

IChO 1985

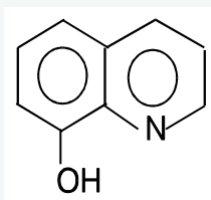
Теоретические задачи и решения · Братислава, Чехословакия · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1985/

Задача 1: Определение алюминия с помощью 8-гидроксихинолина и бромата

Из навески сплава, содержащего алюминий, массой 0.5284 г приготовили раствор. Затем алюминий осадили в виде 8-гидроксихинолята алюминия. Осадок отделили, растворили в соляной кислоте, а образовавшийся 8-гидроксихинолин оттитровали стандартным раствором бромата калия, содержащим бромид калия. Концентрация стандартного раствора бромата калия составляла 0.0200 М, и на титрование потребовалось 17.40 см³ этого раствора. Полученный продукт представляет собой дибромпроизводное 8-гидроксихинолина.

Структурная формула 8-гидроксихинолина:



Относительная атомная масса алюминия равна 26.98.

Задания:

- 1.1 Напишите уравнение реакции иона алюминия (III) с 8-гидроксихинолином, расставив коэффициенты и чётко показав строение продуктов.
- 1.2 Укажите, к какому типу соединений относится вещество, образующееся при осаждении.
- 1.3 Напишите уравнение реакции образования брома, расставив коэффициенты.
- 1.4 Напишите уравнение реакции брома с 8-гидроксихинолином, расставив коэффициенты.
- 1.5 Рассчитайте молярное отношение ионов алюминия к бромат-ионам.
- 1.6 Рассчитайте массовую долю алюминия в сплаве в процентах.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

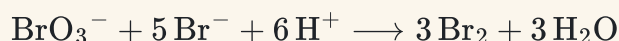
- 1.1



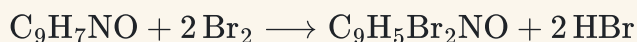
Осадок представляет собой трис(хинолин-8-олят) алюминия с тремя бидентатными лигандами, координированными через атомы кислорода и азота; его строение и SMILES приведены ниже.

- 1.2 **Хелатный комплекс**, а именно нейтральный комплекс с тремя пятичленными хелатными циклами.

- 1.3



- 1.4



Органический продукт — **5,7-дибромхинолин-8-ол**, SMILES

Oc1c(Br)cc(Br)c2cccn12.

- 1.5

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2$$

- 1.6

$$\text{Содержание алюминия} = 0.888\% \text{ по массе}$$

Решение

1.1 — Осаждение и строение

8-Гидроксихинолин, также называемый хинолин-8-олом или оксином, имеет формулу $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$ и SMILES Oc1cccc2cccn12. При отщеплении протона гидроксильной группы образуется хинолин-8-олят-ион, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}^-$, SMILES [O-]c1cccc2cccn12.

Каждый лиганд связывается с алюминием через два донорных атома:

- отрицательно заряженный феноксидный атом кислорода;
- атом азота хинолина, предоставляющий свою неподелённую электронную пару.

Три однозарядных лиганда нейтрализуют заряд одного иона алюминия(III), Al^{3+} , SMILES [Al+3]. Следовательно,



где ион водорода, или протон, имеет SMILES [H+].

Продукт представляет собой **трис(хинолин-8-олят) алюминия**, также называемый 8-гидроксихинолятом алюминия. Расширенная запись SMILES, явно показывающая все шесть связей от донорных атомов к металлу:

[Al+3]123(<-[O-]c4cccc5cccn->1c45)(<-[O-]c4cccc5cccn->2c45)<-[O-]c4cccc5cccn->3c45

Здесь стрелки обозначают координационные связи, направленные от донорного атома к алюминию.

Чтобы изобразить продукт, поместите алюминий в центр и расположите вокруг него три хинолин-8-олятных лиганда. Соедините и кислород, и азот **каждого** лиганда с одним и тем же центральным атомом алюминия. Каждый лиганд образует пятичленный цикл с последовательностью атомов алюминий-кислород-углерод-8-углерод-8а-азот. Шесть донорных атомов образуют искажённое октаэдрическое координационное окружение. Конкретный геометрический или оптический изомер не указан.

1.2 — Тип соединения

Продукт представляет собой **хелатный комплекс**. Хелатирующий лиганд связывается с одним и тем же ионом металла через по меньшей мере два донорных атома, образуя цикл, в состав которого входит металл. Здесь каждый хинолин-8-олятный лиганд является бидентатным, и три таких лиганда образуют три хелатных цикла.

1.3 — Получение брома

В кислом растворе бромат окисляет бромид до брома. Участвующие частицы: бромат, SMILES [O-][Br](=O)=O; бромид, [Br-]; бром, BrBr; и вода, O.

Бром в бромате имеет степень окисления +5, поэтому для его восстановления до нулевой степени окисления требуется пять электронов. Эти электроны отдают пять бромид-ионов, каждый из которых первоначально имеет степень окисления -1. Уравнивая число атомов кислорода с помощью воды, а водорода — с помощью протонов, получаем



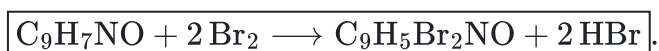
Таким образом, **из одного моля бромата образуется три моля брома**.

1.4 — Бромирование 8-гидроксихинолина

Гидроксильная группа активирует бензольную часть хинолиновой системы по отношению к электрофильному замещению. Бромирование происходит в положениях **7 и 5**, соответственно орто- и пара-положениях относительно гидроксильной группы.

Продукт представляет собой **5,7-дибром-8-гидроксихинолин**, или 5,7-дибромхинолин-8-ол, SMILES Oc1c(Br)cc(Br)c2cccn12. В его структуре сохраняются исходный хинолиновый скелет и гидроксильная группа в положении 8, а атомы брома замещают атомы водорода в положениях 5 и 7.

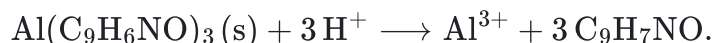
При каждом замещении расходуется одна молекула брома и образуется одна молекула бромоводорода, SMILES [H]Br. Следовательно,



Таким образом, на один моль 8-гидроксихинолина расходуется **два моля брома**.

1.5 — Молярное отношение алюминия к бромату

При растворении осадка в кислоте на каждый ион алюминия высвобождаются три молекулы 8-гидроксихинолина. Представляя высвободившийся лиганд в нейтральной форме, получаем



Каждая из этих трёх молекул лиганда расходует две молекулы брома. Следовательно,

$$n(\text{Br}_2) = 2n(\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}) = 6n(\text{Al}^{3+}).$$

Из пункта 1.3,

$$n(\text{Br}_2) = 3n(\text{BrO}_3^-).$$

Приравнивая эти выражения, получаем

$$6n(\text{Al}^{3+}) = 3n(\text{BrO}_3^-),$$

поэтому

$$n(\text{Al}^{3+}) : n(\text{BrO}_3^-) = 1 : 2.$$

1.6 — Массовая доля алюминия в процентах

Объём раствора бромата равен

$$V = 17.40 \text{ cm}^3 = 0.01740 \text{ L}.$$

Количество вещества израсходованного бромата составляет

$$n(\text{BrO}_3^-) = cV = (0.0200 \text{ mol L}^{-1})(0.01740 \text{ L}) = 3.48 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Используя отношение алюминия к бромату 1 : 2, получаем

$$n(\text{Al}) = \frac{3.48 \times 10^{-4}}{2} = 1.74 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Указанная относительная атомная масса соответствует молярной массе 26.98 g mol^{-1} . Сохраняя дополнительные цифры в промежуточных вычислениях, получаем

$$m(\text{Al}) = (1.74 \times 10^{-4} \text{ mol})(26.98 \text{ g mol}^{-1}) = 0.00469452 \text{ g}.$$

Следовательно,

$$\text{Массовая доля алюминия в процентах} = \frac{0.00469452 \text{ g}}{0.5284 \text{ g}} \times 100\% = 0.8884406\%.$$

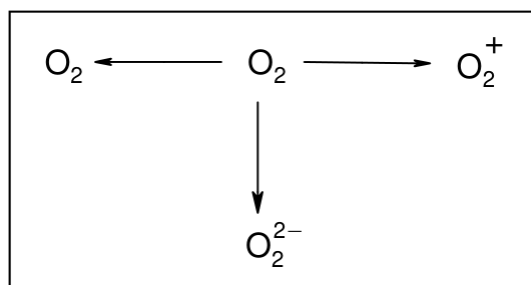
Концентрация бромата задана с тремя значащими цифрами, поэтому окончательный результат:

$$0.888\% \text{ алюминия по массе}.$$

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

Задача 2: Частицы молекулярного кислорода O_2^+ , O_2^- и O_2^{2-} : порядки связей, межатомные расстояния и энергии связей

Можно получить соединения, содержащие ионы O_2^- , O_2^{2-} или даже O_2^+ . Эти ионы обычно образуются из молекул кислорода в ходе различных реакций, как показано на приведённой ниже схеме:



2.1 Чётко укажите, какие из приведённых выше реакций соответствуют окислению, а какие — восстановлению молекулы кислорода.

2.2 Для каждого из ионов на схеме приведите формулу соединения, содержащего этот ион.

2.3 Установлено, что одна из частиц на схеме диамагнитна. Какая именно?

2.4 Перепишите следующую таблицу:

Частица	Порядок связи	Межатомное расстояние	Энергия связи
O_2			
O_2^+			
O_2^-			
O_2^{2-}			

Межатомные расстояния $O-O$ в приведённых выше частицах составляют 112, 121, 132 и около 149 пм. Впишите эти значения в соответствующий столбец таблицы.

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

2.5 Три значения энергии связи E_{O-O} составляют приблизительно 200, 490 и 625 кДж моль⁻¹. Значение для одной из частиц достоверно не установлено и поэтому не приведено. Впишите эти значения в соответствующие ячейки таблицы.

2.6 Определите порядок связи для каждой частицы и впишите ответы в таблицу.

2.7 Можно ли получить соединения, содержащие ион F_2^{2-} ? Обоснуйте свой ответ.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1** Окисление: $O_2 \longrightarrow O_2^+ + e^-$. Восстановление: $O_2 + e^- \longrightarrow O_2^-$ и $O_2 + 2e^- \longrightarrow O_2^{2-}$.

- **2.2** Подходящие соединения: супероксид калия, KO_2 ; пероксид натрия, Na_2O_2 ; гексафтороплатинат(V) диоксигенила, O_2PtF_6 . Их SMILES приведены в решении.
- **2.3 Пероксид-ион**, O_2^{2-} , диамагнитен.
- **2.4** Расстояния: O_2 , 121 pm; O_2^+ , 112 pm; O_2^- , 132 pm; O_2^{2-} , приблизительно 149 pm.
- **2.5** При отнесении энергии к одинарной связи в пероксид-ионе, обсуждаемом ниже: O_2 , приблизительно 490 kJ mol^{-1} ; O_2^+ , приблизительно 625 kJ mol^{-1} ; O_2^{2-} , приблизительно 200 kJ mol^{-1} . Значение для супероксид-иона остаётся неуказанным.
- **2.6** Порядки связей: O_2 , 2; O_2^+ , 2.5; O_2^- , 1.5; O_2^{2-} , 1.
- **2.7** **Существование устойчивого отдельного иона F_2^{2-} со связью между атомами не предсказывается:** его порядок связи равен нулю. При восстановлении образуются два отдельных фторид-иона.

Решение

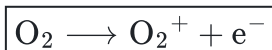
2.1 — Окисление и восстановление

Рассматриваемые частицы кислорода имеют следующие названия и формальные представления SMILES:

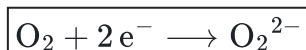
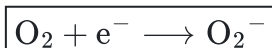
Частица	Название	SMILES
O_2	Молекулярный кислород	<chem>O=O</chem>
O_2^+	Ион диоксигенила	<chem>[O+]=O</chem>
O_2^-	Супероксид-ион	<chem>[O-][O]</chem>
O_2^{2-}	Пероксид-ион	<chem>[O-][O-]</chem>

Эти записи SMILES задают формальную связность атомов и заряд. Они не отражают дробные порядки связей в методе молекулярных орбиталей или распределение электронов по молекулярным орбиталям. В частности, запись O=O не указывает на триплетное основное состояние молекулярного кислорода.

Окисление — это отдача электронов, поэтому образование иона диоксигенила является окислением:



Восстановление — это присоединение электронов. Следовательно, образование любого из двух отрицательных ионов является восстановлением:



В каждом уравнении сохраняются как число атомов кислорода, так и суммарный заряд.

2.2 — Соединения, содержащие эти ионы

По одному примеру для каждого иона:

Ион	Формула соединения	Название соединения	SMILES
O_2^-	KO_2	Супероксид калия	<chem>[K+] . [O-] [O]</chem>
O_2^{2-}	Na_2O_2	Пероксид натрия	<chem>[Na+] . [Na+] . [O-] [O-]</chem>
O_2^+	O_2PtF_6	Гексафтороплатинат(V) диоксигенила	<chem>[O+]=O . F [Pt-] (F) (F) (F) (F) F</chem>

Баланс зарядов соответственно составляет $+1 - 1 = 0$, $2(+1) - 2 = 0$ и $+1 - 1 = 0$.

В последнем соединении противоионом служит гексафтороплатинат(V), $[PtF_6]^-$, представленный записью F [Pt-] (F) (F) (F) (F) F. Его шесть фторидных лигандов образуют октаэдрическое координационное окружение платины. Запись SMILES не задаёт эту геометрию или кристаллическую решётку; формальный заряд платины в этом ковалентном представлении SMILES не является её степенью окисления.

2.3 — Диамагнетизм

У всех четырёх частиц кислорода нижние молекулярные орбитали заполнены. Различия в их магнитных свойствах обусловлены двумя вырожденными разрыхляющими π_{2p}^* -орбиталями.

У нейтральной молекулы кислорода на этих орбиталях находятся два электрона. Согласно правилу Хунда, они занимают разные орбитали и имеют параллельные спины. Удаление одного электрона даёт ион диоксигенила; присоединение одного или двух электронов даёт супероксид- или пероксид-ион:

Частица	Заполнение двух π^* -орбиталей	Неспаренные электроны	Магнитные свойства
O_2	$(\uparrow)(\uparrow)$	2	Парамагнитная
O_2^+	$(\uparrow)(\text{пустая})$	1	Парамагнитная
O_2^-	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow)$	1	Парамагнитная
O_2^{2-}	$(\uparrow\downarrow)(\uparrow\downarrow)$	0	Диамагнитная

Таким образом, только в пероксид-ионе все электроны спарены:



2.4 — Межатомные расстояния

Удаление электрона с разрыхляющей орбитали упрочняет и укорачивает связь. Добавление электронов на разрыхляющие орбитали ослабляет и удлиняет её. Следовательно,

$$r(O_2^+) < r(O_2) < r(O_2^-) < r(O_2^{2-}).$$

Распределение заданных расстояний в порядке возрастания даёт

$$\begin{aligned} r(O_2^+) &= 112 \text{ pm}, \\ r(O_2) &= 121 \text{ pm}, \\ r(O_2^-) &= 132 \text{ pm}, \\ r(O_2^{2-}) &\approx 149 \text{ pm}. \end{aligned}$$

2.5 — Энергии связей

Ожидаемый порядок прочности связей обратен порядку их длин:

$$E(\text{O}_2^+) > E(\text{O}_2) > E(\text{O}_2^-) > E(\text{O}_2^{2-}).$$

При обычном отнесении значений приблизительно 490 kJ mol^{-1} соответствует двойной связи в молекуле кислорода, а приблизительно 625 kJ mol^{-1} — более прочной связи в ионе диоксигенила. Если отнести приблизительно 200 kJ mol^{-1} к одинарной связи в пероксид-ионе, значение для супероксид-иона остаётся неуказанным:

$$\begin{aligned} E(\text{O}_2^+) &\approx 625 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2) &\approx 490 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ E(\text{O}_2^{2-}) &\approx 200 \text{ kJ mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Между порядком связи и её численной энергией нет точной пропорциональности, поэтому недостающее значение не следует вычислять интерполяцией.

2.6 — Порядки связей

Для этих частиц кислорода конфигурацию валентных молекулярных орбиталей можно записать в виде

$$(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p}^*)^n,$$

где последний множитель обозначает суммарное заполнение двух вырожденных разрыхляющих π^* -орбиталей.

Имеются восемь связывающих электронов и $2 + n$ разрыхляющих электронов. Поэтому

$$\text{порядок связи} = \frac{N_{\text{bonding}} - N_{\text{antibonding}}}{2} = \frac{8 - (2 + n)}{2}.$$

Значения n равны 2, 1, 3, 4 для O_2 , O_2^+ , O_2^- и O_2^{2-} соответственно. Следовательно,

$$\begin{aligned} \text{O}_2 : \quad & \frac{8 - 4}{2} = 2, \\ \text{O}_2^+ : \quad & \frac{8 - 3}{2} = 2.5, \\ \text{O}_2^- : \quad & \frac{8 - 5}{2} = 1.5, \\ \text{O}_2^{2-} : \quad & \frac{8 - 6}{2} = 1. \end{aligned}$$

Заполненная таблица с использованием отнесения энергий из пункта 2.5:

Частица	Порядок связи	Межатомное расстояние / пм	Энергия связи / kJ mol^{-1}
O_2	2	121	приблизительно 490
O_2^+	2.5	112	приблизительно 625
O_2^-	1.5	132	Не указана
O_2^{2-}	1	приблизительно 149	приблизительно 200

2.7 — Предполагаемый дианион молекулярного фтора

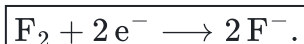
Молекулярный фтор, F_2 , имеет запись SMILES FF и четырнадцать валентных электронов. Его связывающие орбитали содержат восемь электронов, а разрыхляющие — шесть, что даёт

$$\text{порядок связи в } \text{F}_2 = \frac{8 - 6}{2} = 1.$$

Присоединение двух электронов заполняет оставшуюся разрыхляющую $\sigma_{2p_z}^*$ -орбиталь. Тогда для гипотетического дианиона молекулярного фтора получаем

$$\text{порядок связи в } F_2^{2-} = \frac{8 - 8}{2} = 0.$$

Суммарная стабилизация за счёт ковалентной связи отсутствует, а разделение также снимает отталкивание между отрицательными ионами. Поэтому ожидается, что соединения будут содержать отдельные фторид-ионы, F^- , SMILES [F-], а не устойчивый дианион молекулярного фтора со связью между атомами. Сбалансированное суммарное уравнение восстановления имеет вид



Правильное представление продукта — [F-].[F-]: два отдельных фторид-иона без связи между ними.

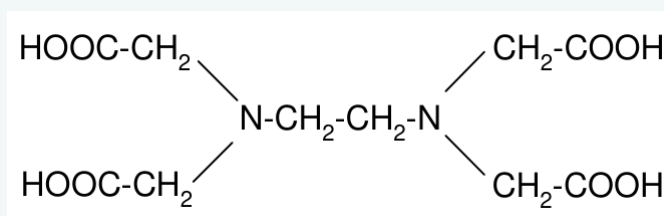
Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Растворимость сульфата кальция и комплекс кальция с ЭДТА

Сульфат кальция — малорастворимое соединение. Его произведение растворимости равно:

$$K_s(\text{CaSO}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 6.1 \times 10^{-5}$$

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) имеет формулу $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ и следующую структуру:



Анион этой кислоты, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$, образует с ионами кальция устойчивый комплекс $\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}$. Константа устойчивости этого комплексного иона равна:

$$K = \frac{[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{2-}]}{[\text{Ca}^{2+}][\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}]} = 1.0 \times 10^{11}$$

В сильнощелочном растворе ЭДТА полностью диссоциирует. Уравнение этой диссоциации:



Задания:

3.1 Рассчитайте концентрацию ионов кальция в насыщенном растворе сульфата кальция.

3.2 Рассчитайте концентрацию свободных катионов Ca^{2+} в 0.1 М растворе $\text{Na}_2(\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8)$. Протонированием лиганда следует пренебречь.

3.3 Сколько молей сульфата кальция растворится в 1 литре сильнощелочного 0.1 M раствора $\text{Na}_4\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8$?

Каковы будут концентрации ионов кальция и сульфат-ионов в полученном растворе?

3.4 Предложите структуру комплексного иона $[\text{CaC}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$, предполагая, что он имеет приблизительно октаэдрическое строение.

3.5 Является ли предложенная вами в 4) структура оптически активной?

Если ваш ответ — «да», изобразите структуру другого оптического изомера (энантиомера).

3.6 Объясните, почему комплексы, образуемые анионом $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8^{4-}$, исключительно устойчивы.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **3.1:** $[\text{Ca}^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.2:** $[\text{Ca}^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.
- **3.3:** Растворяется приблизительно 0.10 mol. Концентрации свободных ионов в полученном растворе составляют $[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ и $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}$. При учёте небольшого дополнительного растворения получаем 0.100606... mol и такое же численное значение концентрации сульфат-ионов в mol L^{-1} .
- **3.4:** В ионе кальция(II)–ЭДТА, $[\text{Ca}(\text{EDTA})]^{2-}$, ЭДТА связана с кальцием через **два донорных атома азота в цис-положении и четыре донорных атома кислорода карбоксилатных групп**, образуя приблизительно октаэдрический комплекс с гексадентатным лигандом. Его стереохимическая запись SMILES и указания по изображению структуры приведены ниже.
- **3.5: Да.** Предложенная структура хиральна и имеет зеркальный энантиомер, не совмещающийся с ней, который описан ниже. Рацемическая смесь не обладает суммарным оптическим вращением.
- **3.6:** Его исключительная устойчивость обусловлена **хелатным эффектом**, шестью взаимодействиями донор–металл, пятью пятичленными хелатными циклами и благоприятным притяжением между кальцием и отрицательно заряженными донорными атомами кислорода.

Решение

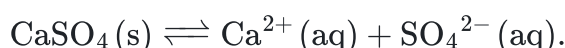
Обозначим этилендиаминтетраацетат-ион как Y^{4-} , а его комплекс с кальцием — как $[\text{CaY}]^{2-}$.

Названия и записи SMILES рассматриваемых частиц приведены ниже. Запись для сульфата кальция представляет ионную формульную единицу, а не отдельную молекулу или его кристаллическую решётку.

Частица	Название	SMILES
$C_{10}H_{16}N_2O_8$	Этилендиаминтетрауксусная кислота	<chem>O=C(O)CN(CC(=O)O)CCN(CC(=O)O)CC(=O)O</chem>
Y^{4-}	Этилендиаминтетраацетат-ион	<chem>O=C([O-])CN(CC(=O)[O-])CCN(CC(=O)[O-])CC(=O)[O-]</chem>
Ca^{2+}	Ион кальция(II)	<chem>[Ca+2]</chem>
SO_4^{2-}	Сульфат-ион	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
$CaSO_4$	Сульфат кальция	<chem>[Ca+2].[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>

3.1 — Насыщенный раствор сульфата кальция

Равновесие растворения имеет вид



Пусть молярная растворимость в воде равна s_0 . При растворении каждого моля образуется по одному молю каждого иона, поэтому

$$[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}] = s_0.$$

Таким образом,

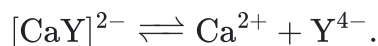
$$s_0^2 = K_s, \quad s_0 = \sqrt{6.1 \times 10^{-5}} = 7.810 \dots \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

Следовательно,

$$[Ca^{2+}] = 7.8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}.$$

3.2 — Диссоциация комплекса кальция с ЭДТА

Равновесие имеет вид



Пусть $C = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ — аналитическая концентрация комплекса, а x — концентрация его диссоциировавшей части. Пренебрегая протонированием лиганда, получаем

$$[Ca^{2+}] = [Y^{4-}] = x, \quad [[CaY]^{2-}] = C - x.$$

Из заданной константы образования следует

$$K = \frac{C - x}{x^2}, \quad Kx^2 + x - C = 0.$$

Поскольку комплекс очень устойчив, $x \ll C$, откуда

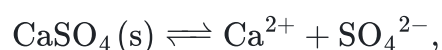
$$x \simeq \sqrt{\frac{C}{K}} = \sqrt{\frac{0.1}{1.0 \times 10^{11}}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

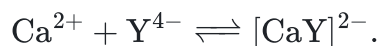
Здесь $x/C = 10^{-5}$, поэтому пренебрежение x по сравнению с C оправданно.

$$[Ca^{2+}] = 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}.$$

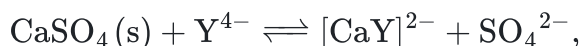
3.3 — Растворение в сильнощелочном растворе ЭДТА

Растворение и комплексообразование протекают одновременно:





Складывая эти уравнения, получаем



причём константа этого равновесия равна

$$K_{\text{net}} = K_s K = (6.1 \times 10^{-5})(1.0 \times 10^{11}) = 6.1 \times 10^6.$$

Следовательно, комплексообразование значительно увеличивает количество растворяющегося вещества.

Предположим, что твёрдое вещество присутствует в избытке, а объём раствора остаётся равным 1 L. Введём обозначения

$$c = [\text{Ca}^{2+}], \quad b = [[\text{CaY}]^{2-}], \quad \ell = [\text{Y}^{4-}], \quad s = [\text{SO}_4^{2-}],$$

и пусть $C_L = 0.1 \text{ mol L}^{-1}$ — общая концентрация лиганда.

Материальные балансы по лиганду и кальцию имеют вид

$$b + \ell = C_L, \quad s = b + c.$$

Уравнения равновесия:

$$cs = K_s, \quad b = Kc\ell.$$

Совместное рассмотрение баланса по лиганду и уравнения комплексообразования даёт

$$b = \frac{C_L K c}{1 + K c}.$$

Следовательно, точное уравнение для концентрации свободных ионов кальция имеет вид

$$c \left(c + \frac{C_L K c}{1 + K c} \right) = K_s.$$

Почти вся ЭДТА связана в комплекс, поэтому в первом приближении примем $b \simeq C_L$. Тогда

$$c(c + C_L) \simeq K_s,$$

и, следовательно,

$$c \simeq \frac{\sqrt{C_L^2 + 4K_s} - C_L}{2} = 6.0632 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}.$$

Это приближение согласуется с полученным результатом, поскольку

$$Kc \simeq 6.1 \times 10^7 \gg 1.$$

Действительно, концентрация оставшегося свободного лиганда составляет всего

$$\ell = \frac{C_L}{1 + Kc} \simeq 1.65 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}.$$

Использование полных уравнений материального баланса даёт следующие численные значения; дополнительные цифры сохранены лишь для демонстрации небольшой поправки:

$$\begin{aligned} c &= 0.000606323725 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ b &= 0.099999998351 \dots \text{ mol L}^{-1}, \\ s &= b + c = 0.100606322076 \dots \text{ mol L}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$n(\text{CaSO}_4) = sV = 0.100606322076 \dots \text{ mol} \approx 0.10 \text{ mol}.$$

Искомые концентрации свободных ионов равны

$$[\text{Ca}^{2+}] \approx 6.1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1},$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol L}^{-1}.$$

Общая концентрация растворённого кальция равна s , тогда как концентрация свободных ионов кальция равна лишь s .

3.4 — Структура комплексного иона кальция с ЭДТА

ЭДТА предоставляет шесть донорных атомов:

- Два атома азота третичных аминогрупп, каждый из которых предоставляет неподелённую электронную пару.
- По одному атому кислорода от каждой из четырёх карбоксилатных групп.

Таким образом, она выступает в роли **гексадентатного лиганда**. В рамках заданной октаэдрической модели эти шесть донорных атомов занимают шесть вершин вокруг кальция. Донорные атомы азота находятся в цис-положении, что позволяет соединяющему их этиленовому мостику образовать пятичленный хелатный цикл.

Точное построение рисунка можно задать следующим образом. Поместите кальций в начало координат, расположив плоскость xy в плоскости страницы и направив $+z$ к наблюдателю. Обозначьте донорные атомы азота как N_A, N_B ; два донорных атома кислорода, принадлежащих боковым цепям, присоединённым к каждому атому азота, обозначьте как O_{A1}, O_{A2} и O_{B1}, O_{B2} .

Донорный атом	Положение в энантиомере А
N_A	$+x$: справа
N_B	$+y$: сверху
O_{A1}	$-y$: снизу
O_{A2}	$+z$: к наблюдателю
O_{B1}	$-x$: слева
O_{B2}	$-z$: за плоскостью страницы

Изобразите связи кальция со всеми шестью донорными атомами, используя сплошной клин для переднего атома кислорода и штриховой клин для заднего. Соедините два атома азота мостиком $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Соедините каждый атом азота с двумя назначенными ему донорными атомами кислорода через отдельные боковые цепи $\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{O}^-$. Карбонильный атом кислорода каждой боковой цепи в этой модели не координирован.

Этилендиаминтетраацетатный комплексный ион кальция(II), энантиомер А, имеет следующую координационную запись SMILES:

```
[Ca@OH1+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

Здесь стрелки обозначают координационные связи, направленные от донорного атома к металлу, а @OH1 — октаэдрический стереохимический дескриптор расширенного формата SMILES. Эта запись задаёт порядок соединения атомов и конфигурацию, но не точные длины связей, неплоскую конформацию хелатных циклов или отклонения от правильного октаэдра.

3.5 — Оптическая активность и другой энантиомер

Да. Описанное выше расположение хирально: его зеркальное отражение нельзя совместить с ним вращением всего комплекса при сохранении связей внутри лиганда. Эти противоположные координационные конфигурации образуют пару энантиомеров Δ/Λ .

Чтобы изобразить другой энантиомер, отразите всю структуру относительно плоскости страницы:

- Оставьте N_A, N_B, O_{A1} и O_{B1} в указанных положениях.
- Поместите O_{A2} за плоскостью страницы, в положение $-z$.
- Поместите O_{B2} перед плоскостью страницы, ближе к наблюдателю, в положение $+z$.
- Сохраните все связи атомов азота с боковыми цепями и зеркально отразите соответствующий скелет лиганда.

Таким образом, передний и задний донорные атомы кислорода меняются местами, а присоединённые к ним боковые цепи отражаются соответствующим образом.

Этилендиаминтетраацетатный комплексный ион кальция(II), энантиомер B, имеет следующую координационную запись SMILES:

```
[Ca@OH2+2]12345<-N(CC(=O)[O-]->2)(CC(=O)[O-]->3)CCN->4(CC(=O)[O-]->1)CC(=O)[O-]->5
```

При сохранении этого порядка атомов в SMILES замена @OH1 на @OH2 задаёт противоположную октаэдрическую конфигурацию. Рацемическая смесь двух энантиомеров оптически неактивна.

3.6 — Причины исключительной устойчивости

Основное объяснение — **хелатный эффект**.

Один ион ЭДТА образует шесть взаимодействий донор–металл и **пять пятичленных хелатных циклов**: четыре с участием карбоксилатных боковых цепей и один с участием этиленового мостика между атомами азота. Такие размеры циклов обеспечивают благоприятное связывание без чрезмерного напряжения в циклах.

После присоединения первого донорного атома остальные донорные атомы удерживаются вблизи кальция. Поэтому их присоединение является внутримолекулярным и позволяет избежать повторяющегося уменьшения трансляционной энтропии, связанного с подведением отдельных лигандов к металлу. Связывание также сопровождается высвобождением координированных молекул растворителя в окружающий раствор, что может давать благоприятный энтропийный вклад.

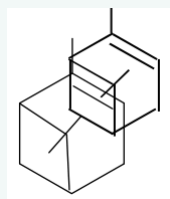
Наконец, кальций является жёсткой кислотой Льюиса и благоприятно связывается с отрицательно заряженными донорными атомами кислорода. В совокупности эти взаимодействия и хелатный эффект объясняют большую величину константы образования.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 4: Кинетика рацемизации альфа-пинена

При температуре около $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ за рацемизацией пинена в газовой фазе можно следить, измеряя оптическое вращение.

Если, например, взять (+)-энантиомер α -пинена



то между двумя энантиомерами (оптическими изомерами) постепенно устанавливается равновесие. Обе противоположно направленные реакции имеют первый порядок.

В 1927 году D. F. Smith получил следующие данные при изучении рацемизации α -пинена:

T/K	α_1	α_2	t/min
490.9	32.75	18.01	579
490.9	29.51	15.59	587
503.9	30.64	8.74	371
505.4	12.95	8.05	120
510.1	23.22	6.15	216

α_1 и α_2 — значения оптического вращения, выраженные в делениях шкалы поляриметра; t — время, прошедшее между двумя измерениями.

Вопросы:

4.1 Чему равна константа равновесия рацемизации?

Каково соответствующее значение $\Delta_r G^{\circ}$ (рацемизации)?

Как связаны константы скорости прямой и обратной реакций, k_1 и k_{-1} , в состоянии динамического равновесия?

4.2 Запишите кинетическое уравнение рацемизации пинена.

Выведите соотношение, позволяющее рассчитать константу скорости превращения (+)-энантиомера в (-)-энантиомер по данным таблицы.

4.3 Рассчитайте константу скорости этой реакции при четырёх температурах, приведённых в таблице.

4.4 Рассчитайте среднее значение энергии активации этой реакции. Следует усреднить значения, полученные как минимум для трёх температур, или воспользоваться графическим методом.

УКАЗАНИЕ:

Если уменьшение концентрации вещества подчиняется кинетическому уравнению:

$$-\frac{dc}{dt} = k(2c - \text{константа})$$

то зависимость концентрации от времени имеет вид:

$$\ln \frac{2c_0 - \text{константа}}{2c - \text{константа}} = 2kt$$

где c_0 — начальная концентрация в момент времени $t = 0$.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **4.1:** $K = 1$, $\Delta_r G^\circ = 0$ и $k_1 = k_{-1} \equiv k$.
- **4.2:** Если c_+ и c_- — концентрации энантиомеров, а $C = c_+ + c_-$, то

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-) = k(2c_+ - C), \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

- **4.3:** Константы скорости превращения в одном направлении равны:

T/K	k/min^{-1}	k/s^{-1}
490.9	5.30×10^{-4}	8.83×10^{-6}
503.9	1.69×10^{-3}	2.82×10^{-5}
505.4	1.98×10^{-3}	3.30×10^{-5}
510.1	3.08×10^{-3}	5.13×10^{-5}

Значение при 490.9 K представляет собой среднее двух определений.

- **4.4:** Линейная аппроксимация в координатах Аррениуса по данным для всех четырёх температур даёт

$$\boxed{E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Решение

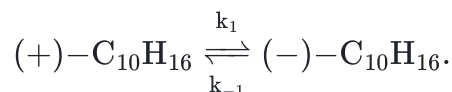
4.1

Рассматриваются два соединения:

- **(+)-(1R,5R)- α -пинен**, обозначаемый P_+ : CC1=CC[C@H]2C[C@@H]1C2(C)C.
- **(-)-(1S,5S)- α -пинен**, обозначаемый P_- : CC1=CC[C@@H]2C[C@H]1C2(C)C.

Записи SMILES задают абсолютную конфигурацию; знаки + и – указывают знак измеренного оптического вращения, который не кодируется в SMILES.

Уравнение их взаимопревращения с расставленными коэффициентами имеет вид



В ахиральной среде энантиомеры имеют одинаковые стандартные молярные энергии Гиббса. Следовательно,

$$\Delta_r G^\circ = \mu_-^\circ - \mu_+^\circ = 0.$$

Используя соотношение

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

получаем

$$\boxed{K = 1}.$$

Таким образом, равновесная смесь содержит равные количества двух энантиомеров:

$$c_{+,eq} = c_{-,eq}.$$

При динамическом равновесии скорости противоположно направленных реакций равны:

$$k_1 c_{+,eq} = k_{-1} c_{-,eq}.$$

Поэтому

$$\boxed{k_1 = k_{-1} \equiv k}.$$

4.2

Суммарная скорость убывания концентрации (+)-энантиомера равна

$$-\frac{dc_+}{dt} = k_1 c_+ - k_{-1} c_-.$$

Поскольку обе константы скорости равны k ,

$$-\frac{dc_+}{dt} = k(c_+ - c_-).$$

Общая концентрация сохраняется:

$$C = c_+ + c_-, \quad c_- = C - c_+.$$

Следовательно, искомое кинетическое уравнение, выраженное через концентрацию, имеет вид

$$\boxed{-\frac{dc_+}{dt} = k(2c_+ - C)}.$$

При постоянных температуре и длине оптического пути два энантиомера вносят равные по величине и противоположные по знаку вклады в оптическое вращение. Поэтому, обозначив коэффициент пропорциональности через β , получаем

$$\alpha = \beta(c_+ - c_-) = \beta(2c_+ - C).$$

Дифференцируя и подставляя кинетическое уравнение, получаем

$$\frac{d\alpha}{dt} = 2\beta \frac{dc_+}{dt} = -2k\beta(2c_+ - C) = -2k\alpha.$$

Интегрирование между двумя измерениями, разделёнными промежутком времени t , даёт

$$\ln \frac{\alpha_2}{\alpha_1} = -2kt,$$

или

$$\boxed{\alpha_2 = \alpha_1 e^{-2kt}}, \quad \boxed{k = \frac{1}{2t} \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2}}.$$

Множитель два принципиально важен: оптическое вращение убывает с константой $k_1 + k_{-1} = 2k$, тогда как искомая константа скорости превращения в одном направлении равна k . Ни одно из измерений не обязательно должно соответствовать исходно чистому энантиомеру.

4.3

Например, первый эксперимент даёт

$$k = \frac{\ln(32.75/18.01)}{2(579 \text{ min})} = 5.16387 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

Применяя то же выражение к каждой строке, получаем следующие промежуточные значения:

T/K	t/min	$\ln(\alpha_1/\alpha_2)$	k/min^{-1}
490.9	579	0.597976	5.16387×10^{-4}
490.9	587	0.638100	5.43526×10^{-4}
503.9	371	1.254396	1.69056×10^{-3}
505.4	120	0.475424	1.98093×10^{-3}
510.1	216	1.328562	3.07537×10^{-3}

Среднее арифметическое двух измерений при 490.9 K равно

$$\begin{aligned} \bar{k} &= \frac{5.16387 \times 10^{-4} + 5.43526 \times 10^{-4}}{2} \text{ min}^{-1} \\ &= 5.29956 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \\ &\approx \boxed{5.30 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}}. \end{aligned}$$

Остальные три значения, округлённые до трёх значащих цифр, равны

$$\boxed{\begin{aligned} k(503.9 \text{ K}) &= 1.69 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(505.4 \text{ K}) &= 1.98 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}, \\ k(510.1 \text{ K}) &= 3.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}}$$

Деление на 60 переводит эти значения в s^{-1} .

4.4

Уравнение Аррениуса имеет вид

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right).$$

Таким образом, график зависимости

$$y = \ln\left(\frac{k}{1 \text{ min}^{-1}}\right) \quad \text{от} \quad x = \frac{1}{T}$$

должен представлять собой прямую с угловым коэффициентом

$$m = -\frac{E_a}{R}.$$

Используя среднюю константу скорости при 490.9 K, получаем четыре точки для построения графика:

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$\ln[k/(1 \text{ min}^{-1})]$
0.002037075	-7.542716
0.001984521	-6.382695
0.001978631	-6.224188
0.001960400	-5.784329

Точки лежат близко к убывающей прямой. Аппроксимация невзвешенным методом наименьших квадратов, численно реализующая графический метод, даёт

$$y = 38.8473 - (2.27775 \times 10^4 \text{ K})x.$$

При $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ получаем

$$\begin{aligned} E_a &= -Rm \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(2.27775 \times 10^4 \text{ K}) \\ &= 1.89372 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$E_a \approx 189 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Термодинамика цинк-серебряного сульфатного гальванического элемента

Равновесное напряжение элемента



измерили при нескольких температурах; результаты измерений приведены в следующей таблице:

$t / ^\circ\text{C}$	10	20	30
E / V	1.5784	1.5675	1.5566

Задания:

- 5.1 Запишите уравнение реакции, протекающей в этом гальваническом элементе.
- 5.2 Определите напряжение элемента при температуре $T = 298 \text{ K}$.
- 5.3 Определите $\Delta_r G_{298}$ реакции, протекающей в элементе.
- 5.4 Определите $\Delta_r H_{298}$ реакции, протекающей в элементе.

Ответы

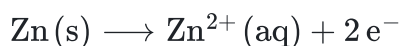
- **5.1** $\text{Zn(s)} + 2 \text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$, или эквивалентная запись:
 $\text{Zn(s)} + \text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \longrightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + 2 \text{Ag(s)}$.
- **5.2** $E_{298} = 1.5622 \text{ V}$, или приблизительно 1.562 V .
- **5.3** $\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.
- **5.4** $\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Молярные величины относятся к реакции в записанном виде, в которой расходуется один моль цинка.

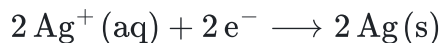
Решение**5.1**

Для элемента, схема которого приведена выше, положительное напряжение соответствует окислению на левом цинковом электроде и восстановлению на правом серебряном электроде.

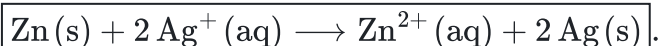
Анод:



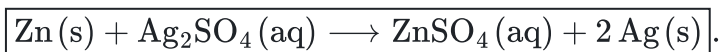
Катод:



Складывая полуреакции, получаем



Таким образом, число электронов, передаваемых в реакции в записанном виде, равно $n = 2$. Сульфат-ион не участвует в реакции, поэтому эквивалентное уравнение с участием солей имеет вид



Ионные частицы — это ион цинка(II) $[\text{zn}+2]$, ион серебра(I) $[\text{Ag}+]$ и сульфат-ион $[\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. Соли — сульфат цинка $[\text{zn}+2] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$ и сульфат серебра(I) $[\text{Ag}+] \cdot [\text{Ag}+] \cdot [\text{O-}]\text{S}(=\text{O})(=\text{O})[\text{O-}]$. Эти записи SMILES с несвязанными ионными фрагментами задают состав; они не отражают гидратацию или ассоциацию ионов в растворе.

5.2

Напряжение уменьшается на 0.0109 V в каждом интервале 10°C . Поэтому в пределах измеренного диапазона проводим линейную интерполяцию:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{1.5566 - 1.5784}{303.15 - 283.15} = -1.090 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}.$$

При $T = 298 \text{ K}$ температура $t = 24.85^\circ\text{C}$. Следовательно,

$$E_{298} = 1.5675 + (-1.090 \times 10^{-3})(298 - 293.15) \\ = 1.5622135 \text{ V}.$$

Таким образом,

$$\boxed{E_{298} = 1.5622 \text{ V}}.$$

Если вместо этого использовать обычное приближение $298 \text{ K} \approx 25^\circ\text{C}$, получается 1.56205 V ; оба результата приближённо равны 1.562 V .

5.3

Для обратимого гальванического элемента

$$\Delta_r G = -nFE.$$

Используя стандартное значение постоянной Фарадея $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, получаем

$$\Delta_r G_{298} = -2(96485)(1.5622135) \text{ J mol}^{-1} \\ = -301460 \text{ J mol}^{-1}.$$

Таким образом,

$$\boxed{\Delta_r G_{298} = -301.5 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

Это энергия Гиббса реакции при заданных концентрациях растворов.

5.4

При постоянном давлении и неизменном составе

$$\left(\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_p = -\Delta_r S.$$

Поэтому дифференцирование $\Delta_r G = -nFE$ даёт

$$\Delta_r S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p.$$

Следовательно,

$$\Delta_r S_{298} = 2(96485)(-1.090 \times 10^{-3}) = -210.3373 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

Используя $\Delta_r H = \Delta_r G + T\Delta_r S$, получаем

$$\Delta_r H_{298} = -301.4603 + 298(-0.2103373) \text{ kJ mol}^{-1} \\ = -364.1409 \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Следовательно,

$$\boxed{\Delta_r H_{298} \approx -364.1 \text{ kJ mol}^{-1}}.$$

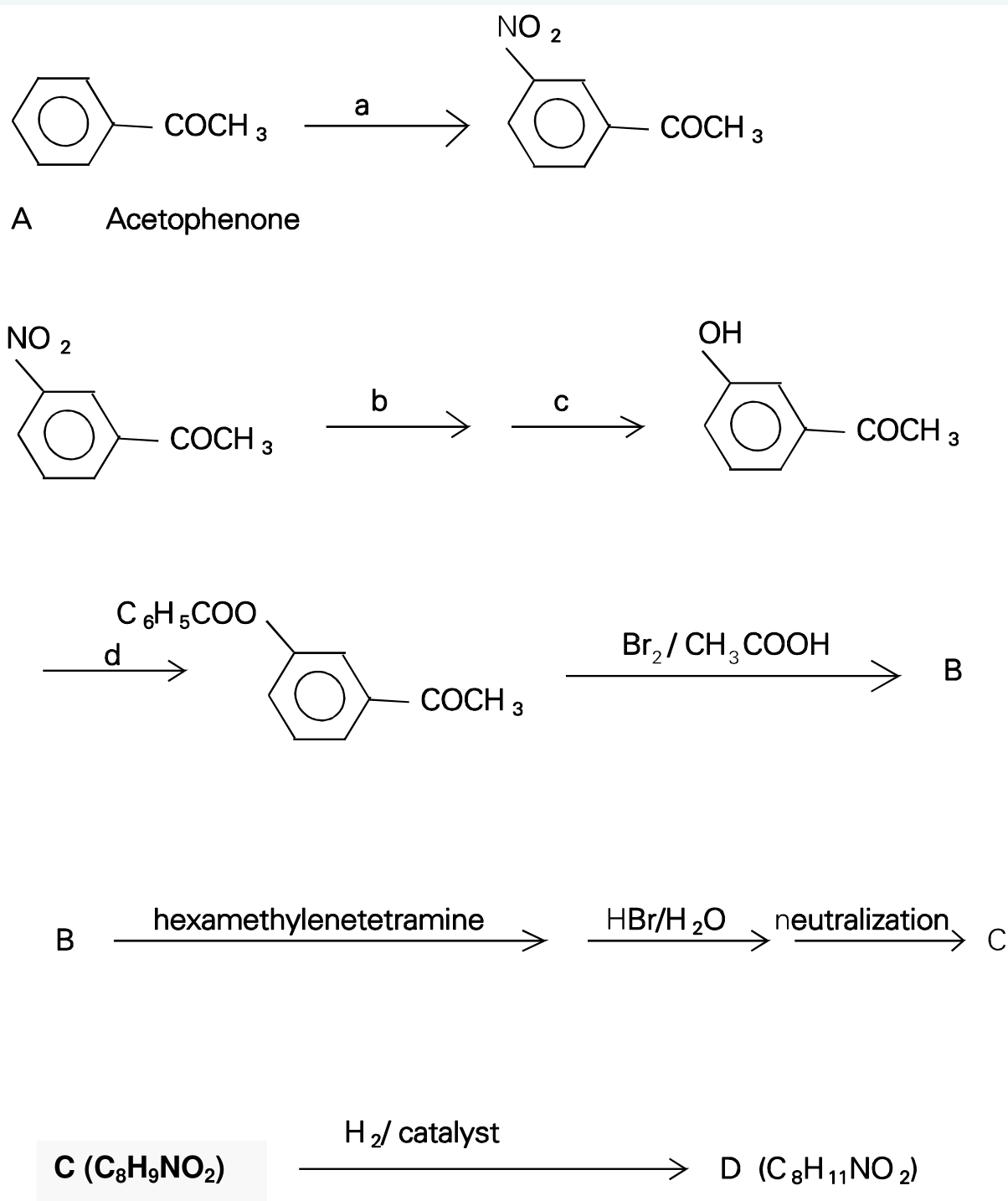
Отрицательный знак показывает, что реакция, протекающая в элементе, экзотермическая.

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

Задача 6: Синтез производного 2-фенилэтиламина с

симпатомиметическим действием из ацетофенона

Следующая схема описывает синтез соединения **D** (обладающего симпатомиметическим действием), в основе строения которого лежит 2-фенилэтиламин.



Вопросы:

6.1 Какие реагенты использованы на стадиях **a**, **b**, **c** и **d**?

6.2 Приведите структурные формулы соединений **B**, **C** и **D**.

6.3 Можно ли получить 3-гидроксиацетофенон при взаимодействии фенола, ацетилхлорида и AlCl_3 ? Обоснуйте свой ответ.

6.4 Приведите формулы соединений, образующихся при взаимодействии соединения **C** с а) 10% HCl и б) 10% NaOH.

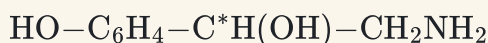
6.5 Обозначьте звёздочкой центр хиральности в формуле соединения **D**.

6.6 Приведите пространственную формулу энантиомера (R) соединения **D**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 6.1 a:** Концентрированная азотная кислота $O=[N^+](O^-)O$ и концентрированная серная кислота $OS(=O)(=O)O$. **b:** Железо $[Fe]$ и соляная кислота Cl . **c:** Нитрит натрия $[Na^+].[O^-]N=O$ и соляная кислота при 0–5 °C, затем нагревание с водой O . **d:** Бензоилхлорид $O=C(Cl)c1ccccc1$ и гидроксид натрия $[Na^+].[OH^-]$.
- 6.2 B:** 3-(2-Бромацетил)фенилбензоат, $O=C(CBr)c1cccc(OC(=O)c2ccccc2)c1$, молекулярная формула $C_{15}H_{11}BrO_3$. **C:** 2-Амино-1-(3-гидроксифенил)этан-1-он, $NCC(=O)c1cccc(O)c1$, молекулярная формула $C_8H_9NO_2$. **D:** 2-Амино-1-(3-гидроксифенил)этан-1-ол (норфенилэфрин), $NCC(O)c1cccc(O)c1$, молекулярная формула $C_8H_{11}NO_2$.
- 6.3** Нет. Фенольная гидроксильная группа направляет ацетилирование кольца в **орто- и пара-положения**; этим путём нельзя получить требуемый мета-изомер.
- 6.4 a:** Гидрохлорид **C**, $[NH_3^+]CC(=O)c1cccc(O)c1.Cl^-$, формула $C_8H_{10}ClNO_2$. **b:** 3-(2-Аминоацетил)фенолят натрия, $NCC(=O)c1cccc([O^-])c1.[Na^+]$, формула $C_8H_8NNaO_2$.
- 6.5** Единственный центр хиральности — бензильный атом углерода, несущий спиртовую гидроксильную группу:



с мета-расположением заместителей в кольце.

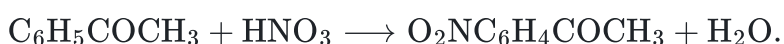
- 6.6** (1R)-2-Амино-1-(3-гидроксифенил)этан-1-ол: $NC[C@H](O)c1cccc(O)c1$. В проекции Фишера **3-гидроксифенил расположен сверху, аминометил — снизу, гидроксил — слева, а водород — справа**.

Решение

В приведённых ниже уравнениях с сокращёнными структурными формулами два заместителя в каждом кольце C_6H_4 находятся в **мета-положениях**, кроме случаев, когда явно указано орто- или пара-расположение.

6.1 — Реагенты и превращения

Стадия а: нитрование. Ацетофенон, $CC(=O)c1ccccc1$, нитруют концентрированными азотной и серной кислотами:



Ацетильная группа оттягивает электронную плотность и является дезактивирующим заместителем, ориентирующим замещение в мета-положение. Поэтому основной продукт — **3-нитроацетофенон**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc}([\text{N}^+](=\text{O})[\text{O}^-])\text{c1}$.

Стадия b: восстановление нитрогруппы. Железо и соляная кислота восстанавливают нитрогруппу до аминогруппы, сохраняя кетонную группу. В кислой среде продуктом является **гидрохлорид 3-аминоацетофенона**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc}([\text{NH}_3^+])\text{c1} \cdot [\text{Cl}^-]$:

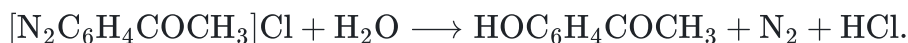


Неорганическим продуктом восстановления является **хлорид железа(II)**, $[\text{Fe}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Стадия c: диазотирование с последующим гидролизом. Нитрит натрия и соляная кислота при 0–5 °C превращают ароматическую аминогруппу в диазониевую группу:



Промежуточное соединение — **хлорид 3-ацетилбензолдиазония**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc}([\text{N}^+] \# \text{N})\text{c1} \cdot [\text{Cl}^-]$. При нагревании его водного раствора диазониевая группа замещается гидроксилом:



При этом образуется **3-гидроксиацетофенон**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc}(\text{O})\text{c1}$. Среди других продуктов — **хлорид натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$, и **азот**, $\text{N} \# \text{N}$.

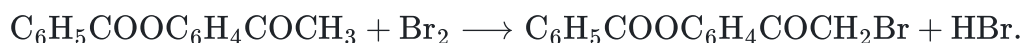
Стадия d: защита бензоилированием. Бензоилхлорид и водный раствор гидроксида натрия превращают фенольную гидроксильную группу в сложноэфирную группу бензоата:



Продукт — **3-ацетилфенилбензоат**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc}(\text{OC}(=\text{O})\text{c2ccccc2})\text{c1}$. Бензоилирование защищает фенольную группу и ослабляет её сильное активирующее влияние на ароматическое кольцо в реакции бромирования.

6.2 — Установление строения В, С и D

Образование В. Бром, BrBr , в уксусной кислоте, $\text{CC}(=\text{O})\text{O}$, бромнрует кетон по альфа-атому углерода через енольную форму:



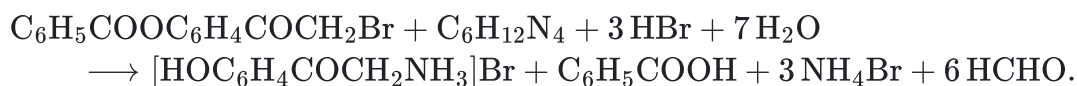
Таким образом, **В** — альфа-бромкетон **3-(2-бромацетил)фенилбензоат**. Сопутствующим продуктом является бромоводород, присутствующий в водном растворе в виде **бромоводородной кислоты**, HBr .

Образование С. Гексаметиленetetрамин, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, осуществляет **синтез**

Делепина: атом азота каркасной структуры вытесняет бромид из бромметильной группы, а последующий кислотный гидролиз высвобождает первичный амин.

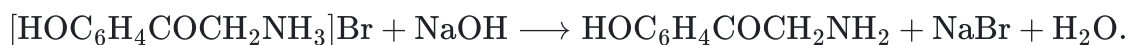
Обработка водным раствором кислоты также приводит к гидролизу бензоатной защитной группы фенольного гидроксила. Необходимость снятия этой защиты следует из указанной формулы С: семь атомов углерода бензоильной группы в ней отсутствуют.

Суммарное уравнение реакции с гексаметиленetetрамином и кислотного гидролиза с расставленными коэффициентами имеет вид



Органическая соль — **гидробромид С**, $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc(O)c1} \cdot [\text{Br}^-]$. Другие продукты гидролиза — **бензойная кислота**, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc1}$, **бромид аммония**, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{Br}^-]$, и **формальдегид**, $\text{C}=\text{O}$.

При нейтрализации высвобождается С; при использовании гидроксида натрия соответствующее уравнение имеет вид



Здесь **бромид натрия** — $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Br}^-]$. Следовательно,



с молекулярной формулой $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$, как и указано в условии.

Образование D. Каталитическое гидрирование **водородом**, $[\text{H}][\text{H}]$, восстанавливает кетон до вторичного спирта:



Следовательно,



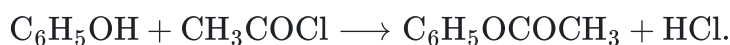
Присоединение двух атомов водорода превращает $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$ в $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$, что соответствует приведённой формуле. При использовании ахирального катализатора восстановление плоской карбонильной группы даёт рацемическую смесь.

6.3 — Почему прямое ацетилирование фенола не даёт требуемого изомера

Предложенные реагенты — **фенол**, Oc1ccccc1 , **ацетилхлорид**, $\text{CC}(=\text{O})\text{Cl}$, и **хлорид алюминия**, $\text{Cl}[\text{Al}](\text{Cl})\text{Cl}$.

Фенольная гидроксильная группа направляет электрофильное ароматическое замещение в орто- и пара-положения. Следовательно, эта реакция не обеспечивает мета-расположения заместителей, необходимого для получения 3-гидроксиацетофенона.

Сначала может происходить О-ацетилирование с образованием **фенилацетата**, $\text{CC}(=\text{O})\text{Oc1ccccc1}$:



Хлорид алюминия может способствовать перегруппировке Фриса этого сложного эфира:

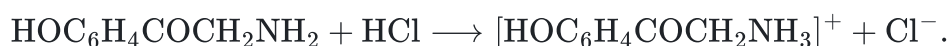


Образующиеся продукты ацетилирования кольца — **2-гидроксиацетофенон**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc1O}$, и/или **4-гидроксиацетофенон**, $\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccc(O)cc1}$.

В предложенной схеме синтеза мета-расположение, напротив, достигается нитрованием ацетофенона, после чего нитрогруппу превращают в гидроксил.

6.4 — Реакции С с кислотой и основанием

а) С 10% соляной кислотой: аминогруппа протонируется с образованием **гидрохлорида С**:



Его структура — $[\text{NH}_3^+]\text{CC}(=\text{O})\text{c1ccccc(O)c1} \cdot [\text{Cl}^-]$; фенольная группа остаётся нейтральной.

б) С 10% раствором гидроксида натрия: фенольная гидроксильная группа депротонируется с образованием **3-(2-аминоацетил)фенолята натрия**:



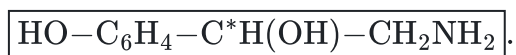
Его структура — NCC(=O)c1ccccc([O-])c1.[Na+]; аминогруппа остаётся нейтральной.

6.5 — Центр хиральности

Атом углерода, образующийся при восстановлении карбонильной группы, несёт четыре разных заместителя:

- гидроксил;
- водород;
- аминометил;
- 3-гидроксифенил.

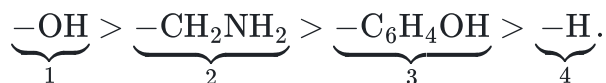
Поэтому он является единственным центром хиральности:



Поставьте звёздочку у атома углерода боковой цепи, непосредственно связанного с бензольным кольцом и спиртовой гидроксильной группой.

6.6 — Пространственная формула *R*-энантиомера

Приоритеты заместителей у стереоцентра по правилам Кана — Ингольда — Прелога таковы:



Две группы, связанные со стереоцентром через атомы углерода, различаются на следующем этапе сравнения: для атома углерода аминометильной группы список имеет вид (N, H, H), а для ароматического атома углерода — (C, C, C), с учётом дублирования атомов для ароматических кратных связей. Азот имеет более высокий приоритет, чем углерод, поэтому аминометилу присваивается приоритет 2.

В проекции Фишера расположите:

- 3-гидроксифенильную группу сверху;
- аминометильную группу снизу;
- гидроксил слева;
- водород справа.

Горизонтальные связи направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него.

Последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ на странице идёт против часовой стрелки; поскольку водород направлен к наблюдателю, обращение этого направления даёт *R*.

Соответствующая стереохимическая запись SMILES — NC[C@H](O)c1ccccc(O)c1, представляющая **(1R)-2-амино-1-(3-гидроксифенил)этан-1-ол**.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 7: Альдольная реакция пропаналя: промежуточная частица и кинетическое уравнение

Пропаналь, **A**, реагирует в водно-этанольном растворе гидроксида натрия с образованием соединения **B**, которое легко дегидратируется с образованием соединения **C** ($C_6H_{10}O$).

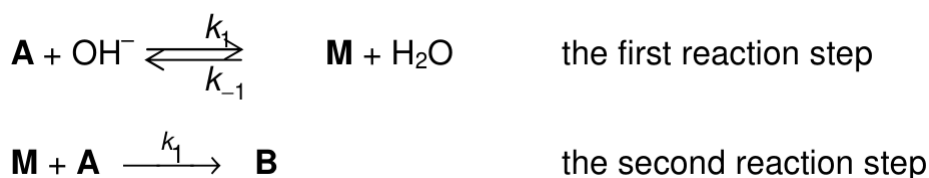
Задания:

7.1 Приведите структурные формулы веществ **B** и **C**.

7.2 Приведите формулу промежуточной частицы **M**, которая образуется из пропаналя **A** под действием гидроксид-ионов.

7.3 Приведите формулы двух наиболее важных мезомерных структур промежуточной частицы **M** и обозначьте неподелённые электронные пары и распределение заряда.

7.4 Реакцию пропаналя **A** с гидроксидом натрия, в результате которой образуется вещество **B**, можно описать следующей схемой:



Скорость образования вещества **B** задаётся уравнением:

$$v = k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] \quad (1)$$

Указанные выше величины k являются константами скорости отдельных стадий реакции.

Предположите, что концентрация промежуточной частицы **M** мала и постоянна в ходе реакции, и выразите этот факт уравнением, содержащим слагаемые с константами k_1 , k_{-1} и k_2 .

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = 0 \quad (2)$$

Выведите выражение для концентрации **M** из уравнения 2, а затем подставьте его вместо $[\mathbf{M}]$ в уравнение 1. Полученное уравнение 3 представляет собой полное кинетическое уравнение образования вещества **B**.

Если предположить, что вторая стадия реакции является лимитирующей, то преобразование уравнения 3 даёт кинетическое уравнение 4.

Приведите уравнения 2, 3 и 4.

7.5 Определите общий порядок реакции, описываемой уравнением 4.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1 В — 3-гидрокси-2-метилпентаналь**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, SMILES CCC(O)C(C)C=O. **С — 2-метилпент-2-еналь**, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, SMILES CCC=C(C)C=O. В условии задачи их стереохимия не указана.
- **7.2 М — енолят-ион пропаналя**, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$, представляемый формулой $\text{CH}_3-\text{CH}^--\text{CH}=\text{O}$, SMILES C[CH-]C=O.
- **7.3** Его две основные резонансные структуры:



Их SMILES — C[CH-]C=O и CC=C[O-] соответственно. В структуре с зарядом на углероде α -атом углерода имеет одну неподелённую пару и заряд -1 , а атом кислорода — две неподелённые пары. В структуре с зарядом на кислороде атом кислорода имеет три неподелённые пары и заряд -1 .

- **7.4** При явном учёте воды как растворителя:

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\mathbf{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] = 0. \quad (2)$$

Отсюда

$$[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]},$$

и

$$v = \frac{k_1k_2[\mathbf{A}]^2[\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]} \quad (3)$$

При $k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$,

$$v \simeq \frac{k_1k_2}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]}[\mathbf{A}]^2[\text{OH}^-] = k_{\text{obs}}[\mathbf{A}]^2[\text{OH}^-]. \quad (4)$$

Вместо этого постоянную концентрацию воды можно включить в константу скорости обратной реакции.

- **7.5** Общий порядок реакции равен **трём**: второй порядок по пропаналью и первый порядок по гидроксид-иону при постоянном составе растворителя.

Решение

7.1 — Определение В и С

Пропаналь, **А**, имеет формулу $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$, SMILES CCC=O. Он содержит α -атомы водорода, что позволяет ему вступать в катализируемую основанием реакцию альдольного присоединения с другой молекулой пропаналя. Гидроксид натрия, SMILES [Na+] . [OH-], служит источником гидроксид-иона, SMILES [OH-].

α -Атом углерода одной молекулы пропаналя образует связь с карбонильным атомом углерода второй молекулы. Первая молекула сохраняет свою альдегидную группу; карбонильная группа второй молекулы превращается в спиртовую группу. Суммарное уравнение присоединения с расставленными коэффициентами:

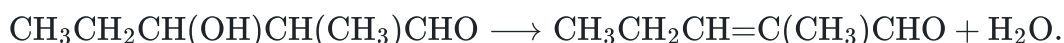


При нумерации продукта начиная с его альдегидного атома углерода получаем



Таким образом, **В** — **3-гидрокси-2-метилпентаналь**, SMILES CCC(O)C(C)C=O, с молекулярной формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$.

При дегидратации отщепляются гидроксильная группа при атоме углерода 3 и атом водорода при атоме углерода 2, в результате чего образуется двойная связь, сопряжённая с альдегидной группой:

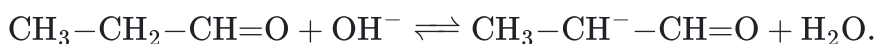


SMILES воды — O. Органический продукт **С** — **2-метилпент-2-еналь**, SMILES CCC=C(C)C=O. Его молекулярная формула — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, что согласуется с формулой, указанной в условии.

Условие задачи определяет порядок соединения атомов, но не задаёт конфигурации двух стереогенных центров **В** или *E/Z*-конфигурацию **С**. Поэтому эти особенности в SMILES не указаны.

7.2 — Образование промежуточной частицы М

Гидроксид-ион отщепляет протон от атома углерода, соседнего с альдегидной группой:



Образующийся **енолят-ион пропаналя**, **М**, имеет молекулярную формулу $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^-$; его структура с зарядом на углероде представляется как C[CH-]C=O.

С точки зрения перемещения электронов неподелённая пара гидроксид-иона образует связь с α -атомом водорода, а электроны разрываемой связи углерод-водород остаются в сопряжённой енолятной системе.

7.3 — Мезомерные структуры, неподелённые пары и заряд

Две основные резонансные структуры енолят-иона пропаналя:



Точное распределение неподелённых пар и формальных зарядов:

Резонансная структура	SMILES	Неподелённые пары на α -атоме углерода	Неподелённые пары на атоме кислорода	Формальный отрицательный заряд
Енолят-ион пропаналя с зарядом на углероде	<chem>C[CH-]C=O</chem>	1	2	−1 на α -атоме углерода

Резонансная структура	SMILES	Неподелённые пары на α-атоме углерода	Неподелённые пары на атоме кислорода	Формальный отрицательный заряд
Енолят-ион пропаналя с зарядом на кислороде	<chem>CC=C[O-]</chem>	0	3	−1 на атоме кислорода

Все остальные атомы в этих структурах имеют нулевой формальный заряд.

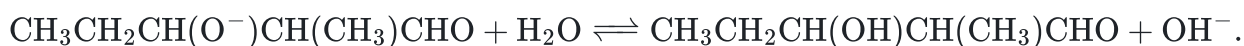
Чтобы получить структуру с зарядом на кислороде из структуры с зарядом на углероде, неподелённая пара α-атома углерода образует π-связь с альдегидным атомом углерода, а π-электроны карбонильной группы переходят на кислород. Резонансная стрелка описывает один делокализованный ион, а не равновесие между отдельными частицами. Структура с зарядом на кислороде особенно важна, поскольку кислород стабилизирует отрицательный заряд.

7.4 — Кинетические уравнения в квазистационарном приближении и предельном случае

Схема реакции представляет последовательность образования продукта в сокращённом виде. При образовании связи углерод–углерод первоначально возникает **альдолят-ион**, алкоголят 3-гидрокси-2-метилпентанала, SMILES CCC([O-])C(C)C=O:



Последующее быстрое протонирование водой приводит к образованию **В** и регенерации гидроксид-иона:



Таким образом, указанная скорость $v = k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}]$ соответствует стадии образования связи углерод–углерод, за которой следует быстрое протонирование.

Промежуточная частица **М** образуется при депротонировании **А** и расходуется двумя путями: при обратном протонировании водой и при атаке на другую молекулу **А**. В указанном квазистационарном приближении

$$\frac{d[\mathbf{M}]}{dt} = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}[\mathbf{M}][\text{H}_2\text{O}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}] = 0. \quad (2)$$

После преобразования получаем

$$[\mathbf{M}] (k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]) = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-],$$

откуда

$$[\mathbf{M}] = \frac{k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-]}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}] + k_2[\mathbf{A}]}.$$

Подстановка в уравнение (1) даёт полное кинетическое уравнение в квазистационарном приближении:

$$v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1} [\text{H}_2\text{O}] + k_2 [\mathbf{A}]} \quad (3)$$

Когда образование связи углерод–углерод происходит медленно по сравнению с обратным превращением **M** в **A**,

$$k_2[\mathbf{A}] \ll k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

Тогда на первой стадии приближённо устанавливается предварительное равновесие, и уравнение (3) сводится к

$$v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-] = k_{\text{obs}} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]. \quad (4)$$

При постоянном составе растворителя $[\text{H}_2\text{O}]$ постоянна. Эквивалентный подход состоит во введении кажущейся константы скорости обратной реакции

$$k_{-1}^* = k_{-1}[\text{H}_2\text{O}].$$

С использованием этого обозначения те же уравнения принимают вид

$$(2) \quad 0 = k_1[\mathbf{A}][\text{OH}^-] - k_{-1}^*[\mathbf{M}] - k_2[\mathbf{M}][\mathbf{A}],$$

$$(3) \quad v = \frac{k_1 k_2 [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]}{k_{-1}^* + k_2 [\mathbf{A}]},$$

$$(4) \quad v \simeq \frac{k_1 k_2}{k_{-1}^*} [\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-].$$

Если концентрации выражены в mol L^{-1} , а время — в секундах, то k_{obs} имеет единицы $\text{L}^2 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$, что даёт для v единицы $\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$.

7.5 — Общий порядок

При постоянном составе растворителя уравнение (4) содержит концентрационные множители

$$[\mathbf{A}]^2 [\text{OH}^-]^1.$$

Следовательно,

$$n = 2 + 1 = 3.$$

Вода является частью среды растворителя с постоянным составом, поэтому при определении этого порядка её концентрация включается в эффективную константу скорости.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 8: Равновесия гликолиза с участием глюкозо-1-фосфата, глюкозо-6-фосфата и фруктозо-6-фосфата

Следующая схема реакций представляет часть анаэробного расщепления сахаридов, то есть гликолиза, с константами равновесия K_1 и K_2 :



Задания:

8.1 Приведите структурные формулы всех трёх взаимопревращающихся реагентов (соединений), то есть α-D-глюкозо-1-фосфата, α-D-глюкозо-6-фосфата и α-D-фруктозо-6-фосфата.

8.2 В начале реакции реакционная смесь содержала 1 ммоль глюкозо-6-фосфата. Рассчитайте количества глюкозо-6-фосфата, глюкозо-1-фосфата и фруктозо-6-фосфата в смеси при равновесии. (Поскольку реакции протекают при постоянном объёме, отношение количеств веществ равно отношению их концентраций.)

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1** Структуры с полностью протонированными фосфатными группами:
- **α-D-глюкозо-1-фосфат**, в глюкопиранозной форме:

$$\text{OC}[\text{C@H}]1\text{O}[\text{C@H}](\text{OP}(=\text{O})(\text{O})\text{O})[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}]1\text{O}$$
- **α-D-глюкозо-6-фосфат**, в глюкопиранозной форме:

$$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{OC}[\text{C@H}]1\text{O}[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@H}](\text{O})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}]1\text{O}$$
- **α-D-фруктозо-6-фосфат**, во фруктофуранозной форме:

$$\text{O}=\text{P}(\text{O})(\text{O})\text{OC}[\text{C@H}]1\text{O}[\text{C@@}](\text{O})(\text{CO})[\text{C@@H}](\text{O})[\text{C@@H}]1\text{O}$$
- **8.2** Равновесные количества веществ, округлённые до двух значащих цифр:
- **Глюкозо-6-фосфат:** 0.64 mmol.
- **Глюкозо-1-фосфат:** 0.034 mmol.
- **Фруктозо-6-фосфат:** 0.32 mmol.

Решение

8.1 — Структуры и стереохимия

Сложноэфирная фосфатная группа представлена как $\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$. Такая запись соответствует кислотной форме; в условии задачи не заданы ни pH, ни степень протонирования фосфатной группы.

Для двух производных глюкозы изобразим шестичленный **пиранозный цикл**. Расположим атом кислорода цикла O5 справа сверху, а затем по часовой стрелке — C1, C2, C3, C4 и C5.

Для производного фруктозы изобразим пятичленный **фуранозный цикл**. Расположим O5 вверху, а затем по часовой стрелке — C2, C3, C4 и C5. Здесь C2 — аномерный атом углерода. Цикл образуется в результате присоединения гидроксильной группы при C5 к карбонильной группе при C2; при C6 находится сложноэфирная фосфатная группа.

Полная ориентация заместителей в формулах Хеуорса:

Соединение	Заместители под плоскостью цикла	Заместители над плоскостью цикла
α-D-глюкозо-1-фосфат	$\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$ при C1; гидроксильные группы при C2 и	Гидроксильная группа при C3; CH_2OH при C5

Соединение	Заместители под плоскостью цикла	Заместители над плоскостью цикла
	C4	
α -D-глюкозо-6-фосфат	Гидроксильные группы при C1, C2 и C4	Гидроксильная группа при C3; $\text{CH}_2\text{--O--P(=O)(OH)}_2$ при C5
α -D-фруктозо-6-фосфат	Гидроксильные группы при C2 и C4	CH_2OH при C2; гидроксильная группа при C3; $\text{CH}_2\text{--O--P(=O)(OH)}_2$ при C5

В каждой структуре боковая цепь, содержащая C6, направлена над плоскостью цикла. При **α -конфигурации** кислородсодержащий заместитель при аномерном атоме углерода находится с противоположной стороны: сложноэфирная фосфатная группа при C1 у глюкозо-1-фосфата, гидроксильная группа при C1 у глюкозо-6-фосфата и гидроксильная группа при C2 у фруктозо-6-фосфата.

Атомы водорода при остальных стереоцентрах цикла направлены в сторону, противоположную указанным заместителям. Эти описания формул Хеуорса задают конфигурацию; они не подразумевают, что реальные циклы плоские.

8.2 — Равновесный состав

Обозначим равновесные количества глюкозо-1-фосфата, глюкозо-6-фосфата и фруктозо-6-фосфата через a , b и c соответственно.

Константы равновесия относятся к прямым направлениям реакций, указанным на схеме. Поскольку объём постоянен,

$$K_1 = \frac{b}{a} = 19, \quad K_2 = \frac{c}{b} = 0.50.$$

Таким образом,

$$a = \frac{b}{19}, \quad c = 0.50b.$$

При каждом взаимопревращении одна молекула заменяется одной молекулой, поэтому суммарное количество трёх соединений сохраняется:

$$a + b + c = 1 \text{ mmol}.$$

Подстановка даёт

$$\frac{b}{19} + b + 0.50b = 1 \text{ mmol},$$

откуда

$$b = \frac{1}{1 + \frac{1}{19} + 0.50} \text{ mmol} = \frac{38}{59} \text{ mmol}.$$

Следовательно, количества отдельных веществ равны

$$n(\text{глюкозо-6-фосфат}) = \frac{38}{59} \text{ mmol} = 0.6440678 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.64 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{глюкозо-1-фосфат}) = \frac{2}{59} \text{ mmol} = 0.0338983 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.034 \text{ mmol}},$$

$$n(\text{фруктозо-6-фосфат}) = \frac{19}{59} \text{ mmol} = 0.3220339 \dots \text{ mmol} \approx \boxed{0.32 \text{ mmol}}.$$

До округления сумма этих количеств равна 1 mmol, и они точно воспроизводят обе константы равновесия.

Решение проверено по официальному решению.