

IChO 2026

Теоретические задачи и решения · Ташкент, Узбекистан · 9 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2026/

Задача 1: Путешествие во времени: тайны Авиценны

T1. Путешествие во времени: тайны Авиценны

7%

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	Σ
3	4	3	4	7	4	25

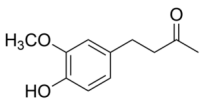
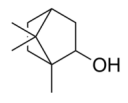
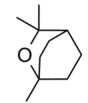
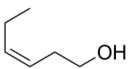
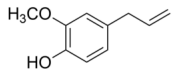
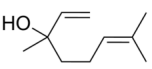
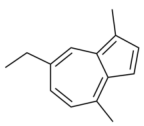
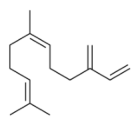
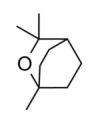


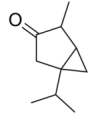
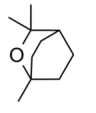
Женщина-химик оказалась в XI веке, где встретила знаменитого врача Авиценну. В лаборатории Авиценны она обнаружила синий эликсир и загадочный жёлтый камень. Она привезла их с собой в 2026 год. Решив выяснить их состав, она приступила к исследованию.

Часть 1. Синий эликсир

Сначала химик составила таблицу с названиями всего четырёх растений, которые она видела в лаборатории Авиценны и которые могли использоваться для приготовления эликсира, а также соединениями, которые можно выделить из этих растений.

Растения	Соединения, которые можно выделить		
<i>Zingiber</i>	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Hypericum</i>	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Chamomilla</i>	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Artemisia</i>	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Plants	Compounds that can be extracted		
<i>Zingiber</i>			
	1 (C ₁₁ H ₁₄ O ₃)	2 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Hypericum</i>			
	4 (C ₆ H ₁₂ O)	5 (C ₁₀ H ₁₂ O ₂)	6 (C ₁₀ H ₁₈ O)
<i>Chamomilla</i>			
	7 (C ₁₄ H ₁₆)	8 (C ₁₅ H ₂₄)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

Artemisia			
	9 (C ₁₀ H ₁₆ O)	10 (C ₁₀ H ₁₈ O)	3 (C ₁₀ H ₁₈ O)

С помощью хроматографии она установила, что эликсир состоит из четырёх различных веществ (**X**, **Y**, **Z** и **W**).

Затем химик обнаружила, что **X** может изомеризоваться в **Y** в кислой среде и что **Y** имеет плоскость симметрии.

1.1 Определите **X** и **Y**. — 3.0 балла

Хроматография также показала, что именно вещество **Z** придаёт эликсиру синюю окраску. **Z** является производным хорошо известного вещества **A**, имеющего две перпендикулярные плоскости симметрии. При нагревании **A** изомеризуется в ароматическое соединение **B**, имеющее три взаимно перпендикулярные плоскости симметрии. При хлорировании вещества **Z** в масс-спектре наблюдается пара пиков при m/z 218 и 220 соответственно с отношением интенсивностей 3:1.

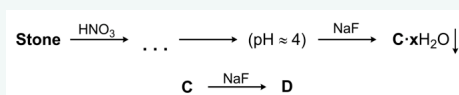
1.2 Определите **Z** и изобразите структуры веществ **A** и **B**. — 4.0 балла

Химик выделила **W** из эликсира. При добавлении **W** к водному раствору Fe³⁺ наблюдалось характерное изменение окраски. Масс-спектрометрический анализ **W** показал отношение интенсивностей $[M]^+ : [M+1]^+ = 9 : 1$, где M — молекулярный ион. Считайте, что углерод состоит исключительно из ¹²C и ¹³C, природная изотопная распространённость ¹²C составляет 98.9%, а все остальные элементы моноизотопны.

1.3 Определите число атомов углерода (n) по масс-спектрометрическим данным и установите вещество **W**. Приведите расчёты. — 3.0 балла

Часть 2. Загадочный камень

Авиценна сказал ей, что **камень** представляет собой соединение стехиометрического состава. Она растворила его в разбавленной азотной кислоте. Затем она довела pH раствора до ~4 и добавила NaF. Это привело к образованию осадка **C** · xH_2O , содержащего 39.16% воды по массе. Безводное вещество **C** реагирует с избытком NaF с образованием соединения **D**, которое содержит 32.85% натрия и 12.85% металла **Q** по массе и используется в промышленном производстве **Q**.



1.4 Определите металл **Q** и соединения **C** · xH_2O и **D**. — 4.0 балла

Авиценна рассказал ей, что нашёл **камень** в угольном месторождении. **Камень** содержит анион высокосимметричной кислоты **F**. Реакция **F** с P₂O₅ приводит к образованию бинарного соединения **G**, которое содержит 49.98% кислорода по массе и имеет ось симметрии третьего порядка. **F** можно получить окислением соединения **E** перманганатом калия в кислом растворе. **E** содержит 11.18% водорода по массе и имеет ось симметрии шестого порядка.



1.5 Изобразите структуры **E**, **F** и **G**. — 7.0 балла

Затем она провела термогравиметрический анализ **камня** на открытом воздухе. Образец массой 10.00 г начал терять массу примерно при 100 °C, а при 200 °C его масса стабилизировалась на уровне 5.75 г. Второе уменьшение массы наблюдалось при 400 °C; конечная масса соединения **H** составила 1.50 г и оставалась постоянной при более высоких температурах.

Периодическая система элементов

																1																			
1 H 1.008		2														3																			
3 Li 6.94		4 Be 9.01																13 B 10.81		14 C 12.01		15 N 14.01		16 O 16.00		17 F 19.00		18 Ne 20.18							
11 Na 22.99		12 Mg 24.30																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 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		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 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		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 -	
																19																			
57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0							
89 Ac -		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		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

- **1.1:** **X = 6**, линалоол; **Y = 3**, 1,8-цинеол (эвкалиптол).
- **1.2:** **Z = 7**, хамазулен; **A** — азулен; **B** — нафталин.
- **1.3:** $n = \boxed{10}$; **W = 5**, эвгенол.
- **1.4:** **Q** — алюминий; $\text{C} \cdot x\text{H}_2\text{O} = \boxed{\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}}$, поэтому $x = 3$; **D** — криолит, $\boxed{\text{Na}_3\text{AlF}_6}$.
- **1.5:** **E** — гексаметилбензол, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$; **F** — меллитовая кислота, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$; **G** — триангидрид меллитовой кислоты, C_{12}O_9 .
- **1.6:** **Камень** — меллит, $\boxed{\text{Al}_2[\text{C}_6(\text{COO})_6] \cdot 16\text{H}_2\text{O}}$; **H** — оксид алюминия, $\boxed{\text{Al}_2\text{O}_3}$.

1.1

C=CC(C)(O)CCC=C(C)CCC12CCC(CC1)C(C)(C)O2
$$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} \quad (\mathbf{X} \longrightarrow \mathbf{Y}).$$

В 1,8-цинеоле плоскость зеркальной симметрии проходит через кислородсодержащий мостик и два узловых атома углерода и переводит два эквивалентных углеродных мостика друг в друга. Это соответствует указанию о симметрии. Конфигурация линалоола на приведённом рисунке не указана, поэтому его запись SMILES не задаёт конкретный энантиомер.

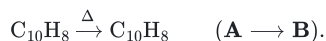
$$C1=CC=C2C=CC=C2C=C1$$

Его структура состоит из пятичленного кольца, конденсированного с семичленным, и содержит делокализованную ароматическую 10π -электронную систему. Чтобы изобразить её, нарисуйте эти два кольца с одним общим ребром и пятью двойными связями, расположенными в соответствии с допустимой структурой Кекуле.

Азулен имеет две перпендикулярные плоскости зеркальной симметрии: плоскость молекулы и перпендикулярную ей плоскость, делящую оба кольца пополам.

При нагревании азулен изомеризуется в **В, нафталин**, $C_{10}H_8$:

c1ccc2ccccc2c1



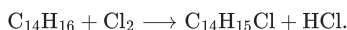
Нафталин состоит из двух конденсированных шестичленных ароматических колец. Плоскость его молекулы и две перпендикулярные ей плоскости, проходящие через длинную и короткую оси молекулы, образуют три взаимно перпендикулярные плоскости зеркальной симметрии.

Таким образом, синий компонент — **З, соединение 7, хамазулен**, или 7-этил-1,4-диметилазулен, $C_{14}H_{16}$:

CCC1=CC2=C(C)C=CC2=C(C)C=C1

Данные о хлорировании независимо подтверждают эту идентификацию. Пара пиков молекулярного иона, разделённых двумя единицами массы, с отношением интенсивностей примерно 3 : 1 характерна для **одного атома хлора** и обусловлена изотопами ^{35}Cl и ^{37}Cl .

Монохлорирование по реакции замещения даёт:



Номинальные массы двух изотопологов, различающихся изотопом хлора, равны

$$14(12) + 15(1) + 35 = 218,$$

$$14(12) + 15(1) + 37 = 220.$$

Это в точности соответствует указанным пикам. Их массы позволяют установить формулу хлорированного соединения без определения положения атома хлора.

1.3

Пусть

$$p = P(^{12}C) = 0.989, \quad q = P(^{13}C) = 0.011.$$

Для молекулы, содержащей n атомов углерода, вероятности отсутствия атомов ^{13}C и наличия ровно одного атома ^{13}C равны

$$P_0 = p^n, \quad P_1 = nqp^{n-1}.$$

Следовательно,

$$\frac{I(M+1)}{I(M)} = \frac{P_1}{P_0} = n \frac{q}{p} = \frac{1}{9}.$$

Отсюда

$$n = \frac{0.989}{9(0.011)} = 9.9899 \approx \boxed{10}.$$

Небольшое отклонение от целого числа обусловлено округлением приведённых значений изотопной распространённости и отношения интенсивностей.

Характерная окраска в водном растворе железа(III) указывает на наличие **фенольной группы**, поскольку образуются окрашенные фенолятные комплексы железа. Соединения **1** и **5** содержат фенольные гидроксильные группы, но только **5** содержит десять атомов углерода.

Таким образом, **W — соединение 5, эвгенол**, или 2-метокси-4-(проп-2-ен-1-ил)фенол, $C_{10}H_{12}O_2$:

COc1cc(CC=C)ccc1O

1.4

Соединение **D** представляет собой фторид натрия и металла. Массовая доля фтора в процентах равна

$$w_F = 100.00 - 32.85 - 12.85 = 54.30\%.$$

Для 100.00 g вещества **D**

$$n_{Na} = \frac{32.85 \text{ g}}{22.99 \text{ g mol}^{-1}} = 1.4289 \text{ mol},$$

$$n_F = \frac{54.30 \text{ g}}{19.00 \text{ g mol}^{-1}} = 2.8579 \text{ mol}.$$

Таким образом, $Na : F = 1 : 2$. Следовательно, формула, записанная в расчёте на один атом металла, имеет вид $Na_a QF_{2a}$, причём степень окисления металла равна $+a$. Его атомная молярная масса должна удовлетворять соотношению

$$\frac{M_Q}{a} = \frac{12.85}{32.85} (22.99) = 8.993 \text{ g mol}^{-1}.$$

При $a = 3$ получаем $M_Q = 26.98 \text{ g mol}^{-1}$, что соответствует **алюминию**.

Таким образом, **Q — алюминий**, Al, SMILES [Al], а **D — криолит**, гексафторалюминат натрия, Na_3AlF_6 .

Его молярная масса равна

$$M_D = 3(22.99) + 26.98 + 6(19.00) = 209.95 \text{ g mol}^{-1}.$$

Рассчитанные массовые доли в процентах составляют

$$w_{Na} = \frac{68.97}{209.95} (100\%) = 32.85\%, \quad w_{Al} = \frac{26.98}{209.95} (100\%) = 12.85\%.$$

Криолит используется в качестве среды расплавленного электролита при производстве алюминия, что соответствует указанию о промышленном применении.

Его запись SMILES, отражающая ионный состав:

[Na+].[Na+].[Na+].[Al+3].[F-].[F-].[F-].[F-].[F-].[F-]

Криолит содержит октаэдрические структурные единицы $[\text{AlF}_6]^{3-}$. Запись SMILES с несвязанными компонентами отражает состав и заряды, но не эту координационную геометрию или кристаллическую решётку.

С — фторид алюминия, AlF_3 :

[Al+3].[F-].[F-].[F-]

Поскольку

$$M_{\text{AlF}_3} = 26.98 + 3(19.00) = 83.98 \text{ g mol}^{-1},$$

из массовой доли воды в гидрате получаем

$$\frac{18.016x}{83.98 + 18.016x} = 0.3916.$$

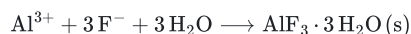
Следовательно,

$$x = \frac{0.3916(83.98)}{0.6084(18.016)} = 3.0003 \approx \boxed{3}.$$

Осадок представляет собой **тригидрат фторида алюминия, $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$:**

[Al+3].[F-].[F-].[F-].O.O.O

Соответствующие уравнения реакций с расставленными коэффициентами:



и



1.5

Е — гексаметилбензол, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}$:

Cc1c(C)c(C)c(C)c(C)c1C

Чтобы изобразить **Е**, поместите метильную группу при каждом атоме углерода бензольного кольца. Шесть эквивалентных заместителей обеспечивают требуемую симметрию расположения заместителей относительно оси шестого порядка, перпендикулярной кольцу.

Массовая доля водорода в процентах равна

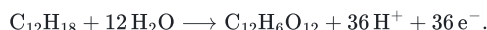
$$w_{\text{H}} = \frac{18(1.008)}{12(12.01) + 18(1.008)} (100\%) = 11.1818\% \approx 11.18\%.$$

Окисление всех шести метильных групп в бензильных положениях до карбоксильных групп даёт **Ф, меллитовую кислоту**, или бензолгексакарбовую кислоту, $\text{C}_6(\text{COOH})_6$:

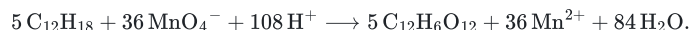
O=C(O)c1c(C(=O)O)c(C(=O)O)c(C(=O)O)c(C(=O)O)c1C(=O)O

Чтобы изобразить **Ф**, замените каждую метильную группу в **Е** на $-\text{COOH}$.

Каждый атом углерода метильной группы претерпевает шестизлектронное окисление, что даёт 36 электронов на молекулу **Е**. Уравнение полуреакции окисления с расставленными коэффициентами:



Объединяя его с полуреакцией восстановления перманганата в кислой среде, получаем

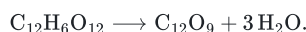


Дегидратация трёх пар соседних карбоксильных групп даёт **Г, триангидрид меллитовой кислоты, C_{12}O_9 :**

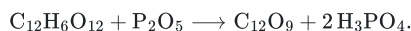
O=C1OC(=O)c2c1c1c(c3c2C(=O)OC3=O)C(=O)OC1=O

Чтобы изобразить **Г**, сохраните центральное бензольное кольцо и образуйте циклические ангидриды из пар карбоксильных групп в положениях 1, 2, 3, 4 и 5, 6. Каждая пара превращается в пятичленное кольцо, содержащее фрагмент $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ и конденсированное по одному ребру с бензольным кольцом. Поворот на 120° переводит три ангидридных кольца друг в друга, что даёт ось третьего порядка, перпендикулярную центральному кольцу.

Формально **Ф** теряет три молекулы воды:



С учётом их поглощения водоотнимающим реагентом суммарное уравнение имеет вид



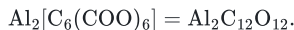
Массовая доля кислорода в **Г** в процентах равна

$$w_{\text{O}} = \frac{9(16.00)}{12(12.01) + 9(16.00)} (100\%) = 49.9792\% \approx 49.98\%.$$

Таким образом, и элементный состав, и симметрия соответствуют условию.

1.6

Меллитовая кислота шестиосновна. Её полностью депротонированный анион имеет заряд 6−, поэтому из условия электронейтральности с алюминием(III) получаем безводную соль



Её молярная масса равна

$$M_{\text{безводной соли}} = 2(26.98) + 12(12.01) + 12(16.00) = 390.08 \text{ g mol}^{-1}.$$

Первая потеря массы соответствует дегидратации:

$$m_{\text{воды}} = 10.00 - 5.75 = 4.25 \text{ g},$$

$$n_{\text{воды}} = \frac{4.25}{18.016} = 0.2359 \text{ mol}.$$

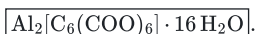
Количество безводной соли равно

$$n_{\text{соли}} = \frac{5.75}{390.08} = 0.0147406 \text{ mol}.$$

Следовательно, число молекул воды на формульную единицу составляет

$$x = \frac{0.235901}{0.0147406} = 16.0036 \approx \boxed{16}.$$

Таким образом, камень — **меллит**, гексадекагидрат меллитата алюминия:

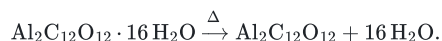


Его запись SMILES, отражающая состав формульной единицы:

[Al+3].[Al+3].O=C([O-])C1C(C(=O)[O-])C(C(=O)[O-])C(C(=O)[O-])C(C(=O)[O-])C1C(=O)[O-].O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O.O

Эта запись указывает два иона алюминия, меллитат-анион и шестнадцать молекул воды; она не задаёт их координацию в твёрдом состоянии.

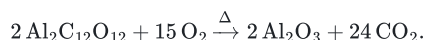
Уравнение дегидратации:



На воздухе органический анион окисляется, оставляя **H**, **оксид алюминия**, Al_2O_3 :

[Al+3].[Al+3].[O-2].[O-2].[O-2]

Уравнение окисления с расставленными коэффициентами:



Таким образом,

$$M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2(26.98) + 3(16.00) = 101.96 \text{ g mol}^{-1}.$$

Используя

$$M_{\text{каменя}} = 390.08 + 16(18.016) = 678.336 \text{ g mol}^{-1},$$

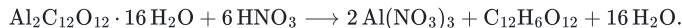
получаем две расчётные массы остатков из 10.00 g образца:

$$m_{\text{безводной соли}} = 10.00 \frac{390.08}{678.336} = 5.7505 \text{ g} \approx 5.75 \text{ g},$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 10.00 \frac{101.96}{678.336} = 1.5031 \text{ g} \approx 1.50 \text{ g}.$$

Обе массы согласуются с измеренными значениями на плато. Вторая потеря массы является **суммарной**: кислород поступает из воздуха, а углекислый газ выделяется.

Рассмотренное ранее растворение в азотной кислоте также согласуется с этой формулой:



Решение проверено по официальному решению.

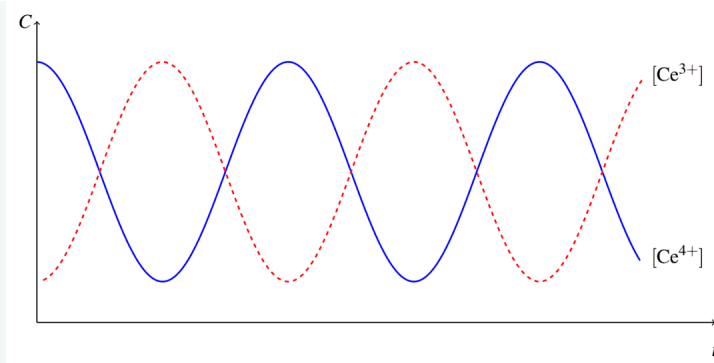
Задача 2: Кинетика реакции Белоусова — Жаботинского

T2. Кинетика реакции Белоусова — Жаботинского

6%

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Σ
2	11	4	2	9	4	3	35

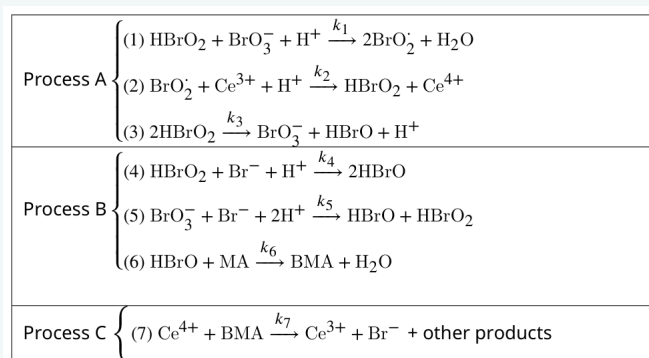
При смешивании веществ KBrO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (малоновая кислота — МА), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и H_2SO_4 концентрация C форм Се колеблется, а окраска раствора периодически меняется от жёлтой (обусловленной Ce^{4+}) до бесцветной (обусловленной Ce^{3+}). Ниже приведено схематическое изображение:



2.1 — 2.0 балла

Запишите суммарное уравнение реакции Белоусова — Жаботинского (реакции BZ), расставив коэффициенты. Примечание: в этой реакции МА окисляется до CO_2 , BrO_3^- восстанавливается до Br^- , а Ce(IV) является катализатором.

Механизм реакции BZ представлен ниже (BMA — $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$):



$k_1 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_2 = 6.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_3 = 4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_4 = 2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
$k_5 = 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$
$k_6 = 8.2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$k_7 = 1.0 \times 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

В реакции BZ **процесс С** протекает непрерывно, а **процессы А и В** чередуются.

Примите следующие допущения:

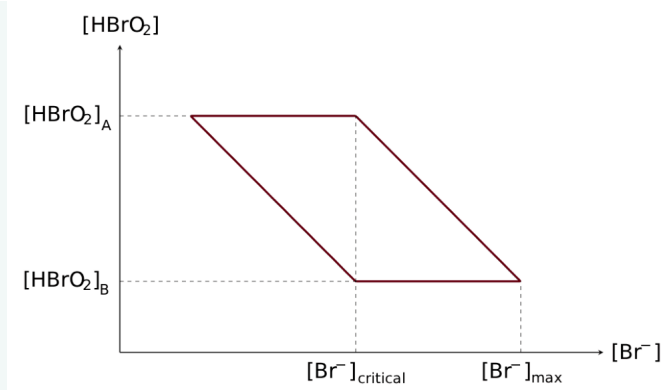
- когда протекает **процесс А**, раствор имеет жёлтую окраску, а **процесс В** практически не протекает;
- когда протекает **процесс В**, раствор бесцветен, а **процесс А** практически не протекает;
- $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.06 \text{ M}$, $[\text{MA}]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.8 \text{ M}$, $[\text{Ce}^{4+}]_0 = 0.001 \text{ M}$;
- концентрации реагентов (кроме Ce^{4+}) и pH поддерживаются постоянными на протяжении всей реакции BZ.

2.2 — 11.0 балла

Используя приближение стационарных концентраций, **рассчитайте** стационарные молярные концентрации HBrO_2 в **процессах А и В**, $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$ и $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$.

Если вам не удалось рассчитать $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$ и $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}}$, в дальнейших расчётах можно использовать значения $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ и $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 1 \times 10^{-10} \text{ M}$.

В ходе реакции BZ колебания концентраций HBrO_2 и Br^- строго взаимосвязаны, что схематически показано на фазовом портрете в координатах $[\text{HBrO}_2]$ и $[\text{Br}^-]$:



Здесь $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$ — максимальная концентрация, а $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$ — критическая концентрация Br^- , при которой происходит переключение процессов **с А на В** или **с В на А**. Для переключения **процесса А на процесс В** скорость элементарной стадии (4) должна превысить скорость элементарной стадии (1), и наоборот.

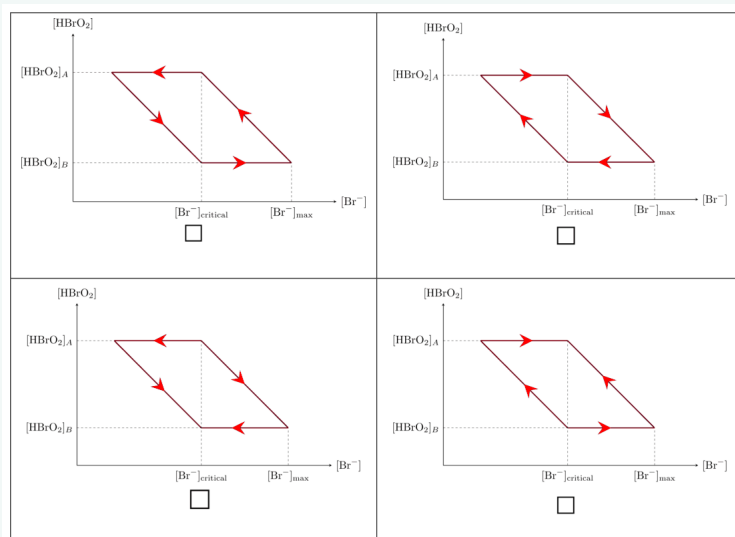
2.3 — 4.0 балла

Рассчитайте $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$.

Если вам не удалось рассчитать $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$, в дальнейших расчётах используйте $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$.

2.4 — 2.0 балла

В каком направлении на фазовом портрете в координатах $[\text{HBrO}_2]$ и $[\text{Br}^-]$ будут изменяться со временем концентрации $[\text{HBrO}_2]$ и $[\text{Br}^-]$? Отметьте правильный вариант.



Система движется по фазовому портрету в координатах $[\text{HBrO}_2]$ и $[\text{Br}^-]$ с непостоянной скоростью: концентрация $[\text{Br}^-]$ медленно уменьшается от $[\text{Br}^-]_{\text{max}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ до $[\text{Br}^-]_{\text{critical}}$, а затем почти мгновенно вновь достигает $[\text{Br}^-]_{\text{max}}$.

2.5 — 9.0 балла

На основании приведённых данных **рассчитайте** период колебаний τ реакции BZ в секундах.

2.6 — 4.0 балла

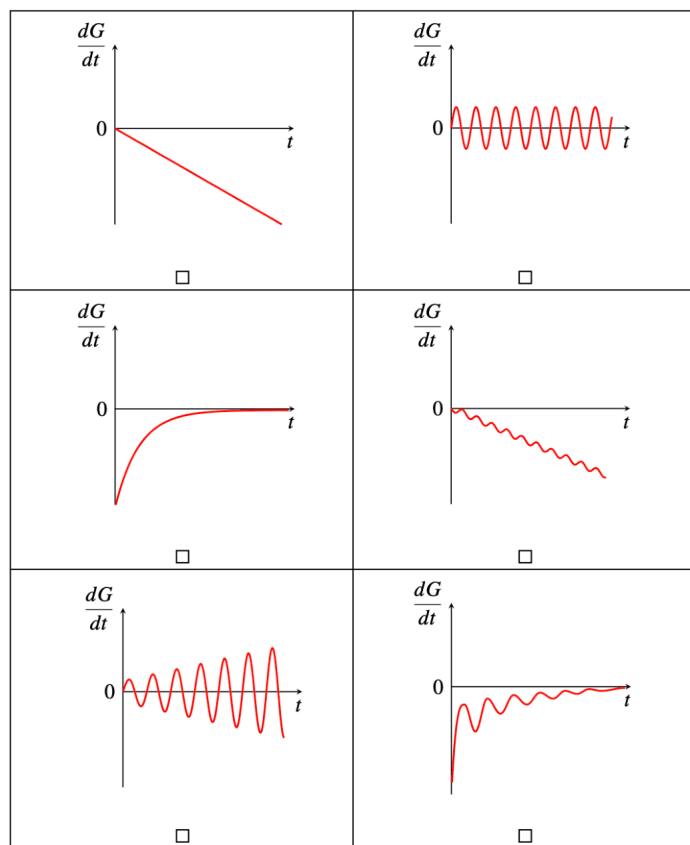
Как повлияют следующие действия (1-4) на **открытую** систему, в которой протекает реакция BZ? Для каждого случая **отметьте** только один вариант (а-е).

1. Добавление небольшого количества Ce^{4+} во время **процесса А**.
2. Добавление небольшого количества Ag^+ во время **процесса В**.
3. Добавление небольшого количества Br^- во время **процесса В**.
4. Непрерывное добавление Br^- .

- [а] продлевает **процесс А**
 [б] продлевает **процесс В**
 [в] **процесс А** переключается на **процесс В**
 [г] **процесс В** переключается на **процесс А**
 [е] колебания прекращаются

2.7 — 3.0 балла

Какой график качественно отражает скорость изменения энергии Гиббса $\left(\frac{dG}{dt}\right)$ **закрытой** системы, в которой протекает колебательная реакция? **Отметьте** правильный вариант.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1: $3 \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 4 \text{BrO}_3^- \longrightarrow 9 \text{CO}_2 + 4 \text{Br}^- + 6 \text{H}_2\text{O}$.
- 2.2: $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}} = 6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$; $[\text{HBrO}_2]_{\text{B}} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ M}$.
- 2.3: $[\text{Br}^-]_{\text{critical}} = 3.0 \times 10^{-7} \text{ M}$.
- 2.4: Верхняя правая схема на рисунке в бланке ответов к пункту 2.4: движение по часовой стрелке.
- 2.5: $\tau \approx 48 \text{ s}$.
- 2.6: Предполагаемые варианты ответа: 1–c; 2–d; 3–b; 4–e, при условии достаточной силы возмущения, как поясняется ниже.
- 2.7: Нижний правый график на рисунке в бланке ответов к пункту 2.7: dG/dt совершает затухающие колебания в области отрицательных значений и стремится к нулю.

Решение

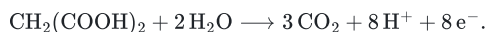
Используемые ниже химические частицы имеют следующие названия и SMILES.

Частица	Название	SMILES
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, МА	Малоновая кислота	<chem>O=C(O)CC(=O)O</chem>
$\text{CHBr}(\text{COOH})_2$, ВМА	Броммалоновая кислота	<chem>O=C(O)C(Br)C(=O)O</chem>
BrO_3^-	Бромат-ион	<chem>[O-][Br](=O)=O</chem>
Br^-	Бромид-ион	<chem>[Br-]</chem>
HBrO_2	Бромистая кислота	<chem>O[Br]=O</chem>
HBrO	Бромноватистая кислота	<chem>OBr</chem>
$\text{BrO}_2^\bullet$	Радикал диоксида брома	<chem>O=[Br]=O</chem>
CO_2	Диоксид углерода	<chem>O=C=O</chem>
H_2O	Вода	<chem>O</chem>
H^+	Ион водорода (протон)	<chem>[H+]</chem>
Ce^{4+}	Ион церия(IV)	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	Ион церия(III)	<chem>[Ce+3]</chem>
Ag^+	Ион серебра(I)	<chem>[Ag+]</chem>
AgBr	Бромид серебра	<chem>[Ag+] . [Br-]</chem>

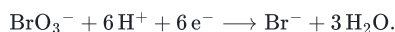
SMILES бромида серебра указывает составляющие его ионы, а не кристаллическую решётку твёрдого вещества. В SMILES ионов сольватация не показана.

2.1

При полном окислении одной молекулы малоновой кислоты до трёх молекул диоксида углерода высвобождаются восемь электронов:



При восстановлении бромата до бромида поглощаются шесть электронов:



Умножим полуреакцию окисления на 3, а полуреакцию восстановления — на 4. После сокращения 24 электронов, 24 ионов водорода и воды, присутствующей в обеих частях уравнения, получаем



Церий циклически переходит из одной степени окисления в другую и регенерируется, поэтому в суммарное уравнение он не входит.

2.2

Введём обозначения

$$\begin{aligned} x &= [\text{HBrO}_2], & r &= [\text{BrO}_2^\bullet], & b &= [\text{Br}^-], \\ a &= [\text{BrO}_3^-] = 0.06 \text{ M}, & h &= [\text{H}^+] = 0.8 \text{ M}. \end{aligned}$$

Пусть v_i обозначает скорость реакции на элементарной стадии i , причём стехиометрические коэффициенты учитываются отдельно в уравнениях баланса частиц.

Для процесса А

$$v_1 = k_1 x a h, \quad v_2 = k_2 r [\text{Ce}^{3+}] h, \quad v_3 = k_3 x^2.$$

Применение приближения стационарных концентраций к радикалу диоксида брома даёт

$$\frac{dr}{dt} = 2v_1 - v_2 \simeq 0 \implies v_2 = 2v_1.$$

Уравнение баланса бромистой кислоты имеет вид

$$\frac{dx}{dt} = -v_1 + v_2 - 2v_3 \simeq 0.$$

Множитель 2 перед v_3 принципиально важен: при каждом акте стадии (3) расходуются две молекулы бромистой кислоты. Подставляя $v_2 = 2v_1$, получаем

$$k_1 x a h - 2k_3 x^2 = 0.$$

Следовательно, ненулевая стационарная концентрация, соответствующая протекающему процессу А, равна

$$x_A = \frac{k_1 a h}{2k_3}.$$

Численно

$$x_A = \frac{(1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2(4.0 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})} = \boxed{6.0 \times 10^{-6} \text{ M}}.$$

В процессе В бромистая кислота образуется на стадии (5) и расходует на стадии (4):

$$v_4 = k_4 x b h, \quad v_5 = k_5 a b h^2.$$

Таким образом,

$$\frac{dx}{dt} = v_5 - v_4 \simeq 0,$$

и после сокращения ненулевых множителей b и h получаем

$$x_B = \frac{k_5 a h}{k_4}.$$

Следовательно,

$$x_B = \frac{(2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})}{2.0 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}} = 5.04 \times 10^{-11} \text{ M} \approx \boxed{5.0 \times 10^{-11} \text{ M}}.$$

2.3

На пороге переключения скорости стадий (1) и (4) равны:

$$k_1 x a h = k_4 x b_{\text{critical}} h.$$

Сокращая x и h , получаем

$$b_{\text{critical}} = \frac{k_1 a}{k_4} = \frac{1.0 \times 10^4}{2.0 \times 10^9} (0.06 \text{ M}) = \boxed{3.0 \times 10^{-7} \text{ M}}.$$

При концентрации ниже этого значения преобладает стадия (1), что способствует протеканию процесса А. При концентрации выше этого значения преобладает стадия (4), что способствует протеканию процесса В.

2.4

Во время процесса А раствор содержит заметное количество церия(IV), поэтому в процессе С образуется бромид. Концентрация бромида увеличивается вдоль верхней ветви, пока система не переключится на процесс В.

Во время процесса В бромид расходуется, а концентрация бромистой кислоты остаётся низкой. Система движется влево вдоль нижней ветви, пока концентрация бромида не снизится до порога переключения и процесс А не возобновится.

Следовательно, стрелки должны быть направлены:

- вправо вдоль верхнего горизонтального участка;
- вниз и вправо вдоль правого наклонного участка;
- влево вдоль нижнего горизонтального участка;
- вверх и влево вдоль левого наклонного участка.

Это движение **по часовой стрелке**, показанное на **верхней правой схеме на рисунке в бланке ответов к пункту 2.4**.

2.5

Период определяется главным образом медленным уменьшением концентрации бромида во время процесса В. Считается, что последующее возвращение к максимальной концентрации занимает пренебрежимо малое время.

Полное уравнение баланса бромида во время В имеет вид

$$\frac{db}{dt} = -v_4 - v_5 + v_7.$$

В предполагаемом приближении в интервале В, когда раствор бесцветен, церия(IV) очень мало, поэтому величиной

$$v_7 = k_7[\text{Ce}^{4+}][\text{BMA}]$$

на этом медленном участке пренебрегают. Из расчёта стационарной концентрации следует, что $v_4 = v_5$. Поэтому

$$\frac{db}{dt} \simeq -2v_5 = -2k_5ah^2b.$$

Бромид расходуется на обеих стадиях, (4) и (5); этим обусловлен множитель 2.

Эффективная константа скорости убывания концентрации по первому порядку равна

$$k_{\text{eff}} = 2k_5ah^2 = 2(2.1 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1})(0.06 \text{ M})(0.8 \text{ M})^2 = 0.16128 \text{ s}^{-1}.$$

Интегрирование даёт

$$b(t) = b_{\text{max}}e^{-k_{\text{eff}}t}.$$

Полагая $b(\tau) = b_{\text{critical}}$, получаем

$$\tau \simeq \frac{1}{k_{\text{eff}}} \ln \left(\frac{b_{\text{max}}}{b_{\text{critical}}} \right).$$

Таким образом,

$$\tau = \frac{\ln \left(\frac{7.0 \times 10^{-4}}{3.0 \times 10^{-7}} \right)}{0.16128 \text{ s}^{-1}} = 48.0844 \text{ s} \approx \boxed{48 \text{ s}}.$$

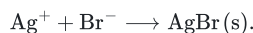
2.6

1. Добавление церия(IV) во время процесса А: (с).

Увеличение $[\text{Ce}^{4+}]$ ускоряет процесс С и, следовательно, образование бромида. Если в результате концентрация бромида превысит критическую, скорость стадии (4) станет больше скорости стадии (1), и **процесс А переключится на процесс В**.

2. Добавление серебра(I) во время процесса В: (d).

Серебро(I) удаляет бромид посредством осаждения:



Если концентрация бромида снизится ниже критической, стадия (1) станет преобладающей, и **процесс В переключится на процесс А**.

3. Добавление бромида во время процесса В: (b).

Концентрация бромида ещё больше превышает порог переключения. Для его расходования до этого порога требуется больше времени, поэтому добавление **продлевает процесс В**.

4. Непрерывное добавление бромида: (e).

Непрерывная подача с достаточной скоростью поддерживает концентрацию бромида выше критической, обеспечивая протекание процесса В и препятствуя чередованию процессов. **Колебания прекращаются**.

2.7

Для закрытой системы, в которой самопроизвольно протекает реакция при постоянных температуре и давлении,

$$\frac{dG}{dt} \leq 0.$$

Концентрации могут колебаться, а скорость уменьшения энергии Гиббса — изменяться, при этом сама энергия Гиббса продолжает уменьшаться. По мере приближения к равновесию

$$\frac{dG}{dt} \longrightarrow 0.$$

Поэтому предполагаемый график показывает колебания dG/dt , которые остаются в области отрицательных значений и затухают по мере приближения кривой к нулю: это **нижний правый график на рисунке в бланке ответов к пункту 2.7**.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Введение в ретикулярную химию

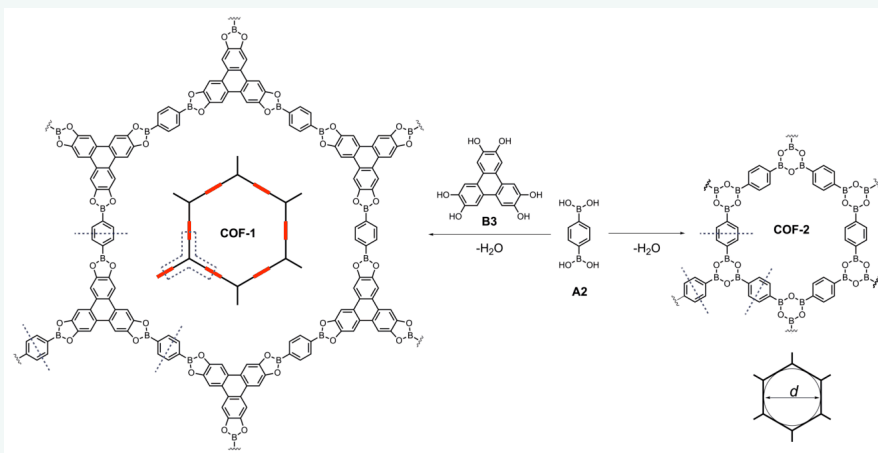
T3. Введение в ретикулярную химию

7%

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Σ
2	3	23	12	6	12	5	63

Ковалентные органические каркасы (COF) — это класс полимеров, образующих двумерные или трёхмерные структуры в результате реакций между органическими предшественниками с образованием ковалентных связей; получающиеся материалы являются пористыми и кристаллическими. На рисунке ниже показаны два примера двумерных COF с сотовой структурой, образованных боронатными сложнэфирными и боксисиновыми циклами (повторяющиеся звенья обозначены пунктирными линиями).

На всех рисунках, изображающих топологию COF, чёрные и красные жирные линии обозначают различные строительные блоки.

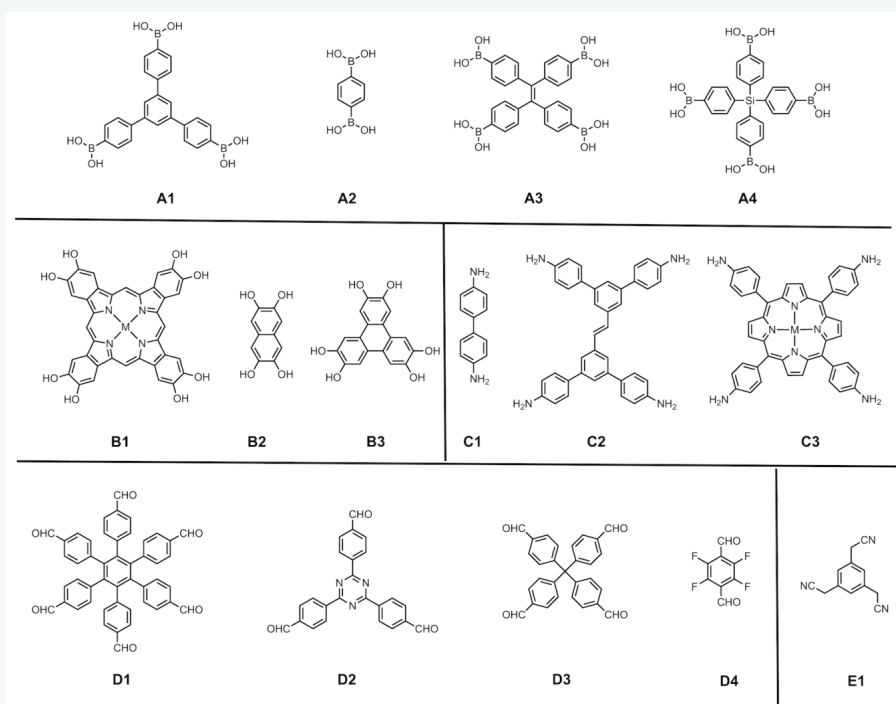


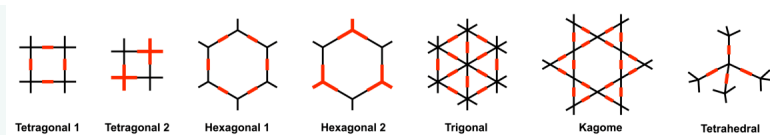
3.1 Определите простейшую формулу **COF-1** и рассчитайте массовую долю (% , до двух знаков после запятой) углерода в **COF-1**. **2.0 балла**

3.2 Рассчитайте внутренний диаметр, d , в Å, сотовой ячейки **COF-2**, используя следующие допущения: **3.0 балла**

- $C-C/C=C$ (арены) = 1.39 Å
- $C-B$ = 1.56 Å
- $B-O$ = 1.38 Å
- Учтите, что диаметр окружности, d , вписанной в шестиугольник, задаётся выражением $d = \sqrt{3}a$, где a — длина стороны шестиугольника.
- Пренебрегите шириной линкеров.

Представленные ниже структуры могут образовывать двумерные и трёхмерные COF. В этом задании рассматривайте только образование COF с боронатными сложнэфирными группами, иминными группами и связями $C=C$ в результате реакций конденсации. **A–E** обозначают классы соединений с различными функциональными группами.



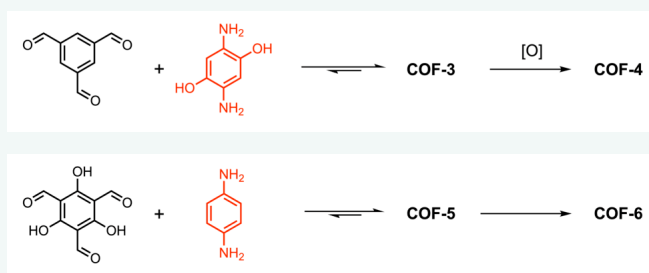


Tetragonal означает *тетрагональная*, **Hexagonal** означает *гексагональная*, **Trigonal** означает *тригональная*, **Kagome** означает *кагоме*, **Tetrahedral** означает *тетраэдрическая*.

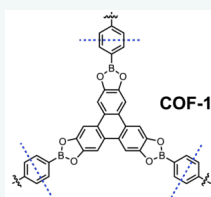
3.3 Заполните все ячейки таблицы либо новыми примерами сочетаний мономеров, дающих показанные выше топологии, либо обозначением «XXX», если вы уверены, что других сочетаний, соответствующих данной топологии, нет. Оцениваться будут как сочетания, так и записи «XXX». За неверные ответы (как сочетания, так и записи «XXX») будут вычитаться баллы. Пустые ячейки таблицы оцениваться не будут. **23.0 балла**

Тетрагональная 1	Тетрагональная 2	Гексагональная 1	Гексагональная 2	Тригональная	Кагоме	Тетраэдрическая
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■

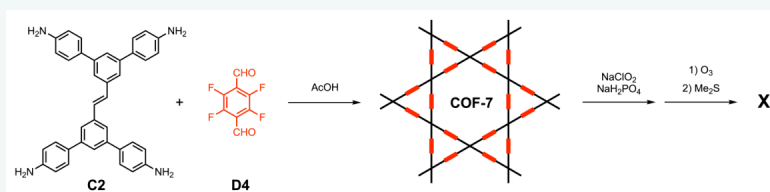
Хотя COF на основе иминов легко синтезировать, они также подвержены гидролизу в сильно кислой и сильно щелочной среде. Введение гидроксильных групп в альдегидные или аминные мономеры позволяет преодолеть эту проблему. В ИК-спектре **COF-3** присутствовали полосы валентных колебаний иминной функциональной группы, а в спектре **COF-4** их не было. **COF-4** содержит связи C=N другого типа, а элементный анализ показал, что единственным изменением по сравнению с **COF-3** является потеря ещё шести атомов водорода на повторяющееся звено. **COF-5** необратимо изомеризуется в **COF-6**, в ИК-спектре которого отсутствовали полосы валентных колебаний иминных групп.



3.4 Изобразите повторяющиеся звенья **COF 3–6**. Обозначьте границы каждого повторяющегося звена пунктирной линией, как показано ниже для **COF-1**. **12.0 балла**

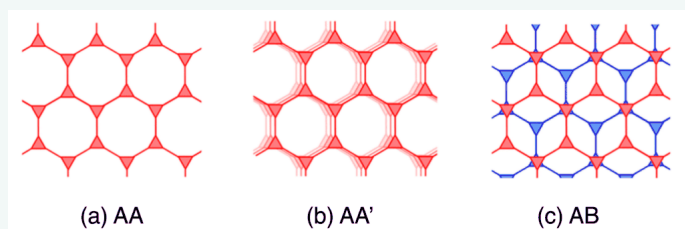


Макроцикл **X** был синтезирован путём постсинтетической модификации **COF-7 (C2 + D4)** с последующим расщеплением.

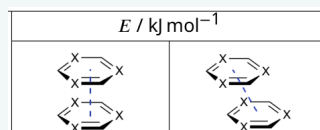


3.5 Изобразите наименьшее повторяющееся звено макроцикла **X**. **6.0 балла**

π-π-взаимодействия приводят к различным способам укладки слоёв COF, некоторые из которых показаны ниже.

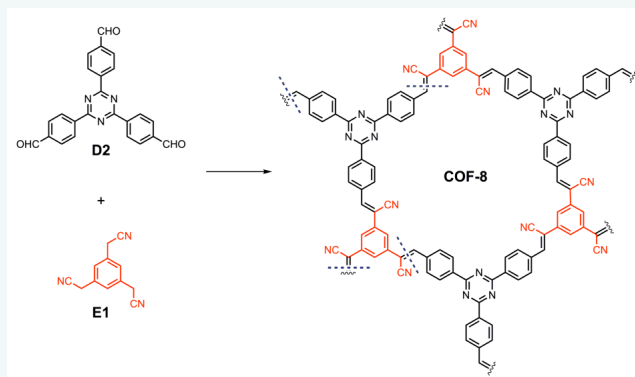


В зависимости от геометрии укладки энергия взаимодействия может различаться, как показано ниже.



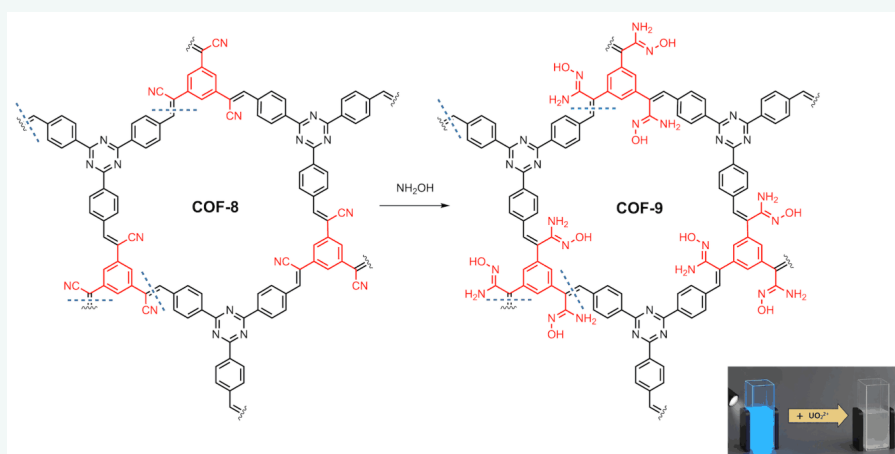
Геометрия взаимодействия	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	$E/\text{kJ mol}^{-1}$
бензол ($X = \text{CH}$) – бензол (b-b)	-7.9	-12.6
бензол–триазин ($X = \text{N}$) (b-t)	-49.8	-55.6
триазин–триазин (t-t)	-6.7	-16.7

COF-8, синтезированный из (**E1** + **D2**), отличается исключительной устойчивостью. При слегка смещённой укладке **AA'** двухслойного **COF-8** энергия π - π -стекингвого взаимодействия между двумя слоями в расчёте на одно повторяющееся звено составляет $-67.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.



3.6 Рассчитайте энергию π - π -стекинга между двумя слоями в расчёте на одно повторяющееся звено **COF-8** для укладок **AA**, **AB** и **AB'**. Считайте, что π - π -стекинг происходит только между ароматическими фрагментами. **12.0 балла**

COF-9, полученный из **COF-8**, поглощает ионы UO_2^{2+} и теряет флуоресценцию. В одном эксперименте суспензию 5.000 мг **COF-9** в растворе UO_2^{2+} (200.0 мл) с концентрацией 19.90 mg dm^{-3} отфильтровали после установления равновесия. Конечная концентрация UO_2^{2+} составила 9.225 mg dm^{-3} .



3.7 Рассчитайте равновесную сорбционную ёмкость при данной температуре (q_e) в mg g^{-1} для **COF-9**. Укажите число ионов UO_2^{2+} , поглощённых в расчёте на одну пору. Считайте, что весь уран находится в виде ионов UO_2^{2+} . **5.0 балла**

Периодическая таблица элементов

1 H 1.008																	18 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 24.30											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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	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

- 3.1: Простейшая формула $C_9H_4BO_2$; массовая доля углерода 69.77% .
- 3.2: $d = 15.00 \text{ \AA}$.
- 3.3: Заполните две пустые строки следующим образом:

Тетрагональная 1	Тетрагональная 2	Гексагональная 1	Гексагональная 2	Тригональная	Кагоме	Тетраэдрическая
A2 + B1	XXX	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	XXX	C1 + D2	XXX	XXX	XXX	C1 + D3

- 3.4: **COF-3**: гидроксизамещённый иминный каркас; **COF-4**: бензобисоксазольный каркас; **COF-5**: енол-иминный каркас; **COF-6**: β-кетонаминовый каркас. Точная связность их атомов, SMILES фрагментов и границы повторяющихся звеньев приведены ниже.
- 3.5: Наименьшее повторяющееся звено содержит один **фрагмент, производный от 3,5-бис(4-аминофенил)бензальдегида**, и один **тетрафтортерефталойный фрагмент**, соединённые амидными связями. Его формула — $C_{27}H_{14}F_4N_2O_3$, а SMILES с обозначенными точками присоединения — $[*:1]Nc1ccc(cc1)-c1cc(C=O)cc(c1)-c1ccc(cc1)NC(=O)c1c(F)c(F)c(c(F)c1F)C(=O)[*:2]$.
- 3.6: $E_{AA} = -38.3$, $E_{AB} = -49.8$, $E_{AB'} = -55.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, в расчёте на пару повторяющихся звеньев.
- 3.7: $q_e = 427.0 \text{ mg g}^{-1}$; приблизительно один ион UO_2^{2+} на пору.

Решение

В приведённых ниже структурных записях SMILES [*] обозначает присоединение к остальной части каркаса. Это конечные структурные фрагменты: обычная запись SMILES сама по себе не задаёт бесконечный периодический каркас или пунктирные границы его повторяющихся звеньев. Вода, отщепляющаяся при конденсациях, имеет SMILES o.

3.1 — Состав COF-1

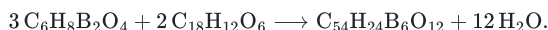
Мономерами являются:

- A2, бензол-1,4-дибороновая кислота, $C_6H_8B_2O_4$: $OB(O)c1ccc(B(O)O)cc1$.
- B3, трифенилен-2,3,6,7,10,11-гексол, $C_{18}H_{12}O_6$: $Oc1cc2c(cc1O)c1cc(O)c(O)cc1c1cc(O)c(O)cc21$.

Каждая молекула B3 содержит три катехольные группы, а A2 — две боронокислотные группы. Поэтому их стехиометрическое соотношение равно

$$n(A2) : n(B3) = 3 : 2.$$

Образование каждого циклического боронатного сложного эфира сопровождается отщеплением двух молекул воды. Таким образом, образование шести таких связующих фрагментов даёт



Формула продукта здесь обозначает состав каркаса, а не отдельную молекулу. Деление индексов на шесть даёт



Используя приведённые атомные массы, получаем

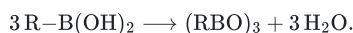
$$M = 9(12.01) + 4(1.008) + 10.81 + 2(16.00) = 154.932 \text{ g mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$w_{\text{C}} = \frac{9(12.01)}{154.932} \times 100\% = \boxed{69.77\%}.$$

3.2 — Внутренний диаметр COF-2

COF-2 содержит **бороксиновые узлы**, замещённый цикл которых можно представить записью $[\ast]\text{B10V}([\ast])\text{OV}([\ast])\text{O1}$. Их образование описывается уравнением конденсации с расставленными коэффициентами



Если рассматривать бороксиновый цикл как изображённый правильный шестиугольник, расстояние от его центра до атома бора равно длине его стороны, 1.38 Å. Расстояние между противоположными атомами углерода правильного бензольного кольца равно удвоенной длине его стороны.

Следовательно, расстояние между центрами двух соседних бороксиновых циклов — длина стороны сотовой ячейки — равно

$$\begin{aligned} a &= 2r_{\text{B-O}} + 2r_{\text{C-B}} + 2r_{\text{C-C}} \\ &= 2(1.38) + 2(1.56) + 2(1.39) \\ &= 8.66 \text{ Å}. \end{aligned}$$

Пренебрегая шириной линкеров, как указано в условии, получаем

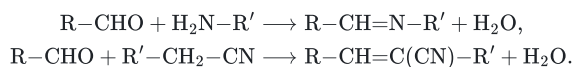
$$d = \sqrt{3}a = \sqrt{3}(8.66) = \boxed{15.00 \text{ Å}}.$$

3.3 — Сочетания мономеров и топология

Допустимые пары взаимодополняющих функциональных групп:

Сочетание	Образующийся связующий фрагмент	Стехиометрия конденсации
A + B	Циклический боронатный сложный эфир	Одна бороноокислотная группа + одна катехольная группа отщепляют две молекулы воды
C + D	Имин	Один амин + один альдегид отщепляют одну молекулу воды
E + D	Цианозамещённый алкен	Одна активированная метиленовая группа + один альдегид отщепляют одну молекулу воды

Последние две реакции можно записать следующим образом:



Идеализированная геометрия соединений на приведённых рисунках:

Геометрия соединений	Мономеры
Линейная, два соединения	A2, B2, C1, D4
Тригональная, три соединения	A1, B3, D2, E1
Квадратная, четыре соединения	B1, C3
Четыре соединения, подходящие для структуры кагоме	A3, C2
Плоская, шесть соединений	D1
Тетраэдрическая, четыре соединения	A4, D3

На этой основе получаем заполненную таблицу:

Тетрагональная 1	Тетрагональная 2	Гексагональная 1	Гексагональная 2	Тригональная	Кагоме	Тетраэдрическая
■	■	A2 + B3	E1 + D2	■	C2 + D4	■
A2 + B1	xxx	A1 + B2	A1 + B3	C1 + D1	A3 + B2	A4 + B2
C3 + D4	xxx	C1 + D2	xxx	xxx	xxx	C1 + D3

Эти соответствия непосредственно следуют из геометрии:

- **Тетрагональная 1:** квадратные узлы, соединённые линейными линкерами.
- **Тетрагональная 2:** требуются взаимодополняющие квадратные узлы обоих цветов. Ни одна из приведённых пар не удовлетворяет этому требованию: A3 имеет геометрию соединений типа кагоме, а D3 — тетраэдрическую.
- **Гексагональная 1:** тригональные узлы, соединённые линейными линкерами.
- **Гексагональная 2:** чередующиеся взаимодополняющие тригональные узлы.
- **Тригональная:** узлы D1 с шестью соединениями, связанные линейными линкерами C1.
- **Кагоме:** A3 и C2 обеспечивают подходящую геометрию с четырьмя соединениями; совместимые с ними линейные партнёры — B2 и D4 соответственно.
- **Тетраэдрическая:** тетраэдрические узлы A4 или D3, соединённые совместимыми линейными линкерами.

E1 + D4 — ещё одно возможное сочетание для топологии «Гексагональная 1»; два новых примера, внесённых выше, уже занимают все доступные для неё ячейки.

Для полноты ниже приведены названия и SMILES, идентифицирующие мономеры, использованные при установлении этих соответствий. A2 и B3 были указаны в 3.1.

Обозначение	Название	SMILES
A1	1,3,5-Трис(4-боронофенил)бензол	<chem>c1(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)cc(-c2ccc(B(O)O)cc2)c1</chem>
A3	1,1,2,2-Тетракис(4-боронофенил)этен	<chem>C(=C(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
A4	Тетракис(4-боронофенил)силан	<chem>[Si](c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)(c1ccc(B(O)O)cc1)c1ccc(B(O)O)cc1</chem>
B1	Фталоцианин металла с четырьмя периферическими катехольными группами	Лиганд в форме свободного основания: <chem>Oc1cc2c(cc1O)-c1nc-2nc2[nH]c(nc3nc(nc4[nH]c(n1)c1cc(O)c(O)cc41)-c1cc(O)c(O)cc1-3)c1cc(O)c(O)cc21</chem>
B2	Нафталин-2,3,6,7-тетрол	<chem>Oc1cc2cc(O)c(O)cc2cc1O</chem>
C1	Бифенил-4,4'-диамин, или бензидин	<chem>Nc1ccc(-c2ccc(N)cc2)cc1</chem>
C2	(<i>E</i>)-1,2-Бис[3,5-бис(4-аминофенил)фенил]этен	<chem>Nc1ccc(-c2cc(-c3ccc(N)cc3)cc(/C=C/c3cc(-c4ccc(N)cc4)cc(-c4ccc(N)cc4)c3)c2)cc1</chem>
C3	Комплекс металла с мезо-тетракис(4-аминофенил)порфирином	Лиганд в форме свободного основания: <chem>Nc1ccc(-c2c3nc(c(-c4ccc(N)cc4)c4ccc([nH]4)c(-c4ccc(N)cc4)c4nc(c(-c5ccc(N)cc5)c5ccc2[nH]5)C=C4)C=C3)cc1</chem>
D1	Гексакис(4-формилфенил)бензол	<chem>c1(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c(-c2ccc(C=O)cc2)c1-c1ccc(C=O)cc1</chem>
D2	2,4,6-Трис(4-формилфенил)-1,3,5-триазин	<chem>O=Cc1ccc(-c2nc(-c3ccc(C=O)cc3)nc(-c3ccc(C=O)cc3)n2)cc1</chem>
D3	Тетракис(4-формилфенил)метан	<chem>C(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)(c1ccc(C=O)cc1)c1ccc(C=O)cc1</chem>
D4	2,3,5,6-Тетрафторбензол-1,4-дикарбальдегид	<chem>O=Cc1c(F)c(F)c(C=O)c(F)c1F</chem>
E1	1,3,5-Трис(цианометил)бензол	<chem>N#CCc1cc(CC#N)cc(CC#N)c1</chem>

Для B1 и C3 на рисунке не указан металл *M*. Поэтому приведённые SMILES описывают их лиганды в форме свободных оснований. В изображённых комплексах металлов два внутренних протона N–H замещаются при металлировании, а *M* координирует четыре направленных внутрь атома азота в приблизительно плоской полости N₄.

3.4 — Повторяющиеся звенья COF 3–6

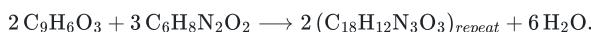
Дополнительные исходные соединения:

Название	Формула	SMILES
Бензол-1,3,5-трикарбальдегид	C ₉ H ₆ O ₃	<chem>O=Cc1cc(C=O)cc(C=O)c1</chem>
2,5-Диаминобензол-1,4-диол	C ₆ H ₈ N ₂ O ₂	<chem>Nc1c(O)cc(N)c(O)c1</chem>
2,4,6-Тригидроксибензол-1,3,5-трикарбальдегид	C ₉ H ₆ O ₆	<chem>O=Cc1c(O)c(C=O)c(O)c(C=O)c1O</chem>
Бензол-1,4-диамин	C ₆ H ₈ N ₂	<chem>Nc1ccc(N)cc1</chem>

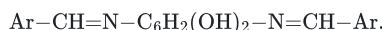
На каждом требуемом рисунке повторяющегося звена поместите в середину **один полный центральный узел с тремя соединениями**, изобразите три присоединённых к нему линкера и проведите пунктирную границу через середину центрального бензольного кольца каждого линкера. Таким образом, каждое повторяющееся звено содержит один узел и три половины линкеров, как и в приведённом примере COF-1.

COF-3: гидроксизамещённый иминный каркас

Конденсация приводит к образованию трёх иминных связующих фрагментов на каждый центральный бензольный узел:



Каждый полный линкер между центральными бензольными узлами имеет вид



Два заместителя с иминными атомами азота находятся в пара-положениях друг к другу в кольце линкера; каждая сохраняющаяся гидроксильная группа находится в орто-положении к одному из этих заместителей.

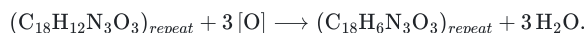
- Бензольный узел с тремя соединениями:** [*:1]c1cc([*:2])cc([*:3])c1
- Гидроксизамещённый бис(иминный) линкер:** [*:1]/C=N/c1c(O)cc(/N=C/[*:2])c(O)c1

Косые черты показывают вытянутую конфигурацию иминных групп. Состав повторяющегося звена — C₁₈H₁₂N₃O₃.

COF-4: бензобисоксазольный каркас

Каждый орто-гидроксиимин подвергается окислительной циклизации. Фенольный атом кислорода образует связь с соседним иминным атомом углерода, в результате чего возникает конденсированный пятичленный **1,3-оксазольный цикл**.

На каждом таком участке в сумме отщепляются водород при иминном атоме углерода и фенольный водород. Поэтому три таких участка на повторяющееся звено обеспечивают удаление шести атомов водорода:



Здесь [O] обозначает окислительный эквивалент кислорода.

Центральный бензольный узел с тремя соединениями остаётся неизменным. Каждый линкер превращается в бензольное кольцо, конденсированное с двумя оксазольными циклами по двум противоположным рёбрам:

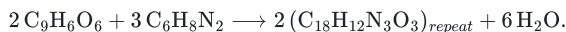
- Бис(1,3-оксазольный) линкер, конденсированный с бензольным кольцом:** [*:1]c1nc2cc3oc([*:2])nc3cc2o1

Обе внешние точки присоединения находятся на атомах углерода между O и N в соответствующих оксазольных циклах.

Это объясняет все наблюдения: кислород и азот не теряются, на каждое повторяющееся звено исчезает ровно шесть атомов водорода, а оставшиеся связи C=N принадлежат ароматическим оксазольным циклам, а не обычным иминным группам.

COF-5: енол-иминный каркас

При первоначальной конденсации сохраняются три фенольные гидроксильные группы альдегидного мономера:



Изобразите центральное бензольное кольцо с чередующимися группами OH и ответвлениями $-\text{CH}=\text{N}-$. Атомы азота связаны через пара-фениленовые линкеры с соседними узлами.

- Гидроксильрованный узел с тремя соединениями: Oc1c([*:1])c(O)c([*:2])c(O)c1[*:3]
- Пара-фениленовый бис(иминный) линкер: [*:1]/C=N/c1ccc(/N=C/[*:2])cc1

Формула повторяющегося звена снова имеет вид $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$.

COF-6: β-кетонаминовый каркас

В COF-5 происходят перенос протонов и перераспределение связей:



Это таутомеризация, поэтому никакие атомы не добавляются и не удаляются:



Чтобы изобразить повторяющееся звено:

- Замените три фенольные группы $\text{C}-\text{OH}$ тремя группами $\text{C}=\text{O}$.
- Замените каждый экзоциклический связующий фрагмент $-\text{CH}=\text{N}-\text{Ar}$ на $=\text{CH}-\text{NH}-\text{Ar}$.
- Изобразите центральное шестичленное кольцо с одинарными связями между атомами кольца.

Таким образом, центральный структурный мотив представляет собой **2,4,6-трис(ариламинометил)циклогексан-1,3,5-трион**:

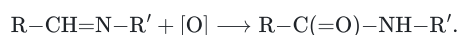
- Фрагмент кетонаминового узла: O=C1C(=CN[*:1])C(=O)C(=CN[*:2])C(=O)C1=CN[*:3]
- Соединяющая пара-фениленовая группа: [*:1]c1ccc([*:2])cc1

Состав повторяющегося звена остаётся $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{O}_3$. Теперь его атомы азота входят в состав енаминных групп NH, что объясняет отсутствие полос обычных иминных валентных колебаний.

3.5 — Наименьшее повторяющееся звено макроцикла X

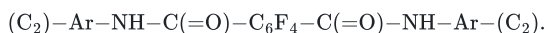
Происходят два последовательных структурных изменения.

Сначала иминные группы COF-7 окисляются до **амидных**:



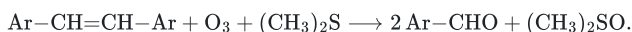
Следовательно, каждый карбонильный атом углерода в этих новых амидах происходит из альдегида D4, а каждый амидный атом азота — из C2.

Поэтому правильная ориентация связующих фрагментов имеет вид



Реагентами являются **хлорит натрия**, $[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{Cl}=\text{O}$, и **дигидрофосфат натрия**, $[\text{Na}^+].[\text{O}^-]\text{P}(=\text{O})(\text{O})\text{O}$. Уксусная кислота, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, катализирует предшествующее образование иминных групп.

Затем восстановительный озонолиз расщепляет центральную алкеновую связь C2:



Здесь озон имеет SMILES [O-][O+]=O, диметилсульфид — CSC, а диметилсульфоксид — CS(C)=O.

Таким образом, каждая половина C2 превращается во **фрагмент, производный от 3,5-бис(4-аминофенил)бензальдегида**, аминогруппы которого уже входят в состав амидных групп. Соответствующий свободный диамин — **3,5-бис(4-аминофенил)бензальдегид**, O=Cc1cc(-c2ccc(N)cc2)cc(-c2ccc(N)cc2)c1.

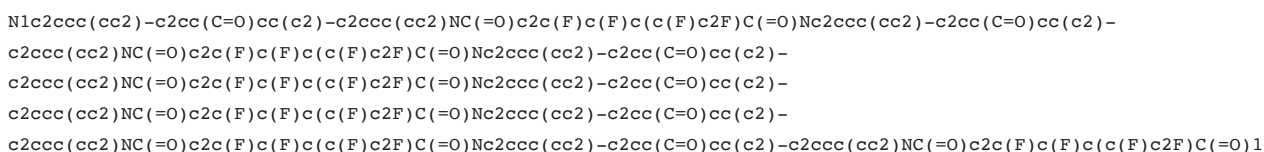
Наименьшее повторяющееся звено X состоит из:

- одного центрального бензольного кольца с формильной группой и двумя арильными заместителями в чередующихся положениях;
- пара-фениленовой группы в каждом арильном ответвлении;
- двух амидных связующих фрагментов;
- одного тетрафторированного бензольного кольца с двумя карбонильными группами в пара-положениях друг к другу.

Однозначная запись SMILES фрагмента повторяющегося звена:



Соедините концевой карбонильный атом углерода одного звена с начальным атомом азота следующего. Сохраняющийся шестиугольный контур содержит шесть таких звеньев, образуя **циклический гексамер X**, $\text{C}_{162}\text{H}_{84}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_{18}$. Его полная молекулярная запись SMILES:



Эта запись задаёт связность атомов; она не утверждает существования единственной трёхмерной конформации макроцикла.

3.6 — Энергии стэкинга COF-8

Одно примитивное повторяющееся звено содержит один узел, образованный из D2, и один узел, образованный из E1. В него входят следующие ароматические кольца:

- три периферических бензольных кольца из D2;
- одно центральное 1,3,5-триазиновое кольцо из D2;
- одно бензольное кольцо из E1.

Таким образом, на повторяющееся звено приходится **четыре бензольных кольца и одно триазиновое кольцо**. Бензол имеет SMILES c1ccccc1; 1,3,5-триазин — c1ncncn1.

Приведённая энергия AA' подтверждает этот подсчёт:

$$4(-12.6) + (-16.7) = -67.1 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

При укладке **AA** все соответствующие кольца расположены точно друг над другом:

$$E_{AA} = 4E_{b-b} + E_{t-t} = 4(-7.9) + (-6.7) = \boxed{-38.3 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

При укладке **AB** смещение помещает бензольный узел, образованный из E1, над триазиновым узлом, образованным из D2. На примитивное повторяющееся звено приходится один такой ароматический контакт. Другой узел находится над порой, а периферические фениленовые кольца не расположены друг над другом.

Следовательно,

$$E_{AB} = E_{b-t} = \boxed{-49.8 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Для слегка смещённой укладки **AB'** используем энергию взаимодействия бензол-триазин со смещением:

$$E_{AB'} = \boxed{-55.6 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Подсчёт контактов:

Укладка	Пары b-b	Пары b-t	Пары t-t	Энергия / kJ mol^{-1}
AA	4	0	1	-38.3
AA', проверка по условию	4	0	1	-67.1
AB	0	1	0	-49.8
AB'	0	1	0	-55.6

Каждая пара ароматических колец учитывается один раз, хотя в ней участвуют два слоя.

3.7 — Сорбционная ёмкость и число ионов уранила на пору

Масса поглощённого уранила равна

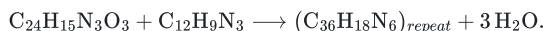
$$\begin{aligned} m_{\text{absorbed}} &= (C_0 - C_e)V \\ &= (19.90 - 9.225) \text{ mg dm}^{-3} \times 0.2000 \text{ dm}^3 \\ &= 2.135 \text{ mg}. \end{aligned}$$

Отсюда

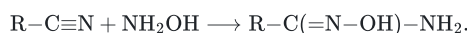
$$q_e = \frac{2.135 \text{ mg}}{0.005000 \text{ g}} = \boxed{427.0 \text{ mg g}^{-1}}.$$

Чтобы определить число ионов на пору, сначала найдём массу каркаса, приходящуюся на одну пору.

D2 и E1 имеют формулы $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3$ и $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_3$ соответственно. Три реакции конденсации на повторяющееся звено дают



Гидроксиламин, NO, превращает каждую нитрильную группу в **амидоксимную**, представленную записью $[\text{*}]\text{C}(=\text{NO})\text{N}$:



На повторяющееся звено приходятся три нитрильные группы, поэтому



Следовательно,

$$\begin{aligned} M_{\text{COF-9, repeat}} &= 36(12.01) + 27(1.008) + 9(14.01) + 3(16.00) \\ &= 633.666 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Сотовая пора имеет шесть вершин, каждая из которых является общей для трёх пор. Поэтому ей соответствуют два полных узла: один узел, образованный из D2, и один узел, образованный из E1. Таким образом, **одно примитивное повторяющееся звено соответствует одной поре**.

Ион уранила, $\text{O}=[\text{U}+2]=\text{O}$, имеет линейный фрагмент $\text{O}-\text{U}-\text{O}$ и молярную массу

$$M_{\text{UO}_2^{2+}} = 238.03 + 2(16.00) = 270.03 \text{ g mol}^{-1}.$$

Количества вещества в эксперименте составляют

$$\begin{aligned} n_{\text{UO}_2^{2+}} &= \frac{2.135 \times 10^{-3}}{270.03} = 7.907 \times 10^{-6} \text{ mol}, \\ n_{\text{pores}} &= \frac{5.000 \times 10^{-3}}{633.666} = 7.891 \times 10^{-6} \text{ mol}. \end{aligned}$$

Их отношение равно

$$\frac{n_{\text{UO}_2^{2+}}}{n_{\text{pores}}} = 1.002 \approx \boxed{1 \text{ ион уранила на пору}}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Ядерное прошлое Узбекистана

T4. Ядерное прошлое Узбекистана

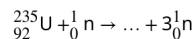
6%

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Σ
2	3	3	2	2	2	2	2	4	22

Природный уран состоит преимущественно из двух изотопов: ^{235}U и ^{238}U . ^{235}U обеспечивает поддержание реакций ядерного деления.

4.1 Рассчитайте атомную долю ^{235}U в природном уране, предполагая, что он состоит только из изотопов ^{235}U (235.04 а.е.м.) и ^{238}U (238.05 а.е.м.). **2.0 балла**

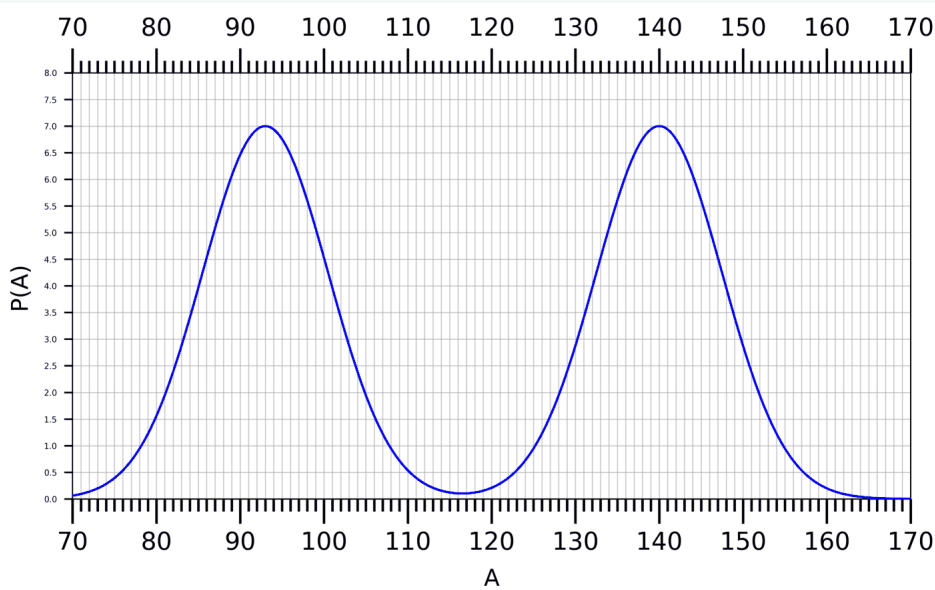
Основная реакция, протекающая на атомных электростанциях, — это реакция, в которой ^{235}U поглощает нейтрон и подвергается делению с выделением энергии и образованием трёх дополнительных нейтронов, поддерживая тем самым цепную реакцию.



Нейтроны, вызывающие цепную реакцию, получают несколькими способами:

- Реакция ^{11}B с α -частицами внутри активной зоны реактора
- Взаимодействие γ -излучения с ядрами ^2D , присутствующими в воде, используемой в качестве теплоносителя реактора
- Реакция ^9Be с α -частицами, образующимися во внешнем источнике нейтронов.

4.2 Напишите уравнения ядерных реакций для (a), (b) и (c). **3.0 балла**



На графике выше показан выход продуктов деления ^{235}U в процентах, $P(A)$, в зависимости от массового числа A .

4.3 Напишите уравнение основной реакции ядерного деления ^{235}U при поглощении нейтрона. Два элемента, образующихся в этой реакции, находятся в одной группе Периодической таблицы. **3.0 балла**

4.4 Рассчитайте энергию, выделяющуюся в этой реакции (ΔE , МэВ), если энергия связи $BE(^{235}\text{U}) = 7.59 \text{ MeV/nucleon}$, а средняя энергия связи продуктов деления $BE(\text{дел.}) = 8.45 \text{ MeV/nucleon}$. Пренебрегите энергией связи свободных нейтронов. **2.0 балла**

Нейтроны деления образуются со средней энергией 2 МэВ и замедляются в результате многократного рассеяния на ядрах. После нескольких столкновений их скорость уменьшается до тех пор, пока их средняя кинетическая энергия не сравняется со средней кинетической энергией окружающих атомов или молекул.

Логарифмический декремент энергии, ξ , характеризует среднее уменьшение логарифма энергии нейтрона за одно столкновение:

$$\xi = \ln \left(\frac{E_{\text{initial}}}{E_{\text{final}}} \right)$$

E_{initial} и E_{final} — энергии нейтрона до и после одного столкновения.

ξ — постоянная величина для каждого материала, не зависящая от начальной энергии нейтрона.

4.5 Определите среднее число столкновений n_c , необходимое для замедления нейтрона от 2 МэВ до 0.012 эВ при использовании воды в качестве замедлителя. $\xi(\text{вода}) = 0.948$ **2.0 балла**

В 1963 году на газовом месторождении *Уртабулак* произошёл неконтролируемый выброс природного газа из скважины, сопровождавшийся выделением огромных объёмов горящего метана.

4.6 Рассчитайте $\Delta_r H_{298}^\circ$ (kJ mol⁻¹) реакции сгорания одного моля метана при 298 К. Считайте, что все вещества находятся в газообразном состоянии. Используйте приведённые ниже термодинамические данные. 2.0 балла

$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CH}_4)$	-74.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{H}_2\text{O, газ})$	-241.8 kJ mol ⁻¹
$\Delta_f H_{298}^\circ(\text{CO}_2)$	-393.5 kJ mol ⁻¹
$C_p(\text{CH}_4)$	35 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_p(\text{H}_2\text{O, газ})$	34 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_p(\text{O}_2)$	29 J mol ⁻¹ K ⁻¹
$C_p(\text{CO}_2)$	37 J mol ⁻¹ K ⁻¹

Если вы не получили ответ в пункте 4.6, используйте в дальнейших расчётах $\Delta_r H_{298}^\circ = -750$ kJ mol⁻¹.

4.7 Рассчитайте $\Delta_r H_{2000}$ (kJ mol⁻¹) реакции сгорания метана при 2000 К в расчёте на один моль метана. Считайте, что все вещества находятся в газообразном состоянии. 2.0 балла

Если вы не получили ответ в пункте 4.7, используйте в дальнейших расчётах $\Delta_r H_{2000} = -700$ kJ mol⁻¹.

Предположим, что до воспламенения метан вытекает из скважины при 101.325 кПа и 298 К с объёмным расходом $Q = 2.2 \times 10^5$ м³ в сутки.

4.8 Рассчитайте полную энергию E , выделяющуюся за сутки (в J day⁻¹) при полном изотермическом сгорании метана при $T = 2000$ К. 2.0 балла

Утечку газа на месторождении *Уртабулак* удалось прекратить с помощью подземного ядерного взрыва мощностью 30 килотонн в тротиловом эквиваленте, который вызвал обрушение газоносного пласта и перекрыл утечку. 1 тонна тротилового эквивалента соответствует энергии 4.184 ГДж.

4.9 Используя значение из пункта **4.4**, рассчитайте общее число актов деления TN при ядерном взрыве. Рассчитайте массу m обогащённого урана, использованного при взрыве (в кг), предполагая, что массовая доля изотопа ²³⁵U в нём составляла 90%, а делению подверглось 33% ²³⁵U.

Если вы не получили ответ в пункте 4.4, используйте $\Delta E = 200$ MeV. **4.0 балла**

Физические постоянные и уравнения

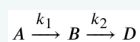
Постоянные

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ mol ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314$ J K ⁻¹ mol ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = 96\,485$ C mol ⁻¹
Постоянная Планка	$h = 6.626 \times 10^{-34}$ J s
Скорость света в вакууме	$c = 2.998 \times 10^8$ m s ⁻¹
Масса электрона	$m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ kg
Заряд электрона	$e = 1.602 \times 10^{-19}$ C
Стандартное давление	$P^\circ = 1$ bar = 10 ⁵ Pa
Ионное произведение воды при 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Нуль шкалы Цельсия	0 °C = 273.15 K
Электронвольт	1 eV = 1.602 × 10 ⁻¹⁹ J
Ватт	1 W = 1 J s ⁻¹
Кулон	1 C = 1 A s
Нанометр	1 nm = 1 × 10 ⁻⁹ m
Ангстрем	1 Å = 1 × 10 ⁻¹⁰ m
Метрическая тонна	1 ton = 1000 kg
Литр	1 L = 1 dm ³

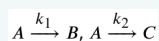
Уравнения

Уравнение состояния идеального газа	$PV = nRT$
Закон Дальтона	$P_i = x_i P$
Закон Бугера — Ламберта — Бера	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$
Энергия фотона	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Количество теплоты и изменение температуры	$Q = nC_m \Delta T$
Определение энергии Гиббса	$G = H - TS$
Энергия Гиббса и константа равновесия	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Зависимость изменения энтальпии от температуры (при $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$

Зависимость изменения энтропии от температуры (при $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Уравнение Гендерсона — Хассельбаха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Средняя скорость реакции	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Кинетическое уравнение	$r = k[\text{A}]^x [\text{B}]^y$
Уравнение Аррениуса	$k = A \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right)$
Интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка	$c = c_0 e^{-kt}$ $kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Время жизни реагента в реакции первого порядка	$\tau = \frac{1}{k}$
Интегральное кинетическое уравнение реакции n-го порядка ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ при $n \neq 1$
Концентрация промежуточного вещества в последовательной реакции:	$[\text{B}] = \frac{k_1 [\text{A}]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$



Соотношение продуктов в конкурирующих реакциях:	$\frac{[\text{B}]}{[\text{C}]} = \frac{k_1}{k_2}$
---	---



Уравнение Михаэлиса — Ментен	$r_0 = r_{\max} \frac{[\text{S}]_0}{K_M + [\text{S}]_0}$
Удельная площадь поверхности	$s = \frac{S}{m}$
Прогрессии: арифметическая, геометрическая	$a_n = a_1 + d(n-1)$ $a_n = a_1 q^{n-1}$
Сумма геометрической прогрессии	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Объём шара радиуса r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Площадь поверхности шара радиуса r	$S = 4\pi r^2$
Объём конуса с радиусом основания r и высотой h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Объём цилиндра с радиусом основания r и высотой h	$V = \pi r^2 h$

Считайте все газы идеальными.

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

Периодическая таблица элементов

1																										2			
1 H 1.008																2 He 4.003													
3 Li 6.94		4 Be 9.01																13 B 10.81		14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	18 Ne 20.18					
11 Na 22.99		12 Mg 24.30		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3										
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -										
87 Fr -		88 Ra -		89-103	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 -										
57 La 138.9		58 Ce 140.1		59 Pr 140.9		60 Nd 144.2		61 Pm -		62 Sm 150.4		63 Eu 152.0		64 Gd 157.3		65 Tb 158.9		66 Dy 162.5		67 Ho 164.9		68 Er 167.3		69 Tm 168.9		70 Yb 173.0		71 Lu 175.0	
89 Ac -		90 Th 232.0		91 Pa 231.0		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:** Атомная доля ^{235}U равна $0.664\% \approx 0.66\%$.
- **4.2:**

$$\begin{aligned} \text{(a)} \quad & {}^1_5\text{B} + {}^4_2\text{He} \longrightarrow {}^{14}_7\text{N} + {}^1_0\text{n} \\ \text{(b)} \quad & {}^2_1\text{H} + \gamma \longrightarrow {}^1_1\text{H} + {}^1_0\text{n} \\ \text{(c)} \quad & {}^9_4\text{Be} + {}^4_2\text{He} \longrightarrow {}^{12}_6\text{C} + {}^1_0\text{n} \end{aligned}$$
- **4.3:** Осколки деления — рубидий-93 и цезий-140, оба элемента относятся к группе 1:
$$^{235}_{92}\text{U} + {}^1_0\text{n} \longrightarrow {}^{93}_{37}\text{Rb} + {}^{140}_{55}\text{Cs} + 3 {}^1_0\text{n}$$
- **4.4:** $\Delta E = 185.2 \text{ MeV}$ на один акт деления.
- **4.5:** $n_c = 19.97 \approx 20$ столкновений.
- **4.6:** $\Delta_r H_{298}^\circ = -802.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **4.7:** $\Delta_r H_{2000} = -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **4.8:** $E \approx 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}$.
- **4.9:** $TN \approx 4.23 \times 10^{24}$ актов деления; масса обогащённого урана равна $m \approx 5.6 \text{ kg}$.

Решение

4.1 — Атомная доля

В приведённой Периодической таблице средняя атомная масса природного урана равна 238.03 а.е.м. Пусть x — атомная доля ^{235}U . Тогда атомная доля ^{238}U равна $1 - x$, поэтому

$$238.03 = 235.04x + 238.05(1 - x).$$

Следовательно,

$$x = \frac{238.05 - 238.03}{238.05 - 235.04} = \frac{0.02}{3.01} = 0.0066445.$$

Таким образом, используя приведённые округлённые атомные массы, получаем

$$\boxed{100x = 0.66445\% \approx 0.66\%}.$$

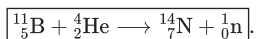
4.2 — Реакции, в которых образуются нейтроны

В каждой ядерной реакции сохраняются как массовое число A , так и атомный номер Z . α -Частица представляет собой ядро гелия-4, ${}^4_2\text{He}$.

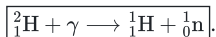
(a) После испускания одного нейтрона остаточное ядро имеет

$$A = 11 + 4 - 1 = 14, \quad Z = 5 + 2 = 7.$$

Атомный номер 7 соответствует азоту, поэтому продуктом является азот-14:



(b) Ядро дейтерия, ${}^2_1\text{H}$, содержит один протон и один нейтрон. Поглощение фотона с достаточно высокой энергией разделяет их:



Ядро водорода-1 представляет собой протон.

(c) Остаточное ядро имеет

$$A = 9 + 4 - 1 = 12, \quad Z = 4 + 2 = 6.$$

Атомный номер 6 соответствует углероду, поэтому образуется углерод-12:



В этих уравнениях ядерных реакций указаны ядра; число электронов не учитывается при составлении балансов.

4.3 — Определение осколков деления

Два максимума на приведённом графике находятся приблизительно при

$$A_{\text{лёгкий}} = 93, \quad A_{\text{тяжёлый}} = 140.$$

Их сумма равна 233, что согласуется с указанным в условии испусканием трёх нейтронов:

$$235 + 1 = 93 + 140 + 3.$$

Сохранение атомного номера требует, чтобы

$$Z_{\text{лёгкий}} + Z_{\text{тяжёлый}} = 92.$$

Рубидий и цезий удовлетворяют условию принадлежности к одной группе: оба являются элементами группы 1, и

$$Z(\text{Rb}) + Z(\text{Cs}) = 37 + 55 = 92.$$

Относя рубидий к более лёгкому осколку, а цезий — к более тяжёлому, получаем



Баланс соблюдается как по массовому числу, так и по атомному номеру.

4.4 — Энергия, выделяющаяся при одном акте деления

Выделяющаяся энергия равна увеличению суммарной энергии связи ядер.

В исходном состоянии ядро урана содержит 235 связанных нуклонов. Налетающий нейтрон свободен и в рамках указанного приближения не вносит вклада в энергию связи. В конечном состоянии два осколка содержат

$$93 + 140 = 233$$

связанных нуклона; три испущенных нейтрона свободны.

Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta E &= BE_{\text{продукты}} - BE_{\text{реагенты}} \\ &= 233(8.45) - 235(7.59) \\ &= 1968.85 - 1783.65 \\ &= 185.2 \text{ MeV}. \end{aligned}$$

Это положительное значение представляет собой энергию, выделяющуюся при одном акте деления.

4.5 — Среднее число столкновений

Замедлитель — вода, H_2O , SMILES o.

Поскольку логарифмические декременты энергии при последовательных столкновениях складываются,

$$\ln\left(\frac{E_0}{E_f}\right) = n_c \xi.$$

Выразим энергии в числителе и знаменателе в одинаковых единицах:

$$E_0 = 2 \text{ MeV} = 2 \times 10^6 \text{ eV}.$$

Следовательно,

$$n_c = \frac{\ln\left(\frac{2 \times 10^6}{0.012}\right)}{0.948} = 19.9699.$$

Таким образом,

$$n_c \approx 20 \text{ столкновений}.$$

4.6 — Сгорание метана при 298 К

Молекулярные вещества: метан, CH₄, SMILES c; кислород, O₂, SMILES o=o; диоксид углерода, CO₂, SMILES o=c=o; и вода, H₂O, SMILES o.

Полное сгорание одного моля метана описывается уравнением



По закону Гесса,

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \sum_{\text{продукты}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ - \sum_{\text{реагенты}} \nu_i \Delta_f H_i^\circ.$$

Стандартная энтальпия образования O₂(g), простого вещества в стандартном состоянии, равна нулю. Следовательно,

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{298}^\circ &= [-393.5 + 2(-241.8)] - [-74.8 + 2(0)] \\ &= \boxed{-802.3 \text{ kJ mol}^{-1}}. \end{aligned}$$

Отрицательный знак указывает на экзотермический характер реакции.

4.7 — Сгорание метана при 2000 К

Для того же уравнения реакции сгорания с расставленными коэффициентами

$$\begin{aligned} \Delta_r C_P &= C_P(\text{CO}_2) + 2C_P(\text{H}_2\text{O}) - C_P(\text{CH}_4) - 2C_P(\text{O}_2) \\ &= 37 + 2(34) - 35 - 2(29) \\ &= 12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 0.012 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Считая приведённые теплоёмкости постоянными, по закону Кирхгофа получаем

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{2000} &= \Delta_r H_{298}^\circ + \Delta_r C_P(2000 - 298) \\ &= -802.3 + 0.012(1702) \\ &= -781.876 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$\boxed{\Delta_r H_{2000} \approx -781.9 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

4.8 — Энергия, выделяющаяся за сутки

Объёмный расход указан при 298 К, поэтому для пересчёта объёма газа в количество вещества метана необходимо использовать именно эту температуру.

Из уравнения состояния идеального газа молярный расход равен

$$\begin{aligned} \dot{n} &= \frac{pQ}{RT} \\ &= \frac{(101325 \text{ Pa})(2.2 \times 10^5 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1})}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \\ &= 8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1}. \end{aligned}$$

Здесь Pa m³ = J. Выделяющаяся энергия равна модулю энтальпии сгорания:

$$\begin{aligned} E &= -\dot{n} \Delta_r H_{2000} \\ &= (8.9973 \times 10^6 \text{ mol day}^{-1})(781876 \text{ J mol}^{-1}) \\ &= 7.0348 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}. \end{aligned}$$

С округлением до двух значащих цифр, в соответствии с точностью объёмного расхода,

$$\boxed{E = 7.0 \times 10^{12} \text{ J day}^{-1}}.$$

4.9 — Число актов деления и масса урана

Полная энергия, соответствующая 30 килотоннам тротилового эквивалента, равна

$$\begin{aligned} E_{\text{взрыв}} &= (30 \times 10^3 \text{ ton})(4.184 \times 10^9 \text{ J ton}^{-1}) \\ &= 1.2552 \times 10^{14} \text{ J}. \end{aligned}$$

Используя результат пункта 4.4, выразим энергию одного акта деления в джоулях:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{деление}} &= (185.2 \text{ MeV})(10^6 \text{ eV MeV}^{-1})(1.602 \times 10^{-19} \text{ J eV}^{-1}) \\ &= 2.966904 \times 10^{-11} \text{ J}. \end{aligned}$$

Следовательно, общее число актов деления равно

$$TN = \frac{E_{\text{взрыв}}}{\varepsilon_{\text{деление}}} = \frac{1.2552 \times 10^{14}}{2.966904 \times 10^{-11}} = \boxed{4.23 \times 10^{24} \text{ актов деления}}.$$

В каждом акте деления расходится одно ядро ²³⁵U. Таким образом, масса ²³⁵U, фактически подвергшегося делению, равна

$$\begin{aligned} m_{\text{подвергшийся делению}} &= \frac{TN}{N_A} M(^{235}\text{U}) \\ &= \frac{4.23067 \times 10^{24}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} (235.04 \text{ g mol}^{-1}) \\ &= 1651.24 \text{ g} = 1.65124 \text{ kg}. \end{aligned}$$

Если m — исходная масса обогащённого урана, то исходная масса ²³⁵U в нём равна 0.90 m . Поскольку делению подверглось 33% этого изотопа,

$$m_{\text{подвергшийся делению}} = 0.33(0.90m).$$

Отсюда

$$m = \frac{1.65124}{0.33 \times 0.90} = 5.5597 \text{ kg}.$$

После разумного округления

$$m \approx 5.6 \text{ kg}.$$

Решение проверено по официальному решению.

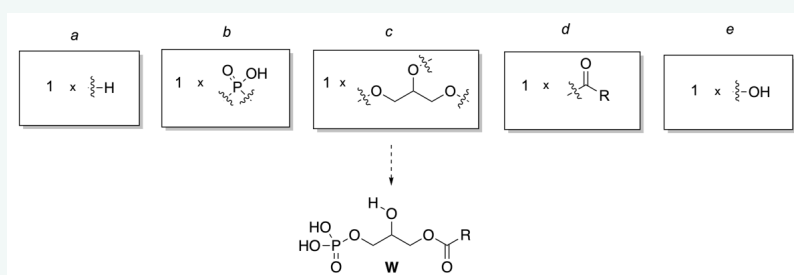
Задача 5: Кардиолипины

T5. Кардиолипины

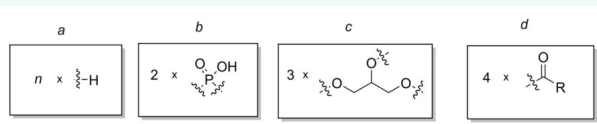
6%

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Σ
1	6	4	2	2	3	18

В этой задаче вам предлагается проявить творческий подход и построить молекулы из фрагментов. Например, если требуется изобразить хиральный фосфолипид, такой как **W**, используя фрагменты *a-e*, его можно собрать так, как показано ниже.



Кардиолипины — это семейство ациклических фосфолипидов, различающихся остатками жирных кислот. Они необходимы для выработки энергии и поддержания стабильности мембран. Нарушения их структуры могут приводить к определённым заболеваниям. **PL1** принадлежит к этому семейству. Используя только структурные элементы *a-d* в указанных ниже количествах, можно собрать неионизированную форму **PL1**. R — углеводородный заместитель в структуре жирной кислоты.



PL1 не содержит пероксидных связей.

5.1 Отметьте одно верное утверждение о значении n (числе фрагментов типа *a*). **1.0 балла**

- (a) n — чётное число,
 (b) n — нечётное число,
 (c) n может быть как нечётным, так и чётным числом.

Некоторые кардиолипины являются хиральными молекулами, даже если содержат четыре одинаковых остатка жирных кислот, как в случае **PL1**. Один энантиомер **PL1** встречается у прокариот и эукариот, а другой — только у архей. Все остальные диастереомеры **PL1** являются ахиральными молекулами, поскольку имеют плоскость симметрии. Не рассматривайте атомы фосфора как стереоцентры, обуславливающие хиральность.

PL1 — двухосновная кислота с одинаковыми кислотными группами. Её второе депротонирование менее выгодно ($pK_{a_2} \gg pK_{a_1}$) вследствие особой устойчивой структуры моноаниона **Y**.

5.2 Изобразите структуру одного энантиомера **PL1**. Изобразите структуру **Y** так, чтобы показать стабилизацию, объясняющую различие между pK_{a_1} и pK_{a_2} . Используйте сокращение R для остатков жирных кислот. **6.0 балла**

Для определения жирной кислоты (RCOOH) в **PL1**, встречающемся преимущественно в сердце млекопитающих, была проведена серия экспериментов. При восстановительном озоноллизе RCOOH образует три различных органических продукта в эквимольных количествах.

5.3 Определите молекулярную формулу жирной кислоты (RCOOH), если неионизированная форма **PL1** содержит в общей сложности 255 σ - и π -связей между атомами. Подтвердите свой ответ расчётами. **4.0 балла**

Если вам не удалось установить структурную формулу **PL1**, можно использовать фрагменты *a-d* из 5.1.

100 г RCOOH реагирует со 181.0 г иода. RCOOH также аналогичным образом реагирует с **X** и образует аддукт с массовой долей иода 36.57%.

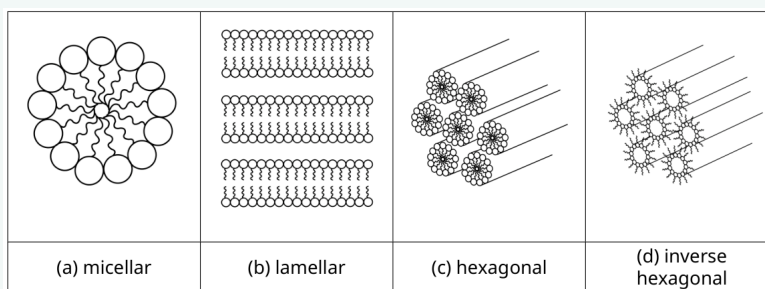
5.4 Определите молекулярную формулу **X**. Подтвердите свой ответ расчётами. **2.0 балла**

Фазовое поведение **PL1** зависит от pH. В физиологических условиях **PL1** представляет собой дианион и образует ламеллярную фазу.

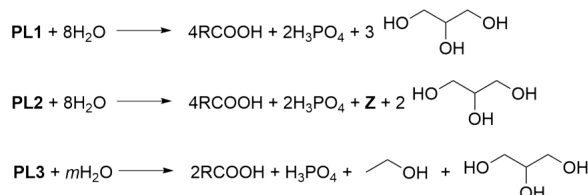
5.5 Какую липидную фазу образует **PL1**, когда оба кислотных остатка в нём протонированы? **2.0 балла**

Обратите внимание, что для ответа на этот вопрос знать структуру **PL1** не требуется.

Отметьте правильный ответ.



Следующие уравнения реакций с расставленными коэффициентами показывают гидролиз фосфолипидов **PL1-PL3**:



- Неионизированная форма **PL2** содержит в общей сложности 254 σ - и π -связи между атомами. Это хиральная молекула, более симметричная, чем **PL1**,
- **Z** содержит только C, H и O и не реагирует с H_2 в присутствии катализатора,
- Фосфолипид **PL3** является заряженной молекулой при физиологических значениях pH и существует в виде пары энантиомеров.

5.6 Изобразите структуры **PL2** и **PL3**, используя R для обозначения остатков жирных кислот. Укажите стереохимию там, где это необходимо. **3.0 балла**

Периодическая система химических элементов

1																	18
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 24.30											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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	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

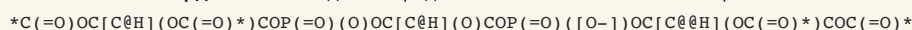
В приведённых ниже обобщённых структурных записях SMILES каждый символ * обозначает один и тот же углеводородный заместитель R. Стереохимия фосфора опущена в соответствии с указанием.

- 5.1: (b), n нечётно. В частности, $n = 1$.

- **5.2: PL1 — кардиолипид, 1,3-бис(фосфатидил)глицерин.** Один энантиомер, у которого оба стереоцентра внешних глицериновых остатков имеют конфигурацию S , —

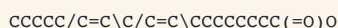


Y — моноанион кардиолипина. Одно из представлений с локализованным протоном —



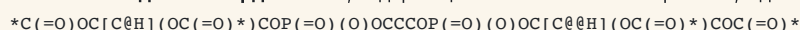
Изобразите две внутримолекулярные водородные связи: фосфатная группа O—H служит донором водородной связи с центральным атомом кислорода глицеринового остатка, а его группа O—H служит донором водородной связи с отрицательно заряженным атомом кислорода другого фосфата.

- **5.3:** $C_{18}H_{32}O_2$, **октадекадиеновая кислота.** Подходящий представитель — **линолевая кислота**, (9*Z*, 12*Z*)-октадека-9,12-диеновая кислота:



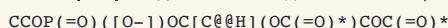
Приведённые данные не позволяют однозначно установить положения или геометрию двойных связей.

- **5.4:** IBr , **монобромид иода**, IBr .
- **5.5: (d), обратная гексагональная фаза.**
- **5.6: PL2 — 2'-дезоксикардиолипид**, содержащий мостик из остатка пропан-1,3-диола. Один энантиомер —



Z — пропан-1,3-диол, $OCCCO$.

PL3 — фосфатидилэтанол. Один энантиомер его моноаниона, существующего в физиологических условиях, —



У другого энантиомера вместо @@ стоит @. Коэффициент в уравнении гидролиза равен $m = 4$.

Решение

5.1 — Число водородных фрагментов

Каждый глицериновый фрагмент имеет три места присоединения, каждый фосфорсодержащий фрагмент — два, а каждый ацильный фрагмент — одно. Поэтому с учётом водородных фрагментов число мест присоединения равно

$$3(3) + 2(2) + 4(1) + n = 17 + n.$$

На образование каждой новой связи расходуются два места присоединения, поэтому $17 + n$ должно быть чётным. Следовательно, n **нечётно**, что даёт ответ **(b)**.

Точное значение следует из ацикличности. Всего имеется $9 + n$ фрагментов, и для соединения их в одну ациклическую молекулу требуется $8 + n$ межфрагментных связей:

$$\frac{17 + n}{2} = 8 + n \implies n = 1.$$

В полученном кардиолипине этот атом водорода завершает гидроксильную группу центрального глицеринового остатка. Два атома водорода фосфатных гидроксильных групп уже присутствуют во фрагментах b .

5.2 — PL1, его стереохимия и стабилизация Y

Чтобы изобразить требуемую структуру, используйте центральное глицериновое звено, две концевые гидроксильные группы которого образуют сложные эфиры фосфорной кислоты. Его вторичная гидроксильная группа остаётся свободной.

Каждая фосфатная группа содержит:

- одну связь $P=O$;
- одну кислотную группу $P-OH$;
- одну сложноэфирную связь с центральным глицериновым остатком;
- одну сложноэфирную связь с концевым атомом кислорода внешнего глицеринового остатка.

Каждый внешний глицериновый остаток несёт две сложноэфирные группы жирных кислот: одну при вторичном атоме кислорода и одну при оставшемся концевом атоме кислорода. При этом используются ровно три глицериновых фрагмента, два фосфатных фрагмента, четыре ацильных фрагмента и один дополнительный атом водорода.

Два стереоцентра внешних глицериновых остатков должны иметь **одинаковую абсолютную конфигурацию**: либо (S, S), как в записи SMILES в ответе, либо (R, R). Эти структуры являются энантиомерами. При одинаковых боковых частях молекулы центральный атом углерода глицеринового остатка в нейтральном PL1 не является стереоцентром. Противоположные конфигурации внешних стереоцентров допускают описанные в условии ахиральные варианты с внутренней плоскостью симметрии.

Для **Y** удалите один фосфатный протон и изогните центральную головную группу так, чтобы образовалась последовательность водородных связей



Центральный атом кислорода является **акцептором** первой водородной связи и **донором** второй. Вместе с ковалентным глицерин-фосфатным каркасом эти взаимодействия замыкают два семичленных цикла с водородными связями, если в каждом цикле учитывать мостиковый атом водорода.

Это кооперативное образование водородных связей стабилизирует моноанион. Удаление оставшегося фосфатного протона устраняет донор водородной связи и создаёт второй отрицательный заряд в компактной головной группе. Поэтому второе депротонирование существенно менее выгодно:

$$pK_{a_2} \gg pK_{a_1}.$$

Запись SMILES задаёт порядок соединения атомов, формальный заряд и стереохимическое представление с локализованным протоном; она **не** кодирует эту изогнутую конформацию или водородные связи.

5.3 — Молекулярная формула жирной кислоты

При восстановительном озонолизе исходная карбоксильная группа сохраняется в одном из продуктов. Поскольку на молекулу жирной кислоты приходится только одна карбоксильная группа, из каждой молекулы образуется одна молекула карбоксилсодержащего продукта.

Три продукта образуются в эквимольных количествах, поэтому каждая молекула жирной кислоты даёт три фрагмента. Для ациклической жирной кислоты это требует наличия **двух двойных связей углерод–углерод**.

Таким образом, ациклическая монокарбоновая кислота, содержащая c атомов углерода и две двойные связи углерод–углерод, имеет формулу



Обозначим через B общее число σ - и π -связей, считая двойную связь за две. Из обычных валентностей получаем

$$B_{\text{fatty acid}} = \frac{4c + (2c - 4) + 2(2)}{2} = 3c.$$

Малые молекулы, участвующие в гидролизе, — вода, O ; глицерин, $OCC(O)CO$; и фосфорная кислота, $OP(=O)(O)O$. Общее число связей в них равно

$$B_{H_2O} = 2, \quad B_{\text{glycerol}} = 13, \quad B_{H_3PO_4} = 8.$$

Уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами имеет вид



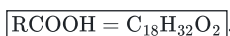
При гидролизе каждая сложноэфирная связь заменяется двумя связями с атомами воды, при этом общая сумма порядков связей в обеих частях уравнения сохраняется. Следовательно,

$$\begin{aligned} 255 + 8(2) &= 4B_{\text{fatty acid}} + 2(8) + 3(13), \\ 271 &= 4B_{\text{fatty acid}} + 55, \\ B_{\text{fatty acid}} &= 54. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$3c = 54, \quad c = 18,$$

и



Для независимой проверки: конденсация продуктов гидролиза даёт



Общее число связей в нём равно

$$B_{PL_1} = \frac{4(81) + 142 + 2(17) + 5(2)}{2} = \boxed{255}.$$

Здесь сумма порядков связей фосфора равна пяти, что согласуется с приведёнными структурами с $P=O$.

Запись SMILES линолевой кислоты в ответе представляет собой подходящий структурный пример. Само по себе определение формулы не устанавливает конкретные положения её двойных связей или их Z -конфигурации.

5.4 — Определение X

Используя приведённые атомные массы, получаем

$$M(C_{18}H_{32}O_2) = 18(12.01) + 32(1.008) + 2(16.00) = 280.436 \text{ g mol}^{-1}.$$

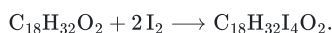
Иод — это I_2 , SMILES $I I$, причём

$$M(I_2) = 253.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Количество иода, расходуемое на один моль жирной кислоты, составляет

$$\frac{n(I_2)}{n(\text{fatty acid})} = \frac{181.0/253.8}{100/280.436} = 2.000.$$

Это согласуется с присоединением по двум двойным связям:



При присоединении иодсодержащего межгалогенного соединения две молекулы реагента вводят два атома иода на молекулу жирной кислоты. Поэтому

$$0.3657 = \frac{2(126.9)}{280.436 + 2M(X)}.$$

Решая уравнение, получаем

$$M(X) = \frac{253.8/0.3657 - 280.436}{2} = 206.79 \text{ g mol}^{-1}.$$

Масса, остающаяся после вычитания вклада одного атома иода, равна

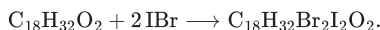
$$206.79 - 126.9 = 79.89 \text{ g mol}^{-1},$$

что соответствует бромиду, 79.90 g mol^{-1} . Следовательно,

$$X = \text{IBr},$$

монобромид иода, IBr .

Уравнение присоединения с расставленными коэффициентами имеет вид



Проверим массовую долю иода:

$$w_{\text{I}} = \frac{253.8}{280.436 + 2(126.9 + 79.90)} = 0.365687 \approx \boxed{36.57\%}.$$

Для подходящего примера — линолевой кислоты — структурные представления продуктов присоединения соответствуют **9,10,12,13-тетраиодоктадекановой кислоте**, CCCCC(I)C(I)CC(I)C(I)CCCCCCC(=O)O, и **9,12-дибром-10,13-дииодоктадекановой кислоте**, CCCCC(I)C(Br)CC(I)C(Br)CCCCCCC(=O)O. Эти записи SMILES не задают стереохимию продуктов присоединения; ни стереохимия, ни альтернативная региохимия присоединения межгалогенного соединения не влияют на расчёт массы.

5.5 — Липидная фаза после протонирования

Протонирование обеих фосфатных групп уменьшает электростатическое отталкивание и гидратацию полярной головной группы, снижая её эффективную площадь поперечного сечения. Четыре углеводородных хвоста сохраняют свой большой объём.

Следовательно, параметр упаковки

$$p = \frac{v}{a_0 l_c}$$

увеличивается при уменьшении площади головной группы a_0 . Это способствует искривлению поверхности вокруг водных каналов и образованию **обратной гексагональной фазы**.

Отметьте **(d)**. На этом рисунке полярные головки обращены внутрь, к заполненным водой цилиндрическим каналам, а углеводородные хвосты направлены наружу, в окружающую липидную область.

5.6 — Структуры PL2 и PL3

Для **PL2** сравним его гидролиз с гидролизом PL1. Коэффициенты перед жирными кислотами, фосфорной кислотой и водой не меняются; одна молекула глицерина заменяется на Z. Следовательно,

$$B(Z) - B(\text{glycerol}) = B(\text{PL2}) - B(\text{PL1}) = -1,$$

поэтому

$$B(Z) = 13 - 1 = \boxed{12}.$$

Для ациклического насыщенного диола, $\text{C}_k\text{H}_{2k+2}\text{O}_2$,

$$B(Z) = \frac{4k + (2k + 2) + 4}{2} = 3k + 3.$$

Таким образом,

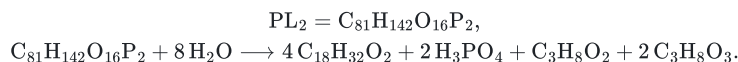
$$3k + 3 = 12 \implies k = 3.$$

Требуемая симметрия предполагает расположение двух гидроксильных групп в эквивалентных концевых положениях, что даёт **пропан-1,3-диол**, HOCH2CH2CH2OH, оксо.

Альтернативное соединение с центральной карбонильной группой, **дигидроксиацетон**, OCC(=O)CO, также уменьшило бы общее число связей на одну по сравнению с глицерином, но подвергалось бы каталитическому гидрированию. Указанное отсутствие реакционной способности исключает его.

Соответственно, изобразите **PL2**, заменив центральную группу $-\text{CH}(\text{OH})-$ в PL1 на $-\text{CH}_2-$ и сохранив те же конфигурации двух внешних глицериновых остатков. Получается **2'-дезоксикардиолипин**, запись SMILES которого приведена в ответах. Замена центральной гидроксильной группы на водород допускает более высокую симметрию, включая конформацию с осью вращения второго порядка, при повороте вокруг которой две одинаковые половины меняются местами.

Его молекулярная формула в нейтральной форме и уравнение гидролиза с расставленными коэффициентами имеют вид

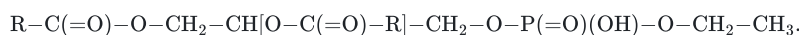


Удаление одного атома кислорода из PL1 уменьшает сумму порядков связей на единицу:

$$B_{\text{PL2}} = \frac{4(81) + 142 + 2(16) + 5(2)}{2} = \boxed{254}.$$

Для **PL3** продукты гидролиза указывают на наличие двух жирнокислотных ацильных групп, одного глицеринового остатка, одной фосфатной группы и этанола, CCO.

Изобразите глицериновый остаток со сложноэфирными группами жирных кислот при вторичном атоме кислорода и одном концевом атоме кислорода. Соедините другой концевой атом кислорода с фосфатной группой и присоедините этанол через атом кислорода к той же фосфатной группе. В фосфатной группе сохраняется одна кислотная гидроксильная группа:



Это **фосфатидилэтанол**. Один энантиомер его нейтральной кислотной формы —

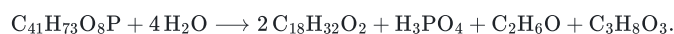


При физиологическом pH его оставшаяся фосфатная гидроксильная группа депротонирована, что даёт моноанион, приведённый в ответах. Фосфатная группа при центральном атоме кислорода глицеринового остатка и одинаковые ацильные группы при обоих концевых атомах кислорода дали бы ахиральную структуру; это исключается указанным существованием пары энантимеров.

Гидролизу подлежат две сложноэфирные связи карбоновых кислот и две сложноэфирные связи фосфорной кислоты, для чего требуются четыре молекулы воды:

$$m = 4.$$

Для нейтральной кислотной формы уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Углеродные нанокольца

Т6. Углеродные нанокольца

7%

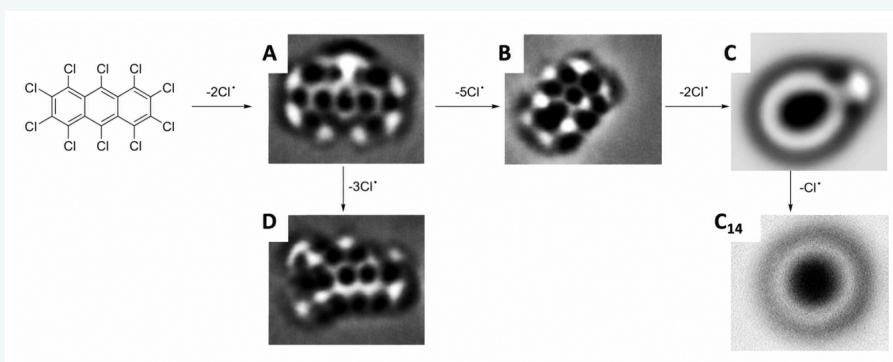
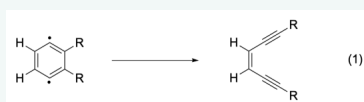
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Σ
10	11	2	12	24	20	4	83

В 2019 году был обнаружен C_{18} — первый представитель нового класса аллотропных форм углерода, называемых цикло[n]углеродами (C_n). Циклоуглероды — моноклические соединения, состоящие исключительно из атомов углерода и обладающие высокой энергией напряжения и низкой устойчивостью. Их можно получать и исследовать методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с разрешением отдельных связей. Циклоуглероды обладают интересными ароматическими свойствами, обусловленными их π -системами. C_{13} существует в триплетной ($^3\text{C}_{13}$, спин $S = 1$) и синглетной ($^1\text{C}_{13}$, спин $S = 0$) формах.

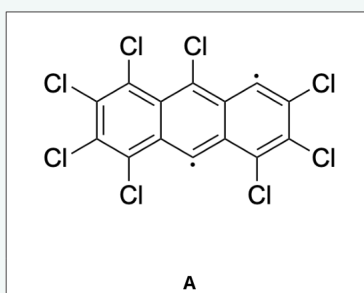
6.1 На основании правила Хюккеля **заполните** таблицу, указав число отдельных ароматических (**A**) и антиароматических (**AA**) π -систем в каждом из соединений C_{18} , C_{16} , $^3\text{C}_{13}$ и $^1\text{C}_{13}$. **Заполните все пропуски. 10.0 балла**

	C_{18}	C_{16}	$^3\text{C}_{13}$	$^1\text{C}_{13}$
A				
AA				

Позднее цикло[n]углероды C_{10} , C_{12} , C_{14} , C_{20} и C_{26} были получены сочетанием реакций дегалогенирования и ретро-Бергмана (1) на поверхности. Ниже приведены АСМ-изображения, полученные в ходе синтеза C_{14} :



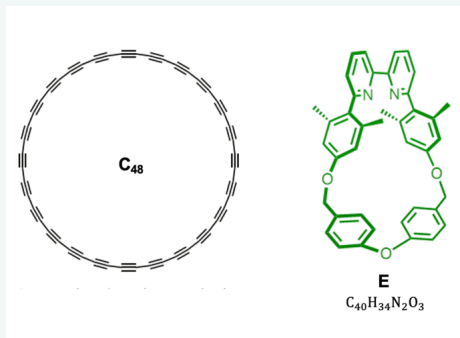
6.2 Изобразите структуры B-D. Учтите, что они могут содержать один или несколько неспаренных электронов. Структура A приведена в качестве примера. **11.0 балла**



6.3 Напряжения, прикладываемые при синтезе C_n с помощью АСМ, могут различаться. Используя приведённые энергии связей C–X, **выберите** возможный галоген (галогены) в галогенированном реагенте для синтеза C_{18} посредством реакции ретро-Бергмана при действии на электроны напряжения 2.5 В. **2.0 балла**

Связь (C–X)	Энергия диссоциации связи / kJ mol^{-1}
C–F	467
C–Cl	346
C–Br	290
C–I	228

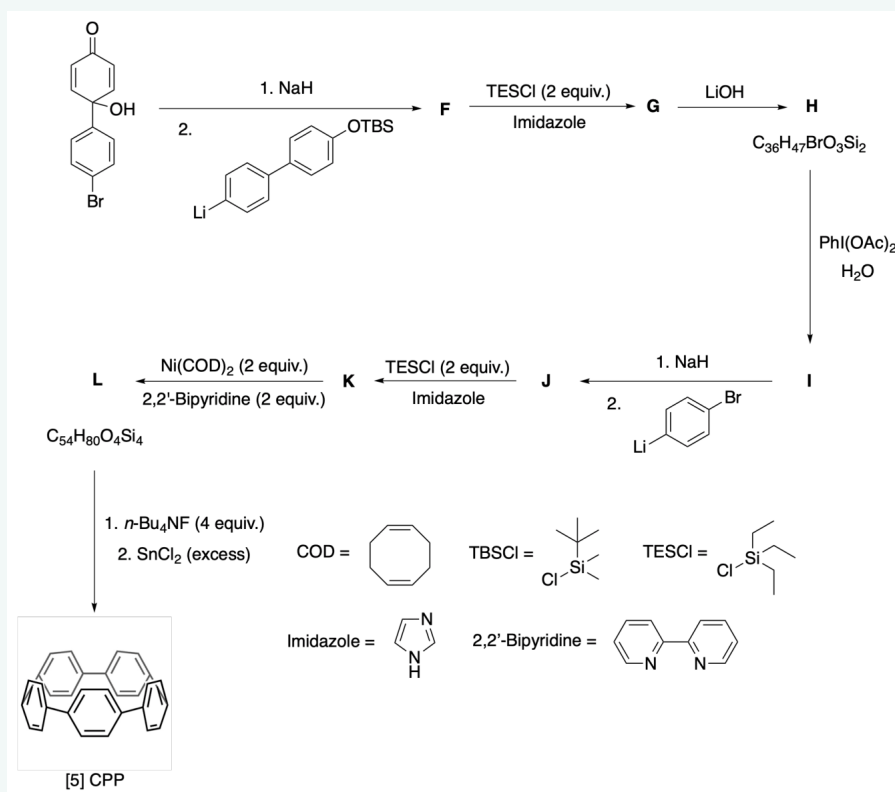
В 2025 году впервые был синтезирован относительно устойчивый цикло[48]углерод. Молекулу стабилизировали путём катенирования (образования механически сцепленных колец) с макроциклом **E** и впервые охарактеризовали методом масс-спектрометрии с электрораспылительной ионизацией в режиме регистрации положительных ионов.



6.4 В полученном масс-спектре наблюдались четыре интенсивных пика m/z : 591, 783, 879 и 1174. **Предположите**, каким ионам они соответствуют. **Используйте** целочисленные атомные массы и **считайте**, что фрагментация не происходила. Ион, соответствующий $m/z = 591$, приведён в качестве примера. **12.0 балла**

m/z	591	783	879	1174
	$[\text{E} + \text{H}]^+$			

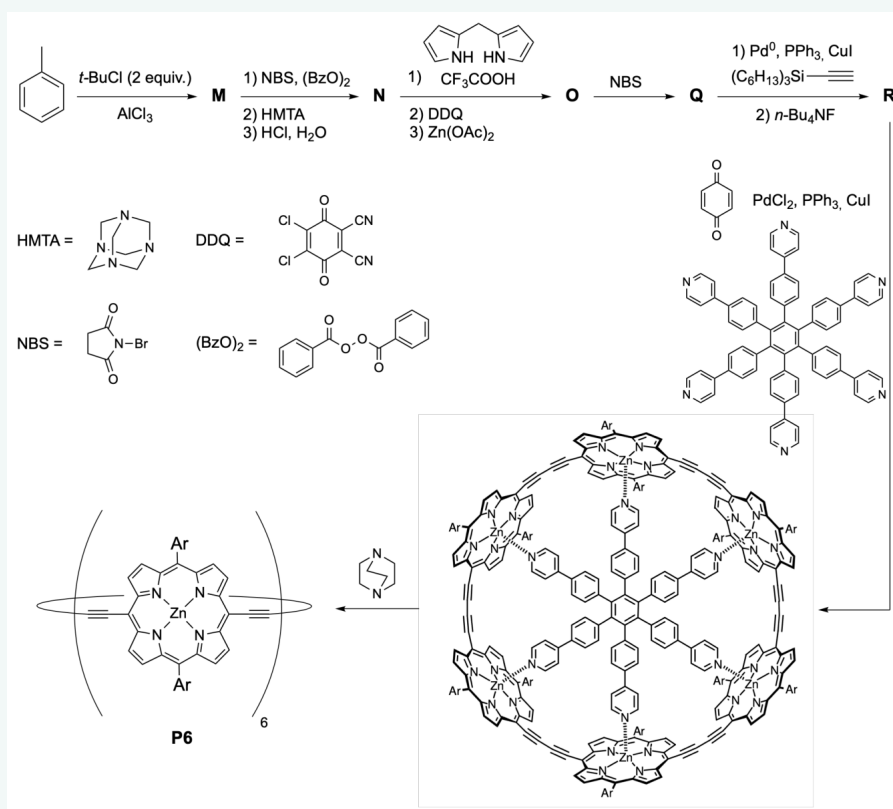
Циклопарафенилен (CPP) — ещё одна циклическая молекула с высоким напряжением, которую обычно называют углеродным нанообручем. Ниже показан синтез наименьшего известного представителя, [5]CPP, в котором $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ выступает в роли двухэлектронного окислителя.



(equiv. = эквивалент, excess = избыток)

6.5 Изобразите структуры **F–L**. **24.0 балла**

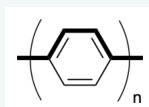
Нанопояса следующего поколения были построены из порфириновых колец и тройных связей методом темплатного синтеза. Подсказка: **M** — термодинамический продукт, содержащий четыре типа протонов.



(equiv. = эквивалент)

6.6 Изобразите структуры M-R. 20.0 балла

Когда ароматические кольца соединены в макроцикл, окисление или восстановление может приводить к возникновению глобальной ароматичности, при которой π -электроны делокализованы по всему макроциклу. В этой делокализации участвует только та π -система, которая образует непрерывный путь сопряжения вдоль кольца. Например, [n]CPP могут приобретать глобальную ароматичность при присоединении или удалении электронов. Число π -электронов подсчитывают только вдоль выделенного жирными линиями пути, показанного ниже.



При окислении **P6** может проявлять глобальную ароматичность и глобальную антиароматичность.

6.7 На основании правила Хюккеля найдите минимальное число электронов $n(e)$, которое необходимо удалить из **P6** для достижения глобальной ароматичности. Запишите общее число π -электронов $n(t)$ в глобальной ароматической системе. **4.0 балла**

Физические постоянные и уравнения

Постоянные

Постоянная	Значение
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	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
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	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Стандартное давление	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ионное произведение воды при 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Ноль шкалы Цельсия	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Электронвольт	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Ватт	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Кулон	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Нанометр	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$

Постоянная	Значение
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Метрическая тонна	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Литр	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Названные здесь структуры явно заданы строками SMILES в соответствующих пунктах раздела «Решение».

- **6.1:** В порядке C_{18} , C_{16} , ${}^3C_{13}$, ${}^1C_{13}$:
A: 2, 0, 0, 1.
AA: 0, 2, 0, 1.
- **6.2:**
B: Десятичленное кольцо, конденсированное с бензольным кольцом и содержащее четыре тройные связи; сохранившееся бензоидное кольцо содержит атомы хлора при C5, C6 и C7 и радикальный центр при C8. Формула $C_{14}Cl_3$, один неспаренный электрон.
C: Моноциклический радикал $C_{14}Cl$, содержащий шесть тройных связей и пару соседних атомов $C(Cl)=C^\bullet$.
D: 1,6,7-Трихлор-2,3-бис(хлорэтинил)нафталин-4,5,8-триил, $C_{14}Cl_5$, три неспаренных электрона.
- **6.3:** $X = I$, только иод.
- **6.4:**
591 : $[E + H]^+$.
783 : $[C_{48} + 3 E + 3 H]^{3+}$.
879 : $[C_{48} + 2 E + 2 H]^{2+}$.
1174 : $[C_{48} + 3 E + 2 H]^{2+}$.
- **6.5:**
F: Цис-циклогексадиендиол, образующийся при присоединении TBS-защищённого бифениллитиевого реагента.
G: Его бис-TES-эфир.
H: Концевой фенол, получаемый селективным удалением TBS-группы.
I: Концевой пара-хинол, получаемый окислительной деароматизацией H.
J: Второй цис-диол, образующийся при присоединении 4-бромфениллития к I.
K: Дибромид с четырьмя TES-защитными группами.
L: Циклический продукт, образующийся при сочетании двух концевых атомов углерода арильных групп K, несущих бром.
- **6.6:**
M: 3,5-Ди-трет-бутилтолуол.
N: 3,5-Ди-трет-бутилбензальдегид.
O: Цинковый(II) комплекс 5,15-бис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина.
Q: Его 10,20-дибромпроизводное.
R: Его 10,20-диэтинилпроизводное.
- **6.7:** $n(e) = 2$, $n(t) = 82$.

Решение

6.1 — Раздельный подсчёт для двух перпендикулярных π -систем

Каждый циклоуглерод имеет два перпендикулярных набора π -орбиталей: один перпендикулярен плоскости молекулы, а другой лежит в этой плоскости.

Критерий Хюккеля для числа электронов применяется **отдельно** к каждой системе:

$$4k + 2 \text{ } \pi\text{-электронов: ароматическая,} \quad 4k \text{ } \pi\text{-электронов: антиароматическая.}$$

В рассматриваемых здесь идеализированных конфигурациях электроны распределены следующим образом:

Частица	π -Электроны в двух системах	A	AA
C_{18}	18, 18	2	0
C_{16}	16, 16	0	2
${}^3C_{13}$	13, 13	0	0
${}^1C_{13}$	14, 12	1	1

Для C_{18} выполняется $18 = 4(4) + 2$, поэтому обе системы ароматические. Для C_{16} выполняется $16 = 4(4)$, поэтому обе системы антиароматические.

В триплетной конфигурации C_{13} каждая система имеет нечётное число электронов и один неспаренный электрон; ни одна из них не удовлетворяет указанным условиям Хюккеля для замкнутой электронной оболочки. В синглетной конфигурации со спаренными электронами 26 π -электронов распределяются как 14 и 12, что даёт одну ароматическую и одну антиароматическую систему.

6.2 — Промежуточные соединения с раскрытыми циклами

Реакции ретро-Бергмана разрывают связи C–C исходного конденсированного каркаса и образуют новые тройные связи. Необходимо учитывать как отщепление хлора, так и валентность углерода.

В следующих строках SMILES атомы [c] и [C] в квадратных скобках обозначают углеродные радикальные центры за счёт явно незаполненной валентности.

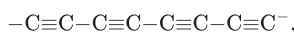
В — Трихлорированный радикал циклодекатетраина, конденсированного с бензольным кольцом

SMILES: C1c1c(Cl)c(Cl)[c]c2c1C#CC#CC#CC#C2

Сохраните одно шестичленное бензоидное кольцо. Его четыре положения, не участвующие в сочленении колец и последовательно пронумерованные C5–C8, несут:

- C5: хлор;
- C6: хлор;
- C7: хлор;
- C8: один неспаренный электрон, рядом с атомом углерода сочленения колец.

Два атома углерода сочленения колец также соединены восьмиуглеродной цепью

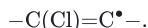


образующей конденсированное десятичленное кольцо. Таким образом, В содержит **четыре тройные связи, три атома хлора и один радикальный центр** и имеет формулу $C_{14}Cl_3$.

С — Радикал монохлорцикло[14]углерода

SMILES: C1C1=[C]C#CC#CC#CC#CC#CC#C1

Изобразите одно четырнадцатичленное углеродное кольцо с шестью чередующимися тройными связями и одной двойной связью. Один атом углерода двойной связи несёт хлор, а другой — неспаренный электрон:



Остальные связи между этими ненасыщенными фрагментами — одинарные. Следовательно, С имеет формулу $C_{14}Cl$, причём радикальный центр расположен **рядом с атомом углерода, несущим хлор**.

Д — 1,6,7-Трихлор-2,3-бис(хлорэтинил)нафталин-4,5,8-триил

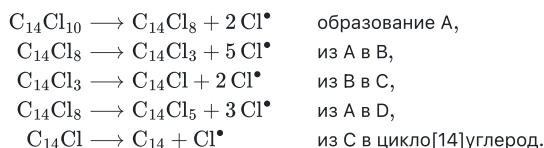
SMILES: C1c1c(C#CC1)c(C#CC1)[c]c2[c]c(Cl)c(Cl)[c]c12

Используйте стандартную нумерацию нафталина:

- C2 и C3 несут по хлорэтинильной группе $-C\equiv C-Cl$.
- C1, C6 и C7 несут по атому хлора.
- C4, C5 и C8 несут по одному неспаренному электрону.

Нафталиновое ядро остаётся неизменным, а из раскрывшегося третьего кольца образуются две хлорэтинильные группы. Формула — $C_{14}Cl_5$, с тремя радикальными центрами.

Балансы хлора для показанной последовательности имеют вид:



Конечный цикло[14]углерод содержит семь чередующихся тройных связей.

Название: **цикло[14]углерод**.

SMILES: C1#CC#CC#CC#CC#CC#CC#C1

6.3 — Энергия электрона и диссоциация связи

Электрон, ускоренный разностью потенциалов U , приобретает энергию eU . В расчёте на моль электронов

$$E_{\text{mol}} = FU = (96\,485\text{ C mol}^{-1})(2.5\text{ J C}^{-1}) = 241\,212.5\text{ J mol}^{-1}.$$

Таким образом, доступная энергия приблизительно равна

$$E_{\text{mol}} = 241\text{ kJ mol}^{-1} \approx 2.4 \times 10^2\text{ kJ mol}^{-1}.$$

Только энергия связи C–I ниже этого значения:

$$228 < 241 < 290 < 346 < 467 \quad (\text{kJ mol}^{-1}).$$

Следовательно,

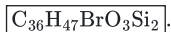
$$\boxed{X = I}.$$

6.4 — Массы, стехиометрический состав и зарядовые состояния

Используя приведённую формулу Е, получаем

$$M(E) = 40(12) + 34(1) + 2(14) + 3(16) = 590\text{ Da}.$$

Для цикло[48]углерода



I — Концевой пара-хинол, образующийся при окислительной деароматизации H

SMILES: BrC1CCC([C@]2([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC(C4(O)C=CC(=O)C=C4)CC3)C=C2)CC1

Концевая фенольная группа превращается в циклогекса-2,5-диен-1-он. Его атом углерода в пара-положении, уже несущий остальную часть молекулы, приобретает группу OH.

Баланс двухэлектронного окисления имеет вид



Таким образом, I содержит исходное защищённое циклогексадиеновое звено и новое гидроксциклогексадиеновое звено.

J — Второй цис-диольный продукт присоединения

SMILES: BrC1CCC([C@]2([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4(O)C=C[C@](O)(C5CCC(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)CC1

NaN депротонирует вновь образовавшуюся группу OH соединения I. Затем 4-бромфениллитий присоединяется к оставшейся кетонной группе, как при образовании F.

Теперь цепь из пяти колец имеет следующую последовательность:

бромфенил–защищённый диен–фенилен–диольный диен–бромфенил.

J имеет формулу $\text{C}_{42}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{O}_4\text{Si}_2$.

K — Дибромидный предшественник с четырьмя TES-защитными группами

SMILES: BrC1CCC([C@]2([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5CCC(Br)CC5)C=C4)CC3)C=C2)CC1

Ещё два эквивалента TESCl защищают две свободные гидроксильные группы J. Следовательно, K содержит четыре TES-эфирные группы и две концевые арилбромидные группы:

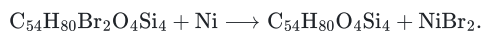


L — Дважды деароматизированный [5]циклопарафенилен с четырьмя TES-защитными группами

SMILES: c1%10ccc([C@]2([O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C3CCC([C@]4(O[Si](CC)(CC)CC)C=C[C@](O[Si](CC)(CC)CC)(C5CCC-%10cc5)C=C4)CC3)C=C2)cc1

Внутримолекулярное сочетание под действием никеля соединяет два ароматических атома углерода, которые исходно несли бром. При этом замыкается обруч из пяти звеньев.

Суммарный баланс сочетания имеет вид



Полученная формула согласуется с условием задачи:

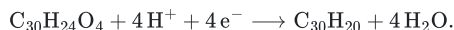


Указанные два эквивалента комплекса никеля — количество реагента, использованное в эксперименте; согласно суммарному окислительно-восстановительному балансу расходуется один эквивалент $\text{Ni}(0)$.

Наконец, фторид удаляет все четыре TES-группы. Для каждой группы гидролитическую обработку можно представить уравнением



Полученный тетраол имеет формулу $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_4$. Последующая восстановительная ароматизация даёт [5]CPP. Сбалансированное полууравнение восстановления имеет вид



Олово(II) поставляет электроны:



Название: **[5]циклопарафенилен**.

SMILES: c1%10ccc(-c2ccc(-c3ccc(-c4ccc(-c5ccc-%10cc5)cc4)cc3)cc2)cc1

6.6 — Порфириновый строительный блок

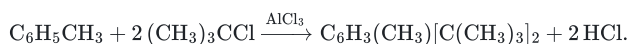
Здесь обозначим через **At 3,5-ди-трет-бутилфенил**.

M — 3,5-Ди-трет-бутилтолуол

SMILES: Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

В условиях термодинамического контроля алкилирования объёмные заместители занимают чередующиеся положения 1,3,5, избегая соседнего расположения метильной и трет-бутильной групп.

Суммарное уравнение алкилирования:



M имеет требуемые четыре типа протонов:

1. метильная группа, 3 H;
2. две эквивалентные трет-бутильные группы, 18 H;
3. ароматические H2 и H6, 2 H;
4. ароматический H4, 1 H.

N — 3,5-Ди-трет-бутилбензальдегид

SMILES: O=Cc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

NBS в присутствии пероксидного инициатора бромует метильную группу в бензильном положении:



Промежуточное соединение — 3,5-ди-трет-бутилбензилбромид.

SMILES: BrCc1cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c1

Обработка HMTA с последующим кислотным гидролизом приводит к превращению в альдегид по реакции Соммле. Если записать аминные продукты гидролиза в нейтральной форме, сбалансированное суммарное уравнение имеет вид



В кислой реакционной среде амины протонируются.

O — Цинковый(II) комплекс 5,15-бис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[zn+2]56<-[n]7c(cc8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(cc4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

Две молекулы альдегида и две молекулы дипиррометана образуют порфириновый каркас. Атомы углерода альдегидных групп становятся двумя противоположными мезо-атомами углерода, несущими Ar. Два других мезо-положения сохраняют водород.

Конденсация и окисление DDQ имеют следующий суммарный баланс:



Последующее введение цинка замещает два внутренних протона N-H:



Строка SMILES явно включает донорно-акцепторные связи от N к Zn. Четыре атома азота порфирина координируют цинк, образуя приблизительно плоскоквadrатное окружение; сама строка SMILES эту геометрию не задаёт.

Q — Цинковый(II) комплекс 10,20-дибром-5,15-бис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина

SMILES: CC(C)(C)c1cc(-c2c3[n]4->[zn+2]56<-[n]7c(c(Br)c8ccc2[n-]->58)C=Cc7c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc(c(Br)c4C=C3)[n-]->62)cc(C(C)(C)C)c1

NBS замещает два оставшихся мезо-атома водорода бромом. Суммарный баланс имеет вид



R — Цинковый(II) комплекс 10,20-диэтинил-5,15-бис(3,5-ди-трет-бутилфенил)порфирина

SMILES: C#Cc1c2[n]3->[zn+2]45<-[n]6c(c(C#C)c7ccc(c(-c8cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c8)c3C=C2)[n-]->47)C=Cc6c(-c2cc(C(C)(C)C)cc(C(C)(C)C)c2)c2ccc1[n-]->52

Каждая бромидная группа в мезо-положении вступает в сочетание Соногаширы с ацетиленом, защищённым тригексилсилильной группой:



где P обозначает остальную часть порфиринового каркаса.

Затем фторид удаляет обе силильные защитные группы. В расчёте на одну этинильную группу



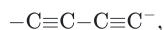
Таким образом, R содержит две противоположно расположенные концевые этинические группы и имеет формулу $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Zn}$. Последующее окислительное сочетание этих концевых групп образует бутадиновые связи между порфиринами в P6.

6.7 — Подсчёт π-электронов глобальной системы

Учитывайте только орбитали, принадлежащие одному непрерывному пути сопряжения вокруг всего нанокольца.

Каждый порфирин вносит **10 π-электронов** вдоль пути между двумя противоположными мезо-положениями, несущими соединительные звенья.

Каждый бутадиновый мостик



вносит **4 π-электрона**: только одна из двух перпендикулярных π-систем каждой тройной связи принадлежит глобальному пути сопряжения.

Для шести порфиринов и шести бутадиновых мостиков

$$N_\pi = 6(10) + 6(4) = 84.$$

После удаления $n(e)$ электронов условие Хюккеля имеет вид

$$84 - n(e) = 4k + 2.$$

Удаление одного электрона даёт 83, что не удовлетворяет условию. Удаление двух даёт

$$82 = 4(20) + 2.$$

Следовательно, согласно требуемому критерию подсчёта электронов Хюккеля,

$$\boxed{n(e) = 2, \quad n(t) = 82}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 7: Фиксация азота

T7. Фиксация азота

7%

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	Σ
3	8	15	3	6	6	13	54

Процесс Габера — Боша — основной промышленный способ получения аммиака. Ниже приведена упрощённая схема установки для синтеза аммиака.

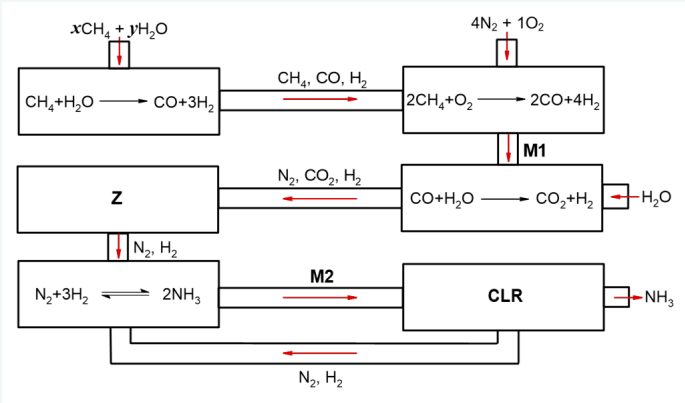


Рис. 1. M1 — смесь 1, M2 — смесь 2, Z — скруббер для удаления CO₂, CLR — холодильник

В последующих расчётах считайте, что все реакции на рис. 1, кроме образования NH₃, протекают количественно.

7.1 Отметьте газы, содержащиеся в M1 и M2, и отметьте правильное соотношение между x и y . 3.0 балла

	CH ₄	H ₂ O	CO	O ₂	H ₂	N ₂	NH ₃	CO ₂
M1								
M2								

$x > y$	$x = y$	$x < y$

На заводе «Навоизот» в Узбекистане введён в эксплуатацию комплекс по производству аммиака мощностью 660,000 тонн в год, работающий с общим выходом 97.0%.

7.2 Рассчитайте массу CH₄ (в тоннах), ежегодно необходимую для производства 660,000 тонн аммиака, если «Навоизот» работает по схеме на рис. 1. 8.0 балла

Рассмотрим модель реальной реакционной системы, включающей рециркуляцию реагентов. Открытая система работает в циклическом режиме. Каждый цикл состоит из четырёх стадий:

1. После каждого цикла в реактор подают стехиометрическую смесь N₂ : H₂ = 1 : 3 с общим количеством вещества n_0 моль.
2. Реакция протекает с постоянным выходом $\eta = 0.150$.
3. Аммиак отделяют сжижением.
4. Непрореагировавшие газы возвращают в реактор.

Цикл повторяют до достижения требуемого общего выхода.

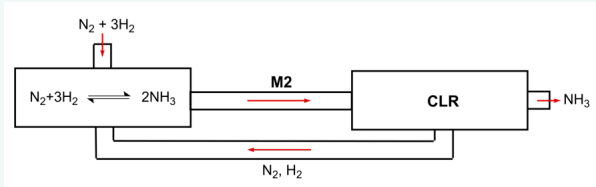
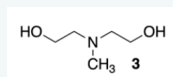


Рис. 2. M2. — смесь 2, CLR — холодильник.

7.3

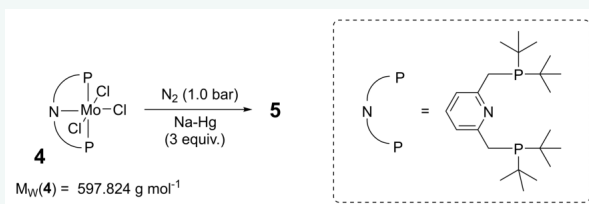
- а) Рассчитайте количество вещества азота, находящегося в системе после 58-го цикла (до добавления 59-й порции смеси), если $n_0 = 4$ моль. Приведите результат с 4 знаками после десятичной точки. Подсказка: потребуется формула суммы членов геометрической прогрессии.
- б) Рассчитайте число циклов, необходимое для увеличения общего выхода с 15.0% до 97.0%. 15.0 балла

Для удаления CO₂ из смеси используют водный раствор **3**.



7.4 Напишите уравнение этой реакции. 3.0 балла

Комплекс **5** получают путём фиксации молекулярного азота по приведённой ниже схеме.



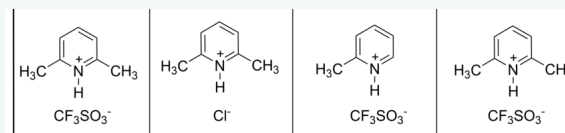
7.5 Изобразите структуру **5**, используя упрощённое обозначение лиганда. Учтите, что 1.00 г **4** стехиометрически реагирует с 94.97 см³ N₂ при 273.15 К и 1.0 бар. 6.0 балла

Было исследовано влияние различных восстановителей и добавок на выход NH₃. Ниже представлены различные сочетания Red и Ad, соответствующие им значения E° и pK_a , а также полученный выход NH₃.

Red



Ad



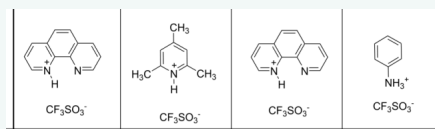
N°	1	2	3	4
E° (В)	-0.88	-1.15	-1.15	-1.15
pK_a	14.4	14.4	13.9	14.4
Выход NH ₃ (моль)	0	0.7	9.1	11.8

7.6 Расположите следующие сочетания Red/Ad A-D в порядке убывания выхода аммиака. 6.0 балла

Red



Ad



N°	A	B	C	D
E° (В)	-0.09	-1.10	-1.10	-1.10
pK_a	13.7	15.0	13.7	10.6

Фиксацию азота можно также осуществить с помощью бинарных нитридов (соединений, содержащих N³⁻). Такие нитриды **7**, **8**, **9** были получены из чистых простых веществ. При их совместном нагревании с SiO₂ в качестве единственного продукта образуются красные кристаллы устойчивого соединения **10**. Минимальная возможная формула, описывающая структуру соединения **10**, имеет вид Q_αR_βS₂T[Si₁₂N₂₄]. Кроме того:

- Массовые доли азота составляют $w(N)_7 = 9.16\%$, $w(N)_8 = 18.90\%$, $w(N)_9 = 39.94\%$
- Q** и **R** — катионы металлов в их высшей степени окисления.
- S** — одноатомный анион.
- T** — анион тетраэдрической конфигурации.
- Для количественного образования **10** массовое соотношение **7** : **8** : **9** : SiO₂ = 5.09 : 2.96 : 3.27 : 1.00.

7.7 Определите эмпирические формулы **7–10**. Укажите состав анионов **S** и **T**. 13.0 балла

Физические постоянные и уравнения

Постоянные

Постоянная	Значение
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	$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$
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	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Стандартное давление	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ионное произведение воды при 25 °C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Нуль шкалы Цельсия	$0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ K}$
Электронвольт	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Ватт	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Кулон	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Нанометр	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Метрическая тонна	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Литр	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Уравнения

Уравнение	Выражение
Уравнение состояния идеального газа	$PV = nRT$
Закон Дальтона	$P_i = x_i P$
Закон Бугера — Ламберта — Бера	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$
Энергия фотона	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Теплота и изменение температуры	$Q = nC_m \Delta T$
Определение энергии Гиббса	$G = H - TS$
Энергия Гиббса и константа равновесия	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Зависимость изменения энтальпии от температуры (при $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Зависимость изменения энтропии от температуры (при $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Уравнение Гендерсона — Хассельбаха	$pH = pK_a + \log_{10} \frac{[A^-]}{[HA]}$
Средняя скорость реакции	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$
Кинетическое уравнение	$r = k[A]^x[B]^y$
Уравнение Аррениуса	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Интегральное кинетическое уравнение реакции 1-го порядка	$c = c_0 e^{-kt}; kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Время жизни реагента в реакции 1-го порядка	$\tau = \frac{1}{k}$
Интегральное кинетическое уравнение реакции n-го порядка ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n}), \text{ при } n \neq 1$
Концентрация промежуточного вещества в последовательной реакции: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
Соотношение продуктов конкурирующих реакций: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Уравнение Михаэлиса — Ментен	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Удельная площадь поверхности	$s = \frac{S}{m}$
Прогрессии: арифметическая, геометрическая	$a_n = a_1 + d(n-1); a_n = a_1 q^{n-1}$
Сумма геометрической прогрессии	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Объём шара радиуса r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Площадь поверхности шара радиуса r	$S = 4\pi r^2$

Уравнение	Выражение
Объём конуса с радиусом основания r и высотой h	$V = \frac{1}{3}\pi r^2 h$
Объём цилиндра с радиусом основания r и высотой h	$V = \pi r^2 h$

Считайте все газы идеальными.

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

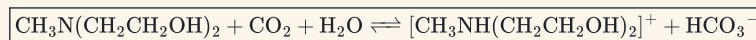
Периодическая таблица элементов

1 H 1.008																	18 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 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	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: Для **M1** отметьте CO , H_2 и N_2 ; для **M2** отметьте H_2 , N_2 и NH_3 . Отметьте $x > y$.
- 7.2: 2.80×10^5 тонн CH_4 в год.
- 7.3(a): 5.6662 mol N_2 .
- 7.3(b): 189 циклов всего, или 188 дополнительных циклов после первого цикла, который даёт выход 15.0%.
- 7.4:



- 7.5: 5 — это $[\text{Mo}_2(\text{L})_2(\text{N}_2)_5]$: два октаэдрических центра молибдена(0), каждый из которых связан с одним тридентатным PNP-лигандом L и двумя концевыми лигандами молекулярного азота; центры соединены одним мостиковым лигандом молекулярного азота, координированным к обоим центрам концевым способом.
- 7.6: $\text{B} > \text{C} > \text{D} > \text{A}$, в порядке убывания выхода аммиака.
- 7.7: 7 = нитрид лантана(III), LaN ; 8 = нитрид кальция, Ca_3N_2 ; 9 = нитрид кремния, Si_3N_4 . Эмпирическая формула 10 — $[\text{Ca}_9\text{La}_5\text{Si}_{13}\text{N}_{25}\text{O}_5]$, структурная запись — $[\text{Ca}_9\text{La}_5\text{O}_2[\text{SiNO}_3][\text{Si}_{12}\text{N}_{24}]]$. Таким образом, **S** — это O^{2-} , а **T** — тетраэдрический анион $[\text{SiNO}_3]^{5-}$.

Решение

7.1 — Газы в двух смесях

В процессе используются следующие молекулярные вещества: метан C , вода O , монооксид углерода $[\text{C-}]\#[\text{O+}]$, кислород $\text{O}=\text{O}$, водород $[\text{H}][\text{H}]$, азот $\text{N}\#\text{N}$, аммиак N и диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$.

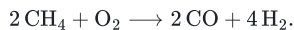
В первом реакторе происходит паровая конверсия метана:



Выходящая из него смесь содержит непрореагировавший метан, монооксид углерода и водород. Вода израсходована, а метан остаётся; следовательно,

$$x > y.$$

Затем оставшийся метан количественно реагирует с кислородом, введённым вместе с азотом:



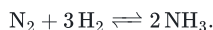
Следовательно, непосредственно после этого реактора:

$$\text{M1 : CO, H}_2, \text{N}_2.$$

Далее протекает реакция конверсии монооксида углерода водяным паром:



Скруббер удаляет образовавшийся диоксид углерода, оставляя азот и водород для синтеза аммиака:



Поскольку образование аммиака протекает не полностью, на выходе из реактора его синтеза присутствуют продукт и непрореагировавшие реагенты:

$$\text{M2 : H}_2, \text{N}_2, \text{NH}_3.$$

Другие клетки отмечать не следует.

7.2 — Годовая потребность в метане

Проведём расчёт на 1 mol кислорода, подаваемого вместе с 4 mol азота.

В первом реакторе y моль метана реагирует с y моль воды. Остаётся $x - y$ моль метана. Во втором реакторе расходуется 2 моль метана на моль кислорода, поэтому

$$x - y = 2.$$

До реакции конверсии монооксида углерода количества веществ составляют

$$n(\text{CO}) = y + 2, \quad n(\text{H}_2) = 3y + 4.$$

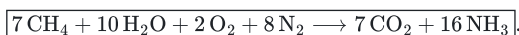
При превращении всего монооксида углерода в диоксид углерода образуется ещё $y + 2$ моль водорода. Следовательно,

$$n(\text{H}_2) = 4y + 6.$$

Для стехиометрического синтеза аммиака из 4 mol азота требуется 12 mol водорода:

$$4y + 6 = 12, \quad y = 1.5, \quad x = 3.5.$$

Таким образом, 3.5 mol метана обеспечивают реагенты для получения 8 mol аммиака. Суммарная теоретическая реакция с целочисленными коэффициентами имеет вид



Молярные массы, рассчитанные по приведённой таблице, равны

$$M(\text{CH}_4) = 12.01 + 4(1.008) = 16.042 \text{ g mol}^{-1},$$

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

С учётом общего выхода:

$$m(\text{CH}_4) = \frac{660\,000 \text{ tons}}{0.970} \frac{7}{16} \frac{16.042}{17.034} = 280\,344.6 \text{ tons}.$$

Следовательно,

$$m(\text{CH}_4) = 2.80 \times 10^5 \text{ tons year}^{-1}.$$

7.3(a) — Азот, оставшийся после 58 циклов

Каждая свежая порция содержит

$$a = \frac{n_0}{4} = 1 \text{ mol}$$

азота. Пусть r_k — количество вещества непрореагировавшего азота после цикла k , после удаления аммиака и до следующего добавления. Доля, остающаяся непрореагировавшей за один цикл, равна

$$q = 1 - \eta = 0.850.$$

Рекуррентное соотношение имеет вид

$$r_k = q(r_{k-1} + a), \quad r_0 = 0.$$

Следовательно,

$$r_k = a(q + q^2 + \dots + q^k) = a \frac{q(1 - q^k)}{1 - q}.$$

При $k = 58$:

$$r_{58} = (1 \text{ mol}) \frac{0.85(1 - 0.85^{58})}{0.15} = 5.6662099726 \text{ mol}.$$

С точностью до четырёх знаков после десятичной точки:

$$r_{58} = 5.6662 \text{ mol of N}_2.$$

7.3(b) — Число циклов, необходимое для общего выхода 97.0%

После k циклов общее количество вещества введённого азота равно ka , а количество вещества прореагировавшего азота — $ka - r_k$. Следовательно, суммарный выход аммиака равен

$$Y_k = \frac{2(ka - r_k)}{2ka} = 1 - \frac{q(1 - q^k)}{k(1 - q)}.$$

Таким образом,

$$Y_k = 1 - \frac{0.85(1 - 0.85^k)}{0.15k}.$$

Требуемое условие — $Y_k \geq 0.970$. Два последовательных значения по разные стороны от порога составляют

$$Y_{188} = 0.9698581560 = 96.9858\%,$$

$$Y_{189} = 0.9700176367 = 97.0018\%.$$

Общий выход возрастает с числом циклов, поэтому минимальное число равно

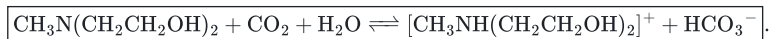
$$\boxed{189 \text{ циклов всего}}.$$

Поскольку первый цикл даёт выход 15.0%, это **188 дополнительных циклов после первого**. Свежий реагент добавляют в каждом цикле; расчёт многократной рециркуляции одной начальной загрузки описывал бы другую систему.

7.4 — Поглощение диоксида углерода

Соединение **3** — **N-метилдиэтаноламин**, SMILES CN(CCO)CCO.

Это третичный амин. В водном растворе он принимает протон при образовании гидрокарбоната из растворённого диоксида углерода:



Продукты — **N-метилдиэтаноламмоний**, SMILES C[NH+](CCO)CCO, и **гидрокарбонат (бикарбонат)**, SMILES O=C([O-])[O].

В исходном амине нет атома водорода, связанного с азотом, поэтому соответствующим конечным продуктом поглощения является гидрокарбонат, а не обычный карбамат амина.

7.5 — Структура комплекса 5

Обозначим нейтральный пинцерный лиганд через L . Его название — **2,6-бис[(ди-трет-бутилфосфино)метил]пиридин**, а SMILES имеет вид:

n1c(CP(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc1CP(C(C)(C)C)C(C)(C)C

Он координируется через оба атома фосфора и атом азота пиридинового кольца, образуя меридиональное расположение $\kappa^3\text{-P,N,P}$.

Исходный комплекс **4** — **трихлоридо(Л)молибден(III)**, $[\text{MoCl}_3(L)]$. Запись SMILES с донорно-акцепторными связями имеет вид:

[Cl-]>[Mo+3]12(<-[Cl-])(<-[Cl-])<-n3c(CP->1(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc3CP->2(C(C)(C)C)C(C)(C)C

Количество вещества **4** равно

$$n(4) = \frac{1.00 \text{ g}}{597.824 \text{ g mol}^{-1}} = 1.672733 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Для азота:

$$n(\text{N}_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.0 \times 10^5 \text{ Pa})(94.97 \times 10^{-6} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273.15 \text{ K})} = 4.181915 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$\frac{n(\text{N}_2)}{n(4)} = 2.50005 \approx \frac{5}{2}.$$

Таким образом, простейшая единица продукта содержит **два атома молибдена и пять молекул азота**.

Три эквивалента натрия восстанавливают каждый центр молибдена(III) до молибдена(0), удаляя три хлоридных лиганда в виде хлорида натрия. Уравнение получения с расставленными коэффициентами:



SMILES формульной единицы хлорида натрия — [Na+].[Cl-]; ртуть служит средой для образования амальгамы.

Ожидаемая структура — **μ -дiazot-бис[бис(дiazot)(L)молибден(0)]**:

- Изобразите два центра молибдена, соединённых линейным мостиком $\text{Mo}-\text{N}\equiv\text{N}-\text{Mo}$, в котором молекула азота координирована к обоим центрам концевым способом.
- Присоедините к каждому атому молибдена один тридентатный PNP-лиганд.
- Присоедините к каждому атому молибдена ещё два концевых лиганда молекулярного азота с координацией через один атом азота.
- Каждый атом молибдена имеет приблизительно октаэдрическое окружение. Два концевых лиганда молекулярного азота находятся в транс-положении друг к другу; мостиковый лиганд молекулярного азота находится в транс-положении к атому азота пиридинового кольца.

При этом каждый атом металла представляет собой 18-электронный центр:

$$6 \text{ (} d^6 \text{ Mo(0))} + 6 \text{ (} L \text{)} + 4 \text{ (два концевых лиганда молекулярного азота)} + 2 \text{ (мостиковый лиганд молекулярного азота)} = 18.$$

SMILES с донорно-акцепторными связями, задающий такую связность, имеет вид:

[Mo]12(<-N#N)(<-N#N)(<-N#N->[Mo]45(<-N#N)(<-N#N)<-n6c(CP->4(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc6CP->5(C(C)(C)C)C(C)(C)C)<-n3c(CP->1(C(C)(C)C)C(C)(C)C)cccc3CP->2(C(C)(C)C)C(C)(C)C

Эта запись SMILES задаёт связи между донорными атомами и металлом; октаэдрическое окружение и взаимные транс-положения определяются приведёнными выше указаниями к рисунку.

7.6 — Ранжирование сочетаний восстановителя и добавки

Сравнение сочетаний 1 и 4 в приведённой экспериментальной таблице показывает, что более сильный восстановитель с более отрицательным потенциалом способствует образованию аммиака. Сочетание А имеет значительно менее отрицательный потенциал, -0.09 V , поэтому для него прогнозируется наименьший выход.

В, С и D имеют одинаковый потенциал восстановителя и одинаковый противоион. Сравнение экспериментальных сочетаний 3 и 4 связывает более высокое значение pK_a добавки, соответствующее более слабой кислоте, с более высоким выходом аммиака. Применяя эту закономерность, получаем

$$pK_a(\text{B}) = 15.0 > pK_a(\text{C}) = 13.7 > pK_a(\text{D}) = 10.6.$$

Следовательно, ожидаемый порядок убывания выхода:

$$\boxed{\text{B} > \text{C} > \text{D} > \text{A}}.$$

7.7 — Определение нитридов и соединения 10

Для бинарного нитрида E_aN_b обозначим степень окисления элемента E через $+z$. Поскольку азот присутствует в виде нитрид-иона,

$$az = 3b.$$

Массовая доля азота в нём равна

$$w(\text{N}) = \frac{14.01b}{aM(E) + 14.01b}.$$

Используя $a/b = 3/z$, получаем

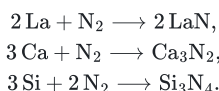
$$\frac{M(E)}{z} = \frac{14.01}{3} \left(\frac{1}{w(\text{N})} - 1 \right).$$

Три заданных процентных содержания позволяют определить следующие вещества:

Соединение	$M(E)/z, \text{g mol}^{-1}$	Определение элемента	Формула	Рассчитанная массовая доля азота
7	46.3125	$z = 3, M(E) \approx 138.94$: лантан	LaN	9.1623%
8	20.0390	$z = 2, M(E) \approx 40.078$: кальций	Ca_3N_2	18.8992%
9	7.02254	$z = 4, M(E) \approx 28.090$: кремний	Si_3N_4	39.9401%

Таким образом, **7 — нитрид лантана(III)**, SMILES формульной единицы $[\text{La}+3] \cdot [\text{N}-3]$; **8 — нитрид кальция**, SMILES формульной единицы $[\text{Ca}+2] \cdot [\text{Ca}+2] \cdot [\text{Ca}+2] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3]$; **9 — нитрид кремния**. Формальная запись состава последнего с разделёнными зарядами имеет вид $[\text{Si}+4] \cdot [\text{Si}+4] \cdot [\text{Si}+4] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3] \cdot [\text{N}-3]$. Эти строки с несвязанными фрагментами выражают состав, а не связность кристалла; нитрид кремния является твёрдым веществом с протяжённой ковалентной структурой.

Их образование из простых веществ описывается уравнениями



Чтобы найти состав **10**, переведём заданное массовое соотношение в мольное:

$$\begin{aligned} M(\text{LaN}) &= 152.91 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{Ca}_3\text{N}_2) &= 148.26 \text{ g mol}^{-1}, \\ M(\text{Si}_3\text{N}_4) &= 140.31 \text{ g mol}^{-1}, \quad M(\text{SiO}_2) = 60.09 \text{ g mol}^{-1}. \end{aligned}$$

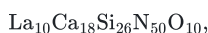
Следовательно,

$$n(\text{LaN}) : n(\text{Ca}_3\text{N}_2) : n(\text{Si}_3\text{N}_4) : n(\text{SiO}_2) = \frac{5.09}{152.91} : \frac{2.96}{148.26} : \frac{3.27}{140.31} : \frac{1.00}{60.09}.$$

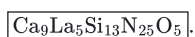
После нормировки получаем

$$2.00025 : 1.19969 : 1.40043 : 1 \approx 10 : 6 : 7 : 5.$$

Эти количества веществ содержат

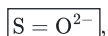


что после сокращения даёт эмпирическую формулу



Заданная структурная формула уже содержит $\text{Si}_{12}\text{N}_{24}$. После вычитания этого фрагмента помимо катионов металлов остаются один атом кремния, один атом азота и пять атомов кислорода.

Следовательно, два одинаковых одноатомных аниона должны быть оксид-ионами:



их название — **оксид-ионы**, SMILES $[\text{O}-2]$.

После отнесения двух атомов кислорода к этим оксид-ионам тетраэдрический анион имеет состав SiNO_3 . Его заряд равен

$$(+4) + (-3) + 3(-2) = -5,$$

поэтому



Это **нитридотриоксидосиликат(5-)**, SMILES [N-2][Si]([O-])([O-])[O-]. Изобразите кремний в центре тетраэдра, связанным с одним атомом азота и тремя атомами кислорода. Сумма формальных зарядов в этой записи SMILES с указанными связями равна -5; степень окисления азота остаётся равной -3.

Таким образом, **10, оксонитридосиликат кальция и лантана**, имеет формулу

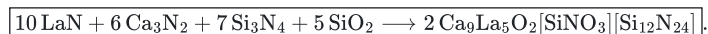


Один из вариантов обозначений: $Q = \text{Ca}^{2+}$, $\alpha = 9$, $R = \text{La}^{3+}$ и $\beta = 5$. SMILES катионов — [Ca+2] и [La+3] соответственно.

Баланс зарядов подтверждает результат:

$$9(2) + 5(3) = 33, \\ 2(-2) + (-5) + [12(4) + 24(-3)] = -4 - 5 - 24 = -33.$$

Уравнение синтеза с расставленными коэффициентами:



Связность протяжённого каркаса [Si_{12}N_{24}]^{24-} не задана, поэтому из формулы полного кристаллического соединения **10** нельзя вывести единственную структурную запись SMILES.

Решение проверено по официальному решению.

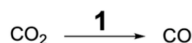
Задача 8: Переработка диоксида углерода

T8. Переработка диоксида углерода

7%

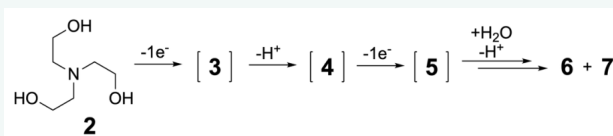
8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	8.10	Σ
2	16	2	29	5	10	2	4	12	2	84

Удаление газообразного CO_2 из атмосферы имеет ключевое значение для борьбы с изменением климата. Одним из перспективных решений является фотокаталитическое восстановление CO_2 до CO с использованием молекулярного катализатора **1**.



8.1 Запишите уравнение полуреакции восстановления CO_2 до CO в кислой среде. **2.0 балла**

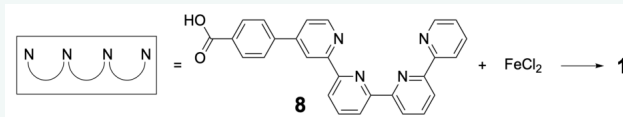
Сопрежённая реакция окисления протекает с участием жертвенного восстановителя **2** в водном растворе по следующему механизму:



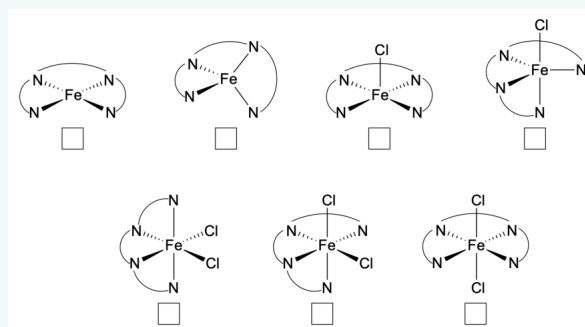
Частицы **3**, **4** и **5** представляют собой короткоживущие ионные и/или радикальные интермедиаты. Соединение **7** даёт реакцию серебряного зеркала с [Ag(NH_3)_2]OH.

8.2 Изобразите структуры **3-7**. **16.0 балла**

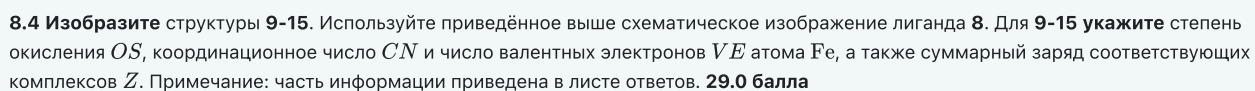
Катализатор **1** можно синтезировать с помощью следующей реакции.



8.3 Отметьте правильную геометрию структуры **1**. **2.0 балла**



При нанесении **1** на носитель из кристаллического нитрида углерода (C_3N_4) он может восстанавливать CO_2 по следующему механизму.



eulersolve.org/icho/2026/

13

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = +2 \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

14

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = \underline{\hspace{2cm}}$

15

 $Z = \underline{\hspace{2cm}}$ $OS = \underline{\hspace{2cm}} \quad CN = \underline{\hspace{2cm}} \quad VE = 16$

8.5 Рассчитайте число молекул катализатора на nm^2 , N_{cat} , для C_3N_4 с нанесённым **1** при массовой доле катализатора $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$, если удельная площадь поверхности C_3N_4 составляет $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. $M_{\text{cat}} = 557.21 \text{ g mol}^{-1}$. **5.0 балла**

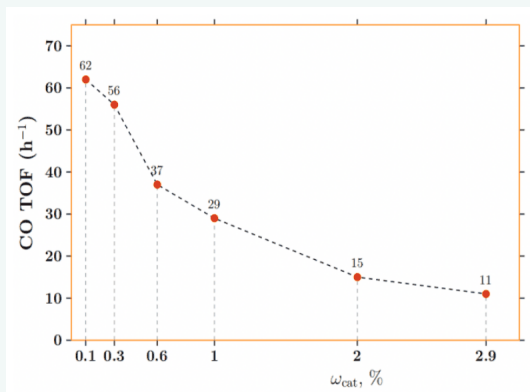
Частота оборотов катализатора (TOF) — это число молекул продукта, образующихся в расчёте на одну активную молекулу катализатора за час. При освещении светодиодом ($\lambda = 390 \text{ nm}$) мощностью 50 mW для 10 mg C_3N_4 с нанесённым **1** при $\omega_{\text{cat}} = 3.8\%$ значение TOF составляло 8 h^{-1} .

Формула для расчёта квантового выхода приведена ниже:

$$\varphi = \frac{\text{число электронов, участвовавших в реакции}}{\text{число падающих фотонов}} \cdot 100\%$$

8.6 Рассчитайте квантовый выход $\varphi(\%)$ образования CO. **10.0 балла**

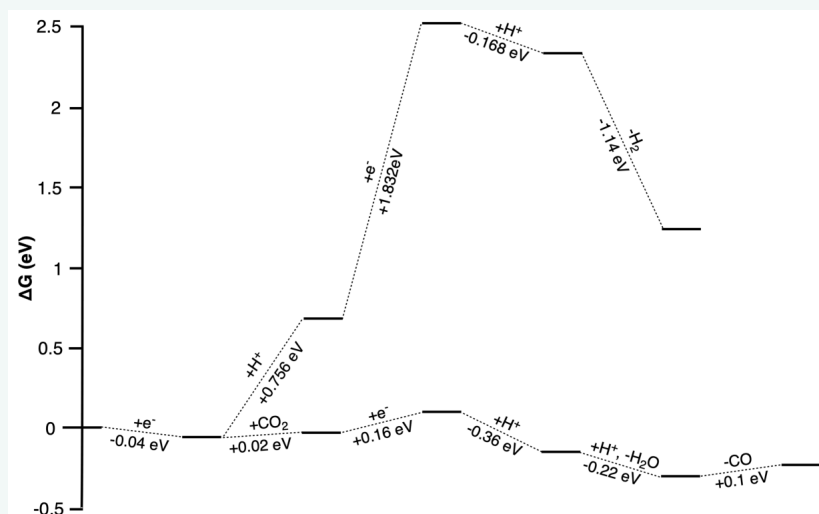
На приведённом ниже графике показано изменение TOF образования CO при изменении ω_{cat} .



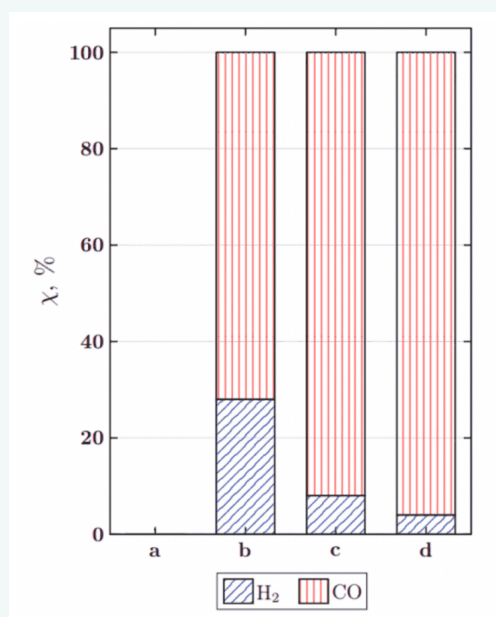
8.7 Как изменяется общая скорость образования CO в расчёте на грамм C_3N_4 с нанесённым **1** при увеличении ω_{cat} в диапазоне $0.1 \leq \omega_{\text{cat}} \leq 2.9$? **Отметьте** правильный вариант. **2.0 балла**

- a) увеличивается
b) уменьшается
c) не изменяется

Восстановление CO_2 может сопровождаться восстановлением дополнительных протонов. Изменения энергии Гиббса в ходе этих двух реакций показаны на диаграмме.



Систему облучали с помощью различных светодиодов. На приведённой ниже диаграмме показаны мольные доли в процентах, χ , H_2 и CO , образующихся при восстановлении CO_2 в четырёх различных условиях: без облучения (N) и при облучении красным (R), зелёным (G) и синим (B) светом.

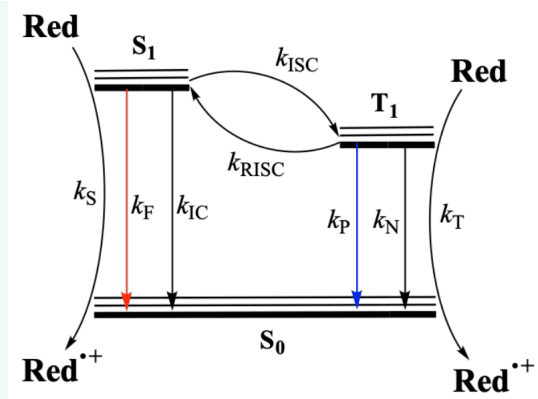


8.8 Отметьте, какое из четырёх упомянутых выше условий соответствует **a, b, c и d** на диаграмме. **4.0 балла**

Фотосенсибилизаторы (PS) обладают некоторыми преимуществами перед C_3N_4 при восстановлении CO_2 . Комплексы, содержащие Mn(II) , в сочетании с PS позволяют достичь квантового выхода $\sim 23\%$. В этой системе восстановительное тушение синглетного (S_1) и триплетного (T_1) возбуждённых состояний PS восстановителем (Red) приводит к образованию $\text{PS}^{\bullet-}$, который передаёт электроны CO_2 через комплекс, содержащий Mn(II) .



Следующая диаграмма Яблонского описывает процессы, происходящие в PS:



$\tau_0(S_1) = 2.9 \text{ ns}$ и $\tau_0(T_1) = 84 \text{ } \mu\text{s}$, где τ_0 — время жизни излучения в отсутствие тушителя.

8.9 Рассчитайте степень тушения η_q (в %) состояний S_1 и T_1 при $[\text{Red}] = 0.1 \text{ M}$. Примечание: здесь значениями k_{ISC} и k_{RISC} можно пренебречь. **12.0 балла**

8.10 Как изменяются времена жизни излучения состояний S_1 и T_1 при увеличении $[\text{Red}]$?

Отметьте правильный вариант. **2.0 балла**

- a) увеличиваются
- b) уменьшаются
- c) не изменяются

Физические постоянные и уравнения

Постоянные

Постоянная	Значение
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	$F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$
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	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$
Стандартное давление	$P^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Ионное произведение воды при 25°C	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Ноль шкалы Цельсия	$0^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$
Электронвольт	$1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$
Ватт	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Кулон	$1 \text{ C} = 1 \text{ A s}$
Нанометр	$1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$
Ангстрем	$1 \text{ } \text{\AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ m}$
Метрическая тонна	$1 \text{ ton} = 1000 \text{ kg}$
Литр	$1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3$

Уравнения

Уравнение	Выражение
Уравнение состояния идеального газа	$PV = nRT$
Закон Дальтона	$P_i = x_i P$
Закон Бугера — Ламберта — Бера	$A = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cl$
Энергия фотона	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Количество теплоты и изменение температуры	$Q = nC_m \Delta T$
Определение энергии Гиббса	$G = H - TS$
Энергия Гиббса и константа равновесия	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Зависимость изменения энтальпии от температуры (при $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r H_{T_2} = \Delta_r H_{T_1} + \Delta_r C_p (T_2 - T_1)$
Зависимость изменения энтропии от температуры (при $\Delta_r C_p = \text{const}$)	$\Delta_r S_{T_2} = \Delta_r S_{T_1} + \Delta_r C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$
Уравнение Гендерсона — Хассельбаха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Средняя скорость реакции	$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$

Уравнение	Выражение
Кинетическое уравнение	$r = k[A]^x[B]^y$
Уравнение Аррениуса	$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$
Интегральное кинетическое уравнение реакции первого порядка	$c = c_0 e^{-kt}, kt = \ln \frac{c_0}{c}$
Время жизни реагента в реакции первого порядка	$\tau = \frac{1}{k}$
Интегральное кинетическое уравнение реакции n-го порядка ($n \neq 1$)	$kt = \frac{1}{n-1} (c^{1-n} - c_0^{1-n})$ при $n \neq 1$
Концентрация промежуточного вещества в последовательной реакции: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$	$[B] = \frac{k_1[A]_0}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$
Соотношение продуктов в конкурирующих реакциях: $A \xrightarrow{k_1} B, A \xrightarrow{k_2} C$	$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$
Уравнение Михаэлиса — Ментен	$r_0 = r_{\max} \frac{[S]_0}{K_M + [S]_0}$
Удельная площадь поверхности	$s = \frac{S}{m}$
Прогрессии: арифметическая, геометрическая	$a_n = a_1 + d(n-1), a_n = a_1 q^{n-1}$
Сумма геометрической прогрессии	$\sum_{k=0}^n a_1 q^k = a_1 \frac{q^{n+1} - 1}{q - 1}$
Объём шара радиуса r	$V = \frac{4}{3} \pi r^3$
Площадь поверхности шара радиуса r	$S = 4\pi r^2$
Объём конуса с радиусом основания r и высотой h	$V = \frac{1}{3} \pi r^2 h$
Объём цилиндра с радиусом основания r и высотой h	$V = \pi r^2 h$

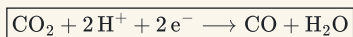
Считайте все газы идеальными.

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

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 8.1.



- 8.2.

Частица	Идентификация	SMILES
3	Катион-радикал триэтанолamina; радикальный центр и положительный заряд на атоме азота	[N+](CCO)(CCO)CCO
4	α -Аминоуглеродный радикал, образующийся из триэтанолamina	OCCN(CCO)[CH]CO
5	Ион N,N-бис(2-гидроксиэтил)-2-гидроксиэтанаминия	[N+](CCO)(CCO)=CCO
6	Диэтанолamin	OCCNCCO
7	Гликолевый альдегид, или 2-гидроксиэтаналь	OCC=O

- 8.3. Отметьте **седьмую структуру, внизу справа**: октаэдрический **транс-дихлоридо(L)железо(II)** с четырьмя донорными атомами азота в экваториальной плоскости и двумя хлоридо-лигандами в транс-положении друг к другу. Здесь L — лиганд **8**.
- 8.4. Все четыре атома азота нейтрального L остаются координированными. Полные координационные SMILES и описания структурных рисунков приведены в разделе «Решение».

Частица	Структура и способ координации	OS	CN	VE	Z
9	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$	+2	6	18	+2
10	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{+}$	+1	5	17	+1
11	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO}_2)]^{+}; \text{CO}_2^{2-}$, координированный через C и O с образованием цикла Fe—C—O	+3	6	17	+1
12	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})]^{+}$; гидроксикарбонильный лиганд, связанный через атом углерода	+2	5	16	+1
13	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{COOH})(\text{H}_2\text{O})]^{+}$; гидроксикарбонильный лиганд, связанный через атом углерода	+2	6	18	+1
14	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$; карбонильный лиганд, связанный через атом углерода	+2	6	18	+2
15	$[\text{Fe}(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$	+2	5	16	+2

- 8.5. $N_{\text{cat}} \approx 2.40 \text{ молекул nm}^{-2}$, если считать 3.8% массовой долей в композите, а $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ — площадью на грамм носителя без катализатора. Если же площадь поверхности отнесена к грамму материала с нанесённым катализатором, результат составляет $2.31 \text{ молекул nm}^{-2}$.

- 8.6. $\varphi \approx 1.93\%$ для 10 mg носителя без катализатора. Если 10 mg обозначает общую массу материала с нанесённым катализатором, то $\varphi \approx 1.86\%$. Оба значения приблизительно равны 1.9%.
- 8.7. a) увеличивается.
- 8.8. $a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R$.
- 8.9.

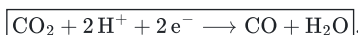
$$\eta_q(S_1) = 43.9\%, \quad \eta_q(T_1) = 99.92\%$$

- 8.10. b) уменьшается для обоих состояний.

Решение

8.1 — Уравнение полуреакции восстановления

Степень окисления углерода изменяется от +4 в диоксиде углерода до +2 в монооксиде углерода, поэтому необходимы два электрона. Уравнивая кислород с помощью воды, а водород — с помощью протонов, получаем



Соблюдается баланс как атомов, так и заряда.

Малые молекулы и ионы, используемые в решении: диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, монооксид углерода $[\text{C}-]\#[\text{O}^+]$, вода O , молекулярный водород $[\text{H}][\text{H}]$, протон $[\text{H}^+]$ и хлорид-ион $[\text{Cl}^-]$.

8.2 — Окисление жертвенного восстановителя

Соединение **2** — триэтанолламин, $\text{OCCN}(\text{CCO})\text{CCO}$. Обозначим через R 2-гидроксиэтильную группу $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; тогда **2** имеет формулу R_3N .

При первом окислении удаляется один электрон из неподелённой пары азота:



Следовательно, **3** — приведённый в ответах катион-радикал с радикальным центром на атоме азота.

Депротонирование происходит у атома углерода, непосредственно связанного с азотом. Все три заместителя эквивалентны, поэтому выбор любого из них приводит к одному и тому же по строению интермедиату:



При этом образуется **4** с неспаренным электроном на α -атоме углерода. Потеря второго электрона даёт ион иминия **5**:



Вода атакует электрофильный атом углерода иминиевой группы. Перенос протона и разрыв связи этого атома углерода с азотом приводят к образованию вторичного амина **6** и альдегида **7**:



Таким образом, **6** — диэтанолламин, а **7** — гликолевый альдегид. Наличие альдегидной группы у **7** объясняет положительную реакцию серебряного зеркала.

Суммарное уравнение полуреакции окисления имеет вид



В требуемых структурных рисунках изобразите катион-радикальный центр на атоме азота в **3**, радикальный центр на α -атоме углерода в **4** и двойную связь азот–углерод с положительным зарядом на азоте в **5**. SMILES в разделе «Ответы» задают порядок соединения атомов и положения радикальных центров.

8.3 — Геометрия катализатора 1

Лиганд **8**, обозначаемый L , — 4-(4-карбоксифенил)-2,2':6',2'':6'',2'''-кватерпиридин. Его SMILES:

O=C(O)c1ccc(-c2ccnc(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5)n4)n3)c2)cc1

Четыре пиридиновых атома азота образуют четыре нейтральных донорных центра. Вместе с двумя хлоридо-лигандами они обеспечивают координационное число железа, равное шести. Расположение донорных центров кватерпиридина помещает четыре атома азота в экваториальную плоскость, оставляя два аксиальных места для хлоридо-лигандов в транс-положении друг к другу.

Таким образом, **1** — транс-дихлоридо(L)железо(II), и правильный вариант — структура внизу справа.

Координационный SMILES:

[Cl-]>[Fe+2]6789<-[Cl-].O=C(O)c1ccc(-c2ccnc->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5ccccc5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

В координационных SMILES здесь и далее используются донорно-акцепторные связи $\rightarrow$ и $\leftarrow$. Совпадающие номера замыкания циклов соединяют лиганд с железом через точку. Эти строки задают порядок соединения атомов и формальные заряды; координационная геометрия описана словами.

8.4 — Каталитические интермедиаты и подсчёт электронов

Боковая карбоксильная группа L остаётся неизменной, поэтому L нейтрален и отдаёт $4 \times 2 = 8$ электронов.

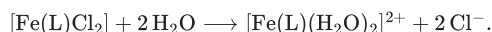
Для железа, металла 8-й группы,

$$d\text{-электронное число} = 8 - OS.$$

При ионном методе подсчёта каждая координированная молекула воды, карбонильный лиганд, донорный атом азота или донор X-типа вносит два электрона.

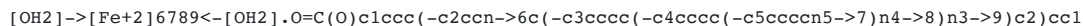
9 — Ион диаква(L)железа(II)

Оба хлоридо-лиганда в **1** замещаются водой:



Изобразите четыре донорных атома азота вокруг железа и два аквалиганда в положениях, ранее занятых хлорид-ионами.

SMILES:



Все лиганды нейтральны, поэтому $Z = OS = +2$. Число электронов составляет

$$VE = 6 + 8 + 2(2) = 18, \quad CN = 6.$$

10 — Ион аква(L)железа(I)

Одноэлектронное восстановление **9**, сопровождающееся отщеплением одного аквалиганда, даёт **10**:



Изобразите четыре донорных атома азота и один аквалиганд.

SMILES:



Следовательно,

$$OS = +1, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 7 + 8 + 2 = 17.$$

11 — Карбонитный комплекс железа(III) с координацией через С и О

Оставшаяся молекула воды замещается диоксидом углерода. В листе ответов указаны $OS = +3$ и $CN = 6$. Поскольку четыре координационных места занимает **L**, диоксид углерода должен связываться через два атома.

Изобразите **трёхчленный цикл Fe—C—O**, в котором атом углерода также связан двойной связью со вторым атомом кислорода. Это координированный через С и О, формально двухэлектронно восстановленный лиганд диоксида углерода CO_2^{2-} , часто называемый карбонитом.

SMILES:



При образовании этого лиганда формально происходит перенос двух электронов от железа(I) к диоксиду углерода с образованием железа(III).

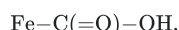
Следовательно,

$$Z = (+3) + (-2) = +1, \\ CN = 4 + 2 = 6, \quad VE = 5 + 8 + 4 = 17.$$

12 — Ион гидроксикарбонил(L)железа(II)

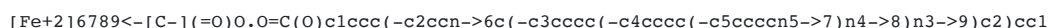
Присоединение одного электрона восстанавливает железо(III) до железа(II). Протонирование координированного атома кислорода раскрывает цикл Fe—C—O, оставляя гидроксикарбонильный лиганд, связанный через атом углерода.

Изобразите последовательность связей



причём все четыре донорных атома азота остаются связанными с железом, а аквалиганд отсутствует.

SMILES:



Формальный заряд гидроксикарбонильного лиганда равен -1 , поэтому

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16.$$

13 — Ион аква(гидроксикарбонил)(L)железа(II)

К **12** координируется вода:



Изобразите ту же гидроксикарбонильную группу, связанную через атом углерода, с одним дополнительным аквалигандом.

SMILES:



Координация воды не изменяет ни заряд, ни степень окисления:

$$OS = +2, \quad Z = +1, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

14 — Ион аква(карбонил)(L)железа(II)

Протонирование гидроксикарбонильной группы позволяет отщепиться воде с образованием карбонильного лиганда:



Изобразите монооксид углерода, связанный через атом углерода, вместе с сохранившимся аквалигандом.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789<-[C-]#[O+].O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Моноксид углерода — нейтральный двухэлектронный донор. Поэтому

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 6, \quad VE = 6 + 8 + 2 + 2 = 18.$$

15 — Ион аква(L)железа(II)

Моноксид углерода диссоциирует:



Изобразите железо, координированное с четырьмя донорными атомами азота и одним аквалигандом.

SMILES:

[OH2]->[Fe+2]6789.O=C(O)c1ccc(-c2ccn->6c(-c3cccc(-c4cccc(-c5cccn5->7)n4->8)n3->9)c2)cc1

Следовательно,

$$OS = +2, \quad Z = +2, \quad CN = 5, \quad VE = 6 + 8 + 2 = 16,$$

что согласуется с указанным числом электронов. Присоединение воды регенерирует **9**.

Суммирование стадий цикла даёт уравнение полуреакции восстановления из **8.1**.

8.5 — Поверхностная плотность молекул катализатора

Используем стандартное определение массовой доли:

$$w = \omega_{\text{cat}} = \frac{m_{\text{cat}}}{m_{\text{cat}} + m_{\text{support}}} = 0.038.$$

Если взять 1.000 g материала с нанесённым катализатором, получим

$$m_{\text{cat}} = 0.038 \text{ g}, \quad m_{\text{support}} = 0.962 \text{ g}.$$

Число молекул катализатора составляет

$$N = \frac{0.038 \text{ g}}{557.21 \text{ g mol}^{-1}} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) = 4.1068 \times 10^{19}.$$

Если указанная удельная площадь поверхности отнесена к грамму C_3N_4 без катализатора, то площадь его поверхности равна

$$S = (0.962 \text{ g})(17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}) = 17.1236 \text{ m}^2 = 1.71236 \times 10^{19} \text{ nm}^2.$$

Таким образом,

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{(1 - w) M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.398 \approx 2.4 \text{ молекул nm}^{-2}.$$

Если же $17.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ — площадь на грамм **материала с нанесённым катализатором**, множитель $1 - w$ отсутствует:

$$N_{\text{cat}} = \frac{w N_A}{M_{\text{cat}} s 10^{18}} = 2.307 \approx 2.3 \text{ молекул nm}^{-2}.$$

8.6 — Квантовый выход

Для образования каждой молекулы монооксида углерода требуются два электрона.

Сначала будем считать, что указанные 10 mg — масса носителя без катализатора. Тогда масса катализатора равна

$$m_{\text{cat}} = \frac{w}{1 - w} m_{\text{support}} = \frac{0.038}{0.962} (0.010 \text{ g}) = 3.9501 \times 10^{-4} \text{ g}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{cat}} = \frac{3.9501 \times 10^{-4}}{557.21} = 7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

За один час

$$n_{\text{CO}} = (8 \text{ h}^{-1})(7.0891 \times 10^{-7} \text{ mol})(1 \text{ h}) = 5.6713 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Число электронов, участвовавших в реакции, составляет

$$N_e = 2n_{\text{CO}} N_A = 6.8305 \times 10^{18}.$$

Энергия каждого падающего фотона равна

$$E_\gamma = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{390 \times 10^{-9} \text{ m}} = 5.0935 \times 10^{-19} \text{ J}.$$

Энергия падающего излучения за один час составляет

$$Pt = (0.050 \text{ J s}^{-1})(3600 \text{ s}) = 180 \text{ J},$$

поэтому

$$N_\gamma = \frac{180}{5.0935 \times 10^{-19}} = 3.5339 \times 10^{20}.$$

Следовательно,

$$\varphi = \frac{6.8305 \times 10^{18}}{3.5339 \times 10^{20}} \times 100\% = 1.93\%.$$

Если 10 mg обозначает **общую массу материала с нанесённым катализатором**, то

$$m_{\text{cat}} = (0.038)(0.010 \text{ g}) = 3.80 \times 10^{-4} \text{ g},$$

и тот же расчёт даёт

$$\varphi = 1.86\%.$$

При обоих толкованиях результат приблизительно равен 1.9%.

8.7 — Зависимость общей скорости от содержания катализатора

TOF — это скорость в расчёте на одну молекулу катализатора. Количество катализатора на грамм материала с нанесённым катализатором увеличивается пропорционально его массовой доле, поэтому

$$r_{\text{CO}} = \frac{w}{M_{\text{cat}}} \text{TOF}.$$

Следовательно, общая скорость определяется произведением $w \text{ TOF}$, а не только TOF.

Содержание катализатора	TOF / h ⁻¹	w TOF / h ⁻¹
0.1%	62	0.062
0.3%	56	0.168
0.6%	37	0.222
1.0%	29	0.290
2.0%	15	0.300
2.9%	11	0.319

Произведение увеличивается во всём диапазоне, представленном на графике. При нормировке на массу носителя без катализатора появляется множитель $1/(1-w)$, который также увеличивается и не меняет вывода.

a) увеличивается

8.8 — Определение условий облучения

Пустая позиция **a** соответствует отсутствию облучения, **N**.

Энергии фотонов соотносятся следующим образом:

$$E_{\text{blue}} > E_{\text{green}} > E_{\text{red}},$$

поскольку $E = hc/\lambda$.

Для пути выделения водорода характерны существенно более высокие положительные изменения свободной энергии, включая стадию с +1.832 eV. В рамках качественного объяснения, предполагаемого условием задачи, облучение фотонами большей энергии допускает больший вклад этого конкурирующего пути.

Доля водорода уменьшается от **b** к **c** и далее к **d**, составляя приблизительно 28%, 8% и 4%. Соответственно,

$$a = N, \quad b = B, \quad c = G, \quad d = R.$$

8.9 — Эффективность тушения

Если пренебречь интеркомбинационной и обратной интеркомбинационной конверсией, для каждого возбуждённого состояния существуют два конкурирующих типа дезактивации:

- собственная дезактивация с суммарной константой скорости $k_0 = 1/\tau_0$;
- восстановительное тушение с константой скорости псевдопервого порядка $k_q[\text{Red}]$.

Поэтому вероятность тушения возбуждённой молекулы равна

$$\eta_q = \frac{k_q[\text{Red}]}{k_0 + k_q[\text{Red}]} \times 100\% = \frac{k_q[\text{Red}]\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0} \times 100\%.$$

Для синглетного состояния

$$k_S[\text{Red}]\tau_0(S_1) = (2.7 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(2.9 \times 10^{-9} \text{ s}) = 0.783.$$

Таким образом,

$$\eta_q(S_1) = \frac{0.783}{1 + 0.783} \times 100\% = 43.9\%.$$

Для триплетного состояния

$$k_T[\text{Red}]\tau_0(T_1) = (1.5 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1})(0.1 \text{ M})(84 \times 10^{-6} \text{ s}) = 1260.$$

Следовательно,

$$\eta_q(T_1) = \frac{1260}{1261} \times 100\% = 99.92\%.$$

Хотя константа скорости тушения триплетного состояния меньше, его гораздо большее время жизни в отсутствие тушителя делает тушение практически количественным.

8.10 — Зависимость времени жизни излучения от концентрации восстановителя

Наблюдаемое время жизни равно

$$\tau = \frac{1}{k_0 + k_q[\text{Red}]} = \frac{\tau_0}{1 + k_q[\text{Red}]\tau_0}$$

Увеличение концентрации восстановителя повышает общую скорость дезактивации и, следовательно, уменьшает время жизни обоих возбуждённых состояний.

При концентрации, использованной в **8.9**, времена жизни составляют

$$\tau(S_1) = \frac{2.9 \text{ ns}}{1.783} = 1.63 \text{ ns},$$

$$\tau(T_1) = \frac{84 \mu\text{s}}{1261} = 0.0666 \mu\text{s} = 66.6 \text{ ns}.$$

Таким образом, правильный вариант:

b) уменьшается, для обоих состояний

Решение проверено по официальному решению.

Задача 9: Химия циклодекстринов

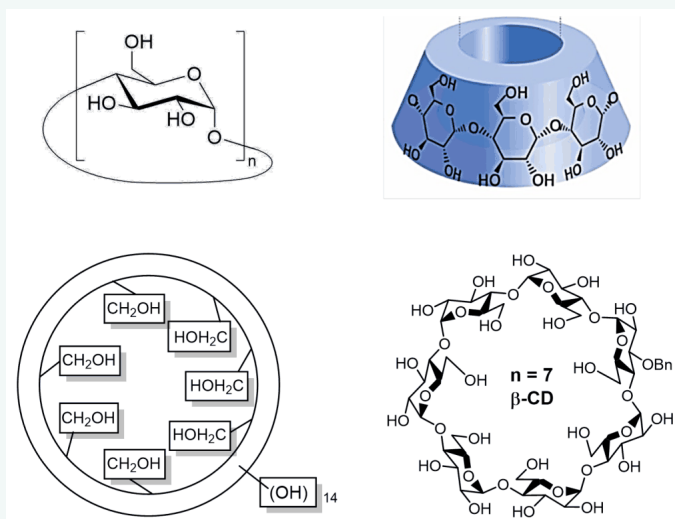
T9. Химия циклодекстринов

7%

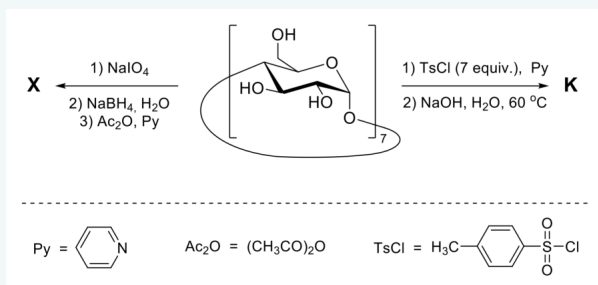
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	9.8	9.9	Σ
2	6	8	3	2	4	6	18	4	53

Циклодекстрины (CD) — семейство циклических олигосахаридов, состоящих из остатков глюкозы, соединённых α -1,4-гликозидными связями. Три наиболее распространённых циклодекстрина (α -, β -, γ -циклодекстрин) содержат соответственно 6, 7 и 8 α -D-глюкопиранозидных звеньев.

9.1 Рассчитайте молярную массу β -CD. **Примите** $M_w(\text{глюкоза}) = 180.16 \text{ g mol}^{-1}$. **2.0 балла**

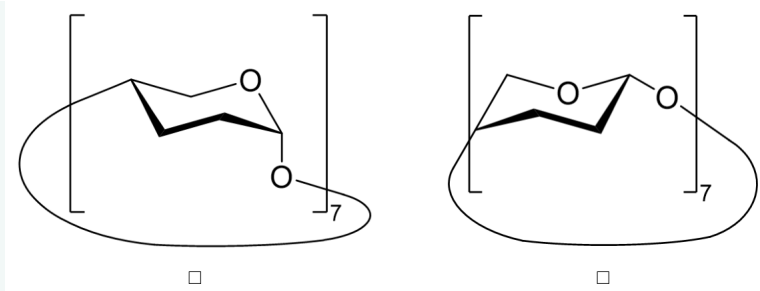


CD сочетают свойства макроциклических соединений с химическими свойствами глюкозы, что было продемонстрировано при синтезе **X**. В составе CD первичные и вторичные гидроксильные группы проявляют различную реакционную способность. Стоддарт и соавт. синтезировали соединение **K**, в котором на каждое глюкопиранозидное звено приходилась лишь одна свободная OH-группа.



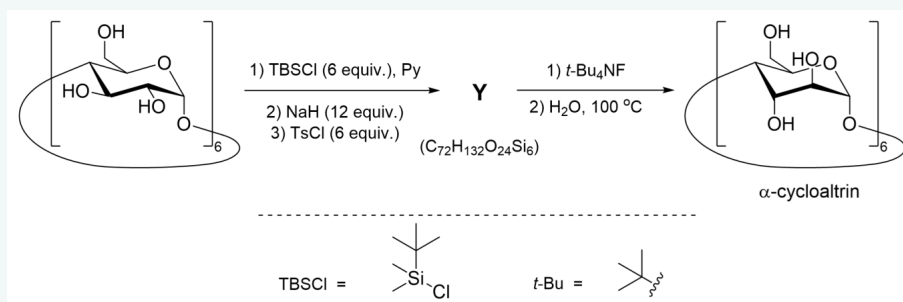
equiv.= эквивалент

9.2 Отметьте предпочтительную конформацию кресла и **изобразите** структуру **K**, дополнив шаблон CD. **Укажите** стереохимию однозначно. **6.0 балла**

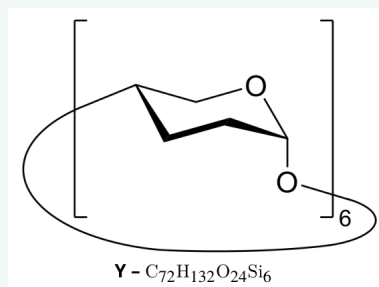


9.3 Определите размер кольца, *rs*, макроцикла **X**. **Укажите** число стереоцентров, *sc*, в **X**. **8.0 балла**

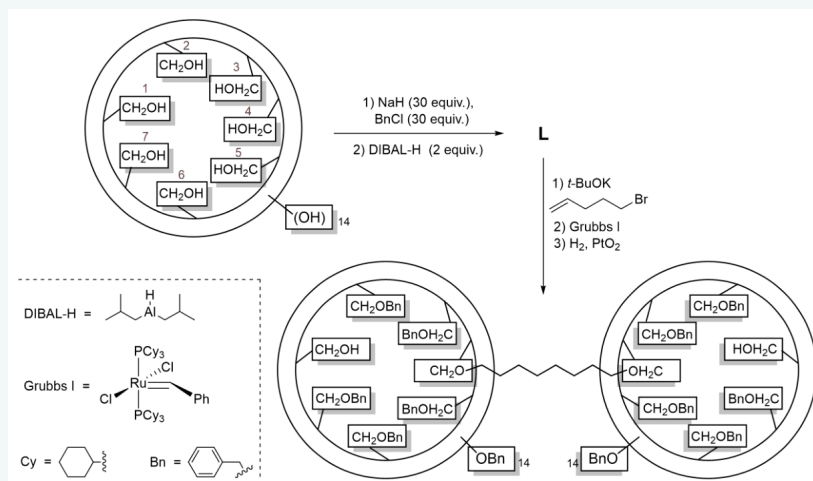
α -Циклоальтрин, синтетический аналог α -CD, был синтезирован следующим образом.



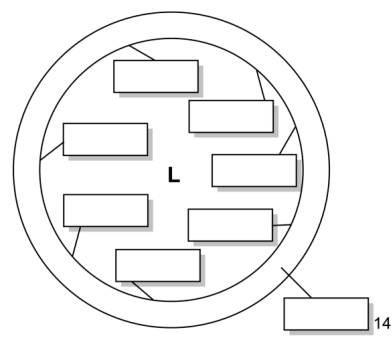
9.4 Изобразите структуру **Y** с указанием стереохимии, дополнив шаблон CD. **3.0 балла**



В 2000 году Синаи и соавт. показали, что единственная протондонорная группа (NH или OH) в звене 1 направляет **следующее** восстановительное дебензилирование первичной OH-группы в звено 4 макроциклического кольца (или в звено 3, если положение в звене 4 недоступно). Это позволило синтезировать следующий димер β -CD в виде смеси структурных изомеров, различающихся способом соединения фрагментов.

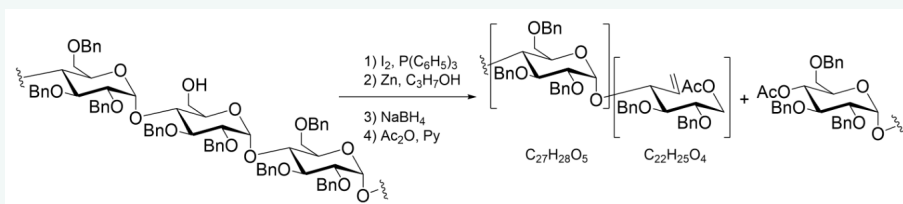


9.5 Изобразите структуру **L** на шаблоне β -CD. **Заполните** все ячейки. **2.0 балла**



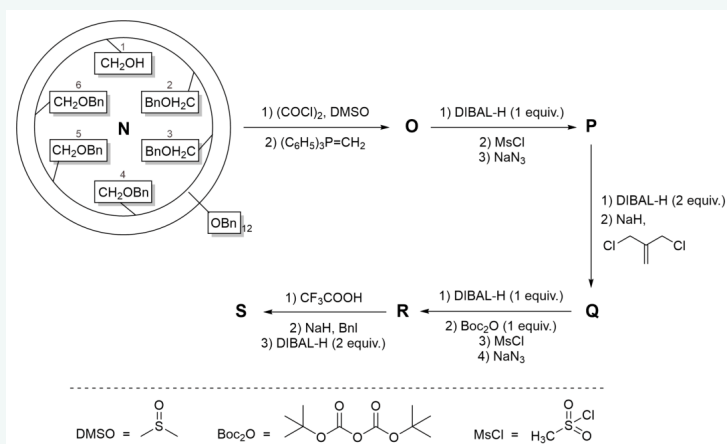
9.6 Определите число изомеров димера β -CD, которые могут образоваться при синтезе по методу Синаи и соавт. **4.0 балла**

Для подтверждения положений дебензилирования **L** подвергли реакции «расщепления через гекс-5-енозу», показанной ниже. Затем продукты проанализировали методом масс-спектрометрии.

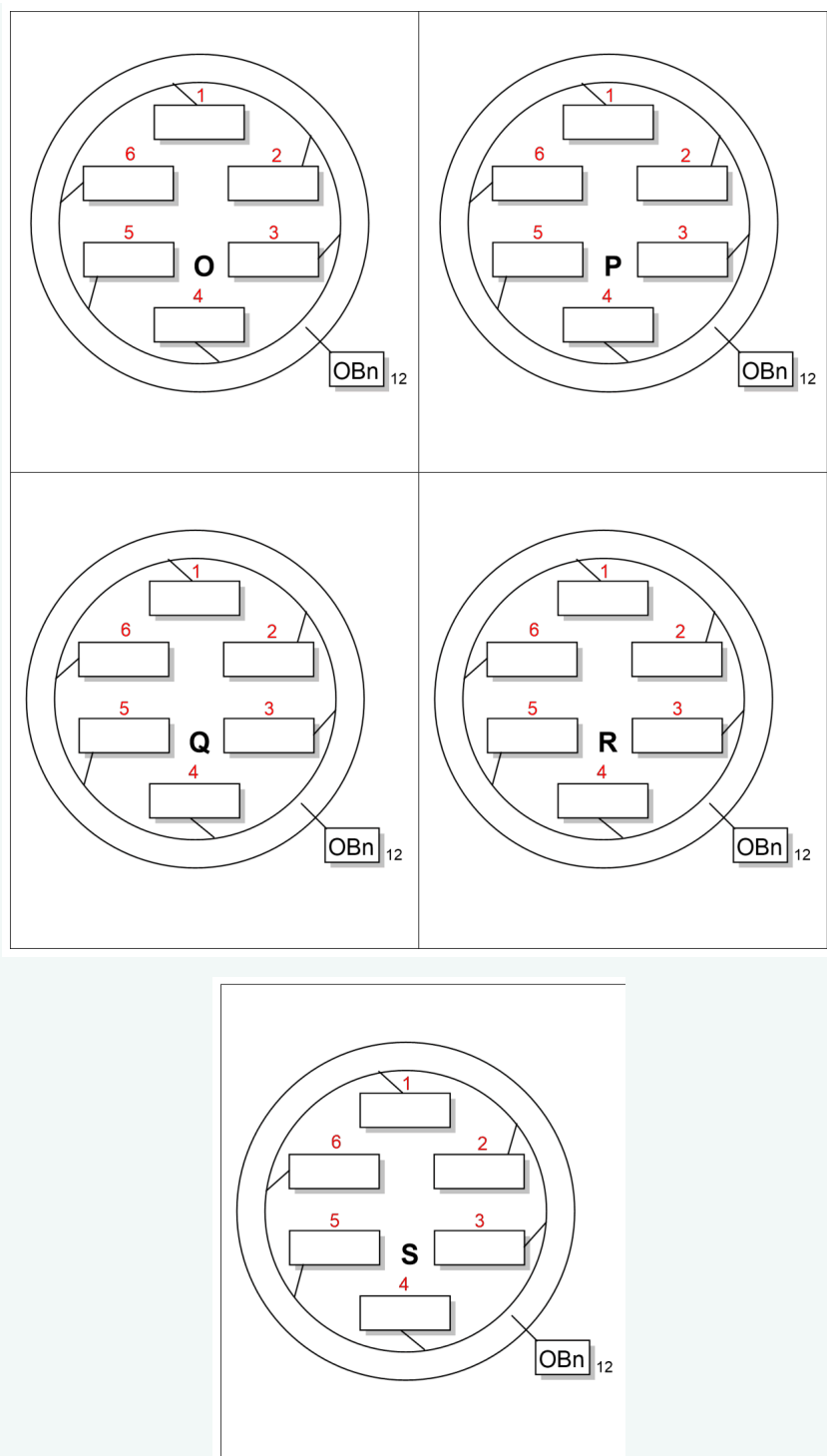


9.7 Рассчитайте значения m/z для двух пиков $[M^+Na]^+$, наблюдавшихся для продуктов расщепления **L**. **Используйте** целочисленные значения атомных масс. **6.0 балла**

Позднее Соллогуб и соавт. использовали способность алкенов направлять дебензилирование в «орто»-глюкопиранозное звено для синтеза α -CD **S** с шестью различным образом функционализированными звеньями:



9.8 Изобразите структуры **O–S** на шаблонах α -CD. **Заполните** все ячейки. При необходимости структуры можно изображать за пределами ячеек. **Считайте**, что модификация звеньев в соотношении 1,2 происходит **по часовой стрелке**, а модификация в соотношении 1,3 — **против часовой стрелки**. Протонодонорные группы обладают более сильным направляющим действием, чем алкены. **18.0 балла**



9.9 Определите число всех возможных расположений функциональных групп в α-CD с шестью различным образом функционализированными звеньями (**считайте**, что модифицированы только группы CH₂OH). **4.0 балла**

Периодическая таблица элементов

1 H 1.008																	18 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 24.30	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 La 138.9	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 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 -
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0			
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	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.

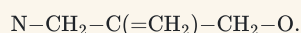
Ответы

- 9.1: $M(\beta\text{-CD}) = 1135.0 \text{ g mol}^{-1}$.
- 9.2: Отметьте **кресло справа**, $^1\text{C}_4$. **K** — гептаakis(3,6-ангидро)-β-циклодекстрин: каждый остаток содержит мостик C3–O–C6 и свободную группу C2–OH.
- 9.3: $rs = 35$, $sc = 21$.
- 9.4: **Y** — **манно**-производное α-CD, во всех звеньях которого группа 6-O защищена TBS, а положения 2,3 образуют ангидроцикл. Каждый эпиксидный атом кислорода находится по ту же сторону кольца, что и заместитель C5–CH₂OTBS.
- 9.5: **L**: ячейки первичных заместителей 1 и 4 содержат CH₂OH; ячейки 2, 3, 5, 6 и 7 содержат CH₂OBn; внешняя ячейка содержит OBn, повторяющаяся 14 раз.
- 9.6: **3** структурных изомера, различающихся способом соединения фрагментов.
- 9.7: $m/z = 1299$ и 1731 .
- 9.8: Полные схемы замещения приведены ниже. Все двенадцать вторичных кислородсодержащих заместителей остаются OBn.
- 9.9: **120** расположений.

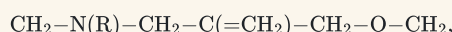
В **9.8** числа обозначают глюкозные **звенья**, пронумерованные по часовой стрелке, как на листе ответов. В каждой ячейке указан заместитель, присоединённый к C5 соответствующего звена.

Соединение	Звено 1	Звено 2	Звено 3	Звено 4	Звено 5	Звено 6
O	CH=CH ₂	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
P	CH=CH ₂	CH ₂ N ₃	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn
Q	CH=CH ₂	CH ₂ NH, конец мостика	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, конец мостика	CH ₂ OBn
R	CH=CH ₂	CH ₂ N(Boc), конец мостика	CH ₂ OBn	CH ₂ OBn	CH ₂ O, конец мостика	CH ₂ N ₃
S	CH=CH ₂	CH ₂ N(Bn), конец мостика	CH ₂ OH	CH ₂ OBn	CH ₂ O, конец мостика	CH ₂ NH ₂

В **Q**, **R** и **S** соедините указанный атом азота звена 2 с атомом кислорода звена 5 через



Таким образом, полный мостик проходит от звена 2 к звену 5 следующим образом:



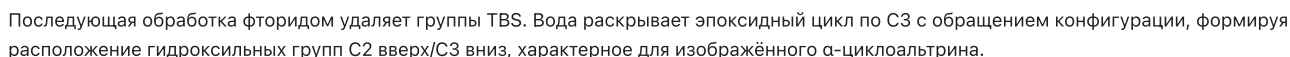
где $\text{R} = \text{H}$, Boc и Bn в **Q**, **R** и **S** соответственно.

Решение

Приведённые ниже SMILES полностью задают связность атомов и стереохимию молекул. Конформации кресла и положения на напечатанных шаблонах описаны словами отдельно.

Чтобы дополнить шаблон, изобразите:

- Формула позволяет провести независимую проверку. До образования эпоксидов шесть остатков с защитными группами TBS имеют суммарную формулу $C_{72}H_{144}O_{30}Si_6$. Образованию шести эпоксидов соответствует потеря шести эквивалентов воды углеводным каркасом:



CC(C)(C)[Si](C)(C)OC[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@@H]4O[C@@H]4[C@@H](O[C@@H]4[C@@H]5O[C@@H]5[C@@H](O[C@@H]5[C@@H]6O[C@@H]6[C@@H](O[C@@H]6[C@@H]7O[C@@H]7[C@@H](O[C@@H]7[C@@H]8O[C@@H]8[C@@H](O[C@@H]1[C@@H]1O[C@@H]21)O[C@@H]7CO[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@@H]6CO[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@@H]5CO[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@@H]4CO[Si](C)(C)C(C)(C)C)O[C@@H]3CO[Si](C)(C)C(C)(C)C

В первой реакции бензилируются все 21 гидроксильная группа β -CD.

Таким образом, **L** содержит две первичные гидроксильные группы и девятнадцать бензильных эфирных групп:

Во внешней ячейке следует указать ОВн с напечатанным множителем 14.

OC[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4cccc4)[C@@H](OCc4cccc4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OC5ccccc5)[C@@H](OC5ccccc5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OC6ccccc6)[C@@H](OC6ccccc6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OC7ccccc7)[C@@H](OC7ccccc7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OC8ccccc8)[C@@H](OC8ccccc8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OC9ccccc9)[C@@H](OC9ccccc9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1cccc1)[C@H]2OCc1cccc1)O[C@@H]8OCc1cccc1)O[C@@H]7OCc1cccc1)O[C@@H]6CO)O[C@@H]5OCc1cccc1)O[C@@H]4OCc1cccc1)O[C@@H]3CO

Две свободные первичные гидроксильные группы в **L** структурно различимы на циклодекстриновом каркасе с определённым направлением обхода. Поэтому соединение двух молекул допускает комбинации

Комбинация $4 - 1'$ совпадает с $1 - 4'$ после перестановки двух одинаковых циклодекстриновых компонентов.

Любое различие в *E/Z*-конфигурации алкена, возникающее при метатезисе, исчезает при гидрировании. Поэтому

9.7

Расщепление в звеньях 1 и 4 разделяет семичленное по числу звеньев кольцо на фрагменты, содержащие **три** и **четыре** исходных глюкозных звена.

Для фрагмента, содержащего n исходных звеньев, изображённый продукт включает:

- $n - 1$ неповреждённых защищённых остатков, каждый состава $C_{27}H_{28}O_5$;
- один расщеплённый концевой фрагмент, $C_{22}H_{25}O_4$;
- одну дополнительную концевую ацетоксигруппу, $C_2H_3O_2$, на другом конце.

Их целочисленные массы равны

$$\begin{aligned} M(\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_5) &= 27(12) + 28 + 5(16) = 432, \\ M(\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_4) &= 22(12) + 25 + 4(16) = 353, \\ M(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2) &= 2(12) + 3 + 2(16) = 59. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$M_n = 432(n - 1) + 353 + 59.$$

Для фрагмента из трёх звеньев

$$M_3 = 2(432) + 353 + 59 = 1276.$$

а для фрагмента из четырёх звеньев

$$M_4 = 3(432) + 353 + 59 = 1708.$$

Добавляя один ион натрия с целочисленной массой 23 и зарядом +1, получаем

$$\left(\frac{m}{z}\right)_3 = 1276 + 23 = 1299, \quad \left(\frac{m}{z}\right)_4 = 1708 + 23 = 1731.$$

Нейтральные фрагменты имеют формулы $C_{78}H_{84}O_{16}$ и $C_{105}H_{112}O_{21}$ соответственно.

Натриевый аддукт продукта расщепления из трёх звеньев, $[C_{78}H_{84}O_{16} + Na]^+$, имеет SMILES:

C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COCC2CCCCC2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COCC3CCCCC3)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OCc3CCCCC3)[C@H]2OCc2CCCCC2)[C@H](OCc2CCCCC2)[C@H]1OCc1CCCCC1)[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H](COC(C)=O)OCc1CCCCC1.[Na+]

Натриевый аддукт продукта расщепления из четырёх звеньев, $[C_{105}H_{112}O_{21} + Na]^+$, имеет SMILES:

C=C[C@H](O[C@H]1O[C@H](COCC2CCCCC2)[C@H](O[C@H]2O[C@H](COCC3CCCCC3)[C@H](O[C@H]3O[C@H](COCC4CCCCC4)[C@H](OC(C)=O)[C@H](OCc4CCCCC4)[C@H]3OCc3CCCCC3)[C@H](OCc3CCCCC3)[C@H]2OCc2CCCCC2)[C@H](OCc2CCCCC2)[C@H]1OCc1CCCCC1)[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H](COC(C)=O)OCc1CCCCC1.[Na+]

Отдельный, не связанный с остальной структурой компонент натрия в этих SMILES задаёт состав аддукта; условие задачи не устанавливает конкретную координационную геометрию натрия.

9.8

На протяжении всей этой последовательности двенадцать вторичных бензильных эфирных групп остаются неизменными.

Образование О. Окисление по Сверну превращает свободную группу CH_2OH звена 1 в альдегидную группу. Последующее метилирование по Виттигу превращает эту боковую цепь в $CH=CH_2$. В звеньях 2–6 сохраняются группы CH_2OBr .

О, производное α -циклодекстрина с винильной группой в звене 1, имеет SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]7COCc1CCCCC1)O[C@@H]6COCc1CCCCC1)O[C@@H]5COCc1CCCCC1)O[C@@H]4COCc1CCCCC1)O[C@@H]3COCc1CCCCC1

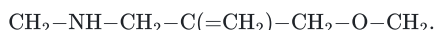
Образование Р. Алкеновая группа звена 1 направляет первое дебензилирование в соседнее по часовой стрелке звено 2. Мезилирование с последующим замещением азид-ионом превращает образовавшуюся группу CH_2OH в CH_2N_3 .

Р, производное **О** с азидометильной группой в звене 2, имеет SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](O[C@@H]4[C@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](OCc5CCCCC5)[C@@H](O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]7COCc1CCCCC1)O[C@@H]6COCc1CCCCC1)O[C@@H]5COCc1CCCCC1)O[C@@H]4COCc1CCCCC1)O[C@@H]3CN=[N+]=[N-]

Образование Q. Сначала DIBAL-H восстанавливает азидную группу звена 2 до первичной аминогруппы. Затем её протонодонорная NH-группа направляет дебензилирование в противоположное звено — **звено 5**.

Таким образом, двумя доступными группами являются CH_2NH_2 в звене 2 и CH_2OH в звене 5. Реакция с **1,3-дихлор-2-метилпропаном**, $C=C(CCl)CCl$, соединяет их N,O-мостиком:



Одна связь N–H сохраняется, поэтому атом азота может направлять следующее дебензилирование.

Q, производное α -циклодекстрина с N,O-мостиком между звеньями 2 и 5, имеет SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]8COCc1CCCCC1)O[C@@H]7COCc1CCCCC1)O[C@@H]6COCc1CCCCC1)O[C@@H]5COCc1CCCCC1

Образование R. Вторичная NH-группа звена 2 обладает наиболее сильным направляющим действием. Её обычная мишень в положении 1,4 — звено 5 — уже включена в мостик и не содержит бензильной эфирной группы, которую можно удалить.

Поэтому альтернативным вариантом становится модификация в соотношении 1,3 **против часовой стрелки** от звена 2:



DIBAL-H освобождает первичную OH-группу в звене 6. Защита группой Вос блокирует атом азота мостика, а мезилирование и замещение азид-ионом превращают вновь освобождённую боковую цепь звена 6 в CH_2N_3 .

R, N-Вос-защищённое производное **Q** с азидометильной группой в звене 6, имеет SMILES:

C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCc4CCCCC4)[C@@H](OCc4CCCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](OCc6CCCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](OCc7CCCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](OCc8CCCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](OCc9CCCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCc1CCCCC1)[C@H]2OCc1CCCCC1)O[C@@H]8CN=[N+]=[N-])O[C@@H]7COCc1CCCCC1)O[C@@H]6COCc1CCCCC1)O[C@@H]5COCc1CCCCC1

Образование S. Трифторуксусная кислота удаляет Вос. Последующее бензилирование превращает атом азота мостика в третичную N-бензиламиногруппу, устраняя направляющую группу N–H.

DIBAL-H восстанавливает азидную группу звена 6 до CH_2NH_2 . Эта вновь образовавшаяся протонодонорная группа направляет дебензилирование в противоположное звено — **звено 3**, в котором образуется CH_2OH . В звене 4 сохраняется первичная бензильная эфирная группа.

Таким образом, все шесть конечных боковых цепей различны: винильная, N-бензиламиногруппа в составе мостика, гидроксиметильная, бензилоксиметильная, оксиметильная группа в составе мостика и аминотетильная — именно в таком порядке по часовой стрелке.

S, производное α-циклодекстрина с шестью различным образом функционализированными звеньями, имеет SMILES:

```
C=C[C@H]1O[C@@H]2O[C@@H]3[C@H](OCC4CCCC4)[C@@H](OCC4CCCC4)[C@H]4O[C@@H]5[C@H](OCC6CCCC6)[C@@H](OCC6CCCC6)[C@@H](O[C@@H]6[C@H](OCC7CCCC7)[C@@H](OCC7CCCC7)[C@@H](O[C@@H]7[C@H](OCC8CCCC8)[C@@H](OCC8CCCC8)[C@@H](O[C@@H]8[C@H](OCC9CCCC9)[C@@H](OCC9CCCC9)[C@@H](O[C@@H]1[C@H](OCC1CCCC1)[C@H]2OCC1CCCC1)O[C@@H]8CN)O[C@@H]7COCC(=C)CN(CC1CCCC1)C[C@H]3O4)O[C@@H]6COCC1CCCC1)O[C@@H]5CO
```

9.9

Шесть различных заместителей можно распределить по шести пронумерованным положениям 6! способами. Поворот всего кольца α-CD не создаёт нового расположения, поэтому каждое расположение было подсчитано шесть раз:

$$N = \frac{6!}{6} = 5! = \boxed{120}.$$

Дополнительно делить на два не нужно. Обращение циклического порядка не является операцией симметрии хирального α-D-глюкопиранозидного каркаса с определённым направлением обхода.

Решение проверено по официальному решению.