

IChO 2025

Теоретические задачи и решения · Дубай, Объединённые Арабские Эмираты · 9
теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2025/

Задача 1: Изокариофиллен, кловен и гумулен

6% от общего числа баллов

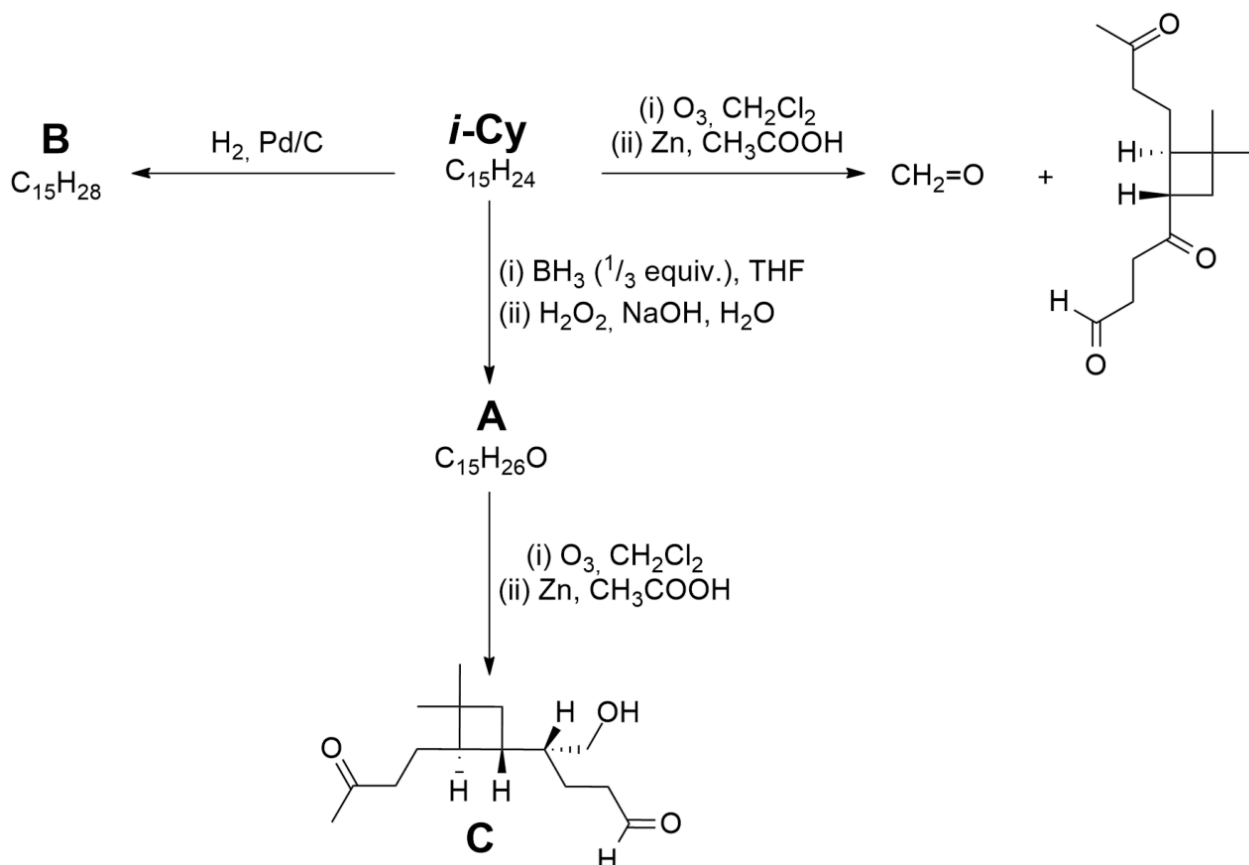
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Итого
7	3	6	2	2	8	2	2	2	34



Сесквитерпены имеют формулу $C_{15}H_{24}$. Они являются вторичными метаболитами растений и одновременно отпугивают насекомых, питающихся растениями, и привлекают животных, питающихся этими насекомыми.

Изокариофиллен (**i-Cy**) — сесквитерпен, содержащийся в душице, розмарине, перце и гвоздике.

Структурную формулу **i-Cy** можно определить, проведя различные реакции и проанализировав продукты, как показано на рисунке.

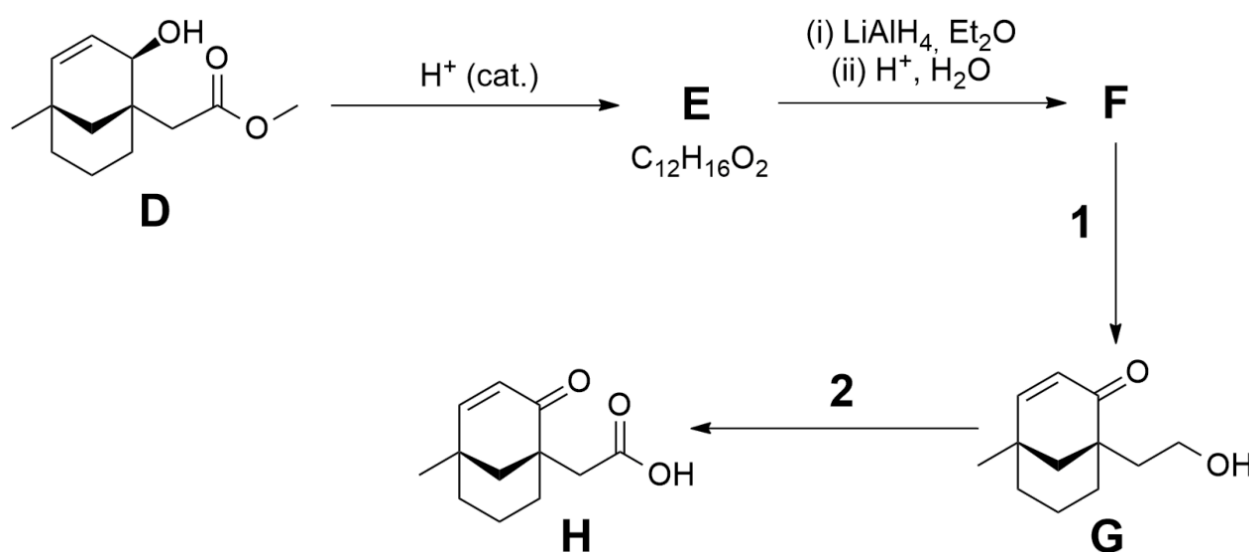


экв. = перевод «equiv.»

1.1 Изобразите структуры **i-Cy**, **A** и **B**. Указывать стереохимию не требуется.

1.2 Обведите стереоцентры в соединении **C** и **определите** их конфигурации: *R* или *S*.

Кловен (**Cv**) можно синтезировать из **i-Cy** в условиях кислотного катализа. Синтез **Cv** начинается с соединения **D**.

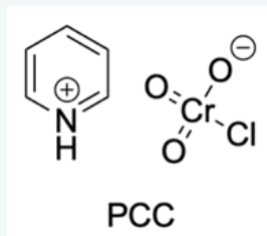


H^+ (кат.)="перевод H^+ (кат.)"

1.3 Изобразите структуры соединений **E** и **F**. Указывать стереохимию не требуется.

Для стадий '1' и '2' можно рассмотреть несколько реагентов. Например:

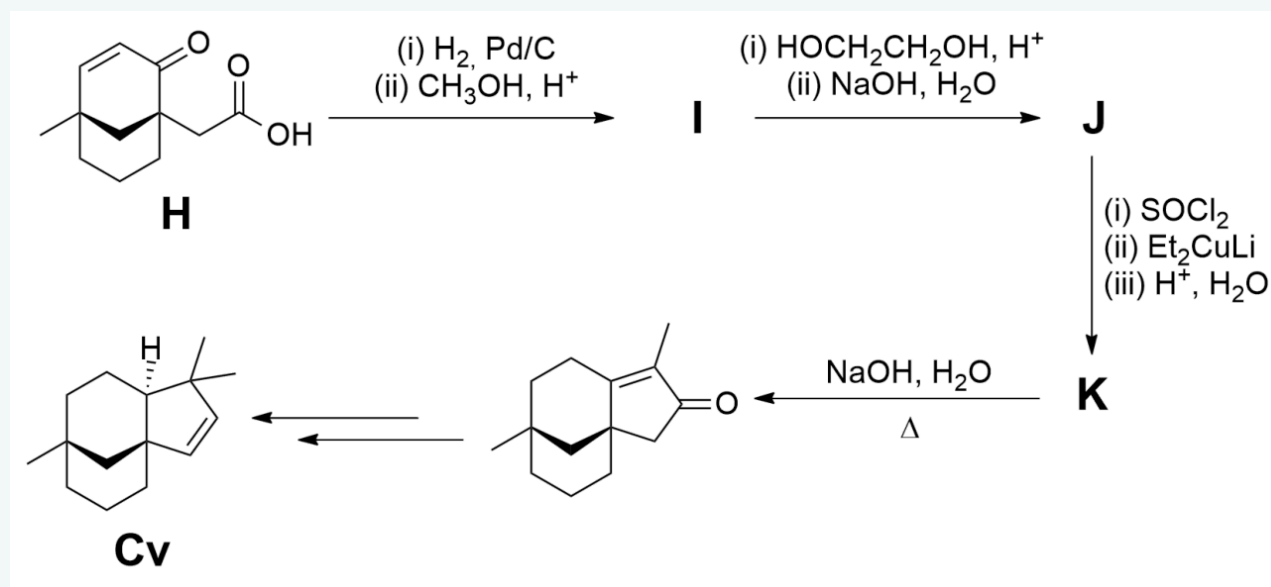
- ☐ PCC
- ☐ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O
- ☐ MnO_2
- ☐ (i) OsO_4 , (ii) KHSO_3



1.4 Среди приведённых выше реагентов **отметьте галочкой** те, которые подходят для стадии '1'.

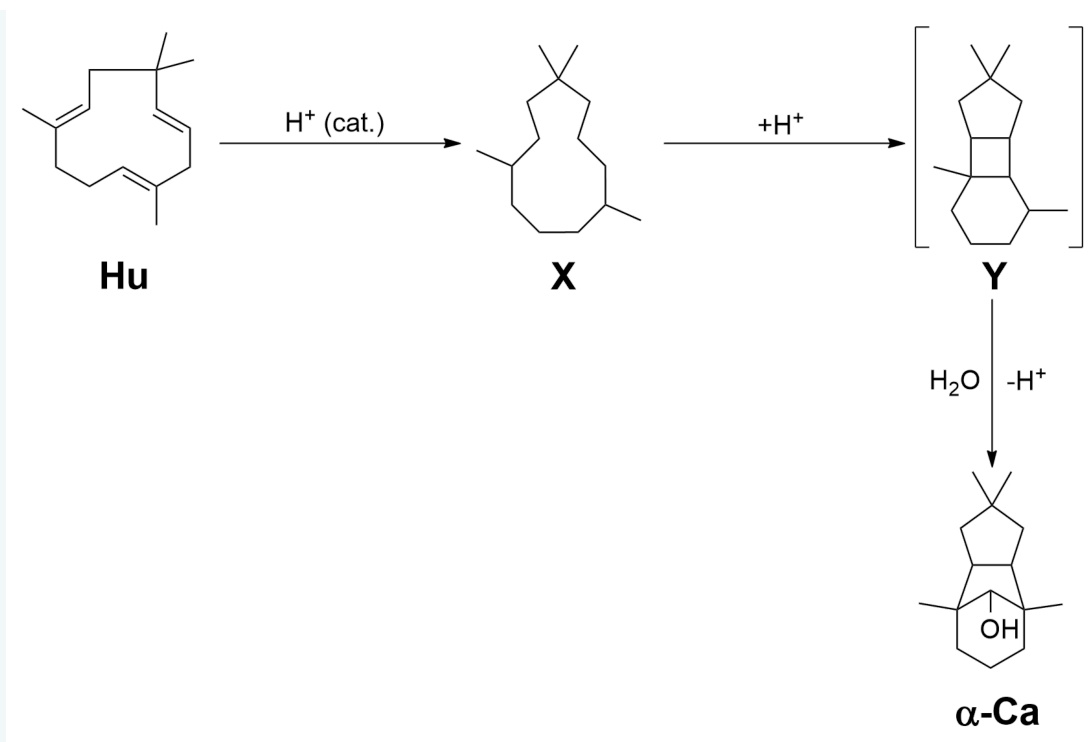
1.5 Среди приведённых выше реагентов **отметьте галочкой** те, которые подходят для стадии '2'.

Ниже показана заключительная часть синтеза.



1.6 Изобразите структуры соединений **I, J и K**. Указывать стереохимию не требуется.

Гумулен (**Hu**) — ещё один сесквитерпен. Его можно превратить в α -кариофилленовый спирт (**α -Ca**), который по структуре похож на **Cv**. Это превращение представляет собой реакцию гидратации, катализируемую кислотой и протекающую через несколько промежуточных структур. Показаны неполные структуры некоторых промежуточных соединений, **X** и **Y**.



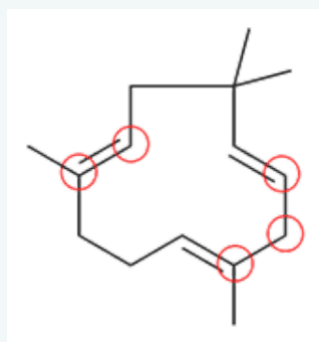
H^+ (кат.)="перевод H^+ (кат.)"

Превращение **Hu** в **X** представляет собой реакцию изомеризации, катализируемую кислотой. Промежуточное соединение **Y** имеет заряд.

1.7 Дополните структуру промежуточного соединения **X**, добавив двойные связи в нужных местах.

1.8 Дополните структуру промежуточного соединения **Y**, добавив положительный заряд в нужном месте.

В **Hu** обведены пять атомов углерода. Понимание механизма позволяет определить, где эти пять атомов углерода окажутся в **α -Ca**.



1.9 Обведите в **α -Ca** пять атомов углерода, соответствующих обведённым атомам в **Hu**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 1.1

i-Cy — изокариофиллен, 4,11,11-триметил-8-метиленбицикло[7.2.0]ундец-4-ен:

CC1=CCCC(=C)C2CC(C)(C)C2CC1

A — 8-(гидроксиметил)-4,11,11-триметилбицикло[7.2.0]ундец-4-ен:

CC1=CCCC(CO)C2CC(C)(C)C2CC1

B — тетрагидроизокариофиллен, 2,6,10,10-тетраметилбицикло[7.2.0]ундекан:

CC1CCCC(C)C2CC(C)(C)C2CC1

- 1.2 Обведите три последовательных стереоцентра, расположенных слева направо вдоль нижнего ребра циклобутанового кольца и далее в боковой цепи. Их конфигурации — *R*, *S*, *R*.

C — (4R)-5-гидрокси-4-[(1S,2R)-3,3-диметил-2-(3-оксобутил)циклобутил]пентаналь:

CC(=O)CC[C@H]1C(C)(C)C[C@@H]1[C@H](CO)CCC=O

- 1.3

E — пятичленный лактон 2-(2-гидрокси-5-метилбицикло[3.3.1]нон-3-ен-1-ил)уксусной кислоты:

O=C1CC23C(O1)C=CC(C)(CCC2)C3

F — 1-(2-гидроксиэтил)-5-метилбицикло[3.3.1]нон-3-ен-2-ол:

OCCC12C(O)C=CC(C)(CCC1)C2

- 1.4 Отметьте только MnO_2 — оксид марганца(IV), формальная ионная запись SMILES $[\text{Mn}+4] \cdot [\text{O}-2] \cdot [\text{O}-2]$. Эта запись отражает его состав; в твёрдом состоянии он имеет протяжённую кристаллическую решётку.
- 1.5 Отметьте только $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O :

Дихромат калия $[\text{K}+] \cdot [\text{K}+] \cdot [\text{O}-] [\text{Cr}] (=O) (=O) \text{O} [\text{Cr}] (=O) (=O) [\text{O}-]$; серная кислота $\text{OS} (=O) (=O) \text{O}$; вода O .

- 1.6

I — метил-2-(5-метил-2-оксобицикло[3.3.1]нонан-1-ил)ацетат:

CCOC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

J — этиленкеталь 2-(5-метил-2-оксобицикло[3.3.1]нонан-1-ил)уксусной кислоты:

O=C(O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2

В указанных условиях щелочного гидролиза J присутствует в виде карбоксилата; его натриевая соль:

[Na+] \cdot \text{O}=\text{C} ([\text{O}-]) \text{CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2}

K — 5-метил-1-(2-оксобутил)бицикло[3.3.1]нонан-2-он:

CCC(=O)CC12C(=O)CCC(C)(CCC1)C2

- 1.7 X — (1Z,3E,7E)-1,5,5,8-тетраметилциклоундека-1,3,7-триен:
CC1(C)/C=C/C=C(C)\CCC/C(C)=C/C1

На приведённом рисунке X сделайте двойными следующие связи:

1. Верхнюю правую наклонную связь, расположенную через одну связь от атома углерода с двумя геминальными метильными группами.
2. Правую вертикальную связь, оканчивающуюся у атома углерода с метильной группой.
3. Связь от левого атома углерода с метильной группой к следующему атому углерода, расположенному выше и правее него.

- **1.8** Поставьте + на **нижнем правом атоме углерода шестичленного кольца, несущем метильную группу.**

Y — трициклический третичный циклобутилкарбинильный карбокатион:

CC1(C)CC2C3[C+](C)CCCC3(C)C2C1

- **1.9** В **α-кариофилленовом спирте** обведите:

1. Оба атома углерода, образующих нижнее ребро верхнего пятичленного кольца.
2. Оба узловых атома углерода, несущих метильные группы, слева и справа.
3. Центральный атом углерода мостика, несущий OH.

α-Кариофилленовый спирт:

CC1(C)CC2C(C1)C1(C)CCCC2(C)C1O

Решение

1.1 — Восстановление структур i-Cy, A и B

Степень ненасыщенности $C_{15}H_{24}$ равна

$$DBE = \frac{2(15) + 2 - 24}{2} = 4.$$

При гидрировании образуется $C_{15}H_{28}$, для которого DBE равна 2. Следовательно, гидрирование устраняет две единицы ненасыщенности. Продукты озонлиза показывают, что это **две двойные связи углерод–углерод**, а оставшиеся единицы ненасыщенности соответствуют **двум кольцам**.

Уравнение гидрирования:

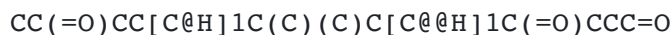


Таким образом, поглощается 2 mol водорода на моль i-Cy.

Продукты озонлиза позволяют определить, как восстановить связи в углеродном скелете:

- Метаналь, $C=O$, указывает на наличие концевой группы $=CH_2$.
- Атом, ранее связанный с ней двойной связью, — это карбонильный атом углерода, непосредственно присоединённый к циклобутановому кольцу.
- Оставшиеся альдегидную и метилкетонную группы необходимо вновь соединить двойной связью. При этом замыкается девятичленное кольцо, имеющее одну общую связь с циклобутановым кольцом.

Приведённый более крупный продукт озонлиза — **4-[(1S,2R)-3,3-диметил-2-(3-оксобутил)циклобутил]-4-оксобутаналь:**

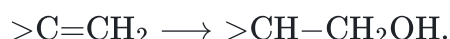


Его формула — $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_3$. Уравнение восстановительного озонолиза с соблюдением баланса атомов:

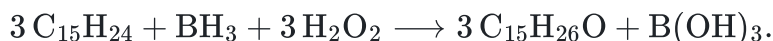


Это приводит к структуре i-Cu, приведённой в ответах: конденсированной бициклической системе из четырёх- и девятичленного колец, содержащей одну внутреннюю алкеновую связь и одну экзоциклическую метиленовую группу.

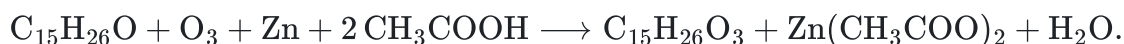
Боран, $[\text{BH}_3]$, преимущественно гидроборирует менее стерически затруднённую экзоциклическую двойную связь. При присоединении против правила Марковникова бор оказывается у концевого атома углерода; окисление пероксидом водорода, H_2O_2 , заменяет связь углерод–бор связью углерод–кислород. Следовательно,



Внутренняя алкеновая связь сохраняется. Каждая молекула борана содержит три связи B–H, поэтому $1/3$ эквивалента обеспечивает достаточное количество связей B–H для гидроборирования одной двойной связи в каждой молекуле субстрата. Если для составления материального баланса после нейтральной обработки использовать борную кислоту, $\text{OB}(\text{O})\text{O}$, получаем



Это позволяет установить структуру А. Оставшаяся в нём внутренняя двойная связь подвергается озонолизу с образованием С:



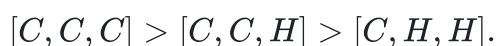
Полное гидрирование обеих двойных связей, напротив, даёт В: экзоциклическая метиленовая группа превращается в метильную, а внутренняя двойная связь — в одинарную.

1.2 — Абсолютные конфигурации в С

Обозначим три стереоцентра слева направо на приведённом рисунке как L , M и R .

Центр	Приоритеты по правилам CIP, от высшего к низшему	Конфигурация
L : левый нижний атом углерода циклобутанового кольца	Атом углерода кольца с двумя геминальными метильными группами $> M >$ боковая цепь с метилкетонной группой $> \text{H}$	R
M : правый нижний атом углерода циклобутанового кольца	$R > L >$ метиленовая группа кольца $> \text{H}$	S
R : соседний атом углерода боковой цепи	$\text{CH}_2\text{OH} > M > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} > \text{H}$	R

Для L три углеродных лиганда на первом этапе дают следующие списки для сравнения:



Атом водорода направлен от наблюдателя, поэтому последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ по часовой стрелке соответствует R .

Для M два старших лиганда на первом этапе равноценны. Правый лиганд получает преимущество на следующем этапе сравнения, поскольку его гидроксиметильная ветвь содержит кислород. Атом водорода направлен к наблюдателю, поэтому видимое направление обхода необходимо обратить, что даёт S .

Для R атом углерода гидроксиметильной группы имеет список сравнения $[O, H, H]$, который даёт ему преимущество перед обоими вариантами, содержащими только углеродные заместители. Обращение видимого направления обхода, поскольку атом водорода направлен к наблюдателю, даёт R .

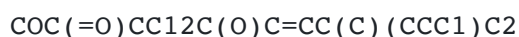
Следовательно, искомые конфигурации:

R, S, R слева направо.

Атом углерода с двумя геминальными метильными группами не является стереогенным, поскольку его два метильных заместителя одинаковы.

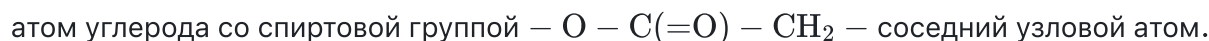
1.3 — Лактонизация и восстановление

D — метил-2-(2-гидрокси-5-метилбицикло[3.3.1]нон-3-ен-1-ил)ацетат:

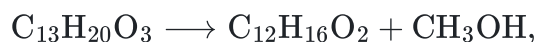


Его аллильная гидроксильная группа расположена так, что может внутримолекулярно атаковать сложноэфирную группу. Кислотный катализ активирует карбонильную группу сложного эфира, а отщепление метанола, CO , приводит к образованию **пятичленного лактона**.

Новое лактонное кольцо образуется следующей последовательностью:



Баланс молекулярных формул:



что в точности согласуется с указанной формулой E.

Алюмогидрид лития, $[\text{Li}^+][\text{AlH}_4^-]$, восстанавливает карбонильную группу лактона и разрывает его связь ацил–кислород. После обработки реакционной смеси:

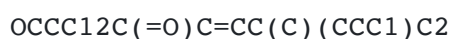
- Исходный спиртовой атом кислорода вновь образует вторичную аллильную гидроксильную группу.
- Бывший карбонильный атом углерода сложноэфирной группы становится концевым атомом углерода заместителя $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$.
- Двойная связь углерод–углерод сохраняется.

Таким образом, F — диол, указанный в ответах, с формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$. Сбалансированное уравнение восстановления и последующей обработки без учёта ионов лития, не участвующих в превращении:



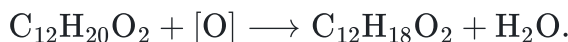
1.4 — Селективное окисление F до G

G — 1-(2-гидроксиэтил)-5-метилбицикло[3.3.1]нон-3-ен-2-он:



Требуемое превращение заключается в окислении **вторичной аллильной спиртовой группы** с сохранением **первичной спиртовой группы, не находящейся в аллильном положении**.

Оксид марганца(IV) осуществляет такое селективное окисление. В записи через кислородный эквивалент, где [O] обозначает один формальный окислительный эквивалент, соответствующий атому кислорода,



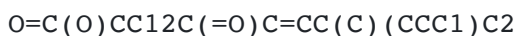
Остальные варианты не подходят:

- **РСС** также окислил бы первичную спиртовую группу до альдегидной.
- **Подкисленный дихромат** также окислил бы первичную спиртовую группу, в конечном счёте до карбоксильной.
- **Тетраоксид осмия с последующей обработкой гидрогенсульфитом** вызвал бы дигидроксилирование алкена.

Поэтому отметьте **только** MnO_2 .

1.5 — Окисление G до H

H — **2-(5-метил-2-оксобицикло[3.3.1]нон-3-ен-1-ил)уксусная кислота**:



Первичная спиртовая группа должна подвергнуться четырёхэлектронному окислению



Водный раствор подкисленного дихромата обеспечивает это превращение. Сбалансированное ионное уравнение:



В стандартных безводных условиях окисление с помощью РСС обычно останавливается на стадии альдегида. Диоксид марганца не обеспечивает требуемого окисления этой первичной спиртовой группы, не находящейся в аллильном положении, а тетраоксид осмия реагирует с алкеновой связью.

Поэтому отметьте **только** $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 , H_2O .

1.6 — Определение структур I, J и K

Для ясности пронумеруем бицикло[3.3.1]нонановый скелет так, чтобы узловой атом с боковой цепью был C1, соседний кетонный атом углерода — C2, а противоположный узловой атом с метильной группой — C5.

Образование I. Гидрирование устраняет алкеновую связь в H, сохраняя кетонную группу. Затем метанол в условиях кислотного катализа этерифицирует карбоксильную группу.

Суммарный баланс органического превращения:



Таким образом, I содержит насыщенный бициклический кетон и заместитель $-\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ при C1.

Образование J. Этиленгликоль, **этан-1,2-диол** ОССО, защищает кетонную группу кольца в виде пятичленного циклического кетала. Последующая обработка водным раствором гидроксида натрия гидролизует метиловый эфир, не снимая эту кетальную защиту.

Суммарный баланс в указанных щелочных условиях:



Подкисление дало бы нейтральную кислоту, приведённую в основном ответе:



Следовательно, J сохраняет этиленкетальную группу при C2 и содержит группу $-\text{CH}_2\text{COOH}$ или её карбоксилатную форму при C1.

Образование K. Тионилхлорид превращает карбоксильную группу в хлорангидридную. Затем диэтилкупрат лития заменяет атом хлора хлорангидрида **одной этильной группой**, образуя кетон.

Обозначая остаток J с кетальной защитой через *R* и принимая $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$, получаем



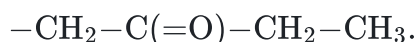
Соответствующие защищённые структуры:

Промежуточное соединение	SMILES
Хлорангидрид с кетальной защитой, полученный из J	<chem>O=C(C1)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>
K с этиленкетальной защитой	<chem>CCC(=O)CC12C3(OCCO3)CCC(C)(CCC1)C2</chem>

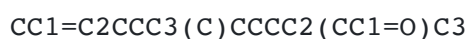
Наконец, водный раствор кислоты гидролизует кеталь и восстанавливает исходную кетонную группу кольца:



Следовательно, K содержит две кетонные группы: кетонную группу кольца и боковую цепь



Последующая альдольная конденсация независимо подтверждает такое определение структуры. Енолят, образующийся **со стороны этильной группы** кетона боковой цепи, атакует кетонную группу кольца, замыкая пятичленное кольцо. Дегидратация даёт изображённый трициклический енон:



Баланс молекулярных формул:



Таким образом, концевая метильная группа этильного фрагмента становится метильным заместителем при новой двойной связи енона.

1.7 — Двойные связи в X

Используем следующие **метки для отслеживания атомов**, не связанные с систематической номенклатурой:

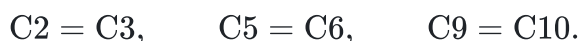
- Обозначим атом углерода кольца *Hi* с двумя геминальными метильными группами как **C1**.

- Двигаясь по часовой стрелке по рисунку H_u, обозначим остальные атомы кольца как **C2–C11**.
- Остальные атомы углерода кольца, несущие метильные группы, — **C5** и **C9**.

Гумулен — **(1E,4E,8E)-2,6,6,9-тетраметилциклоундека-1,4,8-триен**. Его SMILES с атомными метками согласно этой схеме отслеживания:

C[C:1]1(C)/[CH:2]=[CH:3]/[CH2:4]/[C:5](C)=[CH:6]/[CH2:7][CH2:8]/[C:9](C)=[CH:10]/[CH2:11]1

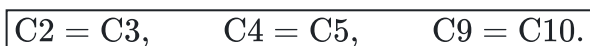
Следовательно, его двойные связи:



Изомеризация, катализируемая кислотой, перемещает связь C5=C6 в положение C4=C5:

1. Протонирование по C6 даёт карбокатион на C5.
2. Отщепление протона от C4 регенерирует кислотный катализатор и образует C4=C5.

Образовавшийся сопряжённый диен делает возможной последующую циклизацию. Таким образом, в X имеются



Ни один атом не присоединяется и не отщепляется: и H_u, и X имеют формулу C₁₅H₂₄. На приведённом рисунке X связь C4=C5 имеет *Z*-конфигурацию, а две другие двойные связи — *E*-конфигурацию; эти конфигурации учтены в SMILES в ответе.

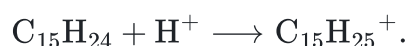
1.8 — Положительный заряд в Y

Начиная с X, циклизацию можно проследить по трём стадиям перемещения электронов:

1. **Протонирование по C2** связи C2=C3 оставляет карбокатион на C3.
2. π-Связь C9=C10 атакует через **C10**, образуя новую связь **C3–C10** и оставляя карбокатион на C9.
3. π-Связь C4=C5 атакует через **C4**, образуя новую связь **C4–C9** и оставляя карбокатион на **C5**.

Эти две новые связи углерод–углерод образуют в точности те конденсированные пяти-, четырёх- и шестичленное кольца, которые изображены для Y.

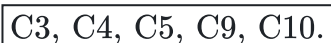
Баланс:



C5 — **нижний правый атом углерода шестичленного кольца, несущий метильную группу**. Он имеет три σ-связи углерод–углерод, не имеет присоединённого атома водорода и несёт положительный заряд.

1.9 — Отслеживание пяти обведённых атомов углерода

При использовании приведённой выше нумерации пять обведённых атомов в H_u — это



Превращение Y в α-кариофилленовый спирт включает **перегруппировку Вагнера–Меервейна**:

1. σ -Связь C3–C4 мигрирует к катионному центру C5, образуя новую связь C3–C5.
2. Положительный заряд перемещается с C5 на C4.
3. Вода атакует C4, а депротонирование приводит к образованию спирта.

Эта миграция расширяет четырёхчленное кольцо и создаёт мостиковый скелет, показанный в продукте. Следовательно, атом углерода, несущий гидроксильную группу, — это исходный C4.

Баланс гидратации:



поэтому суммарная реакция, катализируемая кислотой, имеет вид



SMILES α -кариофилленового спирта с атомными метками:

C[C:1]1(C)[CH2:2][CH:3]2[CH:10]([CH2:11]1)[C:9]1(C)[CH2:8][CH2:7][CH2:6][C:5]2(C)[CH:4]1O

Следовательно, необходимо обвести:

Исходный обведённый атом	Положение на приведённом рисунке α -Са
C3	Нижний правый угол верхнего пятичленного кольца
C10	Нижний левый угол верхнего пятичленного кольца
C9	Левый узловой атом, несущий метильную группу
C5	Правый узловой атом, несущий метильную группу
C4	Центральный атом углерода мостика, несущий OH

SMILES с атомными метками задаёт соответствие атомов и связи между ними.

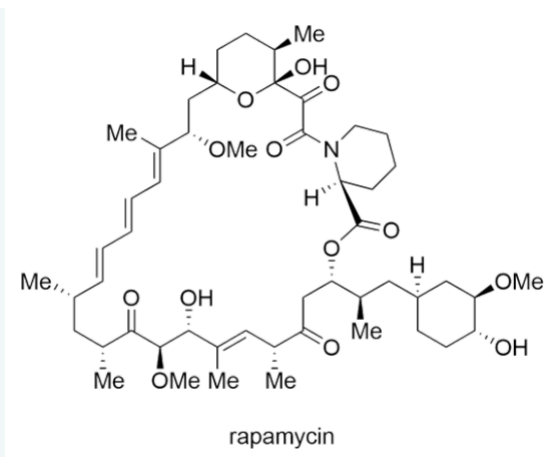
Пространственное расположение мостиков передаётся приведённой скелетной формулой; дополнительного определения абсолютной конфигурации в этой части не требуется.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

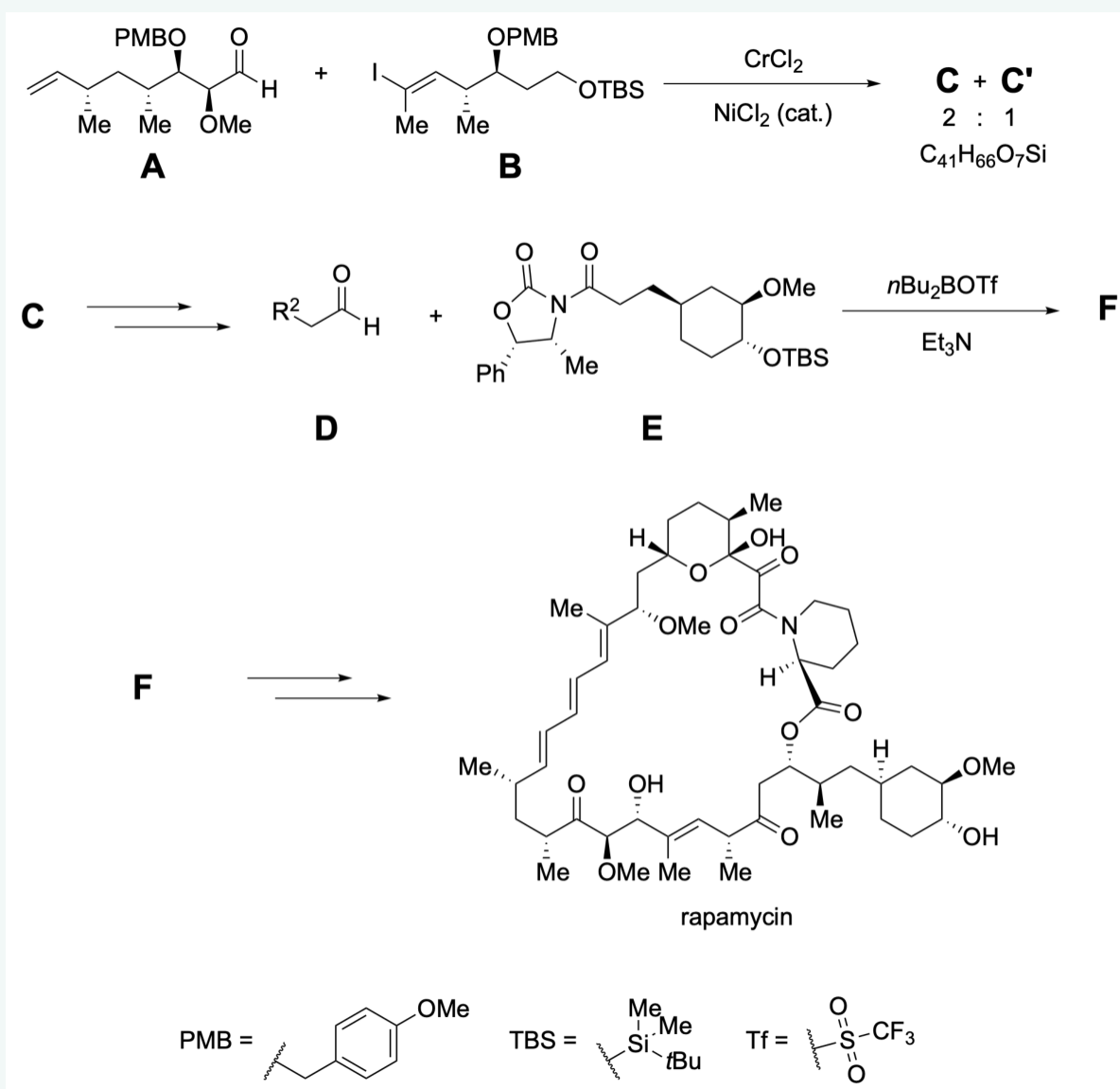
Задача 2: Рапамицин — молекулярный клей

6.5% от общего числа баллов

2.1	2.2	2.3	2.4	Всего
12	19	18	18	67



Рапамицин был выделен из бактерии *Streptomyces hygroscopicus* в 1972 году. Он действует как «молекулярный клей» и подавляет активность белка mTOR, связываясь с другим белком. Его применяют для лечения различных заболеваний. Стереохимическая сложность рапамицина затрудняет его полный синтез. На рисунке показана часть первого полного синтеза, осуществлённого группой Николау.



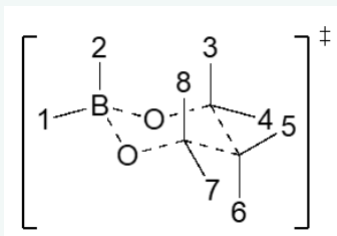
Основной стереоизомер (**C**) образуется в реакции сочетания альдегида **A** и винилиодида **B** при участии хрома; его строение можно предсказать с помощью модели Фелкина—Ана без хелатирования.

2.1a Нарисуйте проекцию Ньюмена, показывающую наиболее благоприятное направление атаки нуклеофила в этой реакции. Используйте обозначения $=O$, $-H$, $-R^1$, $-OMe$ и Nu.

2.1b Нарисуйте полную структуру основного диастереомера **C**, указав всю стереохимию.

После нескольких превращений **C** можно превратить в альдегид **D**, который реагирует с **E** с образованием **F**. **F** затем можно превратить в рапамицин.

2.2a Используя модель Циммермана—Тракслера, **предскажите** взаимное расположение реагентов при их сближении с образованием шестичленного циклического переходного состояния в реакции образования **F**. **Нарисуйте** заместители в положениях, обозначенных цифрами. Если в каком-либо положении нет заместителя, поставьте в ячейке «X». Ячейки 1 и 2 заполнены в качестве примера. Можно использовать сокращённое обозначение R^2 , приведённое на схеме выше.



2.2b Нарисуйте структуру **F**, указав всю стереохимию. Можно использовать сокращённое обозначение R^2 , приведённое на схеме выше.

Хотя стереохимический контроль при химическом синтезе представляет трудности, в биосинтезе стереохимия изящно контролируется благодаря конвейеру из различных ферментов.

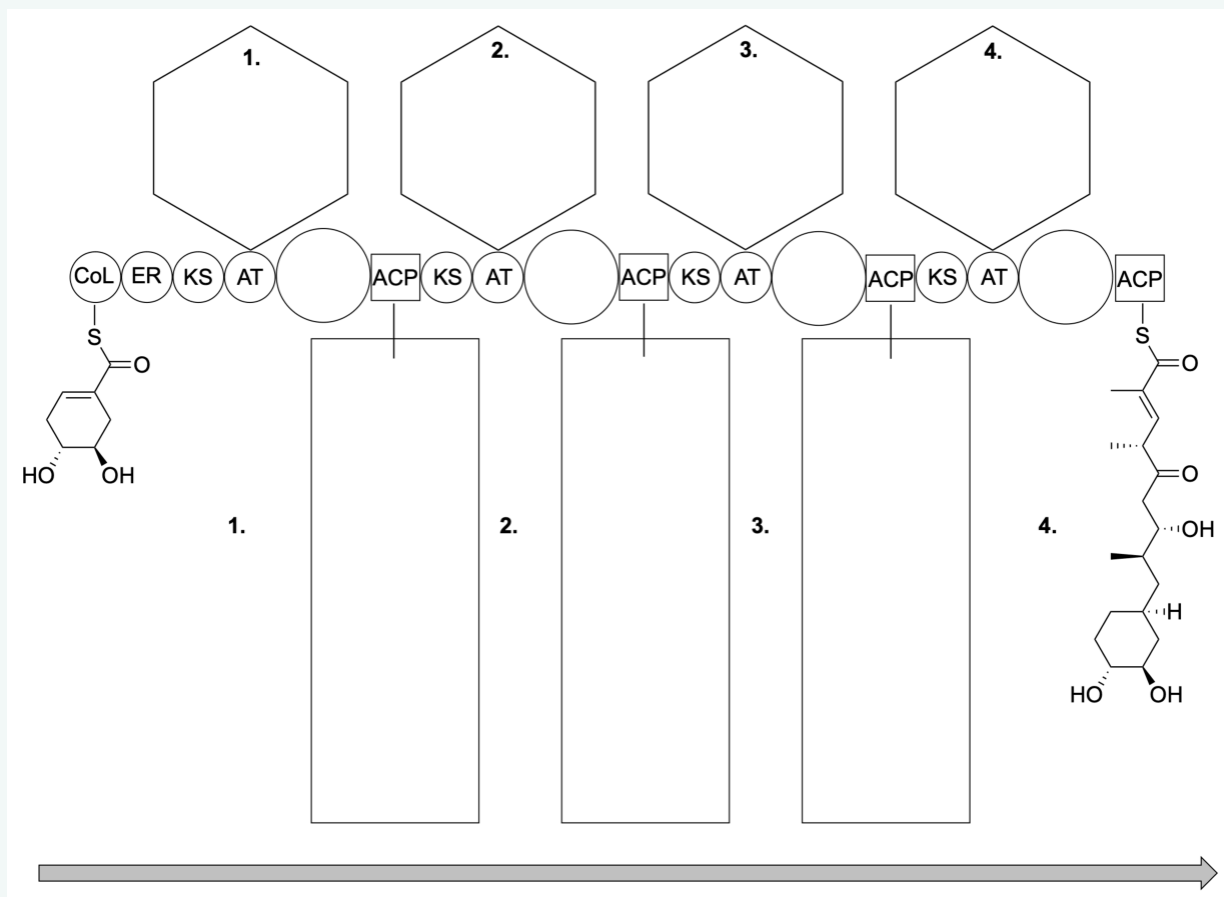
Углеродная цепь наращивается путём присоединения мономеров. Эти звенья связаны с коферментом А (CoA) тиоэфирной связью.

Функции различных ферментов и белков приведены в таблице.

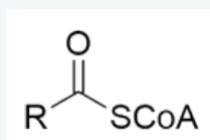
Сокращение	Название	Функция
ACP	Ацилпереносящий белок	Переносит растущую цепь между доменами
CoL	CoA-лигаза	Активирует субстрат — карбоновую кислоту — для присоединения к ACP
AT	Ацилтрансфераза	Выбирает мономер и переносит его на ACP
KS	Кетосинтаза	Принимает растущую цепь от предыдущего ACP и активирует её для конденсации Кляйзена со следующим ACP, несущим мономер
KR	Кеторедуктаза	Восстанавливает карбонильную группу предыдущего мономера до гидроксильной

Сокращение	Название	Функция
DH	Дегидратаза	Образует α, β -ненасыщенный тиоэфир путём элиминирования в предыдущем мономере
ER	Еноилредуктаза	Восстанавливает α, β -ненасыщенный тиоэфир до насыщенной цепи в предыдущем мономере

Первая часть конвейера показана с пропусками. Ферменты обозначены кружками и действуют в порядке, указанном стрелкой.

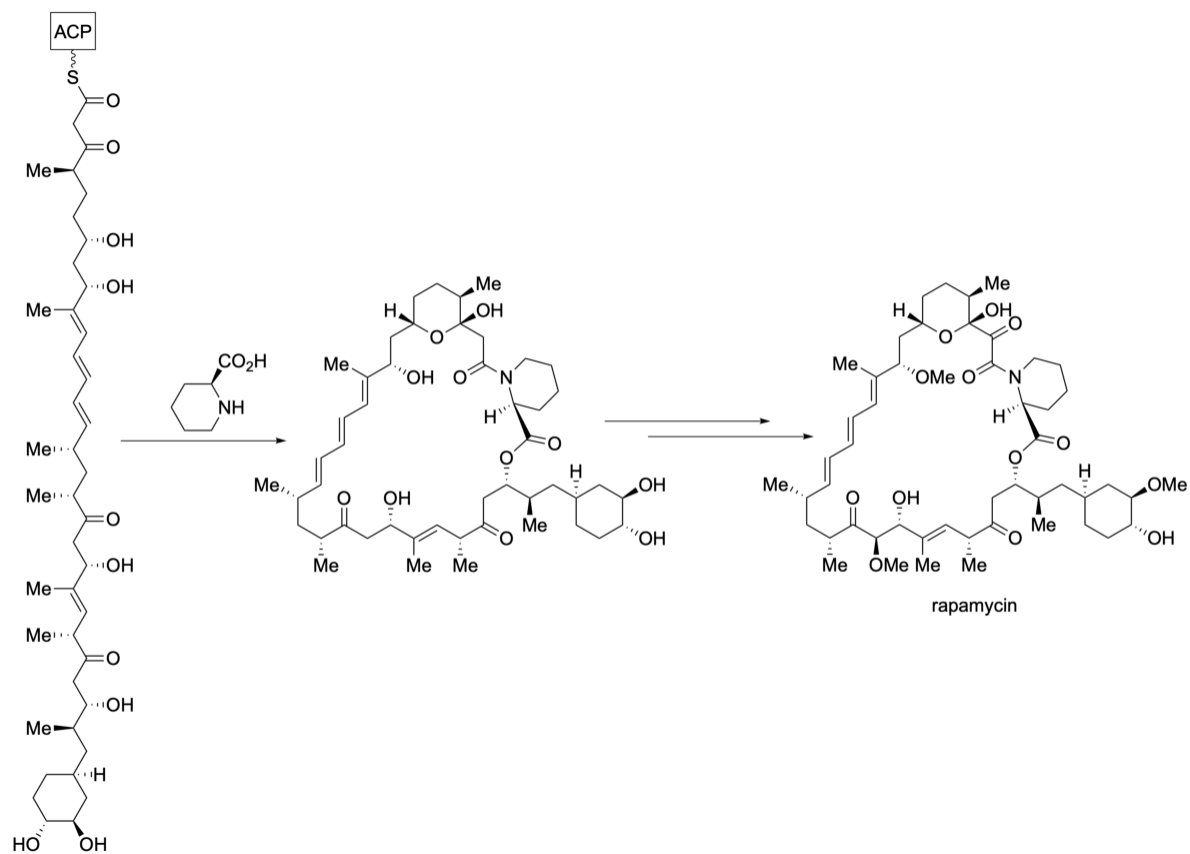


2.3a Нарисуйте в шестиугольниках структуру мономера, необходимого ферменту AT в каждой из точек, обозначенных цифрами **1-4**. При включении мономеров выделяется углекислый газ. Мономеры имеют следующую общую структуру, в которой группа R представляет собой анион:

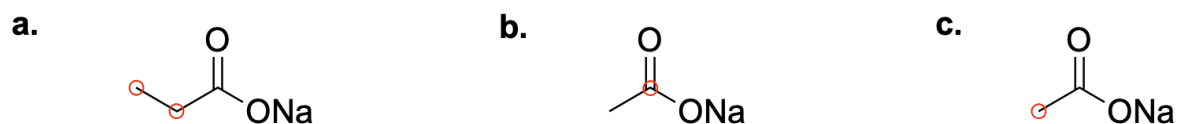


2.3b Впишите в каждый кружок сокращённые обозначения необходимых ферментов. Напишите «X», если дополнительный фермент не требуется.

2.3c Заполните прямоугольники структурами растущей молекулы, связанной с ферментом. Последние стадии ферментативного синтеза показаны ниже.



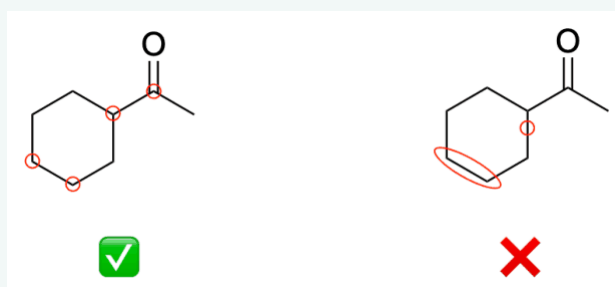
Используемые строительные блоки были определены путём выращивания бактерии с добавлением трёх различных исходных веществ, меченных ^{13}C , которые включаются в состав мономеров (^{13}C обведены кружками, как показано ниже):



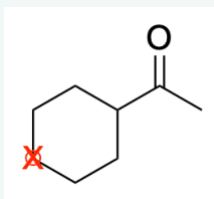
2.4 Обведите кружками атомы углерода в рапамицине, которые будут мечены ^{13}C при поочерёдном добавлении к культуре бактерии каждого из трёх исходных веществ **a-c**, следуя указаниям на следующей странице. За неверно обведённые атомы баллы будут сниматься, однако итоговая оценка не может быть отрицательной.

Указания по обведению атомов углерода:

- Каждый кружок должен чётко охватывать один атом углерода
- Не включайте несколько атомов углерода в один кружок
- Не обводите никакие связи



- Если вы хотите изменить ответ и отменить кружок, перечеркните его знаком «X».



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

В приведённых ниже SMILES [*:2] обозначает разрешённое сокращение R^2 . Для макромолекулярных фрагментов используются сокращения $S[*:90]$ для SCoA и $S[*:91]$ для SACP. Другие звёздочки отмечают точку присоединения фрагмента.

- **2.1a.** Смотрите от альдегидного атома углерода в сторону соседнего стереогенного атома углерода. Расположите передний = O в положении 9 часов, а передний H — в положении 3 часов. У заднего атома углерода расположите OMe в положении 6 часов, R^1 — в положении 10 часов, а H — в положении 2 часов. Изобразите Nu, приближающийся к переднему атому углерода сверху, с противоположной стороны от задней связи C–OMe, по обычной траектории Бюрги—Дуница.
- **2.1b.** Основной продукт сочетания по Фелкину—Ану **C** имеет R -конфигурацию новообразованного спиртового центра:

C=C[C@@H](C)C[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[C@@H](OCc1ccc(OC)cc1)CCO[Si](C)(C)C(C)C

- **2.2a.** Заполните приведённую конформацию кресла следующим образом. Вспомогательная группа присоединена через атом азота; R^3 — защищённая циклогексилметильная группа, определённая в решении.

Положение	Запись
1	n -Bu
2	n -Bu
3	Вспомогательная группа (4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-метил-5-фенилоксазолидин-2-она, присоединённая через <i>N</i>
4	X
5	H
6	$R^3 = \text{CH}_2$ -защищённый циклогексил
7	CH_2R^2
8	H

- **2.2b. F** представляет собой (2*R*, 3*S*)-син-альдовый аддукт, если нумеровать его ацильную цепь от карбонильной группы, связанной со вспомогательной группой:

```
[*:2]C[C@H](O)[C@@H](C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)CC1)C(=O)N1[C@H](C)[C@H](C2CCCCC2)OC1=O
```

- **2.3a.** Мономеры:

Шестиугольник	Мономер	SMILES
1	Карбоксилат метилмалонил-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
2	Карбоксилат малонил-CoA	<chem>O=C([O-])CC(=O)S[*:90]</chem>
3	Карбоксилат метилмалонил-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>
4	Карбоксилат метилмалонил-CoA	<chem>C[C@@H](C(=O)[O-])C(=O)S[*:90]</chem>

SMILES метилмалонильного фрагмента задаёт обычный (2*S*)-субстрат; в самом условии абсолютная конфигурация удлиняющего звена не указана.

- **2.3b.** В кружках по порядку: **KR, DH, ER; KR; X; KR, DH.**
- **2.3c.** Три промежуточных соединения, связанных с АСР:

Прямоугольник 1 — продукт первого удлинения:

```
[*:91]SC(=O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1
```

Прямоугольник 2 — продукт второго удлинения:

```
[*:91]SC(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1
```

Прямоугольник 3 — продукт третьего удлинения:

```
[*:91]SC(=O)[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1
```

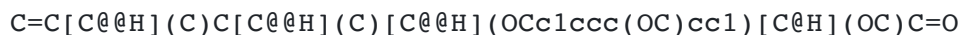
- **2.4.** Обозначим через P_1 происходящий из поликетидной цепи **амидный карбонильный атом углерода, связанный с атомом азота пипеколатного остатка**. Пронумеруем атомы последовательно вдоль углеродного скелета до P_{29} — метиленовой группы, присоединённой к циклогексильному кольцу. Ниже приведён SMILES с метками атомов, задающий эту нумерацию.

Добавляемое вещество	Атомы углерода, которые нужно обвести по отдельности	Число кружков
a	$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28}$ и атом углерода метильной группы, присоединённой к каждому из этих семи атомов	14
b	$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$	7
c	$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$	7

Решение

2.1a — Проекция Фелкина—Ана

Защищённый α-метоксиальдегид **A**:



Его атом углерода, соседний с альдегидной группой, имеет S -конфигурацию. Здесь R^1 обозначает остальную часть углеродной цепи, присоединённую к этому центру.

В полярной модели Фелкина—Ана без хелатирования связь C–OMe располагают приблизительно перпендикулярно плоскости карбонильной группы. Нуклеофильная атака происходит с противоположной стороны от этой связи по траектории Бюрги—Дуница, причём угол нуклеофил–карбонильный атом углерода–кислород составляет приблизительно 107° .

Точное описание проекции Ньюмена:

Компонент	Положение при взгляде от CHO в сторону соседнего атома углерода
Передний карбонильный кислород	9 часов
Передний альдегидный водород	3 часа
Задняя OMe	6 часов
Задний R^1	10 часов
Задний водород	2 часа
Атакующий Nu	Приближается сверху к переднему атому углерода, с противоположной стороны от задней OMe

Проекция определяет как хиральность субстрата, так и сторону атаки. Обычный SMILES не позволяет задать такую геометрию сближения; SMILES субстрата и продукта задают соответствующие конфигурации.

2.1b — Структура C

Защищённый винилиодид **B**:



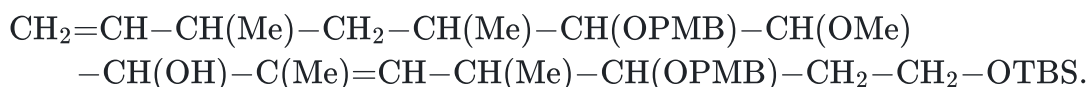
Активация при участии хрома заменяет винильную связь C–I нуклеофильной связью углерод–хром. Этот винильный атом углерода атакует альдегидный атом углерода **A**. Протонирование образовавшегося алкоголята даёт **C**.

Формальное уравнение восстановительного сочетания, сбалансированное по атомам и заряду:



Здесь $RCHO$ обозначает **A**, а $R'I$ — **B**. Протон записывается как $[H^+]$, а иодид-ион — как $[I^-]$. Это уравнение выражает суммарный окислительно-восстановительный баланс без указания конкретных координационных форм хрома.

Получается следующая последовательность связей:



Все ранее существовавшие стереогенные центры сохраняют свои пространственные конфигурации; геометрия винильного фрагмента также сохраняется. Новый спиртовой центр имеет конфигурацию R , как указано в полном SMILES в разделе **Ответы**.

Чтобы изобразить его, сохранив исходную зигзагообразную ориентацию левой части **A**, продолжите цепь через бывший альдегидный атом углерода и нарисуйте его новую связь с ОН **штриховым клином, направленным вверх**. Соседняя связь с ОМе остаётся **сплошным клином, направленным вниз**.

Полная структура имеет молекулярную формулу $C_{41}H_{66}O_7Si$, совпадающую с формулой, приведённой на схеме.

2.2a — Переходное состояние Циммермана—Тракслера

Альдегид **D** представляет собой R^2 -замещённый этаналь:

[*:2]CC=O

Хиральный *N*-ацилоксазолидинон **E**:

O=C(N1[C@H](C)[C@H](C2CCCC2)OC1=O)CC[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1

Определим два заместителя, используемых в конформации кресла:

Обозначение или описание	Название и SMILES с точкой присоединения
Вспомогательная группа в положении 3	(4 <i>R</i> , 5 <i>S</i>)-4-метил-5-фенилоксазолидин-2-он, присоединённый через <i>N</i> : *N1[C@H](C)[C@H](C2CCCC2)OC1=O
R^3 , в положении 6	Защищённая циклогексилметильная группа: *C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1
<i>n</i> -Bu, в положениях 1 и 2	Бутан-1-ильная группа: *CCCC

Борсодержащий реагент и основание образуют *Z*-енолят бора из **E**. Его строение и геометрию енолята можно представить следующим образом:

CCCCV(CCCC)O/C(N1[C@H](C)[C@H](C2CCCC2)OC1=O)=C\C[C@H]1C[C@@H](OC)[C@H](O[Si](C)(C)C(C)(C)C)CC1

Кислород альдегидной группы координируется с бором, и новая связь углерод–углерод образуется через шестичленное переходное состояние в конформации кресла. В **конкретной проекции, приведённой в условии**, атомы цикла расположены в следующем порядке:



Следовательно:

- Верхний правый атом углерода с положениями **3/4** — это **атом углерода енолята, происходящий из карбонильной группы**.
- Правый атом углерода с положениями **5/6** — это **α -атом углерода енолята**.
- Нижний центральный атом углерода с положениями **7/8** — это **альдегидный атом углерода**.

Таким образом, следует вписать:

Положение	Заместитель	Обоснование
1	<i>n</i> -Bu	Первый алкильный лиганд при боре
2	<i>n</i> -Bu	Второй алкильный лиганд при боре

Положение	Заместитель	Обоснование
3	Хиральная вспомогательная группа, присоединённая через <i>N</i>	Заместитель при атоме углерода енолята, происходящем из карбонильной группы
4	X	У этого атома углерода нет четвёртого заместителя
5	H	Водород при α-атоме углерода енолята
6	<i>R</i> ³	Исходная боковая цепь E
7	CH ₂ <i>R</i> ²	Заместитель альдегида в благоприятном экваториальном положении
8	H	Альдегидный водород

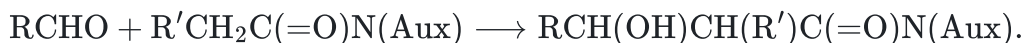
Такое расположение даёт продукт *2R, 3S*. Отнесение положений **3/4 к атому углерода енолята, а 7/8 — к альдегидному атому углерода** необходимо для сохранения хиральности приведённой конформации кресла.

2.2b — Структура F

Альдольное присоединение даёт следующую последовательность связей:

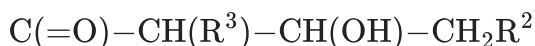


Ни один атом углерода не теряется. В общем виде сбалансированное уравнение альдольного присоединения имеет вид:



Z-Енолят обеспечивает **син**-расположение новой группы OH и *R*³. Вспомогательная группа определяет сторону атаки, дающую *2R, 3S*, если считать карбонильный атом углерода, связанный со вспомогательной группой, атомом C1.

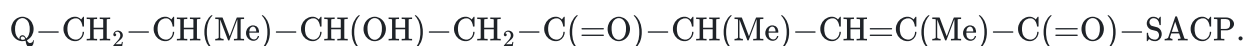
Для изображения расположите цепь



в виде обычного зигзага, идущего слева направо. Изобразите связи как с *R*³, так и с OH **сплошными клиньями**; соответствующие атомы водорода направлены за плоскость рисунка. Сохраните конфигурацию (*4R, 5S*) вспомогательной группы и все три стереоцентра циклогексильного фрагмента. Этот рисунок соответствует SMILES для **F** в разделе **Ответы**.

2.3a — Определение мономеров

Пусть *Q* обозначает циклогексильную группу со стереохимией кольца, показанной в приведённом продукте. Если читать структуру продукта четырёх модулей от стартового конца в направлении ACP, получаем:



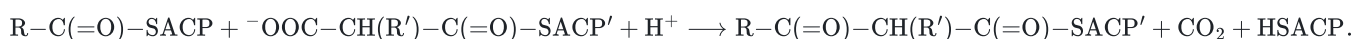
Каждое удлинение добавляет два атома углерода в основную цепь. Метилмалонильное звено также вносит метильное ответвление при своём вновь вводимом α-атоме углерода.

Поэтому для последовательных удлинений требуются:

Модуль	Замещение у вновь вводимого α-атома углерода	Необходимое удлиняющее звено
1	Метилзамещённый	Метилмалонил-CoA

Модуль	Замещение у вновь вводимого α -атома углерода	Необходимое удлиняющее звено
2	Незамещённый	Малонил-CoA
3	Метилзамещённый	Метилмалонил-CoA
4	Метилзамещённый	Метилмалонил-CoA

Общее уравнение декарбоксилирующего удлинения цепи, записанное после переноса удлиняющего звена на его АСР:



Здесь $R' = H$ для малонила и $R' = Me$ для метилмалонила. Углекислый газ записывается как $O=C=O$. Удаляется атом углерода свободной карбоксилатной группы удлиняющего звена.

Для проверки числа атомов углерода: семиуглеродное стартовое звено и эти четыре удлинения дают

$$7 + 3 + 2 + 3 + 3 = 18$$

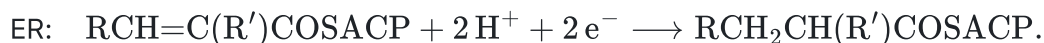
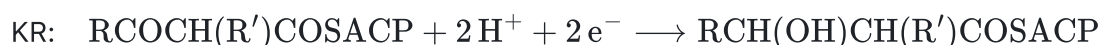
атомов углерода в изображённой ацильной цепи, образованной четырьмя модулями, включая её циклогексильное кольцо и метильные ответвления.

2.3b — Определение ферментов

Модифицирующие домены действуют на карбонильную группу, которая становится β -карбонильной после текущего удлинения.

Модуль	Необходимое превращение этой карбонильной группы	Ферменты по порядку
1	Кетон $\rightarrow$ спирт $\rightarrow$ алкен $\rightarrow$ метилен	KR, DH, ER
2	Кетон $\rightarrow$ спирт	KR
3	Карбонильная группа остаётся кетонной	X
4	Кетон $\rightarrow$ спирт $\rightarrow$ алкен	KR, DH

Их суммарные превращения можно записать в виде сбалансированных полуреакций восстановления и реакции дегидратации:



SMILES воды — O. Эти уравнения показывают баланс восстановительных эквивалентов без введения кофакторов, отсутствующих в условии.

2.3c — Растущие цепи, связанные с АСР

Первоначально указанный ER восстанавливает двойную связь в кольце стартового звена. Затем в заполненных прямоугольниках должны быть показаны:

Прямоугольник	Цепь, записанная от циклогексильного конца к АСР	Конфигурации стереоцентров ацильной цепи при нумерации от тиоэфирной карбонильной группы
1	$Q-CH_2-CH(Me)-C(=O)-SACP$	$2R$
2	$Q-CH_2-CH(Me)-CH(OH)-CH_2-C(=O)-SACP$	$3S, 4R$
3	$Q-CH_2-CH(Me)-CH(OH)-CH_2-C(=O)-CH(Me)-C(=O)-SACP$	$2S, 5S, 6R$

Во всех трёх случаях циклогексильная группа имеет конфигурацию ($1S, 3R, 4R$) при нумерации замещённого кольца, принятой в этих продуктах. Полные стереохимические SMILES приведены в разделе **Ответы**.

Для рисунка, соответствующего вертикальной ориентации приведённой конечной цепи:

- Сохраните штриховые связи с Н и ОН и сплошную клиновидную связь с ОН у кольца.
- Изобразите связь с метильной группой, введённой модулем 1, сплошным клином.
- Изобразите спиртовую группу, образованную модулем 2, со штриховой связью.
- Изобразите метильную группу, введённую модулем 3, со штриховой связью.

После модуля 4 образуется следующий связанный с АСР α, β -ненасыщенный тиоэфир:

[*:91]SC(=O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)C[C@H](O)[C@H](C)C[C@H]1C[C@@H](O)[C@H](O)CC1

Его двойная связь с *E*-конфигурацией, сохранившаяся кетонная группа, спиртовая группа и метильные ответвления воспроизводят продукт, изображённый справа от конвейера.

2.4 — Прослеживание атомов углерода

Используем следующую явную нумерацию рапамицина:

- P_1 : амидный карбонильный атом углерода, непосредственно связанный с атомом азота пипеклатного остатка.
- P_2 : соседний кетонный карбонильный атом углерода.
- P_3 : полукетальный атом углерода, несущий ОН.
- Продолжаем вдоль углеродного скелета через шестичленное кислородсодержащее кольцо, триеновый фрагмент и нижнюю часть макроцикла.
- P_{27} : атом углерода, кислород которого образует макроциклическую сложноэфирную связь.
- P_{28} : соседний атом углерода боковой цепи, несущий метильную группу.
- P_{29} : метиленовая группа, непосредственно присоединённая к циклогексильному кольцу.

Для однозначного определения всех положений приведём следующий SMILES **рапамицина** с метками атомов. Метки **1–29** соответствуют P_1 – P_{29} ; метка $100 + i$ обозначает метильную группу, присоединённую к P_i :

[C:1]1(=O)[C:2](=O)[C@@:3]2(O)[C@H:4]([CH3:104])[CH2:5][CH2:6][C@H:7](O2)
[CH2:8][C@H:9](O[CH3:209])/[C:10]([CH3:110])=[CH:11]/[CH:12]=[CH:13]/[CH:14]=
[CH:15]/[C@@H:16]([CH3:116])[CH2:17][C@@H:18]([CH3:118])[C:19](=O)[C@H:20]
(O[CH3:220])[C@H:21](O)/[C:22]([CH3:122])=[CH:23]/[C@@H:24]([CH3:124])[C:25]
(=O)[CH2:26][C@@H:27]([C@H:28]([CH3:128])[CH2:29][C@H:30]2[CH2:31][C@@H:32]
(O[CH3:232])[C@H:33](O)[CH2:34][CH2:35]2O[C:41](=O)[C@@H:36]2[CH2:37][CH2:38]
[CH2:39][CH2:40]N12

Формула этой структуры — $C_{51}H_{79}NO_{13}$.

Четырнадцать удлиняющих звеньев дают последовательные пары атомов углерода. Каждая пара ниже записана в виде **(исходный ацильный карбонильный атом углерода, исходный α -атом углерода)**:

Пары, происходящие из ацетата	Пары, происходящие из пропионата
(P_1, P_2)	(P_3, P_4)
(P_5, P_6)	(P_9, P_{10})
(P_7, P_8)	(P_{15}, P_{16})
(P_{11}, P_{12})	(P_{17}, P_{18})
(P_{13}, P_{14})	(P_{21}, P_{22})
(P_{19}, P_{20})	(P_{23}, P_{24})
(P_{25}, P_{26})	(P_{27}, P_{28})

Карбоксилирование превращает ацильные звенья, происходящие из ацетата и пропионата, в малонильные и метилмалонильные удлиняющие звенья. **Вновь добавленный карбоксильный атом углерода** впоследствии удаляется в виде CO_2 ; исходный ацильный карбонильный атом углерода остаётся в продукте.

Последующие восстановление, дегидратация, циклизация, окисление и метилирование изменяют функциональные группы, но сохраняют идентичность атомов углерода основной цепи.

Баланс атомов углерода сходится:

$$\underbrace{7(2)}_{\text{ацетатные звенья}} + \underbrace{7(3)}_{\text{пропионатные звенья}} + \underbrace{7}_{\text{стартовое звено}} + \underbrace{6}_{\text{пипеколат}} + \underbrace{3}_{\text{О-метильные группы}} = 51.$$

Добавляемое вещество а: $[2,3-^{13}C_2]$ пропионат натрия

SMILES исходного вещества:

[13CH3][13CH2]C(=O)[O-].[Na+]

Меченый метиленовый атом углерода становится атомом углерода основной цепи, несущим метильную группу, а меченая концевая метильная группа остаётся его метильным ответвлением. Поэтому следует обвести

$$P_4, P_{10}, P_{16}, P_{18}, P_{22}, P_{24}, P_{28},$$

а также метильную группу, присоединённую к каждому из них: **14 отдельных кружков**.

Соответствующий меченый рапамицин:

C1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[13C@H]([13CH3])CC[C@H](O2)C[C@H](OC)/[13C]([13CH3])=C/C=C/C=C/[13C@@H]([13CH3])C[13C@@H]([13CH3])C(=O)[C@H](OC)[C@H](O)/[13C]([13CH3])=C/[13C@@H]([13CH3])C(=O)C[C@H]([13C@H]([13CH3])C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

Добавляемое вещество b: [1-¹³C]ацетат натрия

SMILES исходного вещества:

C[13C](=O)[O-].[Na+]

Меченый карбоксильный атом углерода становится первым атомом каждой пары, происходящей из ацетата. Поэтому следует обвести

$P_1, P_5, P_7, P_{11}, P_{13}, P_{19}, P_{25}$

— всего **7 отдельных кружков**.

Соответствующий меченый рапамицин:

[13C]1(=O)C(=O)[C@@]2(O)[C@H](C)[13CH2]C[13C@H](O2)C[C@H](OC)/C(C)=[13CH]/C=[13CH]/C=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)[13C](=O)[C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)[13C](=O)C[C@@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

Добавляемое вещество c: [2-¹³C]ацетат натрия

SMILES исходного вещества:

[13CH3]C(=O)[O-].[Na+]

Меченый метильный атом углерода становится вторым атомом каждой пары, происходящей из ацетата. Поэтому следует обвести

$P_2, P_6, P_8, P_{12}, P_{14}, P_{20}, P_{26}$

— всего **7 отдельных кружков**.

Соответствующий меченый рапамицин:

C1(=O)[13C](=O)[C@@]2(O)[C@H](C)C[13CH2][C@H](O2)[13CH2][C@H](OC)/C(C)=C/[13CH]=C/[13CH]=C/[C@@H](C)C[C@@H](C)C(=O)[13C@H](OC)[C@H](O)/C(C)=C/[C@@H](C)C(=O)[13CH2][C@@H]([C@H](C)C[C@H]2C[C@@H](OC)[C@H](O)CC2)OC(=O)[C@@H]2CCCCN12

В рамках приведённой в условии модели включения строительных блоков атомы углерода стартового звена, пепеколатного остатка и трёх О-метильных групп не получают ни одной из этих меток.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 3: Фонари и Бурдж-Халифа

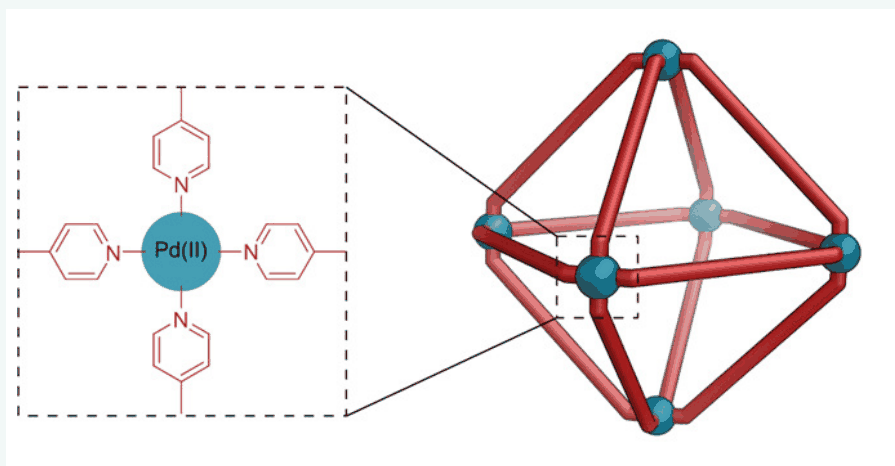
7.5% от общего числа баллов

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Всего
6	4	4	5	40	20	32	111

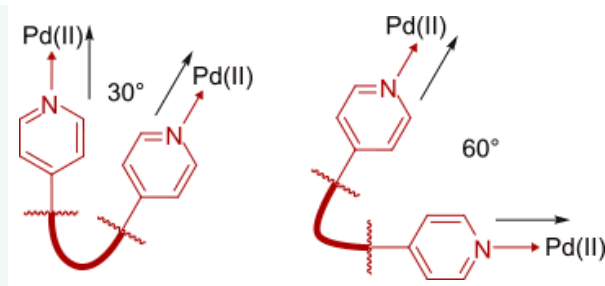


Дубайский небоскрёб Бурдж-Халифа высотой 829.8 м — самое высокое сооружение в мире. Для упрощения строительства многие этажи были построены из однотипных элементов. Некоторые искусственные «молекулярные небоскрёбы» можно получить с помощью координационной химии всего из двух типов компонентов: ионов металлов и органических лигандов.

В этих трёхмерных структурах в каждой вершине находится ион Pd(II) с плоской квадратной координацией, связанный с четырьмя пиридиновыми лигандами. Вдоль каждого ребра расположен изогнутый органический лиганд, состоящий из двух соединённых друг с другом пиридиновых фрагментов.

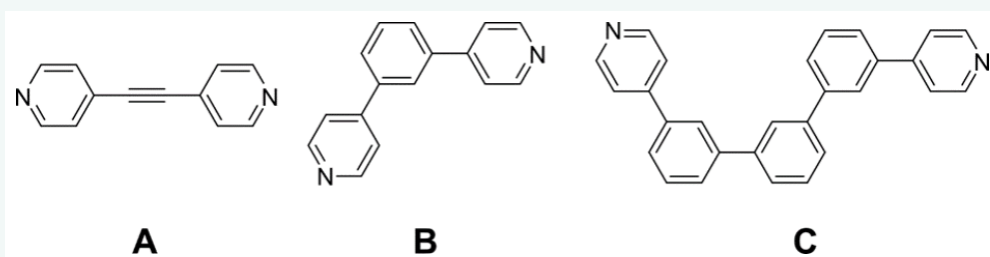


Угол между двумя связями $\text{N} \rightarrow \text{Pd}$, образованными одним и тем же лигандом, определяет, какая структура образуется. При больших углах образуются более крупные структуры.

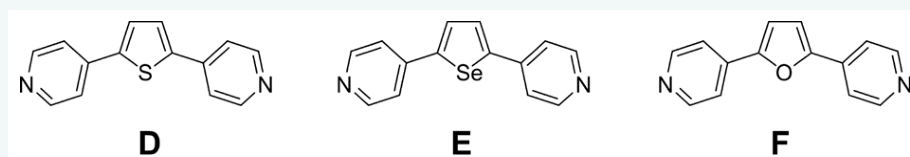


Если вокруг связи возможно свободное вращение, лиганд принимает конформацию, позволяющую образовать структуру с наименьшим возможным углом.

3.1 Отметьте наименьший угол (приблизительно) между связями $N \rightarrow Pd$, который может быть достигнут для лигандов **A**, **B** и **C**.



3.2 Используя знак «<», расположите лиганды **D**, **E** и **F** в порядке возрастания угла между связями $N \rightarrow Pd$, которые они могут образовать.

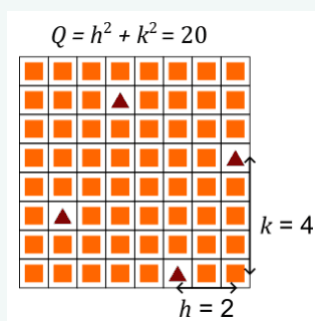


Один ряд структур можно представить в виде многогранников, в вершинах которых находятся ионы $Pd(II)$ с координационным числом четыре. Все структуры имеют восемь треугольных граней (F_3) и различное число квадратных граней (F_4).

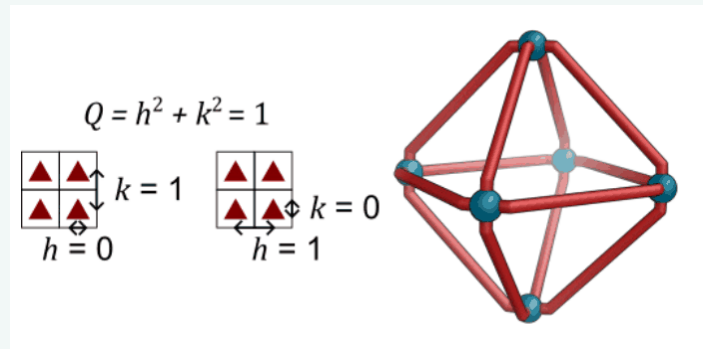
Треугольные и квадратные грани можно разместить на квадратной сетке, на которой взаимное расположение двух ближайших треугольников описывается целочисленными координатами h и k . Тогда Q определяется уравнением:

$$Q = h^2 + k^2$$

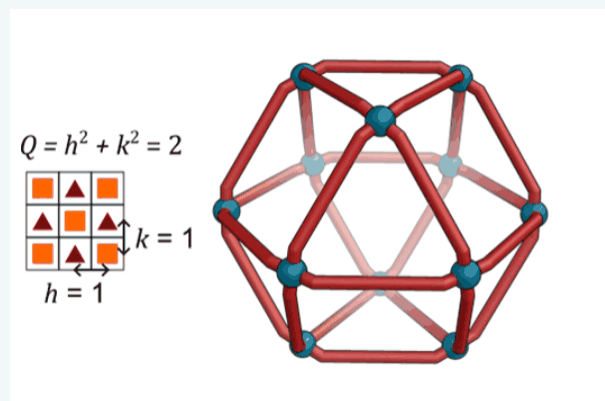
Ниже показан фрагмент сетки для структуры с $h = 2$ и $k = 4$.



Наименьшая возможная структура в этом ряду — октаэдр, для которого $Q = 1$, а $(h, k) = (0, 1)$ или $(1, 0)$. У него шесть вершин, восемь треугольных граней и 12 рёбер. Чтобы перейти от одного треугольника к ближайшему, нужно сместиться на одну грань в одном направлении.



Вторая по размеру структура — кубookтаэдр, для которого $Q = 2$. Чтобы перейти от одного треугольника к ближайшему, нужно сместиться на одну грань в каждом из двух направлений.



3.3 Заполните столбец таблицы для $Q = 2$, указав число вершин V , число рёбер E , общее число граней F и число квадратных граней F_4 .

Q	1	2
(h, k)	$(0, 1)$ или $(1, 0)$	$(1, 1)$
V	6	
E	12	
F	8	
F_3	8	8
F_4	0	

Все структуры подчиняются следующим соотношениям:

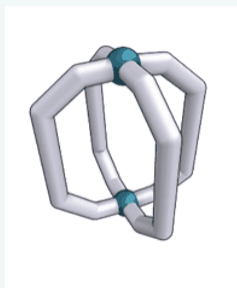
$$V - E + F = 2$$

$$V = 6Q$$

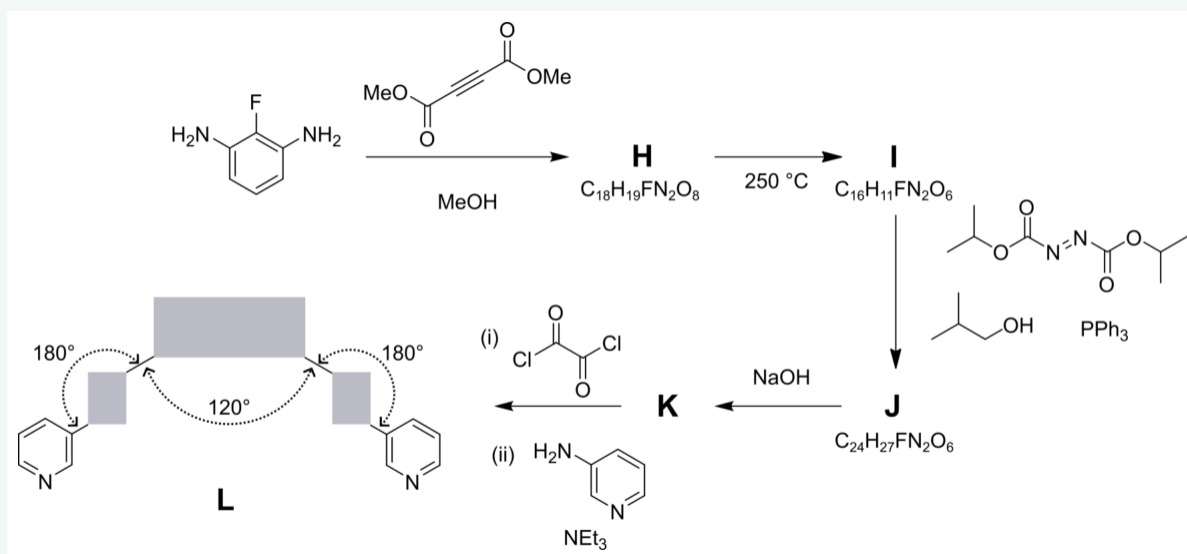
$$F - V = 2$$

3.4 Заполните таблицу для третьей по размеру структуры, для которой $Q = 4$.

Q	4
(h, k)	
V	
E	
F	
F_3	8
F_4	



В отличие от этих крупных структур, самые маленькие структуры содержат два атома металла и четыре лиганда и называются фонарями. По форме они напоминают традиционные фонари, которые можно увидеть на фестивале света в Дубае. Фонари образуются из таких лигандов, как **L**, образующих две параллельные связи $N \rightarrow Pd$. Лиганд **L** имеет две плоскости симметрии и может принимать плоскую конформацию с указанными углами.

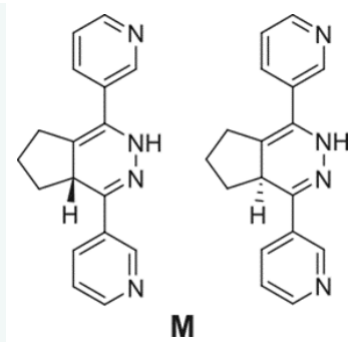


Подсказка:

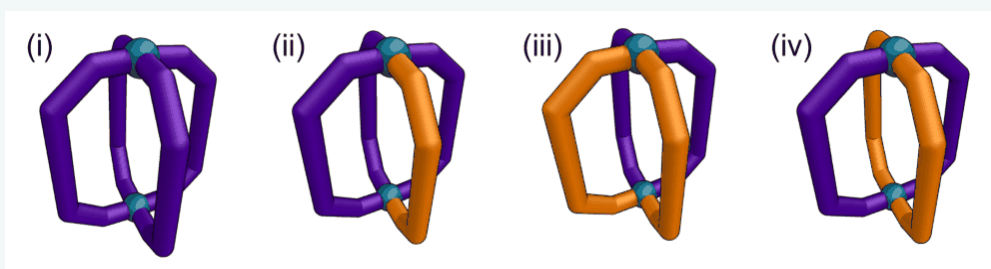
- Превращение **H** в **I** можно также осуществить при катализе кислотой Льюиса.

3.5 Изобразите структуры соединений **H**, **I**, **J**, **K** и лиганда **L**.

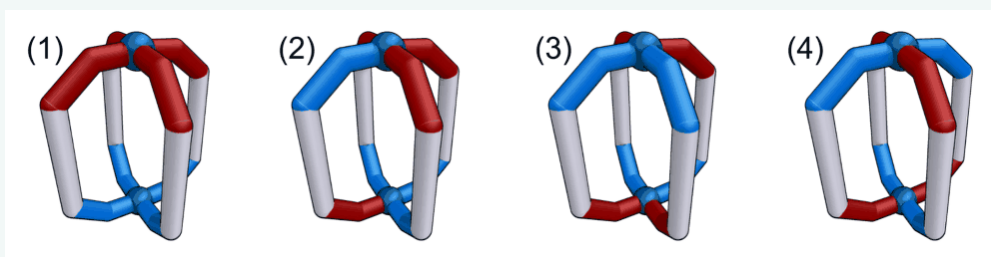
В отличие от симметричного лиганда **L**, хиральный лиганд **M** не обладает симметрией и существует в виде пары *R*- и *S*-энантиомеров.



Из лиганда **M** может образоваться несколько изомерных фонарей. Эти изомеры можно классифицировать двумя способами. Во-первых, по числу лигандов каждого типа в фонаре: (i) все одинаковые (*RRRR* или *SSSS*), (ii) один отличается (*RRRS* или *SSSR*), (iii) *цис-RRSS* и (iv) *транс-RRSS*.



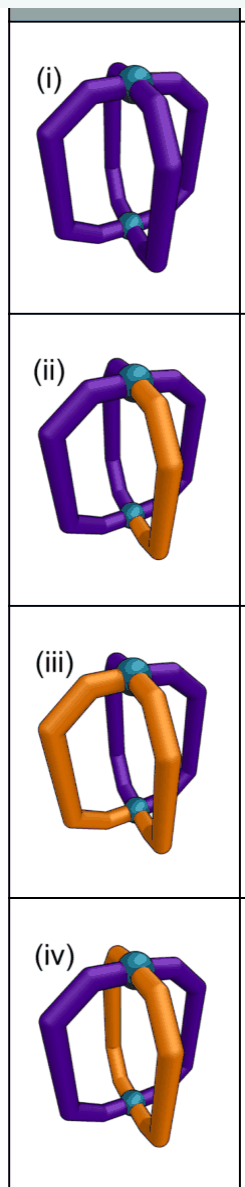
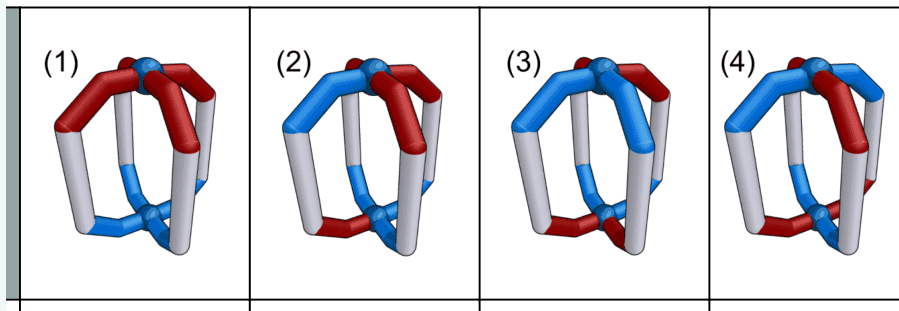
Во-вторых, два конца лиганда **M** неодинаковы: у лиганда есть голова (H) и хвост (T). С учётом ориентации «голова — хвост» выделяют четыре категории структур: (1) все направлены вверх (HHHH), (2) три направлены вверх (HHHT), (3) *цис-ННТТ* и (4) *транс-НТНТ*.



Шестнадцать возможных сочетаний этих категорий представлены пустыми ячейками таблицы. Некоторым сочетаниям соответствует только один возможный изомер, а другим — несколько. Для каждого отдельного сочетания все возможные изомеры либо хиральны, либо ахиральны.

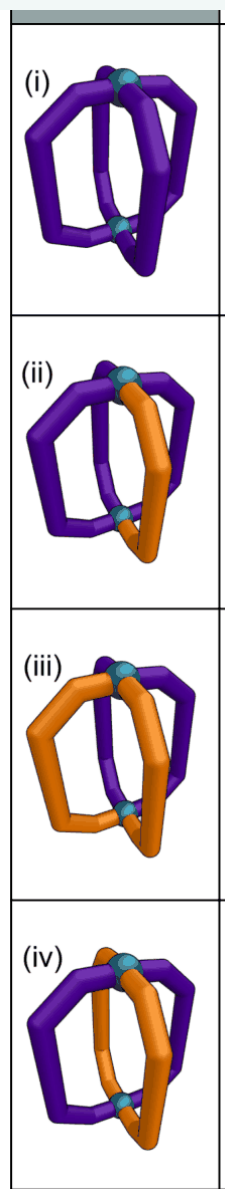
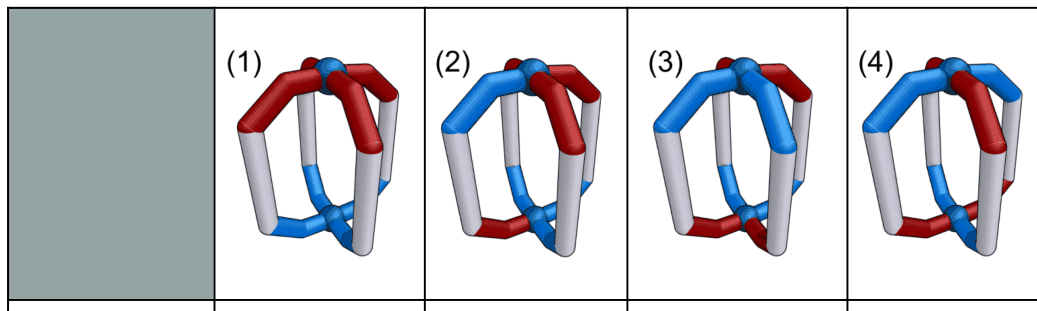
3.6 Заполните таблицу, записав «С» для хиральных и «А» для ахиральных структур.

Обратите внимание: в этом пункте за каждый правильный ответ начисляются баллы, а за каждый неправильный ответ баллы вычитаются, но итоговая оценка не может быть ниже нуля. За пустые ячейки баллы не вычитаются.



	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)				
(ii)				
(iii)				
(iv)				

3.7 Заполните таблицу, указав число возможных изомеров для каждого сочетания.



	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)		2		
(ii)			4	
(iii)				
(iv)				

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** $A : 180^\circ, B : 120^\circ, C : 0^\circ$.
- **3.2:** $F < D < E$.
- **3.3:** $V = 12, E = 24, F = 14, F_4 = 6$.
- **3.4:** $(h, k) = (0, 2)$ или $(2, 0), V = 24, E = 48, F = 26, F_3 = 8, F_4 = 18$.
- **3.5:** Следующие структуры задают требуемые изображения.

H — Тетраметиловый эфир (2Z,2'Z)-2,2'-[(2-фторбензол-1,3-диил)бис(азандиил)]бис(бут-2-ендиовой кислоты), продукт двойного азопри присоединения по Михаэлю:

COC(=O)/C=C(\Nc1cccc(N/C(=C\C(=O)OC)C(=O)OC)c1F)C(=O)OC

I — Диметил-9-фтор-4,5-дигидрокси-1,8-диазаантрацен-2,7-дикарбоксилат, представленный в гидроксильной таутомерной форме:

COC(=O)c1cc(O)c2cc3c(O)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

J — Диметил-9-фтор-4,5-бис(2-метилпропокси)-1,8-диазаантрацен-2,7-дикарбоксилат:

COC(=O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)OC)nc3c(F)c2n1

K — 9-Фтор-4,5-бис(2-метилпропокси)-1,8-диазаантрацен-2,7-дикарбоновая кислота, после подкисления реакционной смеси:

O=C(O)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)O)nc3c(F)c2n1

L — 9-Фтор-4,5-бис(2-метилпропокси)-N², N⁷-бис(пиридин-3-ил)-1,8-диазаантрацен-2,7-дикарбоксамид:

O=C(Nc1cccnc1)c1cc(OCC(C)C)c2cc3c(OCC(C)C)cc(C(=O)Nc4cccnc4)nc3c(F)c2n1

- **3.6:** Нумерация столбцов и строк соответствует условию задачи.

Конфигурации лигандов	(1) НННН	(2) НННТ	(3) цис-ННТТ	(4) транс-НТНТ
(i) RRRR или SSSS	C	C	C	C
(ii) RRRS или SSSR	C	C	C	C
(iii) цис-RRSS	A	C	A	C
(iv) транс-RSRS	A	C	A	A

- **3.7:** Энантиомеры учитываются отдельно.

Конфигурации лигандов	(1) НННН	(2) НННТ	(3) цис-ННТТ	(4) транс-НТНТ
(i) RRRR или SSSS	2	2	2	2
(ii) RRRS или SSSR	2	8	4	2
(iii) цис-RRSS	1	4	3	2

Конфигурации лигандов	(1) НННН	(2) НННТ	(3) цис-ННТТ	(4) транс-ННТТ
(iv) транс-RSRS	1	2	1	1

Всего существует **39 стереоизомеров: 7 ахиральных структур и 16 пар энантиомеров.**

Решение

3.1 — Минимальные углы

Донорное направление 4-пиридилльной группы лежит на прямой, соединяющей её атом азота и заместитель в пара-положении. Поэтому вращение этого кольца вокруг связи, соединяющей его с остальной молекулой, не изменяет донорного направления.

- **A**, 1,2-бис(пиридин-4-ил)этин, n1ccc(C#Cc2ccncc2)cc1, содержит линейный этинильный фрагмент. Два его донорных вектора направлены в противоположные стороны:

$$\theta_A = 180^\circ.$$

- **B**, 1,3-бис(пиридин-4-ил)бензол, c1cc(-c2ccncc2)cc(-c2ccncc2)c1, имеет два направленных наружу заместителя, направления которых образуют угол приблизительно 120° при центральном мета-замещённом бензольном кольце:

$$\theta_B = 120^\circ.$$

- **C**, 1,3-бис[3-(пиридин-4-ил)фенил]бензол, c1cc(-c2ccccc(-c3ccncc3)c2)cc(-c2ccccc(-c3ccncc3)c2)c1, содержит три изгиба, обусловленных мета-фениленовыми фрагментами. Вращение вокруг одинарных связей между кольцами позволяет принять сложенную конформацию, в которой все последовательные изменения направления цепи на 60° происходят в одну сторону. Тогда концевые донорные векторы направлены одинаково:

$$\theta_C = 0^\circ.$$

Чтобы изобразить требуемую конформацию C с минимальным углом, сложите ароматическую цепь U-образно, так чтобы две концевые стрелки $N \rightarrow Pd$ были параллельны и направлены в одну сторону.

3.2 — Углы, зависящие от гетероцикла

Лиганды имеют следующие структуры:

Лиганд	Название	SMILES
D	2,5-Бис(пиридин-4-ил)тиофен	<chem>s1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
E	2,5-Бис(пиридин-4-ил)селенофен	<chem>[se]1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>
F	2,5-Бис(пиридин-4-ил)фуран	<chem>o1c(-c2ccncc2)ccc1-c1ccncc1</chem>

Внутренний угол $C-X-C$ при гетероатоме уменьшается в ряду кислород, сера, селен. Поэтому направленные наружу пиридилльные заместители расходятся под всё большим углом.

В идеализированной геометрической модели с тригональным окружением атомов углерода угол между ними приблизительно равен

$$\theta_{\text{доноров}} \simeq 240^\circ - \angle C-X-C.$$

Таким образом,

$$\boxed{F < D < E}.$$

3.3 — Кубооктаэдр

Металл — палладий(II), [Pd+2]; четыре донорных атома — атомы азота пиридиновых фрагментов, причём пиридин представляется записью n1cccc1. Локальная координационная геометрия — плоская квадратная.

Каждая вершина имеет степень четыре. Подсчёт концов рёбер даёт

$$4V = 2E, \quad E = 2V.$$

Тогда из формулы Эйлера получаем

$$F = 2 - V + E = V + 2.$$

Поскольку восемь граней треугольные,

$$F_4 = F - 8 = V - 6.$$

При $Q = 2$

$$V = 6Q = 12, \quad E = 24, \quad F = 14, \quad F_4 = 6.$$

Таким образом, заполненный столбец имеет вид:

Величина	$Q = 2$
(h, k)	$(1, 1)$
V	12
E	24
F	14
F_3	8
F_4	6

3.4 — Третья по размеру структура

Для неотрицательных координат сетки уравнение

$$h^2 + k^2 = 4$$

имеет решения $(0, 2)$ и $(2, 0)$. Изменение направлений координатных осей на противоположные даёт эквивалентные варианты с другими знаками.

Используя те же соотношения, получаем

$$\begin{aligned} V &= 6(4) = 24, & E &= 2(24) = 48, \\ F &= 24 + 2 = 26, & F_4 &= 26 - 8 = 18. \end{aligned}$$

Таковы числа вершин, рёбер и граней ромбокубооктаэдра.

3.5 — Синтез и установление структур

Записи SMILES в разделе **Ответы** задают порядок соединения атомов в каждом продукте.

Образование Н. Исходные вещества — 2-фторбензол-1,3-диамин, Nc1cccc(N)c1F, и диметилацетилендикарбоксилат, CC(=O)C#CC(=O)OC.

Каждая аминогруппа присоединяется по тройной связи одной молекулы электронодефицитного алкина. Атом азота атакует атом углерода алкина, а перенос протона приводит к образованию енаминового фрагмента:



Таким образом, два эквивалента алкина присоединяются без отщепления каких-либо молекул:



Это согласуется с приведённой молекулярной формулой Н. Изобразите два одинаковых енаминовых фрагмента при исходных атомах азота аминогрупп. В расположении, допускающем циклизацию, каждый атом азота и удалённая сложноэфирная группа находятся по одну сторону двойной связи.

Образование I. Каждый енаминовый фрагмент циклизуется по свободному орто-положению бензольного кольца, с которым он связан. Другое орто-положение занято фтором.

Ароматический атом углерода образует связь с **карбонильным атомом углерода удалённой сложноэфирной группы**, замыкая шестичленный цикл. Замещение при ацильном центре и перенос протона приводят к отщеплению метанола, СО, и образованию хинолин-4-онового фрагмента. Его гидроксильный таутомер представляет собой 4-гидроксихинолиновый фрагмент.

Эта реакция происходит с обеих сторон:



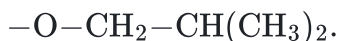
Разность молекулярных формул соответствует ровно двум молекулам метанола. Два новых цикла имеют общие противоположные рёбра с исходным бензольным кольцом, образуя линейный скелет 1,8-диазаантрацена. Активация карбонильной группы сложного эфира кислотой Льюиса обеспечивает альтернативный путь циклизации, упомянутый в подсказке.

При изображении структуры сохраните фтор в центральном кольце; поместите сложноэфирные группы в положения 2 и 7, а гидроксильные группы — в положения 4 и 5. Соответствующий таутомер с двумя лактамными фрагментами относится к той же таутомерной системе.

Образование J. Я интерпретирую эту стадию как образование простых эфиров по реакции Мицунобу из обеих гидроксильных групп и 2-метилпропан-1-ола, $\text{CC}(\text{C})\text{CO}$.

Реагенты — трифенилфосфин, $\text{P}(\text{c1ccccc1})(\text{c1ccccc1})\text{c1ccccc1}$, и диизопропилазодикарбоксилат, $\text{CC}(\text{C})\text{OC}(=\text{O})\text{N}=\text{NC}(=\text{O})\text{OC}(\text{C})\text{C}$.

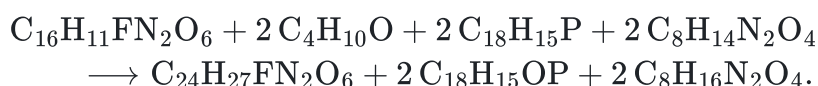
Каждый атом кислорода гидроксильной группы атакует активированный первичный атом углерода спирта, в результате чего образуется фрагмент



Замена двух атомов водорода гидроксильных групп двумя изобутильными группами добавляет C_8H_{16} :



Полный материальный баланс реакции Мицунобу имеет вид



Дополнительные продукты — оксид трифенилфосфина, $O=P(c1ccccc1)(c1ccccc1)c1ccccc1$, и диизопропилгидразин-1,2-дикарбоксилат, $CC(C)OC(=O)NNC(=O)OC(C)C$.

Образование К. Гидроксид-ион, $[OH^-]$, омыляет две метиловые сложноэфирные группы:



Образующийся дикарбоксилат имеет структуру



При подкислении протонами, $[H^+]$, образуется дикарбоновая кислота К:

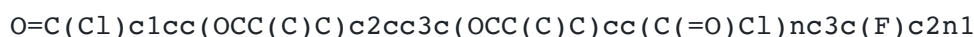


Алкоксильные заместители остаются неизменными.

Образование L. Оксалилхлорид, $O=C(Cl)C(=O)Cl$, сначала превращает обе карбоксильные группы в хлорангидридные:



Промежуточное соединение — дихлорангидрид кислоты К:



Побочные продукты — монооксид углерода, $[C-]\#[O^+]$, диоксид углерода, $O=C=O$, и хлороводород, Cl .

При реакции с двумя эквивалентами пиридин-3-амина, $Nc1ccncc1$, образуются две амидные группы. Триэтиламин, $CCN(CC)CC$, связывает хлороводород:



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

Следовательно, каждое концевое звено в L должно иметь вид



При изображении требуемого лиганда расположите два амидно-пиридинных фрагмента зеркально относительно друг друга на конденсированном ядре. Используйте указанный угол 120° между направлениями выхода связей из ядра и указанные углы 180° во фрагментах. Ориентируйте концевые пиридиновые кольца так, чтобы их два вектора $N \longrightarrow Pd$ были параллельны. Эти конформационные особенности не кодируются обычными записями SMILES, задающими порядок соединения атомов.

3.6 — Хиральность фонарей

Приведённый лиганд M представляет собой дипиридинное производное дигидропиридазина, конденсированного с цикlopентаном. Его энантиомеры можно представить следующим образом:

- **R-M:** $C1(c2cccn2)=C2CCC[C@H]2C(c2cccn2)=NN1$
- **S-M:** $C1(c2cccn2)=C2CCC[C@@H]2C(c2cccn2)=NN1$

Пронумеруем четыре положения лигандов вокруг оси металл–металл числами 0, 1, 2, 3. Для каждого положения запишем два признака: *R/S* и то, находится ли у верхнего атома металла голова или хвост.

Существует восемь собственных вращений, при которых расположения могут совмещаться:

1. Четыре вращения вокруг оси металл–металл, дающие циклические перестановки.
2. Четыре поворота на пол-оборота вокруг перпендикулярных осей. Они меняют циклический порядок на обратный и переставляют верхние и нижние концы, поэтому также меняют местами H и T.

Собственные вращения **никогда не меняют R и S местами**.

Для проверки хиральности отразим каркас относительно его экваториальной плоскости. При этом в каждом положении меняются местами $R \leftrightarrow S$ и $H \leftrightarrow T$. Расположение ахирально тогда и только тогда, когда некоторое собственное вращение совмещает его с этим отражённым расположением.

Для строк (i) и (ii) отражение изменяет число R - и S -лигандов. Вращение не может устранить это изменение. Поэтому во всех ячейках этих строк стоит **C**.

Для двух строк с равным числом конфигураций:

- **НННН**: Как цис-RRSS, так и транс-RSRS допускают отражение относительно вертикальной плоскости, меняющее местами соответствующие положения R и S . В обоих случаях стоит **A**.
- **НННТ**: Единственный лиганд с обратной ориентацией не позволяет операции симметрии поменять местами все положения R и S , сохранив расположение голов. В обоих случаях стоит **C**.
- **цис-ННТТ**: В случае цис-RRSS инверсия правильно меняет местами обе пары признаков. В случае транс-RSRS это делает отражение относительно подходящей вертикальной плоскости. В обоих случаях стоит **A**.
- **транс-НТНТ**: Сочетание с цис-RRSS не обладает требуемой несобственной симметрией и обозначается **C**. Сочетание с транс-RSRS обладает зеркально-поворотной осью четвёртого порядка, S_4 , и обозначается **A**.

Последний случай показывает, почему одного лишь отсутствия очевидной плоскости симметрии недостаточно для установления хиральности: операция S_4 также делает структуру ахиральной.

3.7 — Число изомеров

Мы считаем расположения эквивалентными только относительно восьми **собственных вращений**, описанных выше. Зеркально связанные структуры учитываются отдельно, если они не совмещаются.

До отождествления расположений, связанных вращениями, числа вариантов расположения голов в столбцах (1)–(4) равны

$$\mathbf{n} = (2, 8, 4, 2).$$

Здесь учтены НННН/ТТТТ, восемь вариантов с соотношением три к одному, четыре варианта с соотношением два к двум и соседним расположением одинаковых концов, а также два чередующихся варианта.

Строка (i): все конфигурации одинаковы.

При фиксированной конфигурации RRRR все варианты расположения голов внутри каждого столбца эквивалентны относительно вращений. Поэтому на каждый столбец приходится одно расположение. SSSS даёт отдельный энантиомер:

$$(2, 2, 2, 2).$$

Строка (ii): одна конфигурация отличается.

Зафиксируем положение единственного S -лиганда в RRRS. Два собственных вращения сохраняют это расположение R/S : тождественное преобразование и поворот на пол-оборота вокруг перпендикулярной оси, проходящей через единственный отличающийся лиганд и противоположный ему лиганд.

Поворот на пол-оборота заменяет все головы хвостами и наоборот и не оставляет неизменным ни одного распределения голов по пронумерованным положениям. Следовательно, для RRRS существует $n/2$ расположений. Энантиомерный состав SSSR удваивает это число:

$$(2, 8, 4, 2).$$

Строка (iii): цис-RRSS.

Зафиксируем циклическую последовательность RRSS. Группа вращений, сохраняющих её, содержит два элемента. Нетождественный элемент меняет местами два положения R , меняет местами два положения S и заменяет Н/Т на противоположные.

Числа распределений голов, которые он оставляет неизменными, равны

$$\mathbf{f} = (0, 0, 2, 2).$$

По формуле подсчёта Бёрнсайда получаем

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{f}}{2} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (0, 0, 2, 2)}{2} = (1, 4, 3, 2).$$

Строка (iv): транс-RSRS.

Чередующееся расположение R/S сохраняется при четырёх собственных вращениях. Помимо тождественного преобразования, поворот на пол-оборота вокруг продольной оси оставляет неизменными

$$\mathbf{g} = (2, 0, 0, 2)$$

распределений голов. Ни один из двух поворотов на пол-оборота вокруг перпендикулярных осей не сохраняет ни одного распределения голов, поскольку каждый из них должен был бы заменить Н/Т на противоположное значение в положении, которое он оставляет на месте.

Таким образом,

$$\frac{\mathbf{n} + \mathbf{g}}{4} = \frac{(2, 8, 4, 2) + (2, 0, 0, 2)}{4} = (1, 2, 1, 1).$$

Для независимой проверки заметим, что исходно имеется $2^4 \times 2^4 = 256$ распределений по пронумерованным положениям. Формула Бёрнсайда для всех восьми собственных вращений даёт

$$N = \frac{256 + 2(4) + 16 + 2(0) + 2(16)}{8} = 39.$$

Суммирование значений в ячейках, отмеченных А, даёт семь ахиральных структур. Остальные $39 - 7 = 32$ структуры образуют шестнадцать пар энантиомеров.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 4: Жизнь теннисных мячей

6% от общего числа баллов

4.1	4.2	4.3	4.4	Итого
3	16	5	16	40



Эта задача посвящена невероятному Рафаэлю Надалю — настоящей легенде тенниса, завершившему свою выдающуюся карьеру в 2024 году.

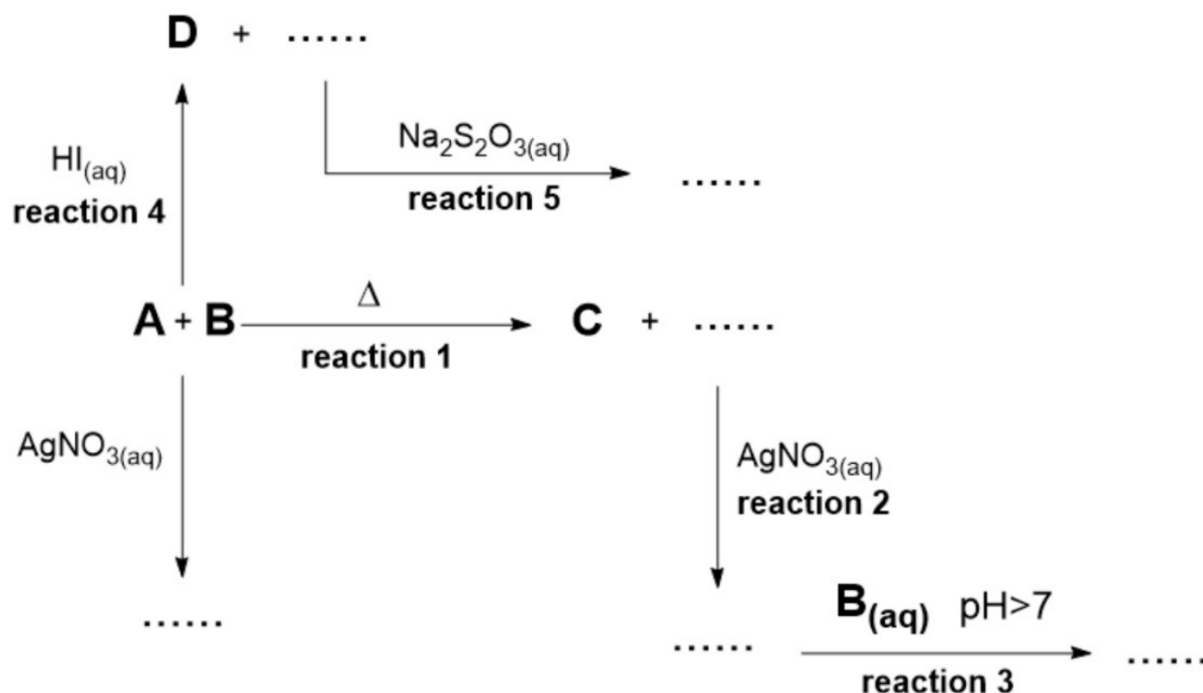
Теннисный чемпионат Дубая — престижный турнир, ежегодно проводимый в ОАЭ. Многие ведущие теннисисты мира, в том числе Рафаэль Надаль, Роджер Федерер, Новак Джокович и Энди Маррей, становились его победителями.

Состав теннисных мячей менялся на протяжении сотен лет. Для обеспечения хорошего отскока внутри современных теннисных мячей создают давление выше атмосферного. Однако старые полые теннисные мячи содержали лишь воздух при атмосферном давлении.

В этой задаче считайте, что внутренний радиус теннисного мяча равен $R = 3.0$ см и остаётся постоянным в течение всего процесса повышения давления. Примите, что воздух содержит 20% O_2 и 80% N_2 по объёму. Считайте, что избыточное давление не вызывает расширения мяча.

4.1 Рассчитайте массу m (в г) воздуха внутри старого теннисного мяча при $T_0 = 25^\circ\text{C}$.

Впоследствии химики обнаружили способ повышать давление внутри мяча выше атмосферного с помощью реакции между соединениями **A** и **B**, в которой образуется газ **C** (создающий дополнительное внутреннее давление), а также другие газообразные продукты.



Капсулу, содержащую $m_{\text{mix}} = 0.3389 \text{ g}$ стехиометрической смеси двух белых неорганических соединений **A** и **B**, поместили внутрь мяча, заполненного воздухом при атмосферном давлении. При нагревании они полностью прореагировали внутри мяча с образованием газа **C** и других продуктов (**реакция 1**), в результате чего общее давление внутри мяча составило $p = 1.600 \text{ atm}$ (при 25°C). После вскрытия мяча весь находившийся внутри остаток собрали и растворили в воде. При добавлении к этому раствору нитрата серебра по каплям выпал белый осадок (**реакция 2**). Собранный осадок можно было частично растворить в концентрированном водном растворе **B**. При повышении pH этой смеси осадок растворился полностью (**реакция 3**). Если такую же исходную капсулу **A+B** растворить в воде и добавить концентрированный раствор нитрата серебра, образуется $m_{\text{precipitate}} = 0.8224 \text{ g}$ белого осадка, что приблизительно вдвое превышает массу осадка, образовавшегося в **реакции 2**.

При растворении капсулы **A+B** в растворе HI началось выделение газа **D**, а раствор приобрёл бурую окраску (**реакция 4**). При последующем добавлении тиосульфата натрия эта окраска исчезла (**реакция 5**).

Плотности газов **C** и **D** различаются не более чем на 10%.

4.2 Запишите химические формулы соединений **A–D**.

4.3 Запишите уравнения **реакций 1–5**.

Давление внутри современных теннисных мячей составляет $p_0 = 1.80 \text{ atm}$. Они продаются в герметичной банке под давлением, причём давление в банке равно давлению внутри мяча, чтобы предотвратить выход газа при хранении.

Обычные мячи содержат воздух, а мячи премиум-класса — чистый N_2 . После открытия банки начинается снижение давления, и газ диффундирует из мячей, пока внутреннее давление не достигнет атмосферного. Считайте, что газ ни в какой момент не

диффундирует внутрь мячей. Энергия активации процесса снижения давления в мяче премиум-класса равна $E_A = 50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Скорость снижения давления в мяче (давление/время) можно описать уравнениями, аналогичными используемым в химической кинетике. При $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$ после открытия банки давление в мячах премиум-класса снижается до $p_1 = 1.40 \text{ atm}$ через $t_1 = 241 \text{ h}$ и до $p_2 = 1.19 \text{ atm}$ примерно через $t_2 = 21$ день. Начальная скорость снижения давления в обычных мячах на 10% выше, чем в мячах премиум-класса.

4.4a Покажите, что процесс снижения давления имеет первый кинетический порядок, **рассчитав** константу скорости снижения давления k_{N_2} для N_2 в h^{-1} .

Примечание: если вам не удалось получить ответ, в дальнейших расчётах используйте $k_{\text{N}_2} = 10^{-3} \text{ h}^{-1}$.

4.4b Рассчитайте константу скорости (снижения давления) k_{O_2} для O_2 в h^{-1} , **считая**, что скорости для обоих газов складываются.

Сегодня не только день теоретического тура IChO 2025, но и (что, возможно, менее важно) день полуфиналов Уимблдона. Матч Аманды Анисимовой начнётся через $t_{\text{match}} = 12.0 \text{ h}$ от настоящего момента. По прогнозу, температура сегодня в Уимблдоне будет постоянной и составит $T_W = 30.0^\circ\text{C}$. Предположим, что банку с новым комплектом **мячей премиум-класса**, которые были изготовлены и помещены в банку при $T_0 = 25.0^\circ\text{C}$, открывают сейчас, и мячи быстро нагреваются до $T_W = 30.0^\circ\text{C}$.

4.4c Рассчитайте давление p_{start} (в атм) внутри мячей к началу матча.

Периодическая таблица и справочные данные

Физические постоянные и формулы

Постоянная Авогадро	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96485 C mol^{-1}
Постоянная Планка	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Скорость света в вакууме	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Масса электрона	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Заряд электрона	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Атмосферное давление	p_{atm}	101325 Pa
Ионное произведение воды при 298 K	K_W	10^{-14}

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Площадь треугольника	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
Объём куба	$V = a^3$
Объём шара	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Площадь поверхности шара	$S = 4\pi r^2$
Уравнение состояния идеального газа	$pV = nRT$
Частота света	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Закон Бугера — Ламберта — Бера	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
Чисто спиновый магнитный момент	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Уравнение Гендерсона — Хассельбаха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Интегральное кинетическое уравнение 0 th порядка	$[A] = [A]_0 - kt$
Интегральное кинетическое уравнение 1 st порядка	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Уравнение Аррениуса	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
Энтальпия	$H = U + pV$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Стандартное изменение энергии Гиббса	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
Уравнение Клаузиуса — Клапейрона	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Удельная теплоёмкость	$Q = mC_p \Delta T$
Повышение температуры кипения	$\Delta T = iK_b m_i$
Понижение температуры замерзания	$\Delta T = iK_f m_i$

Считайте все газы идеальными, если не указано иное.

При расчёте констант равновесия все концентрации отнесены к концентрации 1 mol dm^{-3} .

Периодическая таблица

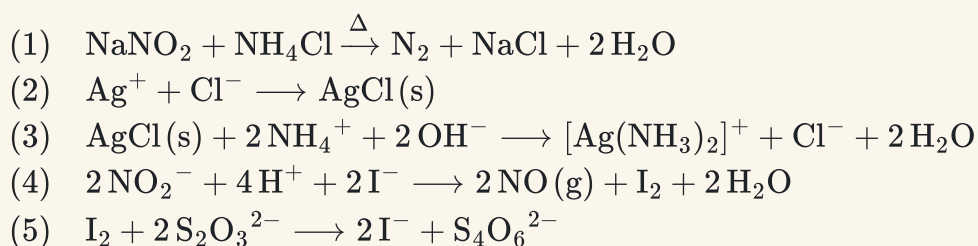
1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc 101.07	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** $m = 0.133 \text{ g}$, или 0.13 g с двумя значащими цифрами.
- **4.2:** **A:** NaNO_2 , нитрит натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}^-]\text{N}=\text{O}$; **B:** NH_4Cl , хлорид аммония, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Cl}^-]$; **C:** N_2 , азот, $\text{N}\equiv\text{N}$; **D:** NO , монооксид азота (оксид азота(II)), $[\text{N}]=\text{O}$.
- **4.3:** Уравнения с расставленными коэффициентами, записанные в сокращённой ионной форме там, где это уместно:



Названия и SMILES дополнительных химических частиц приведены в решении.

- **4.4a:** Первый порядок по избыточному давлению $p - p_{\text{atm}}$, причём

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

- **4.4b:**

$$k_{\text{O}_2} = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

• 4.4с:

$$p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}.$$

Решение

4.1

Чтобы отличать радиус мяча от газовой постоянной, обозначим радиус как $r = 0.030 \text{ m}$.
Внутренний объём равен

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0.030 \text{ m})^3 = 1.13097 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

При $T_0 = 298.15 \text{ K}$ количество вещества воздуха составляет

$$n_{\text{air}} = \frac{p_{\text{atm}}V}{RT_0} = \frac{101325(1.13097 \times 10^{-4})}{8.314(298.15)} = 4.62300 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Для идеальных газов объёмные доли равны мольным долям. Компонентами являются кислород, O_2 , $\text{O}=\text{O}$, и азот, N_2 , $\text{N}\equiv\text{N}$. Таким образом,

$$\overline{M} = 0.20(2 \times 16.00) + 0.80(2 \times 14.01) = 28.816 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$m = n_{\text{air}}\overline{M} = (4.62300 \times 10^{-3})(28.816) = 0.133216 \text{ g}.$$

$$m \approx 0.133 \text{ g} \approx 0.13 \text{ g с двумя значащими цифрами}.$$

4.2

Дополнительное давление создаётся газом **C**. Поскольку объём и конечная температура не изменяются,

$$n_C = \frac{(p - p_{\text{atm}})V}{RT_0} = 0.600 n_{\text{air}} = 2.77380 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Качественные наблюдения позволяют определить реагенты следующим образом.

Белый осадок, полученный из конечного остатка, соответствует хлориду серебра, AgCl . Его растворение при повышении pH в растворе **B** указывает на образование аммиачного комплекса: повышение pH приводит к превращению ионов аммония в аммиак, который растворяет хлорид серебра с образованием иона диамминсеребра(I). Это указывает на то, что **B** — хлорид аммония.

Другой реагент должен при нагревании образовывать газ при взаимодействии с ионами аммония и окислять иодид до иода в кислой среде. Нитрит удовлетворяет обоим требованиям:



а в кислой среде нитрит окисляет иодид и восстанавливается до монооксида азота.

Следовательно, **C** — азот, а **D** — монооксид азота.

Их молярные массы равны

$$M_C = 28.02 \text{ g mol}^{-1}, \quad M_D = 30.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

При одинаковых температуре и давлении плотность газа пропорциональна его молярной массе, поэтому

$$\frac{\rho_D - \rho_C}{\rho_C} = \frac{30.01 - 28.02}{28.02} = 0.0710 = 7.10\%,$$

что удовлетворяет указанному ограничению.

Данные об осаждении солей серебра позволяют определить катион соединения **A**. До нагревания в осадок выпадают как хлорид, так и нитрит:



Для смеси нитрита одновалентного металла и хлорида аммония в соотношении 1:1 каждый моль реакционной смеси даёт по одному молю каждого осадка. Их молярные массы равны

$$M(\text{AgCl}) = 107.87 + 35.45 = 143.32 \text{ g mol}^{-1},$$

$$M(\text{AgNO}_2) = 107.87 + 14.01 + 32.00 = 153.88 \text{ g mol}^{-1}.$$

Таким образом, исходному осадку соответствует

$$n = \frac{0.8224}{143.32 + 153.88} = 2.76716 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Поскольку

$$M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 14.01 + 4(1.008) + 35.45 = 53.492 \text{ g mol}^{-1},$$

расчётная молярная масса **A** составляет

$$M_A = \frac{0.3389}{2.76716 \times 10^{-3}} - 53.492 = 68.980 \text{ g mol}^{-1}.$$

Вычитая вклад нитрит-иона, получаем молярную массу катиона:

$$68.980 - (14.01 + 32.00) = 22.970 \text{ g mol}^{-1},$$

что соответствует натрию, 22.99 g mol^{-1} . Следовательно, **A** — нитрит натрия.

Таким образом, все вещества определены:

Соединение	Формула	Название	SMILES
A	NaNO_2	Нитрит натрия	[Na+].[O-]N=O
B	NH_4Cl	Хлорид аммония	[NH4+].[Cl-]
C	N_2	Азот	N#N
D	NO	Монооксид азота (оксид азота(II))	[N]=O

Прямая проверка для предложенной смеси даёт

$$n_{\text{reaction}} = \frac{0.3389}{69.00 + 53.492} = 2.76671 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Отсюда получаем

$$m_{\text{initial precipitate}} = n_{\text{reaction}}(143.32 + 153.88) = 0.82227 \text{ g},$$

что согласуется с 0.8224 g. После нагревания остаётся только осадок хлорида:

$$m_{\text{reaction 2}} = n_{\text{reaction}}(143.32) = 0.39653 \text{ g}.$$

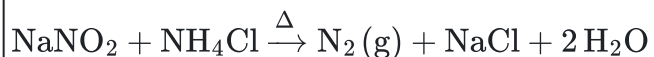
Отношение их масс равно

$$\frac{0.82227}{0.39653} = 2.0737,$$

что согласуется со словами «приблизительно вдвое». Расчётное конечное давление составляет 1.5985 atm, что согласуется с указанным значением 1.600 atm с учётом того, что радиус задан с двумя значащими цифрами.

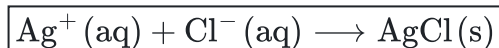
4.3

Реакция 1: получение азота при нагревании



Азот в ионе аммония имеет степень окисления -3 , а азот в нитрит-ионе $+3$. Оба превращаются в азот со степенью окисления ноль. При конечной температуре вода в рамках модели, заданной в условии задачи, рассматривается как конденсированный продукт.

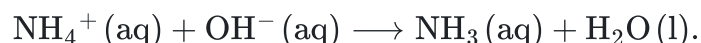
Реакция 2: осаждение хлорида серебра



Источником хлорид-ионов служит остаток хлорида натрия.

Реакция 3: растворение за счёт образования аммиачного комплекса

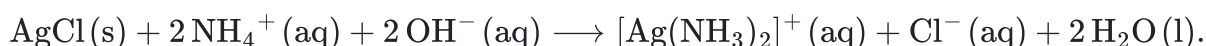
Повышение pH приводит к образованию аммиака:



Аммиак связывает серебро(I), смещая равновесие растворения:

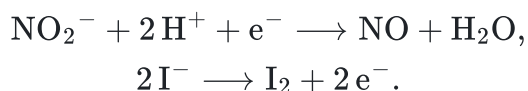


Сложение этих уравнений даёт эквивалентное суммарное уравнение, в котором явно учтены ионы аммония из **B** и добавленное основание:

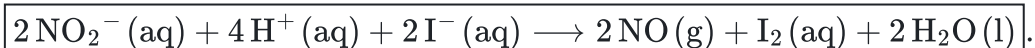


Реакция 4: окисление иодида нитритом в кислой среде

Нитрит восстанавливается, при этом степень окисления азота изменяется с $+3$ до $+2$, а иодид окисляется до иода:

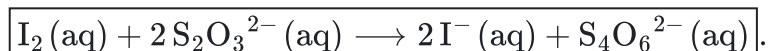


Складывая полуреакции, получаем



Выделившийся иод обуславливает бурю окраску.

Реакция 5: восстановление иода тиосульфатом



Иод восстанавливается до иодида, а тиосульфат окисляется до тетраионата, в результате чего бурая окраска исчезает.

Названия и SMILES дополнительных химических частиц, использованных выше, приведены ниже:

Формула	Название	SMILES
NaCl	Хлорид натрия	[Na+] . [Cl-]
H ₂ O	Вода	O
Ag ⁺	Ион серебра(I)	[Ag+]
Cl ⁻	Хлорид-ион	[Cl-]
AgCl	Хлорид серебра(I)	[Ag+] . [Cl-]
AgNO ₂	Нитрит серебра(I)	[Ag+] . [O-]N=O
NH ₄ ⁺	Ион аммония	[NH4+]
OH ⁻	Гидроксид-ион	[OH-]
NH ₃	Аммиак	N
[Ag(NH ₃) ₂] ⁺	Ион диамминсеребра(I)	[NH3] -> [Ag+] <- [NH3]
NO ₂ ⁻	Нитрит-ион	[O-]N=O
H ⁺	Ион водорода, протон	[H+]
I ⁻	Иодид-ион	[I-]
I ₂	Иод	I I
S ₂ O ₃ ²⁻	Тиосульфат-ион	[O-]S(=O)(=O)[S-]
S ₄ O ₆ ²⁻	Тетратионат-ион	[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]

В записях SMILES солей разделённые точками фрагменты обозначают составляющие соль ионы, а не кристаллическую решётку. Запись SMILES с донорно-акцепторными связями для диамминсеребра(I) не задаёт его приблизительно линейную координационную геометрию N–Ag–N.

4.4a

Давление приближается к атмосферному. Следовательно, величина, убывающая до нуля, — это избыточное давление

$$q = p - p_{\text{atm}}.$$

Для процесса снижения давления первого порядка

$$-\frac{dq}{dt} = k_{\text{N}_2} q, \quad q(t) = q_0 e^{-k_{\text{N}_2} t}.$$

Отсюда

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{p_0 - p_{\text{atm}}}{p(t) - p_{\text{atm}}} \right).$$

По первому измерению

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{241 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.40 - 1.00} \right) = \frac{\ln 2}{241 \text{ h}} = 2.87613 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

По второму измерению, учитывая, что 21 days = 504 h,

$$k_{\text{N}_2} = \frac{1}{504 \text{ h}} \ln \left(\frac{1.80 - 1.00}{1.19 - 1.00} \right) = 2.85236 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

Эти значения согласуются в пределах примерно 0.8%, что соответствует приближённому значению второго времени и округлённым значениям давления. В частности, первое значение даёт

$$p(504 \text{ h}) = 1.00 + 0.80e^{-(2.87613 \times 10^{-3})(504)} = 1.18774 \text{ atm},$$

что после округления совпадает с указанным значением 1.19 atm.

Таким образом, данные подтверждают убывание избыточного давления по закону первого порядка с константой скорости

$$k_{\text{N}_2} = 2.88 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4b

При том же начальном избыточном давлении q_0 начальная скорость снижения давления в мяче премиум-класса равна

$$v_{\text{premium},0} = k_{\text{N}_2} q_0.$$

В заданной модели аддитивных скоростей начальная скорость для воздуха представляет собой сумму, взвешенную по долям компонентов:

$$v_{\text{air},0} = (0.80k_{\text{N}_2} + 0.20k_{\text{O}_2})q_0.$$

Давление в мяче, заполненном воздухом, вначале снижается на 10% быстрее, поэтому

$$0.80k_{\text{N}_2} + 0.20k_{\text{O}_2} = 1.10k_{\text{N}_2}.$$

Следовательно,

$$k_{\text{O}_2} = \frac{1.10 - 0.80}{0.20} k_{\text{N}_2} = 1.50k_{\text{N}_2},$$

и

$$k_{\text{O}_2} = 1.50(2.87613 \times 10^{-3}) = 4.31 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}.$$

4.4c

Сначала рассчитаем константу скорости при 30.0 °C:

$$T_0 = 298.15 \text{ K}, \quad T_W = 303.15 \text{ K}.$$

Из уравнения Аррениуса следует

$$\ln \left(\frac{k_W}{k_0} \right) = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_W} \right).$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} \frac{k_W}{k_0} &= \exp \left[\frac{50000}{8.314} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{303.15} \right) \right] = 1.39471, \\ k_W &= (2.87613 \times 10^{-3})(1.39471) = 4.01137 \times 10^{-3} \text{ h}^{-1}. \end{aligned}$$

Быстрое изменение температуры также немедленно повышает давление. При постоянном объёме и до заметной потери газа

$$p(0^+) = p_0 \frac{T_W}{T_0} = 1.80 \frac{303.15}{298.15} = 1.83019 \text{ atm}.$$

Затем полученное избыточное давление убывает в течение 12.0 h:

$$p_{\text{start}} = p_{\text{atm}} + [p(0^+) - p_{\text{atm}}] e^{-k_W t_{\text{match}}}.$$

Подстановка даёт

$$p_{\text{start}} = 1.000 + (1.83019 - 1.000) e^{-(4.01137 \times 10^{-3})(12.0)} = 1.79117 \text{ atm.}$$

$$\boxed{p_{\text{start}} = 1.79 \text{ atm}}.$$

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

Задача 5: Многоступенчатое опреснение мгновенным испарением с использованием солнечной энергии

6.5% от общего числа баллов

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	Всего
2	2	3	2	2	2	1	2	16

В засушливом климате ОАЭ пресная вода является дефицитным ресурсом. Для получения пресной воды страна использует опреснительные установки, работающие на солнечной энергии. На одном из опреснительных предприятий Дубая применяется процесс многоступенчатого мгновенного испарения (MSF). При опреснении методом MSF морскую воду нагревают, пропуская через ряд теплообменников, пока она не достигнет температуры насыщения при высоком давлении. При снижении давления эта перегретая морская вода выделяет чистый водяной пар и вновь достигает состояния насыщения; такой процесс называют мгновенным испарением.



Считайте, что морская вода в Дубае имеет температуру $T_0 = 25.00^\circ\text{C}$ и представляет собой водный раствор с массовой долей NaCl 3.45 %. Считайте, что NaCl в воде полностью диссоциирует на ионы.

Температура кипения морской воды выше, чем чистой воды. Эбулиоскопическая постоянная равна $K_b = 0.5120 \text{ K kg mol}^{-1}$.

5.1 Рассчитайте температуру кипения T (в $^\circ\text{C}$) морской воды в Дубае при атмосферном давлении.

Если вам не удалось получить ответ, используйте в дальнейших расчётах температуру 373.50 K .

5.2 Рассчитайте массовую долю NaCl в процентах, w_{NaCl} , в воде с температурой кипения $T_b = 378.00 \text{ K}$.

5.3 Температура кипения морской воды также повышается с увеличением давления.

Рассчитайте температуру кипения T (в $^{\circ}\text{C}$) **исходной морской воды в Дубае** при давлении $p = 2.50 \text{ atm}$. Удельная теплота парообразования воды равна $E_{\text{vap}} = 2260 \text{ kJ kg}^{-1}$ (40.716 кДж/моль). Считайте, что для морской воды она имеет такое же значение.

На предприятии камера мгновенного испарения (объёмом $V = 100 \text{ L}$) содержит 1.00 кг морской воды в жидком состоянии при $T_1 = 90.0^{\circ}\text{C}$.

Затем ещё 1.00 кг морской воды перегревают до $T_2 = 110.0^{\circ}\text{C}$ при высоком давлении и добавляют в эту камеру, где снижение давления вызывает превращение части воды в пар.

После установления равновесия температура в камере составила $T_f = 97.0^{\circ}\text{C}$. Считайте, что потерь энергии не было и что удельная теплота парообразования не зависит от температуры.

Удельная теплоёмкость морской воды равна $C_p = 3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$; считайте её не зависящей от температуры. Плотность морской воды равна $d = 1025 \text{ kg m}^{-3}$.

5.4 Рассчитайте количество вещества испарившейся воды n (в моль), считая, что удельная теплота парообразования не зависит от давления, а теплоёмкостью водяного пара в камере можно пренебречь.

Если вам не удалось получить ответ, используйте в дальнейших расчётах 0.56 моль .

5.5 Считая, что **начальное** давление пара в камере до добавления перегретой воды составляло $p_i = 0.690 \text{ atm}$, **рассчитайте** конечное давление пара p_f (в атм) в камере, считая водяной пар идеальным газом.

5.6 Рассчитайте тепловую энергию E (в кВт·ч), необходимую для нагревания 1.00 кг морской воды от $T_1 = 25.0^{\circ}\text{C}$ до $T_2 = 110.0^{\circ}\text{C}$.

Если вам не удалось получить ответ, используйте в дальнейших расчётах 0.1 кВт·ч .

5.7 Предприятие производит $50\,000 \text{ m}^3$ чистой воды в сутки. Морская вода из Дубая проходит на предприятии 30 циклов мгновенного испарения, в результате которых суммарно удаётся извлечь 85% содержащейся в ней воды. **Рассчитайте** массу m (в кг) морской воды из Дубая, необходимую в сутки.

Если вам не удалось получить ответ, используйте в дальнейших расчётах $6.0 \times 10^7 \text{ кг}$.

Для экономии энергии на предприятиях эффективно используются теплообменники. Можно считать, что полная энергия, необходимая предприятию, равна энергии, требуемой для нагревания всей морской воды от $T_1 = 25.0^{\circ}\text{C}$ до $T_2 = 110.0^{\circ}\text{C}$.

5.8 Считая, что солнечная панель площадью 10 m^2 имеет среднюю мощность 2.00 кВт в течение 12 часов работы ежедневно, а эффективность использования энергии составляет 67%, **рассчитайте** число панелей N , необходимых предприятию.

Периодическая таблица и справочные данные

Физические постоянные и формулы

Постоянная Авогадро	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96485 C mol^{-1}
Постоянная Планка	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Скорость света в вакууме	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Масса электрона	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Заряд электрона	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Атмосферное давление	p_{atm}	101325 Pa
Ионное произведение воды при 298 K	K_w	10^{-14}

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Площадь треугольника	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
Объём куба	$V = a^3$
Объём шара	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Площадь поверхности шара	$S = 4\pi r^2$
Уравнение состояния идеального газа	$pV = nRT$
Частота света	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Закон Бугера — Ламберта — Бера	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
Чисто спиновый магнитный момент	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Уравнение Гендерсона — Хассельбаха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Интегральное кинетическое уравнение реакции порядка 0 th	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Интегральное кинетическое уравнение реакции порядка 1 st	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Уравнение Аррениуса	$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$
Энтальпия	$H = U + pV$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Стандартное изменение энергии Гиббса	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$

Уравнение Клаузиуса — Клапейрона	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Удельная теплоёмкость	$Q = mC_p \Delta T$
Повышение температуры кипения	$\Delta T = iK_b m_i$
Понижение температуры замерзания	$\Delta T = iK_f m_i$

Считайте все газы идеальными, если не указано иное.

При расчётах констант равновесия все концентрации отнесены к концентрации 1 mol dm^{-3} .

Периодическая таблица

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1:** $T = 100.63^\circ\text{C}$.
- **5.2:** $w_{\text{NaCl}} = 21.7\%$ по массе.
- **5.3:** $T = 128.7^\circ\text{C}$.
- **5.4:** $n = 0.567 \text{ mol}$.
- **5.5:** $p_f = 0.886 \text{ atm}$, с учётом объёма, занимаемого жидкостью.
- **5.6:** $E = 0.0909 \text{ kWh}$.
- **5.7:** $m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg}$ морской воды в сутки.
- **5.8:** $N \approx 3.4 \times 10^5$ панелей; расчёт по номинальным значениям даёт минимум **344 422 панели**.

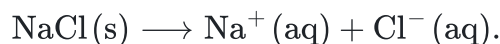
В пунктах 5.7–5.8 используется $\rho_{\text{чистая вода}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$.

Решение

Рассматриваемые химические частицы: вода, H_2O , SMILES O ; ион натрия, Na^+ , SMILES $[\text{Na}^+]$; и хлорид-ион, Cl^- , SMILES $[\text{Cl}^-]$. Хлорид натрия, NaCl , имеет ионное представление SMILES $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

5.1 — Температура кипения при атмосферном давлении (2 балла)

При полной диссоциации из каждой формульной единицы образуются два иона:



Таким образом, изотонический коэффициент Вант-Гоффа равен $i = 2$. По данным периодической таблицы,

$$M(\text{NaCl}) = 22.99 + 35.45 = 58.44 \text{ g mol}^{-1}.$$

Возьмём 100.00 g морской воды. Она содержит 3.45 g соли и 96.55 g = 0.09655 kg воды. Её моляльность равна

$$b = \frac{3.45 \text{ g} / (58.44 \text{ g mol}^{-1})}{0.09655 \text{ kg}} = 0.611444 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Повышение температуры кипения составляет

$$\Delta T_b = i K_b b = 2(0.5120)(0.611444) = 0.626119 \text{ K}.$$

При атмосферном давлении чистая вода кипит при 100.00 °C, поэтому

$$\boxed{T = 100.63 \text{ }^\circ\text{C}}.$$

Соответствующая абсолютная температура, которую сохраним для пункта 5.3, равна 373.776119 K.

5.2 — Массовая доля соли в процентах при температуре кипения 378.00 K (2 балла)

При атмосферном давлении

$$\Delta T_b = 378.00 - 373.15 = 4.85 \text{ K}.$$

Следовательно,

$$b = \frac{\Delta T_b}{i K_b} = \frac{4.85}{2(0.5120)} = 4.736328 \text{ mol kg}^{-1}.$$

Для 1.000 kg воды необходимая масса соли равна

$$m_{\text{NaCl}} = (4.736328 \text{ mol})(58.44 \text{ g mol}^{-1}) = 276.791 \text{ g}.$$

Для расчёта массовой доли в процентах используется полная масса раствора:

$$w_{\text{NaCl}} = \frac{276.791}{1000 + 276.791} \times 100\% = 21.6786\%.$$

$$\boxed{w_{\text{NaCl}} = 21.7\%}.$$

5.3 — Температура кипения при 2.50 атм (3 балла)

В качестве опорного значения используем температуру кипения исходной морской воды из пункта 5.1:

$$P_{\text{ref}} = 1.00 \text{ atm}, \quad T_{\text{ref}} = 373.776119 \text{ K}.$$

При заданной постоянной молярной энтальпии парообразования

$$\Delta H_{\text{vap}} = 40716 \text{ J mol}^{-1},$$

уравнение Клаузиуса — Клапейрона даёт

$$\ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right).$$

После преобразования получаем

$$T = \left[\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{R}{\Delta H_{\text{vap}}} \ln \left(\frac{P}{P_{\text{ref}}} \right) \right]^{-1}.$$

Подстановка даёт

$$T = \left[\frac{1}{373.776119} - \frac{8.314}{40716} \ln(2.50) \right]^{-1} = 401.881381 \text{ K}.$$

Таким образом,

$$\boxed{T = 128.7^\circ \text{C}}.$$

5.4 — Количество вещества испарившейся воды (2 балла)

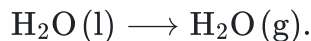
При охлаждении от 110.0°C до 97.0°C горячая морская вода отдаёт теплоту:

$$Q_{\text{hot}} = m_2 C_p (T_2 - T_f) = (1.00)(3.85)(110.0 - 97.0) = 50.05 \text{ kJ}.$$

На нагревание исходной морской воды от 90.0°C до 97.0°C затрачивается

$$Q_{\text{cold}} = m_1 C_p (T_f - T_1) = (1.00)(3.85)(97.0 - 90.0) = 26.95 \text{ kJ}.$$

При отсутствии теплотерь и пренебрежимо малой теплоёмкости пара оставшаяся энергия расходуется на испарение:



Следовательно,

$$n \Delta H_{\text{vap}} = Q_{\text{hot}} - Q_{\text{cold}} = 23.10 \text{ kJ}.$$

$$n = \frac{23.10 \text{ kJ}}{40.716 \text{ kJ mol}^{-1}} = 0.567345 \text{ mol}.$$

$$\boxed{n = 0.567 \text{ mol}}.$$

Соответствующая масса испарившейся воды равна

$$m_{\text{evap}} = \frac{23.10}{2260} = 0.0102212 \text{ kg}.$$

5.5 — Конечное давление пара (2 балла)

Первоначально присутствовавший пар остаётся в камере, и к нему добавляется вновь испарившаяся вода. Необходимо учесть как изменение температуры, так и изменение объёма пространства, занимаемого паром.

Вначале

$$T_i = 363.15 \text{ K}, \quad V_{g,i} = V - \frac{m_1}{d} = 0.100 - \frac{1.00}{1025} = 0.0990244 \text{ m}^3.$$

Поэтому начальное количество вещества пара равно

$$n_i = \frac{p_i V_{g,i}}{RT_i} = \frac{(0.690 \times 101325)(0.0990244)}{(8.314)(363.15)} = 2.29304 \text{ mol.}$$

Конечная масса жидкости равна

$$m_{l,f} = 1.00 + 1.00 - m_{\text{evap}} = 1.989779 \text{ kg.}$$

Используя заданную плотность жидкости, получаем

$$V_{g,f} = 0.100 - \frac{1.989779}{1025} = 0.0980588 \text{ m}^3.$$

При $T_f = 370.15 \text{ K}$

$$n_f = n_i + n = 2.29304 + 0.567345 = 2.86039 \text{ mol.}$$

Таким образом,

$$p_f = \frac{n_f RT_f}{V_{g,f}} = \frac{(2.86039)(8.314)(370.15)}{0.0980588} = 8.9769 \times 10^4 \text{ Pa,}$$

и

$$\boxed{p_f = 0.886 \text{ atm}}.$$

Если пренебречь объёмом жидкости и считать, что объём пара на протяжении всего процесса составляет 100 L, соответствующее приближение даёт

$$p_f = p_i \frac{T_f}{T_i} + \frac{nRT_f}{V} = 0.876 \text{ atm.}$$

5.6 — Энергия, необходимая для нагревания 1.00 кг морской воды (2 балла)

Повышение температуры составляет

$$\Delta T = 110.0 - 25.0 = 85.0 \text{ K.}$$

Следовательно,

$$E = mC_p \Delta T = (1.00 \text{ kg})(3.85 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1})(85.0 \text{ K}) = 327.25 \text{ kJ.}$$

Используя 1 kWh = 3600 kJ, получаем

$$E = \frac{327.25}{3600} = 0.0909028 \text{ kWh.}$$

$$\boxed{E = 0.0909 \text{ kWh}}.$$

5.7 — Суточная потребность в морской воде (1 балл)

При обычном приближении $\rho_{\text{чистая вода}} = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ масса получаемой за сутки чистой воды равна

$$m_{\text{product}} = (50000 \text{ m}^3)(1000 \text{ kg m}^{-3}) = 5.0000 \times 10^7 \text{ kg.}$$

Массовая доля воды в исходном растворе составляет

$$w_{\text{water}} = 1 - 0.0345 = 0.9655.$$

Поскольку извлекается 85% этой воды,

$$m_{\text{product}} = 0.85(0.9655)m.$$

Отсюда

$$m = \frac{5.0000 \times 10^7}{0.85(0.9655)} = 6.09255 \times 10^7 \text{ kg.}$$

$$m \approx 6.1 \times 10^7 \text{ kg per day.}$$

Указанные 85% — это суммарная степень извлечения за все 30 циклов, поэтому этот коэффициент применяется один раз.

5.8 — Число солнечных панелей (2 балла)

При заданном допущении об утилизации теплоты суточная потребность в тепловой энергии равна энергии, необходимой для однократного нагревания всего суточного объёма поступающей морской воды:

$$E_{\text{day}} = m (0.0909028 \text{ kWh kg}^{-1}) = 5.53829 \times 10^6 \text{ kWh.}$$

Каждая панель за сутки даёт полезную энергию

$$E_{\text{panel}} = (2.00 \text{ kW})(12 \text{ h})(0.67) = 16.08 \text{ kWh.}$$

Заданные 2.00 kW уже являются мощностью одной целой панели площадью 10 m^2 .

Следовательно,

$$N = \frac{E_{\text{day}}}{E_{\text{panel}}} = \frac{5.53829 \times 10^6}{16.08} = 344421.23.$$

Округление вверх до целого числа даёт номинальный минимум:

$$N_{\text{min}} = 344422 \text{ панели.}$$

С точностью, соответствующей заданной эффективности,

$$N \approx 3.4 \times 10^5 \text{ панелей.}$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Преобразование солнечной энергии путём восстановления CO₂

6. Преобразование солнечной энергии путём восстановления CO₂

6% от общего числа баллов

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Всего
5	2	3	3	3	2	4	22

Для решения задачи используйте следующие данные. Считайте, что изменения энтальпии и энтропии реакций не зависят от температуры.

	CO ₂ (g)	CO (g)	O ₂ (g)	Zn (s)	Zn (l)	Zn (g)	ZnO (s)
$\Delta_f H_{298}^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	-393.5	-110.5			6.5	130.4	-350.5
$S_{298}^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7
Температура плавления / K				692.7			2247

	CO ₂ (g)	CO (g)	O ₂ (g)	Zn (s)	Zn (l)	Zn (g)	ZnO (s)
Температура кипения / К					1180		

Фотохимическое восстановление диоксида углерода — перспективный подход как к преобразованию солнечной энергии, так и к снижению содержания CO₂ в атмосфере. Существует несколько способов превращения CO₂ в CO и другие полезные вещества.

Прямое разложение

Прямое разложение CO₂ на CO и O₂ — сильно эндотермический процесс, требующий большого количества энергии, подводимой в виде тепла или света.

6.1 Оцените температуру (в К), при которой в состоянии равновесия при общем давлении 1 бар разлагается половина CO₂.

Каталитическое разложение

Использование каталитических систем металл/оксид металла позволяет существенно снизить температуру разложения CO₂ и облегчает разделение газообразных продуктов благодаря применению термодинамических циклов.

Рассмотрим каталитический цикл на основе системы Zn/ZnO, состоящий из двух реакций. Суммарная реакция представляет собой разложение CO₂ на CO и O₂. **Реакция 1** экзотермическая, а **реакция 2** сильно эндотермическая — реагенты необходимо нагреть до требуемой температуры.

6.2 Запишите уравнения **реакции 1** и **реакции 2**.

Рабочая температура **реакции 1** составляет 1073 К.

6.3 Рассчитайте константу равновесия K для **реакции 1** и **найдите** степень превращения CO₂, x , при этой температуре.

Реакцию 2 проводят при значительно более высокой температуре 2000 К.

6.4 Рассчитайте равновесное давление кислорода $p(\text{O}_2)$ в барах при этой температуре.

Фотокаталитическое восстановление

Фотокаталитическое восстановление CO₂ водой подобно природному фотосинтезу. Растения превращают CO₂ в углеводы, служащие источником энергии, но человеческой цивилизации для получения энергии нужны углеводороды. На пути от CO₂ к C_xH_y возможно образование множества промежуточных продуктов восстановления CO₂.

6.5 Заполните таблицу формулами **одноуглеродных** частиц, образующихся при восстановлении CO₂ и содержащих, помимо **одного** атома С, только атомы Н и/или О. Для каждой частицы указана степень окисления углерода. Для степени окисления +2 приведите формулы как аниона «**анион**», так и нейтральной молекулы «**нейтральная молекула**».

Укажите только **одну** частицу в каждой ячейке.

+3	+2 (анион)	+2 (нейтральная молекула)	0	-2	-4

Видимый свет ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) составляет >40% всего солнечного излучения, достигающего Земли. Свет может поглощаться полупроводниками или красителями, вызывая электронное возбуждение, которое может способствовать протеканию

окислительно-восстановительных реакций. Ниже приведены значения ширины запрещённой зоны некоторых распространённых полупроводников.

Полупроводник	CdS	Ge	Si	SiC	WO ₃	ZrO ₂
Ширина запрещённой зоны / eV	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

6.6 Отметьте полупроводник(и), которые могут возбуждаться видимым светом и потенциально служить фотокатализаторами. **Подтвердите** свой ответ расчётами.

В одном из ранних экспериментов по фотокатализу полупроводник SiC суспендировали в $V = 100 \text{ mL}$ воды и пропускали через суспензию CO₂ со скоростью $v = 3.0 \text{ L min}^{-1}$ ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ atm}$). Суспензию облучали лампой мощностью $P = 500 \text{ W}$ ($\lambda = 365 \text{ nm}$) в течение $t = 7 \text{ h}$. После облучения раствор содержал $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ и $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3} \text{ M}$.

Кажущийся квантовый выход ϕ определяется как:

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

где N_e — число перенесённых электронов, а N_i — число падающих фотонов.

6.7 Рассчитайте общую степень превращения CO₂, η , и кажущийся квантовый выход фотокаталитического восстановления ϕ .

Периодическая таблица и справочные данные

Физические постоянные и формулы

Постоянная Авогадро	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96485 C mol^{-1}
Постоянная Планка	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Скорость света в вакууме	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Масса электрона	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Заряд электрона	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Атмосферное давление	p_{atm}	101325 Pa
Ионное произведение воды при 298 K	K_W	10^{-14}

$$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$$

$$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$$

$$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$$

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

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

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Площадь треугольника

$$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$$

Объём куба	$V = a^3$
Объём шара	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Площадь поверхности шара	$S = 4\pi r^2$
Уравнение состояния идеального газа	$pV = nRT$
Частота света	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Закон Бугера — Ламберта — Бера	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$
Магнитный момент с учётом только спинового вклада	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Уравнение Гендерсона — Хассельбаха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Интегральное кинетическое уравнение реакции 0 th порядка	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Интегральное кинетическое уравнение реакции 1 st порядка	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Уравнение Аррениуса	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
Энтальпия	$H = U + pV$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Стандартное изменение энергии Гиббса	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{cell}}$
Уравнение Клаузиуса — Клапейрона	$\ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
Удельная теплоёмкость	$Q = mC_p \Delta T$
Повышение температуры кипения	$\Delta T = iK_b m_i$
Понижение температуры замерзания	$\Delta T = iK_f m_i$

Считайте все газы идеальными, если не указано иное.

При расчёте констант равновесия все концентрации относятся к концентрации 1 mol dm^{-3} .

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **6.1:** $T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}$.
- **6.2:** При указанных рабочих температурах:
 - Реакция 1: $\text{Zn(l)} + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ZnO(s)} + \text{CO(g)}$.
 - Реакция 2: $\text{ZnO(s)} \longrightarrow \text{Zn(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.
- **6.3:** Для реакции 1 в записанном виде $K = 2.46 \times 10^2$ и $x = 0.99595 \approx 99.6\%$.
- **6.4:** $p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}$.
- **6.5:** Заполните ячейки слева направо: $\text{CO}_2^{\bullet-}$ — радикал-анион диоксида углерода, $[\text{O-}][\text{C}]=\text{O}$; HCOO^- — формиат, $\text{O}=\text{C}[\text{O-}]$; CO — монооксид углерода, $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$; HCHO — формальдегид, $\text{C}=\text{O}$; CH_3OH — метанол, CO ; CH_4 — метан, C .
- **6.6:** Отметьте CdS , Ge , Si , WO_3 .

- 6.7: $\eta \approx 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%$ и $\phi \approx 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%$.

Решение

Используем стандартное давление $p^\circ = 1 \text{ bar}$, безразмерные активности газов p_i/p° и единичные активности чистых твёрдых и жидких фаз. Стандартные энтальпии образования $\text{O}_2(\text{g})$ и $\text{Zn}(\text{s})$ равны нулю.

К молекулярным частицам, встречающимся в уравнениях реакций, относятся диоксид углерода, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$; монооксид углерода, CO , $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$; молекулярный кислород, O_2 , $\text{O}=\text{O}$; и вода, H_2O , o . Запись SMILES молекулярного кислорода не отражает его триплетное основное электронное состояние. Металлы, оксиды металлов и другие твёрдые полупроводники представляют собой протяжённые фазы, кристаллические структуры которых не описываются молекулярными записями SMILES.

6.1

Запишем реакцию разложения в расчёте на один моль диоксида углерода:



Если исходно имеется 1.00 mol чистого диоксида углерода, то при разложении на 50% получаем

$$n(\text{CO}_2) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{CO}) = 0.50 \text{ mol}, \quad n(\text{O}_2) = 0.25 \text{ mol}.$$

Общее количество вещества составляет 1.25 mol. При общем давлении 1 bar

$$p(\text{CO}_2) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{CO}) = 0.40 \text{ bar}, \quad p(\text{O}_2) = 0.20 \text{ bar}.$$

Следовательно, требуемая константа равновесия равна

$$K = \frac{[p(\text{CO})/p^\circ][p(\text{O}_2)/p^\circ]^{1/2}}{p(\text{CO}_2)/p^\circ} = \frac{0.40\sqrt{0.20}}{0.40} = \sqrt{0.20} = 0.447214.$$

Стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции равны

$$\Delta_r H^\circ = -110.5 - (-393.5) = 283.0 \text{ kJ mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ = 197.7 + \frac{1}{2}(205.1) - 213.8 = 86.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Используя соотношение

$$\Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K,$$

получаем

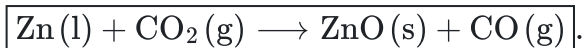
$$T = \frac{\Delta_r H^\circ}{\Delta_r S^\circ - R \ln K} = \frac{283000}{86.45 - 8.314 \ln(0.447214)} = 3038.4 \text{ K}.$$

Таким образом,

$$T \approx 3.04 \times 10^3 \text{ K}.$$

6.2

В реакции 1 цинк окисляется из степени окисления 0 до +2, а углерод восстанавливается из степени окисления +4 в диоксиде углерода до +2 в монооксиде углерода:



При 1073 К цинк находится в жидком состоянии, поскольку

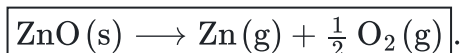
$$692.7 < 1073 < 1180.$$

Оксид цинка остаётся твёрдым. Изменение энтальпии равно

$$\begin{aligned}\Delta_r H_1^\circ &= [-350.5 + (-110.5)] - [6.5 + (-393.5)] \\ &= -74.0 \text{ kJ mol}^{-1},\end{aligned}$$

что подтверждает экзотермичность реакции 1.

В реакции 2 цинк регенерируется путём разложения оксида цинка:



При 2000 К цинк находится в газообразном состоянии, поскольку эта температура превышает его температуру кипения, а оксид цинка всё ещё остаётся твёрдым, поскольку $2000 < 2247 \text{ K}$. Энтальпия этой реакции равна

$$\Delta_r H_2^\circ = 130.4 - (-350.5) = 480.9 \text{ kJ mol}^{-1},$$

поэтому она сильно эндотермична.

Перед повторным использованием в реакции 1 пары цинка охлаждают и конденсируют. С учётом этой физической стадии возврата цинка в цикл, $\text{Zn(g)} \longrightarrow \text{Zn(l)}$, суммарная химическая реакция имеет вид



6.3

Для реакции 1

$$\Delta_r S_1^\circ = 43.7 + 197.7 - 50.8 - 213.8 = -23.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

При 1073 К

$$\begin{aligned}\Delta_r G_1^\circ &= \Delta_r H_1^\circ - T \Delta_r S_1^\circ \\ &= -74000 - 1073(-23.2) \\ &= -49106.4 \text{ J mol}^{-1}.\end{aligned}$$

Следовательно,

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{49106.4}{8.314(1073)}\right) = 245.83.$$

Таким образом,

$$\boxed{K = 2.46 \times 10^2}.$$

В присутствии чистого жидкого цинка и твёрдого оксида цинка

$$K = \frac{p(\text{CO})}{p(\text{CO}_2)}.$$

Пусть исходно имеется диоксид углерода и отсутствует монооксид углерода, а x — доля диоксида углерода, вступившего в реакцию. Количества монооксида углерода и оставшегося диоксида углерода пропорциональны соответственно x и $1 - x$. Поэтому

--

$$K = \frac{x}{1-x}, \quad x = \frac{K}{1+K}.$$

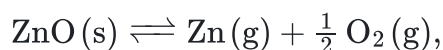
Отсюда получаем

$$x = \frac{245.83}{246.83} = 0.99595 \approx 99.6\%.$$

Такая равновесная степень превращения предполагает наличие достаточного количества цинка.

6.4

Для реакции



изменение энтропии равно

$$\Delta_r S_2^\circ = 161.0 + \frac{1}{2}(205.1) - 43.7 = 219.85 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

При 2000 K

$$\Delta_r G_2^\circ = 480900 - 2000(219.85) = 41200 \text{ J mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$K_2 = \exp\left(-\frac{41200}{8.314(2000)}\right) = 0.083932.$$

Поскольку цинк находится в газообразном состоянии, его парциальное давление должно входить в выражение для константы равновесия:

$$K_2 = \frac{p(\text{Zn})}{p^\circ} \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{1/2}.$$

Для газов, образовавшихся исключительно при разложении оксида цинка, из стехиометрии следует

$$n(\text{Zn}) = 2n(\text{O}_2), \quad p(\text{Zn}) = 2p(\text{O}_2).$$

Следовательно,

$$K_2 = 2 \left(\frac{p(\text{O}_2)}{p^\circ} \right)^{3/2},$$

и

$$p(\text{O}_2) = p^\circ \left(\frac{K_2}{2} \right)^{2/3} = (1 \text{ bar}) \left(\frac{0.083932}{2} \right)^{2/3}.$$

Поэтому

$$p(\text{O}_2) = 0.121 \text{ bar}.$$

6.5

Примем степень окисления водорода равной +1, а кислорода — −2. Сумма степеней окисления равна общему заряду частицы.

Степень окисления углерода	Частица для заполнения ячейки	Название и SMILES	Проверка степени окисления
+3	$\text{CO}_2^{\bullet-}$	Радикал-анион диоксида углерода, $[\text{O-}][\text{C}]=\text{O}$	$+3 + 2(-2) = -1$
+2, анион	HCOO^-	Формиат-ион, $\text{O}=\text{C}[\text{O-}]$	$+2 + 1 + 2(-2) = -1$
+2, нейтральная молекула	CO	Моноксид углерода, $[\text{C-}]^\# [\text{O+}]$	$+2 - 2 = 0$
0	HCHO	Формальдегид (метаналь), $\text{C}=\text{O}$	$0 + 2(+1) - 2 = 0$
-2	CH_3OH	Метанол, CO	$-2 + 4(+1) - 2 = 0$
-4	CH_4	Метан, C	$-4 + 4(+1) = 0$

Частица со степенью окисления углерода +3 образуется при одноэлектронном восстановлении диоксида углерода. Её запись SMILES представляет одну локализованную структуру Льюиса; она не отражает угловую геометрию или резонансную делокализацию. Формальные заряды в записи SMILES моноксида углерода отличаются от степеней окисления его атомов.

6.6

Энергия фотона равна

$$E = \frac{hc}{\lambda}.$$

Используя приведённые постоянные, получаем

$$E(\text{eV}) = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{\lambda(\text{nm}) \times 10^{-9}(1.602 \times 10^{-19})} \approx \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}.$$

На границах видимого диапазона

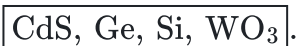
$$E(400 \text{ nm}) \approx 3.10 \text{ eV}, \quad E(700 \text{ nm}) \approx 1.77 \text{ eV}.$$

Фотон может вызвать переход электрона через запрещённую зону, если $E \geq E_g$. Эквивалентно, максимальная длина волны, при которой возможно возбуждение, равна

$$\lambda_{\max}(\text{nm}) \approx \frac{1240}{E_g(\text{eV})}.$$

Полупроводник	E_g / eV	Приблизительное значение $\lambda_{\max} / \text{nm}$	Возбуждение видимым светом
Сульфид кадмия, CdS	2.4	517	Отметить
Германий, Ge	0.67	1850	Отметить
Кремний, Si	1.1	1130	Отметить
Карбид кремния, SiC	3.2	388	Не отмечать
Оксид вольфрама(VI), WO_3	2.8	443	Отметить
Оксид циркония(IV), ZrO_2	5.0	248	Не отмечать

Таким образом,



Германий и кремний удовлетворяют условию, поскольку энергия фотонов видимого света превышает ширину их запрещённых зон. Этот расчёт устанавливает возможность оптического возбуждения; одной лишь ширины запрещённой зоны недостаточно, чтобы установить, подходят ли потенциалы краёв зон для конкретной окислительно-восстановительной реакции.

6.7

Продолжительность облучения и подачи газа равна

$$t = 7(60) = 420 \text{ min} = 25200 \text{ s}.$$

Общий объём поданного диоксида углерода, измеренный при указанных условиях на входе, равен

$$V_{\text{feed}} = (3.0 \text{ L min}^{-1})(420 \text{ min}) = 1260 \text{ L} = 1.260 \text{ m}^3.$$

При $25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ и $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$

$$n_{\text{feed}}(\text{CO}_2) = \frac{pV_{\text{feed}}}{RT} = \frac{101325(1.260)}{8.314(298.15)} = 51.50 \text{ mol}.$$

Количества продуктов в 0.100 L раствора составляют

$$\begin{aligned} n(\text{HCHO}) &= (1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}, \\ n(\text{CH}_3\text{OH}) &= (5.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(0.100 \text{ L}) = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Каждая молекула продукта содержит один атом углерода, поэтому

$$n_{\text{converted}}(\text{CO}_2) = 1.0 \times 10^{-4} + 5.4 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

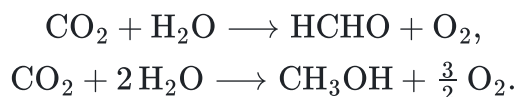
Следовательно,

$$\eta = \frac{n_{\text{converted}}(\text{CO}_2)}{n_{\text{feed}}(\text{CO}_2)} = \frac{6.4 \times 10^{-4}}{51.50} = 1.2426 \times 10^{-5}.$$

С точностью до двух значащих цифр

$$\boxed{\eta = 1.2 \times 10^{-5} = 0.0012\%}.$$

Для расчёта квантового выхода учтём, что восстановление углерода из степени окисления $+4$ до 0 в формальдегиде требует четырёх электронов на молекулу, а восстановление до -2 в метаноле — шести электронов на молекулу. Соответствующие суммарные реакции с водой имеют вид



Таким образом, количество вещества перенесённых электронов равно

$$\begin{aligned} n_e &= 4n(\text{HCHO}) + 6n(\text{CH}_3\text{OH}) \\ &= 4(1.0 \times 10^{-4}) + 6(5.4 \times 10^{-4}) \\ &= 3.64 \times 10^{-3} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Число перенесённых электронов равно

$$N_e = n_e N_A = (3.64 \times 10^{-3})(6.022 \times 10^{23}) = 2.1920 \times 10^{21}.$$

Энергия одного падающего фотона равна

$$E_{\gamma} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})(2.998 \times 10^8)}{365 \times 10^{-9}} = 5.4424 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Принимая указанную мощность лампы за мощность падающего монохроматического излучения, получаем

$$E_{\text{incident}} = Pt = (500 \text{ J s}^{-1})(25200 \text{ s}) = 1.260 \times 10^7 \text{ J}.$$

Следовательно,

$$N_i = \frac{Pt}{E_{\gamma}} = \frac{1.260 \times 10^7}{5.4424 \times 10^{-19}} = 2.3152 \times 10^{25}.$$

Наконец,

$$\phi = \frac{N_e}{N_i} = \frac{2.1920 \times 10^{21}}{2.3152 \times 10^{25}} = 9.4681 \times 10^{-5}.$$

С точностью до двух значащих цифр

$$\boxed{\phi = 9.5 \times 10^{-5} = 0.0095\%}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Дубайская сырая нефть

7% от общего числа баллов

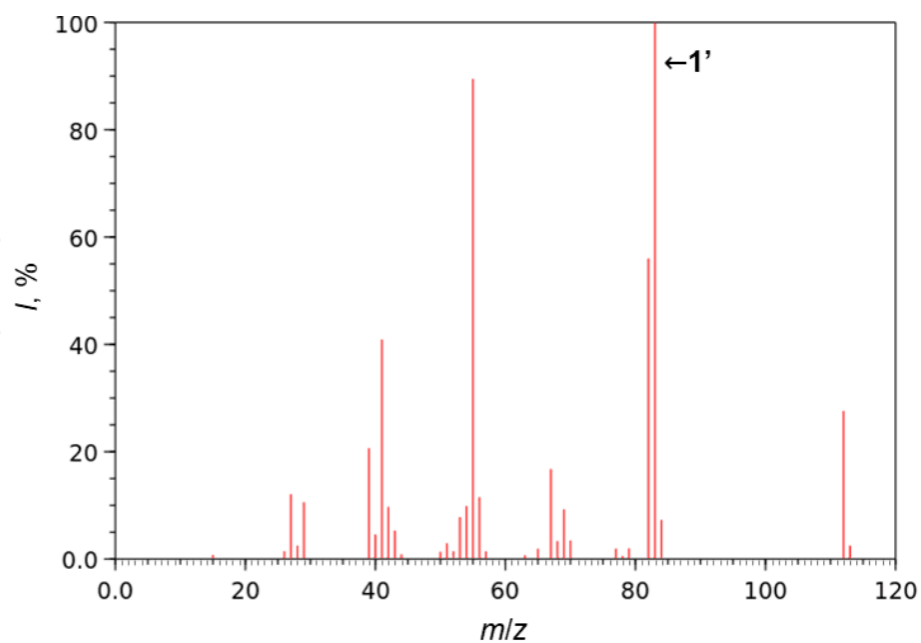
7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Всего
8	2	3	1	8	22

Нефтяная промышленность играет важную роль в экономике ОАЭ. Нефть под названием «Dubai Crude» служит эталоном для мировых цен на нефть. Сырая нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, преимущественно углеводородов, а также меньших количеств соединений, содержащих S, N и O.

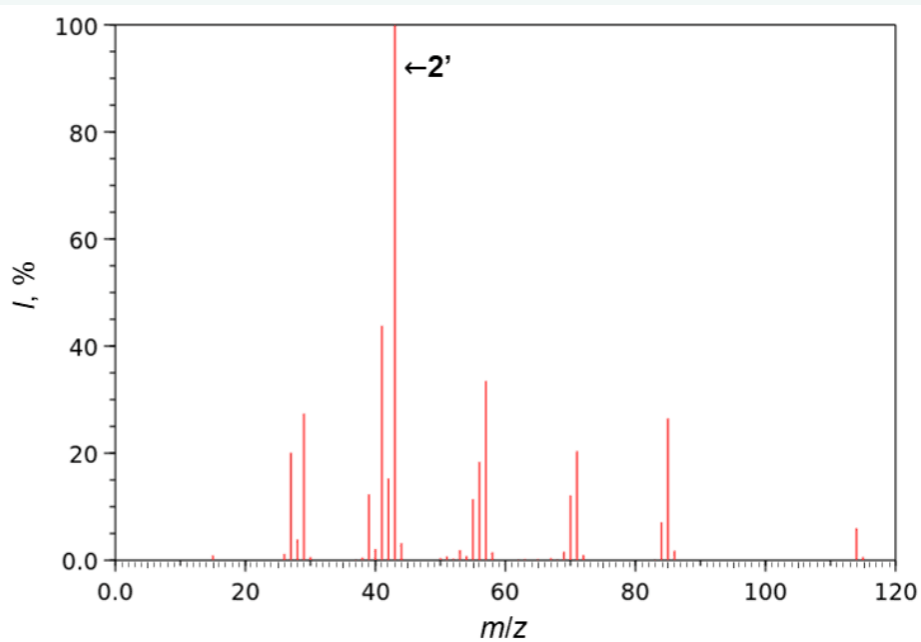
Углеводородный состав нефти характеризуют показателем PONA. Эта аббревиатура означает: P — парафины (алканы), O — олефины (алкены), N — нафены (циклоалканы) и A — ароматические углеводороды (арены). Одним из методов определения состава нефти является газовая хроматография–масс-спектрометрия (ГХ–МС).

Ниже приведены масс-спектры (ионизация электронным ударом, I — относительная интенсивность) четырёх углеводородов **1–4**, входящих в состав нефти Dubai Crude. Среди них имеются **линейный** алкан **P**, **линейный** алкен **O**, **монозамещённый** циклоалкан **N** и арены **A**. Алкен **O** не имеет *цис–транс*-изомеров. **1'–4'** — выбранные продукты фрагментации.

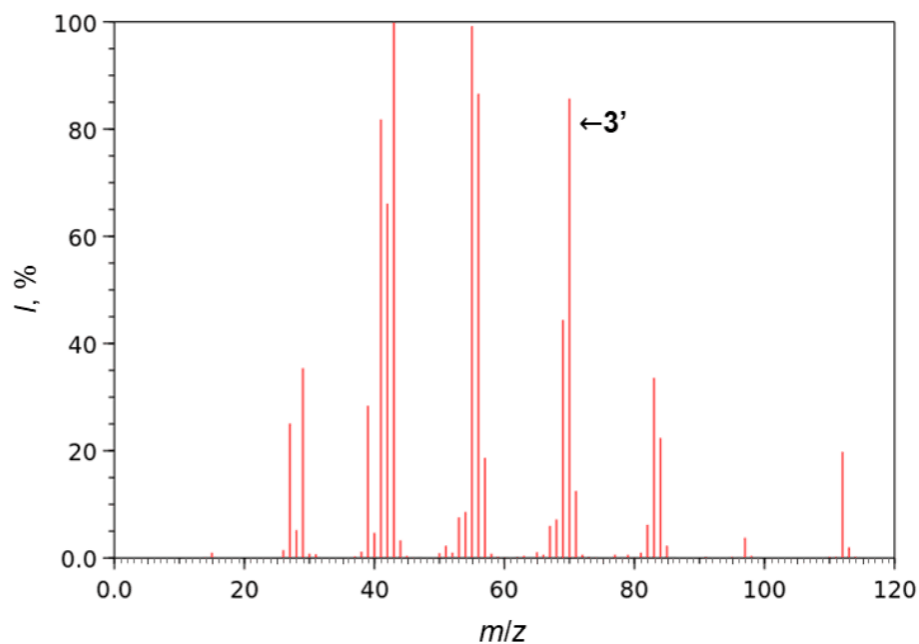
Compound 1



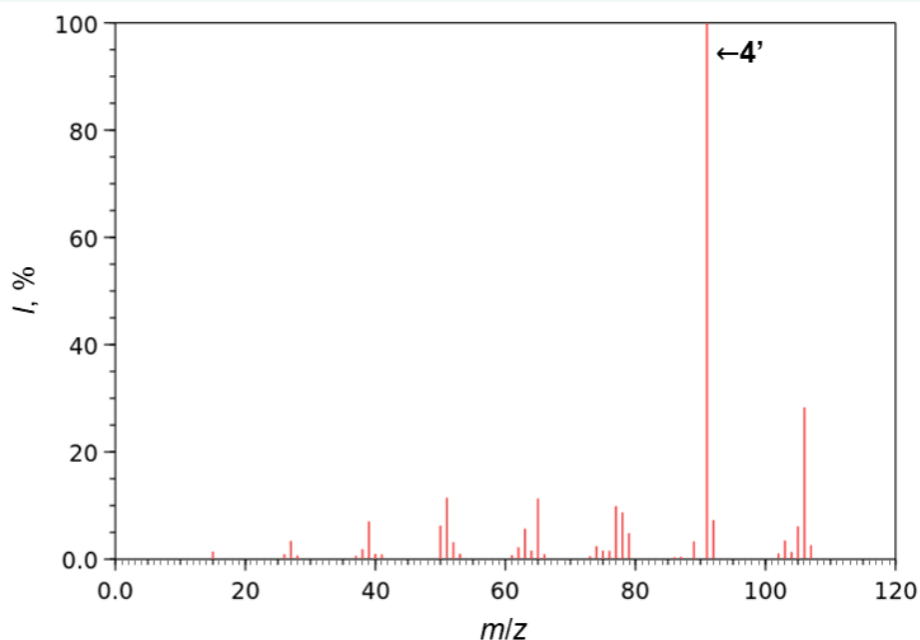
Compound 2



Compound 3



Compound 4

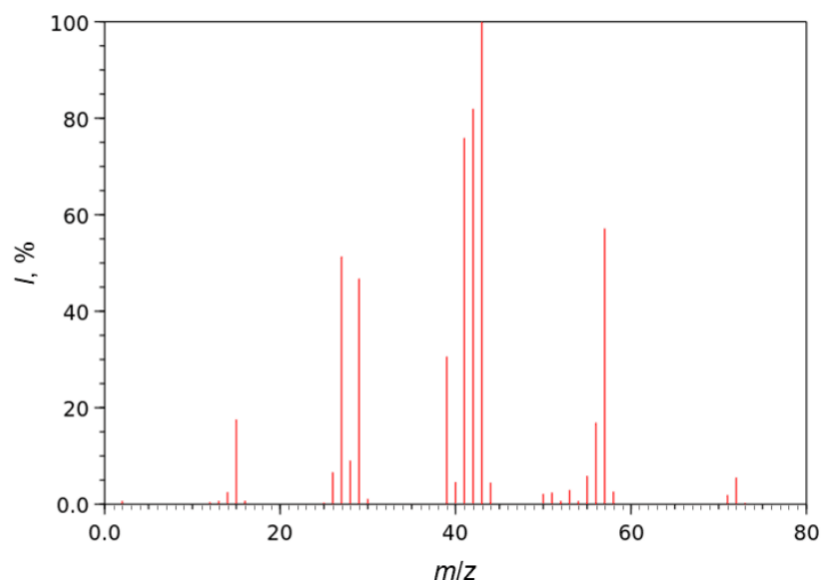


7.1 Изобразите структуры **1–4** и **1'–4'**. Если вы не можете определить структуру (структуры) **1–4**, **напишите** соответствующий буквенный код (**P/O/N/A**) и молекулярную формулу.

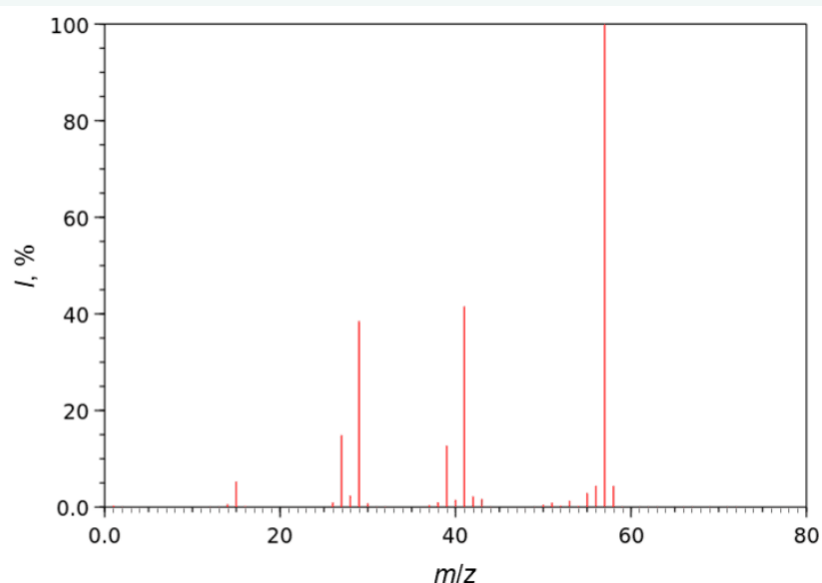
Подсказка: частица 3' образуется при перегруппировке молекулярного иона по механизму Мак-Лафферти.

Для более точного описания состава сырой нефти можно использовать показатель PIONA, позволяющий отличить изопарафины (изоалканы, I) от n -алканов. Ниже приведены два масс-спектра разветвлённых алканов **5** и **6**. В масс-спектре **6** интенсивность пика $[M_1^+]^+$ составляет около 5.4% от интенсивности пика молекулярного иона $[M]^+$.

Compound 5



Compound 6



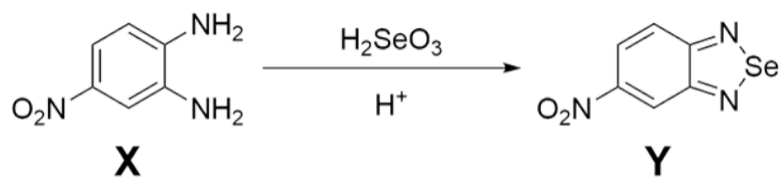
7.2 Изобразите структуры соединений 5 и 6.

По содержанию серы сырую нефть относят к малосернистой (<0.5 мас.%) или сернистой (>0.5 мас.%). Образец нефти Dubai Crude объемом $V = 115 \mu\text{L}$ ($\rho = 871 \text{ g dm}^{-3}$) полностью сожгли. Полученную газовую смесь пропустили через раствор H_2O_2 , содержащий избыток $\text{Ba}(\text{OH})_2$, в результате чего образовалось $m = 1.395 \text{ g}$ белого осадка. После подкисления HNO_3 масса осадка уменьшилась на 98.95%.

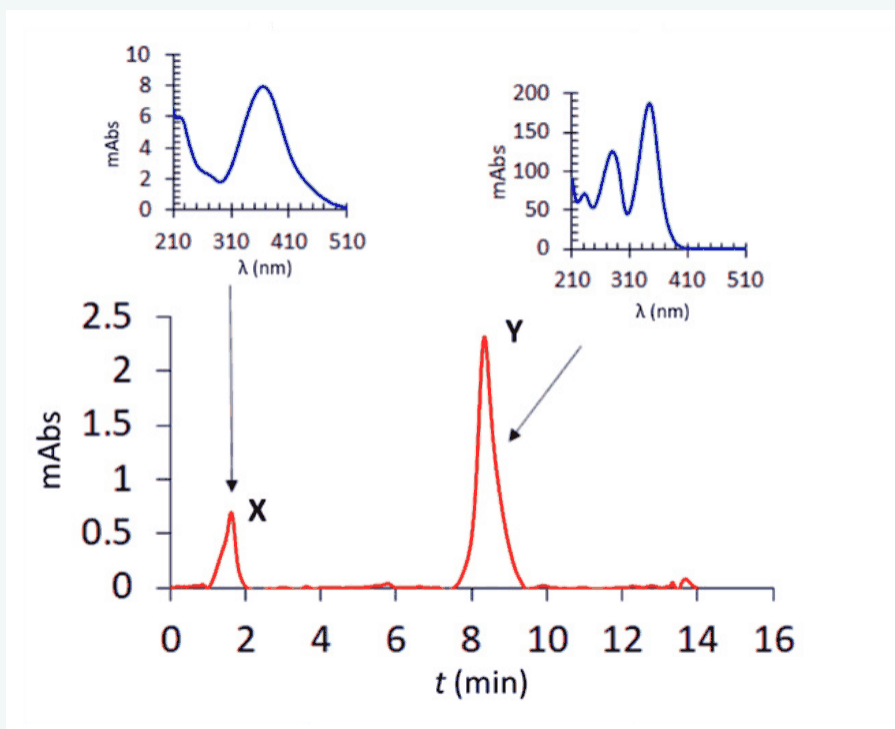
7.3 Рассчитайте содержание серы ($w(\text{S})$, мас.%) в нефти Dubai Crude.

Помимо серы, сырая нефть содержит следовые количества селена, который переходит в воду, используемую при переработке. В водных растворах селен существует в виде SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-} .

Концентрацию SeO_3^{2-} можно определить хроматографически с помощью его селективной реакции с диамином **X** в кислой среде с образованием пиазоселенола **Y**. Эта реакция протекает полностью только в подходящем диапазоне pH.



На приведённой ниже хроматограмме **X** и **Y** элюируются в разное время (t). Также приведены спектры поглощения **X** и **Y** (1 mAbs соответствует оптической плотности $A = 0.001$).



7.4 Отметьте оптимальную длину волны (λ) для измерения оптической плотности при регистрации хроматограммы.

- ☐ 270 нм ☐ 300 нм ☐ 350 нм ☐ 510 нм

Подкислённую воду, полученную в процессе нефтепереработки и содержащую SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-} (**раствор 1**), анализировали следующим образом. Образец объёмом 9.50 мл смешали с 0.50 мл водного раствора **X** (300 мкМ, избыток), получив **раствор 2**.

Измерили площадь S под каждым пиком хроматограммы. Эти площади пропорциональны количеству соответствующих частиц в пике. В холостом опыте, проведённом в тех же условиях с водой, не содержащей Se, площадь пика **X**, $S(\mathbf{X})$, обусловленного свободным диамином, составила 0.825 mAbs·мин. Аналогичные измерения с известными количествами SeO_3^{2-} показали, что площадь пика **Y** (mAbs·мин) зависит от концентрации Se (мкМ) следующим образом: $S(\mathbf{Y}) = 1.21 \cdot c(\text{Se})$.

Измерения для образца, содержащего Se (**раствор 2**), проводили при разных значениях pH, которые устанавливали добавлением четырёх различных сильных кислот. Отношения $S(\mathbf{X})/S(\mathbf{Y})$ площади под пиком **X** к площади под пиком **Y**, полученные в этих измерениях, приведены в **таблице ниже**. Считайте, что во всех реакциях достигнуто равновесие.

Таблица. $S(X)/S(Y)$, измеренное при разных значениях pH с использованием четырёх сильных кислот

pH	3.0	2.0	1.5	1.0	0	-0.50
HNO ₃	1.523	3.334	5.454	7.783	10.232	13.450
HCl	0.634	0.538	0.523	0.523	0.581	0.782
HBr	0.523	0.377	0.368	0.368	0.399	0.546
HI	1.722	2.223	5.114	8.123	11.736	15.780

Подсказка: для решения этого вопроса вам понадобятся только два значения из таблицы.

7.5 Рассчитайте концентрации форм селена ($c_0(\text{SeO}_3^{2-})$, $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$, в мкМ) в растворе 1.

Периодическая таблица

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98			
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
			Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
			Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 7.1

Соединение	Отнесение	Молекулярная формула	SMILES
1	N, этилциклогексан	C ₈ H ₁₆	CCC1CCCCC1
2	P, n-октан	C ₈ H ₁₈	CCCCCCCC
3	O, окт-1-ен	C ₈ H ₁₆	C=CCCCCCC
4	A, этилбензол, предпочтительное отнесение	C ₈ H ₁₀	CCc1ccccc1

Фрагмент	m/z	Отнесение	SMILES
1'	83	Циклогексильный катион, $C_6H_{11}^+$	<chem>[CH+]1CCCCC1</chem>
2'	43	Пропильный катион, $C_3H_7^+$: пропан-1-илий, образующийся при непосредственном разрыве связи и способный перегруппировываться в пропан-2-илий	<chem>CC[CH2+]</chem> ; форма после перегруппировки <chem>C[CH+]C</chem>
3'	70	Радикал-катион пент-1-ена, $C_5H_{10}^{+\bullet}$	<chem>[CH2][CH+]CCC</chem> , представление с локализованным зарядом и радикальным центром
4'	91	Катион тропиля, $C_7H_7^+$	<chem>[CH+]1C=CC=CC=C1</chem>

- **7.2:** **5** — 2-метилбутан, CC(C)CC; **6** — 2,2-диметилпропан (неопентан), CC(C)(C)C.
- **7.3:** $w(S) = 2.01 \text{ wt}\%$. Следовательно, нефть Dubai Crude является **сернистой**.
- **7.4:** Отметьте **350 нм**.
- **7.5:** В растворе **1**:
 - Селенит, SeO_3^{2-} , [O-][Se](=O)[O-]: $c_0 = 1.26 \mu M$.
 - Селенат, SeO_4^{2-} , [O-][Se](=O)(=O)[O-]: $c_0 = 0.473 \mu M$, приблизительно $0.47 \mu M$.

Решение

7.1 — Идентификация соединений и фрагментов

Пики молекулярных ионов наблюдаются при номинальных значениях $m/z = 112, 114, 112$, и 106 для **1–4** соответственно. Изотопные пики непосредственно выше этих масс не являются отдельными молекулярными ионами.

Соединение	m/z молекулярного иона	Формула	Степень ненасыщенности
1	112	C_8H_{16}	1
2	114	C_8H_{18}	0
3	112	C_8H_{16}	1
4	106	C_8H_{10}	4

Здесь степень ненасыщенности равна

$$DBE = \frac{2n_C + 2 - n_H}{2}.$$

Соединение 1 и фрагмент 1'. Интенсивный пик фрагмента при $m/z = 83$ соответствует $C_6H_{11}^+$. Его образование из молекулярного иона соответствует отщеплению этильного радикала:



Этильный радикал имеет запись $C[CH_2]$. Разрыв связи между этильным заместителем и шестичленным кольцом даёт вторичный **циклогексильный катион**, структура которого приведена в ответах. Таким образом, **1** отнесено к **этилциклогексану**, нафтену **N**.

На листе ответов для **1** изобразите циклогексановое кольцо с одним этильным заместителем. Для **1'** изобразите шестичленное кольцо с положительным зарядом на том атоме углерода кольца, от которого отщепилась этильная группа; при этом атоме углерода сохраняется один атом водорода.

Соединение 2 и фрагмент 2'. Молекулярная масса 114 соответствует линейному алкану:

$$14n + 2 = 114 \implies n = 8.$$

Следовательно, **2** — ***n*-октан**, **P**. Пики при $m/z = 43, 57, 71$, и 85 относятся к характерному ряду алкильных катионов, последовательно различающихся на звенья CH_2 .

Выбранный фрагмент с $m/z = 43$ имеет формулу $C_3H_7^+$. Непосредственный разрыв цепи можно записать как



где сопутствующим нейтральным фрагментом является **пентан-1-ильный радикал**, $[CH_2]CCCC$.

Непосредственный разрыв даёт **пропан-1-илий**, $CC[CH_2^+]$. Последующий 1,2-гидридный сдвиг даёт более устойчивый вторичный **пропан-2-илий**, $C[CH^+]C$. Одно лишь значение массы этого пика не позволяет различить эти структуры ионов.

Соединение 3 и фрагмент 3'. Это соединение имеет формулу C_8H_{16} и является указанным в условии линейным алкеном. Внутренняя двойная связь в линейном моноалкене с восемью атомами углерода допускала бы *цис-транс*-изомерию. Поэтому двойная связь должна быть концевой: **3** — **окт-1-ен**, **O**.

Отмеченный фрагмент имеет $m/z = 70$, что соответствует $C_5H_{10}^{+\bullet}$. Его образование сопровождается отщеплением нейтрального **пропена**, $C=CC$:



Пронумеруем цепь окт-1-ена с конца, ближайшего к двойной связи, так что исходная двойная связь находится между C1 и C2. При перегруппировке Мак-Лафферти:

1. Атом водорода при C5 переносится на C1 через шестичленную конфигурацию, включающую C1–C5 и переносимый атом водорода.
2. Связь C3–C4 разрывается.
3. Между C2–C3 и C4–C5 образуются двойные связи.

Фрагмент C1–C3 превращается в нейтральный пропен. Фрагмент C4–C8 превращается в **радикал-катион пент-1-ена, 3'**.

В требуемом рисунке изобразите структуру пент-1-ена в скобках, поместив $+\bullet$ за скобками. SMILES $[CH_2][CH^+]CCC$ даёт одно из представлений с локализованным зарядом и радикальным центром; электронная структура иона делокализована по исходному алкеновому фрагменту. SMILES не показывает ни изогнутую геометрию, необходимую для перегруппировки, ни описанное выше сопряжённое перемещение электронов.

Соединение 4 и фрагмент 4'. Молекулярный ион при $m/z = 106$ соответствует C_8H_{10} , что согласуется с принадлежностью к аренам. Преобладающий пик при $m/z = 91$ характерен для резонансно-стабилизированного иона $C_7H_7^+$.

Предпочтительное отнесение — **этилбензол, А**. Отщепление **метильного радикала**, $[CH_3]$, даёт **бензильный катион**, $[CH_2^+]c1ccccc1$, который может перегруппировываться в **катион тропиля**:



Для **4'** изобразите семичленное углеродное кольцо с тремя чередующимися двойными связями и общим положительным зарядом. Положительный заряд делокализован; кольцо содержит шесть π -электронов. SMILES в ответе представляет одну из структур Кекуле.

7.2 — Идентификация разветвлённых алканов

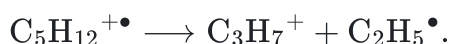
Для **5** пик молекулярного иона при $m/z = 72$ даёт

$$14n + 2 = 72 \implies n = 5,$$

поэтому его формула — C_5H_{12} .

Существуют две структуры разветвлённых алканов с этой формулой: **2-метилбутан**, $CC(C)CC$, и **2,2-диметилпропан**, $CC(C)(C)C$.

Интенсивный пик $m/z = 43$ у **5** согласуется с фрагментацией 2-метилбутана с образованием вторичного иона пропан-2-иля:



Таким образом, **5 — 2-метилбутан**.

Для **6** обычный вклад природного изотопа ^{13}C в пик $M + 1$ составляет приблизительно 1.1% на каждый атом углерода. Следовательно,

$$n_C \approx \frac{5.4}{1.1} \approx 5.$$

Поскольку **6** — алкан, его формула также C_5H_{12} . Его преобладающий пик $m/z = 57$ соответствует **трет-бутильному катиону**, $C[CH_3](C)C^+$:



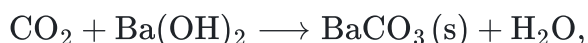
Все четыре связи углерод–углерод в неопентане эквивалентны, и разрыв любой из них приводит к образованию этого стабилизированного третичного карбокатиона. Это объясняет преобладание данного фрагмента и очень низкую интенсивность пика молекулярного иона.

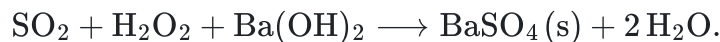
Таким образом, **6 — 2,2-диметилпропан**. Изобразите один центральный атом углерода, связанный с четырьмя метильными группами.

7.3 — Содержание серы

При сгорании образуются диоксид углерода и оксиды серы. В щелочном растворе пероксида водорода углерод связывается в виде **карбоната бария**, $[Ba^{+2}] \cdot [O^-]C(=O)[O^-]$, а сера — в виде **сульфата бария**, $[Ba^{+2}] \cdot [O^-]S(=O)(=O)[O^-]$.

Соответствующие уравнения реакций связывания с расставленными коэффициентами имеют вид





Азотная кислота растворяет карбонат:



Сульфат бария остаётся в виде нерастворимого в кислоте осадка.

Остальные вещества в этих уравнениях — диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, диоксид серы $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, пероксид водорода OO , гидроксид бария $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{OH}-] \cdot [\text{OH}-]$, вода O , азотная кислота $\text{O}=[\text{N}+][\text{O}-]\text{O}$ и нитрат бария $[\text{Ba}+2] \cdot [\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-] \cdot [\text{O}-][\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-]$. Ионные SMILES с несвязанными компонентами задают состав, а не кристаллические структуры.

Масса оставшегося осадка равна

$$m(\text{BaSO}_4) = 1.395(1 - 0.9895) = 0.0146475 \text{ g}.$$

Используя приведённые атомные массы, получаем

$$M(\text{BaSO}_4) = 137.33 + 32.06 + 4(16.00) = 233.39 \text{ g mol}^{-1}.$$

Каждый моль сульфата бария содержит один моль серы, поэтому

$$m(\text{S}) = 0.0146475 \text{ g} \frac{32.06}{233.39} = 2.01208 \times 10^{-3} \text{ g}.$$

Масса исходного образца нефти равна

$$m_{\text{oil}} = \rho V = (871 \text{ g dm}^{-3})(1.15 \times 10^{-4} \text{ dm}^3) = 0.100165 \text{ g}.$$

Следовательно,

$$w(\text{S}) = \frac{2.01208 \times 10^{-3}}{0.100165} \times 100\% = 2.00876\%.$$

$w(\text{S}) = 2.01 \text{ wt}\%$

Поскольку это значение превышает 0.5 wt%, нефть является **сернистой**.

7.4 — Длина волны детектирования

Выбираем

$\lambda = 350 \text{ nm}.$

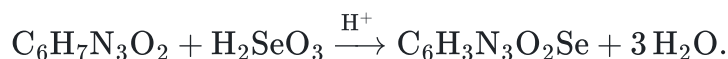
Наиболее интенсивный максимум в спектре поглощения **Y** находится вблизи этой длины волны, что обеспечивает наибольшую чувствительность определения селенсодержащего производного среди предложенных вариантов. При остальных длинах волн поглощение **Y** слабее; при 510 нм оно практически равно нулю.

7.5 — Определение форм селена

Реагент для дериватизации **X** — **4-нитробензол-1,2-диамин**, $\text{Nc1ccc}([\text{N}+](=\text{O})[\text{O}-])\text{cc1N}$.

Продукт **Y** — **5-нитро-2,1,3-бензоселенадиазол**, $\text{O}=[\text{N}+](\text{O}-)\text{c1ccc2n}[\text{se}]\text{nc2c1}$.

Конденсация с **селенистой кислотой**, $\text{O}[\text{Se}](=\text{O})\text{O}$, протекает по уравнению



Таким образом, **на каждый моль образующегося Y расходуется один моль X**, и каждый моль **Y** содержит один моль селена.

Два необходимых отношения — постоянные минимальные значения при pH 1.0–1.5:

$$R_{\text{HCl}} = 0.523, \quad R_{\text{HBr}} = 0.368.$$

Это условия количественного протекания дериватизации. В соляной кислоте хлорид-ион, $[\text{Cl}^-]$, в этих условиях не восстанавливает селенат, поэтому сигнал соответствует исходному селену(IV).

Бромид-ион, $[\text{Br}^-]$, восстанавливает селен(VI) до селена(IV):



Здесь бром имеет запись BrBr , а протон — $[\text{H}^+]$. Поэтому измерение с HBr позволяет определить **сумму** исходных селена(IV) и селена(VI).

Сначала рассчитаем концентрацию **X**, введённого в раствор 2:

$$c_{\text{X},0} = 300 \mu\text{M} \frac{0.50 \text{ mL}}{10.00 \text{ mL}} = 15.0 \mu\text{M}.$$

Холостой опыт позволяет установить коэффициент отклика для свободного **X**:

$$k_{\text{X}} = \frac{0.825 \text{ mAbs min}}{15.0 \mu\text{M}} = 0.0550 \text{ mAbs min } \mu\text{M}^{-1}.$$

Пусть y , выраженная в мкМ, — концентрация **Y**, образовавшегося в растворе 2. Концентрация оставшегося свободного диамина равна $15.0 - y$. Следовательно,

$$S(\text{X}) = 0.0550(15.0 - y), \quad S(\text{Y}) = 1.21y,$$

где обе площади пиков выражены в mAbs·мин.

Таким образом,

$$R = \frac{S(\text{X})}{S(\text{Y})} = \frac{0.0550(15.0 - y)}{1.21y},$$

и

$$y = \frac{0.825}{0.0550 + 1.21R} = \frac{15.0}{1 + 22.0R} \mu\text{M}.$$

Для измерения с HCl

$$y_{\text{HCl}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.523)} = 1.199424 \mu\text{M}.$$

Это исходная концентрация селенита после разбавления при получении раствора 2.

Для измерения с HBr

$$y_{\text{HBr}} = \frac{15.0}{1 + 22.0(0.368)} = 1.649077 \mu\text{M}.$$

Это суммарная концентрация селена в растворе 2. Следовательно, вклад исходного селената в концентрацию селена в растворе 2 равен

$$1.649077 - 1.199424 = 0.449652 \mu\text{M}.$$

Наконец, учтём разбавление 9.50 мл раствора 1 до 10.00 мл раствора 2:

$$c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.199424 \frac{10.00}{9.50} = 1.262552 \mu\text{M},$$

$$c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.449652 \frac{10.00}{9.50} = 0.473318 \mu\text{M}.$$

Отсюда

$$c_0(\text{SeO}_3^{2-}) = 1.26 \mu\text{M}, \quad c_0(\text{SeO}_4^{2-}) = 0.473 \mu\text{M}.$$

Последнее значение составляет около $0.47 \mu\text{M}$ с учётом округления отношений, приведённых в таблице.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Монооксид углерода: смертельный яд или перспективное терапевтическое средство?

7.5% от общего числа баллов

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	Всего
4	1	6	3	2	2	4	8	5	35

Монооксид углерода — токсичный газ, поскольку он связывается с гемоглобином и препятствует связыванию кислорода. Одним из основных источников CO является неполное сгорание моторного топлива. Поэтому многие выхлопные системы оснащают каталитическими нейтрализаторами, которые удаляют CO и другие опасные соединения, включая несгоревшие углеводороды и оксиды азота (NO_x), с образованием преимущественно водяного пара, диоксида углерода и азота.

8.1 Напишите уравнения реакций следующих веществ в нейтрализаторе. **Отметьте** соответствующую клетку, указав, окисляются ли атомы углерода или азота кислородом — «Ox», восстанавливаются — «Red» или сохраняют прежнюю степень окисления — «Same». Не учитывайте реакции между компонентами выхлопных газов.

- (a) CO
- (b) Несгоревший углеводород C_xH_y
- (c) Оксиды азота NO_x

Каталитические нейтрализаторы содержат наночастицы благородных металлов, выполняющие роль катализаторов и закреплённые на недорогом материале с высокой удельной поверхностью, например Al_2O_3 .

В одном эксперименте в трубчатом реакторе использовали $m(\text{cat.}) = 0.10 \text{ g}$ катализатора с содержанием $w(\text{Pd}) = 10 \text{ wt}\%$. Газы непрерывно пропускали над катализатором. Объёмный расход газа CO составлял $v(\text{CO}) = 10 \text{ mL min}^{-1}$; перед входом в реактор его смешивали со вторым потоком — воздухом (считайте, что он содержит 20% O_2 и 80% N_2) при $T = 273.15 \text{ K}$ и $p = 1.00 \text{ atm}$.

8.2 Рассчитайте объёмный расход воздуха v (в mL min^{-1}), необходимый для обеспечения стехиометрического соотношения реагентов.

Считайте, что 10% атомов Pd в наночастицах находятся на поверхности. Считайте, что степень превращения CO в CO_2 составляла $\eta = 70\%$.

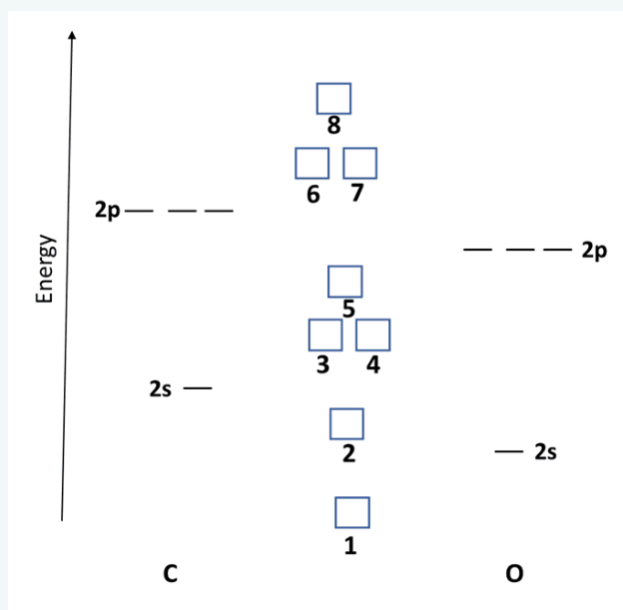
8.3 Рассчитайте число молекул CO_2 , N , образовавшихся за $t = 1 \text{ h}$ в расчёте на один поверхностный атом Pd.

Наночастицы рутения являются эффективными катализаторами сгорания CO.

Связывающие взаимодействия между молекулами CO и поверхностными атомами Ru бывают двух типов:

1. σ -связывание с участием неподелённой электронной пары атома углерода;
2. π -взаимодействие за счёт перекрывания валентных d-орбиталей Ru с молекулярными орбиталями CO.

8.4 Заполните электронами диаграмму МО для CO и приведённую ниже таблицу, указав тип (σ/π) перекрывания при образовании каждой МО.



МО	1	2	3	4	5	6	7	8
Тип перекрывания								

8.5 Как влияет π -взаимодействие Ru—CO на прочность связей Ru—CO и C—O? **Отметьте** правильный ответ.

(i) Прочность связи Ru—CO:

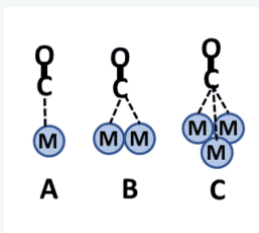
- ☐ увеличивается «in»
☐ уменьшается «dec»
☐ не изменяется «nc»

(ii) Прочность связи C—O:

- ☐ увеличивается «in»
☐ уменьшается «dec»
☐ не изменяется «nc»

Адсорбированные молекулы CO имеют интенсивные полосы ИК-поглощения, обусловленные валентными колебаниями C—O. Показаны три способа связывания CO, адсорбированного на поверхности металла, при которых CO может взаимодействовать с

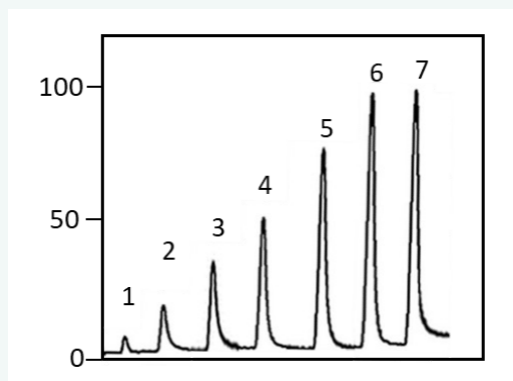
одним или несколькими атомами металла. В спектрах свободного CO и трёх форм адсорбированного CO наблюдали ИК-пики при значениях 1850, 1930, 2100 и 2143 cm^{-1} .



8.6 Отметьте, какое волновое число соответствует каждому способу адсорбции (**A, B и C**) и свободному CO.

Дисперсность металлического катализатора — это процент его атомов, находящихся на поверхности. Дисперсность можно определить методом импульсной хемосорбции CO, поскольку он избирательно адсорбируется на поверхностных атомах. Вводят одинаковые импульсы, содержащие известное количество CO, и из каждого импульса адсорбируется определённое количество газа. Оставшееся количество измеряют детектором и строят пик, площадь под которым связана с количеством неадсорбированного CO в каждом импульсе, как показано ниже. Введение импульсов продолжают до тех пор, пока CO не перестанет адсорбироваться.

В одном эксперименте использовали импульсы объёмом 50 μL , содержащие 10 об.% CO в He, при 25 °C и 100 kPa. Использовали 15 mg катализатора, содержащего 10 мас.% Ni на носителе Al_2O_3 . Считайте, что на каждом поверхностном атоме Ni адсорбируется одна молекула CO.



№ импульса (ось x)	1	2	3	4	5	6	7
Неадсорбированная доля импульса, % (ось y)	4	10	20	50	80	100	100

8.7 Рассчитайте процент атомов Ni, находящихся на поверхности, $\%_{\text{Ni}}$.

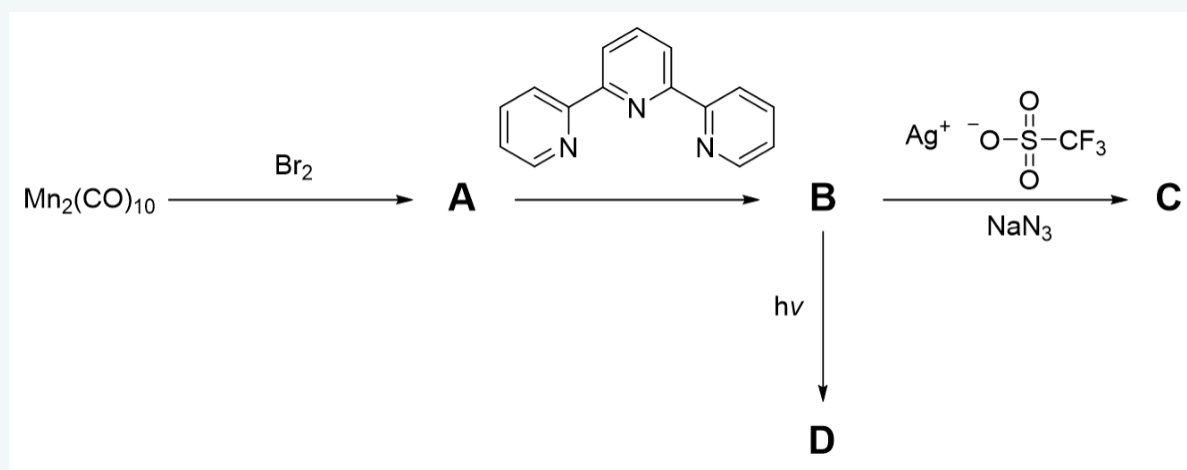
Несмотря на токсичность при более высоких концентрациях, при концентрации 10–250 ppm CO проявляет противовоспалительные свойства. Пролечарства, известные как молекулы, высвобождающие CO (CORMs), обеспечивают адресную доставку эффективных доз CO в ткани в ответ на определённый стимул. Карбонильные комплексы Mn(I) показали свою перспективность в качестве PhotoCORMs, поскольку способны высвободить CO под действием света.

Все соединения **A–D** являются нейтральными карбонильными комплексами Mn(I).

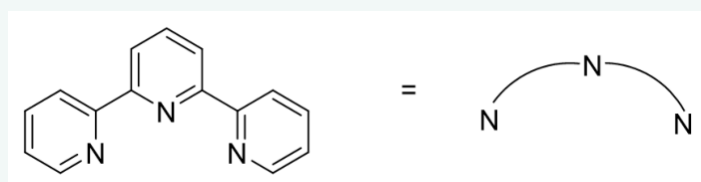
В, С и D не содержат двух лигандов CO в *транс*-положении.

ИК-спектр **С** содержит полосу при 2042 см^{-1} помимо полос валентных колебаний CO. Таблица числа полос валентных колебаний CO в ИК-спектрах карбонильных комплексов металлов приведена в разделе справочных данных в начале экзаменационной работы.

Соединение	Массовая доля Mn, %	Число полос валентных колебаний CO
A	19.98	3
B	12.15	3
C	13.26	3
D	12.95	2



Для упрощения лиганд можно изображать следующим образом:



8.8 Изобразите структуры соединений **A–D**, чётко показывая их пространственное строение. Если соединение хирально, достаточно изобразить только один энантиомер.

Соединение **С** реагирует с алкинами, что можно использовать для мечения белков. Эта реакция известна как неорганическая клик-реакция (iClick).



При превращении **С** в **Е** полоса 2042 см^{-1} в ИК-спектре **С** исчезает. В ИК-спектре **Е** появляются две новые полосы $\text{C}=\text{O}$ в диапазоне $1735\text{--}1725\text{ см}^{-1}$. Ещё через 6 ч соединение **Е** превращается в соединение **Ф**, у которого имеется только одна полоса $\text{C}=\text{O}$ в диапазоне $1735\text{--}1725\text{ см}^{-1}$. Соединение **Г** не содержит марганца и имеет две плоскости симметрии.

8.9 Изобразите структуры соединений **Е, F и G**, чётко показывая их пространственное строение. Если соединение хирально, достаточно изобразить только один энантиомер.

Периодическая таблица и справочные данные

Физические постоянные и формулы

Постоянная Авогадро	N_A	$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R	$8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Постоянная Фарадея	F	96485 C mol^{-1}
Постоянная Планка	h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Скорость света в вакууме	c	$2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Масса электрона	m_e	$9.109 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Заряд электрона	e	$1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Атмосферное давление	p_{atm}	101325 Pa
Ионное произведение воды при 298 K	K_w	10^{-14}

$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
$1 \text{ Å} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
$1 \text{ pm} = 1 \times 10^{-12} \text{ m}$
$0 \text{ °C} = 273.15 \text{ K}$
$1 \text{ kWh} = 3600 \text{ kJ}$
$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Площадь треугольника	$A = \frac{1}{2} ab \cdot \sin C$
Объём куба	$V = a^3$
Объём шара	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Площадь поверхности сферы	$S = 4\pi r^2$
Уравнение состояния идеального газа	$pV = nRT$
Частота света	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Закон Бугера–Ламберта–Бера	$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cd$
Спиновой магнитный момент	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ BM}$
Уравнение Гендерсона–Хассельбаха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Интегральное кинетическое уравнение реакции 0 th порядка	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Интегральное кинетическое уравнение реакции 1 st порядка	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Уравнение Аррениуса	$k = A \cdot e^{-E_a/(RT)}$
Энтальпия	$H = U + pV$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$

Стандартное изменение энергии Гиббса	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
Уравнение Клаузиуса–Клапейрона	$\ln \left(\frac{P_1}{P_2} \right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$
Удельная теплоёмкость	$Q = mC_p \Delta T$
Повышение температуры кипения	$\Delta T = iK_b m_i$
Понижение температуры замерзания	$\Delta T = iK_f m_i$

Если не указано иное, считайте все газы идеальными.

При расчёте констант равновесия все концентрации отнесены к концентрации 1 mol dm^{-3} .

Данные по ИК-поглощению

Частоты валентных колебаний связей

Тип связи		Волновое число (cm^{-1})
C–H	Алкан	3000-2850
	Алкен	3100-3000
	Ароматическое соединение	3150-3050
	Алкин	~ 3300
	Альдегид	2900-2700
C=C	Алкен	1680-1600
	Ароматическое соединение	1600-1400
C≡C	Алкин	2250-2100
C=O	Альдегид	1740-1720
	Кетон	1725-1705
	Карбоновая кислота	1725-1700
	Сложный эфир	1750-1720
	Амид	1670-1640
	Ангидрид	1810, 1760
C–O	Спирт, простой эфир, сложный эфир, карбоновая кислота, ангидрид	1300-800
O–H	Спирт, фенол, свободная группа	3600-3200
	При наличии водородной связи	3500-3200
	Карбоновая кислота	3400-2500
N–H	Первичный и вторичный амин и амид	3500-3100
C–N	Амин	1350-1000
C=N	Имин и оксим	1690-1640
C≡N	Нитрил	2260-2240
N=O	Нитрогруппа (R–NO ₂)	1600-1500, 1400-1300
S=O	Сульфоксид	1050
	Сульфат, сульфонамид	1200-1140

Характеристические частоты валентных колебаний связей в анионах

Анион	Волновое число (cm ⁻¹)
SO ₄ ²⁻	1100-1200 (ν _{as})
ClO ₄ ⁻	1050-1170 (ν _{as})
NO ₃ ⁻	1370 (ν _{as})
CN ⁻	2089
SCN ⁻	2053 (ν _{C-N}), 748 (ν _{C-S})
N ₃ ⁻	2042 (ν _{as}), 1343 (ν _s)
CNO ⁻	2052 (ν _{C-N}), 1057 (ν _{N-O})

Число полос валентных колебаний СО в ИК-спектрах карбонильных комплексов металлов

Комплекс	Число полос
M(CO) ₆	1
M(CO) ₅ X	3
cis-M(CO) ₄ X ₂	4
trans-M(CO) ₄ X ₂	1
fac-M(CO) ₃ X ₃	2
mer-M(CO) ₃ X ₃	3
fac-M(CO) ₃ X ₂ Y	3
cis-M(CO) ₂ X ₄	2
trans-M(CO) ₂ X ₄	1

Периодическая таблица

1 H 1.008																	2 He 4.003																
3 Li 6.94		4 Be 9.01																			5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18							
11 Na 22.99		12 Mg 24.31																			13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95							
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29																
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn																
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og																

Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
	Actinides	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No

Ответы• **8.1 — 4 балла**(a) $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$: **Ох**.(b) $\text{C}_x\text{H}_y + (x^+y/4)\text{O}_2 \longrightarrow x\text{CO}_2 + (\frac{y}{2})\text{H}_2\text{O}$: **Ох**.(c) $2\text{NO}_x \longrightarrow \text{N}_2 + x\text{O}_2$: **Red**.

Молекулярные вещества: монооксид углерода $[\text{C}-]\#[\text{O}+]$, кислород $\text{O}=\text{O}$, диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, вода O и азот $\text{N}\#\text{N}$. Формулы с переменными C_xH_y и NO_x задают семейства соединений, поэтому ни одной из них не соответствует единственная запись SMILES.

• **8.2 — 1 балл**

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}$$

• **8.3 — 6 баллов**

$$N = 1.994 \times 10^3 \approx 2.0 \times 10^3 \text{ молекул CO}_2 \text{ на один поверхностный атом Pd}$$

• **8.4 — 3 балла**

МО	1	2	3	4	5	6	7	8
Электроны	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	Пустая	Пустая	Пустая
Тип перекрывания	σ	σ	π	π	σ	π	π	σ

• **8.5 — 2 балла**(i) Прочность связи $\text{Ru}-\text{CO}$: **увеличивается, «in»**.(ii) Прочность связи $\text{C}-\text{O}$: **уменьшается, «dec»**.• **8.6 — 2 балла**

Частица или способ адсорбции	Волновое число (cm^{-1})	SMILES или схематическая координационная запись SMILES
А: терминальный монооксид углерода	2100	$[\text{C}-](\rightarrow^*)\#[\text{O}+]$
В: монооксид углерода, образующий мостик между двумя атомами металла	1930	$[\text{C}-](\rightarrow^*)(\rightarrow^*)\#[\text{O}+]$
С: монооксид углерода, образующий мостик между тремя атомами металла	1850	$[\text{C}-](\rightarrow^*)(\rightarrow^*)(\rightarrow^*)\#[\text{O}+]$
Свободный монооксид углерода	2143	$[\text{C}-]\#[\text{O}+]$

Здесь * обозначает неуточнённый поверхностный атом металла. Эти фрагменты описывают связность; они не отражают электронное строение поверхности металла или её π -дативного взаимодействия.

• 8.7 — 4 балла

$$\%_{\text{Ni}} = 2.65\% \quad (\text{приблизительно } 2.7\%)$$

• 8.8 — 8 баллов

Обозначим **2,2':6',2''-терпиридин** как **tpy**, n1c(-c2ccccc2)cccc1-c3ccccc3.

Все четыре комплекса имеют октаэдрическое строение. В координационных записях SMILES используются стрелки от донора к металлу; дескрипторы @OH задают октаэдрическое расположение. Явные описания пространственного строения приведены в разделе «Решение».

A: Бромидопентакарбонилмарганец(II), [MnBr(CO)₅].

SMILES: [Br-]>[Mn+](<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])<-[C-]#[O+]

B: fac-Бромидотрикарбонил(κ²-терпиридин)марганец(II), fac-[MnBr(CO)₃(tpy)].

Координируются центральный пиридинный атом азота и один концевой пиридинный атом азота; другой концевой атом азота остаётся несвязанным.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]2c(-c3ccccc3->13)cccc2-c1ccccc1

C: fac-Азидотрикарбонил(κ²-терпиридин)марганец(II), fac-[Mn(N₃)(CO)₃(tpy)]. Азид координируется через концевой атом азота.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[N-]=[N+]=[N-])<-[n]2c(-c3ccccc3->13)cccc2-c1ccccc1

D: cis-Бромидодикарбонил(κ³-терпиридин)марганец(II), cis-[MnBr(CO)₂(tpy)]. Все три атома азота терпиридина координируются в меридиональном расположении.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH9+](12<-[C-]#[O+])(<-[Br-])<-[n]3c(-c4ccccc4->14)cccc3-c1ccccc1->21

• 8.9 — 5 баллов

E: fac-Трикарбонил(κ²-терпиридин)(4,5-бис(метоксикарбонил)-1,2,3-триазolato-κN¹)марганец(II). Триазолат координируется через крайний атом азота в последовательности из трёх атомов азота.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n-]2nnc(C(=O)OC)c2C(=O)OC)<-[n]2c(-c3ccccc3->13)cccc2-c1ccccc1

F: fac-Трикарбонил(κ²-терпиридин)(4,5-бис(метоксикарбонил)-1,2,3-триазolato-κN²)марганец(II). Теперь триазолат координируется через средний атом азота в последовательности из трёх атомов азота.

SMILES: [O+]#[C-]>[Mn@OH3+](1<-[C-]#[O+])(<-[C-]#[O+])(<-[n-]2nc(C(=O)OC)c(C(=O)OC)n2)<-[n]2c(-c3ccccc3->13)cccc2-c1ccccc1

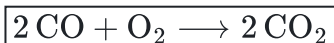
G: Диметил-2Н-1,2,3-триазол-4,5-дикарбоксилат. Атом водорода находится у среднего атома азота, N2.

SMILES: COC(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC

Решение

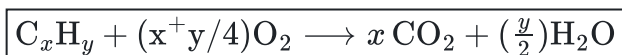
8.1

Монооксид углерода окисляется до диоксида углерода:



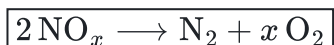
Степень окисления углерода повышается с +2 до +4, поэтому правильная клетка — **Ох**.

При полном сгорании несгоревшего углеводорода образуются диоксид углерода и вода:

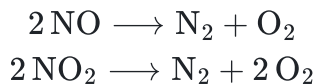


Продукты содержат x атомов углерода, y атомов водорода и $2x + y/2$ атомов кислорода. Следовательно, коэффициент перед кислородом равен $x + y/4$. Средняя степень окисления углерода повышается с $-y/x$ до +4, поэтому правильная клетка — **Ох**.

Если исключить реакции между компонентами выхлопных газов, требуемое формальное превращение оксидов азота имеет вид:



Средняя степень окисления азота изменяется с $+2x$ до нуля, поэтому правильная клетка — **Red**.
Например:



Здесь монооксид азота имеет запись $[\text{N}]=\text{O}$, а диоксид азота — $\text{O}=[\text{N}^+][\text{O}^-]$. Эти уравнения соответствуют указанию в условии не учитывать восстановление другими компонентами выхлопных газов.

8.2

Согласно уравнению сгорания, на каждые два моля монооксида углерода требуется один моль кислорода. При одинаковых температуре и давлении объёмные расходы газов находятся в том же соотношении:

$$v(\text{O}_2) = \frac{1}{2}v(\text{CO}) = \frac{1}{2}(10) = 5.0 \text{ mL min}^{-1}.$$

Воздух содержит 20% кислорода по объёму, поэтому

$$0.20 v(\text{air}) = 5.0 \text{ mL min}^{-1},$$

откуда

$$v(\text{air}) = 25 \text{ mL min}^{-1}.$$

8.3

За один час объём поступившего монооксида углерода составляет

$$V(\text{CO}) = (10 \text{ mL min}^{-1})(60 \text{ min}) = 600 \text{ mL} = 6.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3.$$

Из каждой прореагировавшей молекулы монооксида углерода образуется одна молекула диоксида углерода. Следовательно,

$$n(\text{CO}_2) = \eta \frac{pV(\text{CO})}{RT} = \frac{0.70(101325)(6.00 \times 10^{-4})}{(8.314)(273.15)} = 1.87394 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Общая масса палладия равна

$$m(\text{Pd}) = (0.10 \text{ g})(0.10) = 0.010 \text{ g.}$$

Поскольку 10% атомов палладия находятся на поверхности,

$$n(\text{Pd})_{\text{surface}} = 0.10 \frac{0.010 \text{ g}}{106.42 \text{ g mol}^{-1}} = 9.39673 \times 10^{-6} \text{ mol.}$$

Постоянная Авогадро в отношении сокращается:

$$N = \frac{n(\text{CO}_2)N_A}{n(\text{Pd})_{\text{surface}}N_A} = \frac{1.87394 \times 10^{-2}}{9.39673 \times 10^{-6}} = 1994.24.$$

Таким образом,

$$N \approx 2.0 \times 10^3 \text{ молекул диоксида углерода на один поверхностный атом Pd.}$$

8.4

Углерод даёт четыре валентных электрона, а кислород — шесть, что в сумме составляет **десять валентных электронов**.

Заполняем приведённые уровни в порядке возрастания энергии. На орбиталях 1 и 2 размещается по два электрона, на вырожденной паре 3 и 4 — в общей сложности четыре электрона, а на орбитали 5 — оставшиеся два. Орбитали 6, 7 и 8 остаются пустыми.

Валентная электронная конфигурация в обычных обозначениях орбиталей имеет вид

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2.$$

Если принять молекулярную ось за z , то лобовое перекрывание образует σ -орбитали, а боковое — π -орбитали. Следовательно:

МО	Заселённость	Тип перекрывания
1	2	σ
2	2	σ
3	2	π
4	2	π
5	2	σ
6	0	π
7	0	π
8	0	σ

На требуемом рисунке поместите в каждую из ячеек 1–5 пару электронов с противоположными спинами, а ячейки 6–8 оставьте пустыми.

8.5

π -Взаимодействие представляет собой **обратное донорное взаимодействие от металла к карбонильному лиганду**: заполненные d-орбитали рутения передают электронную плотность на пустые π^* -орбитали монооксида углерода, представленные уровнями 6 и 7.

Это взаимодействие является связывающим между рутением и карбонильным лигандом, но разрыхляющим внутри монооксида углерода. Следовательно:

Ru—CO упрочняется; C—O ослабляется.

8.6

Для валентного колебания

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где k — силовая постоянная связи, а μ — приведённая масса. Поскольку атомы по-прежнему являются углеродом и кислородом, порядок частот в основном отражает величину силовой постоянной C—O.

Свободный монооксид углерода имеет наиболее прочную внутреннюю связь и, следовательно, наибольшее волновое число, 2143 cm^{-1} . Обратное донорное взаимодействие со стороны металла ослабляет эту связь. Для показанных способов адсорбции увеличение числа взаимодействующих атомов металла приводит к последовательному снижению волновых чисел валентных колебаний:

Свободный монооксид углерода :	2143 cm^{-1} ,
А, терминальный :	2100 cm^{-1} ,
В, мостик между двумя атомами металла :	1930 cm^{-1} ,
С, мостик между тремя атомами металла :	1850 cm^{-1} .

При всех трёх способах адсорбции связывание происходит через атом углерода.

8.7

Каждый импульс содержит

$$V_{\text{CO,pulse}} = (50 \mu\text{L})(0.10) = 5.0 \mu\text{L} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^3.$$

При $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$n_{\text{CO,pulse}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5)(5.0 \times 10^{-9})}{(8.314)(298.15)} = 2.01709 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Адсорбированные доли получаем, вычитая каждую неадсорбированную долю из единицы:

Импульс	Адсорбированная доля
1	0.96
2	0.90
3	0.80
4	0.50
5	0.20

Импульс	Адсорбированная доля
6	0
7	0

Их сумма равна

$$0.96 + 0.90 + 0.80 + 0.50 + 0.20 = 3.36.$$

Таким образом, общее адсорбированное количество вещества составляет

$$n_{\text{CO,ads}} = 3.36(2.01709 \times 10^{-7}) = 6.77742 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Одной адсорбированной молекуле соответствует один поверхностный атом никеля, поэтому это также количество вещества поверхностных атомов никеля.

Общее количество вещества никеля равно

$$n_{\text{Ni,total}} = \frac{(15 \times 10^{-3} \text{ g})(0.10)}{58.69 \text{ g mol}^{-1}} = 2.55580 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$\%_{\text{Ni}} = 100 \frac{6.77742 \times 10^{-7}}{2.55580 \times 10^{-5}} = 2.65178\% \approx 2.65\%.$$

8.8

Терпиридиновый лиганд имеет формулу $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3$ и молярную массу

$$M(\text{tpy}) = 15(12.01) + 11(1.008) + 3(14.01) = 233.268 \text{ g mol}^{-1}.$$

Кроме того,

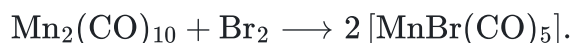
$$M(\text{CO}) = 28.01 \text{ g mol}^{-1}.$$

Для предполагаемых составов получаем:

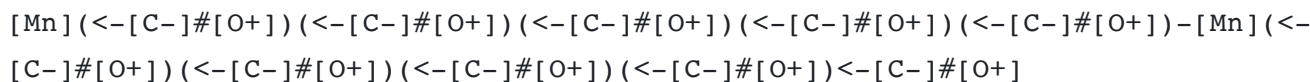
Соединение	Состав	Рассчитанная молярная масса (g mol^{-1})	Рассчитанная массовая доля Mn
A	$[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$	274.890	19.986%
B	$[\text{MnBr}(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	452.138	12.151%
C	$[\text{Mn}(\text{N}_3)(\text{CO})_3(\text{tpy})]$	414.268	13.262%
D	$[\text{MnBr}(\text{CO})_2(\text{tpy})]$	424.128	12.954%

Эти значения согласуются с приведёнными данными о составе, за исключением незначительного расхождения в последнем десятичном знаке для A.

Установление структуры A. Бром разрывает связь марганец–марганец, окисляя оба атома марганца из $\text{Mn}(0)$ в $\text{Mn}(\text{I})$:

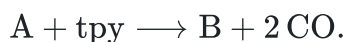


SMILES брома — BrBr . Исходное вещество, **декакарбонилдимарганец(0)**, содержит связь марганец–марганец и по пять терминальных карбонильных лигандов у каждого атома металла; его координационная запись SMILES:



A — октаэдрический комплекс $\text{M}(\text{CO})_5\text{X}$, что согласуется с наличием **трёх полос валентных колебаний карбонильных лигандов**.

Установление структуры В. При добавлении одного терпиридинового лиганда замещаются два карбонильных лиганда:

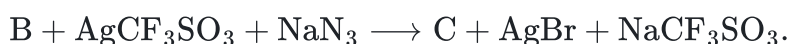


Массовая доля требует сохранения трёх карбонильных лигандов и одного бромидного лиганда. Они занимают четыре координационных места, оставляя два места для терпиридина.

Следовательно, терпиридин координируется через центральный и один концевой атом азота; другая концевая пиридилная группа остаётся некоординированной.

Отсутствие карбонильных лигандов в транс-положении требует **фациального расположения карбонильных лигандов**. Три полосы их валентных колебаний согласуются с приведёнными данными для $\text{fac-M}(\text{CO})_3\text{X}_2\text{Y}$.

Установление структуры С. Серебро удаляет бромид в виде бромида серебра, а азид замещает его:



В этом замещении участвуют **трифлат серебра(І)** $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$, **азид натрия** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{N}-]=[\text{N}^+]=[\text{N}-]$, **бромид серебра(І)** $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Br}-]$ и **трифлат натрия** $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$.

Полоса 2042 cm^{-1} указывает на **азид-ион**, $[\text{N}-]=[\text{N}^+]=[\text{N}-]$. Замещение им бромида также объясняет изменение массы:

$$79.90 - 3(14.01) = 37.87 \text{ g mol}^{-1}.$$

С сохраняет фациальную трикарбонильную группу и κ^2 -терпиридин. Азид координируется одним концом через концевой атом азота.

Установление структуры D. Фотолиз приводит к отщеплению одного карбонильного лиганда:



Затем ранее несвязанный концевой пиридилный атом азота занимает освободившееся место. Таким образом, D содержит **κ^3 -терпиридин**, два карбонильных лиганда и бромид.

Терпиридин координируется меридионально: два его концевых донорных атома азота находятся в транс-положении друг к другу. Два карбонильных лиганда находятся в цис-положении, как требуется по условию и подтверждается наличием **двух полос валентных колебаний карбонильных лигандов**.

Все четыре структуры согласуются с 18-электронным центром $\text{Mn(І)}, d^6$.

Точные описания пространственного строения. Поместим марганец в начало координат, а шесть его донорных атомов — вдоль осей $\pm x, \pm y, \pm z$. Противоположные знаки на одной оси соответствуют транс-положению; все остальные пары мест находятся в цис-положении.

Обозначим центральный атом азота терпиридина как N_c , первый концевой атом азота — как N_t , а другой концевой атом азота — как N_u .

Соединение	$+x$	$-x$	$+y$	$-y$	$+z$	$-z$
A	CO	CO	CO	CO	CO	Br
B	CO	N_c	CO	N_t	CO	Br
C	CO	N_c	CO	N_t	CO	Концевой N азида
D	CO	N_c	N_u	N_t	CO	Br

Каждый карбонильный лиганд координируется через углерод. В B и C атом N_u не координирован. В D он занимает место, освобождённое карбонильным лигандом на $+y$. Соедините N_c с каждым концевым пиридилным кольцом через реальный скелет терпиридина, заданный в SMILES.

Так задаётся один допустимый стереоизомер B и C; их зеркальные изображения также допустимы.

8.9

Алкин — **диметилацетилендикарбоксилат**, также называемый **диметилбут-2-индиоатом**, с записью SMILES COC(=O)C#CC(=O)OC.

Образование E. Координированный азид вступает в $[3 + 2]$ -циклоприсоединение с алкином. Три атома азота азида и два атома углерода алкина образуют пять атомов **1,2,3-триазолатного кольца**:



Исходная азидная группа расходуется, что объясняет исчезновение её полосы 2042 cm^{-1} . Две сложноэфирные группы остаются неизменными.

Пронумеруем кольцо последовательно **N1–N2–N3–C4–C5**, причём C5 связан с N1, замыкая кольцо. И C4, и C5 несут метоксикарбонильную группу, $-C(=O)OCH_3$.

В **E** марганец остаётся связанным с тем атомом азота азида, который становится **N1**. N1 соседствует с C5, тогда как противоположный крайний атом азота N3 соседствует с C4. Такое связывание делает две стороны кольца, несущие сложноэфирные группы, различными и согласуется с **двумя новыми полосами карбонильных колебаний сложноэфирных групп**.

Превращение E в F. Место связывания металла смещается с крайнего атома азота N1 на средний атом азота N2:



В **F** две стороны триазолата со сложноэфирными заместителями связаны симметрией лигандного фрагмента, координированного через N2, что согласуется с указанной **единственной полосой карбонильных колебаний сложноэфирных групп**. Следовательно, E и F являются **координационными изомерами со связыванием через N1 и N2** соответственно; сложноэфирные группы не отщепляются.

И в E, и в F марганец сохраняет фациальную трикарбонильную группу и κ^2 -терпиридин. Их октаэдрическое расположение совпадает с расположением C в таблице выше, причём место $-z$ занято:

- **E:** атомом N1 триазолата;
- **F:** атомом N2 триазолата.

Кольцо ароматическое и приблизительно плоское. Его поворотная конформация относительно связи металл–азот не фиксируется ни записью SMILES, ни приведёнными данными.

Образование G. Бромоводородная кислота протонирует триазолатный лиганд и поставляет бромид, регенерируя B:



Молекулярная запись SMILES **бромоводорода** — Br; его диссоциацию в воде можно представить как [H+] · [Br-].

Продукт G — **2Н-таутомер**: водород присоединён к **N2**, среднему атому азота. Его формула — C₆H₇N₃O₄, а запись SMILES — coc(=O)c1n[nH]nc1C(=O)OC.

На требуемом рисунке изобразите триазольное кольцо плоским, а две одинаковые сложноэфирные группы — в соответствующих друг другу, симметрично связанных конформациях. Две плоскости симметрии:

1. Плоскость триазольного кольца и плоского сложноэфирного каркаса.
2. Плоскость, перпендикулярная кольцу и проходящая через N2–H и середину связи C4–C5. Она переводит N1 в N3, C4 в C5 и одну сложноэфирную группу в другую.

Таутомер, протонированный по N1, не имел бы второй из этих плоскостей, поэтому указанная симметрия определяет именно **2Н-таутомер**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 9: Ферменты и кофакторы

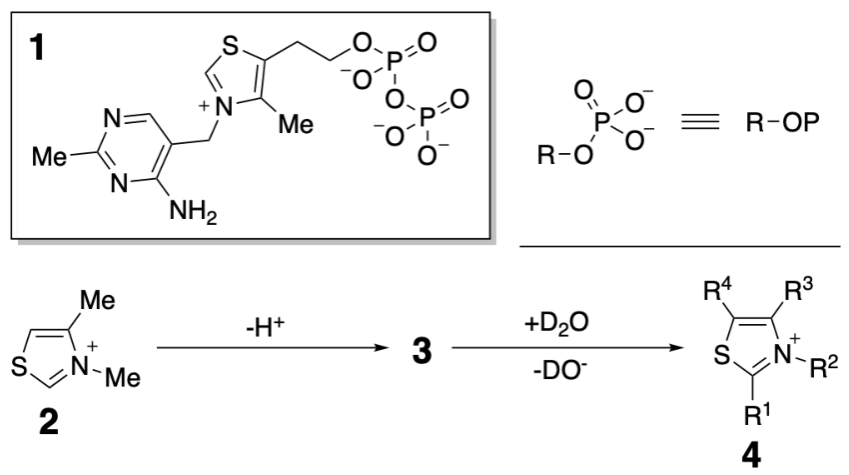
7% от общего числа баллов

9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	Всего
2	6	2	6	10	10	36

Во всех ответах на эту задачу **указывать стереохимию не требуется**, а фосфатную группу можно обозначать сокращённо как «OP» (см. схему ниже).

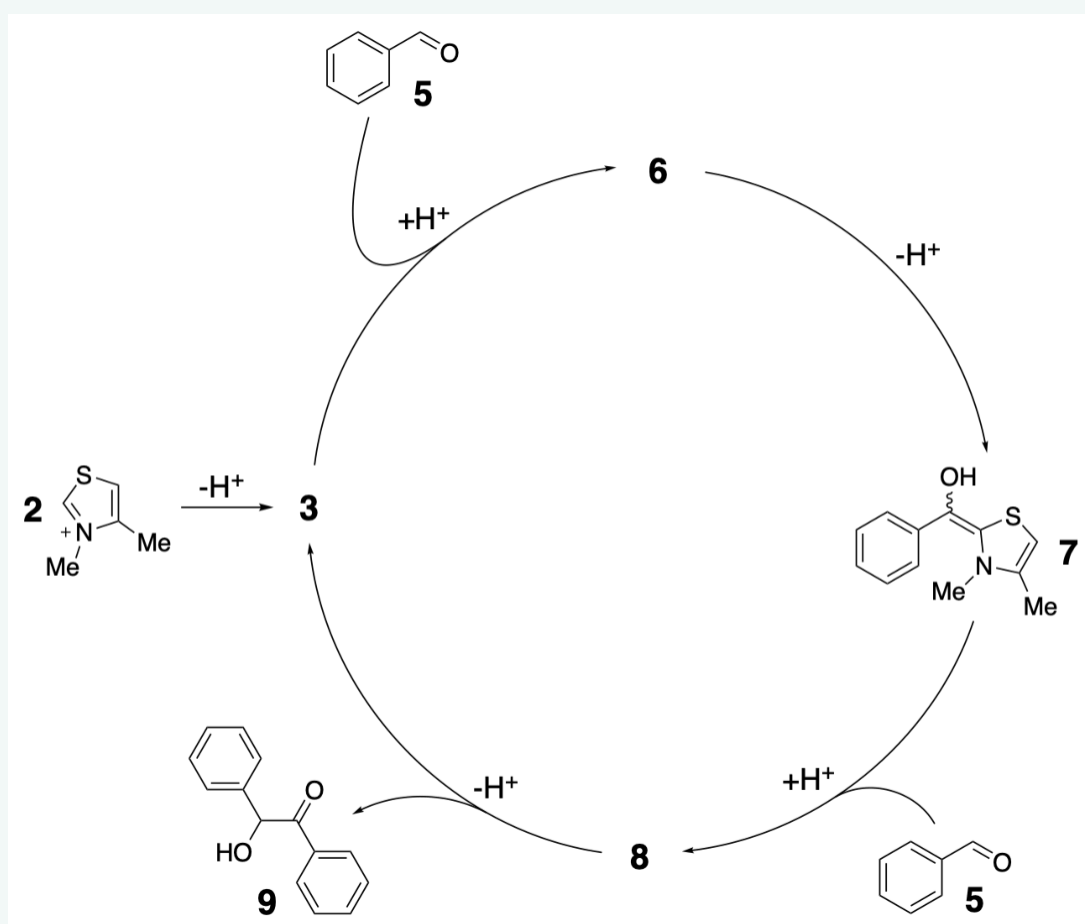
Транскетолаза (ТК) и трансальдолаза (ТА) — ферменты, катализирующие расщепление связей С–С. В активном центре ТК содержится кофактор тиаминпирофосфат **1**, производное витамина В1.

Бреслоу с сотрудниками исследовали катион **2**, модель кофактора **1**, чтобы продемонстрировать сравнительно выраженные кислотные свойства тиамин. В D₂O катион **2** подвергался **однократному** H/D-обмену с образованием **4** через промежуточное соединение **3**.



9.1 Из структур, приведённых в бланке ответов, **выберите** ту, которая соответствует соединению **4**.

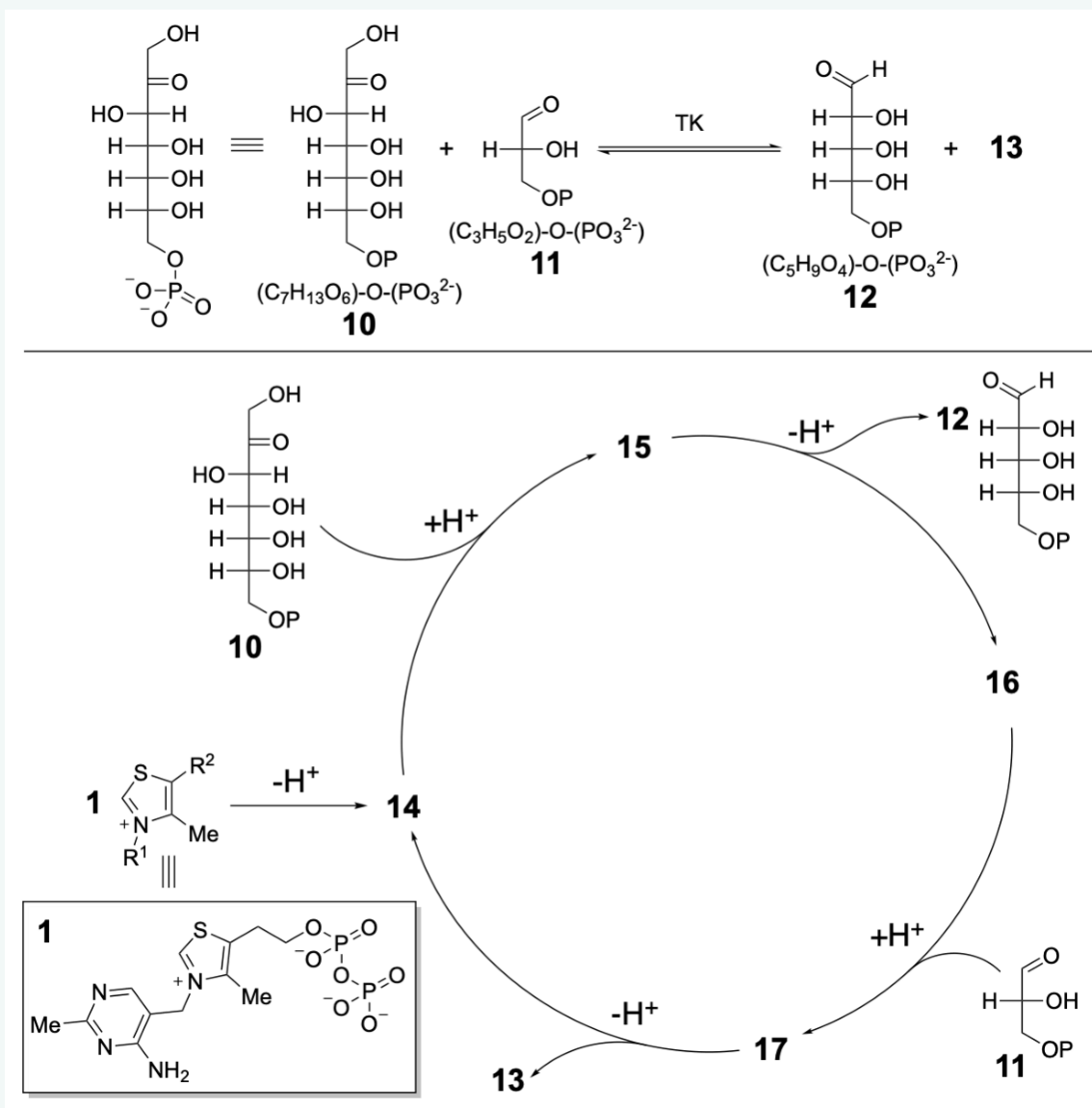
Соединения, подобные **3**, широко применяются в органокатализе. При образовании каталитического количества **3** в растворе бензальдегида **5** реакция конденсации приводит к продукту **9** в соответствии с представленным каталитическим циклом.



9.2 Изобразите структуры соединений **3**, **6** и **8**. Промежуточные соединения **6** и **8** являются катионами. В этом каталитическом цикле перегруппировки не происходят.

Альдоза — это сахар, содержащий альдегидную группу. Кетоза — это сахар, содержащий кетонную группу. Фермент ТК содержит **1** в качестве кофактора, который катализирует перенос двухуглеродного фрагмента с кетозы на альдозу в соответствии с представленным

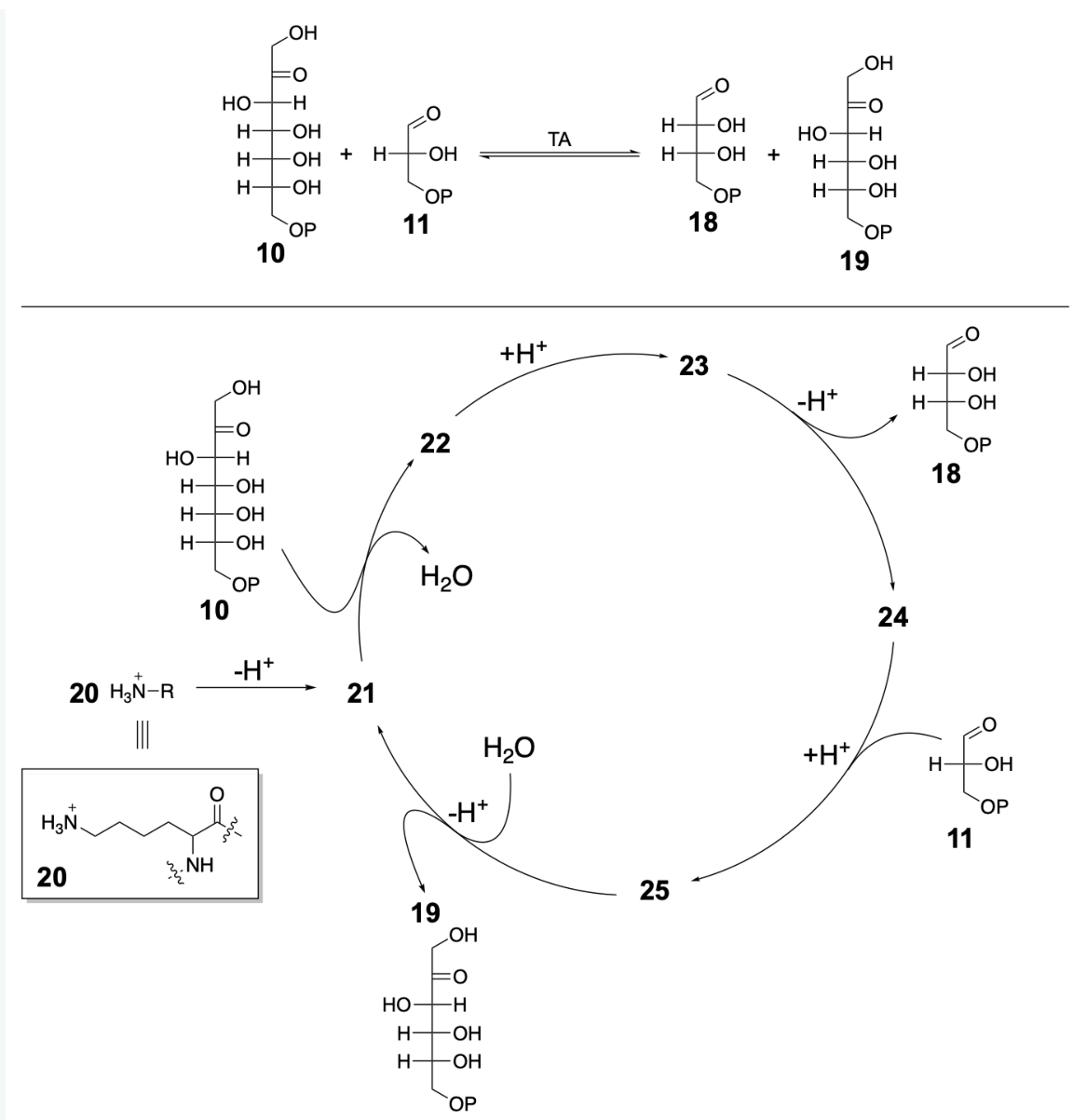
ниже каталитическим циклом.



9.3 Изобразите структуру **13**.

9.4 Изобразите структуры промежуточных соединений **15-17**.

Фермент ТА катализирует перенос трёхуглеродного фрагмента с кетозы на альдозу. Остаток аминокислоты лизина **20** в активном центре ТА обеспечивает активность фермента.

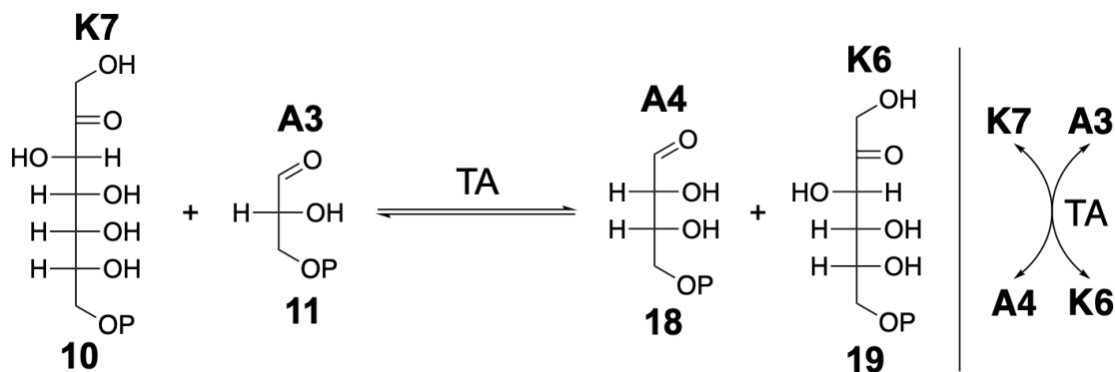


9.5 Изобразите структуры промежуточных соединений **21-25**. **23** и **25** содержат одинаковые функциональные группы.

В некоторых организмах ТК и ТА используются для превращения **пяти молекул трёхуглеродных сахаров** в **три молекулы пятиуглеродных сахаров**.

9.6 Предложите последовательность реакций для этого превращения. **Обозначьте** все сахара буквой, за которой следует число. **Используйте** букву **A** для любой альдозы и букву **K** для любой кетозы. **Используйте** число, соответствующее количеству атомов углерода в сахаре; см. пример ниже (например, представьте структуру **10** как **K7**; использовать полные структурные формулы не требуется). Число атомов углерода в промежуточных сахарах составляет **от 3 до 7**. В этом пути **нет неферментативных стадий**.

Укажите ТА или ТК в качестве катализатора каждой стадии. **Не учитывайте** реакции фосфорилирования, дефосфорилирования и изомеризации. Помимо трансальдозной активности, ТА проявляет альдозазную активность, приводящую к образованию только одного продукта. В качестве продукта допустим любой пятиуглеродный сахар (A5 или K5). **Используйте** тот же способ оформления, что и на рисунке ниже.



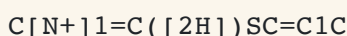
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

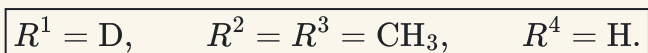
Стереохимия нигде не указана, как и разрешено условием. Заряды фосфатных групп в SMILES соответствуют рисункам. Для **21–25** [* : 1] обозначает неизменяющийся белковый заместитель *R*, связанный с атомом азота лизина.

• 9.1 — 2 балла.

4 — это **2-дейтерио-3,4-диметилтиазолий**, в котором D находится при атоме углерода кольца между S и N:

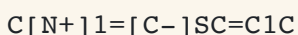


В обозначениях рисунка:

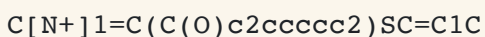


• 9.2 — 6 баллов.

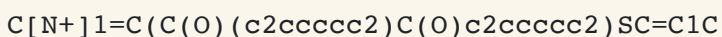
3: 3,4-Диметилтиазол-2-илиден, представленный в виде нейтральной резонансной формы тиазолиевого илида с разделёнными зарядами:



6: 2-[Гидрокси(фенил)метил]-3,4-диметилтиазолий, первый аддукт с альдегидом:

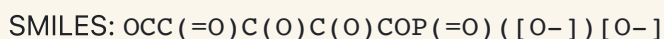


8: 2-(1,2-Дигидрокси-1,2-дифенилэтил)-3,4-диметилтиазолий, диольный аддукт, образовавшийся в результате сочетания:



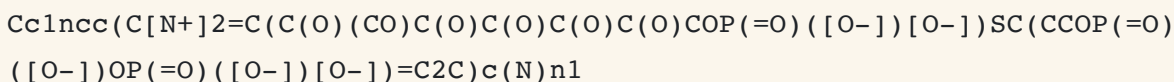
• 9.3 — 2 балла.

13 — это **5-фосфат кетопентозы**, обычно ксилулозо-5-фосфат:



• 9.4 — 6 баллов.

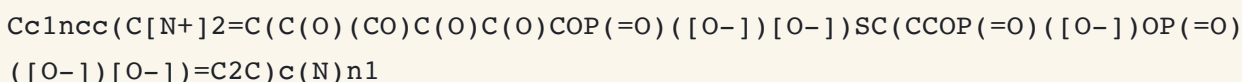
15: Ковалентный аддукт седогептулозо-7-фосфата с ТРР; атом C2 сахара-донора несёт OH и связан с атомом C2 тиазольного кольца:



16: Енаминол дигидроксиэтил-ТРР; атом C2 тиазольного кольца связан двойной связью с внешним атомом углерода, несущим OH и CH₂OH:

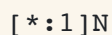


17: Ковалентный аддукт 5-фосфата кетопентозы с ТРР, непосредственно предшествующий высвобождению кетопентозы:

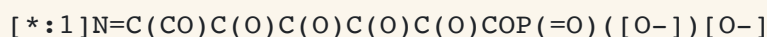


• 9.5 — 10 баллов.

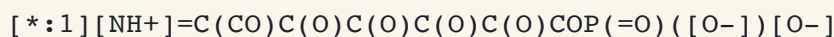
21: Нейтральная ε-аминогруппа лизина, RNH₂:



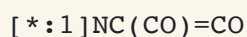
22: Кетимин седогептулозо-7-фосфата и лизина, с незаряженным иминным атомом азота:



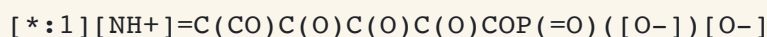
23: N-Протонированный кетимин седогептулозо-7-фосфата и лизина, иминиевое промежуточное соединение:



24: Связанный с лизином трёхуглеродный енамин, RNH–C(CH₂OH)=CH(OH):

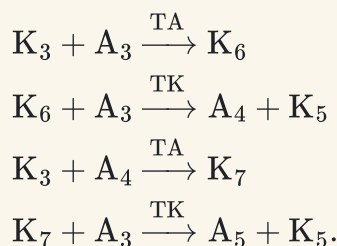


25: N-Протонированный кетимин фруктозо-6-фосфата и лизина, иминиевое промежуточное соединение:

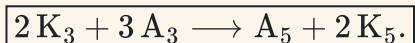


• 9.6 — 10 баллов.

Подходящая последовательность из четырёх стадий:



На первой и третьей стадиях TA действует как **альдолаза**. Суммарное превращение:



Решение

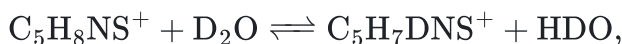
9.1

Соединение **2** — это **3,4-диметилтиазолий**, $C[N^+]1=CSC=C1C$. Легче всего в нём обменивается атом водорода, связанный с **C2** — атомом углерода между серой и положительно заряженным атомом азота.

Отщепление этого протона даёт **3** — резонансно-стабилизированный тиазолиевый илид/N-гетероциклический карбен. В SMILES в ответах использовано илидное представление: N несёт заряд +1, C2 — заряд −1, а молекула в целом нейтральна.

Реакция этого углеродного центра с тяжёлой водой, D_2O , $[2H]O[2H]$, приводит к введению D в положение C2. Ни одна из метильных групп и другая связь C–H кольца не изменяются.

Сбалансированное суммарное уравнение изотопного обмена:



где HDO — оксид водорода-дейтерия, $[2H]O$.

Таким образом, требуется изобразить исходное тиазолиевое кольцо, заменив водород при C2 на D.

9.2

Дополнительные структуры, необходимые для рассмотрения цикла:

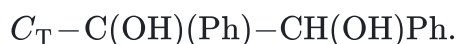
Соединение	Название	SMILES
5	Бензальдегид	<chem>O=Cc1ccccc1</chem>
7	Енаминольное промежуточное соединение Бреслоу	<chem>CN1C(=C(O)c2ccccc2)SC=C1C</chem>
9	Бензоин, 2-гидрокси-1,2-дифенилэтан-1-он	<chem>O=C(c1ccccc1)C(O)c1ccccc1</chem>

Обозначим через C_T атом C2 тиазольного кольца, а через Ph — фенил.

Образование 6. Нуклеофильный атом углерода **3** атакует карбонильный атом углерода бензальдегида. π-Электроны карбонильной группы переходят к кислороду, который затем протонируется. Поэтому следует изобразить одинарную связь между C_T и группой $CH(OH)Ph$. Атом азота тиазолиевого кольца остаётся положительно заряженным.

Образование 7. Промежуточное соединение **6** теряет протон при **бензильном атоме углерода**, а не протон гидроксильной группы. Последующее перераспределение электронов приводит к образованию экзоциклической двойной связи между этим атомом углерода и C_T , а связь $N=C_T$ в кольце становится одинарной. Атом азота становится нейтральным. Это промежуточное соединение Бреслоу — эквивалент ацил-аниона.

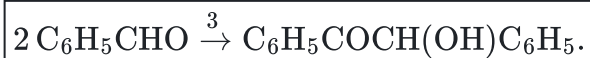
Образование 8. Внешний атом углерода енаминольного фрагмента **7** атакует карбонильный атом углерода второй молекулы бензальдегида. Протонирование образовавшегося алкоголята даёт **8**. Последовательность связей в его боковой цепи:



Атом углерода, непосредственно связанный с катализатором, **не несёт водорода**: он связан с OH, Ph, атомом углерода, происходящим из второй молекулы альдегида, и C_T . Атом азота кольца вновь положительно заряжен.

Высвобождение 9. Депротонирование гидроксильной группы, непосредственно соседствующей с катализатором, позволяет её атому кислорода образовать карбонильную группу. Расщепление связи с C_T высвобождает бензоин и регенерирует **3**.

Сбалансированное суммарное уравнение реакции:



Хотя эта реакция называется бензоиновой конденсацией, в суммарной реакции вода **не** отщепляется.

9.3

Названия данных сахаров и структуры их открытых форм:

Соединение	Название	SMILES
10	Седогептулозо-7-фосфат	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
11	Глицеральдегид-3-фосфат	<chem>O=CC(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
12	Рибозо-5-фосфат	<chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

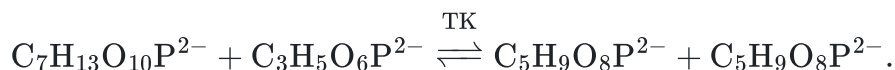
Пронумеруем атомы углерода **10**, начиная с нефосфорилированного конца CH_2OH . ТК отщепляет **двухуглеродный фрагмент C1–C2**, разрывая связь C2–C3. Оставшийся фрагмент, состоящий из исходных атомов C3–C7, превращается в пятиуглеродную альдозу **12**.

Переносимый двухуглеродный фрагмент затем соединяется с трёхуглеродной альдозой **11**. Его карбонильный атом углерода становится C2 новой кетозы, образуя



то есть **13**, 5-фосфат кетопентозы.

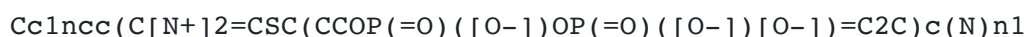
Сбалансированное молекулярное уравнение с учётом показанной в условии степени ионизации фосфатных групп:



Оба продукта имеют одинаковую молекулярную формулу, но различаются положением карбонильной группы: **12** — альдоза, а **13** — кетоза.

9.4

Кофактор **1** — это **тиаминдифосфат**, который в показанном в условии состоянии протонирования представляется следующим образом:



Его депротонированная по C2 форма **14**, **илид тиаминдифосфата**:



Химические превращения аналогичны таковым в цикле бензоиновой конденсации.

Промежуточное соединение 15. Нуклеофильный атом C2 тиазольного кольца **14** атакует C2 сахара — атом углерода кетонной группы **10**. Протонирование кислорода даёт спирт с тетраэдрическим атомом углерода.

При изображении структуры сохраните все заместители тиамин и соедините атом C2 его тиазольного кольца со вторым атомом углерода следующей цепи:



где T обозначает одинарную связь с тиазольным кольцом. Атом азота кольца несёт заряд $+1$.

Промежуточное соединение 16. Разорвите связь между C2 и C3 сахара. Кислород гидроксильной группы при исходном C3 становится альдегидным кислородом **12** с отщеплением протона этой группы. Фрагмент C1–C2 остаётся связанным с TPP.

Перераспределение электронов даёт экзоциклическую двойную связь между C2 тиазольного кольца и сохранившимся атомом углерода, несущим OH и CH_2OH . Связь C2–N в тиазольном кольце теперь одинарная, а N нейтрален. Это двухуглеродный енаминол **16**.

Промежуточное соединение 17. Внешний атом углерода енаминольного фрагмента атакует альдегидный атом углерода **11**. Протонирование нового алкоголята даёт пятиуглеродный аддукт:



Атом азота тиазольного кольца вновь несёт заряд $+1$.

Наконец, депротонирование гидроксильной группы при C2 сахара и образование карбонильной группы приводят к расщеплению связи с катализатором, высвобождению **13** и регенерации **14**.

Положительные заряды на атомах азота в **15** и **17** относятся к тиазольному кольцу; их полные структуры также содержат отрицательно заряженные фосфатные группы.

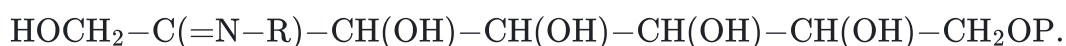
9.5

Аммонийная группа лизина **20**, входящего в состав фермента, представляется как $[\text{*}:1][\text{NH}_3^+]$. Депротонирование даёт нейтральную ϵ -аминогруппу **21**, RNH_2 .

Сахара, высвобождающиеся в этом цикле:

Соединение	Название	SMILES
18	Эритрозо-4-фосфат	<chem>O=CC(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>
19	Фруктозо-6-фосфат	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)COP(=O)([O-])[O-]</chem>

Образование 22. Аминогруппа лизина атакует атом углерода кетонной группы C2 соединения **10**. Отщепление воды, O , даёт основание Шиффа. Таким образом, замените карбонильный кислород при C2 соединения **10** на $\text{N}-\text{R}$:



Иминный атом азота **22** не несёт ни водорода, ни формального заряда.

Образование 23. Протонирование происходит по иминному атому азота:



Образовавшаяся иминиевая группа облегчает последующее расщепление связи C–C.

Образование 24. Расщепляется связь между исходными атомами **C3** и **C4** сахара. Гидроксильная группа при C4 превращается в альдегидную, и фрагмент C4–C7 высвобождается в виде эритрозо-4-фосфата **18**.

Сохранившийся фрагмент C1–C3 превращается в енамин



Двойная связь C2=C3 образуется при переходе π-электронов иминиевой группы на азот. Поэтому атом азота нейтрален и сохраняет связанный с ним водород.

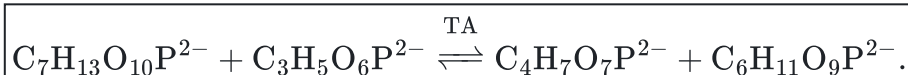
Образование 25. Концевой атом углерода енаминного фрагмента, исходный C3, атакует альдегидный атом углерода 11. Образовавшийся алкоголь протонируется, а иминиевая связь восстанавливается. Получается следующая шестиуглеродная структура:



Таким образом, **и 23, и 25 содержат иминиевую группу, спиртовые группы и фосфатный эфир**, как и требуется. Они различаются длиной углеродной цепи.

При гидролизе **25** расходуется вода и восстанавливается кетонная группа, при этом высвобождаются фруктозо-6-фосфат **19**, нейтральная аминогруппа лизина **21** и протон, H^+ , $[\text{H}^+]$.

Вода, выделившаяся при образовании основания Шиффа, расходуется при гидролизе. Сбалансированное суммарное уравнение превращения:



9.6

Выберем в качестве пяти исходных триоз **две молекулы К3 и три молекулы А3**. В этой части фосфорилирование не учитывается согласно условию. Примеры соответствующих сахаров:

Обозначение	Пример сахара	SMILES без стереохимии и фосфатных групп
A3	Глицеральдегид	<chem>O=CC(O)CO</chem>
K3	Дигидроксиацетон	<chem>OCC(=O)CO</chem>
A4	Эритроза	<chem>O=CC(O)C(O)CO</chem>
A5	Рибоза	<chem>O=CC(O)C(O)C(O)CO</chem>
K5	Ксилулоза	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)CO</chem>
K6	Фруктоза	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>
K7	Седогептулоза	<chem>OCC(=O)C(O)C(O)C(O)C(O)CO</chem>

Последовательность осуществляется следующим образом:

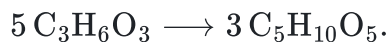
Стадия	Реакция	Пояснение
1	$\text{K}_3 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{ТА}} \text{K}_6$	Благодаря альдолазной активности ТА соединяет две триозы с образованием одной шестиуглеродной кетозы.
2	$\text{K}_6 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{ТК}} \text{A}_4 + \text{K}_5$	ТК переносит два атома углерода с K6 на A3. Сохраните K5 в качестве конечного продукта.
3	$\text{K}_3 + \text{A}_4 \xrightarrow{\text{ТА}} \text{K}_7$	Благодаря альдолазной активности ТА соединяет оставшуюся K3 с A4 с образованием одной семиуглеродной кетозы.
4	$\text{K}_7 + \text{A}_3 \xrightarrow{\text{ТК}} \text{A}_5 + \text{K}_5$	ТК переносит два атома углерода с K7 на оставшуюся A3, давая ещё две пентозы.

На схеме в бланке ответов последовательно соедините эти четыре стадии через **K6**, **A4** и **K7**.
Изобразите **ответвление с выходом K5 на стадии 2** и завершите стадию 4 продуктами **A5** и **K5**.
Обозначьте последовательные реакции как **ТА, ТК, ТА, ТК**.

Сокращение промежуточных соединений даёт



Если не учитывать фосфорилирование, молекулярный баланс имеет вид



Следовательно, число атомов углерода

$$5 \times 3 = 3 \times 5 = 15$$

сохраняется. Каждый сахар содержит от трёх до семи атомов углерода, и каждая из показанных реакций является ферментативной. Обе альдозные стадии представляют собой реакции присоединения; суммарного отщепления воды в них не происходит.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.