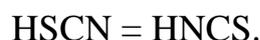


Изотопный эффект

Роданистоводородная кислота может существовать в двух таутомерных формах:



Однако константа равновесия приведенной реакции $K = 60400$ при комнатной температуре, поэтому в действительности она находится исключительно в виде HNCS.

Частоты колебаний связи H-S в HSCN и H-N в HNCS составляют 2650 см^{-1} и 3528 см^{-1} соответственно.

1) Рассчитайте, как изменятся частоты этих колебаний при замене изотопа протия на дейтерий, считайте, что в колебаниях участвуют только два атома.

$$\omega(\text{D-S}) = \omega(\text{H-S}) \sqrt{\frac{\mu_{\text{HS}}}{\mu_{\text{DS}}}} = 1903 \text{ см}^{-1} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\omega(\text{D-N}) = \omega(\text{H-S}) \sqrt{\frac{\mu_{\text{HS}}}{\mu_{\text{DS}}}} = 2578 \text{ см}^{-1} \quad (1 \text{ балл})$$

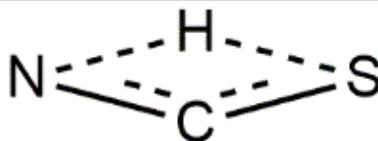
2) Как изменится энергия Гиббса реакции при замене протия на дейтерий? Чему будет равна константа равновесия реакции для дейтерированных форм? Какова величина термодинамического изотопного эффекта? При ответе считайте, что молекулы находятся в основном колебательном состоянии и при изотопозамещении меняется только одна частота.

$$\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{H}) = (\omega(\text{D-N}) - \omega(\text{D-S}))/2 - (\omega(\text{H-N}) - \omega(\text{H-S}))/2 =$$
$$= -102 \text{ см}^{-1} = -1215 \text{ Дж/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

$$K(\text{D}) = K(\text{H}) \exp(-(\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{H}))/RT) = 98700 \quad (1 \text{ балла})$$

$$K(\text{D})/K(\text{H}) = \exp(-(\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{H}))/RT) = 1,63 \quad (1 \text{ балла})$$

3) Предположите структуру переходного состояния для приведенной реакции.



Переходное состояние плоское, угол N-C-S примерно равен 160°. (2 балла)

При изотопозамещении в переходном состоянии значительно изменяются частоты одного из колебаний. В случае протия она составляет 2541 см⁻¹, а в случае дейтерия 1850 см⁻¹.

4) На сколько изменится энергия активации прямой реакции (E₁) и обратной (E₂) при изотопозамещении? Считайте, что как реагенты, так и переходное состояние в ходе реакции остаются в нулевых колебательных состояниях.

$$E_1(\text{D}) - E_1(\text{H}) = (1850 - 1903)/2 - (2541 - 2650)/2 = 28 \text{ см}^{-1} = 340 \text{ Дж/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

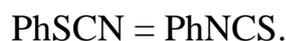
$$E_2(\text{D}) - E_2(\text{H}) = (1850 - 2578)/2 - (2541 - 3528)/2 = 130 \text{ см}^{-1} = 1555 \text{ Дж/моль} \quad (2 \text{ балла})$$

5) Какова величина кинетического изотопного эффекта для прямой и обратной реакций?

$$k_1(\text{D})/k_1(\text{H}) = \exp(-(E_1(\text{D}) - E_1(\text{H}))/RT) = 0,87 \quad (1 \text{ балл})$$

$$k_2(\text{D})/k_2(\text{H}) = \exp(-(E_2(\text{D}) - E_2(\text{H}))/RT) = 0,53 \quad (1 \text{ балл})$$

6) Аналогичная реакция наблюдается для органических тиоцианатов, например для фенильных производных:



Будет ли наблюдаться изотопный эффект при замене фенильных водородов на дейтерий?

Изотопный эффект будет отсутствовать или проявляться незначительно, поскольку водород в этом случае не связан непосредственно с серой и азотом

и в ходе реакции, то есть не образует связи, которые разрываются и образуются. (1 балл)

Всего 15 баллов.