

IChO 2022

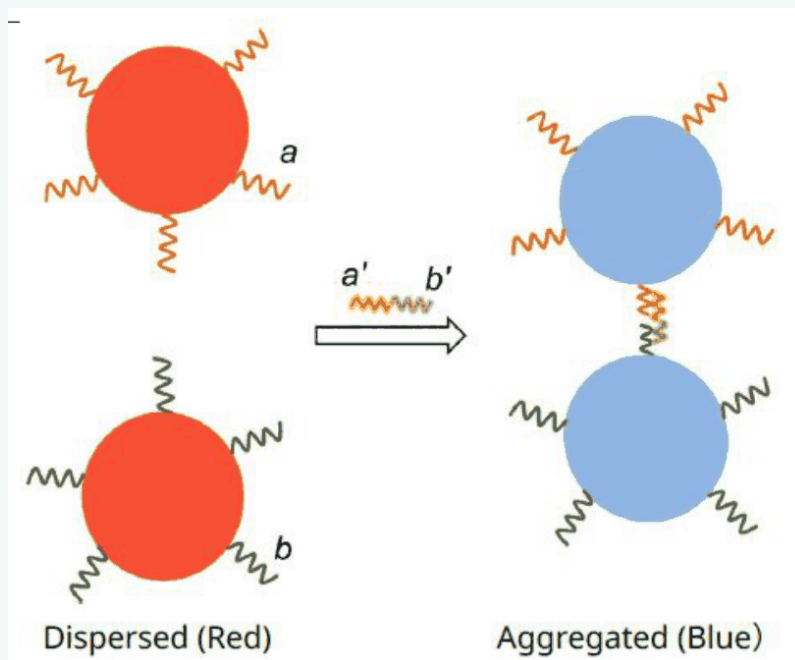
Теоретические задачи и решения · Тяньцзинь, Китай (в дистанционном формате) · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2022/

Задача 1: Быстрое и визуальное выявление нуклеиновых кислот для диагностики COVID-19

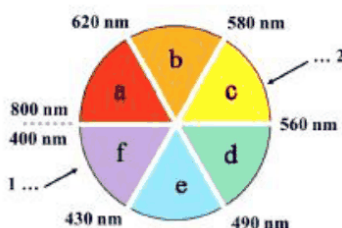
Существует острая потребность в быстрых и простых методах раннего выявления COVID-19. Одним из перспективных методов является обнаружение с помощью наночастиц золота. Благодаря высоким молярным коэффициентам экстинкции (молярным коэффициентам поглощения) наночастицы золота широко используются для визуальной индикации на тест-полосках. Окраска наночастиц золота тесно связана с их размерами и степенью дисперсности. Как правило, чем крупнее наночастицы золота, тем более красной является их окраска. При агрегации наночастиц окраска меняется с красной на синюю.

Если поверхность наночастиц золота модифицирована двумя видами одноцепочечных фрагментов нуклеиновых кислот a и b , то в присутствии целевой нуклеиновой кислоты ($a'b'$) наночастицы золота агрегируют, вызывая изменение окраски раствора с красной на синюю в течение нескольких минут (как показано ниже). На основе этого принципа можно обнаружить целевые нуклеиновые кислоты, выделенные из коронавируса, содержащегося в образце.



1.1 Укажите область полосы поглощения диспергированных наночастиц золота соответствующей буквой (a–f на цветовом круге на **рисунке 0.1** в **Общих указаниях**).

Цветовой круг



a: red b: orange c: yellow d: green e: blue f: violet
 1: If a substance absorbs here 2: it appears as this color.

Figure 0.1

Рисунок 0.1

1.2 Укажите, как изменяется спектр поглощения наночастиц золота при их агрегации. По сравнению с длиной волны поглощения диспергированных наночастиц золота длина волны поглощения агрегированных наночастиц

- (a) увеличивается
- (b) уменьшается
- (c) не изменяется

Наночастицы золота состоят из атомов золота, плотно упакованных, как в твёрдом золоте (плотность $\rho = 19.3 \text{ g cm}^{-3}$).

1.3 Рассчитайте, сколько атомов золота (N) содержится в сферической наночастице золота диаметром 30.0 нм.

Синтез наночастиц золота основан на окислительно-восстановительной реакции между тетрахлороауратом(III) водорода ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, $MW = 394$) и восстановителями (например, цитратом натрия). 5.2 мг $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ были полностью превращены в сферические наночастицы золота одинакового размера диаметром 30.0 нм в 100.0 мл реакционного раствора. Оптическая плотность полученного красного раствора, измеренная при 530 нм с помощью спектрофотометра УФ- и видимого диапазона, составила 0.800.

1.4 Рассчитайте молярный коэффициент экстинкции (молярный коэффициент поглощения) полученного раствора наночастиц золота при 530 нм в расчёте на моль наночастиц золота. Длина оптического пути использованной кюветы составляет 1 см. Если вам не удалось получить число атомов золота (N) в 1.3, используйте $N = 1.00 \times 10^5$.

Для колориметрического определения целевой нуклеиновой кислоты использовали метод стандартных добавок. Исходный образец мазка из зева отобрали и разделили на две равные порции. После добавления растворов зондов и воды (как указано ниже) отдельно измерили оптическую плотность двух полученных растворов при 600 нм.

№	Объём образца мазка из зева (мл)	Объём раствора наночастиц золота, модифицированных фрагментами нуклеиновых кислот (мл)	Объём стандартного раствора, содержащего $2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$ целевой нуклеиновой кислоты (мл)	Объём воды (мл)	Оптическая плотность
1	0.10	0.80	0.00	0.10	0.400
2	0.10	0.80	0.10	0.00	0.900

1.5 Рассчитайте концентрацию вирусных нуклеиновых кислот в исходном образце мазка из зева.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **1.1:** **d**, зелёная область, приблизительно 490–560 nm.
- **1.2:** **(a) увеличивается:** полоса поглощения испытывает красное смещение.
- **1.3:** $N = 8.34 \times 10^5$ атомов золота на наночастицу.
- **1.4:** $\epsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, в расчёте на моль наночастиц.
- **1.5:** $C_{\text{исходный}} = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Решение

1.1

Наблюдаемый цвет является дополнительным к поглощаемому цвету. На приведённом цветовом круге красный цвет расположен напротив зелёного. Следовательно, диспергированные наночастицы, которые выглядят красными, поглощают в **зелёной области, d**, приблизительно 490–560 nm. Указанная длина волны измерения 530 nm находится в этой области.

1.2

Агрегированные наночастицы выглядят синими. На приведённом круге дополнительным к синему является оранжевый цвет, которому соответствует область приблизительно 580–620 nm.

Таким образом, агрегация смещает поглощение из зелёной области в сторону более длинных волн:

$$\lambda_{\text{aggregated}} > \lambda_{\text{dispersed}}.$$

Ответ: **(a) увеличивается.**

1.3

Используем стандартные константы

$$M(\text{Au}) = 197.0 \text{ g mol}^{-1}, \quad N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Радиус наночастицы равен

$$r = \frac{30.0}{2} \text{ nm} = 15.0 \text{ nm} = 1.50 \times 10^{-6} \text{ cm}.$$

Её объём и масса равны

$$V_p = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(1.50 \times 10^{-6} \text{ cm})^3 = 1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3,$$
$$m_p = \rho V_p = (19.3 \text{ g cm}^{-3})(1.4137 \times 10^{-17} \text{ cm}^3) = 2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}.$$

Следовательно, число атомов золота в одной наночастице равно

$$N = \frac{m_p}{M(\text{Au})} N_A = \frac{2.7285 \times 10^{-16} \text{ g}}{197.0 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}).$$

$$N = 8.34 \times 10^5 \text{ атомов на наночастицу}.$$

1.4

Каждая формульная единица исходного соединения содержит один атом золота. Поэтому при полном превращении получаем

$$n_{\text{Au}} = \frac{5.2 \times 10^{-3} \text{ g}}{394 \text{ g mol}^{-1}} = 1.3198 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Поскольку каждая наночастица содержит N атомов золота, количество вещества наночастиц равно

$$n_{\text{NP}} = \frac{n_{\text{Au}}}{N} = \frac{1.3198 \times 10^{-5}}{8.34 \times 10^5} \approx 1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}.$$

Следовательно, их молярная концентрация в 100.0 mL составляет

$$c_{\text{NP}} = \frac{1.582 \times 10^{-11} \text{ mol}}{0.1000 \text{ L}} = 1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}.$$

Используя закон Бугера–Ламберта–Бера,

$$A = \varepsilon c_{\text{NP}} l,$$
$$\varepsilon_{530} = \frac{0.800}{(1.582 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1})(1 \text{ cm})} \approx 5.06 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Округляя до двух значащих цифр в соответствии с точностью заданной массы исходного соединения, получаем

$$\varepsilon_{530} = 5.1 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}.$$

Этот коэффициент выражен в расчёте на моль **наночастиц**, поэтому используемая концентрация должна соответствовать числу частиц.

1.5

Оба раствора, для которых проводят измерения, имеют одинаковый конечный объём:

$$V_f = 1.00 \text{ mL}.$$

Пусть C_x — концентрация в исходном образце. Каждый раствор содержит $V_x = 0.10 \text{ mL}$ этого образца. Второй раствор дополнительно содержит $V_s = 0.10 \text{ mL}$ стандартного раствора с концентрацией $C_s = 2.0 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Используя линейную зависимость оптической плотности от концентрации, предполагаемую при данном определении методом стандартных добавок, с общим коэффициентом пропорциональности k , получаем

$$A_1 = k \frac{C_x V_x}{V_f}, \quad A_2 = k \frac{C_x V_x + C_s V_s}{V_f}.$$

Вычитание и последующее вычисление отношения позволяют исключить как k , так и V_f :

$$\frac{A_1}{A_2 - A_1} = \frac{C_x V_x}{C_s V_s}.$$

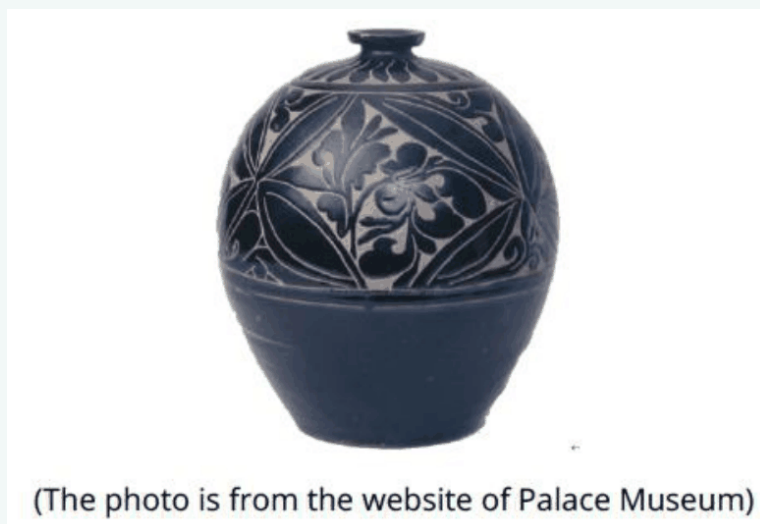
Отсюда

$$C_x = \frac{A_1}{A_2 - A_1} \frac{C_s V_s}{V_x} = \frac{0.400}{0.900 - 0.400} \frac{(2.0 \mu\text{g mL}^{-1})(0.10 \text{ mL})}{0.10 \text{ mL}}.$$

$$\boxed{C_x = 1.6 \mu\text{g mL}^{-1}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Хром в древности и современности



(Фотография с сайта Дворцового музея)

Фарфор с чёрной глазурью — особая разновидность китайского фарфора, популярная в эпохи династий Тан и Сун (около 1000 лет назад). Керамические изделия содержали оксиды железа в качестве основного красителя, который смешивали с оксидами других переходных металлов для получения различных цветов, таких как красновато-коричневый, тёмно-коричневый или чёрный. В настоящее время фарфор с чёрной глазурью по-прежнему популярен в Китае.

Типичная чёрная глазурь состоит из железосодержащих оксидов со структурой шпинели. Оксиды со структурой шпинели имеют общую формулу AB_2O_4 ; их структура представляет собой кубическую плотнейшую упаковку ионов O^{2-} , в которой катионы **A** занимают одну восьмую тетраэдрических пустот, а катионы **B** — половину октаэдрических пустот, как показано для элементарной ячейки на рисунке 2.1(a).

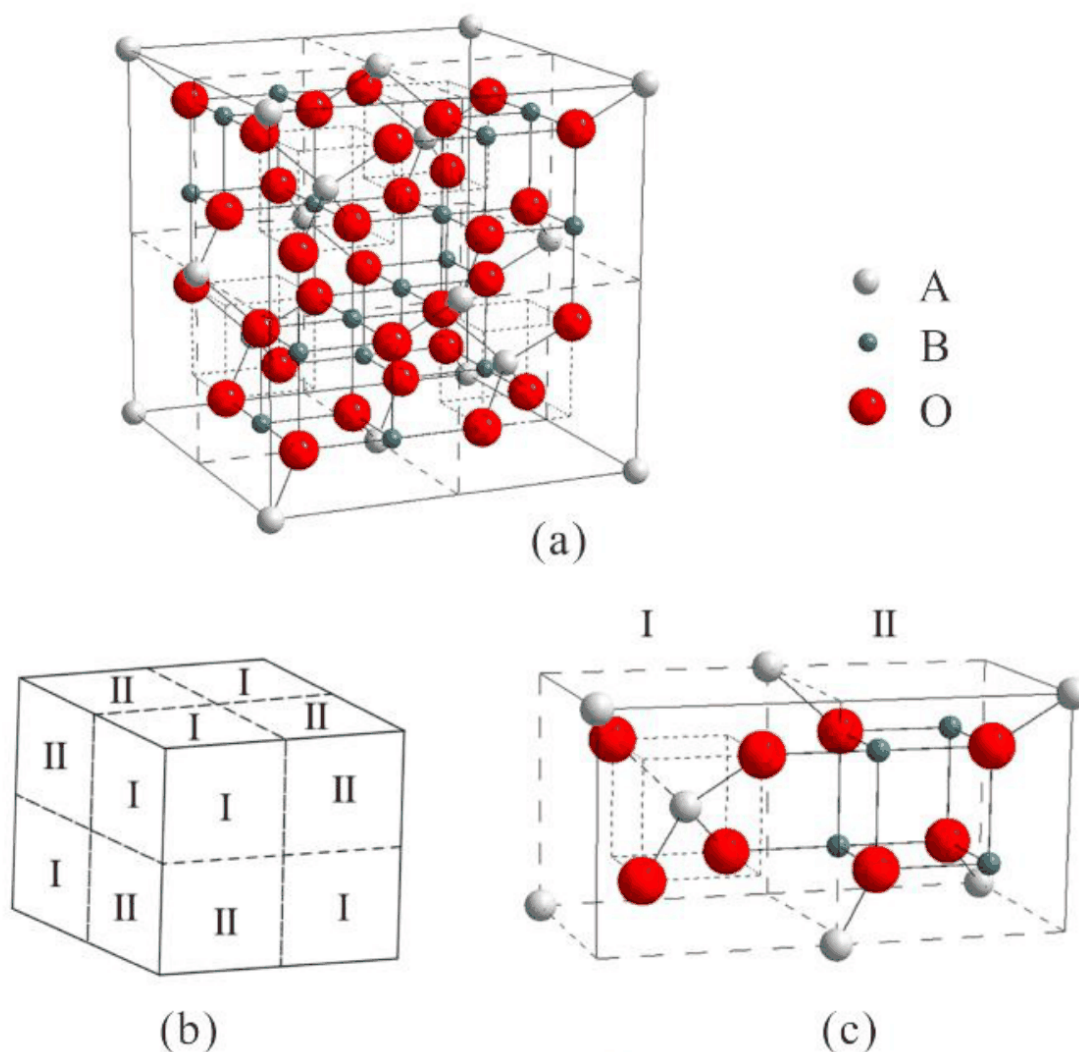


Figure 2.1 Illustration of spinel structure

Рисунок 2.1. Изображение структуры шпинели

Кубическую элементарную ячейку структуры шпинели можно разделить на 8 кубических субъячеек; пунктирные линии обозначают внутренние рёбра этих субъячеек. 4 субъячейки относятся к типу I, а остальные 4 — к типу II (рисунок 2.1(b)). Подробное строение соседних субъячеек типов I и II показано на рисунке 2.1(c).

2.1 Сколько катионов типов **A** и **B** содержится в элементарной ячейке?

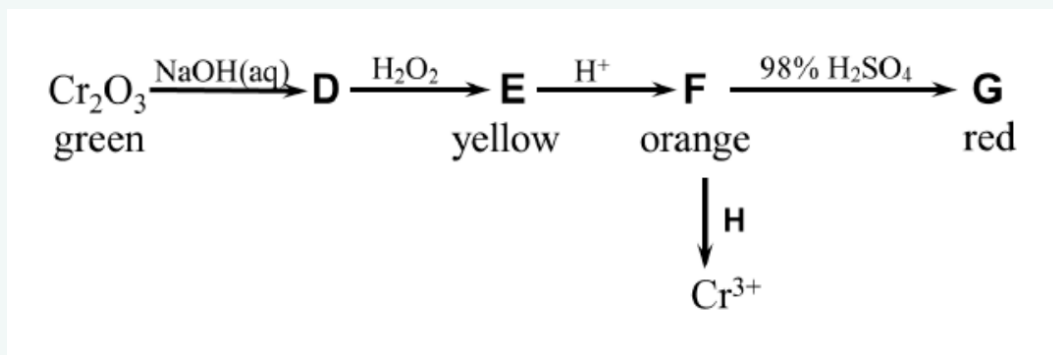
Чёрную керамическую глазурь со структурой шпинели можно получить обжигом Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , взятых в определённом соотношении, в восстановительной атмосфере (реакция (I)). При взаимодействии Fe_2O_3 и Cr_2O_3 в массовом соотношении 63.6 : 36.4 они полностью превращаются в чистое соединение стехиометрического состава. Продукт имеет структуру шпинели, в которой тетраэдрические позиции **A** заняты только катионами железа.

2.2 Какой элемент восстанавливается в реакции (I)?

2.3 Рассчитайте число ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} в позициях **B** одной элементарной ячейки.

Помимо использования в качестве добавки к чёрной керамической глазури, хромсодержащие пигменты применяются в живописи и полиграфии благодаря богатству цветов, обусловленному различными степенями окисления хрома, такими как +2, +3 и +6.

Пигмент хромовая зелень (Cr_2O_3) можно превратить в ряд других соединений (**D-G**) по следующей схеме, где **E**, **F**, **G** имеют соответственно жёлтый, оранжевый и красный цвет.



2.4 Напишите химическую формулу **E**.

2.5 Напишите уравнение реакции $\text{F} \rightarrow \text{G}$.

2.6 Выберите реагент, который может быть **H**.

- (A) FeSO_4
- (B) FeCl_3
- (C) ZnSO_4
- (D) CuSO_4

Переменная валентность хрома важна не только для производства пигментов, но и для катализа. Например, типичный катализатор Филлипса для полимеризации этилена содержит оксидные формы хрома, закреплённые на пористом носителе, таком как аморфный диоксид кремния. Центр Cr(VI) с координационным числом четыре составляет основу предкатализатора (**1**); предполагается, что на начальной стадии он быстро восстанавливается молекулами этилена до центра Cr(II) с координационным числом шесть (**2**). Предполагается, что затем **2** катализирует полимеризацию молекул этилена.

2.7 За реакцией **1** с этиленом можно следить с помощью спектров поглощения в УФ- и видимой областях, которые показывают поглощение света соединением **1** при 21500 cm^{-1} и соединением **2** при 16700 cm^{-1} в видимой области соответственно. Выберите подходящее сочетание цветов **1** и **2**.

- (A) оранжевый и белый соответственно
- (B) оранжевый и синий соответственно
- (C) синий и оранжевый соответственно
- (D) синий и белый соответственно

2.8 Предполагая, что ион Cr(II) в **2** находится в правильном октаэдрическом кристаллическом поле с энергией расщепления Δ_o , равной 16000 cm^{-1} , изобразите распределение d-электронов иона Cr(II) в **2** и рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем (CFSE) для иона Cr(II) в **2**. (Примечание: энергия спаривания P для Cr(II) в **2** составляет 23500 cm^{-1} .)

2.9 Координационные соединения/ионы проявляют парамагнетизм, если содержат неспаренные электроны; соответствующий магнитный момент (μ) катионов переходных металлов рассчитывается по формуле $\mu = \sqrt{n(n+2)}\mu_B$, где n — число неспаренных электронов. Рассчитайте магнитный момент иона Cr(II) в **2** в единицах μ_B .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1: 8 катионов А и 16 катионов В** на элементарную ячейку.
- **2.2: Железо**, восстанавливающееся из Fe^{3+} в Fe^{2+} .
- **2.3: 7 ионов Fe^{3+} и 9 ионов Cr^{3+}** в позициях В при распределении катионов, соответствующем нормальной шпинели.
- **2.4: Хромат натрия**, Na_2CrO_4 ; его жёлтый ион — хромат-ион, CrO_4^{2-} .
- **2.5:** $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{CrO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, при использовании 98%-ной серной кислоты. **G** — оксид хрома(VI).
- **2.6: (A)** FeSO_4 , сульфат железа(II).
- **2.7: (B): 1 — оранжевого цвета; 2 — синего.**
- **2.8: Высокоспиновая конфигурация $d^4, t_{2g}^3 e_g^1$** , с четырьмя неспаренными электронами. $\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует величине стабилизации 9600 cm^{-1} .
- **2.9:** $\mu = \sqrt{24}\mu_B \approx 4.90\mu_B$.

Названия, SMILES и уточнения относительно структуры приведены ниже при установлении состава веществ.

Решение

2.1 — Число катионов

Обычная элементарная ячейка шпинели содержит восемь субъячеек кубической плотнейшей упаковки оксид-ионов. На каждую приходится четыре оксид-иона, что даёт

$$N_O = 8 \times 4 = 32.$$

Оксид-ион — O^{2-} , SMILES [O-2].

Плотнейшая упаковка, содержащая N анионов, имеет $2N$ тетраэдрических пустот и N октаэдрических пустот. Следовательно,

$$N_A = \frac{1}{8}(2 \times 32) = [8], \quad N_B = \frac{1}{2}(32) = [16].$$

Таким образом, ячейка содержит восемь формульных единиц AB_2O_4 . Шпинель представляет собой протяжённую кристаллическую структуру; молекулярная запись SMILES не может передать периодическую геометрию её элементарной ячейки.

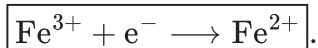
2.2 — Восстанавливающийся элемент

Изначально оба металла имеют степень окисления $+3$ в Fe_2O_3 и Cr_2O_3 .

При подразумеваемом здесь распределении катионов, соответствующем нормальной шпинели, ионы в позициях В трёхвалентны. Тогда электронейтральность AB_2O_4 требует

$$q_A + 2(+3) + 4(-2) = 0,$$

откуда $q_A = +2$. Поскольку позиции А содержат только железо, именно железо должно восстанавливаться:



Это **ион железа(III)**, $[Fe^{+3}]$, и **ион железа(II)**, $[Fe^{+2}]$.

2.3 — Железо(III) и хром(III) в позициях В

Возьмём 100.0 g смеси. Используя приближённые молярные массы

$$M(Fe_2O_3) = 159.7 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(Cr_2O_3) = 152.0 \text{ g mol}^{-1},$$

получаем количества вещества атомов металлов:

$$n(Fe) = 2 \frac{63.6 \text{ g}}{159.7 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.796 \text{ mol},$$

$$n(Cr) = 2 \frac{36.4 \text{ g}}{152.0 \text{ g mol}^{-1}} \approx 0.479 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(Fe) : n(Cr) \approx 1.66 : 1 \approx 5 : 3.$$

На элементарную ячейку приходится $8 + 16 = 24$ иона металлов, поэтому соответствующие целочисленные количества равны

$$N_{Fe} = 24 \frac{5}{8} = 15, \quad N_{Cr} = 24 \frac{3}{8} = 9.$$

Все девять ионов хрома должны занимать позиции В, поскольку позиции А содержат только железо. Хром остаётся трёхвалентным: **ион хрома(III)** имеет SMILES $[Cr^{+3}]$.

При распределении катионов, соответствующем нормальной шпинели, восемь ионов в позициях А — это Fe^{2+} . Остальные семь ионов железа занимают позиции В в виде Fe^{3+} :

$$\boxed{N_B(Fe^{3+}) = 15 - 8 = 7}, \quad \boxed{N_B(Cr^{3+}) = 9}.$$

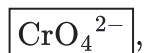
Как число занятых позиций, так и баланс зарядов согласуются с полученным результатом:

$$7 + 9 = 16,$$

$$8(+2) + 7(+3) + 9(+3) + 32(-2) = 0.$$

2.4 — Установление состава Е

Пероксид водорода, H_2O_2 , SMILES OO , окисляет хром(III) до хрома(VI) в щелочном растворе. Жёлтая форма хрома(VI) — **хромат-ион**:



SMILES $[O-][Cr](=O)(=O)[O-]$.

Поскольку раствор содержит ионы натрия из гидроксида натрия, **Е — хромат натрия**:

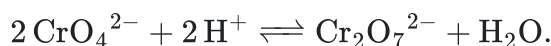


SMILES $[Na+] \cdot [Na+] \cdot [O-][Cr](=O)(=O)[O-]$.

В хромат-ионе хром имеет тетраэдрическое координационное окружение. Запись SMILES представляет формальную схему связей; она не показывает явно тетраэдрическую геометрию или делокализацию связей между атомами кислорода.

2.5 — Превращение F в G

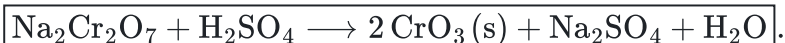
Подкисление смещает равновесие превращения хромата в сторону оранжевого **дихромат-иона**, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



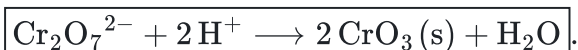
Дихромат-ион имеет SMILES $[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$; его структура содержит два хромокислородных тетраэдра с одним общим атомом кислорода.

Таким образом, **F — дихромат натрия**, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, SMILES $[\text{Na+}].[\text{Na+}].[\text{O-}][\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})\text{O}[\text{Cr}](=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

При обработке 98%-ной серной кислотой образуется красный **оксид хрома(VI)**, также называемый **триоксидом хрома**, CrO_3 :



Соответствующее сокращённое ионное уравнение:



Хром сохраняет степень окисления +6. Концентрированная серная кислота способствует образованию оксида за счёт подкисления и дегидратации.

SMILES формульной единицы триоксида хрома — $\text{O}=[\text{Cr}](=\text{O})=\text{O}$. Эта запись не показывает полимерную структуру твёрдого вещества, содержащую связанные между собой хромокислородные тетраэдры.

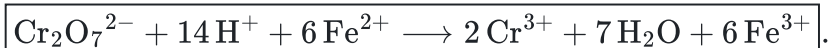
Остальные частицы и вещества в этих уравнениях:

- **Серная кислота**, H_2SO_4 : $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$.
- **Сульфат натрия**, Na_2SO_4 : $[\text{Na+}].[\text{Na+}].[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.
- **Ион водорода**, H^+ : $[\text{H+}]$.
- **Вода**, H_2O : O .

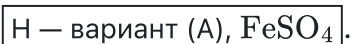
2.6 — Установление состава H

Хром(VI) в дихромате должен восстановиться до хрома(III). Железо(II) отдаёт электроны, окисляясь до железа(III), поэтому подходящий реагент — **сульфат железа(II)**, FeSO_4 , SMILES $[\text{Fe+2}].[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$.

Каждый из двух атомов хрома принимает три электрона, для чего требуется шесть ионов железа(II):



Следовательно,



2.7 — Цвета 1 и 2

Длина волны и волновое число связаны соотношением

$$\lambda(\text{nm}) = \frac{10^7}{\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1})}.$$

Для 1:

$$\lambda_1 = \frac{10^7}{21500} \text{ nm} \approx 465 \text{ nm}.$$

Эта длина волны находится в синей области спектра. Поглощение синего света даёт дополнительный наблюдаемый цвет — **оранжевый**.

Для 2:

$$\lambda_2 = \frac{10^7}{16700} \text{ nm} \approx 599 \text{ nm}.$$

Эта длина волны находится в оранжевой области спектра, что даёт дополнительный наблюдаемый цвет — **синий**.

Таким образом,

Вариант (B): 1 — оранжевого цвета, а 2 — синего.

2.8 — Электронная конфигурация и CFSE

Ион хрома(II), Cr^{2+} , SMILES `[Cr+2]`, имеет электронную конфигурацию $3d^4$. Эта запись SMILES представляет только ион металла; указанное в условии октаэдрическое координационное окружение необходимо задавать отдельно, поскольку лиганды центра, закреплённого на носителе, не приведены.

В октаэдрическом поле:

$$E(t_{2g}) = -0.4\Delta_o, \quad E(e_g) = +0.6\Delta_o.$$

Поскольку

$$\Delta_o = 16000 \text{ cm}^{-1} < P = 23500 \text{ cm}^{-1},$$

размещение четвёртого электрона на орбитали e_g требует меньше энергии, чем его спаривание на орбитали t_{2g} . Поэтому конфигурация является **высокоспиновой**:

$$t_{2g}^3 e_g^1.$$

Для требуемой схемы: изобразите три вырожденные нижние орбитали t_{2g} , на каждой из которых находится по одному электрону с одинаковым спином. Над ними изобразите две вырожденные орбитали e_g , одна из которых содержит один электрон с тем же спином, а другая пуста.

Расстояние между уровнями равно Δ_o .

Электронных пар нет, поэтому

$$\begin{aligned} \text{CFSE} &= 3(-0.4\Delta_o) + 1(+0.6\Delta_o) \\ &= -0.6\Delta_o \\ &= -0.6(16000 \text{ cm}^{-1}). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\text{CFSE} = -9600 \text{ cm}^{-1}.$$

Величина стабилизации составляет 9600 cm^{-1} .

Для проверки: альтернативная низкоспиновая конфигурация t_{2g}^4 имела бы одну электронную пару и полную энергию

$$-1.6\Delta_o + P = -25600 + 23500 = -2100 \text{ cm}^{-1},$$

что выше энергии высокоспиновой конфигурации на 7500 cm^{-1} .

2.9 — Магнитный момент

Высокоспиновая конфигурация $t_{2g}^3 e_g^1$ содержит четыре неспаренных электрона. Подстановка в приведённое выражение даёт

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B = \sqrt{4(4+2)} \mu_B = \sqrt{24} \mu_B.$$

Следовательно,

$$\mu \approx 4.90 \mu_B.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Улавливание и превращение диоксида углерода

Изменение климата — одна из наиболее серьёзных глобальных проблем современности. Повышение концентрации CO_2 в атмосфере признано основной причиной глобального потепления. Исследования улавливания и превращения CO_2 привлекают значительное внимание.

Перспективной является технология прямого улавливания из воздуха (DAC), направленная на извлечение CO_2 непосредственно из атмосферного воздуха. Традиционный метод DAC — мокрая очистка растворами гидроксидов щелочных металлов (обычно NaOH), при которой CO_2 из воздуха поглощается до достижения $\text{pH} \approx 10$ (стадия 1). Отработанный сорбент регенерируют, добавляя в систему гидроксид кальция (стадия 2). Белый осадок **A**, полученный на стадии 2, разлагается при 700°C с образованием CO_2 и другого белого соединения **B** (стадия 3). Наконец, гидроксид кальция можно получить гидратацией **B**. Этот процесс требует больших затрат энергии. (H_2CO_3 : $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$, $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$).

3.1 Запишите формулы **A** и **B** соответственно.

3.2 Запишите уравнения всех возможных реакций на стадиях 1–3, расставив коэффициенты. В качестве сорбента используется раствор NaOH .

Недавно был разработан электрохимический процесс регенерации щелочного раствора при мокрой очистке в технологии DAC, позволяющий выделять чистый газообразный CO_2 , пригодный для хранения или использования. Процесс основан на электрохимической системе с рециркуляцией H_2 (HRES), показанной на рисунке 3.1.

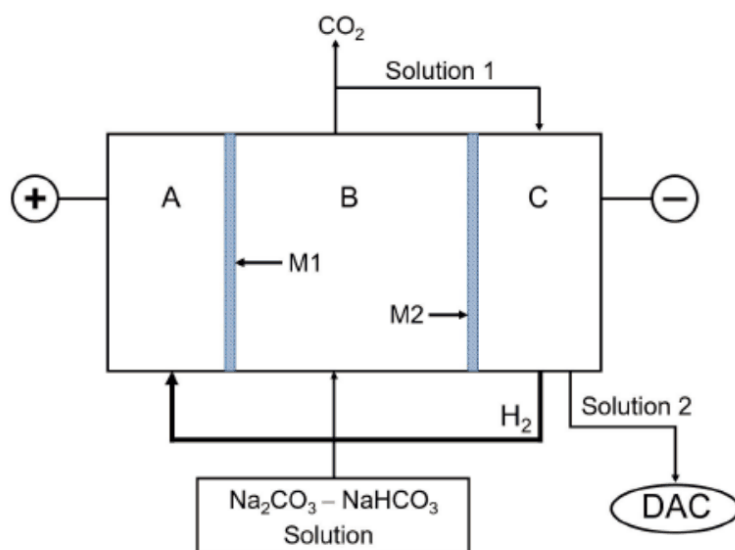


Figure 3.1 Schematic drawing of the experimental setup

Рисунок 3.1 Схема экспериментальной установки

Электрохимическая ячейка содержит три отделения: анодное (A), отделение подкисления (B) и катодное (C). Они разделены ион-селективными проницаемыми мембранами M1 и M2. Во время работы протоны, образующиеся при окислении H_2 на аноде, переносятся в отделение подкисления, куда подаётся отработанный раствор ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$) из аппарата для контакта с воздухом. Снижение pH раствора приводит к превращению карбоната в гидрокарбонат (реакция 1) и гидрокарбоната в угольную кислоту (реакция 2). Когда раствор насыщается растворённым CO_2 (растворимость: 0.033 mol L^{-1}), дальнейшее снижение pH приводит к выделению газообразного CO_2 (реакция 3). Образующийся на катоде H_2 подаётся к аноду, а раствор из катодного отделения можно повторно использовать в качестве абсорбента для DAC.

3.3 Запишите электродные реакции на аноде (A) и катоде (C) соответственно.

3.4 Запишите уравнения реакций **1–3** в отделении подкисления (B), расставив коэффициенты.

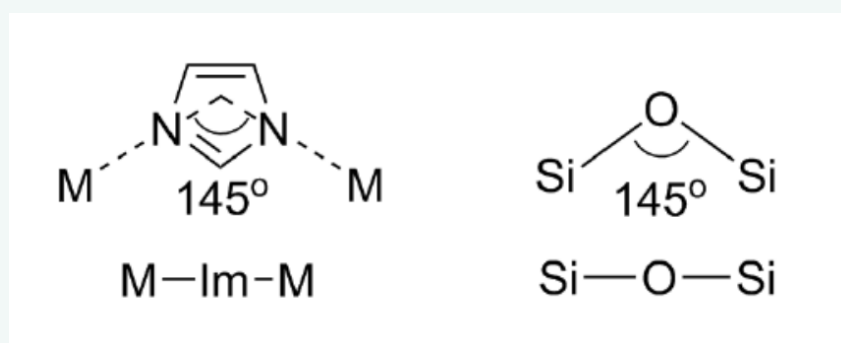
3.5 Отметьте все утверждения, правильно описывающие перемещение катионов во время работы системы.

- (a) Ионы H^+ проходят через M1 из A в B.
- (b) Ионы H^+ проходят через M2 из B в C.
- (c) Ионы Na^+ проходят через M1 из B в A.
- (d) Ионы Na^+ проходят через M2 из B в C.
- (e) Ионы как H^+ , так и Na^+ могут проходить через M1 и M2.

Ячейка работает в стационарном режиме при силе тока 2.00 A и объёмном расходе раствора ($0.050 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3 - 0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$), поступающего в отделение B, 10.0 mL min^{-1} . В стационарном режиме pH в анодном отделении поддерживается равным 1.

3.6 Рассчитайте скорость образования газообразного CO_2 (в mmol min^{-1}).

Цеолитные имидазолатные каркасы (ZIF), подкласс металлоорганических каркасов (MOF), являются перспективными материалами для улавливания и использования CO_2 . Структуры ZIF напоминают цеолиты. Они образуют трёхмерные каркасы с тетраэдрически координированными ионами металлов (например, Zn^{2+} , Co^{2+}), соединёнными мостиковыми имидазолатными лигандами (Im^-) и их производными. Имидазолат-анион, являющийся сопряжённым основанием имидазола (HIm), связывается с катионами металлов (M) двумя атомами N. Близость угла $\text{M}-\text{Im}-\text{M}$ к характерному для цеолитов углу $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (145°) (как показано ниже) позволила синтезировать большое число ZIF с тетраэдрическими топологиями цеолитного типа.



ZIF-8 — один из типичных представителей ZIF, имеющий содалитовый каркас (SOD), как показано на рисунке 3.2. ZIF-8 впервые синтезировали китайские учёные Сяо-Мин Чэнь и соавторы (они назвали его MAF-4) реакцией Zn^{2+} с 2-метилимидазолом ($\text{CH}_3(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3)$, HmIm). Он кристаллизуется в кубической сингонии; для фазы, не содержащей растворителя, параметр ячейки составляет $a = 1.632 \text{ nm}$, а эффективный диаметр пор (показанных вписанной воображаемой сферой на рисунке 3.2d) равен 1.16 nm .

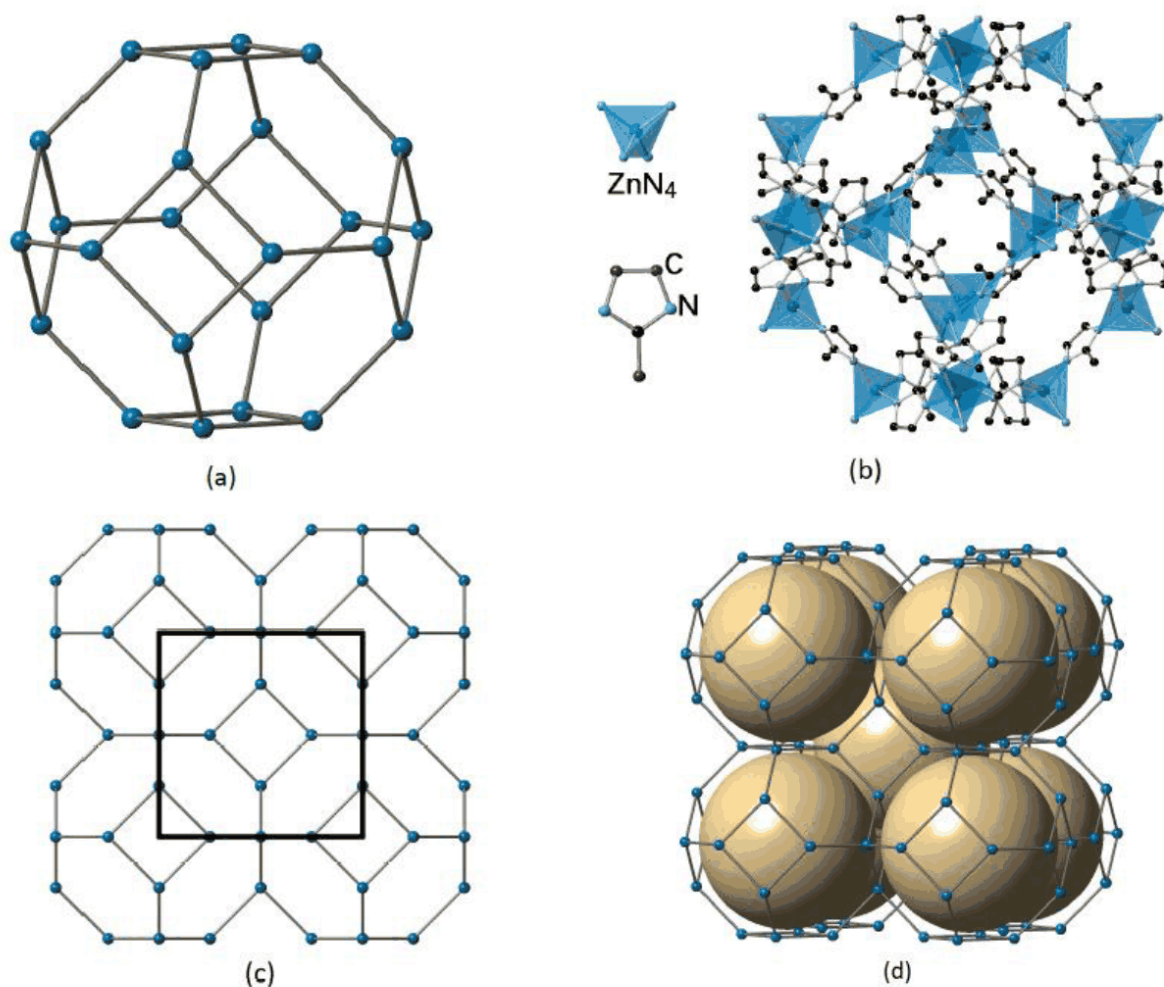


Рисунок 3.2 Топология SOD и структура ZIF-8

(a) Топология содалитовой клетки;

(b) Содалитовая клетка в ZIF-8, образованная Zn^{2+} (в центрах тетраэдров) и имидазолом (атомы H для наглядности не показаны);

(c) Каркас SOD; элементарная ячейка выделена квадратной рамкой;

(d) Некоторые поры в ZIF-8 выделены воображаемыми сферами.

Примечание: при желании при решении следующих вопросов можно использовать обозначения «HmIm» и «ImIm» для 2-метилимидазола и 2-метилимидазолат соответственно.

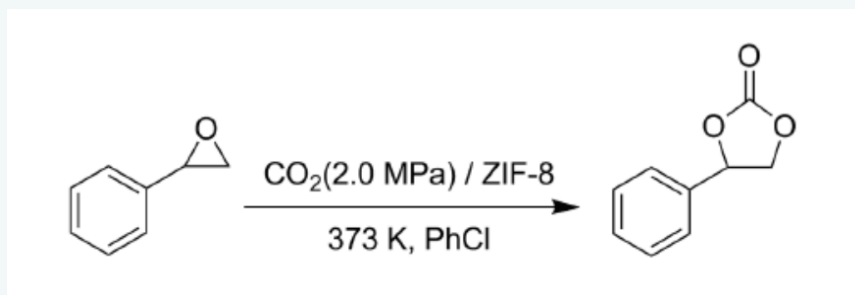
3.7 Запишите формулу одной содалитовой клетки.

3.8 Запишите состав элементарной ячейки ZIF-8.

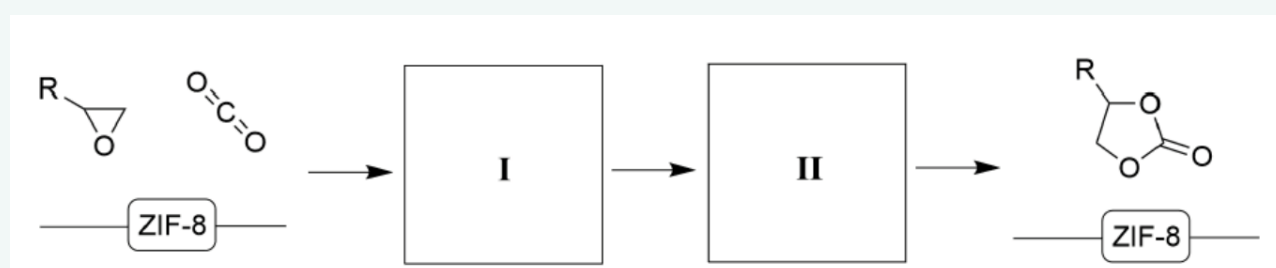
3.9 Рассчитайте площадь внутренней поверхности (S) пор (моделируемых воображаемыми сферами) в 1 г ZIF-8 (м^2). Если вам не удалось определить состав элементарной ячейки, используйте значение 3500 для её формульной массы.

3.10 Рассчитайте пористость R ZIF-8 (R — отношение объёма пор к фактическому объёму материала) и объём пор в 1 г ZIF-8 (V_p , в см^3).

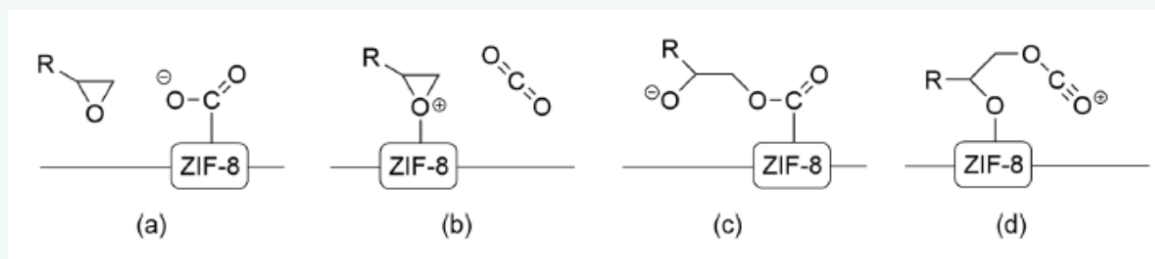
ZIF-8 также может служить катализатором превращения CO_2 в химические продукты с высокой добавленной стоимостью. Один из наиболее перспективных путей фиксации CO_2 — получение циклических карбонатов посредством циклоприсоединения CO_2 . Ниже приведён пример:



Предложен следующий механизм каталитического превращения CO_2 в циклический карбонат на катализаторе ZIF-8:



3.11 Если в приведённом выше каталитическом процессе ZIF-8 предоставляет кислотные центры, дополните механизм, выбрав подходящие промежуточные частицы из следующих:



Выберите промежуточные частицы, соответствующие I и II соответственно.

ZIF-8 обладает сравнительно высокой термической устойчивостью. Однако недавнее исследование показало, что при использовании во влажной кислой среде его структура разрушается. Совместное присутствие CO_2 и H_2O в контакте с ZIF-8 приводило к образованию ZnCO_3 .

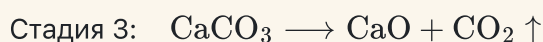
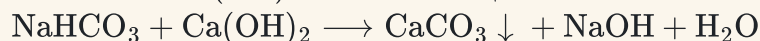
3.12 Запишите уравнение реакции ZIF-8 с CO_2 и H_2O , расставив коэффициенты.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

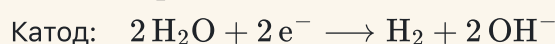
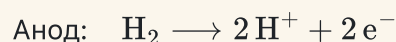
- 3.1 A:** карбонат кальция, CaCO_3 , $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$. **B:** оксид кальция, CaO , $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{O}-2]$.

• **3.2 Основные реакции:**

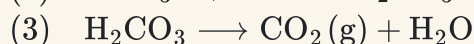
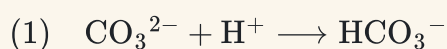


Эквивалентные суммарные реакции и заключительная гидратация приведены в решении.

• **3.3**



• **3.4**



• **3.5 (a) и (d)** в рамках предполагаемой идеальной модели переноса.

• **3.6** $\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}$, неокруглённый результат стехиометрического расчёта составляет $0.4137 \text{ mmol min}^{-1}$.

• **3.7** Одна геометрическая клетка содержит $[\text{Zn}_{24}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{36}]^{12+}$, обычно записываемую как $[\text{Zn}_{24}(\text{Im})_{36}]^{12+}$.

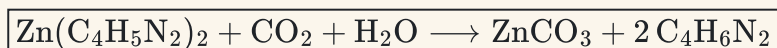
• **3.8** $\text{Zn}_{12}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_{24}$, или $\text{Zn}_{12}\text{C}_{96}\text{H}_{120}\text{N}_{48}$, на элементарную ячейку.

• **3.9** $S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2$ для 1 г.

• **3.10** $R = 0.376 = 37.6\%$ и $V_p = 0.360 \text{ cm}^3$ для 1 г.

• **3.11** $\text{I} = (\text{b}), \quad \text{II} = (\text{d})$. Названия и схематические записи SMILES приведены ниже.

• **3.12**



Высвобождающееся органическое соединение — 2-метилимидазол, Cc1ncc[nH]1.

Решение

Следующие названия и записи SMILES определяют частицы, используемые во всех уравнениях. Разделённые точками записи SMILES для солей указывают составляющие их ионы; они не описывают кристаллическую решётку.

Частица	SMILES
Диоксид углерода, CO_2	<chem>O=C=O</chem>
Вода, H_2O	<chem>O</chem>
Гидроксид натрия, NaOH	<chem>[Na+].[OH-]</chem>

Частица	SMILES
Карбонат натрия, Na_2CO_3	<chem>[Na+] . [Na+] . [O-]C(=O)[O-]</chem>
Гидрокарбонат натрия, NaHCO_3	<chem>[Na+] . O=C(O)[O-]</chem>
Гидроксид кальция, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	<chem>[Ca+2] . [OH-] . [OH-]</chem>
Карбонат кальция, CaCO_3	<chem>[Ca+2] . [O-]C(=O)[O-]</chem>
Оксид кальция, CaO	<chem>[Ca+2] . [O-2]</chem>
Водород, H_2	<chem>[H][H]</chem>
Протон, H^+	<chem>[H+]</chem>
Гидроксид-ион, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Карбонат-ион, CO_3^{2-}	<chem>[O-]C(=O)[O-]</chem>
Гидрокарбонат-ион, HCO_3^-	<chem>O=C(O)[O-]</chem>
Угольная кислота, H_2CO_3	<chem>O=C(O)O</chem>
Ион натрия, Na^+	<chem>[Na+]</chem>
Ион цинка(II), Zn^{2+}	<chem>[Zn+2]</chem>
2-Метилимидазолат, $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2^-$, сокращённо $m\text{Im}^-$	<chem>Cc1ncc[n-]1</chem>
2-Метилимидазол, $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$, сокращённо HmIm	<chem>Cc1ncc[nH]1</chem>
Карбонат цинка, ZnCO_3	<chem>[Zn+2] . [O-]C(=O)[O-]</chem>

3.1

Осадок содержит кальций, поступивший из гидроксида кальция, и карбонат, образовавшийся из поглощённого диоксида углерода. Следовательно, **A — карбонат кальция, CaCO_3** .

При его термическом разложении выделяется диоксид углерода и остаётся **оксид кальция, CaO** , то есть **B**. Гидратация этого оксида регенерирует гидроксид кальция.

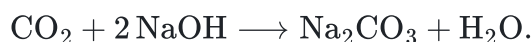
3.2

При pH 10

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{K_{a2}}{[\text{H}^+]} = \frac{4.7 \times 10^{-11}}{10^{-10}} = 0.47.$$

Поэтому необходимо учитывать как карбонат, так и гидрокарбонат.

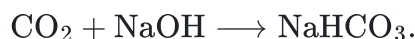
На **стадии 1** диоксид углерода сначала реагирует с сильнощелочным раствором:



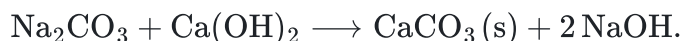
При дальнейшем поглощении образуется гидрокарбонат:



Соответствующее суммарное уравнение образования гидрокарбоната имеет вид



На **стадии 2** карбонат кальция выпадает в осадок, при этом регенерируется гидроксид натрия:



Гидрокарбонат также вступает в реакцию:



Здесь гидроксид-ион сначала отщепляет протон от гидрокарбонат-иона,



а образовавшийся карбонат осаждается с кальцием.

При частичной регенерации с меньшим количеством гидроксида кальция возможна эквивалентная суммарная реакция



Оставшийся карбонат натрия затем может вступить в первую реакцию стадии 2.

На **стадии 3** при нагревании происходит обжиг:



Наконец, указанная в условии гидратация замыкает кальциевый цикл:

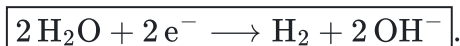


3.3

Водород окисляется на аноде, образуя один протон на каждый переданный электрон:

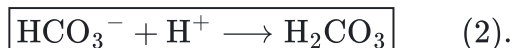
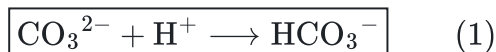


Вода восстанавливается на катоде с образованием водорода для рециркуляции и гидроксид-ионов для регенерации щелочного абсорбента:

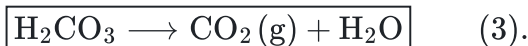


3.4

Последовательное протонирование в В приводит к реакциям:



Угольная кислота служит источником растворённого диоксида углерода; после достижения насыщения диоксид углерода выделяется в виде газа:



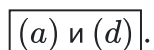
Эти реакции описывают кислотно-основные процессы и выделение газа с использованием принятого в задаче представления через угольную кислоту.

3.5

Полезные потоки ионов следующие:

- Протоны проходят через М1 из **А в В**, обеспечивая кислотность, необходимую для реакций 1 и 2.
- Ионы натрия проходят через М2 из **В в С**, перенося положительный заряд к катоду и компенсируя заряд образующихся там гидроксид-ионов.

Таким образом, предполагаемые правильные варианты:



3.6

Используем $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$. Скорость образования протонов равна

$$\dot{n}_{\text{H}^+} = \frac{I}{F} = \frac{(2.00 \text{ C s}^{-1})(60 \text{ s min}^{-1})}{96485 \text{ C mol}^{-1}} = 1.2437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Скорости поступления карбоната и гидрокарбоната составляют

$$\dot{n}_{\text{CO}_3^{2-}, \text{in}} = (0.050)(0.0100) = 0.500 \text{ mmol min}^{-1},$$

$$\dot{n}_{\text{HCO}_3^-, \text{in}} = (0.10)(0.0100) = 1.00 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Сначала приблизительно $0.500 \text{ mmol min}^{-1}$ протонов расходуется на превращение карбоната в гидрокарбонат. Оставшийся поток протонов превращает гидрокарбонат в угольную кислоту и растворённый диоксид углерода:

$$\dot{n}_{\text{превращённого в CO}_2} = 1.2437 - 0.500 = 0.7437 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Насыщенная жидкость, выходящая из В, уносит растворённый диоксид углерода со скоростью

$$\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{aq}), \text{out}} = (0.033 \text{ mol L}^{-1})(0.0100 \text{ L min}^{-1}) = 0.330 \text{ mmol min}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} &= 0.7437 - 0.330 \\ &= 0.4137 \text{ mmol min}^{-1}.\end{aligned}$$

Таким образом, с разумной точностью

$$\boxed{\dot{n}_{\text{CO}_2(\text{g})} \approx 0.41 \text{ mmol min}^{-1}}.$$

Для проверки согласованности найдём скорость выноса остаточного гидрокарбоната:

$$0.500 + 1.00 - 0.7437 = 0.7563 \text{ mmol min}^{-1},$$

что соответствует концентрации около $0.0756 \text{ mol L}^{-1}$. Тогда приведённая константа кислотности даёт

$$[\text{H}^+]_{\text{B}} \approx K_{\text{a1}} \frac{0.033}{0.0756} = 1.96 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1},$$

или $\text{pH}_{\text{B}} \approx 6.71$. При этом pH

$$\frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \approx 2.4 \times 10^{-4},$$

поэтому пренебрежение остаточным карбонатом оправданно. Указанное значение pH 1 относится к анодному отделению А.

3.7

Содалитовая клетка представляет собой усечённый октаэдр с шестью четырёхугольными и восемью шестиугольными гранями. Каждое ребро принадлежит двум граням, поэтому

$$E = \frac{6(4) + 8(6)}{2} = 36.$$

В каждой вершине сходятся три ребра клетки, следовательно,

$$V = \frac{2E}{3} = 24.$$

В каждой вершине находится один ион цинка, а на каждом ребре — один связующий 2-метилимидазолатный лиганд. Поэтому геометрическая клетка содержит



или $[\text{Zn}_{24}(m\text{Im})_{36}]^{12+}$.

Здесь подсчитаны атомы и связующие лиганды, образующие одну клетку внутри протяжённого каркаса. Каждый атом цинка имеет три связи вдоль этой клетки и четвертую связь, направленную в окружающую сетку. Если рассматривать только подсчитанные составляющие как отдельный фрагмент, их формальный заряд составил бы $24(2) - 36 = +12$; клетка не является изолированной нейтральной молекулой.

Записи SMILES составляющих ионов: $[\text{Zn}+2]$ и $\text{Cc1ncc}[n-]1$. Их периодическая координация Zn–N и тетраэдрическая геометрия задаются описанием каркаса, а не молекулярной записью SMILES из несвязанных компонентов.

3.8

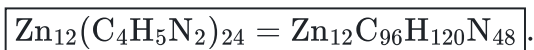
Кубическая элементарная ячейка содержит два эквивалентных центра клеток:

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

В заполняющей пространство структуре SOD каждая цинковая вершина принадлежит четырём клеткам, а каждое ребро со связующим лигандом — трём клеткам. Таким образом, содержимое элементарной ячейки составляет

$$N_{\text{Zn}} = \frac{2(24)}{4} = 12, \quad N_{m\text{Im}} = \frac{2(36)}{3} = 24.$$

Следовательно,



Эмпирическая формула — $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2)_2$. Запись SMILES её ионного состава:

$[\text{Zn}+2] \cdot \text{Cc1ncc}[n-]1 \cdot \text{Cc1ncc}[n-]1$; эта строка не кодирует периодические координационные связи.

3.9

Используя стандартные атомные массы $C = 12.01$, $H = 1.008$, $N = 14.01$ и $Zn = 65.38$, получаем

$$M_{m\text{Im}} = 4(12.01) + 5(1.008) + 2(14.01) = 81.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно, молярная масса элементарных ячеек равна

$$M_{\text{cell}} = 12(65.38) + 24(81.10) = 2730.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

Каждая ячейка содержит две сферические поры. При

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

число пор в 1 г равно

$$N_{\text{pores}} = \frac{(1.00 \text{ g})(2N_A)}{M_{\text{cell}}} = 4.4103 \times 10^{20}.$$

Радиус поры равен

$$r = \frac{1.16}{2} = 0.580 \text{ nm}.$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} S &= N_{\text{pores}} 4\pi r^2 \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) 4\pi (0.580 \times 10^{-9} \text{ m})^2 \\ &= 1.8644 \times 10^3 \text{ m}^2. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$S = 1.86 \times 10^3 \text{ m}^2 \text{ для } 1 \text{ g}.$$

3.10

Объём одной сферической поры равен

$$V_{\text{sphere}} = \frac{4}{3} \pi (0.580)^3 = 0.817283 \text{ nm}^3.$$

Объём элементарной ячейки равен

$$V_{\text{cell}} = a^3 = (1.632)^3 = 4.346708 \text{ nm}^3.$$

Поскольку на ячейку приходятся две поры,

$$R = \frac{2V_{\text{sphere}}}{V_{\text{cell}}} = \frac{2(0.817283)}{4.346708} = 0.376047.$$

Таким образом,

$$R = 0.376 = 37.6\%.$$

Используя $1 \text{ nm}^3 = 10^{-21} \text{ cm}^3$, получаем объём пор в 1 г:

$$\begin{aligned} V_p &= N_{\text{pores}} V_{\text{sphere}} \\ &= (4.4103 \times 10^{20}) (0.817283 \times 10^{-21} \text{ cm}^3) \\ &= 0.36044 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$V_p = 0.360 \text{ cm}^3 \text{ для } 1 \text{ g}.$$

3.11

Льюисовский кислотный центр принимает электронную пару от атома кислорода эпоксида. Это активирует эпоксид к раскрытию цикла и соответствует **промежуточной частице (b)**.

Затем атом кислорода диоксида углерода атакует концевой атом углерода эпоксида, показанный на схеме. Связь атакуемого атома углерода с эпоксидным атомом кислорода разрывается, образуя связанную с катализатором промежуточную частицу **(d)** с раскрытым циклом.

Наконец, исходный эпоксидный атом кислорода атакует атом углерода, происходящий из диоксида углерода. Замыкание цикла и высвобождение с кислотного центра дают пятичленный циклический карбонат.

Следовательно,

$$I = (b), \quad II = (d).$$

Для точных схематических записей SMILES обозначим кислотный центр катализатора как $[*:1]$, а заместитель R — как $[*:2]$:

Частица	Название	Схематическая запись SMILES
Исходный эпексид	R-замещённый оксиран	$[*:2]C1CO1$
I, вариант (b)	Эпексид, связанный с кислотным центром и изображённый в виде оксониевого аддукта	$[*:1][O+]1C([*:2])C1$
II, вариант (d)	Связанный с катализатором алкоксикарбонильный катион с раскрытым циклом	$[*:1]OC([*:2])COC#[O+]$
Продукт	4-R-1,3-диоксолан-2-он	$O=C1OCC([*:2])O1$

Для II резонансную форму с карбонильным катионом можно эквивалентно записать как $[*:1]OC([*:2])CO[C+]=O$.

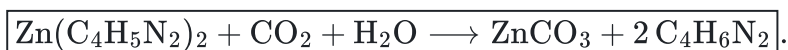
Эти записи SMILES кодируют схематическую связность и формальные заряды. Универсальный символ, обозначающий катализатор, не задаёт конкретного атома, а рисунки не полностью определяют геометрию координации на поверхности. Передача электронной пары, разрыв связи и замыкание цикла — это описанные выше стадии перемещения электронов.

В приведённом примере с фенильным заместителем субстратом является **оксид стирола (2-фенилоксиран)**, $c1ccccc1C1CO1$, а продуктом — **4-фенил-1,3-диоксолан-2-он**, $O=C1OCC(c2ccccc2)O1$. Абсолютная стереохимия в задаче не указана.

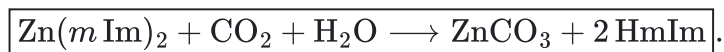
3.12

Каждая нейтральная формульная единица каркаса содержит один ион цинка и два 2-метилимидазолат-аниона. Диоксид углерода и вода обеспечивают карбонатную группу и два протона, необходимые для высвобождения двух нейтральных молекул 2-метилимидазола.

В расчёте на формульную единицу



Эквивалентно, используя разрешённые сокращения для лигандов,



Карбонат цинка выпадает в осадок, а протонирование координированных лигандов разрушает связи Zn–N в каркасе.

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

Задача 4: Новый путь давно известной серы



Сера известна и используется с древних времён. В наши дни сера широко применяется в химическом производстве и фармацевтической промышленности в качестве недорогого химического сырья.

Пирит (FeS_2) часто используют в качестве сырья при промышленном получении элементарной серы. При нагревании пирита в условиях ограниченного доступа воздуха теоретический выход элементарной серы составляет 100%, а другим продуктом является чёрный магнитный оксид (Fe_3O_4).

4.1 Запишите уравнение реакции, описывающее указанное превращение, и расставьте коэффициенты.

В реальном процессе, помимо серы, в качестве побочного продукта образуется небольшое количество SO_2 . Ход этой реакции можно контролировать, измеряя количество SO_2 . Для контроля используют следующую методику:

Порошок исходной руды нагревают в трубчатой печи с регулируемой температурой. Образующийся SO_2 поглощают раствором NaOH с концентрацией 2 моль л^{-1} . После завершения реакции раствор переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл и доводят дистиллированной водой до метки. Затем 25.00 мл этого разбавленного раствора добавляют в колбу для йодометрического титрования, содержащую 50.00 мл стандартного раствора I_2 с концентрацией 0.05122 моль л^{-1} и 5 мл 20% раствора H_2SO_4 . Выдержав колбу в темноте в течение 5 мин, раствор титруют стандартным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с концентрацией 0.1012 моль л^{-1} . Когда раствор приобретает светло-коричневую окраску, добавляют 3 мл 0.5% раствора крахмала в качестве индикатора. Продолжают титрование до исчезновения синей окраски.

4.2 Запишите уравнения реакций с участием I_2 , протекающих при описанном определении, и расставьте коэффициенты.

4.3 В таком пробном опыте с использованием пирита было получено 17.6 г элементарной серы. При анализе побочных газообразных продуктов по описанной выше методике было израсходовано 18.47 мл стандартного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Предполагая, что другие

серосодержащие вещества не образовывались, рассчитайте, какой процент серы, содержащейся в пирите, был потерян в виде побочного продукта.

Литий-серный аккумулятор представляет собой привлекательную систему накопления энергии, поскольку его высокая теоретическая удельная энергия превосходит удельную энергию обычных литий-ионных аккумуляторов. Суммарную реакцию в литий-серном аккумуляторе можно упрощённо представить следующим образом: $16\text{Li} + \text{S}_8 \longrightarrow 8\text{Li}_2\text{S}$. При разряде активным материалом катода служит сера, а активным материалом анода — металлический литий.

4.4 Запишите уравнения реакций, протекающих на катоде (а) и аноде (b) при разряде, и расставьте коэффициенты.

4.5 Рассчитайте отношение массы активного материала катода к массе активного материала анода в соответствии с суммарной реакцией в аккумуляторе.

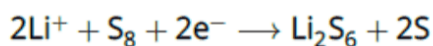
Литий-ионный аккумулятор (LIB) со средним рабочим напряжением 3.8 В и отдаваемой ёмкостью 3110 мА·ч после полной зарядки может обеспечивать энергией мобильный телефон для непрерывного воспроизведения видео в течение 22 часов.

4.6 Если заменить LIB идеальной литий-серной аккумуляторной батареей со средним рабочим напряжением 4.2 В, содержащей 23 г серы в качестве активного электродного материала, способного полностью вступить в стехиометрическую реакцию при разряде, рассчитайте, сколько часов новая батарея после полной зарядки будет обеспечивать энергией телефон для непрерывного воспроизведения видео.

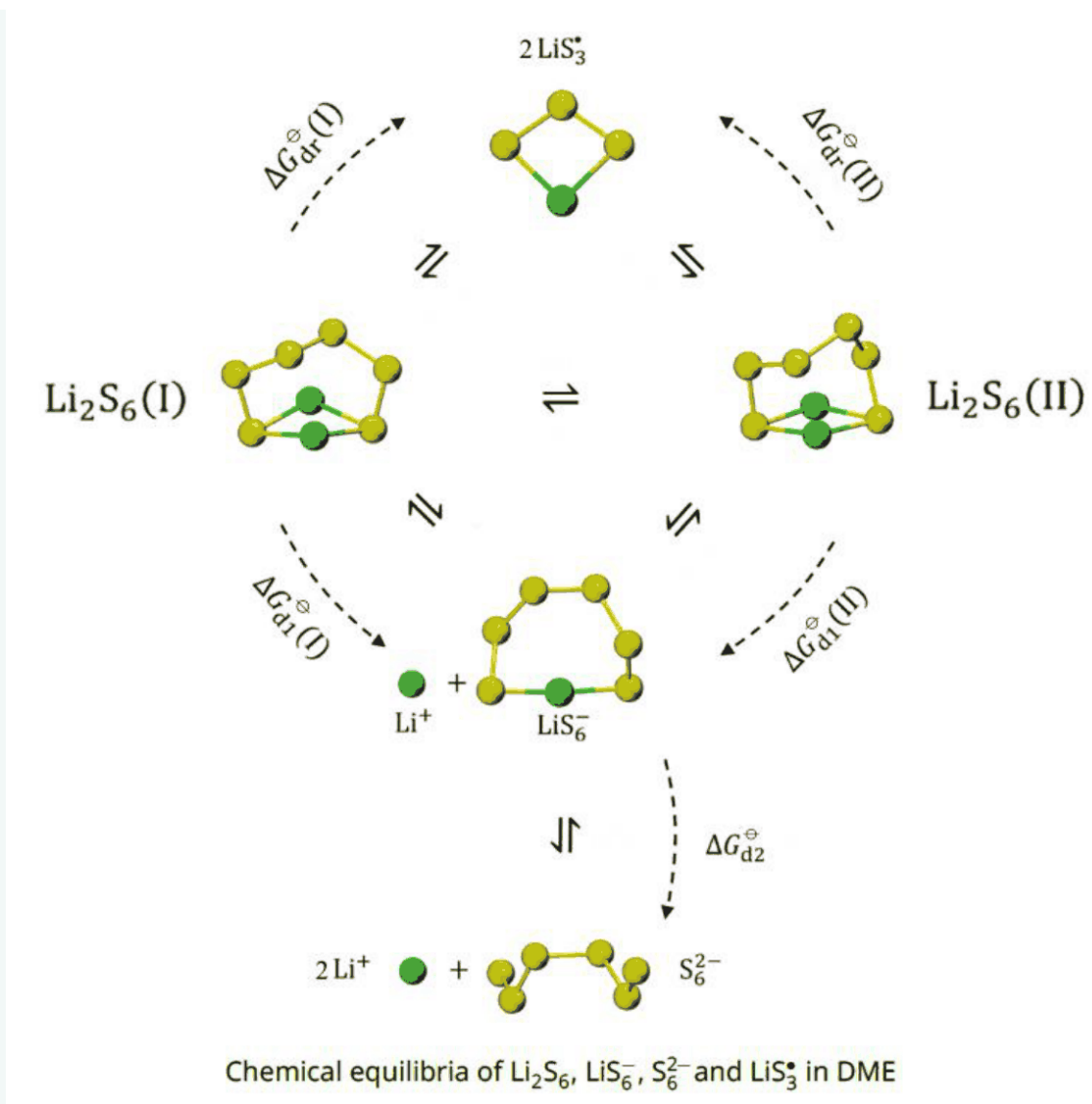
Элементная сера обычно существует в виде молекул S_8 . В реальных литий-серных аккумуляторах при разряде S_8 восстанавливается до Li_2S не напрямую, а в результате последовательных реакций, в которых образуются различные растворимые полисульфиды лития (Li_2S_n , $n = 3-8$). Эти полисульфиды лития могут диффундировать к аноду и вызывать его коррозию, что приводит к потере активных электродных материалов. Это явление называют «челночным эффектом».

4.7 Запишите уравнение реакции коррозии анода под действием растворимых полисульфидов лития (Li_2S_n) с образованием Li_2S и расставьте коэффициенты.

Для подавления «челночного эффекта» формы существования полисульфидов в электролите активно изучаются. Одним из наиболее характерных промежуточных продуктов является Li_2S_6 :



Теоретическое исследование показывает, что два конформера с близкими энергиями, $\text{Li}_2\text{S}_6(I)$ и $\text{Li}_2\text{S}_6(II)$, сосуществуют в 1,2-диметоксиэтаноле (DME), широко используемом растворителе электролита литий-серных аккумуляторов. Диссоциация Li_2S_6 в DME показана ниже:



Химические равновесия между Li_2S_6 , LiS_6^- , S_6^{2-} и $\text{LiS}_3^\bullet$ в DME

Таблица 4.1 Энергии Гиббса диссоциации (kJ mol^{-1}) для различных реакций в DME (298.15 K, 1 бар)

$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(I)$	$\Delta G_{\text{d1}}^\ominus(II)$	$\Delta G_{\text{d2}}^\ominus$	$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(I)$	$\Delta G_{\text{dr}}^\ominus(II)$
20.68	18.92	100.55	45.13	43.37

4.8 Используя данные таблицы 4.1, рассчитайте отношение равновесных концентраций двух конформеров в DME (298.15 K, 1 бар), $\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]}$.

4.9 Используя данные таблицы 4.1, рассчитайте кажущуюся константу диссоциации $\text{Li}_2\text{S}_6 \rightarrow \text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$ в DME (298.15 K, 1 бар).

4.10 Расположите следующие равновесные концентрации в DME в порядке убывания: $[\text{Li}_2\text{S}_6]$, $[\text{LiS}_6^-]$, $[\text{S}_6^{2-}]$, $[\text{LiS}_3^\bullet]$.

4.11 Стандартный восстановительный потенциал металлического лития в воде при 298.15 K и 1 бар равен:

$$E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li}) = -3.040 \text{ V}$$

Стандартные энергии Гиббса сольватации газообразного $\text{Li}^+(\text{g})$ с образованием $\text{Li}^+(\text{sol})$ в различных растворителях.

	$\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Li}^+(\text{DME})$
$\Delta G^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	-116.9	-114.6

Рассчитайте стандартный восстановительный потенциал металлического литиевого электрода в DME.

Исследования показали, что замена DME на диметилсульфоксид (DMSO) увеличивает электродвижущую силу литий-серного аккумулятора. Поэтому формы существования полисульфидов в DMSO также привлекают внимание исследователей.

В одном опыте некоторое количество Li_2S и 4.81 мг порошка серы добавили в 10.00 мл DMSO, затем нагревали и перемешивали до полного растворения (изменением объёма пренебрегают). Предположим, что в DMSO присутствовали только следующие полисульфиды: $\text{S}_3^{\bullet-}$, S_4^{2-} , S_5^{2-} , S_6^{2-} , S_7^{2-} , S_8^{2-} . Отношение равновесных концентраций серосодержащих частиц составляло:

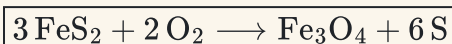
$$[\text{S}_3^{\bullet-}] : [\text{S}_4^{2-}] : [\text{S}_5^{2-}] : [\text{S}_6^{2-}] : [\text{S}_7^{2-}] : [\text{S}_8^{2-}] = 17.50 : 1.00 : 4.50 : 55.00 : 5.00 : 0.75$$

4.12 Рассчитайте исходную массу m (в мг) Li_2S , добавленного в DMSO.

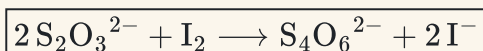
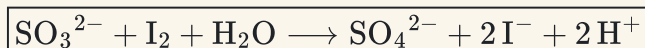
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 4.1

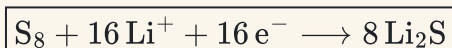


• 4.2

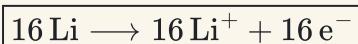


• 4.3 5.59% исходной серы было потеряно в виде SO_2 .

• 4.4 Катод (a):



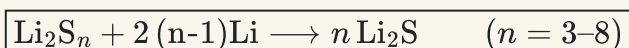
Анод (b):



• 4.5 $m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1$.

• 4.6 $t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h}$, до округления получается 300.7 h.

• 4.7



• 4.8

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = 0.492$$

- 4.9 $K_{\text{app}} = 1.60 \times 10^{-4}$ при использовании безразмерных активностей.
Соответствующее отношение концентраций равно $1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ при $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

- 4.10 При обычных концентрациях предполагается следующий порядок:

$$[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}].$$

Приведённые данные не определяют порядок, не зависящий от концентрации; см. уточнение ниже.

- 4.11 $E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}$ в той же шкале отсчёта, что и значение для водного раствора.
• 4.12 $m(\text{Li}_2\text{S}) = 1.38 \text{ mg}$.

Названия и SMILES частиц, встречающихся в этих ответах, приведены в конце решения.

Решение

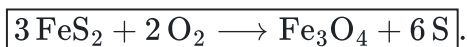
В численных расчётах используются значения

$$R = 8.31446 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad F = 96485.33 \text{ C mol}^{-1}, \\ M(\text{S}) = 32.06 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{Li}) = 6.94 \text{ g mol}^{-1}.$$

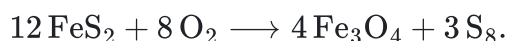
При расчётах равновесий активности приближённо принимаются равными $a_i = [i]/c^\ominus$, где $c^\ominus = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

4.1

Одна формульная единица магнетита содержит три атома железа и четыре атома кислорода. Следовательно, для её образования необходимы три формульные единицы пирита и две молекулы кислорода. Шесть атомов серы из пирита переходят в элементную серу:

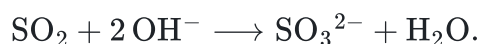


Здесь S обозначает элементную серу, количество которой выражено через атомы серы. При записи с использованием её обычной молекулярной формы, циклооктасеры, эквивалентное уравнение имеет вид

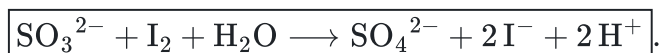


4.2

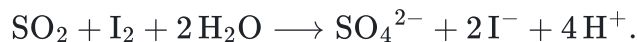
В щелочном поглотителе диоксид серы превращается в сульфит:



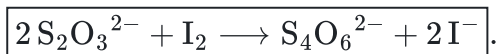
Затем йод окисляет серу из степени окисления +4 в сульфите до +6 в сульфате. Каждый атом серы отдаёт два электрона, а одна молекула йода принимает два электрона:



Эквивалентная запись, в которой сера(IV) в кислом растворе представлена диоксидом серы, имеет вид



Избыток йода определяют с помощью тиосульфата, который окисляется до тетрагидратата:



Таким образом, на один моль диоксида серы расходуется один моль йода, а на каждый моль оставшегося йода расходуется два моля тиосульфата.

4.3

Исходное количество йода в колбе равно

$$n_0(\text{I}_2) = (0.05000 \text{ L})(0.05122 \text{ mol L}^{-1}) = 2.5610 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Количество израсходованного тиосульфата равно

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.01847 \text{ L})(0.1012 \text{ mol L}^{-1}) = 1.869164 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно, количество оставшегося йода равно

$$n_{\text{remaining}}(\text{I}_2) = \frac{1}{2}n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 9.34582 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Количество йода, израсходованного на окисление серы(IV) в аликвоте объёмом 25.00 мл, равно

$$n_{\text{aliquot}}(\text{SO}_2) = 2.5610 \times 10^{-3} - 9.34582 \times 10^{-4} = 1.626418 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Пересчитывая на весь объём раствора, равный 500 мл, получаем

$$n_{\text{total}}(\text{SO}_2) = \frac{500}{25.00}(1.626418 \times 10^{-3}) = 0.03252836 \text{ mol}.$$

Масса серы, потерянной в виде этого диоксида серы, равна

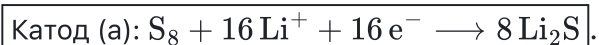
$$m_{\text{lost}}(\text{S}) = (0.03252836)(32.06) = 1.04286 \text{ g}.$$

Поскольку вся исходная сера содержится в собранной элементной сере и диоксиде серы,

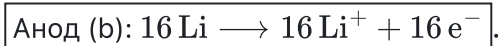
$$\text{потери в процентах} = \frac{1.04286}{17.6 + 1.04286} \times 100\% = \boxed{5.59\%}.$$

4.4

При разряде сера восстанавливается на катоде. Каждый атом серы принимает два электрона, поэтому одна молекула S_8 принимает шестнадцать:



Литий окисляется на аноде:



При сложении этих полуреакций ионы лития и электроны сокращаются и получается приведённая суммарная реакция.

4.5

В суммарной реакции на один моль S_8 расходуется шестнадцать молей лития:

$$\frac{m_{\text{cathode}}}{m_{\text{anode}}} = \frac{8M(\text{S})}{16M(\text{Li})} = \frac{32.06}{2(6.94)} = 2.3098.$$

Следовательно,

$$m_{\text{cathode}} : m_{\text{anode}} = 2.31 : 1.$$

4.6

Исходный аккумулятор отдаёт энергию

$$E_{\text{LIB}} = (3.8 \text{ V})(3.110 \text{ Ah}) = 11.818 \text{ Wh}.$$

Следовательно, средняя потребляемая мощность телефона равна

$$P = \frac{11.818 \text{ Wh}}{22 \text{ h}} = 0.53718 \text{ W}.$$

Каждый моль атомов серы принимает два моля электронов. Поэтому при полном разряде с участием 23 г серы переносится заряд

$$Q = 2F \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} = 2(96485.33) \frac{23}{32.06} = 1.38438 \times 10^5 \text{ C}.$$

Используя соотношение $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$, получаем

$$Q = 38.455 \text{ Ah}.$$

Идеальная батарея, установленная взамен исходного аккумулятора, отдаёт энергию

$$E_{\text{Li-S}} = (4.2 \text{ V})(38.455 \text{ Ah}) = 161.511 \text{ Wh}.$$

При той же потребляемой мощности телефона

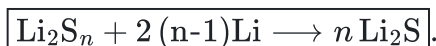
$$t = \frac{161.511 \text{ Wh}}{0.53718 \text{ W}} = 300.66 \text{ h}.$$

Таким образом, с точностью, соответствующей исходным данным,

$$t \approx 3.0 \times 10^2 \text{ h}.$$

4.7

n атомов серы в одной формульной единице Li_2S_n образуют n формульных единиц сульфида лития. Эти продукты содержат $2n$ атомов лития; два из них уже присутствуют в полисульфиде, поэтому $2n - 2$ атомов должны поступить из литиевого анода:



В этой реакции металлический литий расходуется без передачи его электронов по внешней цепи, что объясняет потерю активного материала.

4.8

Оба конформера диссоциируют с образованием одних и тех же продуктов, $\text{Li}^+ + \text{LiS}_6^-$.

Следовательно,

$$G_{II}^\ominus - G_I^\ominus = \Delta G_{\text{d1}}^\ominus(I) - \Delta G_{\text{d1}}^\ominus(II) = 20.68 - 18.92 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Энергии диссоциации с образованием радикалов дают ту же разность:

$$45.13 - 43.37 = 1.76 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Для взаимопревращения конформеров

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp\left(-\frac{G_{II}^\ominus - G_I^\ominus}{RT}\right).$$

Следовательно,

$$\frac{[\text{Li}_2\text{S}_6(II)]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)]} = \exp \left[-\frac{1760}{(8.31446)(298.15)} \right] = \boxed{0.492}.$$

Конформер I имеет меньшую стандартную энергию Гиббса и поэтому присутствует в большем количестве.

4.9

Безразмерные константы диссоциации отдельных конформеров равны

$$K_I = \exp \left[-\frac{20680}{RT} \right] = 2.3824 \times 10^{-4},$$

$$K_{II} = \exp \left[-\frac{18920}{RT} \right] = 4.8457 \times 10^{-4}.$$

Обозначим активности конформеров через a_I и a_{II} , а также положим $p = a_{\text{Li}^+} a_{\text{LiS}_6^{2-}}$. Тогда

$$K_I = \frac{p}{a_I}, \quad K_{II} = \frac{p}{a_{II}}.$$

Кажущаяся константа учитывает совокупность всех недиссоциированных частиц:

$$K_{\text{app}} = \frac{p}{a_I + a_{II}} = \frac{1}{K_I^{-1} + K_{II}^{-1}} = \frac{K_I K_{II}}{K_I + K_{II}}.$$

Численно получаем

$$\boxed{K_{\text{app}} = 1.5972 \times 10^{-4} \approx 1.60 \times 10^{-4}}.$$

При записи через концентрации

$$\frac{[\text{Li}^+][\text{LiS}_6^{2-}]}{[\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)]} = K_{\text{app}} c^\ominus = \boxed{1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}}.$$

4.10

Обозначим

$$C_0 = [\text{Li}_2\text{S}_6(I)] + [\text{Li}_2\text{S}_6(II)].$$

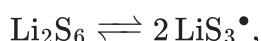
Для второй ступени ионной диссоциации

$$\text{LiS}_6^- \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{S}_6^{2-},$$

$$K_{\text{d2}} = \exp \left[-\frac{100550}{RT} \right] = 2.42 \times 10^{-18}.$$

Таким образом, при обычных концентрациях ионов лития образование свободного гексасульфид-дианиона сильно подавлено.

Для образования радикалов



кажущаяся константа, учитывающая совокупность обоих конформеров, равна

$$K_{\text{r,app}} = \frac{\exp[-45130/(RT)]}{1 + 0.491656} = 8.32 \times 10^{-9}.$$

Если эти процессы диссоциации являются единственным источником свободных ионов лития, из условия электронейтральности следует

$$[\text{Li}^+] = [\text{LiS}_6^-] + 2[\text{S}_6^{2-}] \approx [\text{LiS}_6^-],$$

поскольку при обычных концентрациях второй ступенью диссоциации можно пренебречь. Следовательно,

$$[\text{LiS}_6^-] \approx \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus},$$

$$[\text{LiS}_3^\bullet] = \sqrt{K_{\text{r,app}} C_0 c^\ominus}.$$

Их отношение приближённо равно

$$\frac{[\text{LiS}_6^-]}{[\text{LiS}_3^\bullet]} \approx \sqrt{\frac{1.5972 \times 10^{-4}}{8.3157 \times 10^{-9}}} = 139.$$

Таким образом, предполагаемый порядок имеет вид

$$[\text{Li}_2\text{S}_6] > [\text{LiS}_6^-] > [\text{LiS}_3^\bullet] > [\text{S}_6^{2-}].$$

Однако для выполнения первого неравенства приближённо требуется

$$C_0 > \sqrt{K_{\text{app}} C_0 c^\ominus} \iff C_0 > K_{\text{app}} c^\ominus = 1.60 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

При достаточно низкой концентрации степень ионной диссоциации становится большой и знак этого неравенства меняется на противоположный. Следовательно, указанный порядок справедлив лишь при определённых концентрациях; он не является универсальным следствием одних только стандартных энергий Гиббса.

4.11

Стандартная энергия Гиббса переноса иона лития из DME в воду равна

$$\Delta G_{\text{tr}}^\ominus = \Delta G_{\text{solv,H}_2\text{O}}^\ominus - \Delta G_{\text{solv,DME}}^\ominus = -116.9 - (-114.6) = -2.3 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Восстановление в DME можно представить с помощью следующего термодинамического цикла:

1. Перенос Li^+ из DME в воду.
2. Восстановление иона лития в водном растворе до металлического лития.

Следовательно,

$$\Delta G_{\text{red,DME}}^\ominus = \Delta G_{\text{tr}}^\ominus + \Delta G_{\text{red,H}_2\text{O}}^\ominus.$$

Используя соотношение $\Delta G^\ominus = -FE^\ominus$ для этой одноэлектронной реакции, получаем

$$-FE_{\text{DME}}^\ominus = -2300 - FE_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus,$$

откуда

$$E_{\text{DME}}^\ominus = E_{\text{H}_2\text{O}}^\ominus + \frac{2300}{F} = -3.040 + \frac{2300}{96485.33}.$$

Следовательно,

$$E_{\text{DME}}^\ominus = -3.016 \text{ V}.$$

Знак согласуется с более слабой стабилизацией иона лития в DME: его восстановление несколько более выгодно.

4.12

Пусть концентрации равны указанным численным отношениям, умноженным на общий множитель x , имеющий размерность mol L^{-1} .

Относительная концентрация атомов серы равна

$$3(17.50) + 4(1.00) + 5(4.50) + 6(55.00) + 7(5.00) + 8(0.75) = 450.00.$$

Таким образом, общее количество атомов серы равно $450xV$.

Радикал-анион трисеры имеет один отрицательный заряд; все остальные перечисленные анионы имеют два отрицательных заряда. Поэтому их суммарная концентрация отрицательных зарядов составляет

$$17.50 + 2(1.00 + 4.50 + 55.00 + 5.00 + 0.75) = 150.00.$$

Пусть n_0 — исходное количество сульфида лития. Каждый его моль даёт два моля ионов лития, поэтому из баланса зарядов следует

$$2n_0 = 150xV, \quad n_0 = 75xV.$$

Баланс серы даёт

$$n_0 + n_{\text{powder}} = 450xV.$$

Вычитая количество серы, первоначально внесённой в составе сульфида лития, получаем

$$n_{\text{powder}} = (450 - 75)xV = 375xV.$$

Следовательно,

$$\frac{n_{\text{powder}}}{n_0} = \frac{375}{75} = 5.$$

Общий объём сокращается. Поэтому

$$n_0 = \frac{1}{5} \frac{4.81 \text{ mg}}{32.06 \text{ mg mmol}^{-1}} = 0.030006 \text{ mmol}.$$

Поскольку

$$M(\text{Li}_2\text{S}) = 2(6.94) + 32.06 = 45.94 \text{ mg mmol}^{-1},$$

$$m(\text{Li}_2\text{S}) = (0.030006)(45.94) = \boxed{1.38 \text{ mg}}.$$

Названия частиц и SMILES

Приведённые ниже представления солей отражают формальные ионные компоненты. Они не кодируют кристаллические решётки, координацию растворителя или геометрию координационных связей литий–сера. В частности, два конформера Li_2S_6 имеют одинаковую запись SMILES для формульной единицы; различия в их пространственном строении показаны на приведённом рисунке. Запись SMILES для S_8 задаёт восьмичленный цикл, но не задаёт его конформацию короны.

Частица	Название	SMILES
FeS_2	Пирит; дисульфид железа(II), формальное ионное представление	$[\text{Fe}+2] \cdot [\text{S}-][\text{S}-]$
Fe_3O_4	Магнетит; оксид железа(II,III), формальное ионное представление	$[\text{Fe}+2] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{Fe}+3] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$

Частица	Название	SMILES
S ₈	Циклооктасера	S1SSSSSSS1
O ₂	Молекулярный кислород	O=O
SO ₂	Диоксид серы	O=S=O
H ₂ O	Вода	O
OH ⁻	Гидроксид-ион	[OH-]
H ⁺	Ион водорода; протон	[H+]
SO ₃ ²⁻	Сульфит-ион	[O-]S(=O)[O-]
SO ₄ ²⁻	Сульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[O-]
I ₂	Йод	II
I ⁻	Йодид-ион	[I-]
S ₂ O ₃ ²⁻	Тиосульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	Тетратионат-ион	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]
Li	Литий; атомное представление металлического элемента	[Li]
Li ⁺	Ион лития	[Li+]
S ²⁻	Сульфид-ион	[S-2]
Li ₂ S	Сульфид лития	[Li+].[Li+].[S-2]
LiS ₆ ⁻	Моноанион гексасульфида лития	[Li+].[S-]SSSS[S-]
S ₃ ^{•-}	Радикал-анион трисеры	[S-]S[S]
LiS ₃ [•]	Радикал трисульфида лития	[Li+].[S-]S[S]
DME	1,2-Диметоксиэтан	COCCOC
DMSO	Диметилсульфоксид	CS(C)=O

Записи SMILES радикалов показывают один из вариантов представления с локализованными зарядом и неспаренным электроном; они не описывают реальную делокализацию спина и заряда.

Полисульфиды в общем уравнении коррозии и заключительном расчёте равновесия имеют следующие формальные представления:

<i>n</i>	S _{<i>n</i>} ²⁻ : название и SMILES	Li ₂ S _{<i>n</i>} : название и SMILES
3	Трисульфид-ион: [S-]S[S-]	Трисульфид лития: [Li+].[Li+].[S-]S[S-]
4	Тетрасульфид-ион: [S-]SS[S-]	Тетрасульфид лития: [Li+].[Li+].[S-]SS[S-]
5	Пентасульфид-ион: [S-]SSS[S-]	Пентасульфид лития: [Li+].[Li+].[S-]SSS[S-]
6	Гексасульфид-ион: [S-]SSSS[S-]	Гексасульфид лития: [Li+].[Li+].[S-]SSSS[S-]
7	Гептасульфид-ион: [S-]SSSSS[S-]	Гептасульфид лития: [Li+].[Li+].[S-]SSSSS[S-]
8	Октасульфид-ион: [S-]SSSSSS[S-]	Октасульфид лития: [Li+].[Li+].[S-]SSSSSS[S-]

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Взаимопревращения оксидов азота

15% от общего количества баллов

Вопрос	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	5.10	Всего
Баллы	4	4	2	4	3	8	4	6	4	6	45
Полученные баллы											

Оксиды азота (включая N_2O , NO , NO_2 , N_2O_4 и другие, обычно обозначаемые как NO_x) относятся к основным загрязнителям воздуха, которые могут вызывать ряд проблем, таких как разрушение озонового слоя, кислотные дожди, фотохимический смог и парниковый эффект. Поэтому для улучшения качества воздуха необходимо контролировать выбросы и превращения NO_x . Рассмотрим окисление NO до NO_2 по реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$.

Часть А

Общепринято, что в атмосфере эта реакция протекает по следующему механизму:



Реакции (1) и (2), а также реакция, обратная реакции (1), являются элементарными. Реакция (1) представляет собой стадию предварительного равновесия, и её константа равновесия, выраженная через концентрации, обозначается K_{c1} . Реакция (2) является лимитирующей стадией суммарной реакции, а её константа скорости равна k_2 .

5.1 Выведите выражение для скорости суммарной реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ как функцию $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, K_{c1} и k_2 . **4.0 балла**

Температурную зависимость K_{c1} можно приближённо описать выражением $\ln K_{c1} = M - (N/T)$ (M и N — постоянные). Изменение k_2 с температурой подчиняется уравнению Аррениуса с предэкспоненциальным множителем A_2 и кажущейся энергией активации $E_{a,2}$. Считайте, что $E_{a,2}$ и A_2 не зависят от температуры.

5.2 Выведите выражения для предэкспоненциального множителя (A_+) и кажущейся энергии активации ($E_{a,+}$) реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ как функций M , N , A_2 и $E_{a,2}$. **4.0 балла**

Кажущаяся константа скорости (k_+) суммарной реакции при 600 К равна $6.63 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$, а её кажущаяся энергия активации составляет 1.20 kJ mol^{-1} .

5.3 Рассчитайте константу скорости (в $\text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$) этой реакции при 700 К. **2.0 балла**

Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H_m^\ominus$) и стандартные энтропии ($S_m^\ominus$) при 298.15 К приведены ниже:

	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ mol}^{-1})$	91.3		33.1
$S_m^\ominus (\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	210.8	205.2	240.1

Стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ можно считать не зависящими от температуры. В следующих вопросах все газы считайте идеальными.

5.4 Рассчитайте термодинамическую константу равновесия ($K_p^\ominus$) этой реакции при 600 К. **4.0 балла**

5.5 Рассчитайте стандартное изменение внутренней энергии $\Delta_r U_m^\ominus$ (в kJ mol^{-1}) этой реакции при 600 К. **3.0 балла**

Экспериментальные наблюдения показывают, что скорость реакции $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ не зависит от концентраций NO и O_2 .

5.6 Выведите выражение для скорости этой реакции (кажущуюся константу скорости можно непосредственно обозначить как k_-) и **рассчитайте** значение кажущейся константы k_- при 600 К.

(Если вам не удалось найти $K_p^\ominus(600\text{ K})$ в вопросе **5.4**, используйте $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$) **8.0 балла**

Газообразный NO_2 вводят в сосуд постоянного объёма, в котором поддерживают температуру 600 К, и дают системе достичь равновесия. При этом 20 процентов исходного вещества превращается в NO и O_2 . Все газы считайте идеальными.

5.7 Рассчитайте общее давление в этой реакционной системе при равновесии. (Если вам не удалось найти $K_p^\ominus(600\text{ K})$ в вопросе **5.4**, используйте $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 350.0$) **4.0 балла**

Часть В

Промышленные отходящие газы являются одним из основных источников NO_x . Один из способов снижения выбросов NO_x заключается в окислении NO до NO_2 с последующим поглощением образовавшегося NO_2 абсорбентами. Однако из-за низкой концентрации NO в отходящих газах его самопроизвольное окисление в атмосфере протекает слишком медленно для промышленных нужд. Обычно для ускорения этой реакции используют твёрдые катализаторы. Окисление NO на поверхности определённого катализатора (**CatX**) протекает по следующему механизму (адсорбционный центр обозначен как Site):



$$r_{S+1} = k_{S+1} [\text{O}_2] \theta_v^2 \quad r_{S-1} = k_{S-1} \theta_{\text{O}}^2$$



$$r_{S+2} = k_{S+2} [\text{NO}] \theta_v \quad r_{S-2} = k_{S-2} \theta_{\text{NO}}$$



$$r_{S+3} = k_{S+3}[\text{NO}]\theta_{\text{O}}$$



$$r_{S+4} = k_{S+4}\theta_{\text{NO}_2} \quad r_{S-4} = k_{S-4}[\text{NO}_2]\theta_v$$

Предположите, что адсорбция NO , NO_2 и O (образующегося при диссоциации O_2) ограничена образованием монослоя и что эти частицы адсорбируются на поверхностных центрах одного и того же типа. Их степени заполнения поверхности (θ , определяемые как отношение числа занятых адсорбционных центров к общему числу адсорбционных центров) обозначаются соответственно θ_{NO} , θ_{NO_2} и θ_{O} . Таким образом, доля незанятых адсорбционных центров (θ_v) равна $\theta_v = 1 - \theta_{\text{NO}} - \theta_{\text{NO}_2} - \theta_{\text{O}}$. Считайте, что все процессы адсорбции и десорбции протекают гораздо быстрее реакции (S3).

5.8 Выведите выражение для θ_v как функции $[\text{NO}]$, $[\text{O}_2]$, $[\text{NO}_2]$ и констант скорости реакций (S1)–(S4). **6.0 балла**

5.9 Выберите правильное выражение для скорости реакции

$2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ в начальный момент. Считайте, что как концентрацией, так и адсорбцией NO_2 можно пренебречь. **4.0 балла**

- (A)
$$r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$
- (B)
$$r_{S+} = \frac{0.5k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$
- (C)
$$r_{S+} = \frac{k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + k_{S+1}[\text{O}_2]/k_{S-1} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$
- (D)
$$r_{S+} = \frac{k_{S+4}k_{S+3}(k_{S+1}/k_{S-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}/k_{S-4}}{1 + k_{S+1}([\text{O}_2]/k_{S-1})^{0.5} + k_{S+2}[\text{NO}]/k_{S-2}}$$

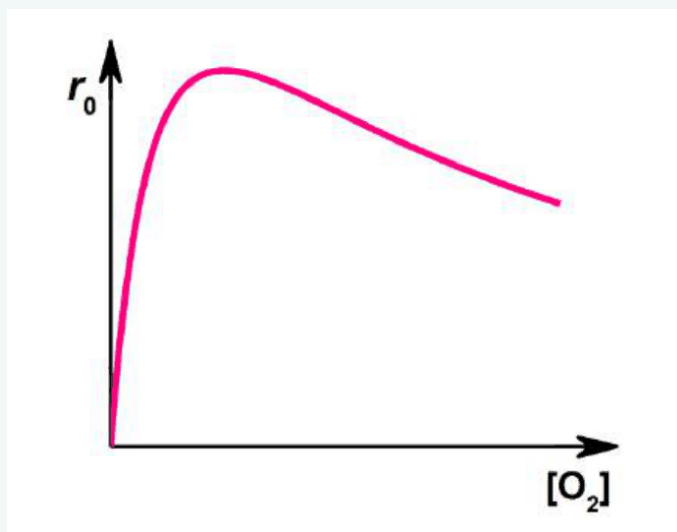
На некоторых катализаторах поверхностная реакция протекает по альтернативному пути вместо реакции (S3):



$$r_{S+5} = k_{S+5}\theta_{\text{NO}}\theta_{\text{O}}$$

Эта стадия также является лимитирующей для суммарной реакции.

Для ускорения реакции $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$ используют катализатор (**CatY**). При постоянных температуре и концентрации NO начальная скорость реакции изменяется с концентрацией O_2 следующим образом:



5.10 Выберите механизм, согласующийся с этой кривой. **6.0 балла**

- (A) S3
- (B) S5
- (C) определить невозможно

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** $r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, поэтому $k_+ = k_2 K_{c1}$.
- **5.2:** $A_+ = A_2 e^M$, $E_{a+} = E_{a,2} + RN$.
- **5.3:** $k_+(700\text{ K}) = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$.
- **5.4:** $K_p^\ominus(600\text{ K}) = 2.99 \times 10^2$, безразмерная величина.
- **5.5:** $\Delta_r U_m^\ominus(600\text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.6:** $r_- = k_- [\text{NO}_2]^2$, $k_-(600\text{ K}) = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.
- **5.7:** $P_{\text{eq}} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}$.
- **5.8:**

$$\theta_v = \left[1 + \sqrt{\frac{k_{S+1}[\text{O}_2]}{k_{S-1}}} + \frac{k_{S+2}[\text{NO}]}{k_{S-2}} + \frac{k_{S-4}[\text{NO}_2]}{k_{S+4}} \right]^{-1}$$

- **5.9:** (B); скорость суммарной реакции равна $r_{S+} = \frac{1}{2} r_{S+3}$.
- **5.10:** (B), механизм (S5).

Решение

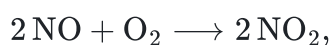
Используем $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и стандартное давление $p^\ominus = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$.

Названия молекул и записи SMILES, используемые в задаче:

Формула	Название	SMILES
NO	Оксид азота(II) (монооксид азота)	[N]=O
O ₂	Молекулярный кислород	O=O
NO ₂	Диоксид азота	[N+] (=O) [O-]
N ₂ O ₂	Диоксид диазота, димер NO	O=NN=O
N ₂ O	Оксид азота(I) (монооксид диазота)	N#[N+] [O-]
N ₂ O ₄	Тетраоксид диазота	[O-] [N+] (=O) [N+] (=O) [O-]

Запись SMILES для димера задаёт структуру со связью N–N, не указывая конформацию. Общепринятая запись O=O не отражает триплетное спиновое состояние молекулярного кислорода. Геометрия связывания с поверхностью не указана, поэтому полные структуры комплексов адсорбат–катализатор определить нельзя.

Для суммарной реакции в записанном виде



скорость, нормированная на стехиометрические коэффициенты, равна

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}.$$

Если реакция протекает в обоих направлениях, $r = r_+ - r_-$.

5.1

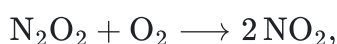
Предварительное равновесие имеет вид



Следовательно,

$$K_{c1} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}, \quad [\text{N}_2\text{O}_2] = K_{c1}[\text{NO}]^2.$$

Элементарная лимитирующая стадия имеет вид



а её скорость равна

$$r_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_2][\text{O}_2].$$

В одном акте этой стадии образуются две молекулы NO₂, как и в суммарном уравнении. Поэтому $r_+ = r_2$, откуда

$$r_+ = k_2 K_{c1} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2].$$

Таким образом, кажущаяся константа скорости равна

$$k_+ = k_2 K_{c1}.$$

5.2

Из заданных температурных зависимостей следует

$$K_{c1} = e^M e^{-N/T}, \quad k_2 = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{RT}\right).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned}
 k_+ &= A_2 e^M \exp\left(-\frac{N}{T} - \frac{E_{a,2}}{RT}\right) \\
 &= A_2 e^M \exp\left[-\frac{E_{a,2} + RN}{RT}\right].
 \end{aligned}$$

Сравнение с $k_+ = A_+ \exp[-E_{a+}/(RT)]$ даёт

$$\boxed{A_+ = A_2 e^M}, \quad \boxed{E_{a+} = E_{a,2} + RN}.$$

5.3

Уравнение Аррениуса для двух температур имеет вид

$$\ln \frac{k_+(700)}{k_+(600)} = \frac{E_{a+}}{R} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right).$$

Подставляя $E_{a+} = 1.20 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, получаем

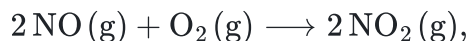
$$\ln \frac{k_+(700)}{6.63 \times 10^5} = \frac{1200}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{700} \right) = 0.03437.$$

Следовательно,

$$\boxed{k_+(700 \text{ K}) = 6.63 \times 10^5 e^{0.03437} = 6.86 \times 10^5 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}}.$$

5.4

Для реакции



стандартная энтальпия образования простого вещества $\text{O}_2(\text{g})$ равна нулю. Поэтому

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= 2(33.1) - 2(91.3) - 0 \\
 &= -116.4 \text{ kJ mol}^{-1},
 \end{aligned}$$

и

$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus &= 2(240.1) - 2(210.8) - 205.2 \\
 &= -146.6 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

При 600 K

$$\begin{aligned}
 \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\
 &= -116.4 - 600(-0.1466) \\
 &= -28.44 \text{ kJ mol}^{-1}.
 \end{aligned}$$

Поскольку

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_p^\ominus,$$

получаем

$$K_p^\ominus = \exp\left(\frac{28440}{8.314(600)}\right) = 299.234.$$

Следовательно,

$$\boxed{K_p^\ominus(600 \text{ K}) = 2.99 \times 10^2}.$$

Эта термодинамическая константа равновесия безразмерна.

5.5

Для идеальных газов

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r U_m^\ominus + \Delta n_g RT.$$

Изменение количества газообразных веществ согласно стехиометрии реакции составляет

$$\Delta n_g = 2 - (2 + 1) = -1.$$

Следовательно,

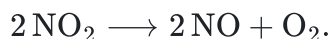
$$\begin{aligned}\Delta_r U_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - \Delta n_g RT \\ &= -116.4 + \frac{8.314(600)}{1000} \\ &= -111.4116 \text{ kJ mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{\Delta_r U_m^\ominus(600 \text{ K}) = -111.4 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

5.6

Обратная реакция имеет вид



Определим равновесное отношение концентраций

$$K_c = \frac{[\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2}{[\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}}}.$$

При равновесии скорости прямой и обратной реакций равны:

$$r_{-, \text{eq}} = k_+ [\text{NO}]_{\text{eq}}^2 [\text{O}_2]_{\text{eq}} = \frac{k_+}{K_c} [\text{NO}_2]_{\text{eq}}^2.$$

Поскольку скорость обратной реакции зависит только от $[\text{NO}_2]$, условие согласованности с этим соотношением для равновесных смесей даёт

$$\boxed{r_- = k_- [\text{NO}_2]^2}, \quad \boxed{k_- = \frac{k_+}{K_c}}.$$

Безразмерная константа равновесия, выраженная через давления, равна

$$K_p^\ominus = \frac{(p_{\text{NO}_2}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{NO}}/p^\ominus)^2 (p_{\text{O}_2}/p^\ominus)}.$$

Подставляя $p_i = [i]RT$, получаем

$$K_p^\ominus = \frac{p^\ominus}{RT} K_c, \quad K_c = \frac{RT}{p^\ominus} K_p^\ominus.$$

Используя $R = 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, получаем

$$K_c = \frac{(0.08314)(600)}{1} (299.234) = 1.4927 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\boxed{k_- = \frac{6.63 \times 10^5}{1.4927 \times 10^4} = 44.4 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}}.$$

Если учитывать только вклад обратной реакции, соответствующая скорость расходования равна

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2r_- = 2k_-[\text{NO}_2]^2.$$

5.7

Равновесие имеет вид



Пусть начальное количество NO_2 равно n_0 . При степени превращения 20%:

Вещество	Равновесное количество	Равновесная молярная доля
NO_2	$0.80n_0$	$8/11$
NO	$0.20n_0$	$2/11$
O_2	$0.10n_0$	$1/11$

Общее количество вещества равно $1.10n_0$. С учётом $p_i = y_i P$ константа равновесия прямой реакции окисления равна

$$\begin{aligned} K_p^\ominus &= \frac{y_{\text{NO}_2}^2}{y_{\text{NO}}^2 y_{\text{O}_2}} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= \frac{(8/11)^2}{(2/11)^2 (1/11)} \frac{p^\ominus}{P} \\ &= 176 \frac{p^\ominus}{P}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$P = \frac{176 p^\ominus}{K_p^\ominus} = \frac{176}{299.234} \text{ bar} = 0.588 \text{ bar} = 58.8 \text{ kPa}.$$

5.8

Обозначим свободный адсорбционный центр символом $*$, а занятые центры — $\text{O} \cdot$, $\text{NO} \cdot$ и $\text{NO}_2 \cdot$.

Быстрые стадии адсорбции и десорбции находятся приближённо в равновесии.

Для (S1)



поэтому

$$k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]\theta_v^2 = k_{\text{S}-1}\theta_{\text{O}}^2.$$

Выбирая физически осмысленный неотрицательный корень, получаем

$$\theta_{\text{O}} = \sqrt{\frac{k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]}{k_{\text{S}-1}}} \theta_v.$$

Для (S2)



поэтому

$$k_{\text{S}+2}[\text{NO}]\theta_v = k_{\text{S}-2}\theta_{\text{NO}},$$

откуда

$$\theta_{\text{NO}} = \frac{k_{\text{S}+2}[\text{NO}]}{k_{\text{S}-2}}\theta_v.$$

Для (S4)



поэтому

$$k_{\text{S}+4}\theta_{\text{NO}_2} = k_{\text{S}-4}[\text{NO}_2]\theta_v,$$

откуда

$$\theta_{\text{NO}_2} = \frac{k_{\text{S}-4}[\text{NO}_2]}{k_{\text{S}+4}}\theta_v.$$

Подстановка в уравнение баланса центров

$$1 = \theta_v + \theta_{\text{O}} + \theta_{\text{NO}} + \theta_{\text{NO}_2}$$

даёт

$$\theta_v = \frac{1}{1 + \sqrt{k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1}} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2} + k_{\text{S}-4}[\text{NO}_2]/k_{\text{S}+4}}.$$

5.9

В начальный момент слагаемым, описывающим адсорбцию NO_2 , можно пренебречь. Поэтому

$$\theta_{\text{O}} = \frac{\sqrt{k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1}}}{1 + \sqrt{k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1}} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}.$$

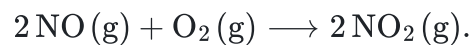
Медленная стадия имеет вид



причём

$$r_{\text{S}+3} = k_{\text{S}+3}[\text{NO}]\theta_{\text{O}}.$$

В каждом акте образуется одна адсорбированная молекула NO_2 , которая быстро десорбируется. Два акта стадии (S3) необходимы для одного акта суммарной реакции



Таким образом,

$$r_{\text{S}+} = \frac{1}{2}r_{\text{S}+3},$$

и

$$r_{\text{S}+} = \frac{0.5k_{\text{S}+3}(k_{\text{S}+1}/k_{\text{S}-1})^{0.5}[\text{NO}][\text{O}_2]^{0.5}}{1 + (k_{\text{S}+1}[\text{O}_2]/k_{\text{S}-1})^{0.5} + k_{\text{S}+2}[\text{NO}]/k_{\text{S}-2}}.$$

Правильный ответ — **(B)**.

5.10

Для альтернативной медленной стадии



скорость суммарной реакции равна

$$r_{S+} = \frac{1}{2} k_{S+5} \theta_{NO} \theta_O.$$

При постоянных температуре и $[NO]$ введём обозначения

$$b = \frac{k_{S+2}[NO]}{k_{S-2}}, \quad a = 1 + b, \quad x = \sqrt{\frac{k_{S+1}[O_2]}{k_{S-1}}}.$$

Здесь a и b постоянны, а x увеличивается с ростом $[O_2]$.

Если начальной адсорбцией NO_2 можно пренебречь,

$$\theta_v = \frac{1}{a + x}, \quad \theta_O = \frac{x}{a + x}, \quad \theta_{NO} = \frac{b}{a + x}.$$

Для механизма (S3)

$$r_{S+}^{(S3)} = \frac{1}{2} k_{S+3}[NO] \frac{x}{a + x}.$$

Производная скорости равна

$$\frac{dr_{S+}^{(S3)}}{dx} = \frac{1}{2} k_{S+3}[NO] \frac{a}{(a + x)^2} > 0.$$

Таким образом, скорость монотонно возрастает, выходя на плато.

Для механизма (S5)

$$r_{S+}^{(S5)} = \frac{1}{2} k_{S+5} \frac{bx}{(a + x)^2},$$

и

$$\frac{dr_{S+}^{(S5)}}{dx} = \frac{1}{2} k_{S+5} b \frac{a - x}{(a + x)^3}.$$

Эта производная положительна при $x < a$, равна нулю при $x = a$ и отрицательна при $x > a$. Следовательно, скорость возрастает до максимума, а затем уменьшается, как показано на рисунке. Максимум достигается при

$$\sqrt{\frac{k_{S+1}[O_2]}{k_{S-1}}} = 1 + \frac{k_{S+2}[NO]}{k_{S-2}}.$$

При высокой концентрации кислорода он занимает большинство центров и снижает степень заполнения поверхности адсорбированным NO . Поскольку для (S5) необходимы оба адсорбированных компонента, скорость этой стадии уменьшается.

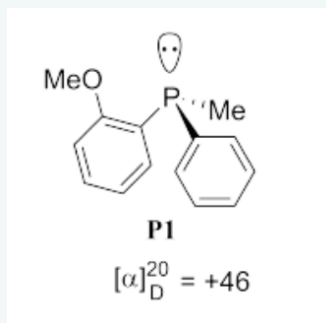
Следовательно, согласующийся с кривой ответ:

(B), механизм (S5).

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Возможности фосфинов

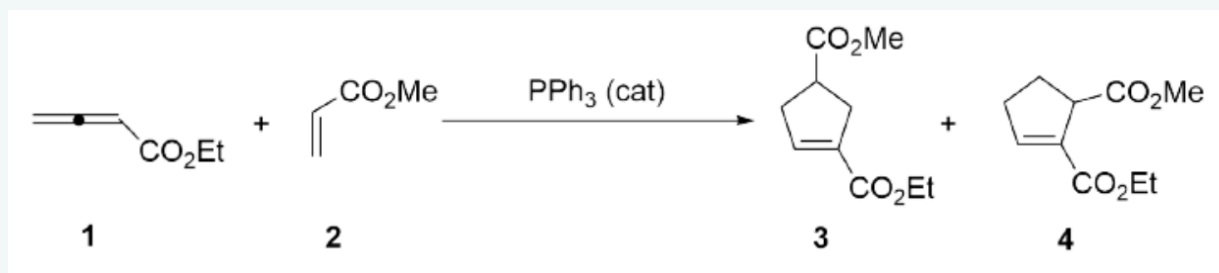
Фосфины — фосфорные аналоги аминов. Они также имеют неподелённую пару электронов на атоме фосфора и поэтому проявляют свойства оснований Льюиса или нуклеофилов. Однако, в отличие от третичных аминов, хиральные фосфины, такие как **P1**, с тремя различными заместителями можно выделить в виде индивидуальных энантиомеров. Хиральные фосфины часто используют в качестве хиральных лигандов в катализе переходными металлами.



6.1 Используя обозначение *R/S*, определите абсолютную конфигурацию **P1**.

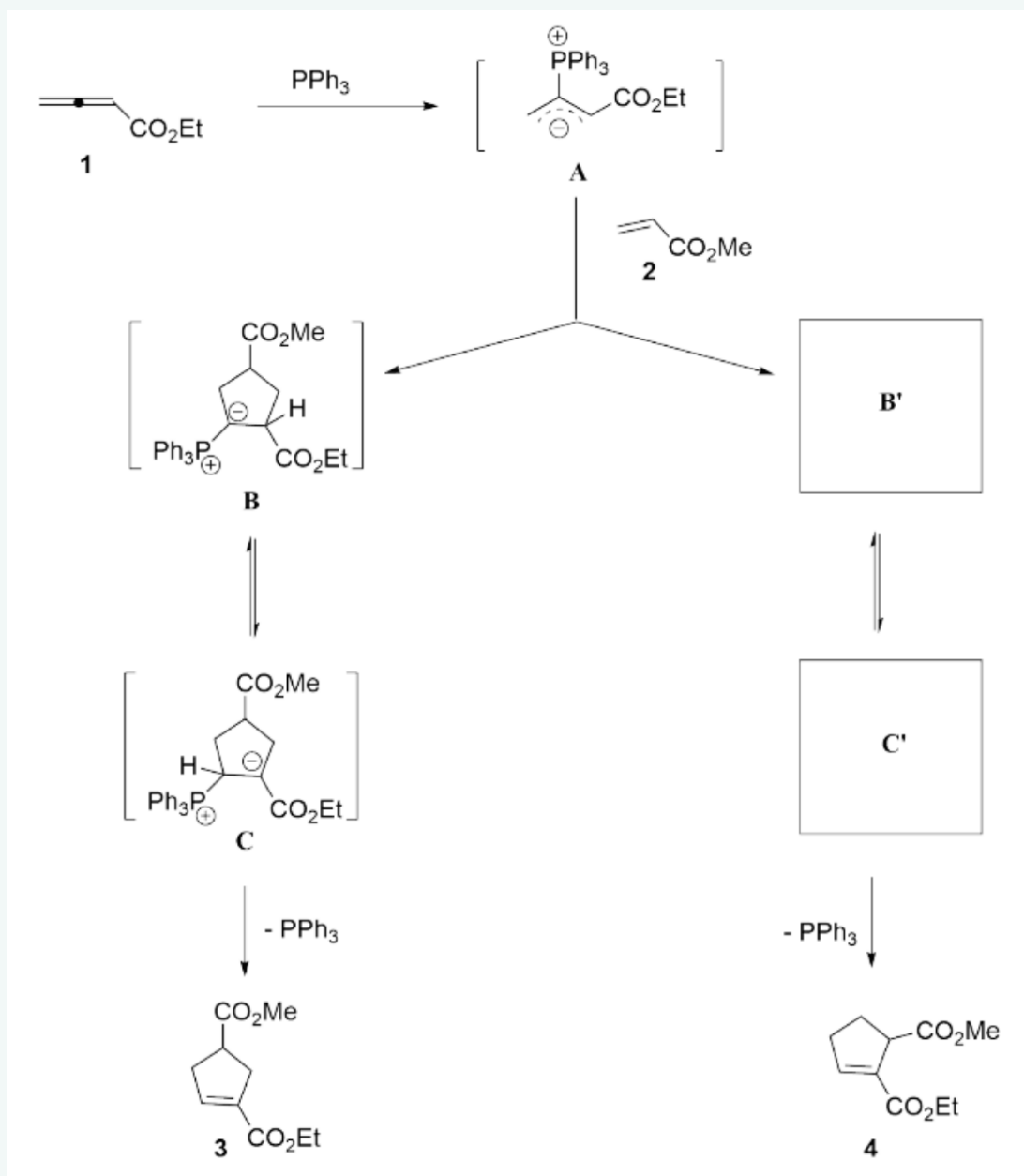
За последние два десятилетия на фоне бурного развития органокатализа появилось множество синтетических реакций, катализируемых нуклеофильными фосфинами. Одна из наиболее известных среди них — реакция (3+2)-циклоприсоединения Лу, впервые разработанная китайским учёным Сиянем Лу. Например, в присутствии трифенилфосфина в качестве катализатора этилалленоат **1** и метилакрилат **2** легко образуют два производных цикlopентена: **3** (основной продукт) и **4** (побочный продукт).

(3+2)-Циклоприсоединение Лу:



Согласно общепринятому механизму, реакция Лу (3+2) представляет собой *формальное* циклоприсоединение. Сначала катализатор трифенилфосфин вступает в нуклеофильное присоединение к этилалленоату **1** с образованием цвиттер-ионного интермедиата **A**, который затем циклизуется с метилакрилатом **2** по двум путям. На пути, ведущем к соединению **3**, образующийся *in situ* промежуточный илид фосфора **B** обратимо превращается в интермедиат **C** путём переноса протона; **C** подвергается элиминированию с образованием основного продукта **3** и высвобождением фосфинового катализатора. На пути, ведущем к соединению **4**, образуется промежуточный илид фосфора **B'**, который также обратимо превращается в интермедиат **C'** путём переноса протона; **C'** подвергается элиминированию с образованием побочного продукта **4** и регенерацией фосфинового катализатора.

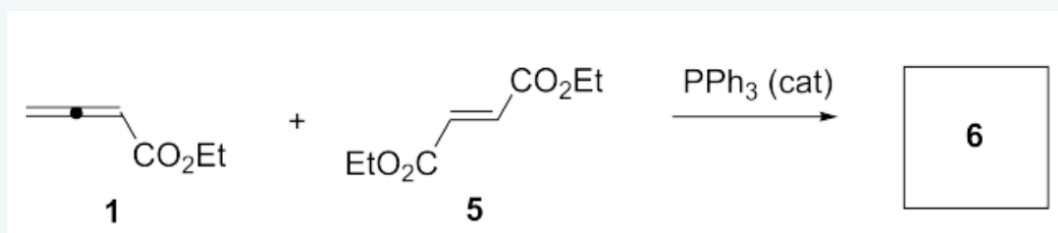
Механизм:



6.2 Изобразите две основные резонансные структуры, составляющие показанный резонансный гибрид **A** (участие сложноэфирной группы не рассматривается, стереохимию указывать не требуется).

6.3 Изобразите структуры интермедиатов **B'** и **C'** (стереохимию указывать не требуется).

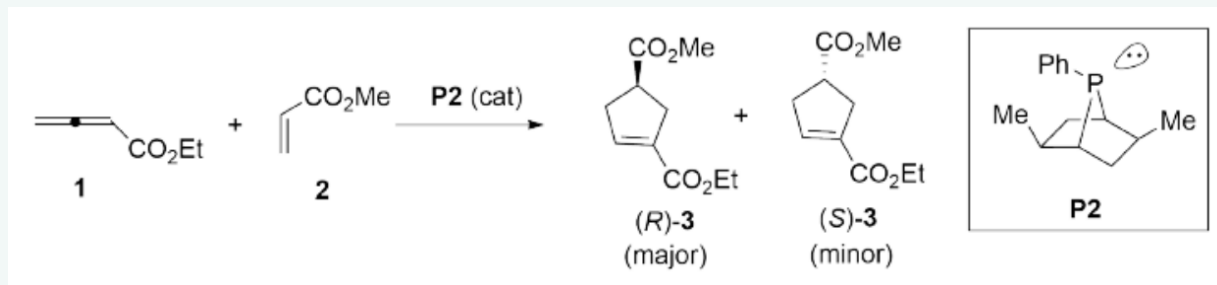
В аналогичных условиях этилалленоат **1** и диэтилфумарат **5** легко образуют соответствующий продукт циклоприсоединения **6**.



6.4 Изобразите структуру соединения **6** (стереохимию указывать не требуется).

Асимметрическое (3+2)-циклоприсоединение Лу легко осуществить с использованием хиральных фосфиновых катализаторов. Например, в присутствии хирального бициклического фосфина **P2** в качестве катализатора этилалленоат **1** и метилакрилат **2** легко образуют энантиомерно обогащённый продукт циклоприсоединения **3** с ee (энантиомерным избытком) 80%.

Асимметрическое (3+2)-циклоприсоединение Лу:



Формула для расчёта ee:

$$ee = \frac{n_{\text{major}} - n_{\text{minor}}}{n_{\text{major}} + n_{\text{minor}}} \times 100\%$$

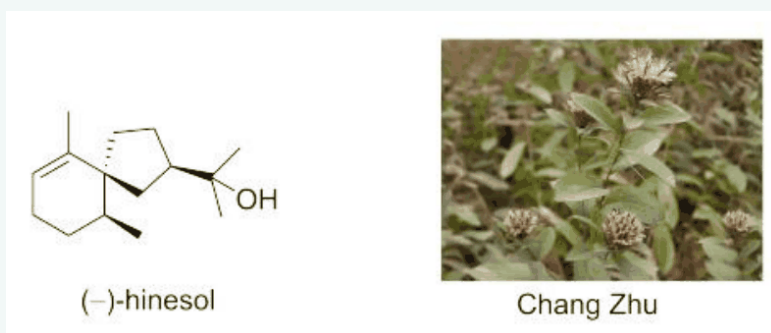
n_{major} = количество преобладающего энантиомера

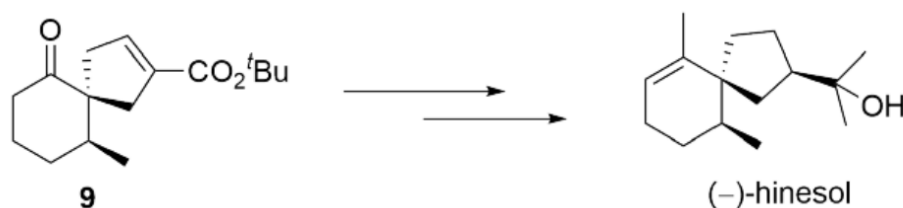
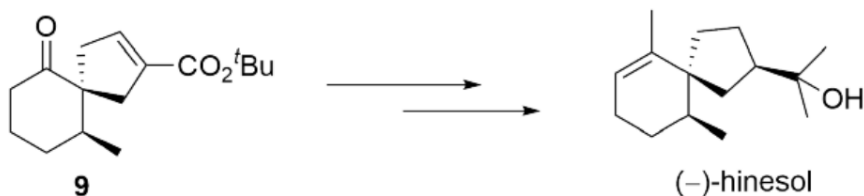
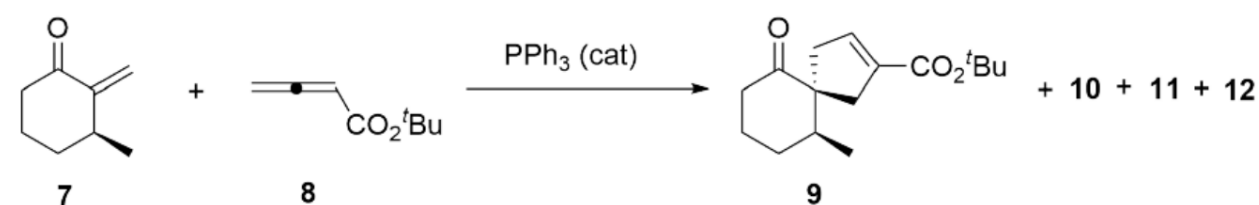
n_{minor} = количество минорного энантиомера

6.5 Отметьте звёздочками центры хиральности в хиральном фосфине **P2**. (Примечание: за каждую неверно поставленную звёздочку будут вычитаться баллы, вплоть до 0 баллов.)

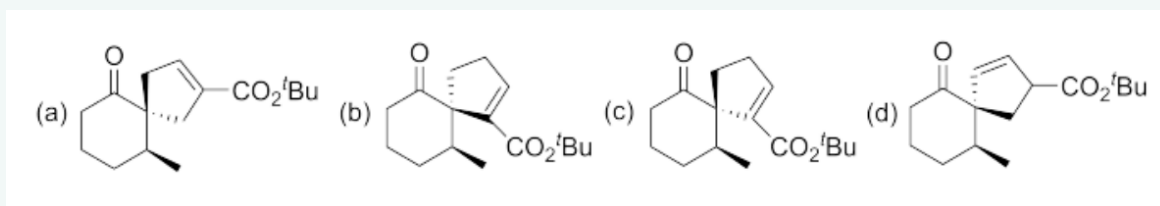
6.6 Укажите отношение $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}}$ для продукта **3**.

Реакция (3+2)-циклоприсоединения Лу — универсальный инструмент органического синтеза. Например, она была успешно использована для синтеза (–)-хинезола, важного компонента китайского лекарственного растения цан-чжу (*Atractylodes lancea* var *Chinensis*). В присутствии PPh_3 в качестве катализатора хиральный циклогексанон **7** циклизуется с трет-бутилалленоатом **8**, образуя основной продукт **9** и три побочных продукта **10**, **11** и **12**. Все побочные продукты **10–12** являются изомерами **9**. Соединение **9** можно легко превратить в (–)-хинезол в ходе многостадийного процесса.





6.7 Выберите среди следующих соединений то, которое не относится к побочным продуктам 10–12.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** *R*. **P1** — (*R*)-метил(2-метоксифенил)(фенил)фосфин: COc1ccccc1[P@](C)(c1ccccc1)c1ccccc1
- **6.2:** Две резонансные структуры аллильного цвиттер-иона **A** с β -трифенилфосфониевой группой:
- **Структура с α -карбанионом:** C=C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)[CH-]C(=O)OCC
- **Структура с γ -карбанионом:** [CH2-]C([P+](c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1)=CC(=O)OCC
- **6.3:**
- **B'**, циклический трифенилфосфониевый илид: [C-]1([P+](c2ccccc2)(c2ccccc2)c2ccccc2)C(C(=O)OCC)C(C(=O)OCC)CC1

- **C'**, фосфониевый енолят сложного эфира, образующийся при переносе протона:
C1([P+](C2CCCCC2)(C2CCCCC2)C2CCCCC2)[C-](C(=O)OCC)C(C(=O)OC)CC1
- **6.4: 6** — триэтилциклопент-3-ен-1,2,3-трикарбоксилат:
CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OCC)C1C(=O)OCC.
- **6.5:** Отметьте **четыре атома углерода**: оба узловых атома углерода, связанных с фосфором, и оба атома углерода цикла, несущих метильные группы. Это **C1, C2, C4 и C5** в скелете 7-фосфабицикло[2.2.1]гептана. **Не отмечайте фосфор.**
P2, 2,5-диметил-7-фенил-7-фосфабицикло[2.2.1]гептан: C[C@H]1C[C@@H]2[C@@H](C)C[C@H]1P2C1CCCCC1.
- **6.6:** $n_{\text{major}}/n_{\text{minor}} = 9$, или 9 : 1; смесь содержит **90% (R)-3** и **10% (S)-3**.
- **6.7: (d)** не относится к этим продуктам. Это трет-бутил-(5S,6S)-6-метил-10-оксоспиро[4.5]дец-3-ен-2-карбоксилат с неуказанной конфигурацией при C2:
O=C1CCC[C@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)C=C2.

Решение

6.1

Для пирамидального атома фосфора неподелённую пару рассматривают как группу с наименьшим приоритетом. Порядок приоритетов по правилам CIP:

2-метоксифенил > фенил > метил > неподелённая пара.

Все три органические группы начинаются с атома углерода. При следующем сравнении ароматические группы имеют более высокий приоритет, чем метил, а атом кислорода в орто-положении позволяет различить 2-метоксифенил и фенил.

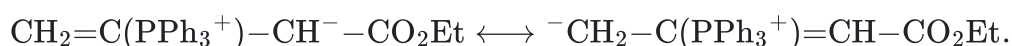
На рисунке связь с фенилом изображена сплошным клином, направленным к наблюдателю, а метил находится за плоскостью страницы. Если направить неподелённую пару с наименьшим приоритетом от наблюдателя, последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ идёт по часовой стрелке. Следовательно, **P1 имеет конфигурацию R**.

Положительное оптическое вращение, указанное на рисунке, само по себе не доказывает конфигурацию *R*; её определяют по геометрии молекулы и приоритетам CIP.

6.2

Рассматриваемые здесь исходные вещества — этилбута-2,3-диеноат, или **этилалленоат 1**, C=C(CC(=O)OCC), и **трифенилфосфин**, P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1.

Обозначим атом углерода алленоата, соседний со сложноэфирной группой, как **α**, центральный атом углерода алленового фрагмента — как **β**, а концевой метиленовый атом углерода — как **γ**. Фосфор атакует β, и π-электроны связи α-β переходят на α. Так образуется первая резонансная структура:



Чтобы получить вторую резонансную структуру, переместите неподелённую пару α-атома углерода на связь α-β, а π-электроны связи β-γ — на γ.

Таким образом, на требуемых рисунках:

- Фосфор заряжен положительно и связан с β в **обеих** резонансных структурах.
- В одной структуре имеется двойная связь β - γ и отрицательный заряд на α .
- В другой имеется двойная связь α - β и отрицательный заряд на γ .
- Сложноэфирная группа не изменяется.

Это резонансные структуры одного цвиттер-иона, а не частицы, взаимопревращающиеся путём переноса протона.

6.3

Алкеновый партнёр — **метилакрилат 2**, или метилпроп-2-еноат, $C=CC(=O)OC$.

Два продукта:

- **3**, этил-4-(метоксикарбонил)циклопент-1-ен-1-карбоксилат: $CCOC(=O)C1=CCC(C(=O)OC)C1$.
- **4**, этил-5-(метоксикарбонил)циклопент-1-ен-1-карбоксилат: $CCOC(=O)C1=CCCC1C(=O)OC$.

В побочном пути γ -конец **A** образует связь с концевым атомом углерода метилакрилата. Возникающий карбанион акрилатного фрагмента замыкает цикл, образуя связь с α -атомом углерода алленоата и давая **B'**.

Для точного изображения последовательно пронумеруйте атомы пятичленного цикла следующим образом:

Атом цикла	Происхождение	Заместители в B'
1	β -Атом углерода алленоата	PPh_3^+ , отрицательный заряд на углероде, водород отсутствует
2	α -Атом углерода алленоата	CO_2Et и один атом водорода
3	Атом углерода акрилата, несущий сложноэфирную группу	CO_2Me и один атом водорода
4	Концевой атом углерода акрилата	Метиленовая группа
5	γ -Атом углерода алленоата	Метиленовая группа

Все связи в цикле **B'** одинарные. Формальные заряды на соседних атомах — атоме углерода 1 цикла и атоме фосфора — указывают на ирид фосфора.

Чтобы изобразить **C'**, перенесите атом водорода с атома углерода 2 цикла на атом углерода 1:

- Атом углерода 1 становится нейтральным и несёт водород и PPh_3^+ .
- Атом углерода 2 несёт отрицательный заряд и CO_2Et , водорода при нём нет.
- Остальной порядок связей не изменяется.

Наконец, неподелённая пара на атоме углерода 2 образует двойную связь между атомами углерода 1 и 2. Связь углерод-фосфор разрывается, её электроны возвращаются к фосфору, высвобождается трифенилфосфин и образуется **4**.

Уравнение элиминирования сбалансировано по числу атомов:



Суммарное уравнение циклоприсоединения для любого из региоизомеров:



6.4

Диэтилфумарат 5, диэтил-(*E*)-бут-2-ендиоат, имеет структуру $\text{C}(\text{O}=\text{O})\text{C}=\text{C}\text{C}(\text{O}=\text{O})\text{OCC}$.

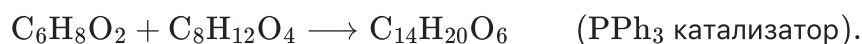
Каждый из двух атомов углерода его двойной связи несёт этоксикарбонильную группу. Оба атома углерода входят в новый пятичленный цикл, сохраняя эти заместители. Алленоат даёт остальные три атома углерода цикла и третью сложноэфирную группу.

Следовательно, в **6** имеются:

- Одна группа CO_2Et при атоме углерода двойной связи.
- По одной группе CO_2Et при каждом из двух соседних насыщенных атомов углерода цикла.

Две возможные ориентации фумарата приводят к одинаковому строению, поскольку фумарат симметричен. Указывать стереохимию не требуется.

Сбалансированное суммарное уравнение:



6.5

В **P2** имеются **четыре центра хиральности**:

1. **Два атома углерода цикла, несущих метильные группы, C2 и C5.** Каждый связан с водородом, метилом и двумя различными путями по бициклическому скелету.
2. **Два узловых атома углерода, C1 и C4.** Каждый связан с водородом, фосфором и двумя различными углеродными путями; на одном пути непосредственно следующим является атом углерода, несущий метильную группу, а на другом — метиленовый атом углерода.

Поставьте звёздочку у каждого из этих четырёх атомов углерода.

Два углеродных лиганда, присоединённых к фосфору, эквивалентны в данном стереохимическом каркасе. Поэтому у фосфора нет трёх различных органических заместителей, и он **не является дополнительным центром хиральности**.

Изомерическая запись SMILES в ответе задаёт конфигурации четырёх атомов углерода; она не воспроизводит конкретный ракурс изображения каркасной структуры.

6.6

Пусть

$$r = \frac{n_{\text{major}}}{n_{\text{minor}}}.$$

Используя заданное значение r , равное 80%, получаем

$$\frac{r-1}{r+1} = 0.80,$$

откуда

$$r-1 = 0.80r + 0.80, \quad 0.20r = 1.80, \quad \boxed{r = 9}.$$

Эквивалентно,

$$x_{\text{major}} = \frac{1+0.80}{2} = 0.90, \quad x_{\text{minor}} = \frac{1-0.80}{2} = 0.10.$$

Отношение безразмерно. Энантиомеры:

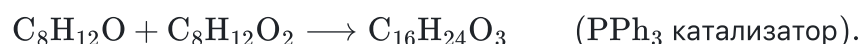
- **Преобладающий (*R*)-3:** этил-(4*R*)-4-(метоксикарбонил)циклопент-1-ен-1-карбоксилат, CCOC(=O)C1=CC[C@@H](C(=O)OC)C1.
- **Минорный (*S*)-3:** этил-(4*S*)-4-(метоксикарбонил)циклопент-1-ен-1-карбоксилат, CCOC(=O)C1=CC[C@H](C(=O)OC)C1.

6.7

Исходные соединения:

- **7**, (3*S*)-3-метил-2-метиленциклогексан-1-он: C=C1[C@@H](C)CCCC1=O.
- **8**, трет-бутилбута-2,3-диеноат: C=C=CC(=O)OC(C)(C)C.

Их циклоприсоединению соответствует сбалансированное молекулярное уравнение



Существующий стереоцентр, несущий метильную группу, сохраняется. Возможны два региоизомерных варианта соединения, каждый из которых может дать любую из двух конфигураций нового спироцентра. В результате образуются **всего четыре продукта**: основной продукт **9** и три побочных продукта, представленных структурами **(a)**, **(b)** и **(c)**.

Это следующие соединения:

Структура	Название	SMILES
9	трет-Бутил-(5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-6-метил-10-оксоспиро[4.5]дец-2-ен-2-карбоксилат	<chem>O=C1CCC[C@@H](C)[C@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(a)	трет-Бутил-(5 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)-6-метил-10-оксоспиро[4.5]дец-2-ен-2-карбоксилат	<chem>O=C1CCC[C@@H](C)[C@@]12CC(C(=O)OC(C)(C)C)=CC2</chem>
(b)	трет-Бутил-(5 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)-6-метил-10-оксоспиро[4.5]дец-1-ен-1-карбоксилат	<chem>O=C1CCC[C@@H](C)[C@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>
(c)	трет-Бутил-(5 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)-6-метил-10-оксоспиро[4.5]дец-1-ен-1-карбоксилат	<chem>O=C1CCC[C@@H](C)[C@@]12C(C(=O)OC(C)(C)C)=CCC2</chem>

Таким образом, **(a)** — эпимер **9** по спироцентру, а **(b)** и **(c)** — две конфигурации спироцентра альтернативного региоизомера.

В каждом из этих продуктов элиминирование фосфина образует двойную связь с участием **α-атома углерода алленоата, несущего сложноэфирную группу**. Поэтому сложноэфирная группа сопряжена с двойной связью цикла.

В **(d)** сложноэфирная группа присоединена к **насыщенному** атому углерода цикла, а двойная связь расположена в другом месте. Такой порядок связей не возникает ни в одном из двух показанных путей циклоприсоединения/элиминирования. Следовательно,

(d) не относится к продуктам 10–12.

Конфигурация дополнительного насыщенного стереоцентра, несущего сложноэфирную группу, в **(d)** на рисунке не указана.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

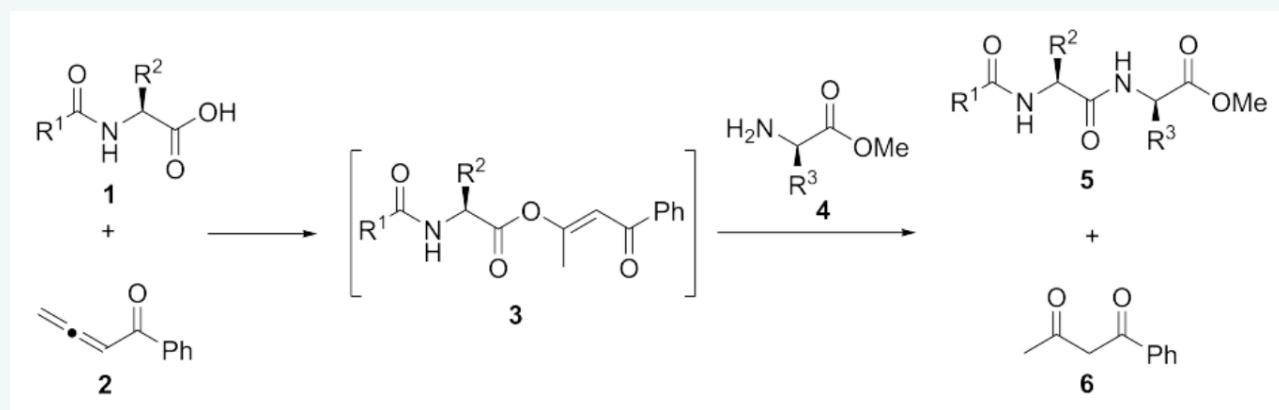
Задача 7: Органические молекулы в жизни

Синтез сложных пептидов и белков — непростая задача. 17 сентября 1965 года китайские учёные впервые искусственно синтезировали кристаллический бычий инсулин, что стало важнейшим шагом на пути к раскрытию тайны жизни и открыло эру синтеза белков.

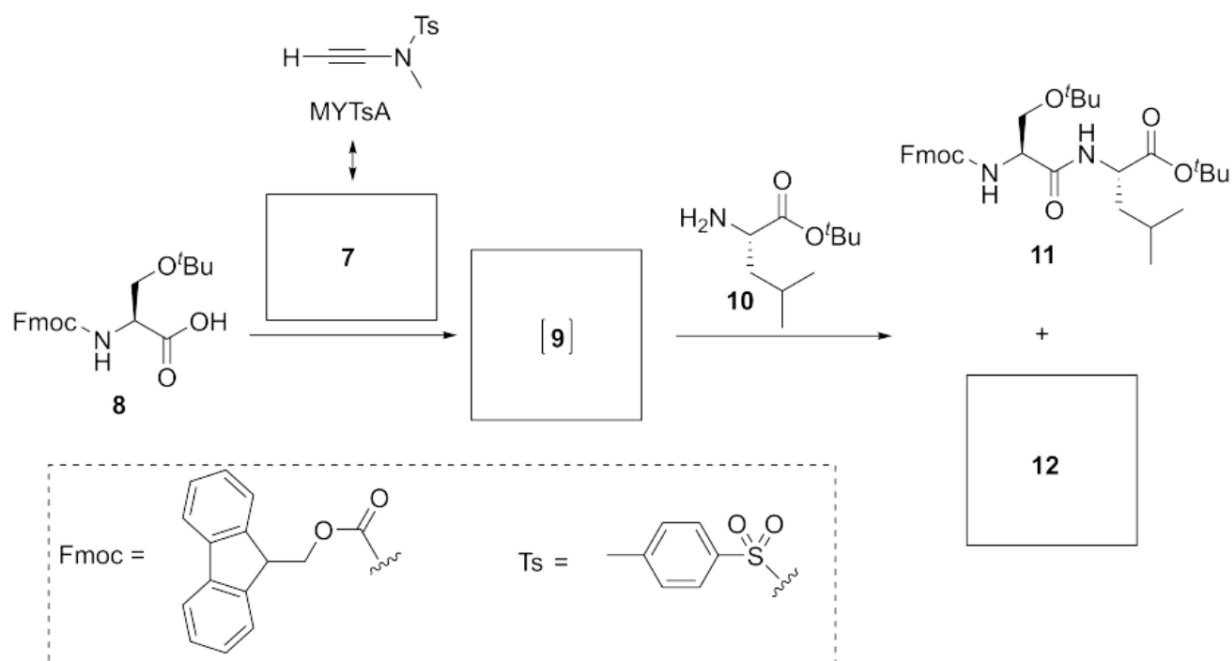


Почтовая марка, выпущенная к 50-летию (2015 год) первого синтеза кристаллического бычьего инсулина.

Взаимодействие карбоксильных групп с аминогруппами с образованием амидной связи — самая основная реакция в синтезе пептидов и белков. Было показано, что алленон **2** способен активировать карбоновую кислоту **1** в мягких условиях реакции с образованием промежуточного соединения **3**. Затем промежуточное соединение **3** реагирует с амином **4**, давая амид **5** с высоким выходом, а также побочный продукт **6**.

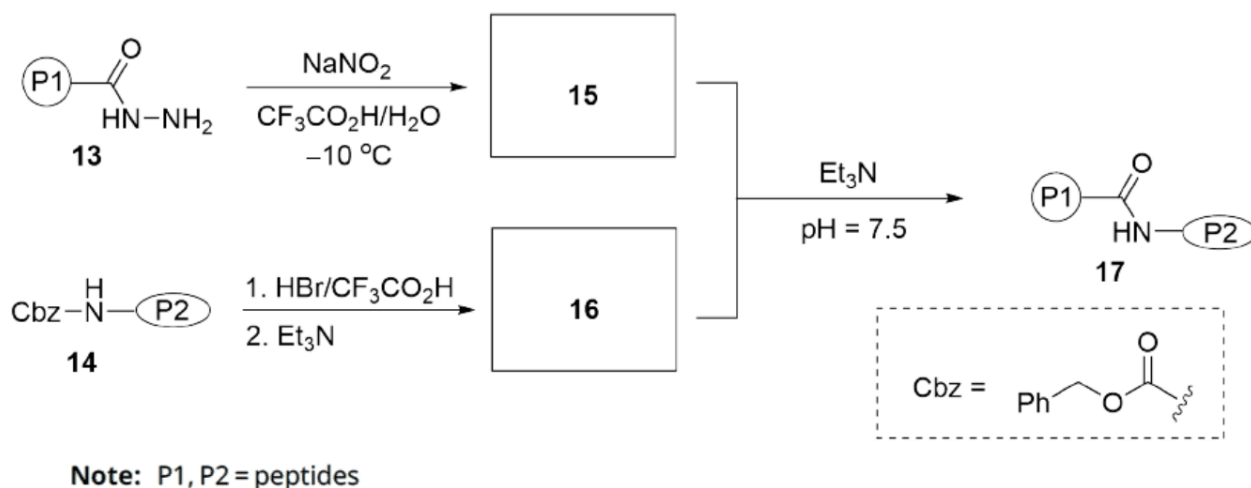


Аналогично, *N*-этинил-*N*-метил-*p*-толуолсульфонамид (MYTsA), основная резонансная структура которого — **7** (участие группы Ts не учитывается), может активировать карбоновую кислоту так же, как алленон **2**.



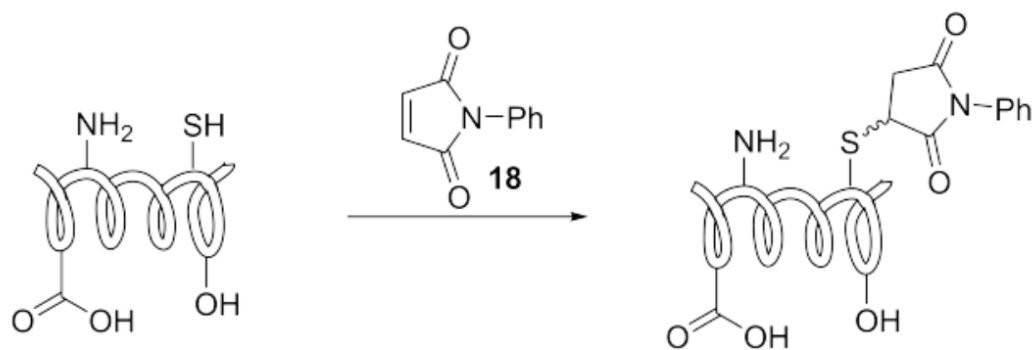
7.1 Изобразите структуры **7**, промежуточного соединения **9** и соединения **12**. Укажите стереохимию всех стереоцентров.

По мере увеличения длины пептидной цепи образование амидных связей затрудняется, и обычные методы конденсации становятся неприменимыми для синтеза белков. При первом синтезе кристаллического бычьего инсулина для осуществления сложной реакции образования амидной связи между двумя пептидами был разработан метод, основанный на химии ацилгидразина **13**. Как показано в следующих уравнениях, соединение **15** легко реагирует с **16** в присутствии триэтиламина.

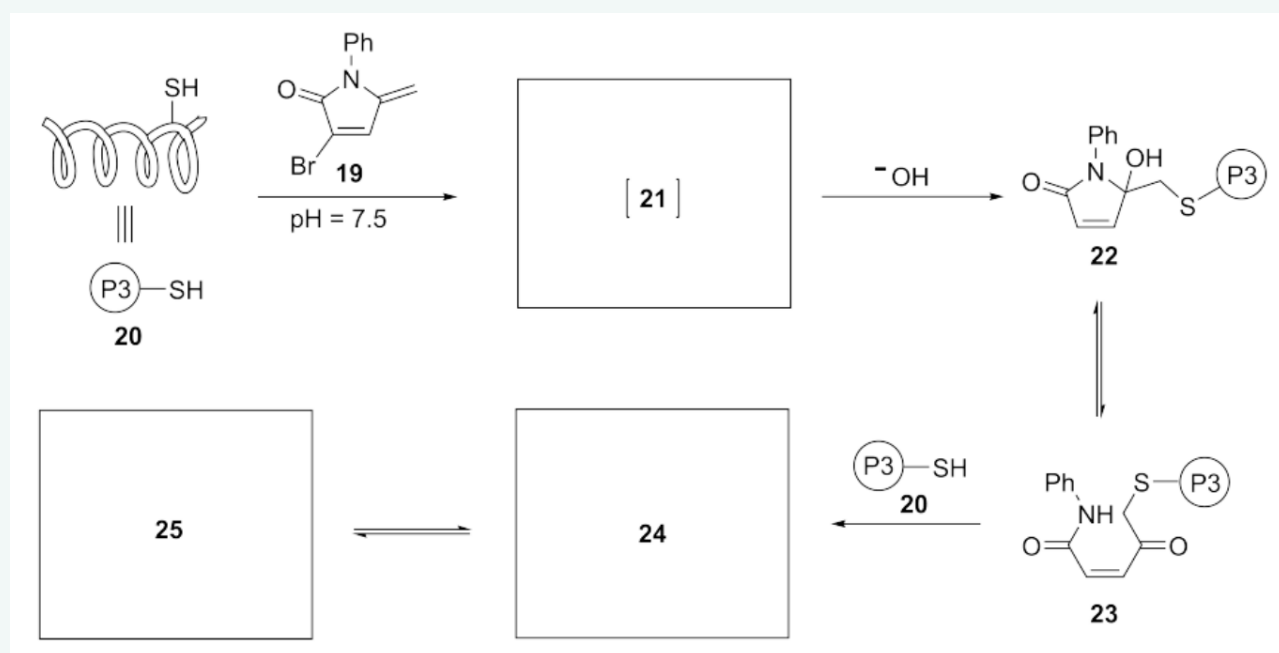


7.2 Изобразите структуры соединений **15** и **16**.

Помимо синтеза *de novo*, учёные могут модифицировать уже существующие белки. Хотя на поверхности белка имеется множество реакционноспособных групп, таких как аминогруппы, тиольные и карбоксильные группы, при обработке белка электрофильными реагентами, например *N*-фенилmaleимидом **18**, по реакции присоединения Михаэля предпочтительно реагируют наиболее нуклеофильные тиольные группы.



Было предложено, что в слабощелочных условиях ($\text{pH} = 7.5$) реагент **19** взаимодействует с тиольной группой белка **20**, образуя нейтральное промежуточное соединение **21**, которое подвергается атаке гидроксид-иона с образованием соединения **22**. Соединение **22** может находиться в равновесии с ациклической формой **23** и затем реагировать с ещё одной молекулой белка **20**. Образующийся основной продукт может существовать как в ациклической форме **24**, так и в циклической форме **25**, аналогично равновесию между **22** и **23**.



7.3 Изобразите структуры промежуточного соединения **21** и соединений **24** и **25**. Указывать стереохимию не требуется.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже SMILES [$*:1$] и [$*:2$] обозначают пептидные остатки P1 и P2, структура которых не уточняется. [$*:3$] и [$*:4$] обозначают **два отдельных экземпляра** белкового остатка P3. Их внутреннее строение в условии задачи не задано.

• 7.1

- **7:** Резонансная структура MYTsA с разделением зарядов — кетениминиевым и карбанионным центрами:



SMILES: [CH-]=C=[N+](C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **9:** 1-[Метил(тозил)амино]этиленовый эфир N-Fmoc-O-трет-бутил-L-серина, активированный енольный эфир. Стереосенстр серина сохраняет конфигурацию *S*.

SMILES: O=C(OCC1C2CCCCC2-C2CCCCC21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)OC(=C)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

12: N-Ацетил-N-метил-4-метилбензолсульфонамид, также называемый N-метил-N-тозилацетамидом.

SMILES: CC(=O)N(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1

- **7.2**

- **15:** Ацилазид пептида P1, $\text{P}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{N}_3$.

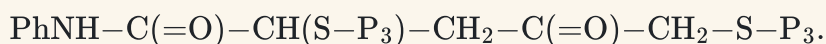
SMILES: [*:1]C(=O)N=[N+]=[N-] - **16:** Пептид P2 со свободной концевой аминогруппой, $\text{H}_2\text{N}-\text{P}_2$.

SMILES: N[*:2]

- **7.3**

- **21:** 3-Бром-1-фенил-5-[(P3-сульфанил)метил]-1,3-дигидро-2H-пиррол-2-он, нейтральный бромсодержащий енаминный лактам.

SMILES: O=C1C(Br)C=C(CS[*:3])N1c1ccccc1 - **24:** N-Фенил-4-оксо-2,5-бис(P3-сульфанил)пентанамид:



SMILES: O=C(Nc1ccccc1)C(S[*:4])CC(=O)CS[*:3] - **25:** 5-Гидрокси-1-фенил-3-(P3-сульфанил)-5-[(P3-сульфанил)метил]пирролидин-2-он, циклический полуаминаль соединения **24**.

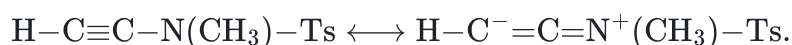
SMILES: O=C1C(S[*:4])CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1

Решение

7.1 — Активация с помощью MYTsA и образование пептидной связи

MYTsA — это N-этинил-N-метил-4-метилбензолсульфонамид, SMILES C#CN(C)S(=O)(=O)c1ccc(C)cc1.

Делокализация неподелённой пары электронов азота на соседнюю тройную связь, сопровождающаяся смещением одной π -электронной пары тройной связи на концевой атом углерода, даёт резонансную структуру **7**:



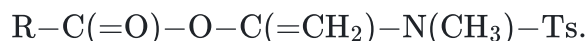
Таким образом, концевой атом углерода несёт отрицательный формальный заряд, а атом азота — положительный формальный заряд. Это резонансные структуры, а не отдельные соединения, находящиеся в равновесии.

Кислота **8** — это **N-Fmoc-O-трет-бутил-L-серин**, SMILES O=C(OCC1C2CCCCC2C2CCCCC21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)O.

Обозначим её как RCO_2H , подразумевая сохранение исходной стереохимии. При присоединении по тройной связи инамида протон кислоты присоединяется к концевому атому углерода, а её карбоксилатный атом кислорода — к атому углерода, соседнему с азотом:



Полученный продукт — **9**. Образовавшийся в нём сложноэфирный фрагмент имеет именно следующее строение:



Двойная связь оканчивается метиленовой группой, поэтому *E/Z*-стереоизомерия для неё отсутствует.

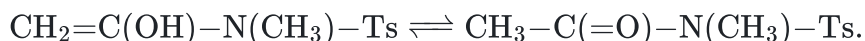
У стереоцентра серина порядок старшинства заместителей следующий: атом азота аминогруппы, атом углерода карбоксильной группы, атом углерода боковой цепи, затем водород. Конфигурация, показанная в **8**, — *S*, и она сохраняется в **9**, поскольку ни одна связь при этом стереоцентре не разрывается. Поэтому при изображении в той же ориентации, что и **8**, следует сохранить сплошную клиновидную связь, направленную к боковой цепи серина.

Амин **10** — это **трет-бутиловый эфир L-лейцина**, SMILES N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C.

Если обозначить его как $\text{H}_2\text{N}-\text{R}'$, то его атом азота атакует **карбонильную группу аминокислотного ацильного остатка** соединения **9**. Распад тетраэдрического промежуточного соединения приводит к образованию пептидной связи:



Уходящий фрагмент сначала протонируется с образованием **1-[метил(тозил)амино]этен-1-ола**, SMILES C=C(O)N(C)S(=O)(=O)C1CCC(C)CC1. Он таутомеризуется в **12**:



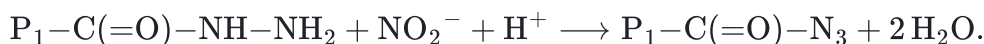
Продукт **11** — это **трет-бутиловый эфир N-Fmoc-O-трет-бутил-L-серил-L-лейцина**, SMILES O=C(OCC1C2CCCCC2C2CCCCC21)N[C@@H](COC(C)(C)C)C(=O)N[C@@H](CC(C)C)C(=O)OC(C)(C)C.

Оба аминокислотных стереоцентра сохраняют свои *S*-конфигурации. В двух приведённых выше уравнениях реакций сочетания соблюден баланс атомов; отдельная молекула воды на этих стадиях не выделяется.

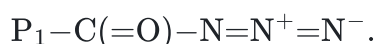
7.2 — Ацилазидное сочетание пептидных фрагментов

Соединение **13** — это **ацилгидразид пептида P1**, SMILES [* : 1]C(=O)NN.

Нитрит в кислой среде превращает его гидразидную группу в ацилазидную путём нитрозирования и дегидратации. Суммарное сокращённое ионное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



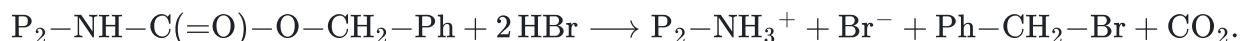
Таким образом, **15** — это указанный выше ацилазид. Один из корректных способов изображения его азидной группы с явно указанными зарядами:



Низкая температура, -10°C , позволяет использовать ацилазид для последующего сочетания.

Соединение **14** — это **пептид P2 с N-Cbz-защитой**, SMILES O=C(OCc1ccccc1)N[*:2].

Бромоводород отщепляет бензильную защитную группу, а оставшийся карбамат декарбоксилируется. Если записать бромид в качестве противоиона аммониевого катиона, уравнение реакции с расставленными коэффициентами имеет вид

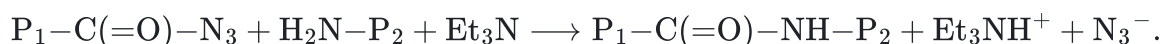


Первоначально образующийся **аммониевый катион пептида P2** имеет SMILES [NH3+][*:2].

Триэтиламин высвобождает свободный амин **16**:



Затем амин **16** атакует ацильную карбонильную группу соединения **15**. Отщепление азид-иона и удаление протона приводят к образованию новой пептидной связи. С учётом основания уравнение реакции сочетания с расставленными коэффициентами имеет вид



Продукт **17** — это **пептид P1-P2, фрагменты которого соединены амидной связью**, SMILES [*:1]C(=O)N[*:2].

Низкомолекулярные частицы, участвующие в этих уравнениях: нитрит-ион, [O-]N=O; протон, [H+]; вода, O; бромоводород, [H]Br; бромид-ион, [Br-]; бензилбромид, BrCc1ccccc1; диоксид углерода, O=C=O; триэтиламин, CCN(CC)CC; катион триэтиламмония, CC[NH+](CC)CC; азид-ион, [N-]=[N+]=[N-].

7.3 — Образование конъюгата двух белков

В пятичленном цикле присвоим атому азота номер **1**, карбонильному атому углерода — **2**, а остальным атомам углерода цикла последовательно — **3**, **4** и **5**.

Реагент **19** — это **3-бром-5-метилен-1-фенил-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-он**, SMILES C=C1C=C(Br)C(=O)N1c1ccccc1.

Белок **20** — это **тиол P3**, SMILES [*:3]S; его реакционноспособная **тиолятная** форма имеет SMILES [*:3][S-].

Тиолят атакует концевой экзоциклический метиленовый атом углерода в реакции **1,6-сопряжённого присоединения**. Смещение электронов по сопряжённой системе приводит к образованию енолята, а протонирование в положении 3 цикла даёт нейтральное соединение **21**. Если обозначить молекулы номерами соединений, выделенными жирным шрифтом, стехиометрия имеет вид



Точная структура **21** содержит:

- атом азота с фенильным заместителем в положении 1;
- карбонильную группу в положении 2;
- группу CHBr в положении 3;
- двойную связь между положениями 4 и 5;
- заместитель -CH2-S-P3 в положении 5.

В частности, в соединении **21** бром остаётся связанным с молекулой.

Затем гидроксид-ион вступает в реакцию аллильного замещения с перемещением двойной связи: кислород образует связь с атомом в положении 5, двойная связь смещается в положения 3–4, а бромид-ион отщепляется из положения 3. Уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Гидроксид-ион имеет SMILES [OH-]. Продукт **22** — это **5-гидрокси-1-фенил-5-[(P3-сульфанил)метил]-1,5-дигидро-2H-пиррол-2-он**, SMILES O=C1C=CC(O)(CS[*:3])N1c1ccccc1.

Соединение **22** представляет собой циклический полуаминаль. Разрыв связи между атомом азота и атомом в положении 5, образование карбонильной группы в положении 5 и перенос протона гидроксильной группы на азот дают **23**. Вода при этом не присоединяется и не отщепляется:



Соединение **23** — это **N-фенил-4-оксо-5-(P3-сульфанил)пент-2-енамид**, SMILES O=C(Nc1ccccc1)C=CC(=O)CS[*:3]. Порядок соединения атомов в нём следующий:



Алкеновая двойная связь сопряжена как с амидной, так и с кетонной карбонильной группой. Кетонная группа сильнее активирует её как акцептор Михаэля, поскольку донорное влияние азота ослабляет электроноакцепторный эффект амидной карбонильной группы. Поэтому второй тиол присоединяется преимущественно к алкеновому атому углерода **в бета-положении к кетонной группе**, то есть к атому углерода, соседнему с амидной карбонильной группой:



Таким образом определяется структура **24**, в которой второй белок присоединён через атом серы к атому углерода, соседнему с амидной карбонильной группой.

Наконец, амидный атом азота внутримолекулярно атакует кетонную группу. Перенос протона даёт циклический полуаминаль **25**:



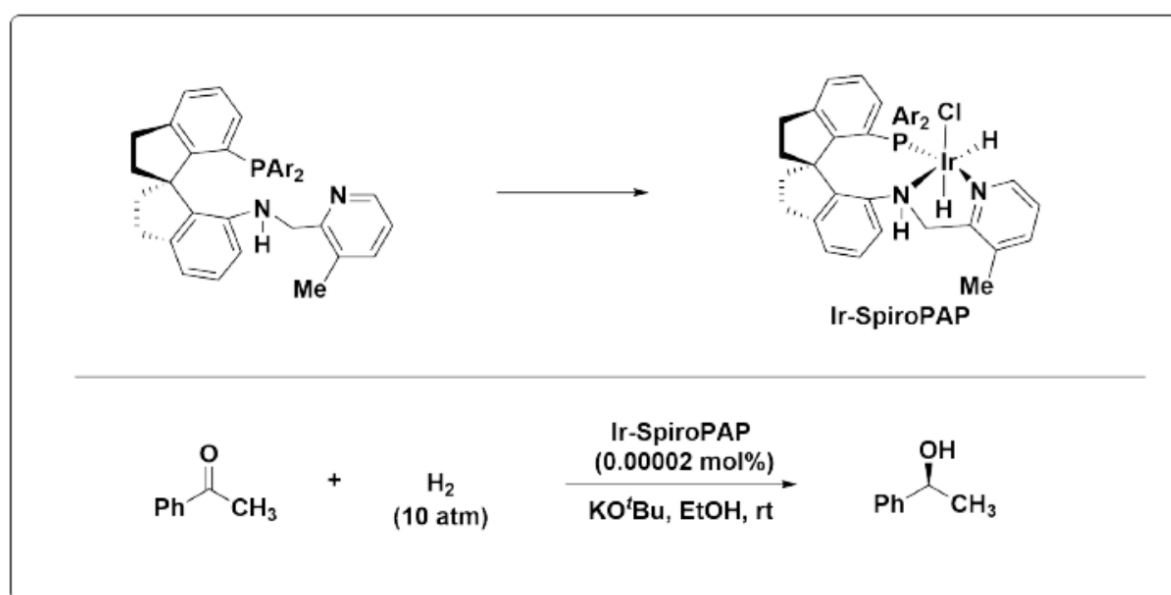
Точная структура **25** представляет собой пятичленный цикл, содержащий атом азота с фенильным заместителем в положении 1, карбонильную группу в положении 2, $\text{CH}(\text{S}-\text{P}_3)$ в положении 3, метиленовую группу в положении 4 и атом углерода, несущий одновременно $-\text{OH}$ и $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{P}_3$, в положении 5. Две группы P3 представляют собой отдельные молекулы белка. При этом замыкании цикла вода не отщепляется, а указывать стереохимию не требуется.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Удивительный хиральный спирокатализатор

Хиральные соединения важны для здоровья человека: например, более 50% лекарственных препаратов, применяемых в настоящее время в клинической практике, представляют собой индивидуальные энантиомеры хиральных молекул. Однако синтез хиральных молекул в энантиомерно обогащённой форме представляет собой сложную задачу. Группа профессора Цилянь Чжоу из Нанькайского университета в Китае разработала серию высокоактивных хиральных спирокатализаторов, которые вывели эффективность асимметрического синтеза на новый уровень и получили широкое применение в фармацевтической промышленности.

Эти катализаторы позволяют достичь энантиомерного избытка (ee) до 99.9% и могут использоваться в количествах вплоть до 0.00002 мол.%. За эту работу в 2019 году была присуждена первая премия Государственной премии Китая в области естественных наук.

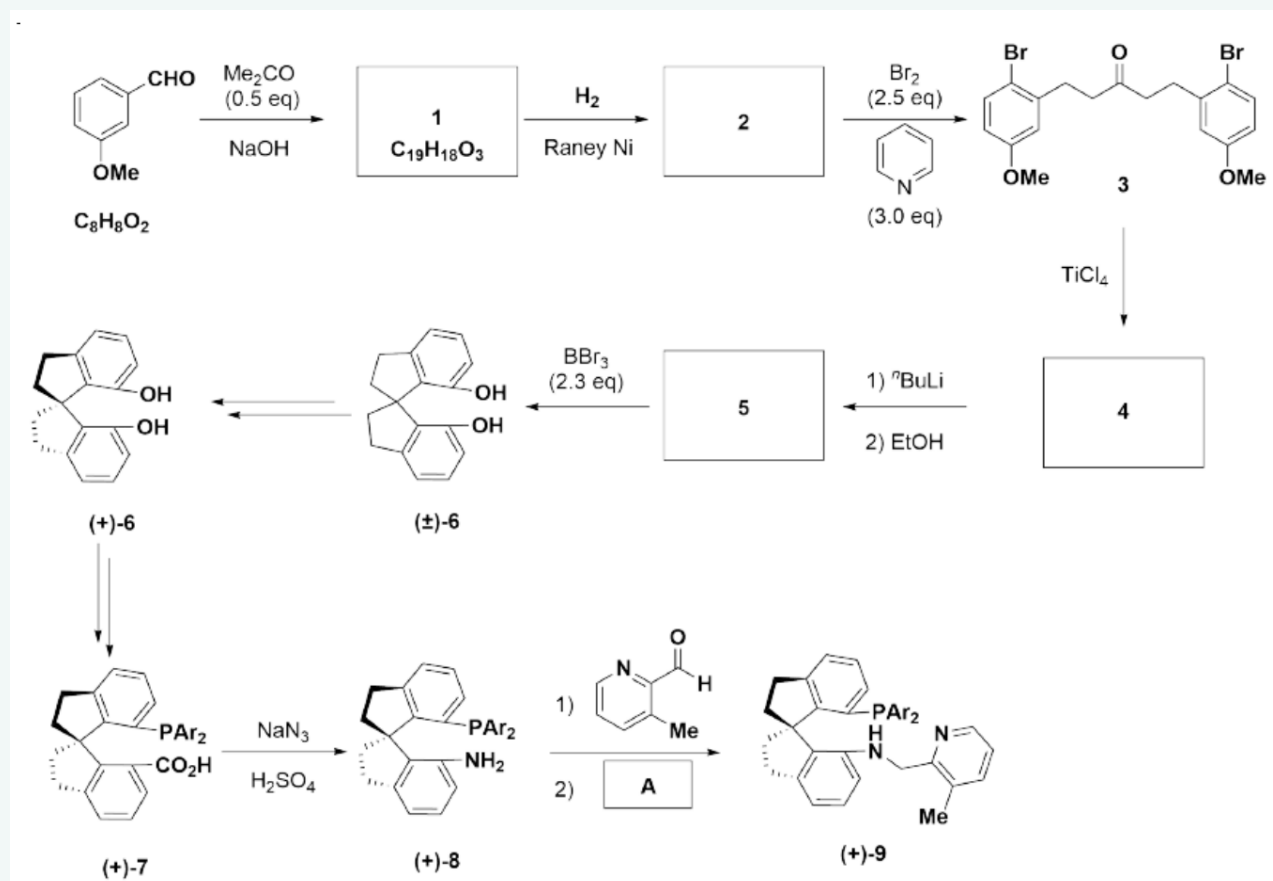


Примечание:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-(}^t\text{Bu)}_2\text{C}_6\text{H}_3$

Часть А

Путь синтеза хирального лиганда SpiroPAP представлен на следующей схеме.



Примечание:

eq = эквивалент

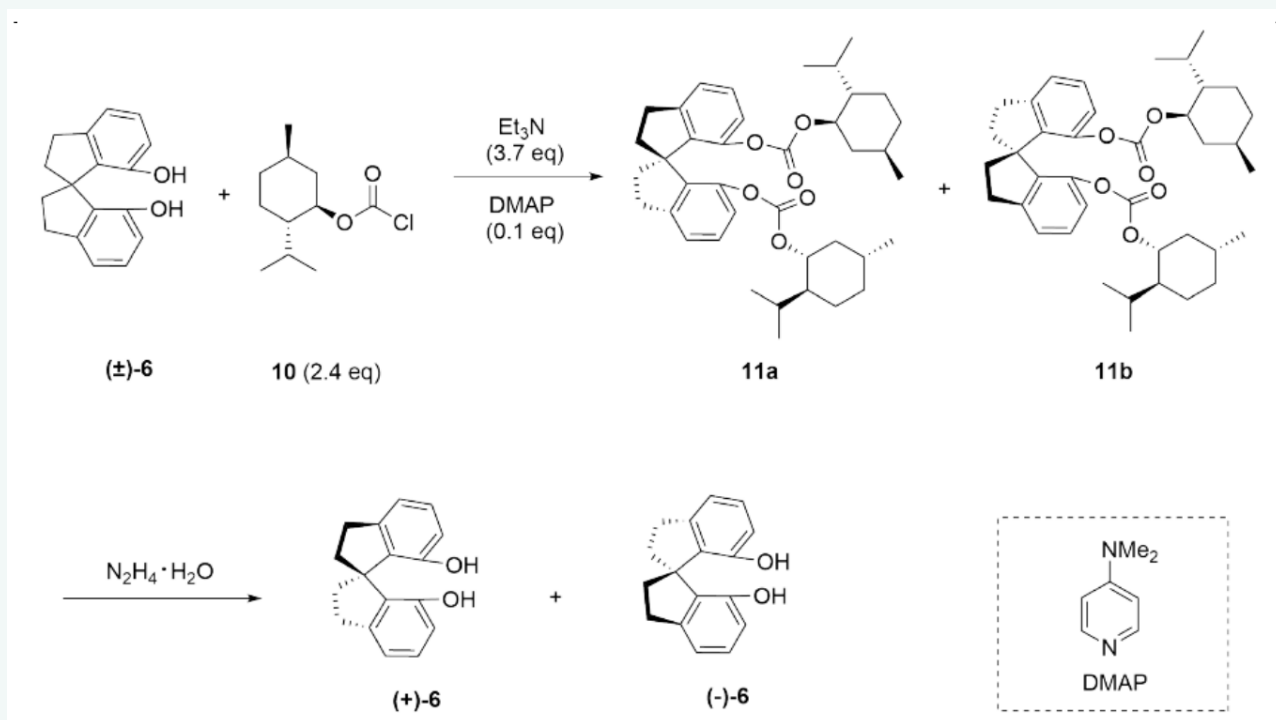
Ar = 3, 5-(^tBu)₂C₆H₃

8.1 Изобразите структуры **1**, **2**, **4**, **5**. (Стереохимию не учитывайте).

8.2 Какой из следующих реагентов **A** НЕЛЬЗЯ использовать для превращения **8** в **9**?

- (a) NaBH(OAc)₃
- (b) NaBH₃CN
- (c) NH₂NH₂, NaOH
- (d) NaBH₄

Рацемическое спиросоединение **6** реагирует с (–)-ментилхлорформиатом (**10**) с образованием соединений **11a** и **11b**, которые можно разделить колоночной хроматографией, а затем подвергнуть гидразинолизу для получения оптически чистых (+)-**6** и (–)-**6**.



Примечание:

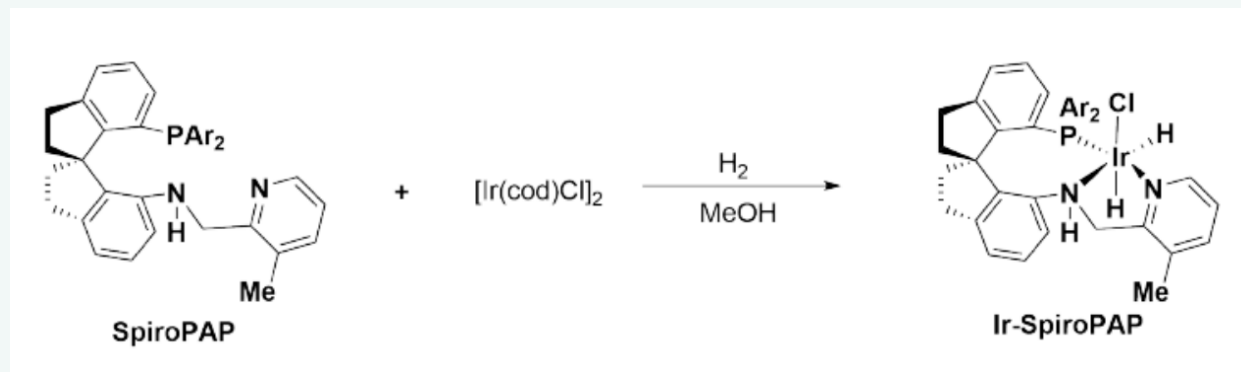
eq = эквивалент

8.3 Выберите верное утверждение из приведённых ниже.

- (a) Соединения **11a** и **11b** представляют собой пару энантиомеров.
- (b) Соединения **11a** и **11b** представляют собой пару диастереомеров.
- (c) Соединения **11a** и **11b** представляют собой пару *цис-транс*-изомеров.
- (d) Соединения **11a** и **11b** представляют собой пару конформационных изомеров.

Часть В

Ir-SpiroPAP получали реакцией SpiroPAP с $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ (cod — циклоокта-1,5-диен) в MeOH в атмосфере водорода, как показано ниже.



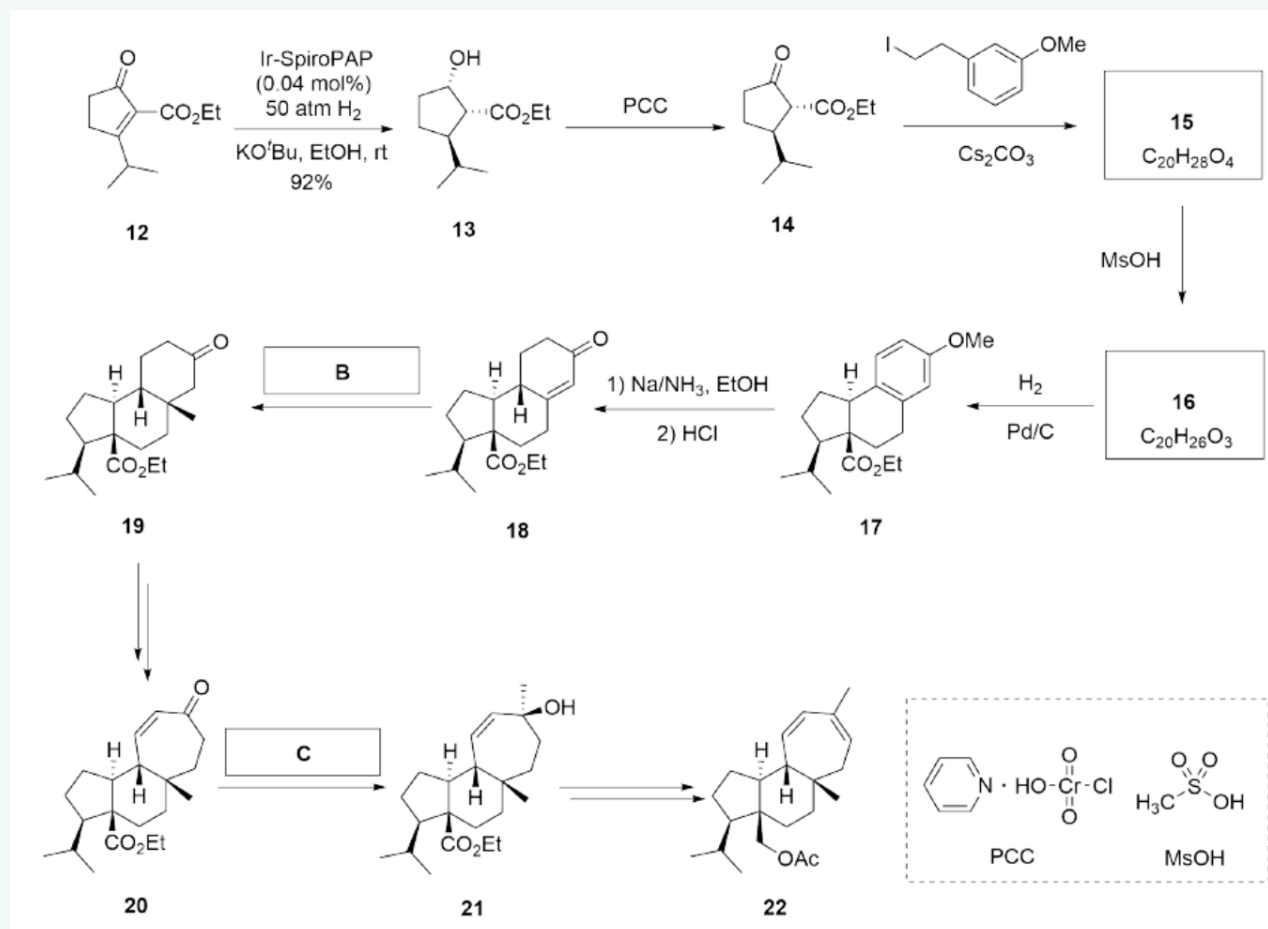
Примечание:

$\text{Ar} = 3, 5\text{-}(^t\text{Bu})_2\text{C}_6\text{H}_3$

8.4 Укажите степень окисления Ir в катализаторе Ir-SpiroPAP.

8.5 Укажите число валентных электронов на d-орбиталях металла Ir в катализаторе Ir-SpiroPAP.

Хиральный спирокатализатор Ir-SpiroPAP использовали в асимметрическом полном синтезе дитерпена мулинанового типа **22**, как показано ниже.



8.6 Изобразите структуры **15** и **16**, указав соответствующую стереохимию.

8.7 Из следующих реагентов выберите наиболее подходящий для **В**.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

8.8 Из следующих реагентов выберите наиболее подходящий для **С**.

- (a) MeLi/CeCl₃
- (b) MeLi/CuI
- (c) MePh₃P⁺ I⁻, ⁿBuLi
- (d) Me₃S⁺ I⁻, NaH

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1**
- **1:** 1,5-Бис(3-метоксифенил)пента-1,4-диен-3-он.
SMILES: COc1cccc(C=CC(=O)C=Cc2cccc(OC)c2)c1
- **2:** 1,5-Бис(3-метоксифенил)пентан-3-он.
SMILES: COc1cccc(CCC(=O)CCc2cccc(OC)c2)c1
- **4:** 4,4'-Дибром-7,7'-диметокси-1,1'-спиробииндан.
SMILES: COc1ccc(Br)c2c1C1(CCc3c(Br)ccc(OC)c31)CC2
- **5:** 7,7'-Диметокси-1,1'-спиробииндан.
SMILES: COc1cccc2c1C1(CCc3cccc(OC)c31)CC2
- **8.2: (c)** Гидразин, NN, с гидроксидом натрия, [Na⁺] · [OH⁻].
- **8.3: (b)** Диастереомеры.
- **8.4:** Степень окисления Ir равна +3.
- **8.5:** Шесть *d*-электронов, т. е. 5*d*⁶.
- **8.6**
- **15:** Этил-(1*S*,5*R*)-1-[2-(3-метоксифенил)этил]-2-оксо-5-(пропан-2-ил)циклопентан-1-карбоксилат.
SMILES: CCOC(=O)[C@]1(CCc2cccc(OC)c2)C(=O)CC[C@@H]1C(C)C
- **16:** Этил-(3*R*,3*aS*)-7-метокси-3-(пропан-2-ил)-2,3,4,5-тетрагидро-3*aH*-циклопента[*a*]нафталин-3*a*-карбоксилат.
SMILES: CCOC(=O)[C@]12CCc3cc(OC)ccc3C1=CC[C@@H]2C(C)C
Как в **15**, так и в **16** этоксикарбонильная и изопропильная группы находятся в **цис**-положении. В **16** неароматическая двойная связь расположена в пятичленном кольце.
- **8.7: (b)** Метиллитий, [Li⁺] · [CH₃⁻], с иодидом меди(I), [Cu⁺] · [I⁻].

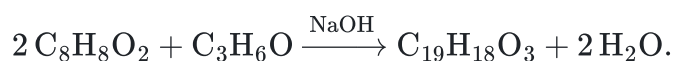
- **8.8: (a)** Метиллитий, $[Li^+] \cdot [CH_3^-]$, с хлоридом церия(III), $[Ce^{+3}] \cdot [Cl^-] \cdot [Cl^-] \cdot [Cl^-]$.

Решение

8.1 — Структуры 1, 2, 4 и 5

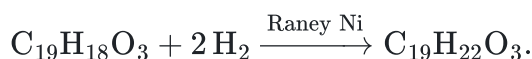
Исходный альдегид — **3-метоксибензальдегид**, $COc1ccccc1C=O$, а кетонный реагент — **ацетон**, $CC(=O)C$.

Образование 1. Ацетон имеет две метильные группы, способные к енолизации. Поэтому указанное количество ацетона, 0.5 эквивалента, позволяет двум молекулам альдегида конденсироваться с одной молекулой ацетона. Два альдольных присоединения, каждое из которых сопровождается последующей дегидратацией, дают сопряжённый диенон **1**:



Таким образом, следует изобразить кетон с центральной карбонильной группой и группой $-CH=CH-$ (3-methoxyphenyl) с каждой стороны. Его формула соответствует приведённой $C_{19}H_{18}O_3$. Стереохимия алкенов не указывается в соответствии с условием.

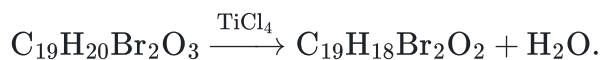
Образование 2. При гидрировании восстанавливаются обе двойные связи углерод–углерод. Кетонная группа сохраняется, что подтверждается структурой **3**:



Таким образом, **2** представляет собой кетон с центральной карбонильной группой и двумя группами $-CH_2CH_2-$ (3-methoxyphenyl).

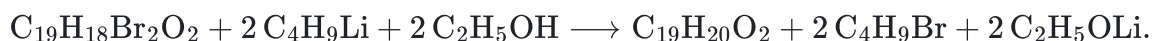
Образование 4. В приведённом дибромированном кетоне **3** бром блокирует одно орто-положение каждого арильного кольца. Тетрахлорид титана активирует карбонильную группу, что позволяет провести последовательные внутримолекулярные циклизации Фриделя–Крафтса по двум незаблокированным орто-положениям.

Исходный карбонильный атом углерода становится общим спироатомом углерода двух пятичленных колец. Суммарное уравнение превращения органического соединения:



Изобразите два индановых фрагмента, имеющих только один общий атом C1. Каждое ароматическое кольцо содержит бром при C4 и метоксигруппу при C7. Получается **4**, 4,4'-дибром-7,7'-диметокси-1,1'-спиробииндан.

Образование 5. Бутиллитий осуществляет обмен брома на литий в обоих арилбромидных фрагментах. Затем этанол протонирует оба участка со связями углерод–литий, замещая оба атома брома водородом. Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами:

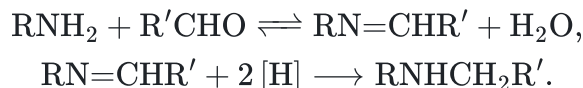


Спироскелет и обе метоксигруппы сохраняются, и образуется **5**. Последующее расщепление его метиловых эфиров трибромидом бора приводит к образованию двух фенольных групп соединения **6**, подтверждая положения метоксигрупп.

8.2 — Реагент А, который нельзя использовать

Это превращение представляет собой **восстановительное аминирование**. Первичная аминогруппа **8** сначала конденсируется с **3-метилпиридин-2-карбальдегидом**, Cc1cccc1C=O , образуя имин. Последующее восстановление даёт вторичный амин **9**.

Обозначим спироарильный фрагмент как R , а 3-метилпиридин-2-ильную группу как R' :



Здесь $2[\text{H}]$ обозначает формальные эквиваленты водорода, поступающие при восстановлении и протонировании.

Следующие реагенты способны восстанавливать имин:

- **Триацетоксиборогидрид натрия:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}^-] (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) (\text{OC}(\text{C})=\text{O}) \text{OC}(\text{C})=\text{O}$
- **Цианоборогидрид натрия:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_3^-] \text{C}\equiv\text{N}$
- **Борогидрид натрия:** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$

Борогидрид натрия подходит, поскольку схема предусматривает сначала конденсацию, а затем восстановление.

Гидразин с гидроксидом натрия создаёт **условия реакции Кижнера–Вольфа**. В этих условиях карбонильная группа превращается в метиленовую через образование гидразона; требуемого восстановления имина с сохранением связи с аминогруппой **8** при этом не происходит.

Следовательно, **реагентом А не может быть (с)**.

8.3 — Соотношение между 11a и 11b

Эти два производных имеют:

- Противоположные конфигурации спироскелета.
- Одинаковые конфигурации всех стереоцентров своих ментильных групп.

Зеркальное отражение изменило бы как конфигурацию спирофрагмента, так и конфигурации всех ментильных стереоцентров. Поскольку различается только конфигурация спирофрагмента, **11a и 11b являются диастереомерами**.

Различия их физических свойств позволяют разделить их хроматографически. Последующее удаление карбонатных групп, содержащих ментильные остатки, высвобождает отдельные энантиомеры **6**.

Таким образом, верен ответ **(b)**.

8.4 — Степень окисления Ir

Изображённый комплекс нейтрален. В состав его лигандов входят:

- Один нейтральный тридентатный фосфин–амин–пиридиновый лиганд.
- Один **хлоридный лиганд**, $[\text{Cl}^-]$, с зарядом -1 .
- Два **гидридных лиганда**, $[\text{H}^-]$, каждый с зарядом -1 .

Водород, связанный с атомом азота аминогруппы, относится к нейтральному амину; он не является дополнительным гидридным лигандом.

Если степень окисления Ir равна x , то

$$x + 0 - 1 - 1 - 1 = 0,$$

следовательно,

$$\boxed{x = +3}.$$

Три донорных атома SpiroPAP, хлорид и два гидроксида образуют шестикоординационный комплекс с приблизительно октаэдрической геометрией.

8.5 — Число d -электронов металла

Иридий относится к группе 9. Поэтому формальное число d -электронов равно

$$n_d = 9 - \text{степень окисления} = 9 - 3 = 6.$$

Следовательно, металл имеет конфигурацию

$$\boxed{5d^6}.$$

Для проверки согласованности отметим, что шесть d -электронов и двенадцать электронов, предоставляемых шестью донорными центрами, дают 18-электронный комплекс.

8.6 — Структуры и стереохимия 15 и 16

Чтобы проследить судьбу атомов, пронумеруем цикlopentanовое кольцо **14** следующим образом:

- **C1**: атом углерода, несущий этоксикарбонильную группу.
- **C2**: карбонильный атом углерода кетонной группы.
- **C3 и C4**: два метиленовых атома углерода.
- **C5**: атом углерода, несущий изопропильную группу.

В присоединяемом ароматическом кольце обозначим атом, несущий этильную цепочку, как C1', а атом, несущий метоксигруппу, — как C3'.

Образование 15. Алкилирующий реагент — **1-(2-иодэтил)-3-метоксибензол**, COc1ccccc(CCI)c1.

Водород при C1 соединения **14** расположен между карбонильными группами кетона и сложного эфира. Образование енолята под действием карбоната с последующим S_N2 -алкилированием вводит группу $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(3\text{-methoxyphenyl})$ в положение C1.

Суммарное уравнение, учитывающее нейтрализацию карбонатом:



Полученная формула совпадает с приведённой $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_4$.

Сtereохимия 15. При образовании енолята исходная конфигурация C1 утрачивается; этот стереоцентр формируется заново при алкилировании. Конфигурация C5 сохраняется.

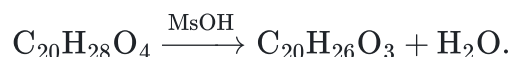
Структура последующего соединения **17** задаёт требуемую относительную конфигурацию: его этоксикарбонильная и изопропильная группы обе изображены сплошными клиньями.

Следовательно, эти группы должны находиться в **цис**-положении уже в **15**. Новый фенэтильный заместитель находится в **транс**-положении по отношению к изопропильной группе.

Чтобы изобразить **15** в той же ориентации, что и **14**, сохраните изопропильную группу на сплошном клине и покажите этоксикарбонильную группу с той же стороны, а новую фенэтильную группу — с противоположной. Абсолютная конфигурация — **(1S,5R)**, как закодировано в SMILES в ответе.

Образование 16. Метансульфоновая кислота активирует кетонную группу для внутримолекулярной атаки по Фриделю–Крафтсу. Ароматический атом C6' атакует карбонильный атом углерода C2, образуя новое шестичленное кольцо. C6' находится в орто-положении к соединяющей цепочке и в пара-положении к метоксигруппе.

Образовавшийся спирт отщепляет воду. После алкилирования у C1 нет водорода, поэтому при дегидратации образуется **двойная связь C2=C3 в пятичленном кольце**:



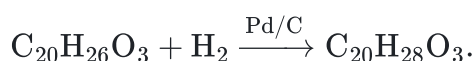
Это соответствует формуле, приведённой для **16**.

Конфигурации исходных атомов C1 и C5 остаются неизменными. В номенклатуре конденсированных колец, использованной в ответе, им соответствуют **3aS** и **3R** соответственно.

Чтобы точно изобразить **16**, можно исходить из приведённой структуры **17**:

1. Сохраните весь её углеродный скелет, метоксигруппу, сложноэфирную и изопропильную группы.
2. Сохраните сложноэфирный и изопропильный заместители на сплошных клиньях.
3. Удалите водород на штриховом клине у верхнего атома сочленения пяти- и шестичленного колец.
4. Сделайте двойной связью между этим атомом сочленения и соседним атомом углерода пятичленного кольца, не принадлежащим сочленению.

Последующее гидрирование этого алкена даёт **17**:



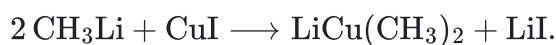
8.7 — Наиболее подходящий реагент В

Сравнение **18** и **19** показывает, что требуемое превращение:

- Вводит метильную группу к **β-атому углерода** енона.
- Устраняет двойную связь углерод–углерод енона.
- Сохраняет кетонную группу.

Это **1,4-сопряжённое присоединение**.

Метиллитий с иодидом меди(I) образует метильный медьорганический реагент. Характерный пример такого соединения — **диметилкупрат лития**, $[\text{Li}^+]\cdot\text{C}[\text{Cu}^-]\text{C}$, формально образующийся по уравнению:



Формальное уравнение сопряжённого присоединения, включая протонирование:



Органокупраты преимущественно вступают в такое сопряжённое присоединение, образуя насыщенный кетон **19** с метильным заместителем.

Следовательно, **В — это (b)**, MeLi/CuI.

8.8 — Наиболее подходящий реагент С

Сравнение **20** и **21** показывает, что требуемое превращение:

- Присоединяет метильную группу непосредственно к карбонильному атому углерода кетона.
- Превращает эту карбонильную группу в третичную спиртовую группу.
- Сохраняет уже имеющуюся двойную связь углерод–углерод.

Это **1,2-присоединение к карбонильной группе**, формально описываемое уравнением:



Метиллитий с хлоридом церия(III) образует церийорганический реагент, который преимущественно присоединяется к карбонильной группе и уменьшает роль конкурирующих реакций, обусловленных высокой основностью. Протонирование алкоголята даёт **21**.

Медьсодержащий реагент, напротив, преимущественно вступает в сопряжённое присоединение. Варианты с илидами фосфора и серы не дают требуемого третичного спирта с метильным заместителем.

Следовательно, **С — это (a)**, MeLi/CeCl₃.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

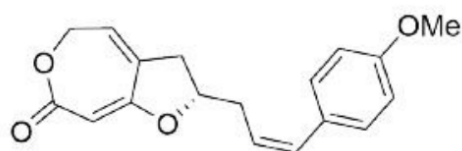
Задача 9: Полный синтез капитулактона

Растение *Curculigo capitulata* произрастает на юге Китая и издавна используется в традиционной китайской фитотерапии для лечения многих заболеваний. Из корней *Curculigo capitulata* был выделен капитулактон (**1**). Его структура, включая абсолютную конфигурацию, была однозначно установлена на основании совокупности спектроскопических данных и полного синтеза.



Curculigo capitulata

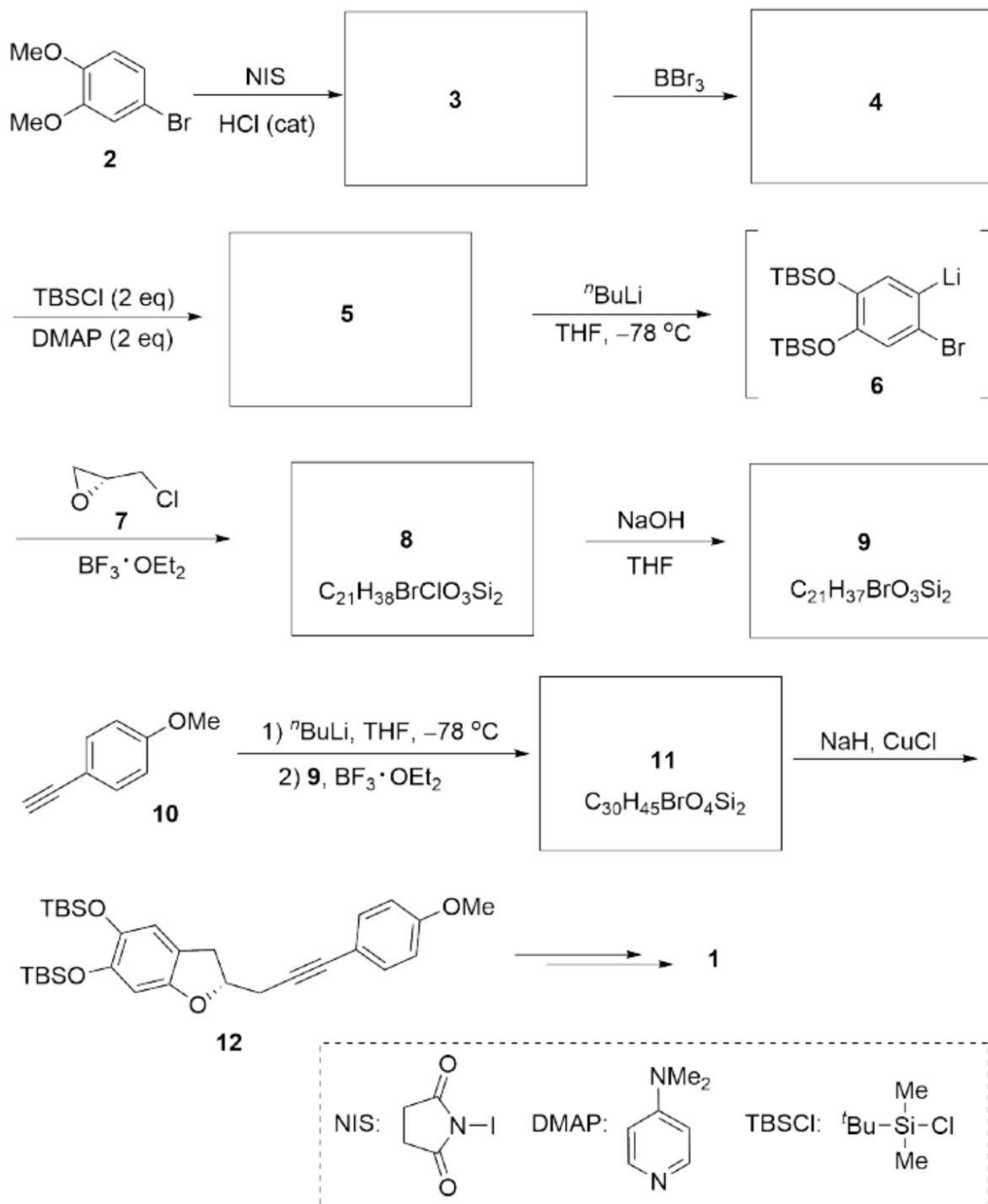
Curculigo capitulata



Capitulactone (**1**)

Капитулактон (**1**)

Полный синтез **1**, осуществлённый через ключевой интермедиат **12**, начинался с иодирования коммерчески доступного 4-бромвератрола **2**, как показано на следующей схеме.



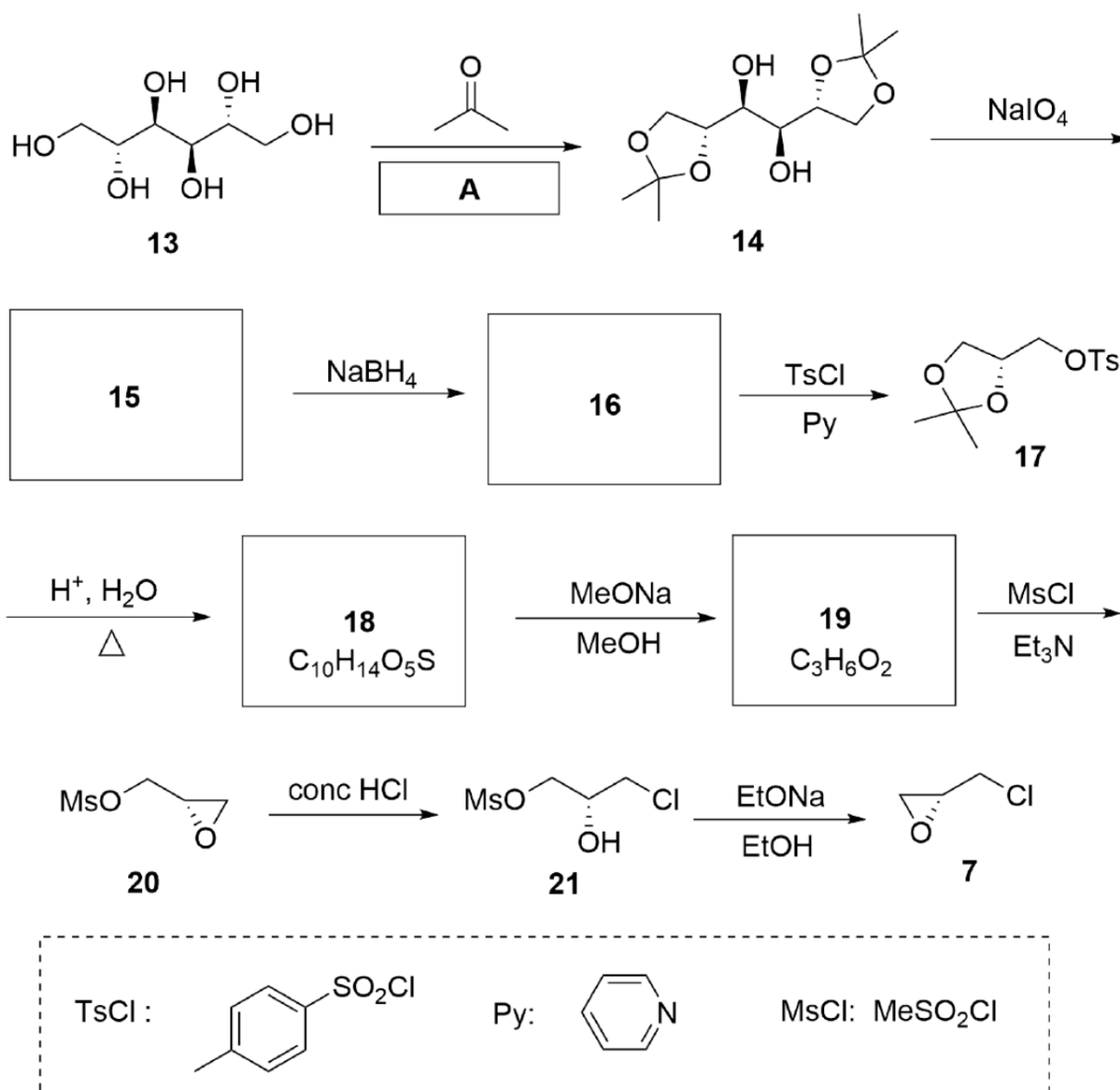
Примечание:

cat = катализатор

eq = эквивалент

9.1 Изобразите структуры соединений **3-5**, **8**, **9** и **11** и укажите стереохимию всех стереоцентров.

(*R*)-Эпихлоргидрин (**7**) был получен из (+)-маннита (**13**) по приведённой ниже схеме.



Примечание:

eq = эквивалент

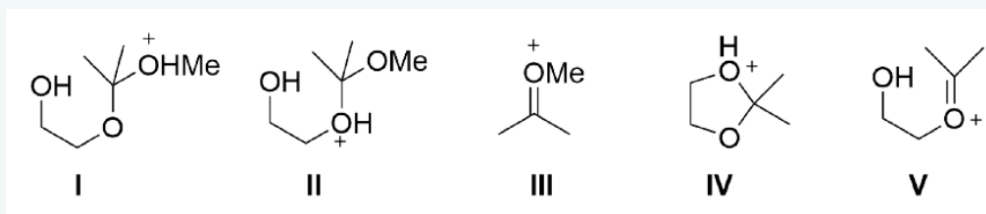
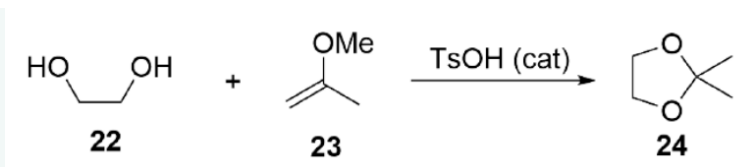
conc = концентрированный

9.2 Из следующих условий выберите наиболее подходящее для **A**.

- (a) Пиридин
- (b) 5% $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$
- (c) 1% $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$
- (d) Безводный ZnCl_2

9.3 Изобразите структуры промежуточных продуктов **15**, **16**, **18** и **19** и укажите стереохимию всех стереоцентров.

Дикеталь **14** также можно получить обработкой (+)-маннита (**13**) 2-метоксипропеном (**23**) в присутствии каталитического количества толуолсульфокислоты (TsOH) в безводном толуоле. Модельная реакция приведена ниже.



9.4 Предлагаемый механизм этой реакции включает ключевые интермедиаты (I-V), показанные выше; выберите правильный порядок образования ключевых интермедиатов в ходе реакции.

- (a) I, II, III, IV, V
- (b) III, II, I, V, IV
- (c) III, I, II, IV, V
- (d) III, I, II, V, IV

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **9.1.** Структуры:

Соединение	Название и абсолютная конфигурация	SMILES
3	4-Бром-5-иод-1,2-диметоксибензол	<chem>COc1cc(I)c(Br)cc1OC</chem>
4	4-Бром-5-иодбензол-1,2-диол	<chem>Oc1cc(I)c(Br)cc1O</chem>
5	1-Бром-2-иод-4,5-бис[(трет-бутилдиметилсилил)окси]бензол	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(I)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
8	(2R)-1-Хлор-3-{2-бром-4,5-бис[(трет-бутилдиметилсилил)окси]фенил}пропан-2-ол	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H](O)CCl)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
9	(2R)-2-[(2-Бром-4,5-бис[(трет-бутилдиметилсилил)окси]фенил)метил]оксиран	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H]2CO2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>
11	(2S)-1-{2-Бром-4,5-бис[(трет-бутилдиметилсилил)окси]фенил}-5-(4-метоксифенил)пент-4-ин-2-ол	<chem>CC(C)(C)[Si](C)(C)Oc1cc(C[C@H](O)CC#Cc2ccc(OC)cc2)c(Br)cc1O[Si](C)(C)C(C)(C)C</chem>

Соединения **3–5** не имеют стереоцентров. Соединения **8, 9** и **11** имеют по одному стереоцентру.

- **9.2. (d) Безводный хлорид цинка, ZnCl_2 , $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.**
- **9.3.** Структуры:

Соединение	Название и абсолютная конфигурация	SMILES
15	(4R)-2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-карбальдегид	<chem>CC1(C)OC[C@H](C=O)O1</chem>
16	[(4S)-2,2-Диметил-1,3-диоксолан-4-ил]метанол, также называемый (S)-солкеталем	<chem>CC1(C)OC[C@H](CO)O1</chem>
18	4-Метилбензолсульфонат (2R)-2,3-дигидроксипропила	<chem>OC[C@H](O)COS(=O)(=O)c1ccc(C)cc1</chem>
19	[(2R)-Оксиран-2-ил]метанол, также называемый (R)-глицидолом	<chem>OC[C@H]1CO1</chem>

- 9.4. (b): III → II → I → V → IV.

Решение

9.1 — Определение структур соединений 3–5, 8, 9 и 11

В приведённых ниже объяснениях примем следующие обозначения:

- Ar обозначает **2-бром-4,5-бис[(трет-бутилдиметилсилил)окси]фенильную** группу.
- An обозначает **4-метоксифенильную** группу.

Полные структуры молекул, включая все защитные группы, заданы строками SMILES в разделе «Ответы».

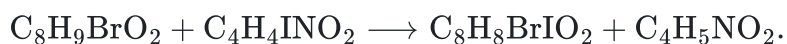
Образование 3: электрофильное иодирование ароматического кольца.

Исходное вещество, 4-бромвератрол (**2**), представляет собой 4-бром-1,2-диметоксибензол, COc1ccc(Br)cc1OC.

Метоксигруппы активируют кольцо по отношению к электрофильному ароматическому замещению. N-Иодсукцинимид служит источником электрофильного иода. Иодирование происходит в положение, соседнее с бромом и находящееся в пара-положении к одной из метоксигрупп. Это положение также однозначно определяется атомом углерода, связанным с литием, в приведённой структуре **6**.

Таким образом, **3** — это **4-бром-5-иод-1,2-диметоксибензол**.

N-Иодсукцинимид, O=C1CCC(=O)N1I, превращается в сукцинимид, O=C1CCC(=O)N1. Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Образование 4: расщепление обеих метильных эфирных групп.

Трибромид бора координируется с атомами кислорода эфирных групп и способствует разрыву связей кислород–метил. При последующей гидролитической обработке образуются две фенольные группы. Связи арил–кислород и обе связи арил–галоген сохраняются.

Следовательно, **4** — это **4-бром-5-иодбензол-1,2-диол**.

Один из вариантов уравнения с расставленными коэффициентами, включающий гидролитическую обработку, имеет вид



Образование 5: защита обеих фенольных групп.

Два эквивалента трет-бутилдиметилсилилхлорида превращают обе фенольные группы в TBS-эфиры. DMAP способствует силилированию и связывает высвобождающиеся протоны.

Таким образом, **5** имеет то же замещённое ароматическое кольцо, что и **4**, но каждая группа OH заменена на $\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.

С использованием молекулярных формул TBSCl и DMAP суммарное уравнение с расставленными коэффициентами записывается как



Образование 8: раскрытие цикла (R)-эпихлоргидрина.

Обмен иода на литий превращает **5** в изображённое ариллитиевое соединение **6**, при этом связь арил-бром сохраняется.

Электрофил **7** — это (R)-эпихлоргидрин, или (2R)-2-(хлорметил)оксиран, $\text{ClC}[\text{C@H}]1\text{CO}1$.

Арильный нуклеофил атакует **менее замещённый атом углерода эпоксидного цикла**, концевую группу CH_2 кольца. Связь углерод-кислород при стереогенном атоме углерода не разрывается. Протонирование образовавшегося алкоголята даёт



Это соединение **8**, имеющее конфигурацию **R**. Порядок старшинства заместителей при его стереоцентре:



Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, объединяющее литий-иодный обмен, раскрытие эпоксидного цикла и обработку водой, имеет вид



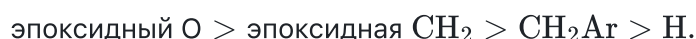
Формула продукта совпадает с приведённой в условии: $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{BrClO}_3\text{Si}_2$.

Образование 9: внутримолекулярное образование эпоксида.

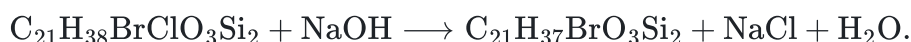
Гидроксид превращает спирт в алкогольат. Алкоголят атакует соседний первичный атом углерода, связанный с хлором, по механизму внутримолекулярной реакции $\text{S}_{\text{N}}2$.

Таким образом, новый эпоксидный цикл включает исходный атом углерода, несущий спиртовую группу, и атом углерода, ранее входивший в состав CH_2Cl . Его заместитель — $\text{Ar}-\text{CH}_2-$.

Атакуемый атом углерода не является стереоцентром, поэтому исходное пространственное расположение сохраняется. Конфигурация **9** — **R**:



Уравнение с расставленными коэффициентами:

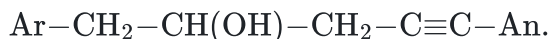


Таким образом, формула изменяется за счёт отщепления HCl , в точности как указано в условии.

Образование 11: раскрытие эпоксидного цикла 9 ацетилидом.

Соединение **10** — это **1-этинил-4-метоксибензол**, $\text{COc1ccc}(\text{C}\equiv\text{C})\text{cc1}$.

Его концевая алкиновая группа депротонируется *n*-бутиллитием. Образовавшийся ацетирид атакует менее замещённый атом углерода эпоксидного цикла **9**, что после протонирования даёт



Это определяет структуру **11**.

И в этом случае связь углерод–кислород при имеющемся стереоцентре сохраняется. Тем не менее его дескриптор становится **S**, поскольку теперь порядок старшинства следующий:



На начальных этапах сравнения по правилам CIP обе углеродные цепи равноценны; путь через ароматическое кольцо с бромом в орто-положении в конечном счёте достигает брома и получает старшинство над алкинильной цепью.

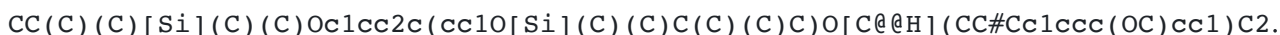
Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами, включающее депротонирование и обработку водой, имеет вид



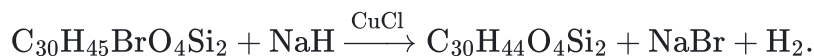
Получается указанная формула $\text{C}_{30}\text{H}_{45}\text{BrO}_4\text{Si}_2$.

Для проверки структуры можно рассмотреть приведённое в условии внутримолекулярное образование арилового эфира из спирта **11** с участием NaH/CuCl по соседней связи арил–бром. При этом образуется пятичленный цикл соединения **12**:

(2S)-5,6-бис[(трет-бутилдиметилсилил)окси]-2-[3-(4-метоксифенил)проп-2-ин-1-ил]-2,3-дигидробензофуран,



Суммарное уравнение циклизации:

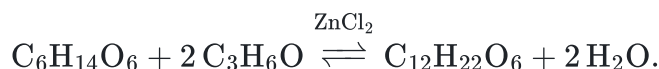


9.2 — Выбор условия А

Исходное вещество **13** — это **D-(+)-маннит**,
 $\text{OC}[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})\text{CO}.$

Реакция с ацетоном, $\text{CC}(=\text{O})\text{C}$, защищает концевые **1,2-** и **5,6-диольные фрагменты** в виде циклических кеталей. Продукт **14** — это **1,2:5,6-ди-О-изопропилиден-D-маннит**,
 $\text{CC1}(\text{C})\text{OC}[\text{C}@\text{H}]([\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}](\text{O})[\text{C}@\text{H}]2\text{COC}(\text{C})(\text{C})\text{O}2)\text{O1}.$

Уравнение равновесия с расставленными коэффициентами:



Безводный ZnCl_2 , вариант (d), — наиболее подходящее условие. Он действует как кислота Льюиса, активируя ацетон, а безводные условия благоприятствуют образованию кеталей.

Пиридин и водный раствор КОН не обеспечивают необходимой кислотной активации. Водный раствор HCl создаёт кислую среду, но большое количество воды препятствует образованию кеталей и способствует его гидролизу.

9.3 — Определение структур 15, 16, 18 и 19

Образование 15: периодатное расщепление центрального диольного фрагмента.

В **14** оба концевых диольных фрагмента защищены, поэтому для периодатного окисления доступны только гидроксильные группы при атомах углерода 3 и 4 исходного маннита.

Периодат образует циклический интермедиат с этим вицинальным диолом и расщепляет связь между двумя указанными атомами углерода. Каждый из них становится атомом углерода альдегидной группы. Обе половины одинаковы и дают **две молекулы ацетонида (R)-глицеринового альдегида, 15**.

Уравнение с расставленными коэффициентами:



Чтобы изобразить **15**, сохраните ацетонидный цикл и стереохимическое расположение, показанные для **17**, но замените его заместитель CH_2OTs на CHO . Стереос центр в цикле имеет конфигурацию **R**.

Образование 16: восстановление альдегида.

Борогидрид натрия восстанавливает альдегидную группу **15** до первичной спиртовой группы. Он не изменяет имеющийся стереос центр и ацетонидный фрагмент.

Таким образом, **16** — это **(S)-солкеталь**. Чтобы изобразить его, замените группу CH_2OTs в **17** на CH_2OH , сохранив изображённую геометрию.

Формальное уравнение восстановления с расставленными коэффициентами, включающее обработку водой, имеет вид



Переход от **R** в **15** к **S** в **16** обусловлен изменением старшинства заместителей, а не обращением конфигурации:

Соединение	Порядок старшинства по CIP при имеющемся стереос центре
15	O цикла > CHO > CH ₂ O цикла > H
16	O цикла > CH ₂ O цикла > CH ₂ OH > H

В **15** альдегидный атом углерода при сравнении рассматривается как (O, O, H), что имеет более высокое старшинство, чем (O, H, H) метиленового атома углерода цикла. После восстановления обе метиленовые ветви первоначально равноценны, но атом кислорода цикла связан с углеродом, тогда как гидроксильный атом кислорода связан с водородом.

Образование 18: тозилрование с последующим гидролизом ацетонида.

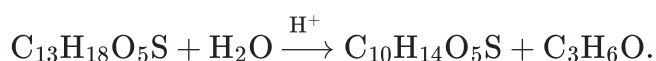
Тозилирование единственной свободной спиртовой группы в **16** даёт приведённое в условии соединение **17**, **4-метилбензолсульфонат [(4R)-2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-ил]метила**, CC1(C)OC[C@H](COS(=O)(=O)C2CCC(C)CC2)O1.

Кислотный гидролиз удаляет ацетонидную защиту, восстанавливая первичную и вторичную гидроксильные группы при сохранении концевой тозилатной группы. Следовательно, **18** имеет следующую последовательность связей:



и конфигурацию **R**.

Уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами:



Таким образом, его формула — $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{S}$, как и требуется.

Образование 19: внутримолекулярное замещение тозилатной группы.

Метоксид депротонирует вторичную спиртовую группу **18**. Образовавшийся алкоголь атакует соседний первичный атом углерода группы CH_2OTs , вытесняя тозилат и образуя эпоксид.

Продукт — **(R)-глицидол, 19**: эпоксид с гидроксиметильным заместителем. Замещение происходит при первичном атоме углерода, поэтому имеющийся стереоцентр сохраняет своё пространственное расположение.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами:



Чтобы изобразить **19**, используйте геометрию эпоксида, показанную для **20**, заменив MsO на HO . Это даёт требуемую формулу $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$.

Последующие превращения, приведённые в условии, позволяют проверить согласованность структур:

- **20, метансульфонат [(2S)-оксиран-2-ил]метила**, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{OC}[\text{C@H}]1\text{CO}1$, образуется при мезилировании первичной спиртовой группы.
- Раскрытие эпоксидного цикла по концевому атому углерода даёт **21, метансульфонат (2R)-3-хлор-2-гидроксипропила**, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{OC}[\text{C@H}](\text{O})\text{CC}1$.
- Последующее внутримолекулярное замещение мезилатной группы даёт приведённый в условии **(R)-эпихлоргидрин, 7**.

Эти стадии сохраняют геометрию стереогенного атома углерода; изменения дескрипторов обусловлены изменениями старшинства заместителей.

9.4 — Определение порядка интермедиатов кетализации

Реагенты — **этиленгликоль (22)**, OCCO , и **2-метоксипроп-1-ен (23)**, $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{OC}$.

Правильная последовательность — $\text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{IV}$ по следующим причинам.

1. **III: изопропильный оксокарбениевый ион, стабилизированный метоксигруппой**, $\text{C}[\text{O}^+]=\text{C}(\text{C})\text{C}$.

Алкен протонируется по концевому атому углерода, превращая его в метильную группу. Донорное взаимодействие с метоксильным атомом кислорода стабилизирует образующийся катион. На рисунке представлена его резонансная структура с положительным зарядом на кислороде и двойной связью углерод–кислород.

2. **II: смешанный кеталь, протонированный по атому кислорода присоединившегося этиленгликоля**, $\text{SOC}(\text{C})(\text{C})[\text{OH}^+]\text{CCO}$.

Один из гидроксильных атомов кислорода этиленгликоля атакует электрофильный атом углерода **III**. Электроны π -связи углерод–кислород переходят на метоксильный атом кислорода. Атакующий атом кислорода теперь имеет три связи и несёт положительный заряд.

3. **I: смешанный кеталь, протонированный по метоксильному атому кислорода**, $\text{C}[\text{OH}^+]\text{C}(\text{C})(\text{C})\text{OCCO}$.

Перенос протона, который может происходить при участии других молекул реакционной смеси, перемещает протон с атома кислорода присоединившегося гликоля на метоксильный атом кислорода. В результате при разрыве связи метоксигруппа может отщепиться в виде подходящей нейтральной уходящей группы.

4. V: изопропильный оксокарбениевый ион, стабилизированный 2-гидроксиэтоксигруппой, $\text{CC}(\text{C})=[\text{O}^+]\text{CCO}$.

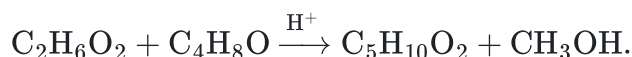
Отщепляется метанол, CO . Донорное взаимодействие с оставшимся эфирным атомом кислорода приводит к оксокарбениевой резонансной форме, изображённой как **V**.

5. IV: O-протонированный 2,2-диметил-1,3-диоксолан, $\text{CC1}(\text{C})\text{OCC}[\text{OH}^+]\text{1}$.

Оставшаяся гидроксильная группа внутримолекулярно атакует электрофильный атом углерода. При этом замыкается пятичленный цикл, а электроны π -связи углерод–кислород переходят на другой атом кислорода.

Наконец, депротонирование **IV** регенерирует кислотный катализатор и даёт **2,2-диметил-1,3-диоксолан (24)**, $\text{CC1}(\text{C})\text{OCCO1}$.

Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Строки SMILES для **III** и **V** кодируют резонансные структуры, изображённые в условии; в действительности положительный заряд делокализован по фрагменту кислород–углерод.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.