

# IChO 2024

Теоретические задачи и решения · Эр-Рияд, Саудовская Аравия · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2024/

## Задача 1: Аммиак

Процесс Габера — Боша, в котором аммиак получают из азота и водорода, — один из наиболее значимых промышленных процессов в истории; по оценкам, он обеспечивает существование примерно половины современного населения Земли. Процесс обычно проводят при постоянных температуре и давлении, равных соответственно 400 °C и 100 бар. Равновесие между реагентами и продуктом устанавливается в реакторе на катализаторах на основе Fe.

Ниже приведены стандартные термодинамические данные для  $N_2$ ,  $H_2$  и  $NH_3$  в газовой фазе. Считайте, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

|                                     | $N_2(g)$ | $H_2(g)$ | $NH_3(g)$ |
|-------------------------------------|----------|----------|-----------|
| $\Delta_f H^\circ / (kJ\ mol^{-1})$ | 0        | 0        | -45.9     |
| $S^\circ / (J\ mol^{-1}\ K^{-1})$   | 191.6    | 130.7    | 192.8     |

### 1.1 — 7 баллов

**Найдите** молярную степень превращения азота (в процентах) в аммиак в условиях производства из стехиометрической смеси азота и водорода. Приведите расчёты, чтобы получить баллы за частичное решение. *Если вам не удалось получить результат, используйте 66% в последующих расчётах.*

Один из реагентов в процессе Габера — Боша — водород, который получают главным образом паровой конверсией метана. Этот двухстадийный процесс начинается с реакции  $CH_4$  с водой с образованием  $H_2$  и  $CO$ . На следующей стадии  $CO$  реагирует с водой с образованием  $CO_2$  и дополнительного количества водорода.

### 1.2 — 2 балла

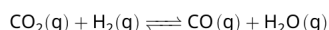
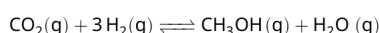
**Запишите** суммарное уравнение реакции для объединённого процесса. **Укажите** массу  $CO_2$ , образующегося в реакции на 1.0 кг  $H_2$  ( $m_{CO_2}$ ).

На практике при паровой конверсии на каждые 1.0 кг водорода образуется 7.0 кг диоксида углерода. Получаемый аммиак классифицируют в зависимости от обращения с  $CO_2$ . При производстве «серого» аммиака  $CO_2$  выбрасывают в атмосферу; при производстве «голубого» аммиака его улавливают и хранят. «Зелёный» аммиак получают из водорода, произведённого без выбросов углерода.

### 1.3 — 3 балла

**Рассчитайте** массу диоксида углерода ( $m_{CO_2, blue}$ ), которую необходимо уловить для производства 40,000 кг «голубого» аммиака. Считайте, что единственным источником диоксида углерода является реальный процесс паровой конверсии. Также считайте, что аммиак получают при равновесии из стехиометрической смеси азота и водорода.

При использовании дешёвого водорода из возобновляемых источников перспективным представляется его превращение совместно с уловленным  $CO_2$  в метанол. Однако при этом протекает конкурирующая реакция с образованием  $CO$ :



В реактор, в котором поддерживают температуру 250 °C и давление 50 бар, подают смесь с молярным соотношением  $CO_2 : H_2$ , равным 1 : 4. Установлено, что при достижении равновесия этих двух реакций степень превращения  $CO_2$  составляет 30%, а степень превращения  $H_2$  — 18.5%. Другие процессы учитывать не требуется.

### 1.4 — 5 баллов

**Рассчитайте** термодинамические константы равновесия (при 250 °C) обеих реакций.

Для гидрирования  $CO_2$  обычно используют гетерогенные медьсодержащие катализаторы. Два конкретных катализатора, содержащих Cu (A и B), показали перспективность для превращения  $CO_2$  в метанол. Эти катализаторы различаются не только скоростью катализируемой реакции, но и площадью поверхности, содержанием Cu и дисперсностью Cu (отношением количества поверхностной Cu к общему количеству Cu в катализаторе).

Дисперсность Cu важна, поскольку только частицы Cu на поверхности активны в гидрировании  $CO_2$ . При таком предположении 1 моль активных центров соответствует 1 молю поверхностной Cu. Эффективность этих активных центров характеризуется частотой оборотов (TOF, количеством молей образовавшегося продукта на моль активных центров за определённое время).

В **таблице** ниже приведены производительность (выраженная как масса полученного метанола на общую массу катализатора за определённое время) и удельная площадь поверхности двух катализаторов. Содержание и дисперсность Cu в катализаторах также определяли следующим образом:

1. Вначале вся медь в катализаторах (предварительно окисленных) находилась в виде Cu(II); её полностью восстановили водородом до Cu(0). Никакие другие компоненты катализаторов, кроме оксидов меди, с водородом не реагировали.

- 
- Reaction scheme for the synthesis of  $\text{Cu}_2\text{O}$  from  $\text{CuO}$ :
- $\text{CuO} \xrightarrow{1. \text{H}_2} \text{Cu}$
  - $\text{Cu} \xrightarrow{2. \text{N}_2\text{O}} \text{Cu}_2\text{O}$
  - $\text{Cu}_2\text{O} \xrightarrow{3. \text{H}_2} \text{Cu}$

2 / 47

## Ответы

- 1.1: Степень превращения азота = 51.0%.
- 1.2:  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ ;  $m_{\text{CO}_2} = 5.46 \text{ kg} \approx 5.5 \text{ kg}$  на  $1.0 \text{ kg}$  водорода. Вещества: метан  $\text{C}$ , вода  $\text{O}$ , диоксид углерода  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$  и водород  $[\text{H}][\text{H}]$ .
- 1.3:  $m_{\text{CO}_2, \text{blue}} = 9.74 \times 10^4 \text{ kg} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg}$ .
- 1.4: Синтез метанола:  $K = 2.26 \times 10^{-5}$ . Образование монооксида углерода:  $K = 1.05 \times 10^{-2}$ . Обе константы безразмерны и относятся к температуре  $250^\circ\text{C}$ .
- 1.5: Катализатор  $A$ : 2.52; катализатор  $B$ : 3.54, в  $\text{g}_{\text{MeOH}} \text{g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{h}^{-1}$ , или 2.5 и 3.5 с точностью до двух значащих цифр.
- 1.6:  $\text{TOF}_A = 41.6 \text{ h}^{-1}$  и  $\text{TOF}_B = 20.1 \text{ h}^{-1}$ , или 42 и 20  $\text{h}^{-1}$  с точностью до двух значащих цифр.
- 1.7: а. Катализатор  $A$  имеет более эффективные активные центры.

## Решение

Молекулярные вещества, используемые в решении, имеют следующие названия и записи SMILES:

| Формула                | Название           | SMILES                   |
|------------------------|--------------------|--------------------------|
| $\text{N}_2$           | Азот               | <chem>N\#N</chem>        |
| $\text{H}_2$           | Водород            | <chem>[H][H]</chem>      |
| $\text{NH}_3$          | Аммиак             | <chem>N</chem>           |
| $\text{CH}_4$          | Метан              | <chem>C</chem>           |
| $\text{H}_2\text{O}$   | Вода               | <chem>O</chem>           |
| $\text{CO}$            | Монооксид углерода | <chem>[C-]\#[O+]</chem>  |
| $\text{CO}_2$          | Диоксид углерода   | <chem>O=C=O</chem>       |
| $\text{CH}_3\text{OH}$ | Метанол            | <chem>CO</chem>          |
| $\text{N}_2\text{O}$   | Оксид азота(I)     | <chem>N\#[N+][O-]</chem> |

Металлическая медь имеет атомную запись SMILES [Cu]. Оксид меди(II), CuO, и оксид меди(I), Cu2O, можно представить в виде формальных ионных формульных единиц [Cu+2].[O-2] и [Cu+].[Cu+].[O-2] соответственно. Эти твёрдые вещества имеют протяжённые структуры; такие записи не описывают их кристаллические решётки или координацию на поверхности.

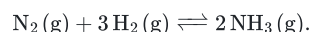
Для газовых равновесий используем активности идеальных газов:

$$a_i = \frac{p_i}{p^\circ}, \quad p^\circ = 1 \text{ bar}.$$

При таком определении термодинамические константы равновесия безразмерны.

### 1.1 — Равновесная степень превращения азота

Уравнение реакции синтеза аммиака с расставленными коэффициентами:



Из приведённых термодинамических данных:

$$\Delta_r H^\circ = 2(-45.9) = -91.8 \text{ kJ mol}^{-1},$$

и

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\circ &= 2(192.8) - 191.6 - 3(130.7) \\ &= -198.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

При  $T = 400 + 273.15 = 673.15 \text{ K}$ :

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ &= \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \\ &= -91800 - (673.15)(-198.1) \\ &= 41551 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{41551}{8.314(673.15)}\right) = 5.96535 \times 10^{-4}.$$

Возьмём исходную смесь из  $1 \text{ mol}$  азота и  $3 \text{ mol}$  водорода. Обозначим через  $x$  долю прореагировавшего азота.

| Вещество      | Исходное количество / моль | Равновесное количество / моль |
|---------------|----------------------------|-------------------------------|
| $\text{N}_2$  | 1                          | $1 - x$                       |
| $\text{H}_2$  | 3                          | $3(1 - x)$                    |
| $\text{NH}_3$ | 0                          | $2x$                          |
| Всего         | 4                          | $4 - 2x$                      |

Поскольку  $p_i = y_i P$ ,

$$K = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\circ)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\circ)(p_{\text{H}_2}/p^\circ)^3} = \frac{4x^2(4-2x)^2}{27(1-x)^4} \left(\frac{p^\circ}{P}\right)^2.$$

При  $P/p^\circ = 100$ , извлекая положительный квадратный корень, получаем

$$\frac{x(2-x)}{(1-x)^2} = \frac{\sqrt{27}}{4}(100)\sqrt{K} = 3.17278.$$

Используя  $x(2-x) = 1 - (1-x)^2$ , получаем

$$\frac{1}{(1-x)^2} - 1 = 3.17278,$$

так что физически допустимый корень равен

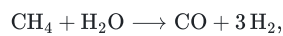
$$x = 1 - \frac{1}{\sqrt{4.17278}} = 0.510461.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{Степень превращения азота} = 100x = 51.0\%}.$$

## 1.2 — Диоксид углерода в объединённом процессе конверсии

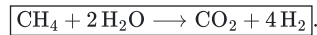
Две стадии с расставленными коэффициентами — паровая конверсия:



и реакция конверсии монооксида углерода водяным паром:



Складывая эти уравнения и сокращая промежуточный продукт — монооксид углерода, получаем



Из приведённых атомных масс получаем

$$M_{\text{H}_2} = 2(1.008) = 2.016 \text{ g mol}^{-1}, \\ M_{\text{CO}_2} = 12.01 + 2(16.00) = 44.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

На четыре моля водорода образуется один моль диоксида углерода. Следовательно,

$$m_{\text{CO}_2} = (1.0 \text{ kg}) \frac{44.01}{4(2.016)} = 5.4576 \text{ kg}.$$

Поэтому

$$\boxed{m_{\text{CO}_2} \approx 5.5 \text{ kg на } 1.0 \text{ kg of hydrogen.}}$$

## 1.3 — Улавливание диоксида углерода при производстве голубого аммиака

Рассмотрим однократное прохождение стехиометрической исходной смеси через реактор с достижением равновесия. Азот и водород имеют одинаковую степень превращения  $x$ , поскольку они подаются и расходуются в соотношении 1 : 3.

На каждые  $2x \text{ mol}$  образовавшегося аммиака исходная смесь содержит  $3 \text{ mol}$  водорода. Следовательно,

$$n_{\text{H}_2, \text{ feed}} = \frac{3}{2x} n_{\text{NH}_3}.$$

Молярная масса аммиака равна

$$M_{\text{NH}_3} = 14.01 + 3(1.008) = 17.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$m_{\text{H}_2, \text{ feed}} = m_{\text{NH}_3} \frac{3M_{\text{H}_2}}{2xM_{\text{NH}_3}} = (40000 \text{ kg}) \frac{3(2.016)}{2(0.510461)(17.034)} = 13911.1 \text{ kg}.$$

В реальном процессе конверсии образуется  $7.0 \text{ kg}$  диоксида углерода на каждый килограмм подаваемого водорода. Следовательно,

$$m_{\text{CO}_2, \text{ blue}} = 7.0 m_{\text{H}_2, \text{ feed}} = 97377.9 \text{ kg}.$$

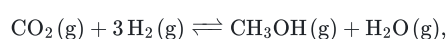
Весь этот диоксид углерода необходимо уловить:

$$\boxed{m_{\text{CO}_2, \text{ blue}} \approx 9.7 \times 10^4 \text{ kg.}}$$

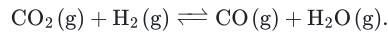
Степень превращения необходимо учитывать, поскольку при равновесии часть поданного водорода остаётся непрореагировавшей.

## 1.4 — Константы равновесия образования метанола и монооксида углерода

Две реакции — синтез метанола:



и обратная реакция конверсии монооксида углерода водяным паром:



Возьмём исходную смесь, содержащую 1.000 mol диоксида углерода и 4.000 mol водорода. Обозначим через  $\xi_{\text{M}}$  и  $\xi_{\text{CO}}$  глубины реакций синтеза метанола и образования монооксида углерода.

Из степени превращения диоксида углерода получаем

$$\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = 0.300 \text{ mol}.$$

Из степени превращения водорода получаем

$$3\xi_{\text{M}} + \xi_{\text{CO}} = (0.185)(4.000) = 0.740 \text{ mol}.$$

Вычитая, получаем

$$2\xi_{\text{M}} = 0.440 \text{ mol},$$

откуда

$$\xi_{\text{M}} = 0.220 \text{ mol}, \quad \xi_{\text{CO}} = 0.080 \text{ mol}.$$

Равновесный состав и парциальные давления при  $P = 50 \text{ bar}$ :

| Вещество           | Равновесное количество / моль  | Парциальное давление / бар |
|--------------------|--------------------------------|----------------------------|
| CO <sub>2</sub>    | $1 - 0.220 - 0.080 = 0.700$    | 7.6754                     |
| H <sub>2</sub>     | $4 - 3(0.220) - 0.080 = 3.260$ | 35.7456                    |
| CH <sub>3</sub> OH | 0.220                          | 2.4123                     |
| H <sub>2</sub> O   | $0.220 + 0.080 = 0.300$        | 3.2895                     |
| CO                 | 0.080                          | 0.87719                    |
| Всего              | 4.560                          | 50.000                     |

Для синтеза метанола  $\Delta\nu = -2$ . Следовательно,

$$K_{\text{M}} = \frac{a_{\text{CH}_3\text{OH}}a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2}a_{\text{H}_2}^3}.$$

Подставляя  $a_i = (n_i/n_{\text{tot}})(P/p^\circ)$ , получаем

$$\begin{aligned} K_{\text{M}} &= \frac{(0.220)(0.300)(4.560)^2}{(0.700)(3.260)^3} \left( \frac{1}{50} \right)^2 \\ &= 2.26351 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{K_{\text{M}} = 2.26 \times 10^{-5}}.$$

Для образования монооксида углерода  $\Delta\nu = 0$ , поэтому общее давление и общее количество вещества сокращаются:

$$\begin{aligned} K_{\text{CO}} &= \frac{a_{\text{CO}}a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{CO}_2}a_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{(0.080)(0.300)}{(0.700)(3.260)} \\ &= 0.0105171. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\boxed{K_{\text{CO}} = 1.05 \times 10^{-2}}.$$

Обе константы безразмерны и соответствуют температуре  $250^\circ\text{C} = 523.15 \text{ K}$ .

### 1.5 — Производство метанола в расчёте на общую массу меди

На стадии 1 оксид меди(II) полностью восстанавливается:



Один моль водорода восстанавливает один моль меди. Таким образом,

$$n_{\text{Cu, total}} = n_{\text{H}_2, \text{ step 1}}.$$

Используя  $M_{\text{Cu}} = 63.55 \text{ g mol}^{-1}$ , получаем содержание меди:

$$\begin{aligned} \left( \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_A &= (5.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.31775 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}, \\ \left( \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \right)_B &= (4.0 \times 10^{-3})(63.55) = 0.25420 \text{ g}_{\text{Cu}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}. \end{aligned}$$

Разделим каждую приведённую скорость образования метанола на соответствующую массовую долю меди:

$$\begin{aligned} r_{A, \text{Cu}} &= \frac{0.80}{0.31775} = 2.5177 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}, \\ r_{B, \text{Cu}} &= \frac{0.90}{0.25420} = 3.5405 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно, с точностью до двух значащих цифр,

$$\boxed{r_{A, \text{Cu}} = 2.5, \quad r_{B, \text{Cu}} = 3.5 \text{ g}_{\text{MeOH}} \text{ g}_{\text{Cu}}^{-1} \text{ h}^{-1}}.$$

## 1.6 — Частоты оборотов

Селективное окисление поверхностной меди на стадии 2 описывается уравнением



На стадии 3 образовавшийся оксид меди(II) восстанавливается:



Таким образом, один моль водорода, израсходованного на стадии 3, соответствует **двум молям поверхностной меди**, а значит, двум молям активных центров:

$$n_{\text{sites}} = 2n_{\text{H}_2, \text{ step 3}}.$$

В расчёте на грамм катализатора:

$$n_{\text{sites}, A} = 2(0.30) = 0.60 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1},$$

$$n_{\text{sites}, B} = 2(0.70) = 1.40 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}.$$

Этим значениям соответствует дисперсность меди

$$D_A = \frac{0.60}{5.0} = 12\%, \quad D_B = \frac{1.40}{4.0} = 35\%.$$

Молярная масса метанола равна

$$M_{\text{CH}_3\text{OH}} = 12.01 + 4(1.008) + 16.00 = 32.042 \text{ g mol}^{-1}.$$

По определению,

$$TOF = \frac{\text{количество молей метанола, образовавшегося за час}}{\text{количество молей активных центров}}.$$

Для катализатора *A*:

$$\begin{aligned} TOF_A &= \frac{0.80/32.042}{0.60 \times 10^{-3}} \\ &= 41.612 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Для катализатора *B*:

$$\begin{aligned} TOF_B &= \frac{0.90/32.042}{1.40 \times 10^{-3}} \\ &= 20.063 \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$TOF_A \approx 42 \text{ h}^{-1}, \quad TOF_B \approx 20 \text{ h}^{-1}.$$

Удельные площади поверхности для этого расчёта не нужны, поскольку расход водорода непосредственно определяет количество активной поверхностной меди.

## 1.7 — Эффективность активных центров

Эффективность активных центров характеризуется частотой оборотов. В данном случае

$$\frac{TOF_A}{TOF_B} = \frac{41.612}{20.063} \approx 2.07.$$

Следовательно, каждый активный центр катализатора *A* производит за единицу времени примерно вдвое больше метанола, чем активный центр катализатора *B*.

Выбираем:

а. Катализатор *A* имеет более эффективные активные центры.

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 2: Электронный нос

Резистивные газовые сенсоры, особенно на основе полупроводниковых оксидов металлов (SMOX), приобретают всё большую популярность. Они способны обнаруживать следовые количества примесей, имеют малые размеры и высокую стабильность, просты в изготовлении и использовании. Эти особенности выделяют сенсоры SMOX среди множества типов газовых сенсоров, работающих на различных физических и химических принципах.

Смешанный оксид **X**, имеющий кристаллическую структуру нормальной шпинели,  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ , является одним из примеров таких материалов SMOX. **X** можно получить разложением на воздухе кристаллогидрата оксалата металла **Z**  $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании до  $140^\circ\text{C}$  кристаллогидрат теряет 19.7% своей массы. Дальнейшее нагревание на воздухе приводит к образованию 2.407 г чёрного **X** при  $500^\circ\text{C}$  и  $3.8 \text{ dm}^3$  углекислого газа при 101325 Па.

**2.1 Определите** формулу **X** и значение *k* в  $\text{ZC}_2\text{O}_4 \cdot k\text{H}_2\text{O}$ . **4 балла**

В структурах шпинели атомы кислорода образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решётку. В нормальных шпинелях катионы  $\text{A}^{2+}$  занимают часть тетраэдрических, а катионы  $\text{B}^{3+}$  — часть октаэдрических позиций решётки.

**2.2 Рассчитайте**, какой процент тетраэдрических позиций занят в нормальной шпинели  $\text{A}^{2+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_4^{2-}$ . **2 балла**

Помимо нормальных шпинелей, общая формула  $MM'_2O_4$  описывает также структуры обращённых и смешанных шпинелей. Здесь  $M$  — катионы с тетраэдрической координацией, а  $M'$  — с октаэдрической, однако, в отличие от нормальных шпинелей, катионы определённого вида не ограничены одним типом позиций решётки. Характерной особенностью структур обращённой шпинели является то, что электронная конфигурация катионов в позициях  $M'$  —  $d^0$ ,  $d^5$  или  $d^{10}$ .

**2.3 Выберите** в листе ответов две из приведённых формул, которые соответствуют структуре обращённой шпинели:  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $FeCr_2O_4$ . **1 балл**

Полупроводники — это материалы, на орбиталях которых имеется небольшой избыток или недостаток электронов, приводящий к возникновению соответственно отрицательных или положительных зарядов (дырок). Эти заряды могут перемещаться в полупроводнике, обеспечивая проведение электрического тока. Химические реакции могут увеличивать или уменьшать заряд полупроводника, изменяя его проводимость.

$X$  является примером полупроводника, в котором электрический ток переносится положительными зарядами (дырками). Для резистивного газового сенсора на основе  $X$  измеряют сопротивление  $R$  в зависимости от времени  $t$ , пропуская газ над сенсором. При этом между газом и поверхностью полупроводника могут протекать окислительно-восстановительные реакции, изменяющие сопротивление сенсора в зависимости от донорных или акцепторных свойств газа. На **рисунке 1** показаны два различных типа сигналов, получаемых таким образом.

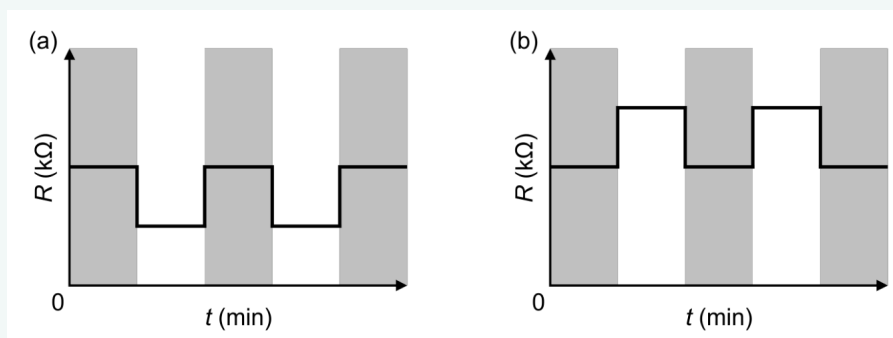


Рисунок 1: зависимость сопротивления от времени для двух возможных типов сигналов, (a) и (b).

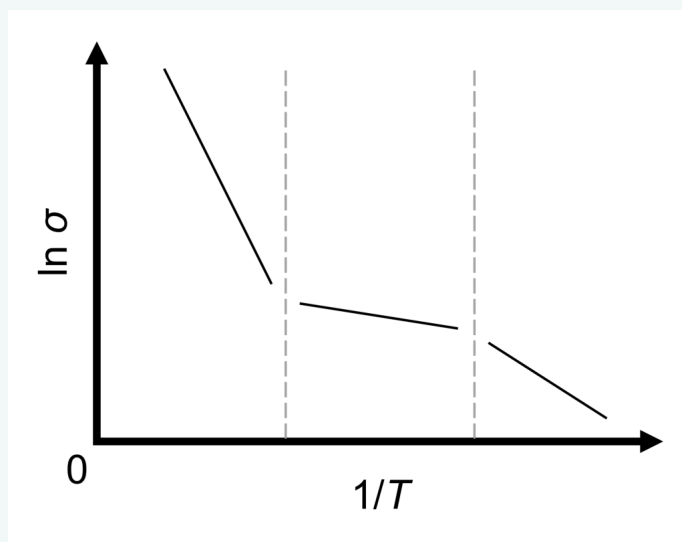
Серые полосы = воздух, белые полосы = воздух + определяемый газ.

**2.4 Сопоставьте** тип сигнала (a или b), получаемого от сенсора на основе  $X$ , с определяемыми газами ( $H_2S$ ,  $O_3$ ,  $NO_2$ ,  $NH_3$ ) при их обнаружении в низких концентрациях. **2 балла**

Зависимость удельной электропроводности ( $\sigma$ )  $X$  от температуры описывается законом Аррениуса:  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$ , где  $E_a$  — энергия активации электропроводности. В различных температурных диапазонах можно выделить три типа электропроводности:

Ионизационная (I): 444–570 K, примесная (II): 585–765 K и собственная (III): 800–905 K.

На приведённом ниже схематическом графике показана зависимость электропроводности от температуры в трёх температурных диапазонах.



**2.5 На основании приведённого выше графика расположите** энергии активации, соответствующие различным типам электропроводности,  $E_a(I)$ ,  $E_a(II)$  и  $E_a(III)$ , в порядке убывания. **3 балла**

|                                        |                                              |                                 |                                                                    |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Постоянная Авогадро:                   | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | Газовая постоянная:             | $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$                      |
| Ионное произведение воды при 298.15 K: | $K_w = 10^{-14}$                             | Нуль шкалы Цельсия:             | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$                              |
| Постоянная Фарадея:                    | $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$               | Постоянная Планка:              | $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$                             |
| Скорость света:                        | $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$      | Стандартное давление:           | $p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$                |
| Уравнение состояния идеального газа:   | $pV = nRT$                                   | Закон Бугера — Ламберта — Бера: | $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$ |
| Энтальпия:                             | $H = U + pV$                                 | Энергия Гиббса:                 | $G = H - TS$                                                       |

|                                                           |                                             |                                                               |                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$ |                                             | Уравнение Гендерсона — Хассельбаха:                           | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left( \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| Уравнение Аррениуса:                                      | $k = A \exp \left( -\frac{E_A}{RT} \right)$ | Интегральное кинетическое уравнение реакции нулевого порядка: | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                                |
| Площадь поверхности сферы:                                | $A = 4\pi R^2$                              | Интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка:  | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                          |
| Объём шара:                                               | $V = \frac{4\pi}{3} R^3$                    | $\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ при $ r  < 1$      |                                                                                 |

## Периодическая таблица

|                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 1                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 18                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1<br>H<br>1.008   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 2<br>He<br>4.003  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 3<br>Li<br>6.94   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 4<br>Be<br>9.01   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 5<br>B<br>10.81   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 6<br>C<br>12.01   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 7<br>N<br>14.01   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 8<br>O<br>16.00   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 9<br>F<br>19.00   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 10<br>Ne<br>20.18 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 11<br>Na<br>22.99 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 12<br>Mg<br>24.30 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 3                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 4                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 5                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 6                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 7                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 8                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 9                 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 10                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 11                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 12                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 13<br>Al<br>26.98 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 14<br>Si<br>28.09 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 15<br>P<br>30.97  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 16<br>S<br>32.06  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 17<br>Cl<br>35.45 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 18<br>Ar<br>39.95 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 19<br>K<br>39.10  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 20<br>Ca<br>40.08 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 21<br>Sc<br>44.96 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 22<br>Ti<br>47.87 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 23<br>V<br>50.94  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 24<br>Cr<br>52.00 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 25<br>Mn<br>54.94 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 26<br>Fe<br>55.85 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 27<br>Co<br>58.93 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 28<br>Ni<br>58.69 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 29<br>Cu<br>63.55 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 30<br>Zn<br>65.38 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 31<br>Ga<br>69.72 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 32<br>Ge<br>72.63 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 33<br>As<br>74.92 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 34<br>Se<br>78.97 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 35<br>Br<br>79.90 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 36<br>Kr<br>83.80 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 37<br>Rb<br>85.47 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 38<br>Sr<br>87.62 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 39<br>Y<br>88.91  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 40<br>Zr<br>91.22 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 41<br>Nb<br>92.91 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 42<br>Mo<br>95.95 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 43<br>Tc<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 44<br>Ru<br>101.1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 45<br>Rh<br>102.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 46<br>Pd<br>106.4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 47<br>Ag<br>107.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 48<br>Cd<br>112.4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 49<br>In<br>114.8 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 50<br>Sn<br>118.7 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 51<br>Sb<br>121.8 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 52<br>Te<br>127.6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 53<br>I<br>126.9  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 54<br>Xe<br>131.3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 55<br>Cs<br>132.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 56<br>Ba<br>137.3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 57-71             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 72<br>Hf<br>178.5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 73<br>Ta<br>180.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 74<br>W<br>183.8  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 75<br>Re<br>186.2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 76<br>Os<br>190.2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 77<br>Ir<br>192.2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 78<br>Pt<br>195.1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 79<br>Au<br>197.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 80<br>Hg<br>200.6 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 81<br>Tl<br>204.4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 82<br>Pb<br>207.2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 83<br>Bi<br>209.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 84<br>Po<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 85<br>At<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 86<br>Rn<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 87<br>Fr<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 88<br>Ra<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 89-103            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 104<br>Rf<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 105<br>Db<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 106<br>Sg<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 107<br>Bh<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 108<br>Hs<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 109<br>Mt<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 110<br>Ds<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 111<br>Rg<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 112<br>Cn<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 113<br>Nh<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 114<br>Fl<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 115<br>Mc<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 116<br>Lv<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 117<br>Ts<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 118<br>Og<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 57<br>La<br>138.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 58<br>Ce<br>140.1 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 59<br>Pr<br>140.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 60<br>Nd<br>144.2 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 61<br>Pm<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 62<br>Sm<br>150.4 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 63<br>Eu<br>152.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 64<br>Gd<br>157.3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 65<br>Tb<br>158.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 66<br>Dy<br>162.5 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 67<br>Ho<br>164.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 68<br>Er<br>167.3 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 69<br>Tm<br>168.9 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 70<br>Yb<br>173.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 71<br>Lu<br>175.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 89<br>Ac<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 90<br>Th<br>232.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 91<br>Pa<br>231.0 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 92<br>U<br>238.0  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 93<br>Np<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 94<br>Pu<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 95<br>Am<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 96<br>Cm<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 97<br>Bk<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 98<br>Cf<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 99<br>Es<br>-     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 100<br>Fm<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 101<br>Md<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 102<br>No<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 103<br>Lr<br>-    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- 2.1:  $X = \text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $k = 2$ .  $X$  — оксид кобальта(II,III); исходное вещество — дигидрат оксалата кобальта(II),  $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .
- 2.2: 12.5% тетраэдрических позиций.
- 2.3:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ : магнетит и феррит никеля(II).
- 2.4: (a) озон,  $\text{O}_3$ ,  $[\text{O}^-][\text{O}^+]=0$ , и диоксид азота,  $\text{NO}_2$ ,  $[\text{O}^-][\text{N}^+]=0$ ; (b) сероводород,  $\text{H}_2\text{S}$ , s, и аммиак,  $\text{NH}_3$ , n.
- 2.5:  $E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II})$ .

## Решение

### 2.1 — Определение оксида и кристаллогидрата

Поскольку исходное вещество содержит только один металл, шпинель должна содержать этот металл в двух степенях окисления и иметь формулу  $Z_3\text{O}_4$ . Суммарное уравнение окисления безводного оксалата на воздухе имеет вид



Следовательно,

$$n(\text{Z}_3\text{O}_4) = \frac{n(\text{CO}_2)}{6}.$$

Принимая температуру газа равной указанной температуре разложения, получаем

$$T = 500 + 273.15 = 773.15 \text{ K}, \quad V = 3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3.$$

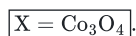
Из уравнения состояния идеального газа, сохраняя дополнительные значащие цифры в промежуточных расчётах, получаем

$$\begin{aligned} n(\text{CO}_2) &= \frac{pV}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(3.8 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(773.15 \text{ K})} \\ &= 0.0598999 \dots \text{ mol} \approx 0.060 \text{ mol}. \end{aligned}$$

Таким образом, молярная масса металла равна

$$M(Z) = \frac{M(Z_3O_4) - 4M(O)}{3} = \frac{1}{3} \left[ \frac{6(2.407 \text{ g})}{0.0598999 \dots \text{ mol}} - 4(16.00 \text{ g mol}^{-1}) \right] \approx 59 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это согласуется с кобальтом, для которого приведена молярная масса  $58.93 \text{ g mol}^{-1}$ , и его чёрным оксидом со структурой нормальной шпинели — оксидом кобальта(II,III):



Его молярная масса равна

$$M(\text{Co}_3\text{O}_4) = 3(58.93) + 4(16.00) = 240.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

В нормальной шпинели ионы кобальта(II),  $\text{Co}^{2+}$ ,  $[\text{Co}+2]$ , занимают тетраэдрические позиции; ионы кобальта(III),  $\text{Co}^{3+}$ ,  $[\text{Co}+3]$ , занимают октаэдрические позиции. Анионная решётка состоит из оксид-ионов,  $\text{O}^{2-}$ ,  $[\text{O}-2]$ . Эти записи SMILES изолированных ионов не описывают протяжённую кристаллическую решётку и геометрию координационного окружения в ней.

Потеря массы при  $140^\circ\text{C}$  обусловлена удалением кристаллизационной воды. Используя

$$M(\text{CoC}_2\text{O}_4) = 58.93 + 2(12.01) + 4(16.00) = 146.95 \text{ g mol}^{-1}$$

и  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18.016 \text{ g mol}^{-1}$ , получаем

$$\frac{18.016k}{146.95 + 18.016k} = 0.197.$$

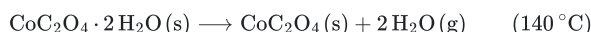
Следовательно,

$$k = \frac{0.197(146.95)}{(1 - 0.197)(18.016)} = 2.001 \dots,$$

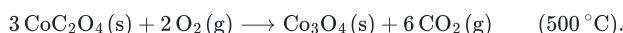
откуда

$$\boxed{k = 2}.$$

Уравнения стадий с расставленными коэффициентами имеют вид



и



Для дигидрата расчётное содержание воды составляет

$$\frac{2(18.016)}{146.95 + 2(18.016)} \times 100\% = 19.69 \dots \% \approx 19.7\%.$$

Молекулярные вещества в этих уравнениях — вода  $\text{O}$ , молекулярный кислород  $\text{O}=\text{O}$  и углекислый газ  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ . Оксалат-ион,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , имеет запись SMILES  $[\text{O-}]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O-}]$ . Ионная запись SMILES для дигидрата оксалата кобальта(II), отражающая только его состав, —  $[\text{Co}+2] \cdot [\text{O-}]\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})[\text{O-}] \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ ; она не задаёт координационную структуру твёрдого вещества. Запись SMILES молекулярного кислорода не указывает его триплетное основное состояние.

## 2.2 — Заполнение тетраэдрических позиций

ГЦК-упаковка, содержащая  $N$  оксид-ионов, имеет  $2N$  тетраэдрических пустот.

Каждая формульная единица нормальной шпинели содержит четыре оксид-иона, которым соответствуют

$$2 \times 4 = 8$$

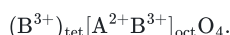
тетраэдрических пустот. Только один её катион  $A^{2+}$  занимает тетраэдрическую пустоту; два катиона  $B^{3+}$  занимают октаэдрические пустоты.

Следовательно,

$$\boxed{\text{Заполнение тетраэдрических позиций} = \frac{1}{8} \times 100\% = 12.5\%}.$$

## 2.3 — Выбор обращённых шпинелей

В нормальной шпинели двухвалентный катион занимает тетраэдрические позиции, а трёхвалентные катионы — октаэдрические. В обращённой шпинели распределение имеет вид



Рассматриваемые ионы — железо(II)  $[\text{Fe}+2]$ , железо(III)  $[\text{Fe}+3]$ , никель(II)  $[\text{Ni}+2]$ , марганец(II)  $[\text{Mn}+2]$ , марганец(III)  $[\text{Mn}+3]$  и хром(III)  $[\text{Cr}+3]$ .

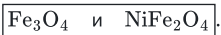
Их распределение в четырёх предложенных оксидах:

| Оксид                                                     | Тетраэдрические катионы на формульную единицу | Октаэдрические катионы на формульную единицу    | Тип        |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------|
| $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , оксид железа(II,III) (магнетит) | $\text{Fe}^{3+}, d^5$                         | $\text{Fe}^{2+}, d^6$ , и $\text{Fe}^{3+}, d^5$ | Обращённая |
| $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , феррит никеля(II)             | $\text{Fe}^{3+}, d^5$                         | $\text{Ni}^{2+}, d^8$ , и $\text{Fe}^{3+}, d^5$ | Обращённая |
| $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , оксид марганца(II,III)          | $\text{Mn}^{2+}, d^5$                         | Два $\text{Mn}^{3+}$ , каждый $d^4$             | Нормальная |
| $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , хромит железа(II)             | $\text{Fe}^{2+}, d^6$                         | Два $\text{Cr}^{3+}$ , каждый $d^3$             | Нормальная |

Высокоспиновый ион  $\text{Fe}^{3+}$  с конфигурацией  $d^5$  имеет нулевую энергию стабилизации кристаллическим полем как при тетраэдрической, так и при октаэдрической координации. Поэтому предпочтение октаэдрической координации ионами  $\text{Fe}^{2+}$  и особенно  $\text{Ni}^{2+}$  способствует образованию обращённых структур у двух ферритов.

В остальных предложенных веществах ионы  $\text{Mn}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  предпочитают октаэдрическую координацию, что благоприятствует нормальным структурам.

Таким образом, следует выбрать две формулы:



Приведённый в условии критерий, согласно которому катионы  $M'$  (в октаэдрических позициях) в обращённой шпинели имеют конфигурацию  $d^0$ ,  $d^5$  или  $d^{10}$ , по-видимому, содержит ошибку в обозначении позиций: в обеих выбранных обращённых шпинелях октаэдрические позиции занимают  $d^6 \text{Fe}^{2+}$  или  $d^8 \text{Ni}^{2+}$  наряду с  $d^5 \text{Fe}^{3+}$ , тогда как тетраэдрические позиции занимают только  $d^5 \text{Fe}^{3+}$ .

2.4 — Отклик сенсора на газы

Этот оксид является полупроводником p-типа: его подвижные носители заряда — дырки.

Газ-окислитель, являющийся акцептором электронов, отнимает электроны у поверхности полупроводника, увеличивая концентрацию дырок. Электропроводность возрастает, а сопротивление уменьшается, что даёт **сигнал (а)** на белых интервалах.

Газ-восстановитель, являющийся донором электронов, поставяляет электроны, которые рекомбинируют с дырками. Электропроводность уменьшается, а сопротивление возрастает, что даёт **сигнал (b)**.

| Определяемое вещество                                     | Окислительно-восстановительные свойства | Влияние на концентрацию дырок | Сопротивление при воздействии газа | Сигнал   |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|----------|
| Сероводород, $\text{H}_2\text{S}$ , s                     | Восстановитель; донор электронов        | Уменьшает                     | Возрастает                         | <b>b</b> |
| Озон, $\text{O}_3$ , $[\text{O}-][\text{O+}]=0$           | Окислитель; акцептор электронов         | Увеличивает                   | Уменьшается                        | <b>a</b> |
| Диоксид азота, $\text{NO}_2$ , $[\text{O-}][\text{N+}]=0$ | Окислитель; акцептор электронов         | Увеличивает                   | Уменьшается                        | <b>a</b> |
| Аммиак, $\text{NH}_3$ , n                                 | Восстановитель; донор электронов        | Уменьшает                     | Возрастает                         | <b>b</b> |

Записи SMILES озона и диоксида азота показывают отдельные резонансные структуры. Обе молекулы имеют угловую форму, а диоксид азота является радикалом. Перенос электронов на поверхности и вызванные им изменения концентрации носителей заряда описаны выше; сами по себе молекулярные записи SMILES их не отражают.

2.5 — Порядок энергий активации

Логарифмируя выражение Аррениуса, получаем

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T}.$$

Таким образом, угловой коэффициент графика зависимости  $\ln \sigma$  от  $1/T$  равен

$$\text{угловой коэффициент} = -\frac{E_a}{R}.$$

Большему модулю отрицательного углового коэффициента соответствует большая энергия активации.

Поскольку по горизонтальной оси отложена величина  $1/T$ , температура уменьшается слева направо. Поэтому три участка соответствуют:

| Положение на графике | Температурный диапазон | Тип электропроводности | Модуль углового коэффициента |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------------|
| Слева                | 800–905 K              | Собственная, III       | Наибольший                   |
| В середине           | 585–765 K              | Примесная, II          | Наименьший                   |
| Справа               | 444–570 K              | Ионизационная, I       | Промежуточный                |

Следовательно,

$$E_a(\text{III}) > E_a(\text{I}) > E_a(\text{II}).$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Тирозиназа

Фермент тирозин-3-монооксигеназа играет важную биологическую роль, поскольку катализирует начальную, лимитирующую стадию биосинтеза нейромедиатора дофамина. На этой первой стадии из аминокислоты L-тирозина (Tyr) в присутствии растворённого кислорода, тетрагидрофолиевой кислоты и ионов железа(II) образуется L-ДОФА. На следующей стадии другой фермент превращает L-ДОФА в дофамин.

NC(Cc1ccc(O)cc1)C(=O)O

L-Tyrosine

NC(Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O

L-DOPA

NCCc1ccc(O)c(O)c1

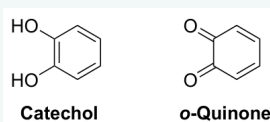
Dopamine

Активность фермента тирозин-3-монооксигеназы хорошо описывается простейшей моделью ферментативного действия — уравнением Михаэлиса–Ментен. Оно выражает скорость образования ( $r$ ) L-ДОФА как функцию концентраций фермента ( $E$ ) и субстрата Туг ( $S$ ) следующим образом:

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

При необходимости в этой задаче можно использовать следующие значения числа оборотов фермента ( $k = 250 \text{ min}^{-1}$ ) и константы Михаэлиса ( $K_M = 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$ ).

Пирокатехин (1,2-дигидроксibenзол) необратимо инактивирует фермент тирозин-3-монооксигеназу, переводя его в неактивную форму. При смешивании тщательно очищенного образца пирокатехина с ферментом в отсутствие растворённого кислорода никаких изменений не наблюдается. Следовательно, существенную роль должна играть реакция пирокатехина с растворённым кислородом, в результате которой образуется о-хинон.



Этот процесс можно исследовать в отсутствие фермента. В пробном опыте в реакторе, не сообщаемом с атмосферным воздухом, при  $37^\circ\text{C}$  и pH 7.5 были получены следующие кинетические данные:

| время (мин) | концентрация пирокатехина ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ) | концентрация кислорода ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ) | концентрация о-хинона ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) |
|-------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| 0           | 2.00                                                | 0.200                                            | 0                                                 |
| 20.0        | 1.97                                                | 0.170                                            | 30                                                |
| 40.0        | 1.94                                                | 0.140                                            | 60                                                |
| 60.0        | 1.91                                                | 0.111                                            | 89                                                |
| 80.0        | 1.88                                                | 0.083                                            | 117                                               |
| 100.0       | 1.85                                                | 0.054                                            | 146                                               |

### 3.1 — 5.0 балла

**Определите** единственный побочный продукт (не являющийся ни одной из молекул, приведённых в таблице выше) и на основании кинетических данных **запишите** уравнение процесса с расставленными коэффициентами, используя молекулярные формулы.

### 3.2 — 2.0 балла

**Рассчитайте** начальную скорость ( $r_0$ ) образования о-хинона в этом опыте и укажите соответствующую единицу измерения.

Кинетическое уравнение процесса определяли, варьируя начальные концентрации реагентов. Изменение концентрации кислорода не влияло на начальную скорость процесса. При различных концентрациях пирокатехина были получены следующие начальные скорости образования о-хинона:

| концентрация пирокатехина ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ) | начальная скорость образования о-хинона ( $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ ) |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.0                                                 | 0.75                                                                                 |
| 4.0                                                 | 3.0                                                                                  |
| 6.0                                                 | 4.5                                                                                  |
| 8.0                                                 | 6.0                                                                                  |
| 10.0                                                | 7.5                                                                                  |

### 3.3 — 5.0 балла

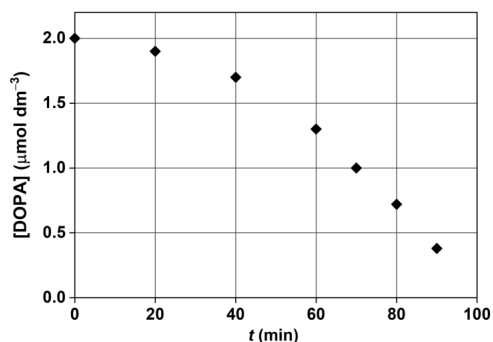
**Определите** кинетическое уравнение реакции между пирокатехином и кислородом с образованием о-хинона. **Рассчитайте** константу скорости этого процесса ( $k_{\text{catechol}}$ ) и укажите соответствующую единицу измерения.

В отдельных опытах было подтверждено, что ни о-хинон, ни побочный продукт не инактивируют фермент ни по отдельности, ни даже совместно.

Однако в опыте, в котором фермент взаимодействовал с пирокатехином в присутствии растворённого кислорода, инактивация наблюдалась.

Опыт проводили в открытом сосуде, чтобы кислород, расходуемый в процессе, мог непрерывно восполняться из воздуха. Начальная концентрация фермента составляла  $4.2 \text{ nmol dm}^{-3}$ , начальная концентрация пирокатехина —  $2.00 \text{ mmol dm}^{-3}$ , температура —  $37^\circ\text{C}$ , а pH — 7.5.

Из реакционной смеси фермента и пирокатехина регулярно отбирали пробы и определяли активность фермента, добавляя L-тирозин, тетрагидрофолевую кислоту и ионы железа(II). При измерении активности фермента концентрация добавленного L-тирозина составляла  $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ , а концентрацию L-ДОФА в каждой анализируемой пробе измеряли через 2.0 минуты. Были получены следующие результаты:



| время реакции инактивации $t$ (мин) | концентрация L-ДОФА через 2.0 минуты после начала определения активности $[DOPA]$ ( $\mu\text{mol dm}^{-3}$ ) |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0                                   | 2.0                                                                                                           |
| 20.0                                | 1.9                                                                                                           |
| 40.0                                | 1.7                                                                                                           |
| 60.0                                | 1.3                                                                                                           |
| 70.0                                | 1.00                                                                                                          |
| 80.0                                | 0.72                                                                                                          |
| 90.0                                | 0.38                                                                                                          |

### 3.4 — 4.0 балла

**Выведите** формулу, позволяющую рассчитать текущую концентрацию активного фермента ( $[E]$ ) по данным этих опытов через  $k$  ( $= 250 \text{ min}^{-1}$ ),  $K_M$  ( $= 0.49 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) и/или концентрации реагентов.

Зависимость концентрации активного фермента от времени хорошо описывается параболой ( $[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$ ), где  $k_{\text{obs}}$  — наблюдаемая константа скорости (то есть константа, которую впоследствии можно выразить через константы скоростей элементарных стадий и начальные концентрации), а  $[E]_0$  — начальная концентрация фермента.

### 3.5 — 3.0 балла

**Укажите** значение  $k_{\text{obs}}$  с соответствующей единицей измерения.

### 3.6 — 3.0 балла

**Определите** первый период полупревращения в реакции инактивации фермента. **Выведите** формулу, выражающую первый период полупревращения как функцию начальной концентрации фермента и  $k_{\text{obs}}$ .

Первые периоды полупревращения при инактивации фермента были определены и при других начальных концентрациях пирокатехина. В этих случаях зависимости концентраций активного фермента от времени также очень хорошо описывались параболой.

| концентрация пирокатехина ( $\text{mmol dm}^{-3}$ ) | первый период полупревращения (мин) |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|
| 1.0                                                 | 140                                 |
| 4.0                                                 | 35                                  |
| 6.0                                                 | 23                                  |
| 8.0                                                 | 17.5                                |
| 10.0                                                | 14                                  |

### 3.7 — 6.0 балла

**Выведите** кинетическое уравнение процесса инактивации фермента, согласующееся со всеми экспериментальными наблюдениями.

### 3.8 — 3.0 балла

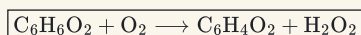
Какие реагенты участвуют в лимитирующей стадии процесса инактивации фермента? **Выберите** ЕДИНСТВЕННЫЙ правильный вариант в листе ответов.

- A) пирокатехин +  $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- B) пирокатехин + о-хинон  $\longrightarrow \dots$
- C) о-хинон +  $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- D) фермент + 2 пирокатехин  $\longrightarrow \dots$
- E) фермент +  $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- F) 2 пирокатехин +  $\text{O}_2 \longrightarrow \dots$
- G) фермент + пирокатехин  $\longrightarrow \dots$
- H) фермент + побочный продукт  $\longrightarrow \dots$

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- 3.1: Пероксид водорода,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , SMILES  $\text{OO}$ .



- 3.2:  $r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ .

- 3.3:  $r = k_{\text{catechol}}[\text{пирокатехин}]$ , первый порядок по пирокатехину и нулевой порядок по кислороду в исследованном диапазоне, причём

$$k_{\text{catechol}} = 7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

- 3.4: При продолжительности определения активности  $\tau = 2.0 \text{ min}$ ,

$$[E] = \frac{[\text{DOPA}](K_M + [S])}{k\tau[S]}.$$

- 3.5:

$$k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2} = 4.2 \times 10^{-13} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

- 3.6: Приблизительно  $70 \text{ min}$ , причём

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}.$$

- 3.7: Обозначив  $C = [\text{пирокатехин}]$ ,  $Q = [o\text{-хинон}]$  и  $C_0 = C(0)$ , получаем согласующееся с данными кинетическое уравнение

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t, \quad k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

- 3.8: В — пирокатехин + *o*-хинон. Пирокатехин: Oc1ccccc1O; *o*-хинон: O=C1C=CC=CC1=O.

## Решение

### 3.1 — Определение побочного продукта и уравнение реакции с расставленными коэффициентами

Рассматриваемые молекулы — пирокатехин (бензол-1,2-диол), Oc1ccccc1O, с формулой  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ; молекулярный кислород,  $\text{O}=\text{O}$ ; и *o*-хинон (1,2-бензохинон), O=C1C=CC=CC1=O, с формулой  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ .

За первые  $20.0 \text{ min}$ ,

$$-\Delta[\text{пирокатехин}] = 2.00 - 1.97 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3},$$

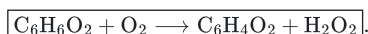
$$-\Delta[\text{O}_2] = 0.200 - 0.170 = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3},$$

и

$$\Delta[o\text{-хинон}] = 30 \mu\text{mol dm}^{-3} = 0.030 \text{ mmol dm}^{-3}.$$

Таким образом, расход пирокатехина, расход кислорода и образование хинона происходят в молярном соотношении  $1 : 1 : 1$ .

При превращении одной молекулы пирокатехина в одну молекулу хинона отщепляются два атома водорода. Поскольку при этом расходуется одна молекула кислорода, из баланса атомов следует, что вторым продуктом должен быть пероксид водорода,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OO}$ :



В обеих частях уравнения содержится по шесть атомов углерода, шесть атомов водорода и четыре атома кислорода.

### 3.2 — Начальная скорость образования хинона

По первому временному интервалу определяем начальный наклон:

$$r_0 \simeq \frac{[\text{хинон}]_{20} - [\text{хинон}]_0}{20.0 - 0} = \frac{30 - 0}{20.0}.$$

Следовательно,

$$r_0 = 1.5 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Для следующего интервала получается такой же наклон в пределах точности данных.

### 3.3 — Кинетическое уравнение и константа скорости окисления пирокатехина

Запишем эмпирическое кинетическое уравнение в виде

$$r = k_{\text{catechol}}[\text{пирокатехин}]^a[\text{O}_2]^b.$$

Изменение концентрации кислорода не изменяет начальную скорость, поэтому  $b = 0$  в исследованном диапазоне концентраций.

Увеличение концентрации пирокатехина с  $1.0$  до  $4.0 \text{ mmol dm}^{-3}$  увеличивает скорость с  $0.75$  до  $3.0 \mu\text{mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ , то есть также в четыре раза. Все остальные измерения показывают ту же пропорциональность. Следовательно,  $a = 1$ , и

$$r = k_{\text{catechol}}[\text{пирокатехин}].$$

Приведём единицы концентрации в числителе и знаменателе к одинаковому виду:

$$k_{\text{catechol}} = \frac{0.75 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{1.0 \text{ mmol dm}^{-3}} = \boxed{7.5 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}.$$

Нулевой порядок по кислороду справедлив, пока кислород присутствует в условиях опыта; это не означает, что окисление может протекать без кислорода.

### 3.4 — Концентрация активного фермента по результатам определения активности

Субстратом при определении активности служит L-тирозин,  $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{Cc1ccc(O)c(c1)C(=O)O})$ , а измеряемым продуктом является L-ДОФА,  $\text{N}[\text{C}@\text{H}](\text{Cc1ccc(O)c(O)c1)C(=O)O}$ . Эти SMILES соответствуют нейтральным структурам, приведённым в условии, с *S*-конфигурацией обеих L-аминокислот.

Обозначим через  $\tau = 2.0 \text{ min}$  продолжительность определения активности, отличную от времени инактивации  $t$ . Максимальная концентрация продукта составляет всего  $2.0 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$  по сравнению с концентрацией субстрата  $10.0 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Таким образом, доля израсходованного субстрата составляет не более

$$\frac{2.0 \times 10^{-3}}{10.0} \times 100\% = 0.020\%,$$

и  $[S]$  можно считать постоянной.

В приближении кратковременного определения активности, при котором концентрация активного фермента в отобранной пробе остаётся практически постоянной,

$$\frac{[\text{DOPA}]}{\tau} = r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}.$$

После преобразования получаем

$$\boxed{[E] = \frac{[\text{DOPA}]}{k\tau} \left( 1 + \frac{K_M}{[S]} \right)}.$$

Численно,

$$[E] = [\text{DOPA}] \frac{0.49 + 10.0}{250(2.0)(10.0)} = 0.002098[\text{DOPA}],$$

если обе концентрации выражены в одинаковых единицах. Эквивалентная запись:

$$\boxed{\frac{[E]}{\text{nmol dm}^{-3}} = 2.098 \frac{[\text{DOPA}]}{\mu\text{mol dm}^{-3}}}.$$

Для начальной пробы это даёт  $2.098(2.0) = 4.196 \text{ nmol dm}^{-3}$ , что согласуется с указанным значением  $4.2 \text{ nmol dm}^{-3}$ .

### 3.5 — Наблюдаемая константа скорости

Из

$$[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}} t^2,$$

получаем

$$k_{\text{obs}} = \frac{[E]_0 - [E](t)}{t^2}.$$

При  $t = 90.0 \text{ min}$ ,

$$[E](90) = 2.098(0.38) = 0.79724 \text{ nmol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$k_{\text{obs}} = \frac{4.2 - 0.79724}{(90.0)^2} = 4.2009 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}.$$

С разумной точностью,

$$\boxed{k_{\text{obs}} \approx 4.2 \times 10^{-4} \text{ nmol dm}^{-3} \text{ min}^{-2}}.$$

Аппроксимация по всем измерениям даёт приблизительно  $4.20 \times 10^{-4}$  в тех же единицах. Размерность этой константы — концентрация, делённая на квадрат времени, как и требуется уравнением параболы.

### 3.6 — Первый период полупревращения

Измеренная концентрация ДОФА пропорциональна концентрации активного фермента. Она уменьшается с  $2.0$  до  $1.00 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$  при  $t = 70.0 \text{ min}$ , поэтому экспериментальный первый период полупревращения составляет приблизительно

$$\boxed{t_{1/2} \approx 70 \text{ min}}.$$

В общем случае подстановка  $[E](t_{1/2}) = [E]_0/2$  даёт

$$\frac{[E]_0}{2} = [E]_0 - k_{\text{obs}} t_{1/2}^2.$$

Таким образом,

$$\boxed{t_{1/2} = \sqrt{\frac{[E]_0}{2k_{\text{obs}}}}}.$$

Используя коэффициент из 3.5, получаем

$$t_{1/2} = \sqrt{\frac{4.2}{2(4.2 \times 10^{-4})}} = 70.7 \text{ min},$$

что согласуется со значением около 70 min, полученным из округлённых экспериментальных данных.

### 3.7 — Кинетическое уравнение инактивации фермента

Пусть

$$C = [\text{пирокатехин}], \quad Q = [o\text{-хинон}], \quad C_0 = C(0).$$

Сначала продифференцируем наблюдаемую параболическую зависимость:

$$r_I \equiv -\frac{d[E]}{dt} = 2k_{\text{obs}}t.$$

Таким образом, скорость убыви активного фермента возрастает приблизительно линейно со временем.

Далее, данные о периодах полупревращения показывают, что

$$C_0 t_{1/2} \approx 140 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}.$$

Например,  $1.0(140) = 4.0(35) = 8.0(17.5) = 10.0(14) = 140$ ; для значения 6.0 получается 138, что согласуется с округлением. Следовательно,

$$t_{1/2} \propto C_0^{-1}.$$

При фиксированной начальной концентрации фермента из соотношения, полученного в 3.6, тогда следует

$$k_{\text{obs}} \propto t_{1/2}^{-2} \propto C_0^2.$$

Записав  $k_{\text{obs}} = aC_0^2$ , получаем непосредственно выведенное кинетическое уравнение с явной зависимостью от времени:

$$r_I = 2aC_0^2 t.$$

Чтобы выразить его через концентрации реагирующих частиц, воспользуемся уравнением образования хинона:

$$\frac{dQ}{dt} = k_{\text{catechol}} C.$$

Для приближённой параболической модели примем  $C \simeq C_0$ . Это разумно в пределах описанного опыта: самостоятельное окисление пирокатехина изменяет его концентрацию лишь примерно на 6.5% за 90 min. При пренебрежимо малой начальной концентрации хинона,

$$Q(t) \simeq k_{\text{catechol}} C_0 t.$$

Поэтому кинетическое уравнение первого порядка как по пирокатехину, так и по хинону даёт

$$r_I = k_I C Q \simeq k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t,$$

что в точности соответствует требуемым зависимостям от времени и начальной концентрации пирокатехина. Следовательно, согласующееся с данными кинетическое уравнение имеет вид

$$-\frac{d[E]}{dt} = k_I [\text{пирокатехин}] [o\text{-хинон}].$$

Интегрируя в тех же приближениях,

$$[E](t) \simeq [E]_0 - \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2 t^2,$$

получаем

$$k_{\text{obs}} = \frac{1}{2} k_I k_{\text{catechol}} C_0^2.$$

Здесь  $k_I$  определена для скорости убыви активного фермента и включает любой постоянный выход инактивации на один акт медленной реакции. Её значение, найденное по экспериментальным данным, составляет

$$k_I = \frac{2(4.2 \times 10^{-13})}{(7.5 \times 10^{-4})(2.00 \times 10^{-3})^2} \approx 2.8 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Эта модель объясняет наблюдения медленным образованием инактивирующей частицы из пирокатехина и хинона с последующей быстрой реакцией с ферментом. Кислород необходим для образования хинона; хинон и пероксид водорода без пирокатехина не обеспечивают этот путь. Концентрация фермента не входит в выражение скорости лимитирующей стадии, пока активного фермента остаётся достаточно для связывания образующихся частиц.

### 3.8 — Реагенты лимитирующей стадии

Выведенное выше кинетическое уравнение показывает, что скорость пропорциональна произведению концентраций пирокатехина и хинона. Следовательно, соответствующие реагенты из предложенного списка —

$$\boxed{\text{В: пирокатехин} + o\text{-хинон}}.$$

Пирокатехин — это Oc1ccccc1O, а *o*-хинон — O=C1C=CC=CC1=O.

Хинон накапливается приблизительно линейно со временем, поэтому его медленная реакция с пирокатехином, концентрация которого почти постоянна, приводит к образованию инактивирующих частиц с возрастающей скоростью. Это обуславливает наблюдаемую квадратичную убыль активного фермента.

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 4: Калий

Калий стал первым металлом, полученным электролизом (1807). Гемфри Дэви использовал гальванические элементы и электроды, погружённые в расплав КОН.

**4.1 Приведите** уравнения процессов, протекающих на катоде (1) и аноде (2), с расставленными коэффициентами. **2 балла**

Малоизвестно, что всего через год после Дэви французские химики получили калий химическим восстановлением. В одном из методов использовали смесь карбоната калия и тонкоизмельчённого углерода. Эту смесь нагревали до очень высоких температур в ружейном стволе. Из конца ствола выходили монооксид углерода и пары калия; там металл можно было сконденсировать в твёрдом виде.

**4.2 Запишите** уравнение реакции, в которой образуются только эти два продукта, с расставленными коэффициентами. **1 балл**

Химический способ получения калия давал низкий выход. В зависимости от условий в ружейном стволе оставалось значительное количество красноватой пасты. В 1825 году Гмелин выделил из этого остатка интересное соединение (**X**) путём перекристаллизации из воды. Точная структура побочного продукта **X** была установлена более чем полтора века спустя.

**X** — кристаллогидрат соли (2 моль воды : 1 моль соли), образующий золотисто-жёлтые кристаллы. Его анион имеет исключительно симметричную (что подтверждается колебательными спектрами) и устойчивую плоскую циклическую структуру.

Двухосновная кислота (**Y**), которую можно получить из соли **X**, имеет удивительно низкие (по крайней мере, на первый взгляд) значения  $pK_a$ : 0.8 и 2.2.

**4.3 Укажите** pH, при котором 95% всей растворённой кислоты **Y** находится в нейтральной кислотной форме. **3 балла**

**4.4 Рассчитайте** pH раствора соли **X** с концентрацией  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  в чистой воде. **4 балла**

Ключевым этапом установления структуры **X** стала обработка безводной соли иодметаном. Соль реагировала с двумя эквивалентами иодметана. Полученное соединение, обладавшее некоторой летучестью, имело молярную массу  $170.12 \text{ g/mol}$  (измеренную с помощью масс-спектрометра).

В смеси также был обнаружен ряд аналогичных солей в меньших количествах. Соответствующие калиевые соли при обработке двумя эквивалентами MeI давали производные с молярными массами:  $142.11 \text{ g/mol}$ ,  $114.10 \text{ g/mol}$ ,  $198.13 \text{ g/mol}$ .

**4.5 Приведите** простейшую формулу соединения Гмелина **X**. **4 балла**

**4.6 Изобразите** структуру свободной кислоты **Y**. **3 балла**

Необычайную устойчивость ряда анионов в солях, аналогичных **X**, можно объяснить делокализацией электронов.

**4.7 Изобразите** по одной резонансной структуре, вносящей существенный вклад, для аниона каждой из четырёх солей. **4 балла**

|                                                           |                                              |                                                               |                                                                               |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| Постоянная Авогадро:                                      | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ | Газовая постоянная:                                           | $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$                                 |
| Ионное произведение воды при 298.15 K:                    | $K_w = 10^{-14}$                             | Нуль шкалы Цельсия:                                           | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$                                         |
| Постоянная Фарадея:                                       | $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$               | Постоянная Планка:                                            | $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$                                        |
| Скорость света:                                           | $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$      | Стандартное давление:                                         | $p^\circ = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$                           |
| Уравнение состояния идеального газа:                      | $pV = nRT$                                   | Закон Бугера — Ламберта — Бера:                               | $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$            |
| Энтальпия:                                                | $H = U + pV$                                 | Энергия Гиббса:                                               | $G = H - TS$                                                                  |
| $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$ |                                              | Уравнение Гендерсона — Хассельбаха:                           | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| Уравнение Аррениуса:                                      | $k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$     | Интегральное кинетическое уравнение реакции нулевого порядка: | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                              |
| Площадь поверхности сферы:                                | $A = 4\pi R^2$                               | Интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка:  | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                        |
| Объём шара:                                               | $V = \frac{4\pi}{3} R^3$                     | $\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ при $ r  < 1$      |                                                                               |

## Периодическая таблица

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| 1                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 18                |                 |                 |                 |                   |
| 1<br>H<br>1.008   | 2                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13                | 14                | 15              | 16              | 17              | 2<br>He<br>4.003  |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01 | 8<br>O<br>16.00 | 9<br>F<br>19.00 | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.30 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |                 |                 |                 |                   |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |                 |                 |                 |                   |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |                 |                 |                 |                   |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |                 |                 |                 |                   |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                 |                 |                 |                   |

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

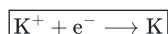
- 4.1 Катод (1):  $\text{K}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{K}$ . Анод (2):  $4 \text{OH}^- \longrightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$ .
- 4.2  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{C} \longrightarrow 2 \text{K}(\text{g}) + 3 \text{CO}(\text{g})$ .
- 4.3  $\text{pH} = -0.48$ .
- 4.4  $\text{pH} = 7.21$ , с учётом автоионизации воды при 298.15 K.
- 4.5 X — дигидрат кроконата калия,  $\text{K}_2\text{C}_5\text{O}_5 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{C}_5\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_7$  в виде простейшей формулы элементного состава. SMILES:  $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}-]\text{C}1=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O} \cdot \text{O} \cdot \text{O}$ .
- 4.6 Y — кроконовая кислота,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ , также называемая 4,5-дигидроксициклопент-4-ен-1,2,3-трионом. SMILES:  $\text{OC}1=\text{C}(\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$ .
- 4.7 Ниже приведено по одной резонансной структуре, вносящей существенный вклад, для каждого аниона. В каждой из них имеются два отрицательно заряженных атома кислорода, связанных одинарными связями с соседними атомами углерода цикла, двойная связь между этими атомами углерода и карбонильные группы на всех остальных атомах углерода цикла.

| Анион     | Формула                     | SMILES одной резонансной структуры                                                                                      |
|-----------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кроконат  | $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ | $[\text{O}-]\text{C}1=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$                    |
| Скварат   | $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ | $[\text{O}-]\text{C}1=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$                                       |
| Дельтат   | $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$ | $[\text{O}-]\text{C}1=\text{C}([\text{O}-])\text{C}1=\text{O}$                                                          |
| Родизонат | $\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$ | $[\text{O}-]\text{C}1=\text{C}([\text{O}-])\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}(=\text{O})\text{C}1=\text{O}$ |

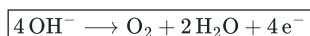
## Решение

### 4.1

В расплаве гидроксида калия катионы калия принимают электроны на катоде:



Гидроксид-ионы отдают электроны на аноде, образуя кислород и воду:



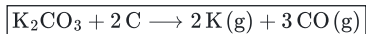
Баланс соблюден как по атомам, так и по заряду. Умножение катодного уравнения на четыре и сложение уравнений даёт суммарную реакцию:



Соответствующие вещества и частицы: гидроксид калия,  $[\text{K}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ ; катион калия,  $[\text{K}^+]$ ; калий,  $[\text{K}]$ ; гидроксид-ион,  $[\text{OH}^-]$ ; молекулярный кислород,  $\text{O}=\text{O}$ ; и вода,  $\text{O}$ . SMILES атома калия не описывает металлическую связь в объёмном металле.

### 4.2

Одна формульная единица карбоната калия содержит два атома калия и три атома кислорода. Поскольку монооксид углерода — единственный кислородсодержащий продукт, должны образоваться три молекулы монооксида углерода. Для этого требуются два атома углерода в дополнение к атому углерода карбоната:



SMILES карбоната калия —  $[\text{K}^+] \cdot [\text{K}^+] \cdot [\text{O}-]\text{C}(=\text{O})[\text{O}-]$ ; SMILES монооксида углерода —  $[\text{C}-]\#[\text{O}^+]$ . Простое вещество углерод представляет собой твёрдое тело с протяжённой структурой и не имеет единой молекулярной записи SMILES.

### 4.3

Обозначим двухосновную кислоту как  $\text{H}_2\text{A}$ ; для неё устанавливаются равновесия



Здесь  $\text{H}^+$ , SMILES протона  $[\text{H}^+]$ , — общепринятое сокращённое обозначение в кислотно-основных реакциях в водном растворе. Конкретные кислота и анионы будут установлены ниже.

Используя обычное приближение идеального раствора с выражением констант через концентрации, получаем

$$K_{a1} = 10^{-0.8} = 0.158489, \quad K_{a2} = 10^{-2.2} = 0.00630957.$$

Пусть  $h = [\text{H}^+]$ , причём концентрации выражены в  $\text{mol dm}^{-3}$ . Равновесные отношения равны

$$\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}}{h}, \quad \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1}K_{a2}}{h^2}.$$

Следовательно, доля нейтральной формы кислоты составляет

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{h^2}{h^2 + K_{a1}h + K_{a1}K_{a2}}.$$

Полагая  $\alpha_0 = 0.95$ , получаем

$$h^2 - 19K_{a1}h - 19K_{a1}K_{a2} = 0.$$

Положительный корень равен

$$h = \frac{19K_{a1} + \sqrt{(19K_{a1})^2 + 76K_{a1}K_{a2}}}{2} = 3.01759 \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\text{pH} = -\log_{10}(3.01759) = -0.47966 \approx -0.48}.$$

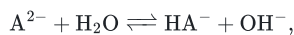
Соответствующие доли нейтральной кислоты, моноаниона и дианиона равны 0.950000, 0.049896 и 0.000104. Отрицательное значение pH допустимо.

### 4.4

Дикалиевая соль даёт дианион с аналитической концентрацией

$$C = 0.010 \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{K}^+] = 2C.$$

Основное равновесие её гидролиза имеет вид



причём

$$K_b = \frac{K_w}{K_{a2}} = \frac{10^{-14}}{10^{-2.2}} = 1.58489 \times 10^{-12}.$$

Оценка  $\sqrt{K_b C} = 1.26 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$  сопоставима с концентрацией гидроксид-ионов в чистой воде. **Поэтому необходимо учитывать автоионизацию воды.**

Уравнения материального баланса и баланса зарядов имеют вид

$$C = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

и

$$2C + h = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Исключая  $C$ , получаем

$$[\text{OH}^-] = h + [\text{HA}^-] + 2[\text{H}_2\text{A}].$$

При pH, близком к нейтральному, обе константы диссоциации кислоты намного больше  $h$ . Поэтому практически всё вещество, соответствующее кислоте, остаётся в форме дианиона:

$$[\text{A}^{2-}] \simeq C, \quad [\text{HA}^-] \simeq \frac{Ch}{K_{a2}}, \quad [\text{H}_2\text{A}] \ll [\text{HA}^-].$$

Используя  $[\text{OH}^-] = K_w/h$ , получаем

$$\frac{K_w}{h} \simeq h + \frac{Ch}{K_{a2}},$$

откуда

$$h \simeq \sqrt{\frac{K_w}{1 + C/K_{a2}}} = \sqrt{\frac{10^{-14}}{1 + 0.010/0.00630957}} = 6.22 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{pH} = 7.2062 \approx 7.21}.$$

Для проверки:

$$[\text{OH}^-] \approx 1.61 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}, \quad [\text{HA}^-] \approx 9.86 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

На моноанион приходится лишь около  $9.86 \times 10^{-6}$  аналитической концентрации кислоты, что подтверждает обоснованность приближения  $[\text{A}^{2-}] \simeq C$ . Решение полной системы уравнений равновесий и баланса зарядов даёт то же значение pH с указанной точностью.

#### 4.5

В результате реакции с двумя эквивалентами иодметана в дианион вводятся две метильные группы. Используя приведённые атомные массы, получаем

$$M(\text{CH}_3) = 12.01 + 3(1.008) = 15.034 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом, молярная масса анионного каркаса в **X** равна

$$170.12 - 2(15.034) = 140.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Молярные массы производных различаются на величины, кратные

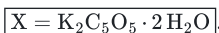
$$28.01 \text{ g mol}^{-1} = 12.01 + 16.00,$$

то есть молярной массе одного углерод-кислородного звена. Вычитание двух метильных групп из каждого производного даёт:

| Молярная масса производного / $\text{g mol}^{-1}$ | Молярная масса каркаса / $\text{g mol}^{-1}$ | Число углерод-кислородных звеньев | Анион                                  |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|
| 170.12                                            | 140.05                                       | 5                                 | Кроконат, $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$  |
| 142.11                                            | 112.04                                       | 4                                 | Скварат, $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$   |
| 114.10                                            | 84.03                                        | 3                                 | Дельтат, $\text{C}_3\text{O}_3^{2-}$   |
| 198.13                                            | 168.06                                       | 6                                 | Родизонат, $\text{C}_6\text{O}_6^{2-}$ |

В сочетании с указанной симметрией плоской циклической структуры эти массы позволяют установить циклические оксоуглеродные дианионы: кольца из атомов углерода, каждый из которых несёт один экзоциклический атом кислорода.

Для **X** каркас имеет формулу  $\text{C}_5\text{O}_5^{2-}$ . Два катиона калия компенсируют его заряд, а указанная степень гидратации добавляет две молекулы воды:

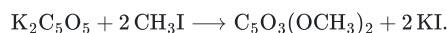


Эквивалентная простейшая формула его элементного состава:



Это соединение — **дигидрат кроконата калия**, SMILES [K+] . [K+] . [O-]C1=C([O-])C(=O)C(=O)C1=O . O . O. Эта запись задаёт компоненты и одну резонансную структуру аниона; она не задаёт кристаллическую решётку или координацию молекул воды.

Метилирование протекает по уравнению



Органический продукт — **диметилкроконат**, SMILES COC1=C(OC)C(=O)C(=O)C1=O. Иодметан обозначается как CI, а иодид калия — как [K+] . [I-]. Рассчитанная молярная масса продукта равна

$$M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5) = 7(12.01) + 6(1.008) + 5(16.00) = 170.118 \text{ g mol}^{-1},$$

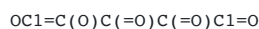
что при округлении даёт указанное значение  $170.12 \text{ g mol}^{-1}$ .

#### 4.6

Протонирование двух отрицательно заряженных атомов кислорода в одной из резонансных структур кроконата даёт **кроконовую кислоту**,  $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_5$ :



Её название — **4,5-дигидроксициклопент-4-ен-1,2,3-трион**, а её SMILES:



Чтобы точно изобразить её структуру:

1. Нарисуйте цикл из пяти атомов углерода, последовательно пронумерованных от 1 до 5.
2. У каждого из атомов углерода 1, 2 и 3 изобразите экзоциклический карбонильный атом кислорода.
3. Изобразите двойную связь между атомами углерода 4 и 5.
4. Присоедините одну гидроксильную группу к атому углерода 4 и одну — к атому углерода 5.
5. Все остальные связи в цикле одинарные; ни один атом водорода не связан непосредственно с атомом углерода цикла.

Таким образом, кислотно-основные формы, использованные в 4.3–4.4, — это кроконовая кислота, гидрокроконат и кроконат. **Гидрокроконат**,  $\text{C}_5\text{HO}_5^-$ , можно представить записью SMILES [O-]C1=C(O)C(=O)C(=O)C1=O.

Низкие значения  $\text{p}K_a$  согласуются со стабилизацией сопряжённых оснований за счёт делокализации электронов по сопряжённому углерод-кислородному каркасу.

#### 4.7

Для каждого аниона резонансную структуру, вносящую существенный вклад, можно изобразить одним и тем же способом:

- Нарисуйте цикл из  $n$  атомов углерода.
- Выберите два соседних атома углерода цикла и соедините их двойной связью.
- Присоедините к каждому из этих двух атомов углерода по одному  $\text{O}^-$  одинарной связью.
- Присоедините экзоциклический карбонильный атом кислорода к каждому из остальных атомов углерода цикла.

- Все остальные связи в цикле сделайте одинарными.

Это даёт следующие точные описания структур:

| Анион     | Углеродный цикл | Группы при двух атомах углерода цикла, соединённых двойной связью | Группы при остальных атомах углерода цикла |
|-----------|-----------------|-------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|
| Кроконат  | Пятичленный     | Два атома $O^-$ , связанных одинарными связями                    | Три карбонильные группы                    |
| Скварат   | Четырёхчленный  | Два атома $O^-$ , связанных одинарными связями                    | Две карбонильные группы                    |
| Дельтат   | Трёхчленный     | Два атома $O^-$ , связанных одинарными связями                    | Одна карбонильная группа                   |
| Родизонат | Шестичленный    | Два атома $O^-$ , связанных одинарными связями                    | Четыре карбонильные группы                 |

Соответствующие названия, формулы и явные записи SMILES приведены в разделе **Ответы, 4.7**. В каждой резонансной структуре каждый атом углерода и кислорода имеет октет электронов, суммарный заряд равен  $-2$ , а оба формальных отрицательных заряда находятся на атомах кислорода.

Сдвиги электронных пар порождают другие резонансные структуры без перемещения атомов. Например, неподелённая пара анионного атома кислорода может образовать карбонильную связь, при этом соседняя двойная связь в цикле смещается, а  $\pi$ -электронная пара другой карбонильной группы переходит на кислород. Это приводит к перемещению формальных отрицательных зарядов по сопряжённому каркасу.

Реальные ионы представляют собой резонансные гибриды. Локализованные записи SMILES не показывают их плоскую геометрию, делокализованный заряд или выравнивание связей; в частности, одна локализованная резонансная структура не отражает полной симметрии кроконата.

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 5: Неизвестное

Соль **A**, содержащую металл, можно получить простой реакцией обмена при смешивании холодных насыщенных водных растворов двух соединений с отчётливо различающейся окраской, **B** и **C**, в стехиометрическом соотношении. Если смешать раствор, содержащий 10.00 г **B**, с раствором, содержащим 12.86 г **C**, и немедленно охладить до  $2^\circ C$ , получится 4.90 г твёрдого вещества **A**. Выход **A** составляет 32.6 %.

Для определения состава **A** сначала проводят йодометрическое титрование. Известную массу **A** помещают в колбу для титрования, подкисляют серной кислотой, затем добавляют избыток **KI**, при этом образуется осадок. Через несколько минут добавляют раствор цитрата натрия до полного растворения осадка. Цитрат-ионы образуют прочный комплекс с присутствующим в смеси ионом металла, полностью обращая реакцию, приводящую к образованию осадка. Полученную смесь титруют раствором тиосульфата натрия (титрование I по реакции 1). К синему раствору после титрования добавляют ещё одну порцию серной кислоты (значительно больше первоначального количества), чтобы протонировать цитрат. Снова образуется прежний твёрдый осадок [реакция 2]. Смесь титруют тем же раствором тиосульфата (титрование II по реакции 1).

Средние объёмы раствора тиосульфата с концентрацией  $5.000 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ , затраченные на 100.0 мг **A**, составляют  $54.12 \text{ cm}^3$  при титровании I и  $5.41 \text{ cm}^3$  при титровании II.

При нагревании водного раствора **A** наблюдается образование голубого осадка **D** [реакция 3]. Из жидкости над осадком **D** можно выкристаллизовать соединение **E**. Низкая температура при синтезе **A** важна для предотвращения загрязнения соединением **E**.

### 5.1 Напишите уравнения реакций [1] и [2], расставив коэффициенты. 4.0 балла

Термическое разложение **A** было подробно изучено. При медленном нагревании чистое вещество **A** взрывается уже примерно при  $75^\circ C$ . Если соединение диспергировать в оксиде алюминия и нагревать смесь, матрица поглощает избыточное тепло, и взрыва можно избежать. Наблюдаются две стадии разложения. На первой стадии (при  $65^\circ C$ ) наряду с уменьшением массы на 14.1 % образуется двухкомпонентный твёрдый остаток [реакция 4]. Компоненты этого остатка легко разделить, поскольку **F** хорошо растворяется в воде, а **G** совершенно не растворяется. Массовое соотношение **F**:**G** составляет 1.00 : 2.97. При дальнейшем нагревании **F** разлагается без твёрдого остатка [реакция 5]. Это означает, что чистое вещество **G** является конечным твёрдым продуктом разложения **A**. Помимо 27.0 масс.% кислорода, **G** содержит ещё два элемента. Один из двух компонентов газовой смеси, образующейся на первой стадии разложения, можно легко определить количественно, поглотив его раствором кислоты.

#### Несколько подсказок

- Соединение **A** разлагается без выделения кислорода.
- Соединение **A** содержит два разных металла.
- Соединения **A** и **B** оба содержат комплексный ион.
- **C** — соединение, хорошо известное любому изучающему химию.
- Соединение **F** не содержит металлов.

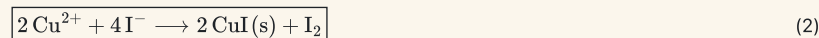
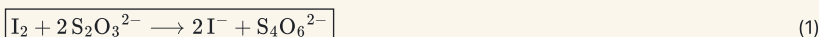
**5.2 Приведите химические формулы A—G.** Показывать расчёты не обязательно, однако, если соединения определены неверно, за правильные расчёты можно получить часть баллов. **28.0 балла**

## Периодическая таблица

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 2                 |
| 1<br>H<br>1.008   | 2                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13                | 14                | 15                | 16                | 17                | 18<br>He<br>4.003 |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.30 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 57<br>La<br>138.9 | 58<br>Ce<br>140.1 | 59<br>Pr<br>140.9 | 60<br>Nd<br>144.2 | 61<br>Pm<br>-     | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>152.0 | 64<br>Gd<br>157.3 | 65<br>Tb<br>158.9 | 66<br>Dy<br>162.5 | 67<br>Ho<br>164.9 | 68<br>Er<br>167.3 | 69<br>Tm<br>168.9 | 70<br>Yb<br>173.0 | 71<br>Lu<br>175.0 |                   |                   |                   |
| 89<br>Ac<br>-     | 90<br>Th<br>232.0 | 91<br>Pa<br>231.0 | 92<br>U<br>238.0  | 93<br>Np<br>-     | 94<br>Pu<br>-     | 95<br>Am<br>-     | 96<br>Cm<br>-     | 97<br>Bk<br>-     | 98<br>Cf<br>-     | 99<br>Es<br>-     | 100<br>Fm<br>-    | 101<br>Md<br>-    | 102<br>No<br>-    | 103<br>Lr<br>-    |                   |                   |                   |

Условие переведено с официального английского текста.

- 5.1 — Реакции [1] и [2]

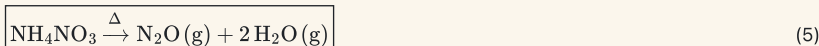
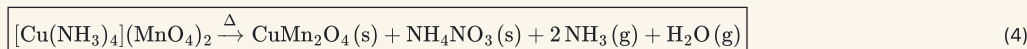
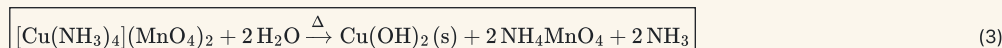


- 5.2 — Формулы A–G

| Соединение | Формула                                                          | Название                               | SMILES или формальное представление формульной единицы                                 |
|------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| A          | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{MnO}_4)_2$                     | Перманганат тетраамминмеди(II)         | <chem>[Cu+2]([NH3-])([NH3-])([NH3-])([NH3-])[O-][Mn](=O)(=O)[O-].[Mn](=O)(=O)=O</chem> |
| B          | $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Моногидрат сульфата тетраамминмеди(II) | <chem>[Cu+2]([NH3-])([NH3-])([NH3-])([NH3-])[O-]S(=O)(=O)[O-].[O-].[O-]</chem>         |
| C          | $\text{KMnO}_4$                                                  | Перманганат калия                      | <chem>[K+].[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>                                                   |
| D          | $\text{Cu}(\text{OH})_2$                                         | Гидроксид меди(II)                     | <chem>[Cu+2].[OH-].[OH-]</chem>                                                        |
| E          | $\text{NH}_4\text{MnO}_4$                                        | Перманганат аммония                    | <chem>[NH4+].[O-][Mn](=O)(=O)=O</chem>                                                 |
| F          | $\text{NH}_4\text{NO}_3$                                         | Нитрат аммония                         | <chem>[NH4+].[O-][N+](=O)[O-]</chem>                                                   |
| G          | $\text{CuMn}_2\text{O}_4$                                        | Оксид меди-марганца, или манганит меди | Формальный ионный состав: <chem>[Cu+2].[Mn+3].[Mn+3].[O-2].[O-2].[O-2].[O-2]</chem>    |

Представления с разделением точками передают ионный состав. **D** и **G** — твёрдые вещества с протяжёнными структурами, поэтому соответствующие записи задают состав формульных единиц, а не структуры отдельных молекул.

- 5.3 — Реакции [3]–[5]



## Решение

### 5.1 — Определение йодометрических реакций

Синяя окраска раствора и образование нерастворимого йодида указывают на медь(II). Йодид восстанавливает медь(II) до меди(I), которая выпадает в осадок в виде йодида меди(I):



Йод титруют тиосульфатом с образованием тетрагидратата:



Молекулы и ионы, участвующие в этих уравнениях:

| Частица                     | Название        | SMILES                       |
|-----------------------------|-----------------|------------------------------|
| $\text{Cu}^{2+}$            | Ион меди(II)    | [Cu+2]                       |
| $\text{CuI}$                | Йодид меди(I)   | [Cu+] . [I-]                 |
| $\text{I}^{-}$              | Йодид-ион       | [I-]                         |
| $\text{I}_2$                | Йод             | I I                          |
| $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ | Тиосульфат-ион  | [O-]S(=O)(=O)[S-]            |
| $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ | Тетратионат-ион | [O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-] |

Цитрат,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ , SMILES [O-]C(=O)CC(O)(CC(=O)[O-])C(=O)[O-], образует прочный комплекс с медью(II). Связывание свободных ионов меди(II) смещает реакцию [2] в обратном направлении: йодид меди(I) растворяется, а йод, первоначально образовавшийся за счёт меди(II), расходуется.

Следовательно, **титрование I определяет другой окисляющий компонент А**. Последующее подкисление протонирует цитрат, высвобождает медь(II) и позволяет реакции [2] протекать снова. **Таким образом, титрование II определяет только медь.**

Суммирование реакций [1] и [2] показывает, что при титровании II одному молю меди(II) соответствует один моль тиосульфата.

### 5.2 — Определение А–G

В приведённых ниже расчётах использованы заданные атомные массы; в промежуточных результатах сохранены дополнительные значащие цифры.

#### Содержание меди и состав G.

Для образца массой 100.0 mg

$$\begin{aligned} n_{\text{I}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(54.12 \times 10^{-3}) \\ &= 2.706 \times 10^{-3} \text{ mol}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_{\text{II}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) &= (5.000 \times 10^{-2})(5.41 \times 10^{-3}) \\ &= 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$n(\text{Cu}) = 2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}, \quad m(\text{Cu}) = 17.19 \text{ mg}.$$

После первой стадии разложения остаётся 85.9% исходной массы. Используя указанное массовое соотношение **F:G**, получаем массу **G**, образующегося из 100.0 mg вещества **A**:

$$m(\text{G}) = (100.0 \text{ mg})(0.859) \frac{2.97}{1.00 + 2.97} = 64.26 \text{ mg}.$$

Масса кислорода в нём составляет

$$m(\text{O}) = (0.270)(64.26) = 17.35 \text{ mg}.$$

Следовательно,

$$\frac{n(\text{O})}{n(\text{Cu})} = \frac{0.01735/16.00}{2.705 \times 10^{-4}} = 4.009 \approx 4.$$

Оставшаяся масса приходится на второй металл:

$$m(\text{второго металла}) = 64.26 - 17.35 - 17.19 = 29.72 \text{ mg}.$$

В расчёте на один моль меди это составляет

$$\frac{0.02972}{2.705 \times 10^{-4}} = 109.88 \text{ g mol}^{-1} = 2(54.94) \text{ g mol}^{-1}.$$

Это указывает на **два атома марганца на один атом меди**, откуда

$$\boxed{\text{G} = \text{CuMn}_2\text{O}_4}.$$

Рассчитанное процентное содержание кислорода подтверждает определённый состав:

$$\begin{aligned} M(\text{G}) &= 63.55 + 2(54.94) + 4(16.00) = 237.43 \text{ g mol}^{-1}, \\ w_{\text{O}}(\text{G}) &= \frac{64.00}{237.43} \times 100\% = 26.955\% \approx 27.0\%. \end{aligned}$$

#### Окисляющий анион и комплекс в А.

Отношение объёмов, затраченных на титрование, равно

$$\frac{n_I}{n_{II}} = \frac{54.12}{5.41} = 10.00.$$

Следовательно, окислитель, отличный от меди, принимает десять электронов на один атом меди. Поскольку на один атом меди приходится два атома марганца, каждый атом марганца принимает пять электронов. Это указывает на восстановление перманганата до марганца(II) в кислой среде:



Здесь перманганат-ион —  $\text{MnO}_4^-$ , SMILES [O-][Mn](=O)(=O)=O; марганец(II) —  $[\text{Mn}^{2+}]$ , а протон —  $[\text{H}^+]$ . В перманганате окружение атома марганца тетраэдрическое; его SMILES задаёт одну из локализованных резонансных структур.

Один перманганат-ион образует количество йода, для титрования которого требуется пять тиосульфат-ионов. Независимый расчёт даёт

$$n(\text{MnO}_4^-) = \frac{2.706 \times 10^{-3}}{5} = 5.412 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

$$\frac{n(\text{MnO}_4^-)}{n(\text{Cu})} = \frac{5.412 \times 10^{-4}}{2.705 \times 10^{-4}} = 2.001 \approx 2.$$

Масса **A** в расчёте на один моль меди составляет

$$\frac{0.1000 \text{ g}}{2.705 \times 10^{-4} \text{ mol}} = 369.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

После вычитания вклада одного атома меди и двух перманганат-ионов остаётся приблизительно

$$369.7 - 63.55 - 2(54.94 + 64.00) = 68.3 \text{ g mol}^{-1}.$$

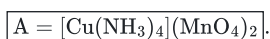
Способность газа поглощаться кислотой указывает на аммиак,  $\text{NH}_3$ , SMILES N. Вклад четырёх аммиачных лигандов составляет

$$4M(\text{NH}_3) = 4[14.01 + 3(1.008)] = 68.136 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно, комплексный ион — тетраамминмедь(II),



SMILES [Cu+2]([NH3])([NH3])([NH3])([NH3]), и



Его рассчитанная молярная масса равна

$$M(\text{A}) = 369.566 \text{ g mol}^{-1}.$$

Эта формула даёт следующие расчётные объёмы:

$$V_I = \frac{10(0.1000/369.566)}{0.05000} = 0.0541175 \text{ dm}^3 = 54.12 \text{ cm}^3,$$

$$V_{II} = \frac{0.1000/369.566}{0.05000} = 0.00541175 \text{ dm}^3 = 5.41 \text{ cm}^3,$$

что согласуется с результатами обоих титрований.

#### Определение **B** и **C** по данным о получении.

Теоретическая масса **A** составляет

$$m_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{4.90}{0.326} = 15.0307 \text{ g},$$

что соответствует

$$n_{\text{theor}}(\text{A}) = \frac{15.0307}{369.566} = 0.0406712 \text{ mol}.$$

В реакции обмена **B** даёт один ион тетраамминмеди(II) на формульную единицу **A**, а перманганата одновалентного катиона **C** требуется две формульные единицы. Следовательно, найденные молярные массы равны

$$M(\text{B}) \approx \frac{10.00}{0.0406712} = 245.9 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{C}) \approx \frac{12.86}{2(0.0406712)} = 158.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Хорошо известное фиолетовое соединение **C** — перманганат калия:

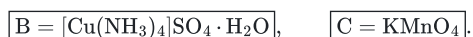
$$M(\text{KMnO}_4) = 39.10 + 54.94 + 64.00 = 158.04 \text{ g mol}^{-1}.$$

Тёмно-синяя соль аммиачного комплекса меди, соответствующая **B**, — моногидрат сульфата тетраамминмеди(II):

$$M([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 63.55 + 4(17.034) + 96.06 + 18.016$$

$$= 245.762 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом,



Реакция получения:



Другая соль — сульфат калия,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , SMILES [K+].[K+].[O-]S(=O)(=O)[O-]. SMILES воды — O.

Проверим заданные количества:

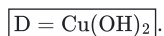
$$m(\text{C}) = \frac{10.00}{245.762}(2)(158.04) = 12.861 \text{ g},$$

$$m_{\text{isolated}}(\text{A}) = \frac{10.00}{245.762}(369.566)(0.326) = 4.902 \text{ g},$$

что при округлении даёт 12.86 g и 4.90 g.

#### Определение D и E.

Нагревание водного раствора аммиачного комплекса способствует потере аммиака. Голубой осадок, содержащий медь, — гидроксид меди(II):



На образование одной формульной единицы гидроксида расходуются две молекулы воды. Два аммиачных лиганда превращаются в ионы аммония, а два других выделяются в виде аммиака. Поэтому два перманганат-иона остаются с ионами аммония:



Ион аммония,  $\text{NH}_4^+$ , имеет SMILES [NH4+]. Это объясняет, почему нагревание реакционной смеси при синтезе может приводить к появлению примеси **E**.

#### Определение F.

Одна формульная единица **A** даёт одну формульную единицу **G**. Из массового соотношения компонентов остатка следует, что масса **F**, приходящаяся на один моль **G**, равна

$$\frac{237.43}{2.97} = 79.94 \text{ g}.$$

Это соответствует одному молю нитрата аммония:

$$M(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 2(14.01) + 4(1.008) + 3(16.00) = 80.052 \text{ g mol}^{-1}.$$

Нитрат аммония растворим в воде, не содержит металлов и разлагается с образованием газообразных продуктов. Следовательно,



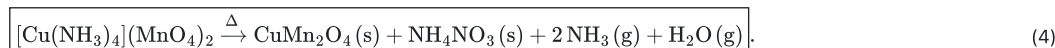
Его нитрат-ион,  $\text{NO}_3^-$ , имеет SMILES [O-][N+](=O)[O-]; ион имеет плоскую треугольную структуру с делокализованными связями.

### 5.3 — Уравнения разложения в водном растворе и термического разложения

Для разложения в водном растворе найденные формулы **D** и **E** дают



Для первой стадии термического разложения после вычитания  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  из состава **A** остаются ровно две молекулы аммиака и одна молекула воды:



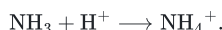
Расчётная потеря массы составляет

$$\frac{2M(\text{NH}_3) + M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{A})} \times 100\% = \frac{2(17.034) + 18.016}{369.566} \times 100\% = 14.093\% \approx 14.1\%.$$

Расчётное массовое соотношение твёрдых веществ составляет

$$m(\text{F}) : m(\text{G}) = 80.052 : 237.43 = 1.00 : 2.966 \approx 1.00 : 2.97.$$

Газ, который легко определить количественно поглощением кислотой, — аммиак:



Реакция [4] также согласуется с внутренним переносом электронов: два атома марганца восстанавливаются из степени окисления +7 до формальной степени окисления +3, принимая в сумме восемь электронов, тогда как один атом азота аммиачного лиганда окисляется из степени окисления −3 до +5 в нитрате, отдавая восемь электронов.

Наконец, нитрат аммония разлагается без твёрдого остатка и без выделения кислорода:

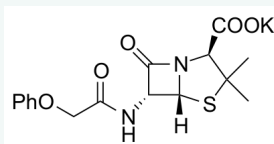


Азотсодержащий газ — **оксид азота(I)**,  $\text{N}_2\text{O}$ , SMILES N#[N+][O-]. Он имеет линейную структуру N–N–O; SMILES представляет одну из резонансных форм.

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 6: Пенициллин

Пенициллины — группа антибиотиков, которые со времени своего открытия играют важнейшую роль в медицине.



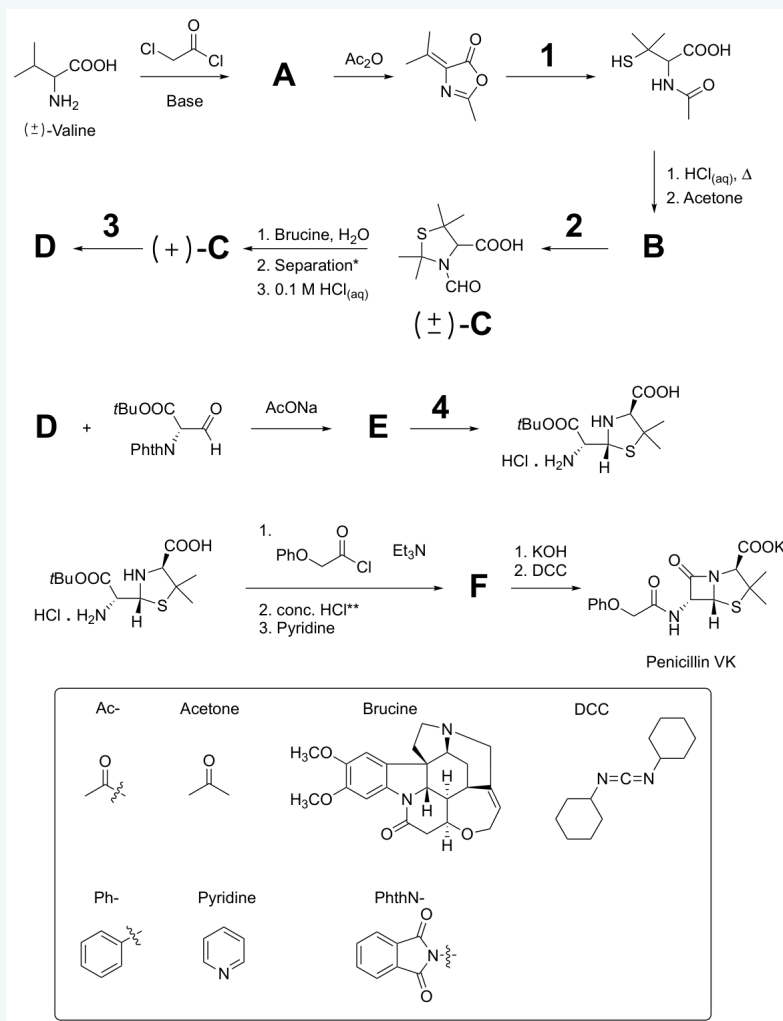
**6.1. Отметьте** стереогенные атомы углерода в структуре пенициллина VK на листе ответов. **Напишите** соответствующие стереодескрипторы *R/S* рядом с этими центрами на листе ответов. **6 баллов**

**6.2. Укажите** общее число возможных стереоизомеров пенициллина VK. **2 балла**

Один из многочисленных методов синтеза пенициллина VK начинается с аминокислоты валина, как показано на схеме на следующей странице этой задачи.

Подсказки:

- Среди прочих сигналов спектр ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **A** содержит два сигнала, каждый из которых имеет интегральную интенсивность 3H. Оба этих сигнала являются дублетами.
- Соединения **A** и **D** имеют открытую цепь, тогда как **B** и **E** содержат по одному пятичленному циклу (помимо циклов в группе PhthN).
- Бруцин используют для разделения рацемата на энантиомеры.



\*Обратите внимание: при получении **(+)-C** слово «Separation» означает **разделение**.

\*\*Conc. HCl означает **концентрированную HCl**.

**6.3. Выберите** подходящий реагент для пронумерованных стадий (1–4) на листе ответов. **8 баллов**

- $2 \text{ M HCl}_{(\text{aq})}$
- $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
- $\text{HCO}_2\text{H}$ ,  $\text{Ac}_2\text{O}$
- i)  $\text{N}_2\text{H}_4$  ii)  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ ,  $\text{AcOH}$
- i)  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  ii)  $\text{H}_2\text{O}$

**6.4. Изобразите** структуры **A**, **B**, **(+)-C**, **D**, **E** и **F** на листе ответов. **Покажите** пространственное строение с помощью клиновидных и штриховых связей (



), где это необходимо. **18 баллов**

6.5. Выберите роль ацетона на стадии получения В на листе ответов. 2 балла

- a) растворитель
- b) катализатор
- c) электрофил
- d) нуклеофил

6.6. Выберите роль DCC на стадии превращения F в пенициллин VK на листе ответов. 2 балла

- a) окислитель
- b) катализатор
- c) конденсирующий реагент
- d) инициатор радикальных реакций

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 6.1. Имеются три стереогенных атома углерода, имеющих конфигурацию (2S, 5R, 6R) при стандартной нумерации пенама:
- Атом углерода, несущий карбоксилатную группу: S.
- Атом углерода в месте сочленения циклов, несущий явно изображённый атом водорода: R.
- Атом углерода β-лактамного цикла, несущий феноксиацетамидный заместитель: R.
- 6.2. 8 стереоизомеров.
- 6.3. 1 → f; 2 → d; 3 → a; 4 → e.
- 6.4. Структуры приведены ниже. А и В являются рацематами; их SMILES задают порядок соединения атомов без выбора одного из энантиомеров.

| Соединение | Название                                                                                                                    | SMILES                                                                             |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| A          | (±)-N-(2-Хлорацетил)валин                                                                                                   | <chem>CC(C)C(NC(=O)CC1)C(=O)O</chem>                                               |
| B          | (±)-2,2,5,5-Тетраметил-1,3-тиазолидин-4-карбоновая кислота                                                                  | <chem>CC1(C)NC(C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>                                             |
| (+)-C      | (4S)-3-Формил-2,2,5,5-тетраметил-1,3-тиазолидин-4-карбоновая кислота                                                        | <chem>CC1(C)N(C=O)[C@H](C(=O)O)C(C)(C)S1</chem>                                    |
| D          | (2S)-2-Амино-3-метил-3-сульфанилбутановая кислота, D-пеницилламин                                                           | <chem>CC(C)(S)[C@H](N)C(=O)O</chem>                                                |
| E          | (2R, 4S)-2-[(1R)-2-трет-бутокси-1-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)-2-оксоэтил]-5,5-диметил-1,3-тиазолидин-4-карбоновая кислота   | <chem>CC(C)(C)OC(=O)[C@H](N1C(=O)c2ccccc2C1=O)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem> |
| F          | Пенициллоевая кислота V: (2R, 4S)-2-[(R)-карбокси(2-феноксиацетамидо)метил]-5,5-диметил-1,3-тиазолидин-4-карбоновая кислота | <chem>O=C(O)[C@H](NC(=O)COC1CCCC1)[C@H]1SC(C)(C)[C@H](C(=O)O)N1</chem>             |

Выше D изображён в нейтральной форме. В кислой смеси после стадии 3 он находится в виде гидрохлорида D-пеницилламина, CC(C)(S)[C@H](N3+)C(=O)O.[Cl-].

- 6.5. c) электрофил.
- 6.6. c) конденсирующий реагент.

Решение

6.1. Стереогенные центры и абсолютные конфигурации

Пенициллин VK представляет собой (2S, 5R, 6R)-6-(2-феноксиацетамидо)-3,3-диметил-7-оксо-4-тиа-1-азабицикло[3.2.0]гептан-2-карбоксилат калия:

CC1(C)S[C@H]2[C@H](NC(=O)COC3CCCC3)C(=O)N2[C@H]1C(=O)[O-].[K+]

Три стереогенных атома углерода и старшинство их заместителей по правилам CIP:

| Центр          | Положение на приведённом рисунке                                                             | Заместители в порядке убывания старшинства                                                                             | Конфигурация |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| C <sub>2</sub> | Верхний правый атом углерода, несущий карбоксилатную группу                                  | Атом азота цикла; атом углерода с двумя геминальными метильными группами; атом углерода карбоксилатной группы; водород | S            |
| C <sub>5</sub> | Атом углерода в месте сочленения циклов, несущий атом водорода на сплошной клиновидной связи | Сера; атом азота цикла; C <sub>6</sub> ; водород                                                                       | R            |
| C <sub>6</sub> | Атом углерода β-лактамного цикла, несущий амидный заместитель на штриховой связи             | Атом азота боковой цепи; C <sub>5</sub> ; карбонильный атом углерода β-лактама; водород                                | R            |

Два случая сравнения углеродных заместителей заслуживают внимания:

- При C<sub>2</sub> у атома углерода с двумя геминальными метильными группами следующий слой атомов представлен (S, C, C), тогда как у атома углерода карбоксилатной группы он представлен атомами кислорода. Благодаря сере первый заместитель имеет более высокое старшинство.

- При  $C_6$  ветвь через  $C_5$  содержит (S, N, H), тогда как карбонильная ветвь содержит (O, O, N). И здесь серосодержащая ветвь имеет более высокое старшинство.

Применение этих правил старшинства к изображённым клиновидным и штриховым связям даёт (2*S*, 5*R*, 6*R*). Атом углерода, несущий две метильные группы, не является стереогенным, поскольку эти два заместителя одинаковы.

## 6.2. Число стереоизомеров

Имеются три стереогенных атома углерода и отсутствует внутренняя симметрия, которая приводила бы к мезоформе. Следовательно,

$$N_{\text{стереоизомеров}} = 2^3 = \boxed{8}.$$

Они составляют четыре пары энантиомеров.

## 6.3. Определение реагентов

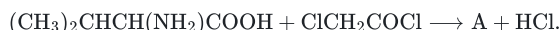
| Стадия | Выбранный вариант и реагенты с SMILES                               | Обоснование                                                                                                                                             |
|--------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1      | f: сероводород S, натрий [Na], метанол CO; затем вода O             | Вводит тиольную группу при атоме углерода, несущем две метильные группы; последующий гидролиз раскрывает оксазолоновый цикл.                            |
| 2      | d: муравьиная кислота O=CO, уксусный ангидрид CC(=O)OC(C)=O         | Формирует атом азота тиазолидинового цикла с образованием показанного <i>N</i> -формильного соединения C.                                               |
| 3      | a: 2 M водный раствор соляной кислоты; хлороводород Cl              | Гидролизует <i>N</i> -формильную группу и циклический <i>N</i> , <i>S</i> -ацеталь, образованный из ацетона, высвобождая пеницилламин с открытой цепью. |
| 4      | e: гидразин NN; затем соляная кислота Cl и уксусная кислота CC(=O)O | Удаляет фталоильную защитную группу путём гидразиолиза и даёт гидрохлорид аминоэфира.                                                                   |

Молекулярная запись SMILES Cl обозначает хлороводород. Его ионизированная форма в водном растворе — хлорид гидроксония, [OH3+]. [Cl-].

## 6.4. Структуры и последовательность реакций

Ниже приведены сбалансированные суммарные уравнения. Используются нейтральные формы соединений, если гидрохлорид не указан явно.

**Образование A и оксазолона.** Рацемический валин, 2-амино-3-метилбутановая кислота, CC(C)C(N)C(=O)O, подвергается ацилированию по атому азота хлорацетилхлоридом, O=C(Cl)CCl:



Добавленное основание связывает хлороводород. Таким образом, A — это *N*-(2-хлорацетил)валин.

Изопропильная группа остаётся неизменной. Каждая метильная группа испытывает спин-спиновое взаимодействие с соседним метиновым протоном, давая дублет с интегральной интенсивностью, соответствующей трём атомам водорода. Две метильные группы могут иметь разные химические сдвиги, поскольку молекула содержит соседний стереогенный α-атом углерода. Это согласуется с подсказкой о спектре ЯМР.

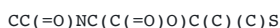
Обозначим через U изображённый оксазолон, 2-метил-4-(пропан-2-илиден)-1,3-оксазол-5(4H)-он:



Его образование включает циклодегидратацию и отщепление хлороводорода. С учётом уксусного ангидрида как дегидратирующего реагента суммарное уравнение имеет вид



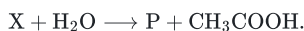
**Введение серы и образование B.** На стадии 1 гидросульфид-ион, [SH-], присоединяется по экзоциклической двойной связи к атому углерода, несущему две метильные группы. Затем гидролиз раскрывает оксазолоновый цикл с образованием X, *N*-ацетил-DL-пеницилламина:



Суммарная реакция имеет вид



Горячий водный раствор соляной кислоты гидролизует ацетильную защитную группу. Обозначив полученный рацемический пеницилламин через P, CC(C)(S)C(N)C(=O)O, получим уравнение для нейтральных форм соединений:



Затем amino- и тиольная группы P конденсируются с ацетоном, пропан-2-оном, CC(=O)C:

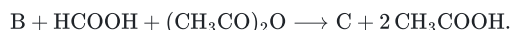


Образующийся пятичленный цикл имеет следующую последовательность атомов:

S — атом углерода из ацетона — N — атом углерода с карбоксильной группой — атом углерода с двумя геминальными метильными группами.

Следовательно, B — рацемическая 2,2,5,5-тетраметил-1,3-тиазолидин-4-карбоновая кислота. Атом углерода, происходящий из ацетона, не является стереогенным, поскольку несёт две одинаковые метильные группы.

**Образование и разделение рацемата C.** Муравьиная кислота, активированная уксусным ангидридом, формирует вторичный атом азота цикла:



На этой стадии C является рацематом. Бруцин образует диастереомерные соли с двумя его энантиомерами, что позволяет разделить их физическими методами. Последующая обработка разбавленной кислотой высвобождает (+)-C.

Знак оптического вращения не определяет дескриптор *R/S*. Необходимая конфигурация следует из синтеза: этот стереоцентр, несущий карбоксильную группу, превращается в центр с карбоксилатной группой и конфигурацией *S* в пенициллине VK. Соответственно, (+)-C имеет конфигурацию 4*S*.

**Образование D.** На стадии 3 гидролизуются и формамидная группа, и *N*, *S*-ацеталь, образованный из ацетона:

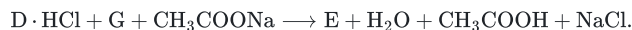


Таким образом, **D** — это (*S*)-пеницилламин, получаемый в данных условиях в виде гидрохлорида. Его стереогенный атом углерода сохраняет свою конфигурацию.

**Образование E.** Обозначим через **G** альдегид, приведённый на схеме: трет-бутиловый эфир (*2S*)-2-(1,3-диоксоизоиндолин-2-ил)-3-оксопропановой кислоты:



Аминогруппа **D** конденсируется с альдегидом, а внутримолекулярное присоединение тиольной группы замыкает пятичленный тиазолидиновый цикл. Ацетат натрия, CC(=O)[O-].[Na+], обеспечивает возможность конденсации гидрохлорида. Сбалансированное суммарное уравнение имеет вид



Здесь хлорид натрия имеет запись [Na+].[Cl-].

В **E**:

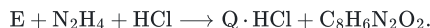
- Стереocентр пеницилламина становится атомом *C*<sub>4</sub> тиазолидинового цикла с конфигурацией *S*.
- Бывший альдегидный атом углерода становится новым атомом *C*<sub>2</sub> тиазолидинового цикла с конфигурацией *R* для продукта, используемого далее в показанном синтезе.
- Внешний атом углерода, несущий фталимидную группу, имеет конфигурацию *R*.

Последнее отнесение связано со **сменой дескриптора без обращения конфигурации**. В **G** сложноэфирный атом углерода имеет более высокое старшинство, чем альдегидный атом углерода, поскольку их следующие слои атомов представлены соответственно (O, O, O) и (O, O, H). После циклизации бывший альдегидный атом углерода связан с серой, азотом и водородом. Эта ветвь теперь имеет более высокое старшинство, чем сложноэфирная ветвь, что меняет дескриптор стереocентра с сохранившейся конфигурацией с *S* на *R*.

**Удаление фталоильной группы.** Обозначим через **Q** · HCl гидрохлорид аминокэфира, изображённый после стадии 4: гидрохлорид (*2R*, *4S*)-2-[(*1R*)-1-амино-2-трет-бутоксипропан-2-ил]-5,5-диметил-1,3-тиазолидин-4-карбоновой кислоты:



Гидразин удаляет фталоильную группу с образованием фталгидразида, O=C1NNC(=O)C2CCCC21, с формулой C8H6N2O2. С учётом образования гидрохлорида



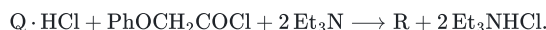
Трет-бутильная сложноэфирная группа сохраняется.

**Образование F.** Феноксиацетилхлорид, O=C(Cl)COC1CCCC1, ацилирует вновь высвобождённую аминогруппу. Триэтиламин, CCN(CC)CC, связывает кислоту.

Обозначим через **R** полученный трет-бутиловый эфир пенициллоевой кислоты **V** по карбоксильной группе боковой цепи:

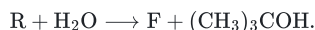


С учётом исходного гидрохлорида и кислоты, образующейся при ацилировании,



Хлорид триэтиламмония имеет запись CC[NH+](CC)CC.[Cl-].

Концентрированная соляная кислота расщепляет трет-бутильную сложноэфирную группу; пиридин, c1ccccc1, обеспечивает последующую обработку основанием. Суммарное уравнение гидролиза сложного эфира записывается как



Спирт в этом уравнении — трет-бутанол, CC(C)(C)O. Таким образом, **F** содержит две свободные карбоксильные группы, свободный атом азота тиазолидинового цикла и введённую феноксиацетамидную боковую цепь.

**Точные указания по изображению клиновидных и штриховых связей на листе ответов:**

- **A и B:** изобразите рацемические структуры, используя связи с неуказанной стереохимией или изображая оба энантиомера.
- **(+)-C:** сохраните ориентацию изображённого рацемического **C**. Изобразите связь от его стереогенного атома углерода цикла к расположенной справа карбоксильной группе **штриховым клином**, направив соответствующий атом водорода к наблюдателю. Это даёт *4S*.
- **D:** изобразите основной скелет так, чтобы атом углерода, несущий тиольную группу и две геминальные метильные группы, находился слева, а карбоксильный атом углерода — справа. Изобразите аминогруппу ниже стереocентра на **штриховой клиновидной связи**, направив атом водорода к наблюдателю. Это даёт *2S*.
- **E и F:** используйте ориентацию аминокэфира, показанного после стадии 4. Сохраните связь между атомом *C*<sub>4</sub> цикла и карбоксильной группой в виде **сплошного клина**, связь между атомом *C*<sub>2</sub> цикла и водородом — в виде **сплошного клина**, а связь внешнего стереocентра с его азотсодержащим заместителем — в виде **штрихового клина**. В **E** этот атом азота принадлежит фталимидной группе; в **F** он принадлежит феноксиацетамидной группе. **E** содержит трет-бутильную сложноэфирную группу, тогда как **F** содержит соответствующую свободную карбоксильную группу.

## 6.5. Роль ацетона

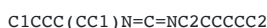
Ацетон, CC(=O)C, выступает в роли **электрофила**.

Его карбонильный атом углерода подвергается нуклеофильной атаке аминогруппы. Затем конденсация и внутримолекулярная атака атома серы приводят к образованию циклического *N*, *S*-ацетала. Карбонильный атом углерода ацетона становится атомом углерода цикла между азотом и серой, сохраняя обе метильные группы.

Таким образом, правильный вариант — **с**).

#### 6.6. Роль DCC

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

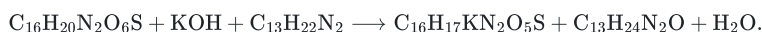


Он действует как **конденсирующий реагент**, активируя карбоксильную группу боковой цепи **F** для внутримолекулярной атаки атомом азота тиазолидинового цикла. Образование этой амидной связи замыкает четырёхчленный β-лактамный цикл.

DCC расходуется с образованием *N*, *N'*-дициклогексилмочевины, **DCU**:



С учётом гидроксида калия,  $[\text{K}^+][\text{OH}^-]$ , общее уравнение реакции, сбалансированное по атомам, имеет вид



Органические реагенты — **F** и DCC; органические продукты — **пенициллин VK** и DCU. Карбоксильная группа, не вошедшая в состав β-лактама, остаётся в виде калиевой соли карбоновой кислоты.

Таким образом, правильный вариант — **с**).

Решение проверено по официальному решению.

## Задача 7: SABIC

Саудовская корпорация базовых отраслей промышленности (SABIC) была основана в середине 1970-х годов в рамках плана Саудовской Аравии по диверсификации экономики. Сегодня SABIC — мировой химический гигант, ежегодно производящий 69 миллионов тонн продукции.

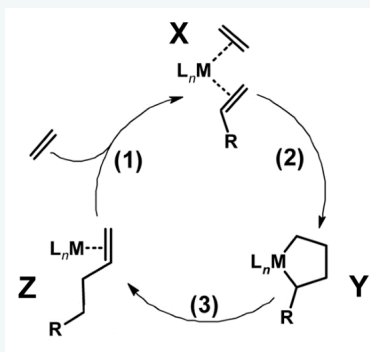
### Часть А

Собственная уникальная технология олигомеризации этена компании SABIC (олигомеры — это полимеры с небольшим числом мономерных звеньев) позволяет получать линейные альфа-олефины (1-алкены), которые широко применяются в промышленности.

Линейные альфа-олефины получают каталитической олигомеризацией этена, в результате которой образуются цепи различной длины с определённым распределением. Разные катализаторы могут давать различные распределения продуктов.

При геометрическом распределении, или распределении Шульца–Флори, каждая олигомерная фракция связана с предыдущей уравнением  $T_{n+1} = \alpha T_n$ , где  $T_n$  обозначает количество вещества олигомера с  $n$  звеньями этена, а  $\alpha$  — константа, называемая вероятностью роста цепи. Мономер этен не входит в этот ряд ( $n \geq 2$ ).

Один из процессов каталитической олигомеризации можно описать относительно простым механизмом:



Хотя этот механизм не является классической цепной реакцией, поскольку конечный продукт образуется вне цикла, к нему можно применить обычное кинетическое описание цепных реакций. Все три показанных процесса (**1–3**) являются стадиями роста цепи. С каждым циклом  $R$  удлиняется.

Все три реакции имеют первый порядок по носителям цепи. По этену используйте неизвестный порядок  $\rho$ , который будет определён позднее.

**7.1 Запишите** уравнения скоростей реакций **1–3**, используя  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  в качестве соответствующих констант скорости, не зависящих от длины углеродной цепи. **1 балл**

Стадия обрыва цепи, на которой образуются олигомеры, представляет собой реакцию первого порядка, конкурирующую с реакцией **1**.

**7.2 Запишите** i) химическое уравнение и ii) уравнение скорости обрыва цепи. Используйте  $k_t$  в качестве соответствующей константы скорости. **2 балла**

**7.3 Найдите** значение  $\rho$ , при котором смесь получаемых олефинов имеет требуемое соотношение продуктов согласно распределению Шульца–Флори, если реакция протекает в закрытой системе. **Выведите** для этого случая формулу, выражающую  $\alpha$  как функцию констант скорости. **4 балла**

Алкильные соединения алюминия используются в качестве сокатализаторов в процессе олигомеризации этена. Было обнаружено, что они также катализируют алкилирование по Фриделю–Крафтсу ароматических растворителей, используемых для олигомеризации.

В типичной реакции олигомеризации из сложной реакционной смеси, полученной при олигомеризации этена в толуоле в качестве растворителя, было выделено алкилированное ароматическое соединение **Q**. Алкилированное ароматическое соединение **Q** имеет молекулярную формулу  $C_{11}H_{16}$ , а его спектр ЯМР  $^1H$  содержит следующие сигналы.

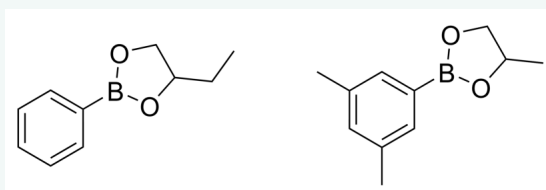
ЯМР  $^1H$  соединения **Q**:  $\delta$  0.9 (*t*, 3H); 1.35 (*m*, 2H); 1.59 (*m*, 2H); 2.34 (*s*, 3H), 2.60 (*t*, 2H); 7.18 (*d*, 2H); 7.22 (*d*, 2H).

#### 7.4 Изобразите структуру **Q**. 3 балла

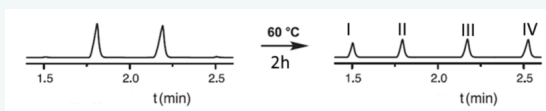
##### Часть В

Витримеры — это адаптивные полимеры с «обратимыми» ковалентными связями, позволяющими им изменять форму и самовосстанавливаться при определённых условиях. В этой части задачи рассматриваются принципы химии витримеров — важного направления исследований полимеров в SABIC.

Недавно изученная быстрая обратимая реакция с участием диоксaborоланов может служить химической основой такой адаптивной полимерной сетки. Два приведённых ниже диоксaborолана были получены реакцией фенолбороновой кислоты с 1,2-бутандиолом и 3,5-диметилфенолбороновой кислоты с 1,2-пропандиолом соответственно.



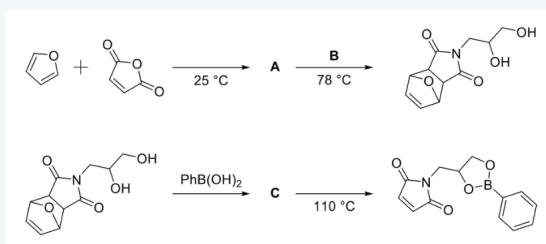
Они участвуют в модельной реакции метатезиса (обмена). Два тщательно очищенных соединения смешали без растворителя и выдерживали смесь при 60 °С в течение двух часов. Интересно, что на газовых хроматограммах смеси в начале и в конце выдерживания наблюдались только приведённые ниже пики, соответствующие эквимольным количествам компонентов. Пики в этой системе разделяются в соответствии с молярной массой: соединения с **меньшей** массой имеют **меньшее** время элюирования.



В смеси не удалось обнаружить ни катализатора, ни воды, ни диола, ни кислоты.

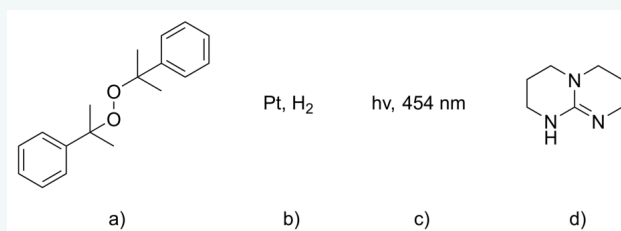
#### 7.5 Изобразите соединения, соответствующие пикам I–IV на хроматограмме. 2 балла

Присоединение функциональных фрагментов к полимерной цепи называется прививкой, а сами функциональные фрагменты называют прививочными агентами. В данном случае диоксaborолановые фрагменты присоединяются к полимерным цепям посредством maleimидных групп в ходе радикального процесса, при котором одна maleимидная группа связывается со случайным атомом углерода полимерной цепи. Приведённая ниже схема представляет гибкий путь синтеза диоксaborоланового maleимидного прививочного агента, используемого в витримерах.



#### 7.6 Изобразите структуры **A–C**. 3 балла

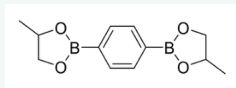
#### 7.7 Выберите в бланке ответов реагент(ы) и/или условие, подходящие для присоединения диоксaborолановых maleимидных фрагментов к полиэтилену. 1 балл



Витример получали следующим образом:

- К полиэтилену прививают диоксaborолановый maleимид. Считайте, что побочные реакции между соединениями диоксaborоланового maleимида отсутствуют.
- Макромолекулы очищают от реагентов.

- Для образования сшивок добавляют бис-диоксaborолан, функционализированный пропандиолом.



- Смесь осторожно нагревают для протекания реакции метатезиса (обмена).

Для определения степени прививки и сшивки в витримере использовали инфракрасную (ИК) спектроскопию при комнатной температуре, при которой реакция метатезиса протекает крайне медленно. Считайте витример однородным.

- Из полимера удаляют все низкомолекулярные соединения.
- Регистрируют ИК-спектр тонкой полимерной плёнки.
- ИК-спектр содержит полосы поглощения, соответствующие определённым функциональным группам.
- Для количественного определения концентрации этих функциональных групп можно использовать закон Бугера–Ламберта–Бера.

В приведённой таблице указаны длины волн, соответствующие молярные коэффициенты поглощения (отнесённые к указанным функциональным группам) для характерных полос, представляющих интерес, а также оптические плотности образца витримера.

| Волновое число колебания с указанием функциональной группы           | Молярный коэффициент поглощения, $\epsilon$ ( $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$ ) | Оптическая плотность образца при данном волновом числе, $A$ |
|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Полоса имидной группы при $1710 \text{ cm}^{-1}$                     | 2.67                                                                                           | 0.451                                                       |
| Полоса монозамещённого бензольного кольца при $1600 \text{ cm}^{-1}$ | 0.28                                                                                           | 0.022                                                       |
| Полоса дизамещённого бензольного кольца при $1520 \text{ cm}^{-1}$   | 0.68                                                                                           | 0.042                                                       |
| Группы $\text{CH}_2$ полиэтилена, полоса при $1470 \text{ cm}^{-1}$  | 0.021                                                                                          | 0.904                                                       |

**7.8 Рассчитайте** плотность прививки ( $X_g$ ) полиэтилена по результатам измерений. Это отношение числа привитых групп к числу этиленовых звеньев. **3 балла**

**7.9 Рассчитайте** процент привитых групп, которые **не** входят в состав сшивки ( $p_{nc}$ ). **4 балла**

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

- 7.1

$$v_1 = k_1[Z][\text{C}_2\text{H}_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

- 7.2



Высвобождающийся продукт — линейный терминальный алкен с общей записью SMILES C=CCC[\*], где \* обозначает R.

- 7.3

$$\rho = 0, \quad \alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

- 7.4 Q — это 1-бутил-4-метилбензол, также называемый *p*-*n*-бутилтолуолом: CCCCc1ccc(C)cc1.
- 7.5 Соединения в порядке увеличения времени элюирования:

I: 4-метил-2-фенил-1,3,2-диоксaborолан: CC1COB(c2ccccc2)O1.

II: 4-этил-2-фенил-1,3,2-диоксaborолан: CCC1COB(c2ccccc2)O1.

III: 2-(3,5-диметилфенил)-4-метил-1,3,2-диоксaborолан: CC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

IV: 2-(3,5-диметилфенил)-4-этил-1,3,2-диоксaborолан: CCC1COB(c2cc(C)cc(C)c2)O1.

- 7.6

A: Аддукт фурана и малеинового ангидрида, получаемый по реакции Дильса–Альдера и представленный как **ангидрид экзо-7-оксацикло[2.2.1]гепт-5-ен-2,3-дикарбоновой кислоты**:

O=C1OC(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1.

B: 3-Аминопропан-1,2-диол: NCC(O)CO.

C: Защищённый фураном N-[(2-фенил-1,3,2-диоксaborолан-4-ил)метил]малеимид, сохраняющий бициклический скелет A:

O=C1N(CC2COB(c3ccccc3)O2)C(=O)[C@H]2[C@@H]1[C@@H]1C=C[C@H]2O1.

- 7.7 Выберите **только а**, пероксид дикумила: CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1.
- 7.8

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

$$p_{nc} \approx 66\%$$

(расчёт по номинальным значениям даёт 66.2%).

## Решение

### 7.1 — Уравнения скоростей роста цепи

Этен, SMILES C=C, вступает в реакцию 1, где он реагирует с носителем цепи Z. Реакции 2 и 3 превращают X в Y и Y в Z соответственно без расходования дополнительного свободного этена.

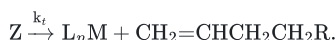
Следовательно,

$$v_1 = k_1[Z][C_2H_4]^\rho, \quad v_2 = k_2[X], \quad v_3 = k_3[Y].$$

Если скорости выражены в  $\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$ , то  $k_2$  и  $k_3$  имеют единицы измерения  $\text{s}^{-1}$ , а  $k_1$  имеет единицы измерения  $(\text{mol dm}^{-3})^{-\rho} \text{s}^{-1}$ .

### 7.2 — Обрыв цепи

Обрыв цепи конкурирует с захватом этена частицей Z. Поэтому при нём высвобождается терминальный алкен, уже координированный с металлом:



Это диссоциация: атомы не добавляются и не удаляются. Высвобождающийся линейный терминальный алкен имеет общую запись SMILES C=CCC[\*], где \* обозначает R.

В Z алкен координирован через двойную связь, что обычно описывается как  $\eta^2$ -координация. Обычная молекулярная запись SMILES не отображает эту координацию надлежащим образом, а неуточнённый металлолигандный фрагмент  $L_nM$  не имеет единственной молекулярной записи SMILES.

Поскольку обрыв цепи имеет первый порядок,

$$v_t = k_t[Z],$$

где  $k_t$  имеет единицы измерения  $\text{s}^{-1}$ .

### 7.3 — Условие распределения Шульца–Флори

При каждом прохождении через Z цепь может либо продолжить рост по реакции 1, либо оборваться. Поэтому вероятность её роста равна

$$\alpha = \frac{v_1}{v_1 + v_t} = \frac{k_1[C_2H_4]^\rho}{k_1[C_2H_4]^\rho + k_t}.$$

Если эта вероятность постоянна, для образования олигомера с одним дополнительным звеном этена требуется ещё один успешный акт роста цепи. Таким образом,

$$T_{n+1} = \alpha T_n,$$

и, начиная с наименьшего олигомера при  $n = 2$ ,

$$T_n = T_2 \alpha^{n-2}.$$

В закрытой системе концентрация этена уменьшается по мере протекания реакции. При положительных константах скорости роста и обрыва цепи приведённая выше вероятность выбора пути не зависит от этой изменяющейся концентрации только при

$$\rho = 0.$$

Тогда она принимает вид

$$\alpha = \frac{k_1}{k_1 + k_t}.$$

Константы  $k_2$  и  $k_3$  определяют, насколько быстро цепь проходит через X и Y. Они не влияют на выбор между ростом и обрывом цепи, поскольку ни у одного из этих промежуточных соединений в данном механизме нет конкурирующей стадии обрыва цепи.

### 7.4 — Идентификация Q

Для  $C_{11}H_{16}$  степень ненасыщенности равна

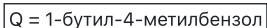
$$\text{DBE} = \frac{2(11) + 2 - 16}{2} = 4,$$

что соответствует одному бензольному кольцу.

Отнесение сигналов ЯМР:

| Сигнал                                             | Отнесение                                                                       |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| $\delta 0.9$ , триплет, 3H                         | Концевая метильная группа <i>n</i> -бутильной группы                            |
| $\delta 1.35$ , мультиплет, 2H                     | Метиленовая группа бутильного фрагмента рядом с концевой метильной группой      |
| $\delta 1.59$ , мультиплет, 2H                     | Внутренняя метиленовая группа, расположенная ближе к ароматическому кольцу      |
| $\delta 2.34$ , синглет, 3H                        | Метильная группа, непосредственно связанная с ароматическим кольцом             |
| $\delta 2.60$ , триплет, 2H                        | Бензильная метиленовая группа <i>n</i> -бутильной группы                        |
| $\delta 7.18$ и $7.22$ , два дублета, по 2H каждый | Две эквивалентные пары ароматических атомов водорода в пара-дизамещённом кольце |

Следовательно, следует изобразить бензольное кольцо с метильной и неразветвлённой бутильной группами в противоположных положениях:



SMILES: CCCCc1ccc(C)cc1.

## 7.5 — Отнесение хроматографических пиков

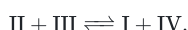
В результате реакции обмена образуются все четыре сочетания двух арилборных групп и двух диольных остатков. Каждый продукт сохраняет пятичленное диоксаборолановое кольцо.

| Пик | Арильная группа, связанная с бором | Заместитель в кольце, происходящий из диола | Молекулярная формула |
|-----|------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------|
| I   | Фенил                              | Метил                                       | $C_9H_{11}BO_2$      |
| II  | Фенил                              | Этил                                        | $C_{10}H_{13}BO_2$   |
| III | 3,5-Диметилфенил                   | Метил                                       | $C_{11}H_{15}BO_2$   |
| IV  | 3,5-Диметилфенил                   | Этил                                        | $C_{12}H_{17}BO_2$   |

Их названия и записи SMILES приведены в разделе **Ответы 7.5**. Чтобы изобразить каждую структуру, присоедините указанную арильную группу к бору, а метильный или этильный заместитель — к одному из атомов углерода пятичленного кольца.

Последовательные формулы в таблице отличаются на  $CH_2$ , поэтому их молярные массы возрастают именно в порядке I–IV. Это устанавливает порядок элюирования на основании указанной в условии зависимости удерживания от массы.

Исходные вещества — II и III; при обмене образуются I и IV:



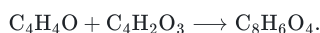
Для этого суммарного процесса обмена не требуются ни вода, ни свободный диол, ни свободная кислота.

Конфигурации стереоцентров, происходящих из диолов, в условии не заданы; поэтому они также не указаны в записях SMILES.

## 7.6 — Структуры А–С

**А: Защита по реакции Дильса–Альдера.** Фуран, c1ccoc1, реагирует в качестве диена с малеиновым ангидридом, O=C1OC(=O)C=C1.

Циклоприсоединение приводит к бициклическому ангидриду А с кислородным мостиком:



Изобразите бициклический скелет, показанный в последующем защищённом имиде, но замените имидный атом азота ангидридным атомом кислорода. Сохраните кислородный мостик, оставшуюся двойную связь углерод–углерод и цис-расположение, унаследованное от малеинового ангидрида.

Используемое здесь представление экзо-изомера:



**В: Введение аминодиола.** У продукта, показанного после стадии при  $78^\circ C$ , имидный атом азота несёт боковую цепь  $-CH_2CH(OH)CH_2OH$ . Следовательно, В должен быть **3-аминопропан-1,2-диолом**, NCC(O)CO.

Его аминогруппа раскрывает ангидридный цикл; последующая дегидратация приводит к образованию имида:



Защищённый гидроксимида — это **защищённый фураном N-[(2,3-дигидроксипропил)малеимид]**:



Сопутствующий продукт — вода,  $H_2O$ .

**С: Образование циклического эфира бороновой кислоты.** Фенилбороновая кислота, OB(O)c1ccccc1, конденсируется с двумя соседними гидроксильными группами с отщеплением двух молекул воды:



Таким образом, С — это **защищённый фураном N-[(2-фенил-1,3,2-диоксаборолан-4-ил)метил]малеимид**:



Чтобы изобразить С, оставьте защищённый имид без изменений и соедините два атома кислорода его боковой цепи с одним общим атомом бора, несущим фенильную группу. При этом замыкается пятичленное диоксаборолановое кольцо.

Наконец, нагревание до  $110^\circ C$  вызывает ретро реакцию Дильса–Альдера:



Продуктами являются фуран и требуемый прививочный агент, **N-[(2-фенил-1,3,2-диоксаборолан-4-ил)метил]малеимид**:



## 7.7 — Радикальная прививка к полиэтилену

Выберите **только а**.

Пероксид дикумила, CC(C)(OOC(C)(C)c1ccccc1)c1ccccc1, при нагревании подвергается гомолитическому расщеплению пероксидной связи. Образующиеся радикалы могут отрывать водород от полиэтилена, образуя полимерный радикал. Присоединение этого радикала по двойной связи малеимида создаёт связь между прививочным агентом и полимером.

Остальные варианты не обеспечивают требуемого процесса прививки:

- b:** Платина,  $[Pt]$ , совместно с молекулярным водородом,  $[H][H]$ , создаёт условия для гидрирования.
- c:** Свет с длиной волны  $454\text{ nm}$  без подходящей фотоинициирующей системы не обеспечивает требуемого радикального иницирования.

- **d**: Бициклическое гуанидиновое основание **TBD**, 1,5,7-триазабицикло[4.4.0]дец-5-ен,  $C_{12}H_{14}N_3$ , не является подходящим инициатором этой радикальной прививки.

## 7.8 — Плотность прививки

Закон Бугера–Ламберта–Бера имеет вид

$$A = \epsilon c \ell,$$

где  $c$  выражена в  $\text{mol dm}^{-3}$ , а толщина плёнки  $\ell$  — в  $\mu\text{m}$ . Следовательно,  $A/\epsilon = c\ell$ , и общая толщина сокращается в отношениях концентраций.

Каждый привитый фрагмент содержит **одну имидную группу**. Коэффициент указан в расчёте на имидную группу, поэтому две её карбонильные группы не следует учитывать по отдельности.

Для привитых фрагментов

$$c_g \ell = \frac{0.451}{2.67} = 0.168914 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Для метиленовых групп полиэтилена

$$c_{\text{CH}_2} \ell = \frac{0.904}{0.021} = 43.0476 \text{ mol dm}^{-3} \mu\text{m}.$$

Каждое повторяющееся этиленовое звено содержит два атома углерода основной цепи и представляется фрагментом повторяющегося звена полиэтилена  $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]$ . Принимая по две метиленовые группы на звено, получаем

$$X_g = \frac{c_g}{c_{\text{CH}_2}/2} = \frac{2(0.451/2.67)}{0.904/0.021} = 0.00784777.$$

Таким образом,

$$X_g \approx 7.8 \times 10^{-3} = 0.78\%.$$

Небольшая поправка на превращение одной метиленовой группы основной цепи в метиновую на каждый привитый фрагмент даёт

$$X_g = \frac{2c_g}{c_{\text{CH}_2} + c_g} = 0.00781709,$$

что при округлении даёт тот же результат.

## 7.9 — Привитые фрагменты, не входящие в состав сшивки

Добавленный сшивающий агент — **1,4-бис(4-метил-1,3,2-диоксаборолан-2-ил)бензол**:



Оставшаяся в полимере молекула сшивающего агента может быть присоединена либо к **одному привитому фрагменту**, либо к **двум привитым фрагментам**. Только во втором случае она образует мостик между привитыми фрагментами. Молекулы сшивающего агента, не присоединённые ни к одному привитому фрагменту, являются низкомолекулярными соединениями и были удалены.

Обозначим:

- $g$ : общая концентрация привитых фрагментов, измеряемая по имидным группам;
- $m$ : концентрация монозамещённых бензольных колец;
- $d$ : концентрация дизамещённых бензольных колец;
- $s$ : концентрация молекул сшивающего агента, присоединённых к одному привитому фрагменту;
- $b$ : концентрация молекул сшивающего агента, присоединённых к двум привитым фрагментам.

Каждое оставшееся монозамещённое бензольное кольцо принадлежит исходному фенилборонатному фрагменту, связанному с одним привитым фрагментом. Каждое оставшееся дизамещённое кольцо принадлежит одной молекуле сшивающего агента. Следовательно,

$$g = m + s + 2b, \quad d = s + b.$$

Решая систему, получаем

$$b = g - m - d, \quad s = 2d - g + m.$$

К несшитым привитым фрагментам относятся фрагменты, сохраняющие исходную фенилборонатную группу, и фрагменты, связанные с молекулой сшивающего агента, присоединённой только одним концом:

$$g_{nc} = m + s = 2m + 2d - g.$$

Измеренные величины равны

$$\begin{aligned} g\ell &= \frac{0.451}{2.67} = 0.168914, \\ m\ell &= \frac{0.022}{0.28} = 0.0785714, \\ d\ell &= \frac{0.042}{0.68} = 0.0617647, \end{aligned}$$

все в  $\text{mol dm}^{-3} \mu\text{m}$ .

Отсюда получаем

$$b\ell = 0.0285777, \quad s\ell = 0.0331870.$$

Следовательно,

$$p_{nc} = 100 \frac{m+s}{g}$$

$$= 100 \left[ \frac{2(0.022/0.28) + 2(0.042/0.68)}{0.451/2.67} - 1 \right]$$

$$= 66.16 \dots \%$$

Таким образом,

$$p_{nc} \approx 66\%$$

Если учитывать только монозамещённые бензольные группы, будут упущены привитые фрагменты, несущие молекулы сшивающего агента, присоединённые только одним концом.

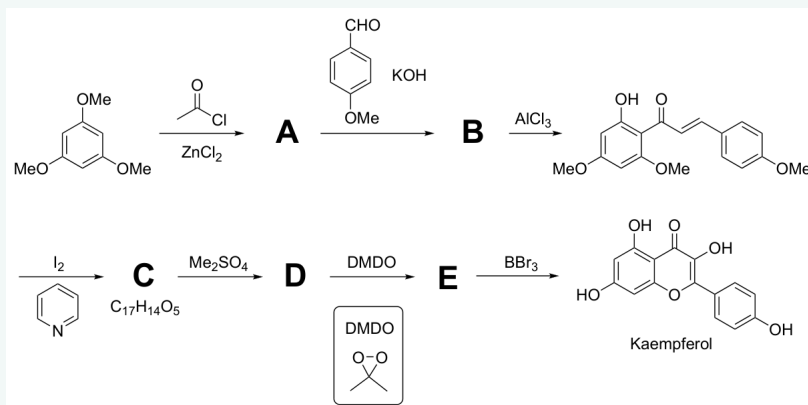
Решение проверено по официальному решению.

## Задача 8: Сафлор

В саудовской культуре напиток из сафлора — традиционное средство, применяемое благодаря его успокаивающему действию.



Один из компонентов, обладающих полезными для здоровья свойствами, — кемпферол. На следующей схеме представлен его полный синтез.

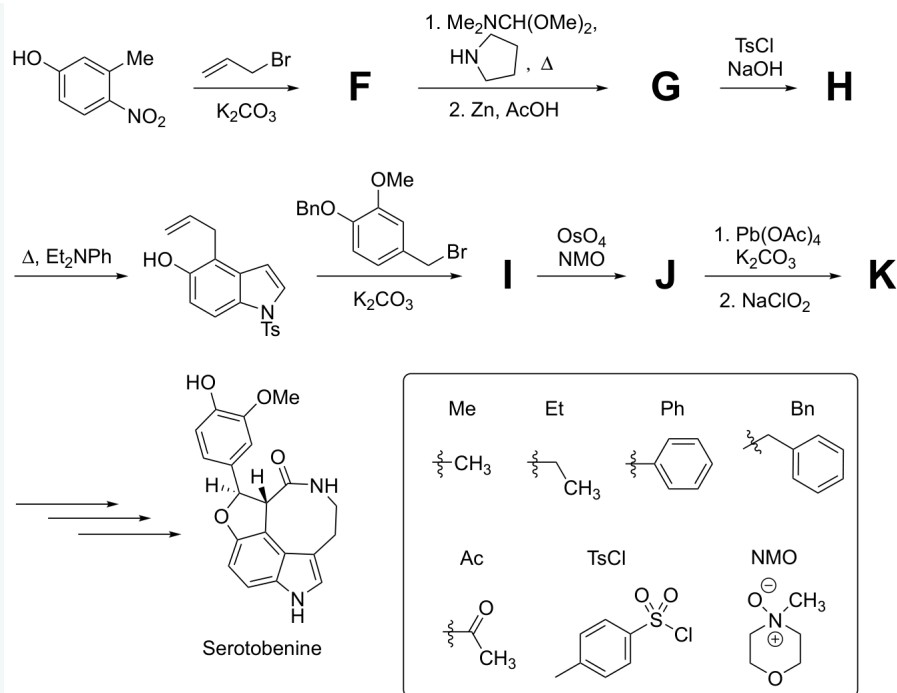


Подсказки:

- **C** содержит трициклическую систему. Кроме того, в нём столько же гидроксильных групп, сколько в предшествующем ему соединении.
- Стадия превращения **C** в **D** необходима для предотвращения нежелательных реакций с DMDO.
- DMDO — гидроксилирующий реагент.

### 8.1. Изобразите структуры соединений А–Е. 15 баллов

Уникальный пентациклический индольный алкалоид серотобенин, содержащийся в сафлоре, обладает антимикробными свойствами. Его полный синтез представлен ниже:

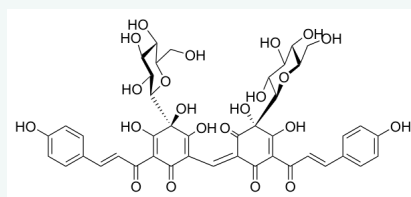


Подсказки:

- G** — бициклическое соединение, одно из колец которого является гетероциклом.
- H** изомеризуется при нагревании в присутствии аминного основания.
- K** — продукт окислительного расщепления функциональной группы, вновь образовавшейся в **J**. В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **K** имеется сигнал при 12 м. д.

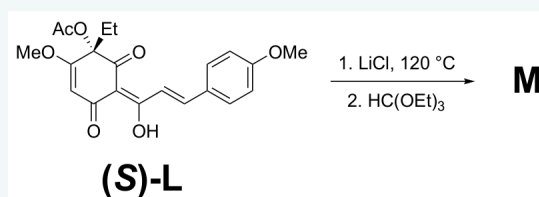
## 8.2. Изобразите структуры соединений F–K. 18 баллов

Картамин придаёт сафлору красный цвет.



Картамин

При разработке полного синтеза картамина сборку молекулы проверяли на модельном субстрате **L**. Обратите внимание, что **M** напоминает основную структурную часть молекулы картамина.



## 8.3. Изобразите структуру соединения M с указанием его стереохимии. (Подсказка: в метаноле- $d_4$ в спектрах ЯМР $^1\text{H}$ соединений **L** и **M** наблюдаются соответственно 11 и 10 различных протонных сигналов). 5 баллов

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

### 8.1.

- A** — 1-(2,4,6-Триметоксифенил)этан-1-он, или 2,4,6-триметоксиацетофенон.  
SMILES: CC(=O)c1c(OC)cc(OC)cc1OC
- B** — (2E)-3-(4-Метоксифенил)-1-(2,4,6-триметоксифенил)проп-2-ен-1-он.  
SMILES: COc1ccc(/C=C/C(=O)c2c(OC)cc(OC)cc2OC)cc1
- C** — 5-Гидрокси-7,4'-диметоксифлавоны.  
SMILES: O=c1cc(-c2ccc(OC)cc2)oc2cc(OC)cc(O)c12

- **D — 5,7,4'-Триметоксифлаво́н.**

SMILES: O=C1C(=C(C(=C(C(=C1OC)OC)OC)OC)OC)OC

- **E — 3-Гидрокси-5,7,4'-триметоксифлаво́н, или 5,7,4'-триметилловый эфир кемпферола.**

SMILES: O=C1C(=C(C(=C(C(=C1OC)OC)OC)OC)OC)O

## 8.2.

- **F — Аллил-3-метил-4-нитрофениловый эфир.**

SMILES: CCOC1=CC(C(=O)N)C=C1

- **G — 5-(Аллилокси)-1Н-индол.**

SMILES: CCOC1=CC=C2C(=C1)C=CN2

- **H — 5-(Аллилокси)-1-тозил-1Н-индол.**

SMILES: CCOC1=CC=C2C(=C1)C=CN2S(=O)(=O)C3=CC=CC=C3

- **I — 4-Аллил-5-[(4-бензилокси-3-метоксибензил)окси]-1-тозил-1Н-индол.**

SMILES: CCOC1=CC=C2C(=C1)C=CN2S(=O)(=O)C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4OC5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6

- **J — Рацемический 3-{5-[(4-бензилокси-3-метоксибензил)окси]-1-тозил-1Н-индол-4-ил}пропан-1,2-диол.**

SMILES: OCC(O)C1=CC=C2C(=C1)C=CN2S(=O)(=O)C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4OC5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6

Отсутствие указания конфигурации стереоцентра при спиртовой группе отражает рацемический характер продукта.

- **K — 2-{5-[(4-Бензилокси-3-метоксибензил)окси]-1-тозил-1Н-индол-4-ил}уксусная кислота.**

SMILES: OC(=O)C1=CC=C2C(=C1)C=CN2S(=O)(=O)C3=CC=CC=C3C4=CC=CC=C4OC5=CC=CC=C5C6=CC=CC=C6

## 8.3.

- **M — Гомохиральный димер (S)-L с деметилированными енольными О-метильными группами, звенья которого соединены метиновым мостиком и который служит моделью картамина, с молекулярной формулой C<sub>41</sub>H<sub>38</sub>O<sub>14</sub>. Оба исходных стереоцентра сохраняют свои конфигурации.**

Один из нейтральных кето-енольных таутомеров, в данном представлении имеющий конфигурацию **S** обоих стереоцентров, задаётся следующей записью:

CC[C@H]1(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c2ccc(OC)cc2)C(=O)/C(=C/C2=C(O)[C@H](CC)(OC(C)=O)C(=O)/C(=C(/O)\C=C\c3ccc(OC)cc3)C2=O)C1=O

Чтобы изобразить его, деметилируйте **енольный эфир в кольце** каждой из двух молекул **L**, затем соедините через один метиновый атом углерода те атомы углерода двойных связей колец, которые исходно несли атомы водорода. Изобразите центральный сопряжённый фрагмент как  $C_{\text{кольцо}}=CH-C_{\text{кольцо}}$ , с расположением соседних карбонильных и енольных групп, заданным выше. Сохраните обе ацетоксигруппы, обе этильные группы и обе метоксигруппы при арильных кольцах.

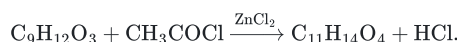
## Решение

### 8.1. Определение структур А–Е

#### А: Ацилирование Фриделя–Крафтса.

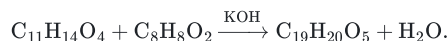
Три незамещённых положения исходного 1,3,5-триметоксибензола эквивалентны. При ацетилировании ацетильная группа вводится в одно из них, образуя **A**, 2,4,6-триметоксиацетофенон.

Уравнение органического превращения с расставленными коэффициентами имеет вид



#### В: Конденсация Кляйзена–Шмидта.

Под действием основания образуется енолят **A**, который присоединяется к карбонильной группе альдегида. Дегидратация приводит к сопряжённому халкону **B**, преимущественно с конфигурацией **E**:



Карбонильная группа остаётся связанной с триметоксифенильным кольцом.

#### С: Циклизация, сопровождающаяся дополнительным деметилированием.

Изображённый продукт стадии с  $AlCl_3$  — **(2E)-1-(2-гидрокси-4,6-диметоксифенил)-3-(4-метоксифенил)проп-2-ен-1-он**:

COc1ccc(/C=C/C(=O)C2=C(O)C(OC)C(OC)C2OC)cc1

В ходе окислительной циклизации атом кислорода его орто-фенольной группы становится атомом кислорода гетероцикла. Карбонильный атом углерода, α-атом углерода и β-атом углерода халкона становятся соответственно атомами C4, C3 и C2 флаво́на.

Одна лишь циклизация дала бы триметоксифлаво́н с формулой  $C_{18}H_{16}O_5$ , **не содержащий свободных гидроксильных групп**. Однако **C** должно иметь формулу  $C_{17}H_{14}O_5$  и одну гидроксильную группу. Следовательно, должна деметилироваться ещё одна метоксигруппа.

Оставшаяся метоксигруппа в орто-положении к карбонильной группе превращается в **5-гидроксильную группу** флаво́на. Таким образом, **C** — 5-гидрокси-7,4'-диметоксифлаво́н. Это объясняет его формулу и наличие всех трёх колец.

#### Д: Защита фенольной гидроксильной группы.

Диметилсульфат метилирует 5-гидроксильную группу, образуя **D**, 5,7,4'-триметоксифлаво́н. Защита предотвращает нежелательное окисление свободной фенольной группы на следующей стадии.

#### Е: Гидроксилирование по положению С3.

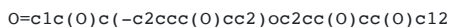
DMDO вводит гидроксильную группу в положение С3 флавона, образуя **Е**, 3-гидрокси-5,7,4'-триметоксифлавоны.

Уравнение переноса кислорода с расставленными коэффициентами имеет вид



Здесь донором кислорода является **диметилдиоксиран**,  $CC1(C)OO1$ , а продуктом его восстановления — **ацетон**,  $CC(=O)C$ .

Наконец,  $BBr_3$  расщепляет три метилэфирные группы. Уже имеющаяся 3-гидроксильная группа сохраняется, и образуется **кемпферол**, или 3,5,7,4'-тетрагидроксифлавоны:



## 8.2. Определение структур F–K

### F: О-Аллилирование фенола.

Карбонат калия обеспечивает образование фенолят-иона, который замещает бромид-ион в аллилбромиде. В результате образуется аллиловый эфир **F**. Метильная и нитрогруппа остаются неизменными.

### G: Синтез индола по Леймгрюберу–Батчо.

Соседние метильная и нитрогруппа обеспечивают необходимый орто-нитротолуольный фрагмент.

Обработка ацеталем и пирролидином превращает метильный заместитель в двухуглеродную боковую цепь, содержащую енаминный фрагмент. Затем цинк в уксусной кислоте восстанавливает нитрогруппу, что делает возможными внутримолекулярное замыкание кольца и образование ароматического индола.

Исходный атом углерода ароматического кольца, несущий нитрогруппу, становится атомом C7a индола, а исходный атом углерода ароматического кольца, несущий метильную группу, — атомом C3a. Следовательно, аллилокси-заместитель находится при **C5**, и **G** представляет собой 5-(аллилокси)-1H-индол.

### H: Защита атома N индола.

Тозилхлорид замещает водород связи N–H индола тозилльной группой. Кислород уже защищён в виде аллилового эфира, поэтому **H** является N-тозилльным производным **G**.

### Образование I: Перегруппировка Кляйзена с последующим О-бензилированием.

Нагревание **H** вызывает ароматическую перегруппировку Кляйзена: связанная с кислородом аллильная группа мигрирует в соседнее положение **C4**, при этом восстанавливается фенольная гидроксильная группа.

Изображённый продукт перегруппировки — **4-аллил-5-гидрокси-1-тозил-1H-индол**:



Затем его фенольный атом кислорода замещает бромид-ион в указанном замещённом бензилбромиде. Кольцо бензильной группы несёт метоксигруппу в положении 3 и бензилоксигруппу в положении 4, что приводит к образованию **I**.

### J: Дигидроксилирование алкена.

Система  $OsO_4/NMO$  превращает концевую двойную связь аллильной группы в вицинальный диол. Таким образом, аллильный заместитель превращается в 2,3-дигидроксипропильную группу:

- В **I** боковая цепь имеет вид кольцо– $CH_2CH=CH_2$ .
- В **J** она имеет вид кольцо– $CH_2CH(OH)CH_2OH$ .

Присоединение протекает как син-присоединение. Поскольку субстрат и реагенты ахиральны и образуется только один стереоцентр, **J** является рацематом.

### K: Окислительное расщепление с последующим окислением альдегида.

Тетраацетат свинца расщепляет связь между двумя несущими гидроксильные группы атомами углерода **J**. Концевой атом углерода удаляется из сохраняющейся боковой цепи, и остаётся альдегидная группа, связанная с кольцом через исходную бензильную метиленовую группу.

Хлорит натрия окисляет этот альдегид до карбоновой кислоты **K**. Следовательно, заместитель в **K** имеет вид кольцо– $CH_2CO_2H$ , а не представляет собой карбоксильную группу, непосредственно связанную с кольцом.

Сигнал при **12 м. д.** согласуется с наличием протона карбоксильной группы.

## 8.3. Структура и стереохимия M

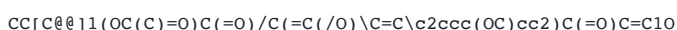
Для этого объяснения введём локальную нумерацию каждого кольца **L**, обозначив стереоцентр, несущий этильную и ацетоксигруппу, как **C1** и продолжая по часовой стрелке на приведённом рисунке. Тогда:

- C2 и C4 — карбонильные атомы углерода.
- C3 несёт экзоциклическую енольную боковую цепь.
- Двойная связь в левой части кольца — C5=C6, причём при C6 находится метоксигруппа.

### Деметилирование.

При нагревании с  $LiCl$  отщепляется метильная группа активированного **енольного эфира** при **C6**. Метоксигруппа при арильном кольце и ацетоксигруппа сохраняются.

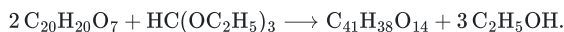
Образующийся **6-гидроксианалог (S)-L** после протонирования имеет следующую запись SMILES:



Его формула —  $C_{20}H_{20}O_7$ .

### Образование метинового мостика.

Триэтилортоформиат служит источником одного атома углерода, соединяющего атомы C5 двух таких фрагментов. Отщепление этанола приводит к сопряжённому димеру с метиновым мостиком:



В таутомере, указанном в ответе:

- Первое кольцо связано с мостиком связью C5=CH и содержит карбонильную группу при C6.
- Второе кольцо связано с мостиком одинарной связью от C5' и сохраняет фрагмент C5'=C6'-OH.
- Обе исходные экзоциклические енольные боковые цепи остаются изображёнными так же, как в **L**.
- Центральная двойная связь имеет конфигурацию *Z*, заданную в SMILES.

При этом образуется такой же сопряжённый каркас из колец, соединённых метиновым мостиком, как в картамине.

### Стереохимия.

Ни одно из превращений не разрывает связей при каком-либо из двух стереоцентров, несущих ацетокси- и этильную группы. Поэтому оба центра сохраняют свои абсолютные конфигурации. В конкретном таутомере, использованном в ответе, оба имеют конфигурацию **S**. Исходная конфигурация *E* алкеновых фрагментов боковых цепей также сохраняется.

### Проверка по подсказке о спектрах ЯМР.

В метаноле-*d*<sub>4</sub> обменивающиеся гидроксильные протоны не учитываются. Атомы водорода метиленовой группы этильного заместителя диастереотопны из-за соседнего стереоцентра.

Для **M** быстрый кето-енольный обмен делает соответствующие окружения двух половин молекулы эквивалентными в шкале времени ЯМР.

| Протонное окружение                                                     | Сигналы в L | Сигналы в M |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|
| Пара-дизамещённое фенильное кольцо                                      | 2           | 2           |
| Алкеновые атомы водорода боковой цепи                                   | 2           | 2           |
| Метоксигруппа при арильном кольце                                       | 1           | 1           |
| Метоксигруппа енольного эфира в кольце                                  | 1           | 0           |
| Метильная группа ацетоксигруппы                                         | 1           | 1           |
| Метильная группа этильного заместителя                                  | 1           | 1           |
| Диастереотопные атомы водорода метиленовой группы этильного заместителя | 2           | 2           |
| Исходный фрагмент C5–H кольца                                           | 1           | 0           |
| Новый атом водорода метинового мостика                                  | 0           | 1           |
| <b>Всего</b>                                                            | <b>11</b>   | <b>10</b>   |

Предсказанные числа сигналов согласуются с обоими значениями, приведёнными в условии.

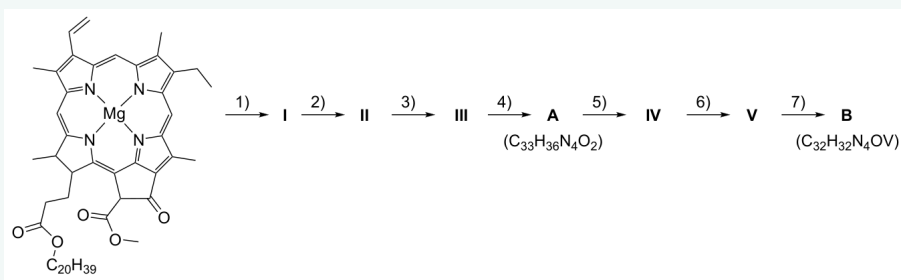
Решение проверено по официальному решению.

## Задача 9: Порфириновые комплексы

### Часть А. Металлы в нефти

Нефть Саудовской Аравии, состоящая преимущественно из углеводородов, содержит такие элементы, как ванадий, в составе порфириновых комплексов, что указывает на её биологическое происхождение.

Предполагается, что ванадиевый комплекс **B** образуется в нефти из хлорофилла по следующей схеме:

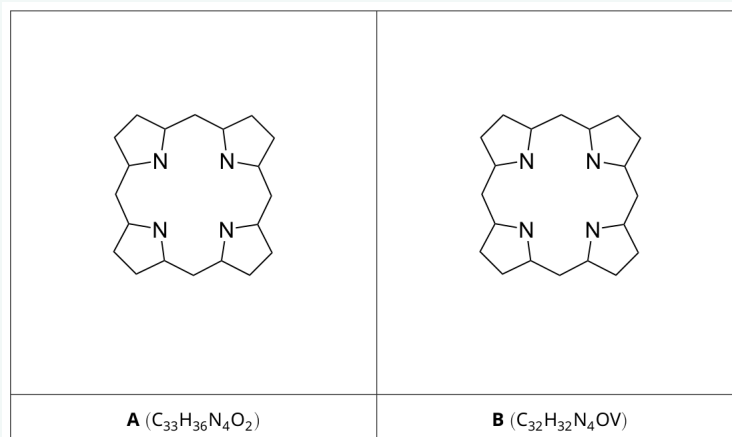


| Стадия | Название                |
|--------|-------------------------|
| 1)     | Деметаллирование        |
| 2)     | Гидролиз                |
| 3)     | Декарбометоксилирование |
| 4)     | Восстановление          |
| 5)     | Ароматизация            |
| 6)     | Декарбоксилирование     |
| 7)     | Хелатирование металла   |

9.1 Установите соответствие между молекулярными формулами **a–e** (приведёнными в листе ответов) и промежуточными соединениями **I–V**.  
4.0 балла

| a                 | b                    | c                    | d                    | e                    |
|-------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| $C_{32}H_{34}N_4$ | $C_{55}H_{74}N_4O_5$ | $C_{33}H_{34}N_4O_3$ | $C_{33}H_{34}N_4O_2$ | $C_{35}H_{36}N_4O_5$ |
|                   |                      |                      |                      |                      |

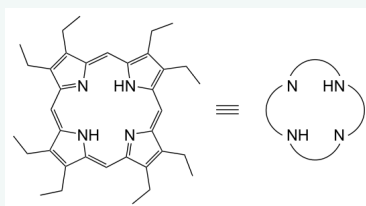
9.2 Изобразите структуры промежуточного соединения **A** и ванадиевого комплекса **B**, используя заранее нарисованный порфириновый каркас. (Если вам нужен новый шаблон, чтобы перерисовать структуру (структуры), обратитесь к наблюдателю.) 7.0 балла



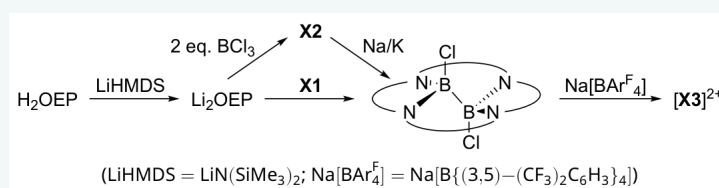
9.3 Укажите степень окисления ванадия в **B**. 1.0 балл

#### Часть В. Порфириновые комплексы неметаллов

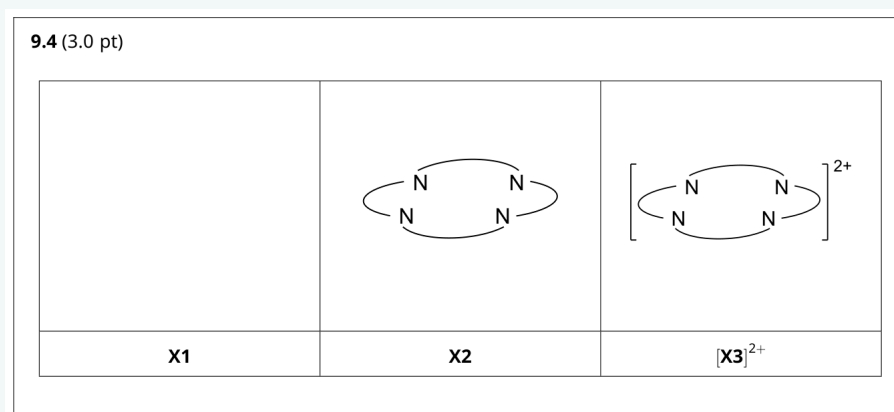
Известно, что порфирины образуют комплексы хелатного типа не только с металлами, но и с некоторыми неметаллами, например с бором и фосфором. Октаэтилпорфирин ( $H_2OEP$ ) часто используют для моделирования природных порфиринов и изучения порфириновых комплексов. Он имеет следующую структуру и может быть представлен следующим образом:



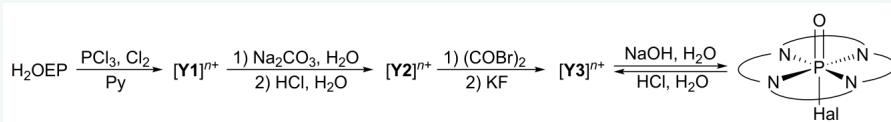
Для получения плоского диканионного порфиринового комплекса бора  $[X_3]^{2+}$  в качестве исходного вещества можно использовать как  $BCl_3$ , так и другое бинарное соединение **X1**:



9.4 Изобразите структуры **X1**, промежуточного комплекса **X2** и продукта  $[X_3]^{2+}$ . 3.0 балла



Фосфор образует катионные порфириновые комплексы  $[Y_1]^{n+}$ ,  $[Y_2]^{n+}$  и  $[Y_3]^{n+}$ . У комплекса  $[Y_3]^{n+}$  на одну плоскость симметрии меньше, чем у  $[Y_1]^{n+}$  и  $[Y_2]^{n+}$  (при рассмотрении симметрии не учитывайте этильные заместители в лиганде ОЕР). Пиридин (Py) здесь используется в качестве основного растворителя, а «Hal» обозначает один из галогенов: F, Cl или Br:



9.5 Укажите: а) заряд « $n+$ » порфириновых комплексов фосфора; б) число плоскостей симметрии  $N(\sigma)$  комплекса  $[Y_1]^{n+}$ . **2.0 балла**

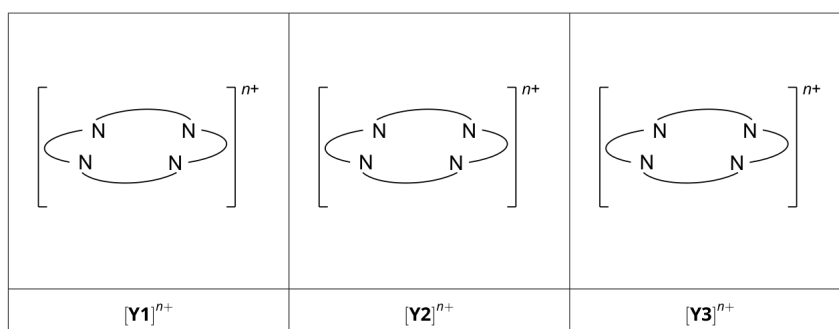
9.5 (2.0 pt)

а)  $n+ =$

б)  $N(\sigma) =$

9.6 Изобразите структуры  $[Y_1]^{n+}$ ,  $[Y_2]^{n+}$  и  $[Y_3]^{n+}$ . **4.0 балла**

9.6 (4.0 pt)



### Часть С. Порфириновые сэндвичи

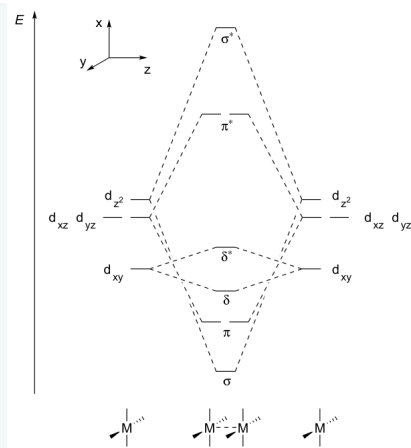
Порфириновые комплексы сэндвичевого типа образуются, когда несколько порфириновых колец располагаются одно над другим. Примерами служат  $Zr(OEP)_2$ ,  $Eu_2(OEP)_3$ ,  $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ , каждый из которых имеет не менее 3 плоскостей симметрии. Обратите внимание, что размер полости в лиганде ОЕР составляет приблизительно 4.0 Å, а средние расстояния металл–N в этих комплексах равны соответственно 2.4, 2.5, 2.3 Å.

9.7 Предложите структуры  $Zr(OEP)_2$ ,  $Eu_2(OEP)_3$  и  $Bi_2(OEP)_2Cl_2$ . Вы можете использовать упрощённое изображение лиганда ОЕР. **3.0 балла**

9.7 (3.0 pt)

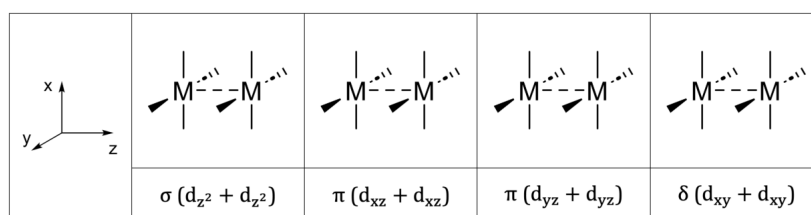


Другой разновидностью порфириновых комплексов сэндвичевого типа являются димеры металлопорфиринов с одинарными или кратными связями металл–металл. Например,  $[Ru(OEP)]_2$  имеет двойную связь Ru–Ru (если учитывать только d-электроны). Ниже приведена диаграмма молекулярных орбиталей для димера типа  $[M(porphyrin)]_2$  в заслонённой конформации (взаимодействие между  $d_{x^2-y^2}$  не учитывается, поскольку эти орбитали имеют высокую энергию):



9.8 Изобразите связывающие орбитали  $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$ ,  $\pi(d_{xz} + d_{xz})$ ,  $\pi(d_{yz} + d_{yz})$  и  $\delta(d_{xy} + d_{xy})$  в соответствии с указанной системой координат. **4.0 балла**

9.8 (4.0 pt)



9.9 Рассчитайте порядок связи металл–металл в следующих комплексах в заслонённой конформации:  $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$ ,  $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$ . **3.0 балла**

|                             |                             |                               |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$ | $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$ | $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$ |
|                             |                             |                               |

Заслонённая конформация обычно предпочтительна для димеров металлопорфиринов с 7, 8 и 9 d-электронами. В остальных случаях эти комплексы более устойчивы в заторможенной конформации, в которой порфириновые кольца повернуты друг относительно друга на  $45^\circ$ .

9.10 Выберите, как изменяется расщепление (то есть разность энергий разрыхляющей и связывающей орбиталей) для каждого типа орбитального взаимодействия при переходе из заслонённой конформации в заторможенную:

- увеличивается;
- остаётся неизменным;
- уменьшается (не до нуля);
- уменьшается до нуля.

**4.0 балла**

9.10 (4.0 pt)

| $\sigma/\sigma^*$                                                                                           | $\pi/\pi^*$                                                                                                 | $\delta/\delta^*$                                                                                           |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a <input type="checkbox"/> b <input type="checkbox"/> c <input type="checkbox"/> d | <input type="checkbox"/> a <input type="checkbox"/> b <input type="checkbox"/> c <input type="checkbox"/> d | <input type="checkbox"/> a <input type="checkbox"/> b <input type="checkbox"/> c <input type="checkbox"/> d |

Условие переведено с официального английского текста.

## Ответы

Здесь  $\text{L}^{2-}$  обозначает октаэтилпорфириновый лиганд,  $\text{OEP}^{2-}$ . Полные описания структур и SMILES приведены в разделе «Решение».

- 9.1: I = b, II = e, III = c, IV = d, V = a.
- 9.2: A — 13<sup>1</sup>-дезоксипирофеофорбид а: фитильный эфир гидролизован, метоксикарбонильный заместитель удалён, а кетонная группа в цикле превращена в метиленовую группу. B — его ароматизированный, декарбоксилированный комплекс оксованадия(IV); винильная группа остаётся неизменной.
- 9.3: +4.

- **9.4:** **X1** — тетрахлорид дибора,  $\text{Cl}_2\text{B}-\text{BCl}_2$ . **X2** —  $\text{L}(\text{BCl}_2)_2$ , с двумя соседними донорными атомами N на каждый B и без связи B–B.  $[\text{X}_3]^{2+}$  — плоский комплекс  $[\text{LB}_2]^{2+}$ , сохраняющий одинарную связь B–B.
- **9.5:** а)  $n+ = 1+$ ; б)  $N(\sigma) = 5$ .
- **9.6:**  $[\text{Y}_1]^+ = [\text{P}(\text{L})\text{Cl}_2]^+$ ,  $[\text{Y}_2]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})_2]^+$  и  $[\text{Y}_3]^+ = [\text{P}(\text{L})(\text{OH})\text{F}]^+$ . В каждом комплексе два аксиальных лиганда находятся в транс-положениях друг относительно друга.
- **9.7:**  $\text{ZrL}_2$ : двухпалубный сэндвич с координационным числом восемь.  $\text{Eu}_2\text{L}_3$ : трёхпалубный сэндвич с одним атомом Eu с координационным числом восемь между каждой парой соседних палуб.  $\text{Bi}_2\text{L}_2\text{Cl}_2$ :  $\text{LBi}(\mu\text{-Cl})_2\text{BiL}$ , с двумя мостиковыми хлоридными лигандами.
- **9.8:** Конструктивное лобовое перекрывание  $d_{z^2}$  даёт  $\sigma$ ; конструктивное боковое перекрывание в плоскостях  $xz$  и  $yz$  даёт две  $\pi$ -орбитали; перекрывание четырёх лепестков  $d_{xy}$ , расположенных друг напротив друга, даёт  $\delta$ .
- **9.9:** 4, 1, 3.5 соответственно.
- **9.10:**  $\sigma/\sigma^* : b$ ;  $\pi/\pi^* : b$ ;  $\delta/\delta^* : d$ .

## Решение

Приведённые ниже SMILES задают связность атомов. Донорно-акцепторные связи записаны с помощью  $\rightarrow$ ; координационная геометрия описана отдельно. Формальные заряды в представлении SMILES не обязательно являются степенями окисления. Стереохимия, не указанная на приведённых рисунках, оставлена неуточнённой.

### 9.1 — Установление соответствия молекулярных формул

Исходный хлорофилл имеет формулу  $\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_5$ .

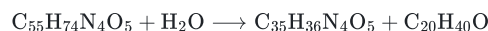
| Промежуточное соединение | Формула                                          | Вариант | Название                                                                    |
|--------------------------|--------------------------------------------------|---------|-----------------------------------------------------------------------------|
| I                        | $\text{C}_{55}\text{H}_{74}\text{N}_4\text{O}_5$ | b       | Феофитин а                                                                  |
| II                       | $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_5$ | e       | Феофорбид а                                                                 |
| III                      | $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$ | c       | Пирофеофорбид а                                                             |
| IV                       | $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_2$ | d       | Ароматизированное соединение А                                              |
| V                        | $\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{N}_4$           | a       | Декарбоксилированное соединение IV, свободный от металла лиганд комплекса В |

Атомные балансы объясняют каждое соответствие:

1. **Деметаллирование:** замена центрального  $\text{Mg}^{2+}$  двумя атомами водорода, связанными с N.



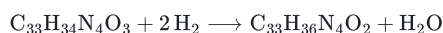
2. **Гидролиз:** расщепление фитильного эфира с заменой  $-\text{OC}_{20}\text{H}_{39}$  на  $-\text{OH}$ .



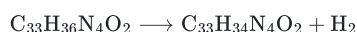
3. **Декарбометоксилирование:** замена заместителя  $-\text{CO}_2\text{CH}_3$  в цикле на Н. Уравнение гидролиза/декарбоксилирования с соблюдением атомного баланса имеет вид



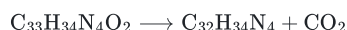
4. **Восстановление:** превращение оставшейся кетонной группы в цикле в метиленовую группу.



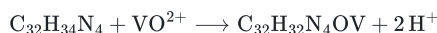
5. **Ароматизация:** удаление двух атомов водорода из восстановленного пиррольного кольца.



6. **Декарбоксилирование:**



7. **Хелатирование ванадила:**



Члены  $\text{H}_2$  в стадиях 4–5 выражают суммарные окислительно-восстановительные балансы; фактические восстанавливающие и окисляющие реагенты не указаны.

Соответствующие структурные SMILES:

- **I, феофитин а**, с общепринятой связностью атомов фитильного остатка:  
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)OCC=C(C)CCCC(C)CCCC(C)CCCC(C)C)C
- **II, феофорбид а:**  
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4C(=O)OC)C(CCC(=O)O)C3C
- **III, пирофеофорбид а:**  
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5C(=O)C4)C(CCC(=O)O)C3C
- **IV, ароматизированное производное А:**  
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CCC(=O)O)C3C
- **V, декарбоксилированное производное IV:**  
C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CC)C3C

### 9.2 — Структуры А и В

**А:**  $13^1$ -дезоксипирофеофорбид а,  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ .

SMILES:

C=CC1=C(C)c2cc3[nH]c(c4c5nc(cc6[nH]c(cc1n2)c(C)c6CC)C(C)=C5CC4)C(CCC(=O)O)C3C

Чтобы изобразить **A**, сохраните ориентацию и расположение периферических заместителей исходного хлорофилла, внеся следующие изменения:

- Удалите Mg и присоедините H к верхнему правому и нижнему левому атомам азота, получив хлорин в форме свободного основания.
- Превратите нижний левый сложноэфирный остаток пропионовой кислоты в  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ .
- Удалите метоксикарбонильный заместитель из конденсированного пятичленного кольца, заменив его на H.
- Замените группу  $\text{C}=\text{O}$  этого кольца на  $\text{CH}_2$ .
- Сохраните верхнюю левую винильную группу, верхнюю правую этильную группу, все четыре метильные группы и насыщенную связь между двумя периферическими атомами углерода нижнего левого пиррольного кольца.

Таким образом, конденсированное пятичленное кольцо содержит мостик  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ , соединяющий те же две позиции макроцикла, что и в исходной структуре.

Формула определяет глубину восстановления: замена  $\text{C}=\text{O}$  на  $\text{CH}_2$  в точности соответствует переходу от  $\text{C}_{33}\text{H}_{34}\text{N}_4\text{O}_3$  к  $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ .  
Дополнительное гидрирование винильной группы привело бы к избыточному числу атомов водорода.

**B: комплекс оксованадия(IV) с V,  $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{OV}$ .**

SMILES:

C=CC1=C(C)c2cc3c(C)c(CC)c4c5c6[n]7->[V+2]8(=[O])(<-[n]2c1cc1c(C)c(CC)c(cc7C(C)=C6CC5)[n-]->81)<-[n-]34

Чтобы получить его изображение из **A**:

1. Введите двойную связь между двумя насыщенными периферическими атомами углерода нижнего левого пиррольного кольца, создав систему сопряжения порфирина.
2. Замените  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  на  $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ .
3. Удалите оба внутренних атома водорода N-H и координируйте все четыре атома азота к V.
4. Добавьте концевой аксиальный оксолиганд, изобразив его как  $\text{V}=\text{O}$ .

Координационная геометрия приблизительно **квадратно-пирамидальная**: четыре атома азота порфирина образуют донорное основание пирамиды, а кислород занимает аксиальное положение. Периферическая винильная группа остаётся неизменной.

### 9.3 — Степень окисления ванадия

Порфириновый лиганд имеет заряд  $-2$ , и оксолиганд имеет заряд  $-2$ . Поскольку **B** нейтрален,

$$x - 2 - 2 = 0, \quad \boxed{x = +4}.$$

Следовательно, металл — ванадий(IV).

### 9.4 — Комплексы бора

Обозначим через  $\text{L}^{2-}$  **октаэтилпорфириновый лиганд**, SMILES которого имеет вид:

CCC1=C(CC)c2cc3[n-]c(cc4nc(cc5[n-]c(cc1n2)c(CC)c5CC)C(CC)=C4CC)c(CC)c3CC

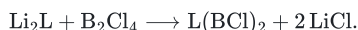
Сначала депротонируются две внутренние группы N-H:



**X1 — тетрагидрид дибора,  $\text{B}_2\text{Cl}_4$ .**

SMILES: C1B(C1)B(C1)C1

Изобразите одинарную связь B-B с двумя концевыми хлоридными лигандами при каждом B. Его реакция с дилитиевой солью лиганда имеет вид



При этом непосредственно образуется показанный в условии дихлорокомплекс со связью B-B.

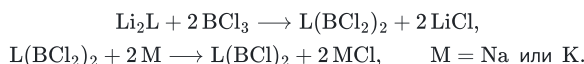
**X2 — бис(дихлороборный) комплекс октаэтилпорфирина,  $\text{L}(\text{BCl}_2)_2$ .**

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c(n1[B-]3(C1)C1)C=C1C(CC)=C(CC)C3=[N+]1[B-](C1)(C1)n1c(c(CC)c(CC)c1=C3)=C2

Изобразите два центра B внутри макроцикла. Один связывается с двумя соседними атомами азота слева, а другой — с двумя соседними атомами азота справа. Каждый B также несёт **два хлоридных лиганда**, что даёт приблизительно тетраэдрическую координацию. **В X2 нет связи B-B.**

Уравнения образования и восстановления имеют вид



В последней реакции каждый B восстанавливается из степени окисления  $+3$  до  $+2$ , от каждого удаляется по одному хлоридному лиганду и образуется связь B-B.

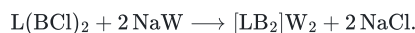
$[\text{X}_3]^{2+}$  — **дикацион диборного комплекса октаэтилпорфирина со связью B-B,  $[\text{LB}_2]^{2+}$ .**

SMILES:

CCC1=C(CC)C2=[N+]3B4B5n6c(c(CC)c(CC)c6=CC6=[N+]5C(=Cc5c(CC)c(CC)c(n54)C=C13)C(CC)=C6CC)=C2

Изобразите то же хелатирование соседними парами атомов N, удалите оба оставшихся хлоридных лиганда и сохраните **одинарную связь B-B**. Два центра B и четыре донорных атома N лежат в одной плоскости; каждый B имеет координационное число три.

Обозначая через  $W^-$  приведённый в условии слабокоординирующий боратный анион, получаем



Отщепление хлоридных лигандов не является дальнейшим восстановлением, поэтому оно не увеличивает порядок связи В–В. Баланс зарядов также даёт

$$2(+2) + (-2) = +2$$

для дикатиона диборного порфиринового комплекса.

### 9.5 — Заряд и симметрия комплексов фосфора

Фосфор находится в степени окисления +5. При наличии дианионного порфиринатного лиганда и двух однозарядных аксиальных лигандов

$$q = +5 - 2 - 1 - 1 = +1.$$

Следовательно,

$$n+ = 1+.$$

Для **Y1** два одинаковых аксиальных хлоридных лиганда и идеализированный незамещённый порфириновый каркас дают симметрию  $D_{4h}$ . Его плоскости симметрии:

- плоскость порфирина,  $\sigma_h$ ;
- две вертикальные плоскости, проходящие через противоположные донорные атомы N;
- ещё две вертикальные плоскости, делящие пополам углы между этими направлениями N–P–N.

Таким образом,

$$N(\sigma) = 1 + 2 + 2 = 5.$$

### 9.6 — Структуры комплексов фосфора

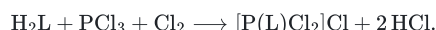
Все три катиона содержат P, координированный к четырём атомам азота порфирина, и два дополнительных лиганда по разные стороны от плоскости порфирина.

| Частица   | Название                                           | Аксиальные лиганды |
|-----------|----------------------------------------------------|--------------------|
| $[Y_1]^+$ | Дихлоридо(октаэтилпорфириinato)фосфор(V)           | Cl и Cl            |
| $[Y_2]^+$ | Дигидроксидо(октаэтилпорфириinato)фосфор(V)        | OH и OH            |
| $[Y_3]^+$ | Фторидо(гидроксидо)(октаэтилпорфириinato)фосфор(V) | F и OH             |

Их SMILES, в которых связи P–N представлены как ковалентные связи с разделением зарядов:

- $[Y_1]^+$ :  
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(Cl)(Cl)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- $[Y_2]^+$ :  
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(O)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2
- $[Y_3]^+$ :  
CCC1=C(CC)C2=[N+]3C1=Cc1c(CC)c(CC)c4n1[P-]31(O)(F)n3c(c(CC)c(CC)c3=CC3=[N+]1C(=C4)C(CC)=C3CC)=C2

Уравнение первоначального окислительного внедрения можно записать как



Пиридин действует как основание и связывает кислоту.

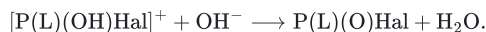
При гидролизе аксиальные хлоридные лиганды замещаются гидроксидо-лигандами. Суммарное уравнение с участием карбоната имеет вид



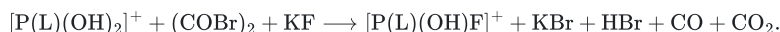
Обработка кислотой приводит к протонированной гидроксидо-форме, показанной как **Y2**.

Решающая информация для **Y3** — его обратимое превращение под действием основания в нейтральный оксо-галогенидный комплекс.

Следовательно, **Y3** должен сохранять **одну группу OH**:

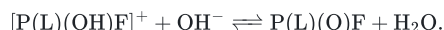


Поскольку последним реагентом замещения является KF, Hal = F. Суммарное уравнение последовательности реакций с оксалилбромидом и фторидом с соблюдением атомного баланса имеет вид

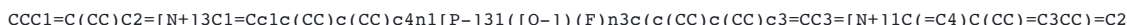


Это суммарный баланс, а не утверждение о каждой элементарной стадии.

Таким образом, конечное кислотно-основное взаимопревращение имеет вид



Нейтральный продукт — **фторидо(оксо)(октаэтилпорфириinato)фосфор(V)**. Его SMILES с разделением зарядов:



На требуемом рисунке изобразите его аксиальный кислород как P=O.

Наконец, разные аксиальные группы в **Y3** устраняют горизонтальную плоскость симметрии, которая меняла бы их местами. Четыре вертикальные плоскости симметрии сохраняются в идеализированной геометрии, что объясняет указанную потерю ровно одной плоскости.

## 9.7 — Сэндвичевые структуры

Приблизительный радиус полости равен

$$r \approx \frac{4.0}{2} = 2.0 \text{ \AA}.$$

Все три приведённых расстояния металл–N превышают этот радиус, поэтому в предложенных структурах металлы должны находиться вне плоскостей отдельных наборов донорных атомов N. Для идеального плоского квадрата из донорных атомов N с металлом над его центром

$$h = \sqrt{d_{M-N}^2 - r^2}.$$

| Металл | $d_{M-N}$ | Приблизительная высота $h$ над плоскостью донорных атомов N |
|--------|-----------|-------------------------------------------------------------|
| Zr     | 2.4 \AA   | 1.3 \AA                                                     |
| Eu     | 2.5 \AA   | 1.5 \AA                                                     |
| Bi     | 2.3 \AA   | 1.1 \AA                                                     |

Это геометрические оценки, использующие приблизительный размер полости.

**Zr(OEP)<sub>2</sub>: бис(октаэтилпорфириinato)цирконий(IV).**

Изобразите две параллельные порфириновые палубы, обращённые друг к другу, с Zr между их центрами. Zr связывается со всеми четырьмя донорными атомами N каждой палубы, что даёт координационное число восемь. Поворот квадратов из донорных атомов N друг относительно друга на 45° даёт расположение в виде квадратной антипризмы с четырьмя вертикальными плоскостями симметрии.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Zr+4]789%10(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)(<-[n]1c2cc5c(CC)c(CC)c(cc6[n]->8c(cc7c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C2CC)[n-]->97)C(CC)=C6CC)[n-]->%105)<-[n-]34

**Eu<sub>2</sub>(OEP)<sub>3</sub>: трис(октаэтилпорфириinato)диевропий(III).**

Изобразите три параллельные палубы в последовательности

порфирин–Eu–порфирин–Eu–порфирин.

Каждый Eu связывается с четырьмя атомами азота каждой соседней палубы. Средний порфирин координирует оба металла, по одному с каждой стороны. Расположение, при котором внешние палубы совмещены, а средняя повёрнута на 45°, удовлетворяет требуемой симметрии.

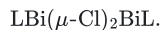
SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Eu+3]789%10(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->71)(<-[n-]34)<-[n]12->[Eu+3]34567(<-[n]%11c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->3c(cc3c(CC)c(CC)c(cc%11C(CC)=C%12CC)[n-]->43)C(CC)=C%14CC)[n-]->5%13)<-[n]->83c4cc5c(CC)c(CC)c(cc1C(CC)=C(CC)c2cc1c(CC)c(CC)c(cc3C(CC)=C4CC)[n-]->9->61)[n-]->%10->75

**Bi<sub>2</sub>(OEP)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: ди-μ-хлоридо-бис[(октаэтилпорфириinato)висмут(III)].**

Изобразите два параллельных порфирина, каждый из которых связывает один Bi, смещённый в сторону пространства между палубами.

Соедините два атома Bi через **два мостиковых хлоридных лиганда**, образующих центральное четырёхчленное кольцо Bi<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:



У каждого Bi есть четыре донорных атома N и два контакта с хлоридными лигандами. Симметричное расположение с заслонёнными палубами имеет три плоскости симметрии: плоскость кольца Bi<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, перпендикулярную ей плоскость, проходящую через ось Bi–Bi, и плоскость посередине между порфириновыми палубами. Связь Bi–Bi не требуется.

SMILES:

CCC1=C(CC)c2cc3c(CC)c(CC)c4cc5[n]6->[Bi+3]78(<-[Cl-]->[Bi+3]9%10%11(<-[Cl-]->7)<-[n]7c%12cc%13c(CC)c(CC)c(cc%14[n]->9c(cc9c(CC)c(CC)c(cc7C(CC)=C%12CC)[n-]->%109)C(CC)=C%14CC)[n-]->%11%13)(<-[n]2c1cc1c(CC)c(CC)c(cc6C(CC)=C5CC)[n-]->81)(<-[n-]34

Балансы степеней окисления соответственно равны

$$+4 + 2(-2) = 0, \quad 2(+3) + 3(-2) = 0, \quad 2(+3) + 2(-2) + 2(-1) = 0.$$

SMILES задают связность координационных связей; они не кодируют описанные выше повороты палуб.

## 9.8 — Связывающие орбитали

Примите ось металл–металл за  $z$ , направленную вправо в напечатанной системе координат. Для обозначения фазы орбитали используйте два цвета или знаки  $+/ -$ . В каждой связывающей комбинации **перекрывающиеся лепестки в межъядерной области должны иметь одинаковую фазу**.

| Орбиталь                    | Точное описание рисунка                                                                                                                                                                                                                     | Узловые плоскости, содержащие ось M–M |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$ | На каждом металле изобразите два лепестка вдоль $z$ и тор противоположной фазы вокруг металла в плоскости $xy$ . Два обращённых друг к другу аксиальных лепестка имеют одинаковую фазу и перекрываются лобовым образом.                     | Нет                                   |
| $\pi(d_{xz} + d_{xz})$      | Изобразите четыре лепестка на каждом металле в плоскости $xz$ , между осями $x$ и $z$ . Согласуйте фазы по обе стороны межъядерной области как выше, так и ниже оси $z$ ; верхняя и нижняя области перекрывания имеют противоположные фазы. | $yz$                                  |
| $\pi(d_{yz} + d_{yz})$      | Изобразите аналогичные четырёхлепестковые орбитали в плоскости $yz$ . Согласуйте фазы по обе стороны межъядерной области с обеих сторон вдоль $y$ .                                                                                         | $xz$                                  |
| $\delta(d_{xy} + d_{xy})$   | Изобразите четыре лепестка вокруг каждого металла в его плоскости $xy$ , между осями $x$ и $y$ . Соответствующие лепестки на двух металлах расположены друг напротив друга и перекрываются с совпадающими фазами.                           | $xz$ и $yz$                           |

| Орбиталь | Точное описание рисунка                        | Узловые плоскости, содержащие ось М–М |
|----------|------------------------------------------------|---------------------------------------|
|          | Соседние квадранты имеют противоположные фазы. |                                       |

Общий знак атомной орбитали произволен. Для  $\pi$ -комбинаций выберите относительные фазы атомных орбиталей так, чтобы комбинации со знаком «+», приведённые в условии, были конструктивными.

### 9.9 — Порядки связей металл–металл

Каждый порфириновый лиганд вносит заряд  $-2$ . Приведённый порядок МО по энергии имеет вид

$$\sigma < \pi < \delta < \delta^* < \pi^* < \sigma^*,$$

где каждый  $\pi$ -уровень содержит две орбитали. Порядок связи равен

$$\text{BO} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2}.$$

| Комплекс                        | Степени окисления металлов  | Общее число d-электронов | Заселённость                                     | Порядок связи             |
|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|
| $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$     | Два Mo(II)                  | $2(6 - 2) = 8$           | $\sigma^2 \pi^4 \delta^2$                        | $(8 - 0)/2 = \boxed{4}$   |
| $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$     | Два Ir(II)                  | $2(9 - 2) = 14$          | $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^2 (\pi^*)^4$ | $(8 - 6)/2 = \boxed{1}$   |
| $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^{+}$ | Сумма степеней окисления +5 | $2(7) - 5 = 9$           | $\sigma^2 \pi^4 \delta^2 (\delta^*)^1$           | $(8 - 1)/2 = \boxed{3.5}$ |

Для катиона Re средняя степень окисления равна  $+2.5$ ; приписывать положительный заряд конкретному атому металла не требуется.

### 9.10 — Влияние поворота на $45^\circ$

$\sigma/\sigma^*$ : **b, остаётся неизменным.**

Орбиталь  $d_{z^2}$  обладает вращательной симметрией относительно оси металл–металл. Поэтому поворот порфирина вокруг  $z$  оставляет  $\sigma$ -взаимодействие неизменным.

$\pi/\pi^*$ : **b, остаётся неизменным.**

Необходимо учитывать обе орбитали вырожденной пары  $\{d_{xz}, d_{yz}\}$ . Поворот изменяет их базис согласно

$$\begin{pmatrix} d'_{xz} \\ d'_{yz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix} \begin{pmatrix} d_{xz} \\ d_{yz} \end{pmatrix}.$$

При этом две орбитали смешиваются без изменения доступного  $\pi$ -подпространства или расщепления его связывающих и разрыхляющих уровней. Хотя отдельное перекрывание одноимённых орбиталей уменьшается, перекрёстное перекрывание с другой  $\pi$ -орбиталью компенсирует это уменьшение.

$\delta/\delta^*$ : **d, уменьшается до нуля.**

Для учитываемого взаимодействия на основе  $d_{xy}$  перекрывание изменяется как

$$S_\delta(\theta) \propto \cos(2\theta).$$

Таким образом, при  $45^\circ$

$$S_\delta(45^\circ) \propto \cos 90^\circ = 0.$$

Положительные и отрицательные вклады в перекрывание взаимно компенсируются, поэтому в указанной модели уровни  $\delta$  и  $\delta^*$  становятся несвязывающими и вырожденными.

Это также объясняет, почему 7, 8 или 9 d-электронов благоприятствуют заслонённой конформации: такие заселённости дают результирующий связывающий  $\delta$ -вклад, который теряется при переходе к заторможенной конформации.

Решение проверено по официальному решению.