

ЧАСТЬ В

Смешанный оксид **A**, содержащий La^{3+} и Cu^{2+} , кристаллизуется в тетрагональной элементарной ячейке, показанной на рис. 1. В октаэдре $[\text{CuO}_6]$ длина связи Cu–O вдоль оси z (l_z) больше, чем вдоль оси x (l_x), и геометрия $[\text{CuO}_6]$ искажена относительно правильной геометрии симметрии O_h . Это искажение снимает вырождение e_g -орбиталей ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).

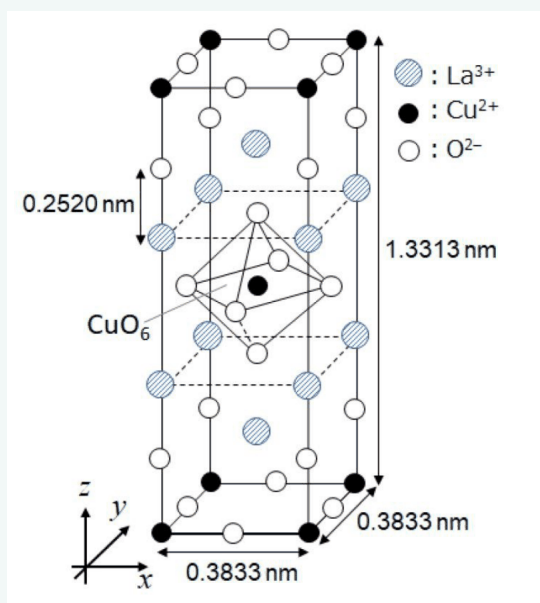


Рис. 1

A можно синтезировать термическим разложением (пиролизом) комплекса **B**, который образуется при смешивании хлоридов металлов в разбавленном водном растворе аммиака, содержащем скваровую кислоту $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, являющуюся двухосновой кислотой. При пиролизе **B** в сухом воздухе до 200°C наблюдается потеря массы 29.1% вследствие удаления кристаллизационной воды, а затем, при дальнейшем нагревании до 700°C , — дополнительная потеря массы вследствие выделения CO_2 . Общая потеря массы при образовании **A** из **B** составляет 63.6%. Следует отметить, что при пиролизе выделяются только вода и CO_2 .

6.4 Запишите химические формулы **A** и **B**.

6.5 Вычислите l_x и l_z , используя рис. 1.

6.6 Для Cu^{2+} в искажённом октаэдре $[\text{CuO}_6]$ в **A** на рис. 1 укажите обозначения расщеплённых e_g -орбиталей ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) в позициях (i) и (ii) и изобразите электронную конфигурацию в пунктирной рамке на листе ответов.

A является изолятором. При замещении одного иона La^{3+} одним ионом Sr^{2+} в кристаллической решётке возникает одна дырка, которая может переносить электрический заряд. В результате **A**, легированный Sr^{2+} , проявляет сверхпроводимость ниже 38 К. При проведении реакции замещения в **A** образовалось 2.05×10^{27} дырок m^{-3} .

6.7 Вычислите процент замещения La^{3+} на Sr^{2+} на основе мольного соотношения в реакции замещения. Учтите, что валентности составляющих ионов и кристаллическая структура при реакции замещения не изменяются

ЧАСТЬ С

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ состоит из четырёх CH_3CO_2^- , координированных с двумя Cu^{2+} (рис. 2A). Структура $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ обладает высокой симметрией: две оси проходят через атомы углерода четырёх CH_3CO_2^- , а ещё одна ось — через два Cu^{2+} ; все эти оси взаимно перпендикулярны. Если вместо CH_3CO_2^- использовать дикарбоксилатный лиганд, образуется «клеточный комплекс». Клеточный комплекс $\text{Cu}_4(\text{L}_1)_4$ состоит из плоского дикарбоксилата **L1** (рис. 2B) и Cu^{2+} (рис. 2C). Угол θ между направлениями координации двух карбоксилатных групп, обозначенными стрелками на рис. 2B, определяет структуру клеточного комплекса. Для **L1** угол θ равен 0° . Учтите, что атомы водорода на рис. 2 не показаны.

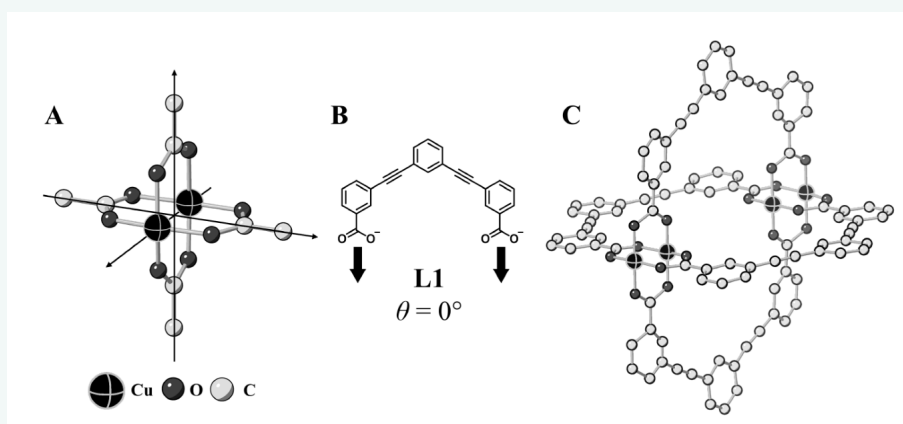
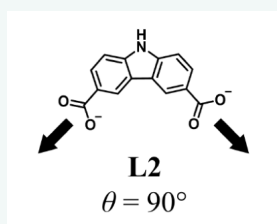


Рис. 2

6.8 Угол θ плоского дикарбоксилата **L2**, приведённого ниже, фиксирован и равен 90° . Если состав клеточного комплекса, образующегося из **L2** и Cu^{2+} , выражается формулой $\text{Cu}_n(\text{L}_2)_m$, укажите наименьшую пару целых чисел n и m . Считайте, что только группы CO_2^- лиганда **L2** образуют координационные связи с ионами Cu^{2+} .



Комплекс цинка $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ содержит четыре иона Zn^{2+} с тетраэдрическим окружением, шесть CH_3CO_2^- и один O^{2-} (рис. 3A). В $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6$ ион O^{2-} находится в начале координат, а три оси, проходящие через атомы углерода CH_3CO_2^- , взаимно перпендикулярны. Если вместо CH_3CO_2^- использовать *p*-бензолдикарбоксилат (рис. 3B, **L3**, $\theta = 180^\circ$), кластеры Zn^{2+} связываются друг с другом, образуя кристаллическое твёрдое вещество (**X**), называемое «пористым координационным полимером» (рис. 3C). Состав **X** выражается формулой $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3]_n$; он имеет кубическую кристаллическую структуру с порами нанометрового размера. Одна пора показана в виде сферы на рис. 3D, а каждый тетраэдрический кластер Zn^{2+} изображён в виде тёмно-серого многогранника на рис. 3C и 3D. Учтите, что атомы водорода на рис. 3 не показаны.

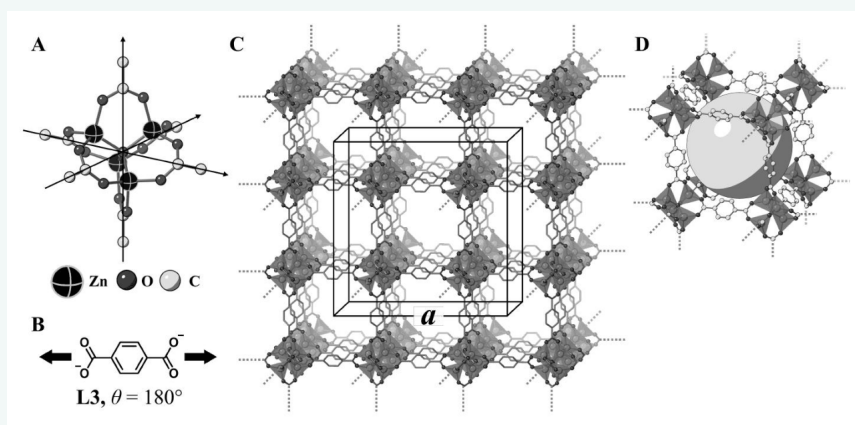


Рис. 3

6.9 **X** имеет кубическую элементарную ячейку с длиной ребра a (рис. 3C) и плотность 0.592 g cm^{-3} . Вычислите a в [см].

6.10 X содержит значительное количество пор, и 1 г **X** может вместить в порах 3.0×10^2 мл газа CO_2 при 1 бар и 25°C . Вычислите среднее число молекул CO_2 на одну пору.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** Cr^{2+} : $\frac{19}{45}\Delta_{\text{O}}$; Mn^{2+} : 0; Co^{2+} : $\frac{4}{15}\Delta_{\text{O}}$.
- **6.2:** $D(\text{Co}^{2+}) \approx [3.6]$.
- **6.3: Вариант (a):** 3460, 3878, 3913, 3810, 3916 kJ mol^{-1} соответственно.
- **6.4:** $\mathbf{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4$; $\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$.
- **6.5:** $l_x = 0.1917 \text{ nm}$, $l_z = 0.2068 \text{ nm}$.
- **6.6:** Верхний уровень e_g : $d_{x^2-y^2}$, один электрон; нижний уровень e_g : d_{z^2} , два электрона. Все три орбитали, происходящие от t_{2g} , заняты двумя электронами каждая.
- **6.7:** $[10.0\%]$ исходных позиций La замещено; приблизительный состав — $\text{La}_1 \cdot 80 \text{Sr}_0 \cdot 20 \text{CuO}_4$.
- **6.8:** $n = m = 12$, что даёт $\text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}$.
- **6.9:** $a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}$.
- **6.10:** $[9.3]$ молекулы CO_2 на пору в среднем.

Решение

Для протяжённых твёрдых структур и координационных ансамблей приведённые ниже SMILES обозначают составляющие их ионы и лиганды. Их пространственное расположение и связи описаны отдельно; SMILES компонентов не кодируют периодическую решётку или геометрию клетки.

6.1 — Энергии стабилизации кристаллическим полем

Ионы металлов — хром(II), Cr^{2+} , $[\text{Cr}+2]$; марганец(II), Mn^{2+} , $[\text{Mn}+2]$; и кобальт(II), Co^{2+} , $[\text{Co}+2]$. Их конфигурации — d^4 , d^5 и d^7 соответственно.

Принимая барицентр орбитальных энергий за нуль, получаем следующие энергии орбиталей в октаэдрическом поле:

$$E(t_{2g}) = -\frac{2}{5}\Delta_{\text{O}}, \quad E(e_g) = +\frac{3}{5}\Delta_{\text{O}},$$

тогда как энергии орбиталей в тетраэдрическом поле равны

$$E(e) = -\frac{3}{5}\Delta_{\text{T}}, \quad E(t_2) = +\frac{2}{5}\Delta_{\text{T}}.$$

Заполнение всех орбиталей в соответствии с заданными высокоспиновыми конфигурациями даёт:

Ион	Октаэдрическая конфигурация	CFSE ^O	Тетраэдрическая конфигурация	CFSE ^T
Cr^{2+} , d^4	$t_{2g}^3 e_g^1$	$-\frac{3}{5}\Delta_{\text{O}}$	$e^2 t_2^2$	$-\frac{2}{5}\Delta_{\text{T}}$
Mn^{2+} , d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0	$e^2 t_2^3$	0
Co^{2+} , d^7	$t_{2g}^5 e_g^2$	$-\frac{4}{5}\Delta_{\text{O}}$	$e^4 t_2^3$	$-\frac{6}{5}\Delta_{\text{T}}$

Используя $\Delta_{\text{T}} = \frac{4}{9}\Delta_{\text{O}}$, получаем

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Cr}^{2+}) = \left| -\frac{3}{5} + \frac{2}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_{\text{O}} = \left[\frac{19}{45} \Delta_{\text{O}} \right],$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Mn}^{2+}) = [0],$$

$$\Delta\text{CFSE}(\text{Co}^{2+}) = \left| -\frac{4}{5} + \frac{6}{5} \frac{4}{9} \right| \Delta_{\text{O}} = \left[\frac{4}{15} \Delta_{\text{O}} \right].$$

Для каждого иона число спаренных электронов при переходе между двумя геометриями не изменяется, поэтому вклад энергии спаривания в этих разностях сокращается.

6.2 — Коэффициент распределения кобальта(II)

Положим

$$x = \frac{\Delta\text{CFSE}}{\Delta_{\text{O}}}, \quad y = \ln D.$$

Две известные точки имеют координаты

$$\text{Mn}^{2+} : (0, \ln 1.1) = (0, 0.09531),$$

$$\text{Cr}^{2+} : \left(\frac{19}{45}, \ln 7.2 \right) = (0.42222, 1.97408).$$

Таким образом, прямая, которую следует построить в заданной системе координат, описывается уравнением

$$y = 0.09531 + 4.44972x.$$

Для кобальта(II) $x = 4/15$, поэтому

$$\begin{aligned}\ln D_{\text{Co}^{2+}} &= \ln 1.1 + \frac{4/15}{19/45} (\ln 7.2 - \ln 1.1) \\ &= \ln 1.1 + \frac{12}{19} \ln \left(\frac{7.2}{1.1} \right) \\ &= 1.28190.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$D_{\text{Co}^{2+}} = e^{1.28190} = 3.6035 \approx 3.6.$$

На графике отметьте точку для кобальта с приблизительными координатами (0.267, 1.282).

6.3 — Энтальпии кристаллической решётки

Все пять оксидов содержат двухвалентные ионы металлов и оксид-ионы, O^{2-} , [O-2]. Соответствующие электронные конфигурации приведены ниже:

Оксид и его название	SMILES ионных компонентов	Конфигурация металла	CFSE в октаэдрическом поле
CaO, оксид кальция	[Ca+2] . [O-2]	d^0	0
TiO, оксид титана(II)	[Ti+2] . [O-2]	d^2	$-0.8\Delta_{\text{O}}$
VO, оксид ванадия(II)	[V+2] . [O-2]	d^3	$-1.2\Delta_{\text{O}}$
MnO, оксид марганца(II)	[Mn+2] . [O-2]	Высокоспиновая d^5	0
CoO, оксид кобальта(II)	[Co+2] . [O-2]	Высокоспиновая d^7	$-0.8\Delta_{\text{O}}$

Решётки представляют собой протяжённые структуры типа каменной соли, в которых каждый ион металла окружён шестью оксид-ионами, образующими октаэдр.

Ни кальций(II), ни высокоспиновый марганец(II) не имеют стабилизации кристаллическим полем. Меньший ион марганца(II) обеспечивает более сильное кулоновское притяжение, поэтому

$$U(\text{CaO}) < U(\text{MnO}).$$

Это исключает варианты (d)–(f).

Титан(II) и кобальт(II) имеют одинаковый коэффициент CFSE, однако меньший ион кобальта(II), расположенного далее в периоде, обеспечивает более сильное электростатическое связывание. Таким образом,

$$U(\text{CoO}) > U(\text{TiO}),$$

что позволяет выбрать **(a)** из оставшихся вариантов. Более сильная стабилизация кристаллическим полем для ванадия(II) с конфигурацией d^3 также согласуется с тем, что значение для VO выше, чем для TiO.

Следовательно, положительные значения энтальпии кристаллической решётки, приведённые в условии, равны

	CaO	TiO	VO	MnO	CoO
$U/(\text{kJ mol}^{-1})$	3460	3878	3913	3810	3916

6.4 — Формулы A и B

Сначала подсчитаем ионы в элементарной ячейке с учётом их совместной принадлежности соседним ячейкам.

Частица	Позиции на рис. 1	Число на элементарную ячейку
Cu^{2+}	Восемь вершин и одна внутренняя позиция	$8(\frac{1}{8}) + 1 = 2$
La^{3+}	Восемь позиций на рёбрах и две внутренние позиции	$8(\frac{1}{4}) + 2 = 4$
O^{2-}	Шестнадцать позиций на рёбрах, четыре на гранях и две внутренние позиции	$16(\frac{1}{4}) + 4(\frac{1}{2}) + 2 = 8$

Таким образом, состав элементарной ячейки — $\text{La}_4\text{Cu}_2\text{O}_8$, откуда

$$\mathbf{A} = \text{La}_2\text{CuO}_4.$$

Это **оксид лантана(III) и меди(II)**, также называемый купратом лантана. Его составляющие ионы — лантан(III), [La+3]; медь(II), [Cu+2]; и оксид-ион, [O-2]. Ионная запись SMILES, отражающая только состав: [La+3] . [La+3] . [Cu+2] . [O-2] . [O-2] . [O-2] . [O-2].

Скваровая кислота, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, имеет SMILES $\text{o}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}(\text{O})=\text{C1O}$. Её дважды депротонированный лиганд — **скварат-дианион**, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$, $\text{o}=\text{C1C}(=\text{O})\text{C}([\text{O-}])=\text{C1}[\text{O-}]$; эта запись SMILES показывает одну резонансную форму.

Суммарный заряд металлов на фрагмент La_2Cu равен

$$2(+3) + (+2) = +8,$$

поэтому требуются четыре скварат-дианиона. Следовательно, запишем

$$\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}.$$

Используя общепринятые атомные массы, получаем

$$M_A = 2(138.91) + 63.55 + 4(16.00) = 405.37 \text{ g mol}^{-1}.$$

Поскольку конечный остаток составляет $100 - 63.6 = 36.4\%$ исходной массы,

$$M_B = \frac{405.37}{0.364} = 1113.65 \text{ g mol}^{-1}.$$

На кристаллизационную воду приходится 29.1% этой массы:

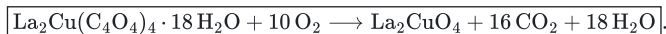
$$x = \frac{0.291(1113.65)}{18.016} = 17.99 \approx 18.$$

Таким образом,

$$\mathbf{B} = \text{La}_2\text{Cu}(\text{C}_4\text{O}_4)_4 \cdot 18 \text{H}_2\text{O},$$

октадекагидрат скварата лантана(III) и меди(II). Его компоненты — два иона $[\text{La}+3]$, один ион $[\text{Cu}+2]$, четыре скварат-дианиона с указанной выше записью SMILES и восемнадцать молекул воды, O. Эмпирическая формула не определяет все связи металл-лиганд в B.

Суммарное уравнение пиролиза на воздухе с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь молекулярный кислород — $\text{O}=\text{O}$, диоксид углерода — $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, а вода — O .

Поглощение кислорода необходимо: результирующая потеря массы при окислении равна массе выделившегося диоксида углерода за вычетом массы поглощённого кислорода. При $M_B = 1113.818 \text{ g mol}^{-1}$ расчётные потери составляют

$$\frac{18(18.016)}{1113.818} \times 100 = 29.115\%,$$

и

$$\left(1 - \frac{405.37}{1113.818}\right) \times 100 = 63.605\%,$$

и обе согласуются с заданными значениями.

6.5 — Расстояния медь-кислород

Вдоль x кислород расположен посередине между соседними позициями меди:

$$l_x = \frac{0.3833}{2} = \boxed{0.1917 \text{ nm}}.$$

Вдоль z соседние плоскости атомов меди разделены расстоянием $c/2$. Отмеченный промежуток 0.2520 nm находится между обращёнными друг к другу плоскостями апикальных атомов кислорода этих слоёв, откуда

$$l_z + 0.2520 + l_z = \frac{1.3313}{2}.$$

Следовательно,

$$l_z = \frac{1.3313/2 - 0.2520}{2} = 0.206825 \text{ nm} \approx \boxed{0.2068 \text{ nm}}.$$

Как указано в условии, $l_z > l_x$.

6.6 — Расщепление и электронная конфигурация

Медь(II) имеет конфигурацию d^9 . Удлинение вдоль z ослабляет взаимодействие между аксиальными оксидными лигандами и d_{z^2} , понижая энергию этой орбитали относительно $d_{x^2-y^2}$.

Таким образом, для расщеплённой пары e_g

$$\boxed{E(d_{x^2-y^2}) > E(d_{z^2})}.$$

На требуемой схеме следует изобразить:

Уровень	Орбиталь	Электроны
Верхний уровень расщеплённой пары e_g	$d_{x^2-y^2}$	$\uparrow$
Нижний уровень расщеплённой пары e_g	d_{z^2}	$\uparrow\downarrow$
Три орбитали, происходящие от t_{2g}	d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}	$\uparrow\downarrow$ на каждой

Иными словами, нарисуйте две отдельные горизонтальные линии e_g , поместите один электрон на верхнюю линию $d_{x^2-y^2}$ и пару электронов на нижнюю линию d_{z^2} . Остальные шесть d-электронов образуют три пары.

Если на листе ответов метка (i) обозначает верхнюю линию, а (ii) — нижнюю, то

$$(i) = d_{x^2-y^2}, \quad (ii) = d_{z^2}.$$

6.7 — Процент замещения стронцием

Объём элементарной ячейки равен

$$\begin{aligned} V_{\text{cell}} &= (0.3833 \text{ nm})^2 (1.3313 \text{ nm}) \\ &= 0.1955931 \text{ nm}^3 \\ &= 1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3. \end{aligned}$$

Число дырок на ячейку равно

$$N_h = (2.05 \times 10^{27} \text{ m}^{-3})(1.955931 \times 10^{-28} \text{ m}^3) = 0.400966.$$

Каждый ион стронция(II), Sr^{2+} , $[\text{Sr}+2]$, создаёт одну дырку, поэтому это также равно среднему числу замещённых позиций La на ячейку.

В нелегированной ячейке находятся четыре позиции La. Следовательно,

$$\text{процент замещения} = \frac{0.400966}{4} \times 100 = 10.0\%.$$

На ячейку приходятся две формульные единицы, поэтому содержание Sr на формульную единицу равно

$$x = \frac{0.400966}{2} = 0.20048.$$

Таким образом, приблизительный состав имеет вид



Дырки обеспечивают указанную компенсацию заряда без приписывания составляющим ионам изменённой формальной валентности.

6.8 — Наименьшая клетка, образуемая L2

Исходный ацетатный лиганд — **ацетат (этанойт)**, CH_3CO_2^- , $\text{CC}(=\text{O})[\text{O}-]$.

L2 — 9Н-карбазол-3,6-дикарбоксилат, со SMILES $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{c1ccc2}[\text{nH}]\text{c3ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])\text{cc3c2c1}$. Координируются две его карбоксилатные группы; группа N–H остаётся некоординированной. Заданные плоская конформация и угол 90° представляют собой геометрическую информацию, которая не определяется одной лишь записью SMILES.

Каждый карбоксилатный фрагмент меди типа «лопастное колесо» содержит два иона меди и имеет четыре направления карбоксилатных связей, расположенных по квадрату вокруг оси Cu–Cu.

При использовании связующего лиганда с углом 90° в наименьшем замкнутом ансамбле **шесть фрагментов типа «лопастное колесо» располагаются в вершинах октаэдра**. Эквивалентное описание: их центры находятся в направлениях $+x, -x, +y, -y, +z, -z$. Каждая вершина соединяется с четырьмя соседними вершинами, а противоположные вершины не соединены.

Следовательно:

$$n = 6 \times 2 = 12$$

ионов меди и

$$m = \frac{6 \times 4}{2} = 12$$

дикарбоксилатных лигандов, поскольку каждый лиганд соединяет два фрагмента типа «лопастное колесо».

Отсюда

$$\boxed{n = m = 12, \quad \text{Cu}_{12}(\text{L}_2)_{12}}.$$

Это числа частиц в полной клетке. Баланс зарядов сам по себе устанавливает только $n = m$.

6.9 — Ребро кубической элементарной ячейки

L3 — терефталат (бензол-1,4-дикарбоксилат), $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}$, со SMILES $\text{O}=\text{C}([\text{O}-])\text{c1ccc}(\text{C}(=\text{O})[\text{O}-])\text{cc1}$.

Металлический структурный блок содержит четыре иона цинка(II), $[\text{Zn}^{+2}]$, расположенных тетраэдрически вокруг центрального оксид-иона, $[\text{O}^{2-}]$. Его шесть связей со связующими лигандами направлены вдоль трёх взаимно перпендикулярных осей. Получающееся твёрдое вещество представляет собой оксидно-терефталатный координационный полимер цинка(II).

На рис. 3С показаны **два междоузельных расстояния вдоль каждого ребра элементарной ячейки**, поэтому изображённая ячейка содержит

$$Z = 2^3 = 8$$

формульных единиц $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$.

Молярная масса формульной единицы равна

$$\begin{aligned} M &= 4(65.38) + 16.00 + 3[8(12.01) + 4(1.008) + 4(16.00)] \\ &= 769.856 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Используя $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, получаем

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3},$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} a &= \left(\frac{8(769.856)}{(6.02214076 \times 10^{23})(0.592)} \right)^{1/3} \text{ cm} \\ &= 2.58509 \times 10^{-7} \text{ cm}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{a = 2.59 \times 10^{-7} \text{ cm}}$$

или приблизительно 2.59 nm.

6.10 — Среднее число молекул диоксида углерода на пору

Каждая элементарная кубическая пора ограничена восемью кластерными узлами, а каждый узел принадлежит восьми соседним порам. Поэтому числа пор и кластерных узлов равны: **восемь пор на изображённую элементарную ячейку**, или одна пора на формульную единицу $\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_3)_3$.

Для 1.00 g X

$$N_{\text{pores}} = \frac{1.00 \text{ g}}{769.856 \text{ g mol}^{-1}} N_A = 7.8224 \times 10^{20}.$$

Заданный объём газа составляет

$$V = 3.0 \times 10^2 \text{ mL} = 0.300 \text{ L}, \quad T = 298.15 \text{ K}.$$

Используя уравнение состояния идеального газа с $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ bar})(0.300 \text{ L})}{(0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298.15 \text{ K})} = 0.0121025 \text{ mol}.$$

Следовательно, среднее число молекул в поре равно

$$\frac{N_{\text{CO}_2}}{N_{\text{pores}}} = \frac{0.0121025 N_A}{(1.00/769.856) N_A} = 9.3172.$$

С точностью, соответствующей данным об объёме газа,

9.3 молекулы диоксида углерода на пору в среднем.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Игра с небензоидной ароматичностью

Профессор Нодзэ (1902–1996) положил начало исследованиям небензоидных ароматических соединений, которые сегодня повсеместно встречаются в органической химии.



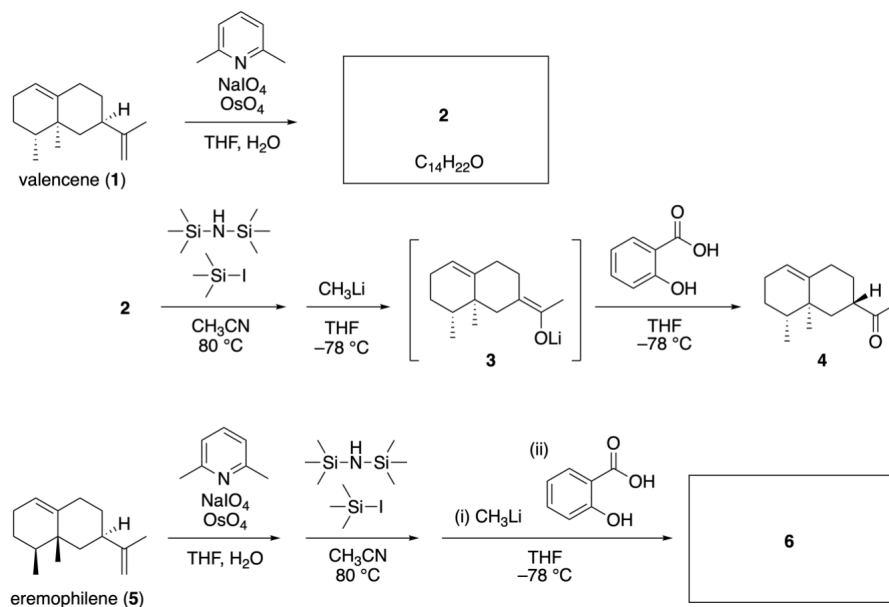
Фотография предоставлена Университетом Тохоку.

ЧАСТЬ А

Линеариифолианон — природное соединение с уникальной структурой, выделенное из *Inula linariifolia*. Из валенсена (**1**) в результате одностадийного превращения получают **2**, а затем в результате трёхстадийного превращения через **3** получают кетон **4**. Эремофилен (**5**) превращают в **6** с помощью той же последовательности из четырёх стадий.

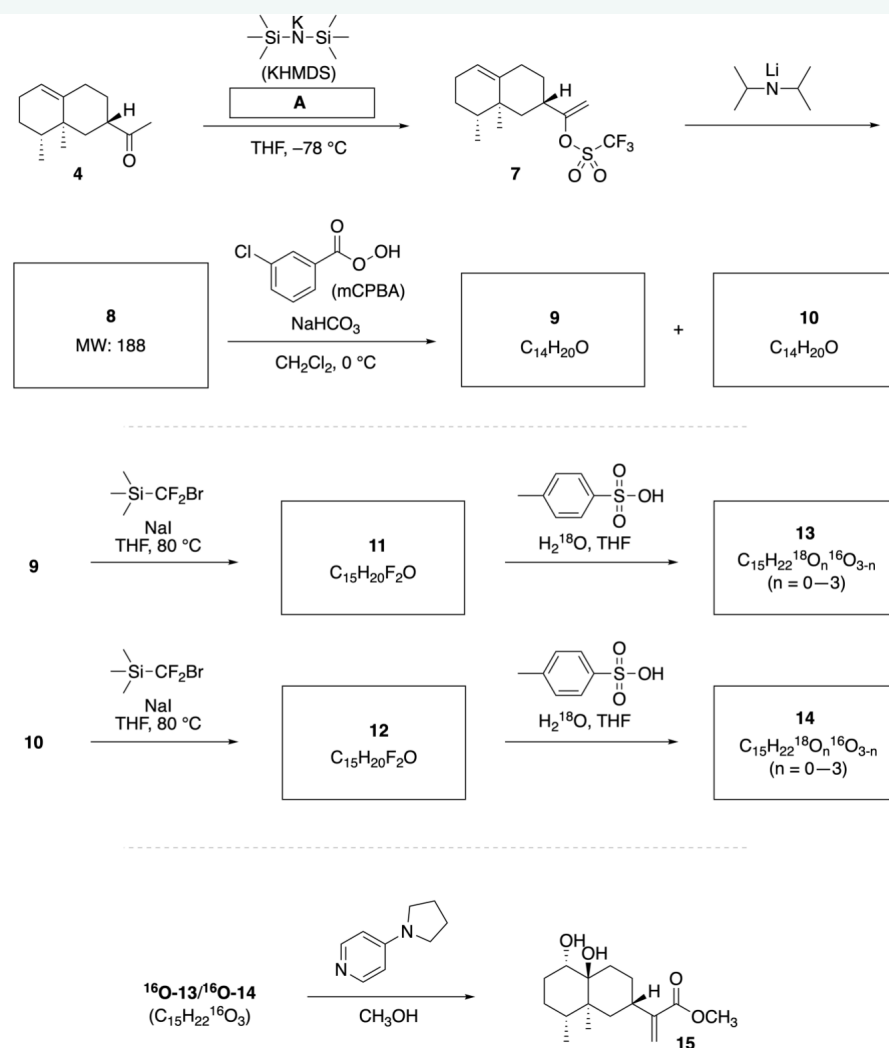


Inula linariifolia

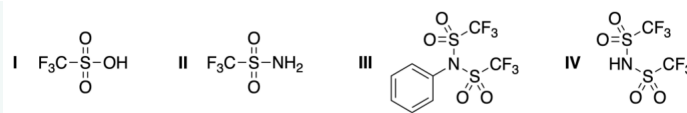


7.1 Изобразите структуры **2** и **6** и чётко укажите стереохимию там, где это необходимо.

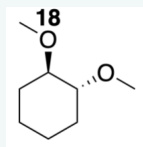
Затем кетон **4** превращают в сложный эфир **15**. Соединение **8** (молекулярная масса: 188) сохраняет все стереоцентры соединения **7**. Соединения **9** и **10** имеют пять стереоцентров и не содержат двойных связей углерод-углерод. Предположите, что для синтеза меченных ^{18}O линейариофианонов **13** и **14** из **11** и **12** соответственно вместо H_2^{16}O используют H_2^{18}O . Соединения **13** и **14** являются мечеными ^{18}O изотопомерами. Если не учитывать изотопные метки, и **13**, и **14** дают один и тот же продукт **15** с одинаковой стереохимией.



7.2 Выберите подходящую структуру для **A**.

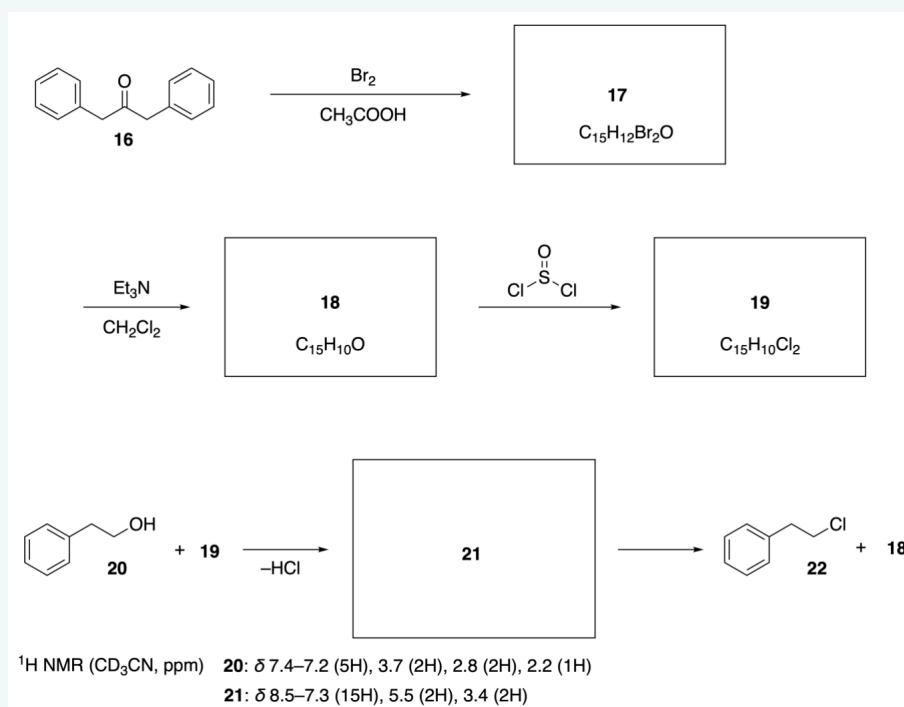


7.3 Изобразите структуры **8–14** и чётко укажите стереохимию там, где это необходимо. Также обозначьте введённые атомы ^{18}O в **13** и **14**, как показано в приведённом ниже примере.



ЧАСТЬ В

Соединение **19** синтезируют по приведённой ниже схеме. Благодаря небензоидной ароматичности **19** можно использовать в качестве активатора спиртов; соединение **20** было превращено в **22** через промежуточную ионную пару **21**. Хотя образование **21** наблюдалось методом ЯМР, **21** постепенно разлагается с образованием **18** и **22**.



7.4 Изобразите структуры **17–19** и **21**. Указывать стереохимию не требуется.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Для названий и описаний в части А используйте следующую нумерацию бицикло[4.4.0]деканового скелета: **C1** — верхний узловой атом колец, а последовательность C1–C2–C3–C4–C5–C6 идёт по левому кольцу до нижнего узлового атома. Последовательность C6–C7–C8–C9–C10–C1 замыкает правое кольцо. Метильные группы находятся при **C5** и **C6**, а боковая цепь — при **C8**. «Впереди» означает сплошной клин, «сзади» — штриховой клин при ориентации, принятой на приведённых рисунках.

• 7.1

2 — 1-[(5R,6S,8R)-5,6-диметилбицикло[4.4.0]дец-1-ен-8-ил]этан-1-он.

SMILES: CC(=O)[C@H]1C=CC2=CCC[C@@H]1(C)[C@H]2(C)C1

Замените изопропенильную группу в **1** на ацетильную. Обе метильные группы и явно показанный атом водорода при C8 остаются за плоскостью рисунка.

6 — 1-[(5S,6R,8R)-5,6-диметилбицикло[4.4.0]дец-1-ен-8-ил]этан-1-он.

SMILES: CC(=O)[C@H]1C=CC2=CCC[C@H]1(C)[C@H]2(C)C1

Обе метильные группы направлены к наблюдателю, а атом водорода при C8 — за плоскость рисунка. **6** является энантиомером **4**.

• 7.2

A — это III, N-фенилбис(трифторметансульфонил)амин, обычно называемый **N-фенилтрифлимидом**, PhNTf_2 .

SMILES: O=S(=O)(C(F)(F)F)N(c1ccccc1)S(=O)(=O)C(F)(F)F

• 7.3

Нижее обозначение **9** последовательно используется для эпоксида, образованного с передней стороны. Одновременная перестановка обозначений **9/10**, **11/12** и **13/14** даёт эквивалентный ответ.

8 — (5R,6S,8S)-8-этинил-5,6-диметилбицикло[4.4.0]дец-1-ен.

SMILES: C#C[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

9 — (1S,2R,5R,6S,8S)-1,2-эпокси-8-этинил-5,6-диметилбицикло[4.4.0]декан.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

Атом кислорода эпоксидной группы находится **перед** исходной связью C1–C2.

10 — (1R,2S,5R,6S,8S)-1,2-эпокси-8-этинил-5,6-диметилбицикло[4.4.0]декан.

SMILES: C#C[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

Атом кислорода эпоксидной группы находится **за** исходной связью C1–C2.

11 — (1S,2R,5R,6S,8S)-8-(3,3-дифторциклопроп-1-ен-1-ил)-1,2-эпокси-5,6-диметилбицикло[4.4.0]декан.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

12 — (1R,2S,5R,6S,8S)-8-(3,3-дифторциклопроп-1-ен-1-ил)-1,2-эпокси-5,6-диметилбицикло[4.4.0]декан.

SMILES: FC1(F)C=C1[C@H]1CC[C@]23O[C@H]2CC[C@@H](C)[C@]3(C)C1

13 — Линеариофолианон с метками ¹⁸O в циклопропенонной карбонильной группе и в атоме кислорода гидроксильной группы при C2.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([16OH])[C@@H]([18OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

14 — Линеариофолианон с метками ¹⁸O в циклопропенонной карбонильной группе и в атоме кислорода гидроксильной группы при C1.

SMILES: [18O]=C1C=C1[C@H]1CC[C@@]2([18OH])[C@@H]([16OH])CC[C@@H](C)[C@]2(C)C1

И в **13**, и в **14** связь C1–OH направлена **вперёд**, связь C2–OH — **назад**, обе метильные группы направлены назад, а связь C8–H — вперёд. Для обоих соединений $n = 2$, а их формула — $C_{15}H_{22}^{18}O_2^{16}O$.

• 7.4

Соединение	Название	SMILES
17	1,3-Дибром-1,3-дифенилпропан-2-он	O=C(C(Br)c1ccccc1)C(Br)c1ccccc1
18	2,3-Дифенилциклопроп-2-ен-1-он, или дифенилциклопропенон	O=C1C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1
19	3,3-Дихлор-1,2-дифенилциклопроп-1-ен	C1C1(C1)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1
21	Хлорид 1-(2-фенилэтокси)-2,3-дифенилциклопропения	[Cl-].[C+]1(OCc2ccccc2)C(c2ccccc2)=C1c1ccccc1

В **21** положительный заряд делокализован по плоскому трёхчленному кольцу и алкоксильному заместителю. Запись SMILES показывает одну из резонансных структур.

Решение

7.1 — Окислительное расщепление и стереоселективное повторное протонирование

Исходные соединения — валенсен **1**, $C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1$, и эремофилен **5**, $C=C(C)[C@@H]1CCC2=CCC[C@H](C)[C@@]2(C)C1$.

Реакция с $OsO_4/NaIO_4$ расщепляет концевую двойную связь изопропенильной группы. Её замещённый атом углерода становится атомом углерода карбонильной группы кетона; концевой метиленовый атом углерода даёт формальдегид, $C=O$. Двойная связь в кольце остаётся неизменной.

Суммарное уравнение окисления с расставленными коэффициентами, применимое к обоим исходным углеводородам, имеет вид



Следовательно, **2** — ацетильное производное **1**, в котором сохранены все три исходных стереоцентра. Это также объясняет уменьшение числа атомов углерода с пятнадцати до четырнадцати.

Последующие операции устраняют, а затем вновь задают конфигурацию при C8:

- Гексаметилдисилазан/иодтриметилсилан даёт более замещённый триметилсилиловый эфир енола, в котором новая двойная связь расположена между C8 и карбонильным атомом углерода боковой цепи.
- Метиллитий расщепляет связь кремний–кислород с образованием еноля лития **3**.
- Салициловая кислота стереоселективно протонирует этот енолят.

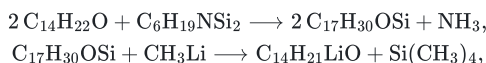
Силиловый эфир енола представляет собой **(Z)-триметилсилиловый эфир енола соединения 2**:

$C[Si](C)(C)O/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1$

Промежуточное соединение **3**, соответствующий **(Z)-енолят лития**, имеет вид:

$[Li+].[O-]/C(C)=C1/CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1$

Формальные суммарные уравнения этих превращений имеют вид



и



Последнее уравнение описывает перенос протона от салициловой кислоты, $O=C(O)C1CCCC1O$, с образованием салицилата лития.

При образовании енолята атом C8 приобретает плоское окружение. Протонирование происходит с менее затруднённой стороны, противоположной двум метильным группам:

- В еноляте, полученном из валенсена, метильные группы направлены назад, поэтому присоединяющийся атом водорода при C8 направлен вперёд. При этом образуется приведённый в условии кетон **4**, $CC(=O)[C@H]1CCC2=CCC[C@@H](C)[C@]2(C)C1$.
- В еноляте, полученном из эремофилена, метильные группы направлены вперёд, поэтому присоединяющийся атом водорода при C8 направлен назад. При этом образуется **6**.

Таким образом, **2** и **4** являются эписмерами по C8, тогда как **6** и **4** являются энантиомерами.

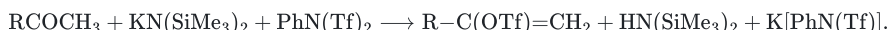
7.2 — Определение реагента для трифлирования

Соединение **7** представляет собой концевой енолтрифлат кетона **4**:



KHMDS отщепляет протон от менее затруднённой метильной группы кетона при $-78^\circ C$. Затем к атому кислорода образовавшегося енолята должна присоединиться трифлильная группа.

III, $PhNTf_2$, — подходящий электрофильный реагент для переноса трифлильной группы. Здесь Tf обозначает SO_2CF_3 . Уравнение его реакции с расставленными коэффициентами в общем виде можно записать как

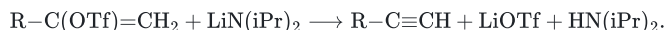


Бигициклический остаток, обозначенный R, сохраняет свою конфигурацию.

Остальные варианты содержат кислотные связи O—H или N—H и прежде всего расходовали бы сильное основание; они не являются подходящими реагентами для переноса трифлильной группы в этом превращении.

7.3 — Образование алкина, эпексидирование, циклопропенирование и отслеживание изотопных меток

Образование 8. LDA вызывает отщепление трифлата и концевого винильного атома водорода от **7** с образованием концевого алкина **8**. Общее уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид



Формула продукта — $C_{14}H_{20}$, его номинальная молярная масса равна

$$M \approx 14(12) + 20(1) = 188 \text{ g mol}^{-1},$$

что соответствует указанной молекулярной массе.

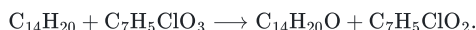
Его степень ненасыщенности равна

$$DBE = \frac{2(14) + 2 - 20}{2} = 5.$$

Эти пять единиц обусловлены двумя кольцами, одной двойной и одной тройной связью. Все три ранее существовавших стереоцентра сохраняются. Образование аллена за счёт отщепления атома водорода при C8 привело бы к исчезновению стереоцентра C8 и исключается указанным в условии требованием сохранения стереоцентров.

Образование 9 и 10. mCPBA эпексидирует оставшуюся двойную связь в кольце с любой из двух сторон. Концевая тройная связь сохраняется.

Для каждого из эпоксидов уравнение переноса кислорода с расставленными коэффициентами имеет вид



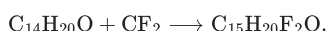
Два атома углерода двойной связи, C1 и C2, становятся новыми стереоцентрами. Следовательно, каждый продукт имеет

$$3 + 2 = 5$$

стереоцентров, как и требуется. Ни один из них не содержит двойной связи углерод–углерод: оставшаяся ненасыщенность, не обусловленная кольцами, приходится на тройную связь.

Обозначим продукт эпексидирования с передней стороны как **9**, а с задней стороны — как **10**. Их конфигурации при C5, C6 и C8 остаются такими же, как у **8**.

Образование 11 и 12. Система бромдиформетилсилан/иодид генерирует дифторкарбен, : CF_2 , представленный записью $F[C]F$. Он присоединяется по тройной связи с образованием **3,3-дифторциклопропена**:



С учётом кремнийсодержащего реагента суммарное уравнение, отражающее баланс атомов, имеет вид



Исходные атомы углерода тройной связи становятся двумя атомами углерода двойной связи циклопропена; присоединившийся карбеновый атом углерода несёт оба атома фтора. Ни один из существовавших стереоцентров не изменяется, поэтому **11** сохраняет конфигурацию эпоксидной группы **9**, а **12** — конфигурацию эпоксидной группы **10**.

Образование и мечение 13 и 14. В кислой водной среде происходят два гидролитических превращения:

- Геминальный дифторид превращается в циклопропенонную карбонильную группу. Её атом кислорода поступает из воды.
- Эпоксид раскрывается с образованием транс-диола. Атом кислорода одной гидроксильной группы — исходный атом кислорода эпоксиды; другой поступает из воды.

Суммарное уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами имеет вид



При использовании H_2^{18}O оба вновь включённых атома кислорода являются ^{18}O , поэтому $n = 2$.

Стереохимия **15** задаёт геометрию диола: C1–ОН направлена вперёд, а C2–ОН — назад. Отсюда непосредственно следует распределение атомов кислорода:

Продукт	Гидроксильная группа при C1, вперёд	Гидроксильная группа при C2, назад	Циклопропенонная карбонильная группа
13 , из эпоксиды 11 с кислородом спереди	Исходный ^{16}O	Введённый ^{18}O	Введённый ^{18}O
14 , из эпоксиды 12 с кислородом сзади	Введённый ^{18}O	Исходный ^{16}O	Введённый ^{18}O

В случае **11** вода атакует C2 сзади, разрывая связь C2 с атомом кислорода эпоксидной группы. Исходный атом кислорода остаётся связанным с C1.

В случае **12** вода атакует C1 спереди, разрывая связь C1 с атомом кислорода эпоксидной группы. Исходный атом кислорода остаётся связанным с C2.

Таким образом, если убрать изотопные метки, продукты имеют одинаковую связность атомов и стереохимию, однако метки на атомах кислорода гидроксильных групп занимают разные положения.

Согласованность со структурой сложного эфира 15. Катализатор — 4-(пирролидин-1-ил)пиридин, c1cc(N2CCCC2)ccn1. Метанол, CO, раскрывает циклопропенонное кольцо с образованием метилового эфира α-метиленакарбоновой кислоты **15**:



Его название — **метил-2-[(1S,2S,5R,6S,8S)-1,2-дигидрокси-5,6-диметилбицикло[4.4.0]декан-8-ил]проп-2-еноат**.

Уравнение метанолиза с расставленными коэффициентами имеет вид



Разрывается связь между карбонильным атомом углерода циклопропенонна и атомом углерода, происходящим из концевой атома углерода алкина. Последний становится концевой метиленовой группой. Карбонильный атом углерода становится атомом углерода карбонильной группы сложного эфира, а все пять стереоцентров бициклического фрагмента остаются неизменными.

7.4 — Дифенилциклопропенон и активация спиртов

Образование 17. Исходное соединение **16** — **1,3-дифенилпропан-2-он**, или дибензилкетон:



При бромировании в кислой среде замещается по одному α-атому водорода с каждой стороны карбонильной группы:



При этом образуется **17**, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}$. Указывать стереохимию не требуется.

Образование 18. Основание отщепляет α-атом водорода. Затем внутримолекулярное замещение бромидом приводит к образованию связи между двумя α-атомами углерода и замыканию трёхчленного кольца. Последующее отщепление второго эквивалента бромоводорода даёт дифенилциклопропенон **18**.

Уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Для циклопропенонна существенна резонансная структура с разделёнными зарядами, содержащая ароматическое циклопропениевое кольцо и отрицательно заряженный атом кислорода. Для **18** эту структуру можно представить как



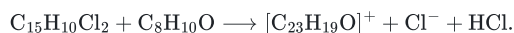
Трёхчленное кольцо имеет два делокализованных π-электрона, что удовлетворяет правилу Хюккеля $4n + 2$ при $n = 0$.

Образование 19. Тионилхлорид замещает карбонильный атом кислорода двумя атомами хлора с образованием гем-дихлорида **19**:



Отщепление хлорид-иона от этого реагента приводит к образованию ароматической циклопропениевой частицы, что объясняет его способность активировать спирт.

Образование и разложение 21. Спирт **20** — **2-фенилэтан-1-ол**, OCCc1ccccc1. Реакция с **19**, сопровождающаяся отщеплением хлороводорода, даёт хлорид алкоксидциклопропена **21**:



Данные ЯМР подтверждают эту структуру:

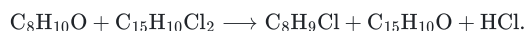
- Три фенильных кольца объясняют наличие **15 ароматических атомов водорода**.
- Исходный гидроксильный протон отсутствует.

- Сигнал связанной с кислородом метиленовой группы смещается от $\delta 3.7$ до $\delta 5.5$ ppm, что согласуется с её присоединением к сильно электроноакцепторной катионной активирующей группе.
- Сигнал бензильной метиленовой группы смещается от $\delta 2.8$ до $\delta 3.4$ ppm.

Затем хлорид-ион атакует первичный атом углерода, связанный с кислородом, по механизму замещения S_N2 . Разрыв этой связи углерод-кислород приводит к высвобождению **2-фенилэтилхлорида 22**, $\text{ClC}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, и регенерации дифенилциклопропенона **18**:



Таким образом, суммарное уравнение превращения спирта в хлорид имеет вид

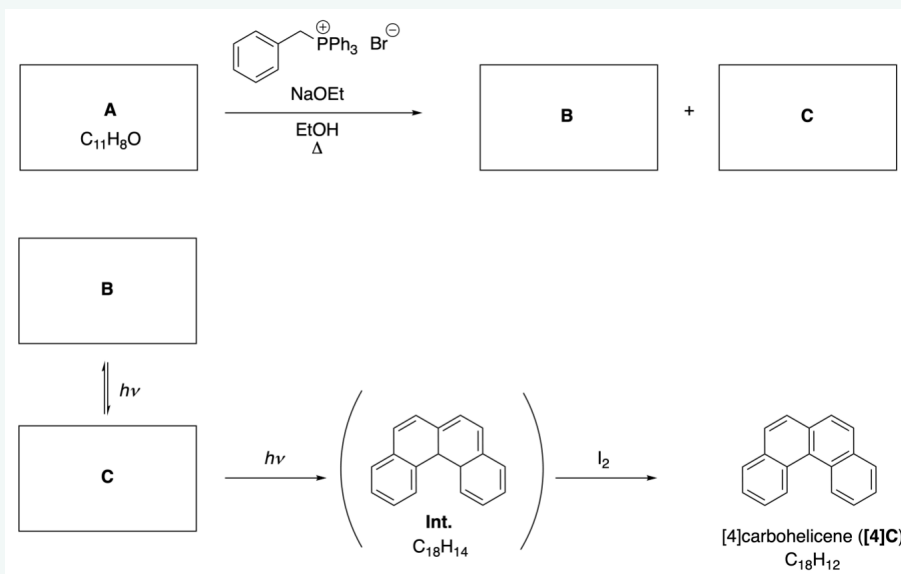


Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

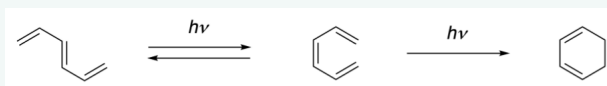
Задача 8: Динамические органические молекулы и их хиральность

ЧАСТЬ А

Полициклические ароматические углеводороды с последовательным орто-сочленением колец называются [n]карбогелиценами (здесь n обозначает число шестичленных колец) (см. ниже). [4]Карбогелицен (**[4]C**) эффективно получают по приведённой ниже схеме с использованием фотохимической реакции через промежуточное соединение (**Int.**), которое легко окисляется иодом.



Фотохимическая реакция протекает аналогично следующему примеру.

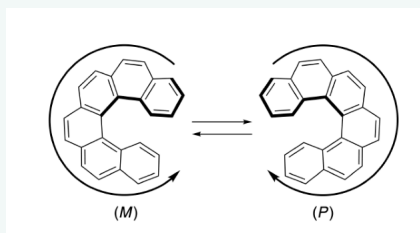


Примечание: во всех ответах к задаче 8 изображайте чередующиеся одинарные и двойные связи, как показано в примерах карбогелиценов. Не используйте окружности для обозначения сопряжённых π -систем.

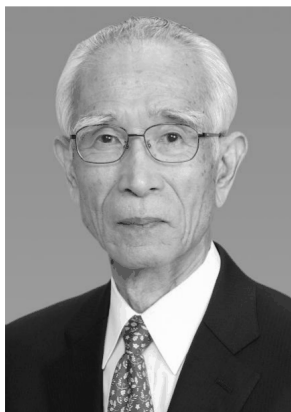
8.1 Изобразите структуры **A–C**. Stereoisomers should be distinguished.

8.2 Попытки синтезировать [5]карбогелицен из той же фосфониевой соли и подходящего исходного соединения привели к образованию лишь следовых количеств [5]карбогелицена; вместо него получался продукт **D**, молекулярная масса которого была на 2 Да меньше, чем у [5]карбогелицена. Химические сдвиги в спектре ЯМР ^1H соединения **D** приведены ниже. **Изобразите структуру D**. [**D** (δ , м.д. в CS_2 , комнатная температура), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]Карбогелицен и [n]карбогелицены с большим числом колец обладают спиральной хиральностью, и взаимопревращение энантиомеров этих гелиценов при комнатной температуре происходит очень медленно. Хиральность [n]карбогелиценов обозначают как (*M*) или (*P*), как показано ниже.

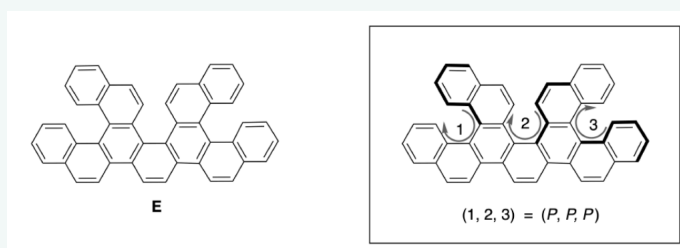


[n]Карбогелицены с n больше 4 можно разделять на энантиомеры методом колоночной хроматографии на хиральной фазе, разработанным профессором Ёсио Окамото.

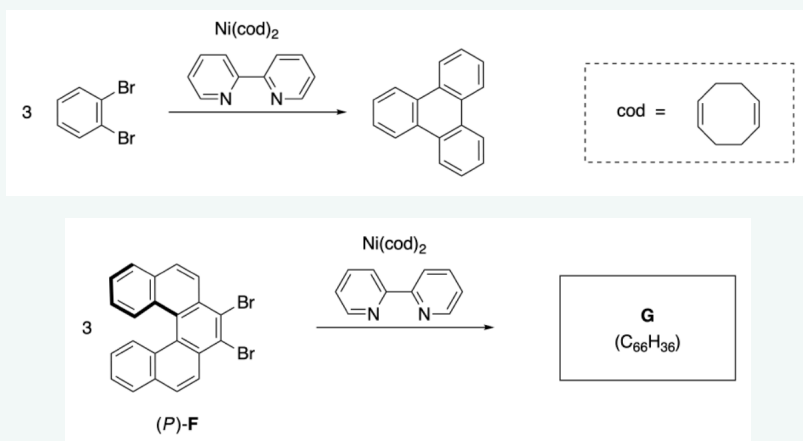


Фотография предоставлена: The Japan Prize Foundation

Множественные гелицены — это молекулы, содержащие две или более гелиценоподобные структуры. С учётом спиральной хиральности у множественного гелицена существует несколько стереоизомеров. Например, соединение **E** содержит три фрагмента, подобных [5]карбогелицену, в одной молекуле. Один из стереоизомеров обозначается как (P, P, P) , как показано ниже.



8.3 Тримеризация 1,2-дибромбензола под действием никеля приводит к образованию трифенилена. При проведении той же реакции с энантиомером **F**, (P) -**F**, получается множественный гелицен **G** ($C_{66}H_{36}$). Учитывая, что в ходе реакции взаимопревращение стереоизомеров не происходит, определите все возможные стереоизомеры **G**, образующиеся в этом процессе, без повторений. В качестве образца один изомер следует изобразить полностью, указав хиральность, как в приведённом выше примере, и проставив числовые метки; остальные стереоизомеры следует перечислить, используя номера позиций и обозначения *M* и *P* в соответствии с той же нумерацией. Например, остальные стереоизомеры **E** следует перечислить как $(1, 2, 3) = (P, M, P)$, (P, M, M) , (P, P, M) , (M, M, M) , (M, M, P) , (M, P, P) и (M, P, M) .

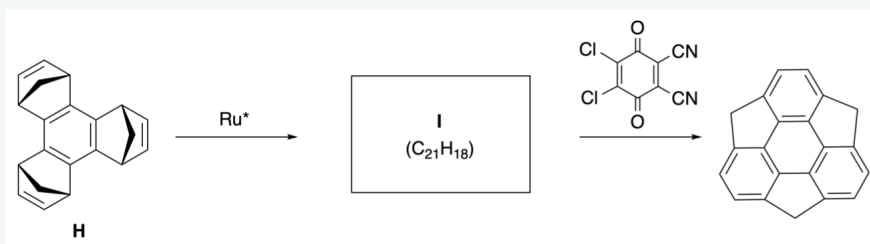
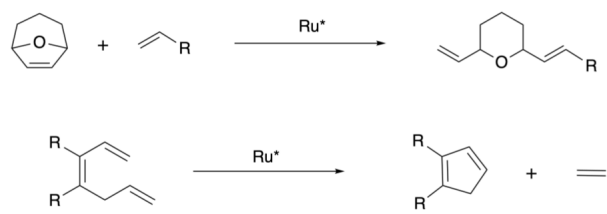


ЧАСТЬ В

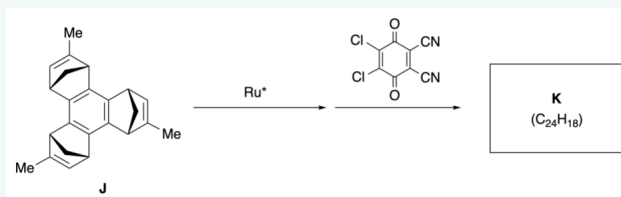
Суманен — чашеобразный углеводород, о котором впервые сообщили в Японии в 2003 году. Название «суманен» происходит от санскритско-хиндийского слова «suman», означающего «подсолнечник». Синтез суманена был осуществлён с помощью последовательности реакций, включающей метатезис с раскрытием и замыканием циклов.



Ниже приведены характерные реакции метатезиса, катализируемые рутениевым катализатором (Ru^*).



8.4 Изобразите структуру промежуточного соединения I (указывать его стереохимию не требуется).



8.5 При использовании оптически активного исходного соединения J та же последовательность реакций приводит к оптически активному производному суманена K. В ходе реакции метатезиса конфигурации стереоцентров в J не обращаются. Изобразите структуру K с правильной стереохимией.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Во всех приведённых ниже SMILES одинарные и двойные связи указаны явно в форме Кекуле. Обычная запись SMILES не кодирует направление закручивания гелицена или хиральность чаши; эти конфигурации задаются сопроводительными пространственными описаниями.

• 8.1

A: Нафталин-2-карбальдегид, O=CC1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

B: (*E*)-2-Стирилнафталин, C1=CC=CC=C1/C=C/C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

C: (*Z*)-2-Стирилнафталин, C1=CC=CC=C1/C=C\C1=CC2=CC=CC=C2C=C1.

• 8.2 D: Бензо[ghi]перилен, C22H12, C1=CC2=CC=C3C=CC4=C5C6C(=C1)C2=C35)C=C4.

• 8.3 G: Гексапольный [5]карбогелицен, C66H36, с записью SMILES, задающей связность атомов:

C1=CC=C2C(=C1)C=CC1=C2C2=C3C=CC=CC3=CC=C2C2=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C5C=CC=CC5=CC=C4C3=C3C4=CC=C5C=CC=CC5=C4C4=C

Пронумеруем его гелиценовые фрагменты последовательно по периметру молекулы: **1, 3, 5 унаследованы от трёх молекул (*P*)-F**, а **2, 4, 6 вновь образованы между соседними фрагментами**. Существуют **четыре** различных продукта:

(1, 2, 3, 4, 5, 6) = (*P, P, P, P, P, P*),
 (*P, P, P, P, P, M*),
 (*P, P, P, M, P, M*),
 (*P, M, P, M, P, M*).

• 8.4 I: Гексагидросуманен, C21H18, C1=CC2CC3C=CC4CC5C=CC6CC1C1=C2C3=C4C5=C16.

Он имеет углеродный скелет суманена, центральное бензольное кольцо, три метиленовых мостика, шесть насыщенных групп CH в местах сочленения колец и одну внешнюю связь C=C в каждом периферическом шестичленном кольце.

• 8.5 K: Указанный энантиомер чашеобразного триметилсуманена с симметрией C_3 , C24H18, с записью SMILES, задающей связность атомов:

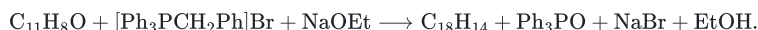
CC1=CC2=C3C4=C1CC1=C4C4=C(C(C5=C4C3=C(C2)C(C)=C5)C(C)=C1

Точное построение рисунка: Рассматривайте чашу со стороны её **вогнутой поверхности**, расположив одно периферическое бензольное кольцо сверху. Поместите метильную группу у **верхнего правого внешнего атома углерода** этого кольца, а положения двух других метильных групп получите последовательными поворотами на 120° . Три метиленовые вершины края чаши выступают в сторону наблюдателя относительно центрального бензольного кольца.

Решение

8.1 — Определение альдегида и двух геометрических изомеров алкена

Фосфониевая соль и этилат натрия образуют систему реагентов для реакции Виттига. Они превращают альдегидную группу в фенилзамещённый алкен:



Продукт $\text{C}_{18}\text{H}_{14}$ обозначает смесь **В** и **С**, а не два эквивалента продукта.

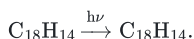
В этом уравнении участвуют бромид бензилтрифенилфосфония, $[\text{Br}^-] \cdot [\text{P}^+](\text{CC}1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}1)(\text{C}1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}1)(\text{C}1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}1)\text{C}1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}1$; этилат натрия, $[\text{Na}^+] \cdot \text{CC}[\text{O}^-]$; оксид трифенилфосфина, $\text{O}=\text{P}(\text{C}1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}1)(\text{C}1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}1)\text{C}1=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}1$; бромид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$; и этанол, CCO .

Рассуждая в обратном направлении от изображённого четырёхкольцевого продукта, определяем ароматический фрагмент как **2-нафтил**. Вновь образованное кольцо соединяет атом С1 нафталина с орто-атомом углерода фенильного кольца; следовательно, исходный винильный заместитель находится при атоме С2 нафталина. Таким образом, **А — нафталин-2-карбальдегид**.

Два продукта реакции Виттига различаются геометрией двойной связи:

- В **В** нафтильная и фенильная группы находятся по разные стороны двойной связи: *E*.
- В **С** они находятся по одну сторону: *Z*.

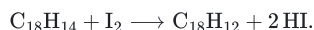
Под действием света эти геометрические изомеры взаимопревращаются. *Z*-Изомер может принимать геометрию, необходимую для шестиэлектронного электроциклического замыкания. Фотохимическое замыкание протекает конротаторно и приводит к изображённому дигидропроизводному без изменения его формулы:



Здесь реагентом является **С**, а продуктом — дигидро[4]карбогелицен **Int.** с записью SMILES, задающей связность атомов:

$\text{C}1=\text{CC}2=\text{CC}=\text{C}3\text{C}=\text{CC}4=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}4\text{C}3\text{C}2\text{C}=\text{C}1$.

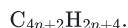
Окисление удаляет два атома водорода при атомах углерода, между которыми образовалась новая связь, и восстанавливает ароматическую систему:



Иод обозначается как II ; иодоводород — как $[\text{H}]\text{I}$. Продуктом является **[4]карбогелицен**, также называемый **бензо[с]фенантrenom**, $\text{C}1=\text{CC}=\text{C}2\text{C}(=\text{C}1)\text{C}=\text{CC}1=\text{C}2\text{C}2=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}2\text{C}=\text{C}1$.

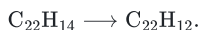
8.2 — Определение продукта дополнительной окислительной циклизации

Немодифицированный [n]карбогелицен имеет формулу



Следовательно, [5]карбогелицен — пентагелицен, $\text{C}1=\text{CC}=\text{C}2\text{C}(=\text{C}1)\text{C}=\text{CC}1=\text{C}2\text{C}2=\text{C}(\text{C}=\text{CC}3=\text{CC}=\text{CC}=\text{C}32)\text{C}=\text{C}1$ — имеет формулу $\text{C}_{22}\text{H}_{14}$.

Продукт с молекулярной массой примерно на 2 Да меньше и тем же углеродным скелетом соответствует потере двух атомов водорода:



Число атомов водорода независимо подтверждается интегральными интенсивностями сигналов ЯМР:

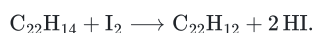
$$6 \times 2\text{H} = 12\text{H}.$$

Степени ненасыщенности равны

$$\begin{aligned}\text{DBE}(\text{C}_{22}\text{H}_{14}) &= \frac{2(22) + 2 - 14}{2} = 16, \\ \text{DBE}(\text{C}_{22}\text{H}_{12}) &= \frac{2(22) + 2 - 12}{2} = 17.\end{aligned}$$

Таким образом, одно дополнительное кольцо может образоваться за счёт новой углерод-углеродной связи между сближенными концевыми участками пятикольцевого гелицена с последующей окислительной потерей двух атомов водорода. При этом получается **бензо[ghi]перилен D**, плоский ароматический углеводород с шестью кольцами.

Формальное уравнение окисления под действием иода:



Описание построения рисунка: Начните с [5]карбогелицена и соедините два направленных внутрь концевых атома углерода, замыкая оставшуюся центральную выемку в шестичленное кольцо. Удалите связанные с ними атомы водорода и изобразите корректное расположение связей по Кекуле.

Полученная структура содержит **шесть пар симметрично эквивалентных атомов углерода, несущих протоны**, что согласуется с шестью приведёнными сигналами, каждый из которых соответствует двум атомам водорода по интегральной интенсивности. Для идентификации **D** не требуется индивидуальное отнесение шести химических сдвигов.

8.3 — Построение G и исключение повторяющихся стереоизомеров

Реакция под действием никеля соединяет шесть несущих бром атомов углерода трёх исходных молекул в центральное бензольное кольцо.

Формальное уравнение без указания лигандов:



Никель(0) обозначается как $[\text{Ni}]$; бромид никеля(II) — как $[\text{Ni}+2] \cdot [\text{Br}^-] \cdot [\text{Br}^-]$.

Исходным соединением является изображённый дибром[5]карбогелицен **F** с записью SMILES, задающей связность атомов: BrC1=C(Br)C2=C(C3=CC=CC=C3C=C2)C2=C1C=CC1=CC=CC=C12; его спиральная конфигурация явно задана как *P*.

Построение аналогично образованию **трифенилена**, C1=CC=C2C(=C1)C1=CC=CC=C1C1=CC=CC=C21, но теперь каждое из трёх его внешних конденсированных колец несёт остальные четыре кольца исходного гелицена.

Полное описание структуры для образцового рисунка: Изобразите центральное бензольное кольцо. Сконденсируйте среднее кольцо каждого из трёх [5]карбогелиценовых фрагментов с чередующимися рёбрами этого центрального кольца, используя в каждом фрагменте ребро, атомы которого ранее несли бром. Так получается связность, заданная записью SMILES для **G**. Продукт содержит шесть [5]гелиценовых подструктур.

Обозначим три исходных фрагмента X_1, X_2, X_3 по часовой стрелке и пронумеруем гелицены следующим образом:

Метка	Спиральная подструктура
1	Исходный гелицен внутри X_1
2	Вновь образованный гелицен между X_1 и X_2
3	Исходный гелицен внутри X_2
4	Вновь образованный гелицен между X_2 и X_3
5	Исходный гелицен внутри X_3
6	Вновь образованный гелицен между X_3 и X_1

На образцовом рисунке обозначьте все шесть гелиценов как *P*: каждый представляет собой правую спираль.

Поскольку инверсия не происходит, гелицены **1, 3, 5 сохраняют конфигурацию P**. Каждый из трёх новых гелиценов может иметь конфигурацию *P* или *M*, что даёт $2^3 = 8$ вариантов с учётом меток.

Однако циклический поворот трёх одинаковых исходных фрагментов делает некоторые варианты расстановки меток эквивалентными. Различные классы содержат:

1. Ни одной новой *M*-спирали.
2. Одну новую *M*-спираль.
3. Две новые *M*-спирали.
4. Три новые *M*-спирали.

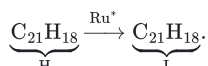
Эквивалентным образом подсчёт конфигураций с учётом вращения третьего порядка даёт

$$N = \frac{8 + 2 + 2}{3} = \boxed{4}.$$

Это именно те четыре конфигурации, которые перечислены в разделе **Ответы**.

8.4 — Проследивание метатезисной перегруппировки

Последовательность реакций, катализируемых рутением, изменяет связность атомов, сохраняя молекулярную формулу:



Каждый исходный бициклический фрагмент содержит метиленовый мостик и внешнюю двойную связь. Метатезис с раскрытием цикла разрывает исходные внешние алкеновые связи; метатезис с замыканием цикла заново соединяет соседние фрагменты.

Более подробно: обозначим три исходные внешние двойные связи как $p_i = q_i$, где $i = 1, 2, 3$ в порядке по часовой стрелке. Перегруппировка заменяет их на $q_i = p_{i+1}$, причём индексы берутся по модулю три. Три метиленовых мостика сохраняются и становятся метиленовыми вершинами трёх пятичленных колец.

В результате образуется **гексагидросуманен I**.

Описание построения рисунка: Начните со скелета суманена, приведённого в условии. Сохраните центральное бензольное кольцо и все три метиленовые вершины. В каждом периферическом шестичленном кольце:

- Превратите два его атома углерода в местах сочленения с соседними пятичленными кольцами в насыщенные группы CH .
- Сохраните двойную связь между двумя его внешними атомами углерода, не участвующими в сочленении колец.

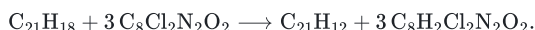
Таким образом, на рисунке Кекуле каждое периферическое шестичленное кольцо можно изобразить как замещённый циклогекса-1,4-диеновый фрагмент.

Подсчёт атомов водорода подтверждает предложенную структуру промежуточного соединения:



с учётом шести атомов углерода центрального бензольного кольца, не несущих водорода.

Окислителем служит **DDQ**, 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон, N#CC1=C(C#N)C(=O)C(C1)=C(C1)C1=O. Каждая молекула принимает два атома водорода. Поэтому для ароматизации всех трёх периферических колец требуются три эквивалента:



Углеводородным продуктом является **суманен**, C1=CC2=C3C4=C1CC1=C4C4=C(C=C1)CC1=C4C3=C(C=C1)C2.

Восстановленный окислитель — **2,3-дихлор-5,6-дицианобензол-1,4-диол**, N#CC1=C(C#N)C(O)=C(C1)C(C1)=C1O.

8.5 — Проследивание метильных групп и хиральности чаши

В **J** каждая метильная группа присоединена к внешнему атому углерода двойной связи. Следовательно, метильные группы остаются связанными с атомами углерода, которые входят в состав трёх периферических ароматических колец.

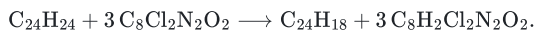
Для однозначного задания стереохимии приведём изомерическую запись SMILES изображённого триметилированного мостикового исходного соединения **J**:

CC1=C[C@@H]2C[C@H]1C1=C2C2=C(C3=C1[C@@H]1C=C(C)[C@H]3C1)[C@@H]1C=C(C)[C@H]2C1.

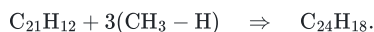
Изменения формулы имеют вид



после чего



Конечная формула также непосредственно следует из замены трёх ароматических атомов водорода суманена на метильные группы:



Чтобы определить энантиомер, сохраняйте конфигурации всех шести исходных узловых атомов мостиков при перестройке связей в ходе метатезиса. В верхнем бициклическом фрагменте приведённого рисунка атом углерода двойной связи, несущий метильную группу, связан с верхним правым узловым атомом мостика. Проследивание этого атома углерода при замыкании соседнего кольца даёт следующие эквивалентные проекции **K**:

- **Вид со стороны выпуклой поверхности:** если одно периферическое бензольное кольцо расположено сверху, его метильная группа находится при верхнем левом внешнем атоме углерода.
- **Вид со стороны вогнутой поверхности:** та же метильная группа находится при верхнем правом внешнем атоме углерода.

Положения двух остальных метильных групп получаются поворотами на 120° . Это задаёт энантиомер чашеобразной молекулы, получаемый из изображённого **J**.

Окисление превращает шесть сохранившихся стереоцентров на узловых атомах мостиков в тригональные ароматические атомы углерода. Хиральность конечной молекулы обусловлена формой чаши в сочетании с направленным расположением трёх метильных заместителей; поэтому она задаётся пространственным описанием, а не тетраэдрическими символами @ в записи SMILES для **K**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 9: Что нравится и не нравится капсуле

Хорошие дети так не делают, но если распороть теннисный мяч по шву, его можно разобрать на две U-образные части.



На основе этой идеи были синтезированы соединения **1** и **2**, представляющие собой U-образные молекулы разных размеров. Соединение **3** было получено для сравнения с **1**, и была исследована способность этих соединений к инкапсуляции.

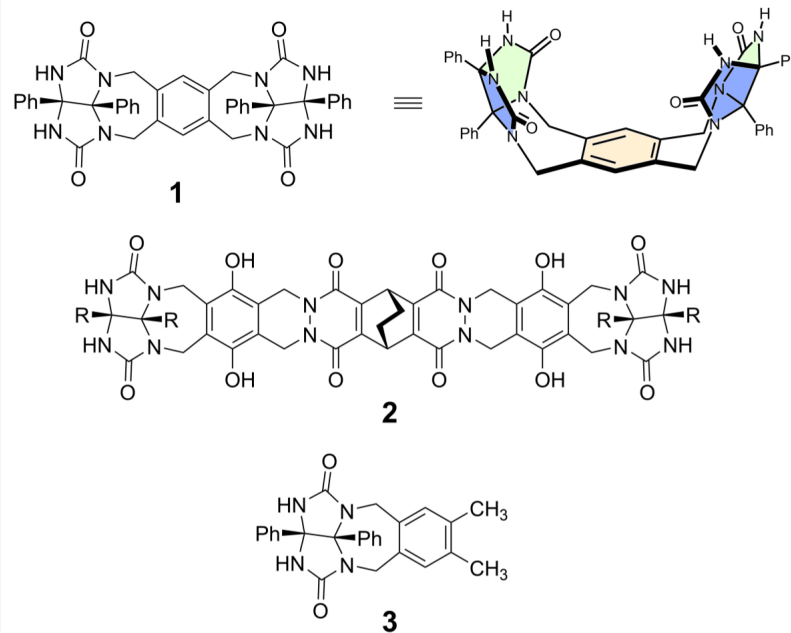
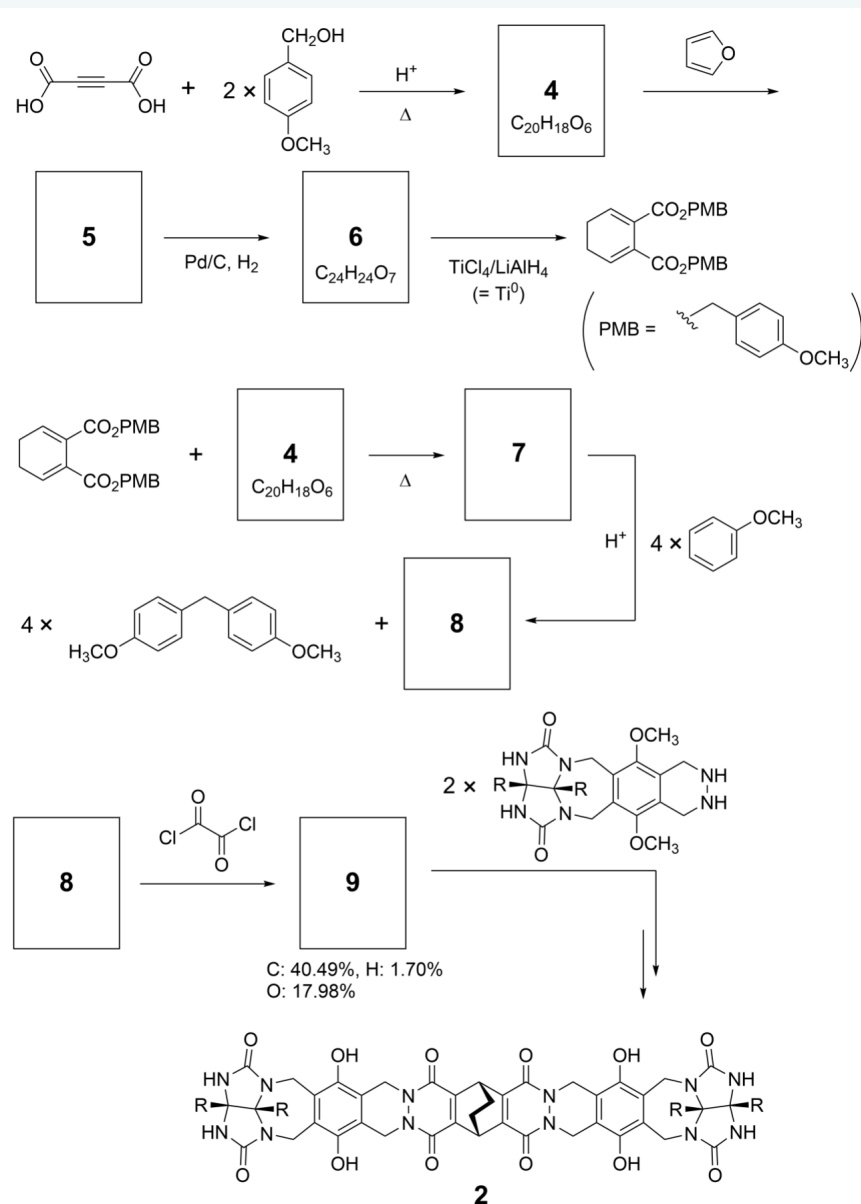


Схема синтеза **2** приведена ниже. Элементный состав соединения **9**: массовые доли С — 40.49%, Н — 1.70% и О — 17.98%.



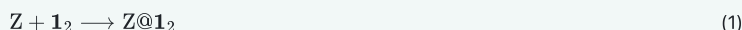
9.1 Изобразите структуры **4–9**; стереохимией можно пренебречь. Используйте обозначение заместителя «РМВ» вместо изображения полной структуры *p*-метоксибензильной группы, показанной на схеме выше.

В масс-спектре **1** отчётливо наблюдался пик иона, соответствующего его димеру (**1₂**), тогда как в спектре **3** пик иона **3₂** не наблюдался. В спектрах ЯМР ¹H раствора **1₂** все протоны NH, принадлежащие **1**, были химически эквивалентны, а их химический сдвиг существенно отличался от химического сдвига протонов NH соединения **3**. Эти данные указывают на то, что между группами NH молекулы **1** и атомами X другой молекулы **1** образуются водородные связи, приводящие к образованию димерной капсулы.

9.2 Обведите все подходящие атомы X в **1**.

9.3 Укажите число водородных связей в димерной капсуле (**1₂**).

Димерная капсула соединения **1** (**1₂**) имеет внутреннюю полость, в которую может быть включена подходящая небольшая молекула Z. Это явление описывается следующим уравнением:

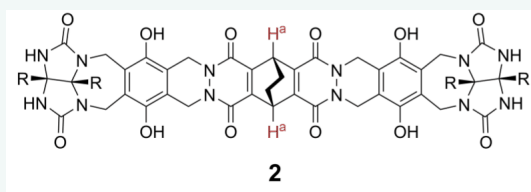


Константа равновесия инкапсуляции Z в **1₂** задаётся следующим выражением:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

За включением молекулы в капсулу можно следить с помощью ЯМР-спектроскопии. Например, **1₂** в C₆D₆ давал разные сигналы в спектрах ЯМР ¹H до и после добавления CH₄.

Соединение **2** также образует жёсткую димерную капсулу большего размера (**2₂**). Спектр ЯМР ¹H капсулы **2₂** регистрировали в C₆D₆, C₆D₅F и смеси растворителей C₆D₆/C₆D₅F, сохраняя все остальные условия неизменными. Химические сдвиги протона H^a соединения **2** в указанных растворителях приведены ниже; никаких других сигналов H^a соединения **2**, кроме перечисленных, не наблюдалось. Считайте, что внутренняя полость капсулы всегда заполнена максимально возможным числом молекул растворителя и что каждый сигнал соответствует одному виду заполненной капсулы.



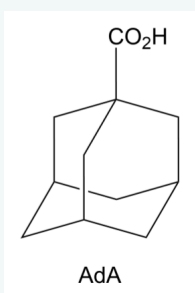
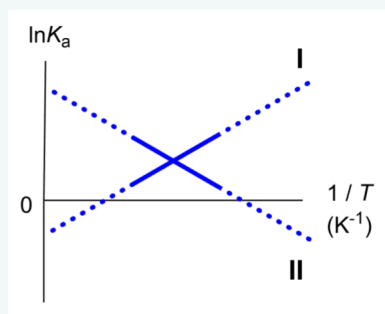
Растворитель	δ (м.д.) протона H ^a
C ₆ D ₆	4.60
C ₆ D ₅ F	4.71
C ₆ D ₆ /C ₆ D ₅ F	4.60, 4.71, 4.82

9.4 Определите число молекул C₆D₆ и C₆D₅F, включённых в **2₂**, для каждого сигнала H^a.

Измерения ЯМР ¹H в C₆D₆ показали, что **2₂** может включать одну молекулу адамантан-1-карбоновой кислоты (AdA); при различных температурах были определены константы ассоциации (K_a), выраженные приведённой ниже формулой. [solvent@**2₂**] обозначает частицу, содержащую одну или несколько молекул растворителя.

$$K_a = \frac{[Z@2_2]}{[Z][\text{solvent}@2_2]} \quad (3)$$

Аналогично, с помощью измерений ЯМР ¹H были определены значения K_a для CH₄ и **1₂**, задаваемые уравнением (2), при различных температурах в C₆D₆. Ниже приведены графики для двух констант ассоциации (зависимости ln K_a от 1/T).



В **1₂** не включается ни одна молекула C₆D₆. Для прямой **II** изменение энтропии (ΔS) (1), а изменение энтальпии (ΔH) (2), что указывает на то, что движущей силой инкапсуляции для прямой **II** является (3). Следовательно, прямая **I** соответствует (4), а прямая **II** соответствует (5).

9.5 Выберите из А и В правильные варианты для пропусков (1)–(5) в следующем абзаце.

	А	В
(1)	положительно	отрицательно
(2)	положительно	отрицательно
(3)	ΔS	ΔH
(4)	1₂ и CH ₄	2₂ и AdA
(5)	1₂ и CH ₄	2₂ и AdA

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 9.1:** Структуры приведены ниже. В требуемых рисунках сохраните сокращение **PMB** для *p*-метоксибензильной группы. В SMILES группа PMB развёрнута, чтобы полностью задать связи между атомами; стереохимия не указана, как и разрешено в условии.

Соединение	Название	SMILES
4	Бис(4-метоксибензил)бут-2-индиол	<chem>COc1ccc(COC(=O)C#CC(=O)OCc2ccc(OC)cc2)cc1</chem>
5	Бис(4-метоксибензил)7-оксабицикло[2.2.1]гепта-2,5-диен-2,3-дикарбоксилат	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2C=CC1O2</chem>
6	Бис(4-метоксибензил)7-оксабицикло[2.2.1]гепт-2-ен-2,3-дикарбоксилат	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1O2</chem>
7	Тетракс[4-метоксибензил]бицикло[2.2.2]окта-2,5-диен-2,3,5,6-тетракарбоксилат	<chem>C1(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)=C(C(=O)OCc2ccc(OC)cc2)C2CCC1C(C(=O)OCc1ccc(OC)cc1)=C2C(=O)OCc1ccc(OC)cc1</chem>
8	Бицикло[2.2.2]окта-2,5-диен-2,3,5,6-тетракарбоновая кислота	<chem>C1(C(=O)O)=C(C(=O)O)C2CCC1C(C(=O)O)=C2C(=O)O</chem>
9	Тетрахлорангидрид бицикло[2.2.2]окта-2,5-диен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты	<chem>C1(C(=O)Cl)=C(C(=O)Cl)C2CCC1C(C(=O)Cl)=C2C(=O)Cl</chem>

- 9.2:** Обведите **все четыре карбонильных атома кислорода** соединения **1**: по два карбонильных атома кислорода в каждом концевом гликольурильном фрагменте.
- 9.3:** Димерная капсула содержит **8 водородных связей**.
- 9.4:** Каждая капсула содержит **две молекулы растворителя**.

$\delta(\text{H}^a) / \text{м.д.}$	Число молекул C ₆ D ₆	Число молекул C ₆ D ₅ F
4.60	2	0
4.71	0	2
4.82	1	1

Молекулы-гости — бензол-*d*₆, [2H]c1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H], и фторбензол-*d*₅, Fc1c([2H])c([2H])c([2H])c([2H])c1[2H].

- 9.5: (1) А; (2) А; (3) А; (4) А; (5) В.**

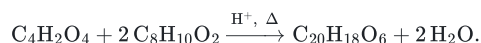
Таким образом, для прямой **II** $\Delta S > 0$, $\Delta H > 0$, и движущей силой процесса служит энтропийный фактор. Прямая **I** описывает связывание метана, с, с **1₂**. Прямая **II** описывает связывание адамантан-1-карбоновой кислоты, O=C(O)C12CC3CC(C(C3)C1)C2, с **2₂**.

Решение

9.1 — Установление строения соединений 4–9

Группа PMB — это *p*-метоксибензильная группа, представленная фрагментом *Cc1ccc(OC)cc1, где * обозначает место её присоединения к остальной структуре.

Этерификация приводит к 4. Исходные вещества — бут-2-индиовая кислота, также называемая ацетилендикарбоновой кислотой, O=C(O)C#CC(=O)O, и 4-метоксибензиловый спирт, COc1ccc(CO)cc1. Обе карбоксильные группы подвергаются этерификации, катализируемой кислотой:



Таким образом, **4** — ди-PMB-эфир ацетилендикарбоновой кислоты. Его молекулярная формула согласуется с указанной формулой C₂₀H₁₈O₆.

При изображении структуры поместите тройную связь между двумя центральными атомами углерода, а на каждом конце — группу -C(=O)O-PMB.

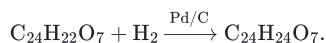
Реакция Дильса—Альдера с фураном приводит к 5. Фуран, c1ccoc1, выступает в роли четырёхатомного диена, а активированная алкиновая группа соединения **4** — в роли диенофила:



При циклоприсоединении образуются две новые углерод-углеродные σ -связи. Одна двойная связь сохраняется между двумя атомами углерода, происходящими из алкина, а другая — между двумя внутренними атомами углерода исходного диенового фрагмента фурана. Атом кислорода фурана становится одноатомным мостиком.

Следовательно, **5** имеет скелет 7-оксабицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена с двумя сложноэфирными группами при одной и той же двойной связи.

Гидрирование приводит к 6. Указанная формула меняется с $C_{24}H_{22}O_7$ на $C_{24}H_{24}O_7$, поэтому присоединяется ровно один эквивалент водорода:

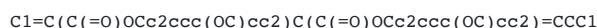


Гидрируется двойная связь без сложноэфирных заместителей. Двойная связь со сложноэфирными группами сохраняется, что необходимо для последующего образования изображённого сопряжённого диена.

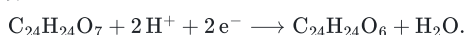
Чтобы точно изобразить **5** и **6**, соедините две группы CH в узловых положениях тремя мостиками:

- Кислородным мостиком, $-O-$.
- Алкеновым мостиком со сложноэфирными группами, $-C(CO_2PMB)=C(CO_2PMB)-$.
- Мостиком $-CH=CH-$ в **5**, который в **6** заменён на $-CH_2-CH_2-$.

Удаление кислородного мостика приводит к изображённому сопряжённому диену. Восстановленный титан удаляет мостиковый атом кислорода с перегруппировкой углерод-углеродных двойных связей. Продукт — бис(4-метоксибензил)циклогекса-1,3-диен-2,3-дикарбоксилат:



Его формула — $C_{24}H_{24}O_6$. Поскольку в условии не указаны титаносодержащие побочные продукты, восстановление органического соединения можно формально представить уравнением полуреакции



Это уравнение отражает баланс атомов и зарядов; оно не подразумевает, что реакция протекает в водной кислой среде. В реальном превращении кислород связывается восстановленным титаном.

Вторая реакция Дильса—Альдера приводит к 7. Сопряжённый диен реагирует с ещё одной молекулой алкина **4**:



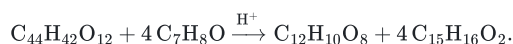
Два насыщенных атома углерода исходного шестичленного кольца становятся одним этиленовым мостиком бицикло[2.2.2]октадиенового скелета. Каждый из двух остальных мостиков содержит двойную связь, и каждый атом углерода этих двух двойных связей несёт сложноэфирную группу.

Следовательно, **7** — тетра-РМБ-эфир бицикло[2.2.2]окта-2,5-диен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты.

Отщепление РМБ в кислой среде приводит к 8. Все четыре РМБ-группы сложноэфирных фрагментов удаляются. Анизол, $COc1ccccc1$, связывает бензильный электрофил, высвобождающийся из каждой защитной группы. Изображённый продукт этого связывания — бис(4-метоксифенил)метан:



Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Таким образом, **8** — тетракарбоновая кислота, $C_{12}H_{10}O_8$. Бициклический углеродный скелет и обе двойные связи остаются неизменными.

Оксалилхлорид приводит к 9. Оксалилхлорид, $O=C(Cl)C(=O)Cl$, превращает каждую из четырёх карбоксильных групп в хлорангидридную:



Для изображения **7–9** соедините две группы CH в узловых положениях тремя двухуглеродными мостиками. Один из них — $-CH_2-CH_2-$; каждый из двух других имеет вид $-C(Q)=C(Q)-$, где:

Соединение	Q
7	$-C(=O)O-PMB$
8	$-C(=O)OH$
9	$-C(=O)Cl$

Это задаёт требуемые структуры без указания стереохимии.

Элементный анализ независимо подтверждает строение **9**. Оставшаяся массовая доля приходится на хлор:

$$w_{Cl} = 100.00 - 40.49 - 1.70 - 17.98 = 39.83\%.$$

Для образца массой 100.00 g, используя атомные молярные массы 12.01, 1.008, 16.00 и 35.45 g mol^{-1} , получаем

$$\begin{aligned} n_C &= \frac{40.49}{12.01} = 3.371 \text{ mol}, \\ n_H &= \frac{1.70}{1.008} = 1.687 \text{ mol}, \\ n_O &= \frac{17.98}{16.00} = 1.124 \text{ mol}, \\ n_{Cl} &= \frac{39.83}{35.45} = 1.124 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$n_C : n_H : n_O : n_{Cl} \simeq 3 : 1.5 : 1 : 1 = 6 : 3 : 2 : 2.$$

Простейшая формула — $C_6H_3Cl_2O_2$. Известный скелет из двенадцати атомов углерода требует удвоения этой формулы:



Его расчётная молярная масса составляет $355.97 \text{ g mol}^{-1}$, откуда

$$w_C = 40.49\%, \quad w_H = 1.70\%, \quad w_O = 17.98\%,$$

что согласуется со всеми приведёнными массовыми долями.

Небольшие молекулы в уравнениях — вода, O; водород, [H][H]; монооксид углерода, [C-]#[O+]; диоксид углерода, O=C=O; и хлороводород, Cl.

9.2 — Акцепторы водородных связей

Молекула-хозяин **1** — показанное в условии бис(дифенилгликольурильное) соединение с бензольным связующим фрагментом. Система его ковалентных связей задаётся следующим образом:

O=C1NC2(c3ccccc3)NC(=O)N3Cc4cc5c(cc4CN1C23c1ccccc1)CN1C(=O)NC2(c3ccccc3)NC(=O)N(C5)C12c1ccccc1

Его U-образная геометрия задана приведённым рисунком; SMILES, задающий связи между атомами, не описывает конформацию капсулы или сеть водородных связей.

Каждый гликольурильный фрагмент содержит две карбонильные группы мочевиновых фрагментов. Их атомы кислорода имеют неподелённые электронные пары и могут выступать акцепторами водородных связей с группами NH другого мономера:



Неподелённые пары атомов азота мочевиновых фрагментов делокализованы с участием карбонильных групп, поэтому эти атомы азота не являются подходящими акцепторами водородных связей.

Следовательно, нужно обвести **четыре карбонильных атома кислорода**, а именно верхний и нижний карбонильные атомы кислорода на каждом конце **1**.

9.3 — Число водородных связей

Каждая молекула **1** содержит:

- Четыре группы NH — донора водородных связей.
- Четыре карбонильных атома кислорода — акцептора водородных связей.

Таким образом, в димере имеется восемь донорных групп NH. В замкнутой капсуле каждая группа NH образует одну водородную связь с карбонильным атомом кислорода другого мономера:

$$N_{\text{водородных связей}} = 2 \times 4 = \boxed{8}.$$

При таком подсчёте учитываются восемь отдельных донорно-акцепторных контактов, а не оба конца каждой водородной связи по отдельности. Эквивалентное окружение групп, участвующих в водородных связях, также объясняет эквивалентность сигналов NH, описанную в условии.

9.4 — Заполнение капсулы растворителем

Молекула-хозяин **2** — изображённое в условии более крупное бис(гликольурильное) соединение. Ниже приведён его обобщённый SMILES, задающий связи между атомами; каждый символ * обозначает один неуказанный заместитель R:

C1(C(=O)N3N(C9=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(=O)NC4(*)NC(=O)N(C5)C34*)=C9C2CCC1C(C(=O)N3N(C%10=O)Cc4c(O)c5c(c(O)c4C3)CN3C(

Каждая капсула содержит две такие молекулы-хозяина. Их пространственное расположение и положение гостей внутри полости необходимо описывать словами; обычный SMILES не кодирует инкапсуляцию.

Пусть B обозначает бензол- d_6 , а F — фторбензол- d_5 , SMILES которых приведены в разделе «Ответы».

Для капсулы, заполненной n молекулами растворителя, возможны следующие составы гостей:

$$B_n, B_{n-1}F, B_{n-2}F_2, \dots, F_n.$$

Всего имеется $n + 1$ вариантов состава. В рамках указанной в условии модели подсчёта сигналов три наблюдаемых сигнала означают, что

$$n + 1 = 3 \implies \boxed{n = 2}.$$

Измерения в чистых растворителях позволяют определить два варианта заполнения одинаковыми молекулами:

$$4.60 \text{ ppm} : B_2@2_2,$$

$$4.71 \text{ ppm} : F_2@2_2.$$

Оставшийся сигнал должен соответствовать смешанной паре:

$$4.82 \text{ ppm} : BF@2_2.$$

Таким образом, числа молекул-гостей составляют соответственно (2, 0), (0, 2) и (1, 1). Нет необходимости предполагать, что химический сдвиг капсулы со смешанной парой гостей равен среднему двух других химических сдвигов.

9.5 — Знаки термодинамических величин и отнесение прямых

При фиксированном выборе стандартного состояния, подразумеваемом в константах ассоциации на графиках, уравнение Вант-Гоффа имеет вид

$$\ln K_a = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R}.$$

Следовательно,

$$\text{угловой коэффициент} = -\frac{\Delta H}{R}, \quad \text{отрезок на оси ординат} = \frac{\Delta S}{R}.$$

Для прямой **II** угловой коэффициент отрицателен, а отрезок, отсекаемый на оси ординат, положителен. Поэтому

$$\boxed{\Delta H_{\text{II}} > 0}, \quad \boxed{\Delta S_{\text{II}} > 0}.$$

Поскольку

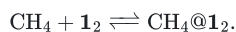
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

положительное изменение энтальпии препятствует связыванию, тогда как положительное изменение энтропии вносит благоприятный вклад.

Следовательно, движущая сила процесса, соответствующего прямой **II**, — **энтропийный фактор**.

Два процесса инкапсуляции объясняют отнесение прямых.

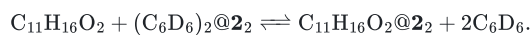
В случае метана меньшая капсула изначально не содержит бензола- d_6 :



Связывание ограничивает свободу поступательного и вращательного движения гостя, не сопровождаясь высвобождением включённой молекулы растворителя. Это согласуется с отрицательным изменением энтропии для прямой I, у которой отрицательный отрезок на оси ординат и положительный угловой коэффициент указывают на то, что

$$\Delta S_{\text{I}} < 0, \quad \Delta H_{\text{I}} < 0.$$

В случае адамантан-1-карбоновой кислоты одна молекула-гость замещает две молекулы бензола- d_6 внутри большей капсулы:



Высвобождение двух молекул растворителя из ограниченного пространства капсулы в объём растворителя даёт выигрыш в энтропии, который может перевесить потерю энтропии, связанную со связыванием одной молекулы кислоты. Это объясняет процесс с энтропийной движущей силой, представленный прямой II.

Таким образом, пропуски заполняются следующим образом:

Пропуск	Результат	Вариант
(1)	Положительное ΔS	A
(2)	Положительное ΔH	A
(3)	Движущая сила — энтропия, ΔS	A
(4)	$\mathbf{1}_2$ и метан	A
(5)	$\mathbf{2}_2$ и адамантан-1-карбоновая кислота	B

Решение проверено по официальному решению.