

IChO 1987

Теоретические задачи и решения · Веспрем – Будапешт, Венгрия · 5 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/1987/

Задача 1: Окисление и брожение углеводов на станции очистки сточных вод

При очистке сточных вод на очистной станции 45 % содержащегося в них углевода $(\text{CH}_2\text{O})_n$ полностью окисляется, 10 % подвергается анаэробному разложению путём брожения (два компонента), а остальная часть остаётся в иле. Общий объём образующегося газа составляет 16 m^3 в сутки (25°C , 100 kPa).

1.1 Какова масса углевода, остающегося в иле, в кг в сутки?

1.2 Используя теплоту сгорания метана (-882 kJ mol^{-1}), рассчитайте количество энергии, которое можно получить при сжигании метана, образующегося за сутки.

1.3 Зная, что концентрация углевода в сточных водах составляет 250 mg dm^{-3} , рассчитайте суточный объём сточных вод, перерабатываемых на станции, в m^3 воды в сутки.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

С точностью до двух значащих цифр:

- 1.1:** В иле остаётся 16 kg day^{-1} углевода.
- 1.2:** При сгорании метана выделяется 52 MJ day^{-1} .
- 1.3:** Станция перерабатывает $1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ сточных вод.

Решение

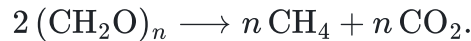
В рассматриваемых процессах участвуют следующие молекулярные вещества: кислород $\text{O}=\text{O}$, диоксид углерода $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, вода O и метан C . Формула углевода $(\text{CH}_2\text{O})_n$ задаёт эмпирический состав, поэтому ей нельзя однозначно сопоставить молекулярную структуру или запись SMILES. Здесь «единица CH_2O » — это стехиометрическая единица счёта, а не отдельная молекула.

1.1 — Углевод, остающийся в иле

При полном окислении образуются диоксид углерода и вода:



В части 1.2 метан указан как продукт брожения; другим газообразным продуктом является диоксид углерода. Средняя степень окисления углерода в углеводе равна нулю. Образование метана, в котором степень окисления углерода равна -4 , уравнивается образованием равного количества диоксида углерода, в котором степень окисления углерода равна $+4$:



Таким образом, каждый моль единиц состава углевода даёт:

- При полном окислении: 1 mol CO_2 .
- При брожении: 0.5 mol CH_4 и 0.5 mol CO_2 .

Пусть F — количество поступающих единиц CH_2O , выраженное в mol day^{-1} . Считая, что указанный объём образующегося газа соответствует суммарному количеству диоксида углерода и метана, получаем:

$$\begin{aligned}\dot{n}(\text{CO}_2) &= (0.45 + 0.10/2)F = 0.50F, \\ \dot{n}(\text{CH}_4) &= (0.10/2)F = 0.05F,\end{aligned}$$

следовательно,

$$\dot{n}_{\text{gas}} = 0.55F.$$

Используя уравнение состояния идеального газа при $T = 298.15\text{ K}$, получаем:

$$\dot{n}_{\text{gas}} = \frac{p\dot{V}}{RT} = \frac{(1.00 \times 10^5\text{ Pa})(16\text{ m}^3\text{ day}^{-1})}{(8.314\text{ Pa m}^3\text{ mol}^{-1}\text{ K}^{-1})(298.15\text{ K})} = 645.5\text{ mol day}^{-1}.$$

Следовательно,

$$F = \frac{645.5}{0.55} = 1.174 \times 10^3\text{ mol day}^{-1}.$$

Доля углевода, остающегося в иле, составляет

$$1 - 0.45 - 0.10 = 0.45.$$

Используя $M(\text{CH}_2\text{O}) = 30.0\text{ g mol}^{-1}$, получаем:

$$\dot{m}_{\text{sludge}} = 0.45F(30.0 \times 10^{-3}\text{ kg mol}^{-1}) = 15.84\text{ kg day}^{-1}.$$

Отсюда

$$\boxed{\dot{m}_{\text{sludge}} \approx 16\text{ kg day}^{-1}}.$$

1.2 — Энергия, получаемая при сгорании метана

Скорость образования метана составляет

$$\dot{n}(\text{CH}_4) = 0.05F = 58.68\text{ mol day}^{-1}.$$

Реакция его сгорания имеет вид



Используя заданную энтальпию сгорания, получаем положительную величину количества теплоты, выделяющейся за сутки:

$$\dot{E} = -\dot{n}(\text{CH}_4)\Delta_c H = (58.68\text{ mol day}^{-1})(882\text{ kJ mol}^{-1}) = 5.175 \times 10^4\text{ kJ day}^{-1}.$$

Таким образом,

$$\dot{E} \approx 52 \text{ MJ day}^{-1}.$$

1.3 — Суточный объём перерабатываемых сточных вод

Общая масса поступающего углевода составляет

$$\dot{m}_0 = F(30.0 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}) = 35.21 \text{ kg day}^{-1}.$$

Переведём заданную концентрацию в другие единицы:

$$250 \text{ mg dm}^{-3} = 250 \text{ g m}^{-3} = 0.250 \text{ kg m}^{-3}.$$

Следовательно, искомый расход сточных вод равен

$$\dot{V}_{\text{water}} = \frac{\dot{m}_0}{c} = \frac{35.21 \text{ kg day}^{-1}}{0.250 \text{ kg m}^{-3}} = 140.8 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Отсюда

$$\dot{V}_{\text{water}} \approx 1.4 \times 10^2 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}.$$

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Идентификация кристаллогидрата фосфата натрия методом кислотно-основного титрования

500 mg кристаллогидрата натриевой соли фосфорной кислоты растворяют в 50.0 cm³ 0.1-молярной серной кислоты. Этот раствор разбавляют дистиллированной водой до 100.0 cm³, а затем 20.0 cm³ полученного раствора титруют 0.100-молярным раствором NaOH, используя тимолфталейн в качестве индикатора. Среднее значение отсчёта по бюретке составляет 26.53 cm³. pH в конечной точке титрования равен 10.00.

Вопросы:

2.1 Рассчитайте распределение всех протонированных форм $\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}$ в конечной точке титрования в мольных процентах.

2.2 Какова стехиометрическая формула соли?

Суммарные константы протонирования определяются выражением

$$\beta_n = \frac{[\text{H}_n\text{PO}_4^{n-3}]}{[\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]^n}$$

где $\log \beta_1 = 11.70$; $\log \beta_2 = 18.6$; $\log \beta_3 = 20.6$.

Относительные атомные массы: Na = 23.0; P = 31.0; H = 1.0; O = 16.0.

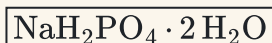
Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- 2.1:** Распределение в конечной точке титрования, включая непротонированный фосфат-ион, приблизительно следующее:

Форма	Название	SMILES	Мольная доля в процентах
PO_4^{3-}	Фосфат-ион	<chem>O=P([O-])([O-])[O-]</chem>	1.95%
HPO_4^{2-}	Гидрофосфат-ион	<chem>O=P(O)([O-])[O-]</chem>	97.97%
H_2PO_4^-	Дигидрофосфат-ион	<chem>O=P(O)(O)[O-]</chem>	0.078%
H_3PO_4	Фосфорная кислота	<chem>O=P(O)(O)O</chem>	$7.8 \times 10^{-10}\%$

- 2.2: Дигидрат дигидрофосфата натрия,

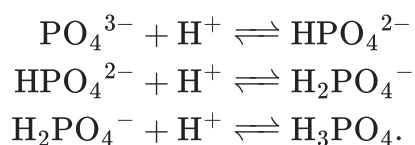


SMILES: [Na+].O=P(O)(O)[O-].O.O. Эта запись отражает ионный состав и наличие двух молекул кристаллизационной воды; расположение частиц в кристалле не указано.

Решение

2.1 — Распределение фосфатных форм

Последовательные равновесия протонирования имеют вид



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

При pH 10.00

$$h = [\text{H}^+] = 10^{-10.00} \text{ mol L}^{-1}.$$

Принимая $\beta_0 = 1$, мольную долю формы, содержащей n связанных протонов, записываем как

$$\alpha_n = \frac{\beta_n h^n}{D}, \quad D = 1 + \beta_1 h + \beta_2 h^2 + \beta_3 h^3.$$

Следовательно, относительные количества равны

$$\begin{aligned}\text{PO}_4^{3-} : & 1, \\ \text{HPO}_4^{2-} : & 10^{11.70-10.00} = 50.1187, \\ \text{H}_2\text{PO}_4^- : & 10^{18.6-20.00} = 0.0398107, \\ \text{H}_3\text{PO}_4 : & 10^{20.6-30.00} = 3.98107 \times 10^{-10}.\end{aligned}$$

Таким образом, $D = 51.1585$. Разделив каждое относительное количество на D и умножив на 100, получаем приведённые выше процентные содержания.

Для расчётов по результатам титрования среднее число связанных протонов на одну фосфатную группу равно

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \alpha_1 + 2\alpha_2 + 3\alpha_3 \\ &= 0.979674736 + 2(0.000778183) + 3(7.78183 \times 10^{-12}) \\ &= 0.981231.\end{aligned}$$

2.2 — Идентификация кристаллогидрата соли

Запишем формулу соли в виде



Аликвота объёмом 20.0 см³ содержит

$$m = 0.500 \text{ g} \times \frac{20.0}{100.0} = 0.100 \text{ g}$$

исходной соли, а также

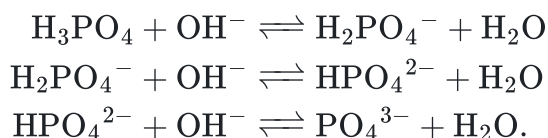
$$n_S = (0.1 \text{ mol L}^{-1})(0.0500 \text{ L}) \frac{20.0}{100.0} = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

серной кислоты.

При pH 10 серная кислота (O=S(=O)(O)O) отдаёт оба кислотных протона, образуя сульфат-ион (O=S(=O)([O-])[O-]):



Гидроксид натрия ([Na+].[OH-]) служит источником гидроксид-ионов ([OH-]), которые при нейтрализации образуют воду (O). Равновесия нейтрализации фосфатных форм имеют вид



Количество добавленного гидроксида натрия равно

$$n_B = (0.100 \text{ mol L}^{-1})(0.02653 \text{ L}) = 2.653 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

После учёта двух кислотных протонов серной кислоты оставшийся расход основания составляет

$$n_B - 2n_S = 2.653 \times 10^{-3} - 2.000 \times 10^{-3} = 6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Каждая фосфатная группа первоначально содержит $3 - x$ кислотных протонов и в конечной точке титрования сохраняет в среднем $\bar{n} = 0.981231$ протона. Следовательно, если пренебречь свободными ионами водорода и гидроксид-ионами в балансе для конечной точки титрования, результирующий расход основания на один моль фосфата составляет

$$(3 - x) - \bar{n} = 2.018769 - x.$$

Если n_P — количество фосфата в аликвоте, то

$$6.530 \times 10^{-4} = (2.018769 - x)n_P.$$

Таким образом, молярная масса кристаллогидрата соли должна быть равна

$$M = \frac{0.100 \text{ g}}{n_P} = \frac{(0.100 \text{ g})(2.018769 - x)}{6.530 \times 10^{-4} \text{ mol}}.$$

Для трёх возможных значений содержания натрия получаем:

x	Рассчитанная молярная масса	Оценка
1	156.0 g mol ⁻¹	Возможно
2	2.874 g mol ⁻¹	Невозможно: уже сама безводная соль имеет молярную массу 142.0 g mol ⁻¹
3	Потребовалось бы отрицательное количество фосфата	Невозможно

Следовательно, $x = 1$. Молярная масса безводной части равна

$$M_{\text{anhydrous}} = 23.0 + 2(1.0) + 31.0 + 4(16.0) = 120.0 \text{ g mol}^{-1}.$$

Число молекул кристаллизационной воды равно

$$y = \frac{156.0 - 120.0}{18.0} = 2.00.$$

Таким образом,

дигидрат дигидрофосфата натрия, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для проверки по этой формуле получаем

$$n_{\text{P}} = \frac{0.100}{156.0} = 6.41026 \times 10^{-4} \text{ mol},$$

и, следовательно,

$$V_{\text{B}} = \frac{2.000 \times 10^{-3} + (1.018769)(6.41026 \times 10^{-4})}{0.100} = 0.0265306 \text{ L} = 26.53 \text{ cm}^3,$$

что согласуется с указанным объёмом титранта.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Потенциометрическое титрование смеси хлорида и цианида нитратом серебра

25.00 cm^3 нейтрального раствора, содержащего хлорид калия и цианид калия, потенциометрически титруют стандартным 0.1000-молярным раствором нитрата серебра при 25 °C, используя серебряный электрод и нормальный каломельный полуэлемент с солевым мостиком, содержащим KNO_3 . Протонированием цианид-ионов можно пренебречь. Полученная потенциометрическая кривая — зависимость ЭДС (В) от показаний бюретки (в cm^3) — приведена на рис. 1.

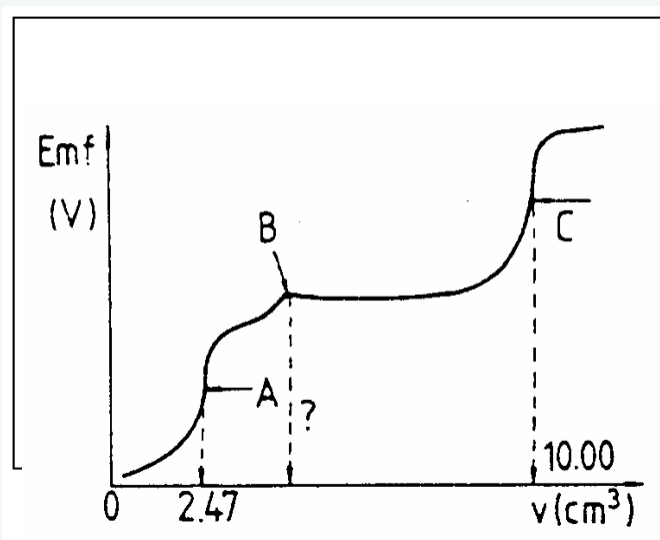


Рис. 1

3.1 Конечные точки реакций, протекающих при титровании, обозначены A, B и C. Запишите уравнение каждой реакции в ионной форме, расставив коэффициенты.

3.2 Какой объём титранта необходим для достижения точки В?

3.3 Рассчитайте концентрации KCl и KCN (в mol dm^{-3}) в исследуемом растворе.

3.4 Рассчитайте значения ЭДС в точках А и С в вольтах.

3.5 Каково молярное отношение Cl^-/CN^- в растворе и в осадке в точке С?

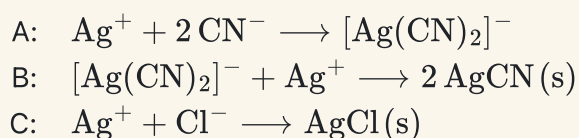
Данные:

$$\begin{aligned}E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= 0.800 \text{ V} \\E^\circ(\text{Каломель}) &= 0.285 \text{ V} \\K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) &= 10^{-15.8} \\K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) &= 10^{-9.75} \\\beta_2 &= \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-}{[\text{Ag}^+][\text{CN}^-]^2} = 10^{21.1}\end{aligned}$$

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

• 3.1



• 3.2 $V_B = 4.94 \text{ cm}^3$.

• 3.3 Рассчитанные концентрации равны

$$c(\text{KCl}) = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

$$c(\text{KCN}) = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}.$$

• 3.4

$$E_A = 0.0467 \text{ V} \approx 0.047 \text{ V}, \quad E_C = 0.2287 \text{ V} \approx 0.229 \text{ V}.$$

• 3.5 В точке С:

- Отношение концентраций свободных ионов в растворе: $[\text{Cl}^-]/[\text{CN}^-] = 1.12 \times 10^6$.
- Отношение общего содержания растворённого хлорида к общему содержанию растворённого цианида, включая цианид в составе комплекса: 2.81 .
- Отношение содержания хлорида к содержанию цианида в осадке: $\approx 1.024 \approx 1.02$.

Решение

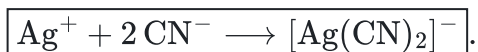
Используемые ниже химические частицы и вещества имеют следующие названия и записи SMILES:

Частица или вещество	Название	SMILES
Ag^+	Ион серебра(I)	[Ag+]
Cl^-	Хлорид-ион	[Cl-]
CN^-	Цианид-ион	[C-]#N
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	Дицианоаргентат(I)-ион	N#[C-]->[Ag+]<-[C-]#N
AgCN	Цианид серебра	[Ag+] . [C-]#N
AgCl	Хлорид серебра	[Ag+] . [Cl-]
KCN	Цианид калия	[K+] . [C-]#N
KCl	Хлорид калия	[K+] . [Cl-]
AgNO_3	Нитрат серебра	[Ag+] . [O-] [N+] (=O) [O-]
KNO_3	Нитрат калия	[K+] . [O-] [N+] (=O) [O-]

В записи SMILES комплекса координационные связи обозначены стрелками; оба цианидных лиганда связываются через атомы углерода, образуя линейное координационное окружение серебра. Записи SMILES солей с несвязанными фрагментами задают ионные формульные единицы, а не кристаллические решётки. Электродными материалами служат серебро, [Ag], и каломель (хлорид ртути(II)), [Cl-] . [Hg+] [Hg+] . [Cl-]; эти представления также не описывают протяжённую структуру соответствующих твёрдых веществ.

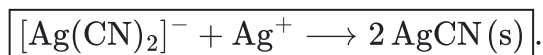
3.1 — Определение реакций

Большая константа образования дицианоаргентата(I) означает, что, пока в растворе присутствует доступный цианид, добавляемое серебро прочно связывается в растворимый комплекс:



В предполагаемой стехиометрической интерпретации точка **A** соответствует превращению исходного цианида в этот комплекс. К этому моменту на каждые два моля исходного цианида добавлен один моль серебра.

При дальнейшем добавлении серебра комплекс превращается в нерастворимый цианид серебра:

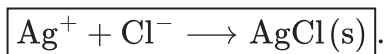


Константа равновесия этой реакции равна

$$K = \frac{1}{\beta_2 K_{\text{sp}} (\text{AgCN})^2} = \frac{1}{10^{21.1} (10^{-15.8})^2} = 10^{10.5},$$

поэтому равновесие сильно смещено в сторону образования осадка. **B** — стехиометрическая конечная точка этой реакции: весь исходный цианид учитывается как цианид серебра.

Оставшееся серебро осаждает хлорид:



Точка **C** соответствует завершению этой последней реакции осаждения.

3.2 — Объём в точке В

Обозначим исходное количество цианида через $n_{\text{CN},0}$, а концентрацию титранта — через c_t . В точке А

$$c_t V_A = \frac{n_{\text{CN},0}}{2}.$$

Для второй реакции требуется ещё такое же количество серебра. Следовательно,

$$V_B = 2V_A = 2(2.47) = 4.94 \text{ cm}^3.$$

3.3 — Исходные концентрации

Из данных для точки А получаем

$$n_{\text{CN},0} = 2c_t V_A = 2(0.1000)(2.47 \times 10^{-3}) = 4.94 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

В точке С на каждый моль исходного цианида или хлорида израсходован один моль серебра:

$$n_{\text{CN},0} + n_{\text{Cl},0} = c_t V_C = (0.1000)(10.00 \times 10^{-3}) = 1.000 \times 10^{-3} \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n_{\text{Cl},0} = 1.000 \times 10^{-3} - 4.94 \times 10^{-4} = 5.06 \times 10^{-4} \text{ mol}.$$

Разделив на исходный объём пробы, получаем

$$c(\text{KCl}) = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.02024 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0202 \text{ mol dm}^{-3}$$

и

$$c(\text{KCN}) = \frac{4.94 \times 10^{-4}}{25.00 \times 10^{-3}} = 0.01976 \text{ mol dm}^{-3} \approx 0.0198 \text{ mol dm}^{-3}.$$

3.4 — Электродвижущие силы

При 25 °С, используя концентрации вместо активностей в приближении идеального раствора, получаем

$$E_{\text{cell}} = E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E_{\text{calomel}} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Таким образом,

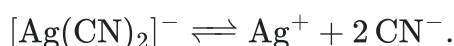
$$E_{\text{cell}} = 0.515 \text{ V} + (0.05916 \text{ V}) \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

В точке А.

При идеализированном рассмотрении кривой титрования предполагается, что в точке А осадок отсутствует. Концентрацию комплекса принимают равной количеству добавленного серебра, делённому на общий объём:

$$D_A = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]_A \approx \frac{(0.1000)(2.47 \times 10^{-3})}{(25.00 + 2.47) \times 10^{-3}} = 8.9916 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Диссоциация протекает по уравнению



Обозначая $s_A = [\text{Ag}^+]_A$, из стехиометрического баланса получаем

$$[\text{CN}^-]_A = 2s_A.$$

Следовательно,

$$\beta_2 = \frac{D_A}{s_A(2s_A)^2} = \frac{D_A}{4s_A^3},$$

откуда

$$s_A = \left(\frac{8.9916 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{21.1}} \right)^{1/3} = 1.2132 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Подстановка в уравнение Нернста даёт

$$E_A = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.2132 \times 10^{-8}) = 0.0467 \text{ V}.$$

В точке C.

Присутствуют оба осадка, поэтому выполняются оба соотношения для произведений растворимости. Введём обозначения

$$s = [\text{Ag}^+], \quad \ell = [\text{Cl}^-], \quad c = [\text{CN}^-], \quad d = [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-].$$

Тогда

$$\ell = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{s}, \quad c = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})}{s},$$

и

$$d = \beta_2 s c^2 = \frac{\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2}{s}.$$

В общей стехиометрической конечной точке заряды ионов, не участвующих в реакциях, взаимно компенсируются. Поэтому условие электронейтральности требует

$$s = \ell + c + d.$$

Обратите внимание, что комплекс вносит один отрицательный заряд, хотя содержит два цианидных лиганда. Подстановка даёт

$$s^2 = K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) + K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + \beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2.$$

Численно получаем

$$s = \sqrt{10^{-9.75} + 10^{-15.8} + 10^{21.1-31.6}} = 1.4472 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Таким образом,

$$E_C = 0.515 + 0.05916 \log_{10}(1.4472 \times 10^{-5}) = 0.2287 \text{ V}.$$

3.5 — Отношения содержания хлорида к содержанию цианида в точке C

Для **свободных ионов** деление двух уравнений для произведений растворимости позволяет исключить концентрацию серебра:

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN})} = 10^{-9.75+15.8} = 10^{6.05} = 1.12 \times 10^6.$$

Однако большая часть растворённого цианида связана в комплекс. Рассчитанные выше концентрации составляют

$$\begin{aligned} &= 1.2287 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [\text{CN}^-] &= 1.0951 \times 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}, \\ [[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-] &= 2.1850 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Если искомое отношение в растворе учитывает **весь растворённый цианид**, каждый комплекс должен давать вклад в две цианидные группы:

$$\begin{aligned} R_{\text{dissolved}} &= \frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{CN}^-] + 2[[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-]} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{K_{\text{sp}}(\text{AgCN}) + 2\beta_2 K_{\text{sp}}(\text{AgCN})^2} \\ &= \boxed{2.81}. \end{aligned}$$

В **осадке** каждая формульная единица хлорида серебра содержит один хлорид-ион, а каждая формульная единица цианида серебра — один цианид-ион. Пренебрегая небольшими растворёнными долями, как и в предполагаемом стехиометрическом рассмотрении, получаем

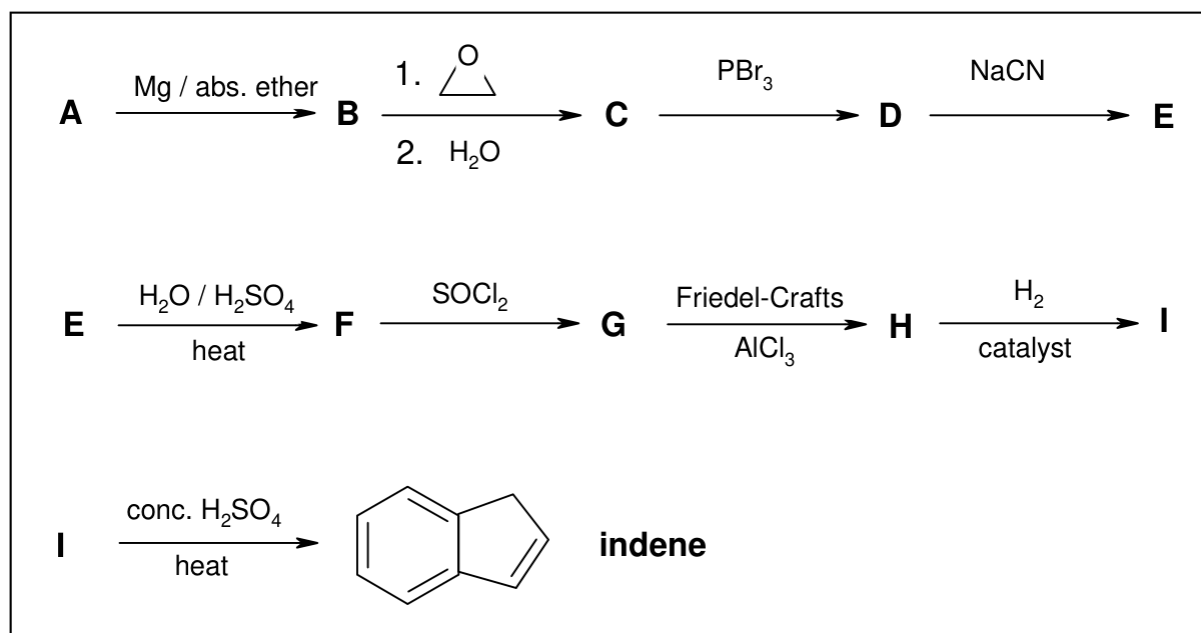
$$R_{\text{precipitate}} \approx \frac{n_{\text{Cl},0}}{n_{\text{CN},0}} = \frac{5.06 \times 10^{-4}}{4.94 \times 10^{-4}} = 1.0243 \approx 1.02.$$

Вычитание рассчитанных количеств растворённых веществ дало бы 1.02374, что после округления приводит к тому же результату.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 4: Последовательность реакций, приводящая к индену (соединения A-I)

Напишите структурные формулы соединений от **A** до **I** в следующей последовательности реакций.



Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Задача 4 — соединения А–I. Если в качестве исходного галогенпроизводного взять бромбензол:

- **A:** Бромбензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$. SMILES: Brc1ccccc1.
- **B:** Фенилмагнибромид, $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$. SMILES: Br[Mg]c1ccccc1.
- **C:** 2-Фенилэтан-1-ол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. SMILES: OCc1ccccc1.
- **D:** (2-Бромэтил)бензол, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$. SMILES: BrCCc1ccccc1.
- **E:** 3-Фенилпропаннитрил, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$. SMILES: N#CCc1ccccc1.
- **F:** 3-Фенилпропановая кислота, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. SMILES: O=C(O)CCc1ccccc1.
- **G:** Хлорангидрид 3-фенилпропановой кислоты, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$. SMILES: O=C(Cl)CCc1ccccc1.
- **H:** Индан-1-он, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$. SMILES: O=C1CCc2ccccc21.
- **I:** Индан-1-ол, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$. SMILES без указания стереохимии: OC1CCc2ccccc21. При использовании ахирального катализатора гидрирования он представляет собой рацемическую смесь O[C@H]1CCc2ccccc21 и O[C@@H]1CCc2ccccc21.

Исходный галоген не задан однозначно; выбор бромпроизводного позволяет получить полную согласованную последовательность превращений.

Решение

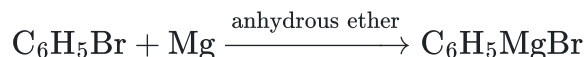
Задача 4

Конечный продукт — **инден**, SMILES C1C=CC2CCCCC21. Его пятичленный цикл содержит три атома углерода помимо двух общих с ароматическим кольцом. Поэтому для указанной циклизации по Фриделю–Крафтсу необходимо ароматическое кольцо с цепью $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COCl}$.

Реакция с оксидом этилена вводит два атома углерода боковой цепи, а цианид — третий.

A → B: получение реактива Гриньяра

В среде безводного эфира магний внедряется по связи углерод–бром в бромбензоле:



Таким образом, **A** — бромбензол, а **B** — фенилмагнийбромид.

SMILES для **B** отражает формальную связность атомов. В эфире магниевый центр координирован молекулами растворителя, и реактив может существовать в виде ассоциатов.

B → C: присоединение двух атомов углерода с помощью оксида этилена

Трёхчленный кислородсодержащий цикл — это **оксид этилена (оксиран)**, SMILES C1CO1.

Фенильная группа атакует атом углерода цикла, раскрывая цикл и образуя алколюлят магния:



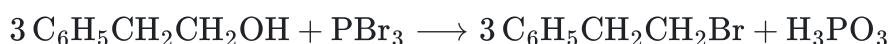
Промежуточное соединение — **2-фенилэтанолат-бромид магния**, формально представляемый SMILES Br[Mg]OCCc1ccccc1. Вода протонирует его атом кислорода:



Следовательно, **C** — 2-фенилэтан-1-ол. Два эквивалентных атома углерода оксида этилена становятся двумя метиленовыми группами между фенильной и гидроксильной группами.

C → D: замещение гидроксильной группы бромом

Трибромид фосфора превращает первичный спирт в соответствующее бромпроизводное:



Таким образом, **D** — (2-бромэтил)бензол.

D → E: замещение цианид-ионом

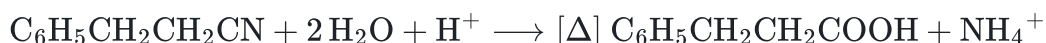
Цианид-ион атакует атомом углерода и вытесняет бромид-ион по механизму S_N2 :



При этом боковая цепь удлиняется на один атом углерода. Поэтому **E** — 3-фенилпропаннитрил.

E → F: кислотный гидролиз нитрила

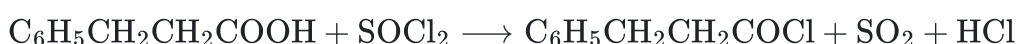
При нагревании с водным раствором серной кислоты нитрил гидролизуеться до карбоновой кислоты. Уравнение реакции в сокращённой ионной форме с расставленными коэффициентами:



Атом углерода нитрильной группы становится атомом углерода карбоксильной группы, а азот в кислом растворе переходит в **ион аммония**, SMILES [NH4+]. Следовательно, **F** — 3-фенилпропановая кислота.

F → G: образование хлорангидрида

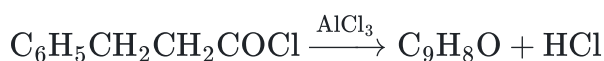
Тионилхлорид превращает карбоновую кислоту в её хлорангидрид:



Таким образом, **G** — хлорангидрид 3-фенилпропановой кислоты.

G → H: внутримолекулярное ацилирование по Фриделю–Крафтсу

Хлорид алюминия активирует хлорангидрид. Ароматическое кольцо образует связь с атомом углерода ацильной группы в орто-положении к имеющейся боковой цепи, замыкая пятичленный цикл:

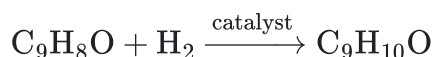


Новый цикл включает карбонильный атом углерода, два метиленовых атома углерода и два соседних атома углерода ароматического кольца. Его карбонильный атом углерода расположен непосредственно рядом с атомом углерода ароматического кольца, общим для обоих циклов, что позволяет определить **H** как **индан-1-он**.

Два доступных орто-положения эквивалентны и дают один и тот же продукт.

H → I: восстановление кетона

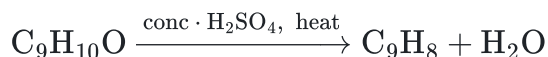
При каталитическом гидрировании карбонильная группа восстанавливается до вторичной спиртовой группы:



Следовательно, **I** — **индан-1-ол**. Атом углерода, несущий гидроксильную группу, является стереогенным центром. При использовании ахирального катализатора гидрирование с обеих сторон карбонильной группы даёт два энантиомера в равных количествах.

I → инден: дегидратация

При нагревании индан-1-ола с концентрированной серной кислотой отщепляется вода:



От атома углерода 1 отщепляется гидроксильная группа, а от соседнего метиленового атома углерода — атом водорода, в результате чего между атомами углерода 1 и 2 образуется двойная связь. Так получается структура индена, показанная в условии задачи.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 5: Вопросы по органической химии: хлорирование, спирты, альдогексозы, изомеры C₄H₈, лецитин, цикл лимонной кислоты, NAD⁺

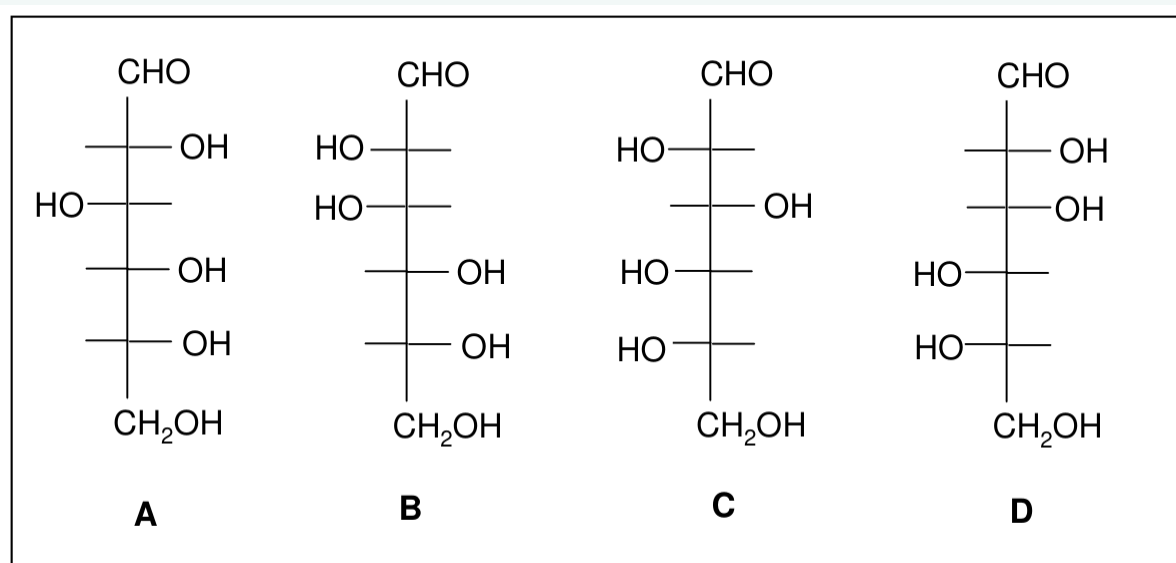
5.1 Какое соотношение первичных / вторичных / третичных продуктов можно статистически ожидать при высокотемпературном хлорировании метилбутана? Считайте, что скорость реакции замещения одинакова для всех связей C–H.

5.2 Какие из следующих спиртов: пентан-1-ол, пентан-2-ол и 2-метилбутан-2-ол — реагируют с перечисленными ниже реагентами?

1) холодная концентрированная серная кислота; 2) CrO₃ / H₂SO₄; 3) ZnCl₂ / HCl; 4) I₂ / NaOH

5.3 Какие из следующих структур альдогексоз образуют:

1) пары энантиомеров, 2) пары диастереомеров?



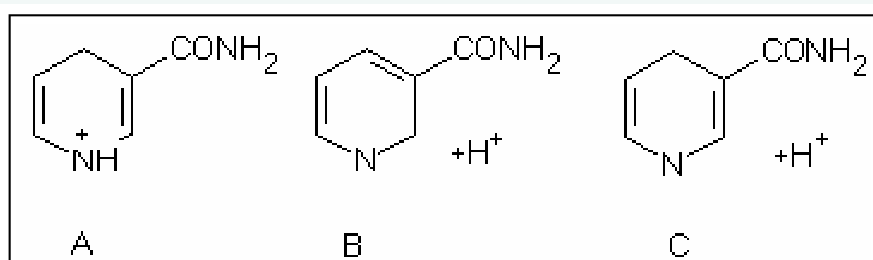
5.4 Два углеводорода с одинаковой молекулярной формулой C_4H_8 легко реагируют с водородом в присутствии платинового катализатора. При озоноллизе в обоих случаях образуется только этаналь (ацетальдегид). В спектрах ЯМР ^1H обоих соединений наблюдаются два типа протонов в соотношении 3 к 1. Изобразите структуры описанных соединений.

5.5 Выберите из приведённого ниже перечня компоненты, которые могут быть получены при полном гидролизе лецитина (фосфолипида): серин, фосфорная кислота, сфингозин, холин, глицерин, мио-инозитол, фосфатидная кислота и жирные кислоты.

5.6 Какие из следующих карбоновых кислот могут образовываться в цикле трикарбоновых кислот (цикле лимонной кислоты Кребса):

малеиновая кислота (цис-бутендиовая кислота), миндальная кислота (α -гидроксифенилэтановая кислота), яблочная кислота (2-гидроксипентандиовая кислота), трикарбаллиловая кислота (пропан-1,2,3-трикарбоновая кислота), щавелевоуксусная кислота (2-оксобутандиовая кислота), кетоглутаровая кислота (2-оксопентандиовая кислота), фумаровая кислота (транс-бутендиовая кислота) и ацетоуксусная кислота (3-оксобутановая кислота).

5.7 В какую из структур превращается никотинамидный фрагмент (часть) NAD^+ при присоединении водорода с образованием NADH (A, B или C)?



Ответы

- **5.1:** Соотношение первичных : вторичных : третичных продуктов монохлорирования = $9 : 2 : 1$, что соответствует 75.0%, 16.7% и 8.33%.
- **5.2:** Результаты:

Спирт	1) Холодная концентрированная H_2SO_4	2) CrO_3/H_2SO_4	3) $ZnCl_2/HCl$, обычная проба Лукаса при комнатной температуре	4) $I_2/NaOH$
Пентан-1-ол $CCCCCO$	Реагирует	Реагирует	В течение обычного времени проведения пробы видимая реакция отсутствует; реагирует при нагревании	Отрицательная проба
Пентан-2-ол $CC(O)CCC$	Реагирует	Реагирует	Реагирует медленнее	Положительная проба
2-Метилбутан-2-ол $CC(O)(C)CC$	Реагирует	Обычное окисление не происходит	Реагирует быстро	Отрицательная проба

- **5.3:** Пары энантиомеров: **A–C и B–D**. Пары диастереомеров: **A–B, A–D, B–C и C–D**.
- **5.4:** **цис-(Z)-Бут-2-ен** $C/C=C\backslash C$ и **транс-(E)-бут-2-ен** $C/C=C/C$.
- **5.5:** **Фосфорная кислота** $OP(=O)(O)O$, **холин** $C[N^+](C)(C)CCO$, **глицерин** $OCC(O)CO$ и **жирные кислоты** $[*]C(=O)O$. Здесь $[*]$ обозначает неутонченный углеводородный остаток жирной кислоты.
- **5.6:** **L-(S)-Яблочная кислота** $O=C(O)[C@H](O)CC(=O)O$, **щавелевоуксусная кислота** $O=C(O)C(=O)CC(=O)O$, **2-оксоглутаровая кислота** $O=C(O)C(=O)CCC(=O)O$ и **фумаровая кислота** $O=C(O)/C=C/C(=O)O$.
- **5.7:** **C, 1,4-дигидроникотинамидный фрагмент** $NADH$, $[*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1$. Здесь $[*]$ обозначает неизменившийся заместитель, соединяющий атом азота кольца с остальной частью кофактора.

Решение

5.1 — Статистическое соотношение продуктов хлорирования

Метилбутан — это **2-метилбутан**, $CC(C)CC$, с сокращённой структурной формулой $(CH_3)_2CHCH_2CH_3$.

При одинаковых скоростях замещения для каждой связи C—H вероятность замещения при атоме углерода определённого типа пропорциональна числу атомов водорода, связанных с атомами углерода этого типа.

Окружение атома углерода	Число связанных атомов водорода	Класс продукта
Три метильные группы	$3 \times 3 = 9$	Первичный
Одна метиленовая группа	2	Вторичный
Одна метиновая группа	1	Третичный
Всего	12	

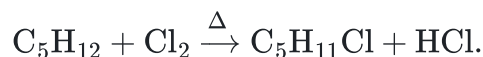
Следовательно,

$$n(1^\circ) : n(2^\circ) : n(3^\circ) = 9 : 2 : 1.$$

Соответствующие доли составляют

$$\frac{9}{12} = 75.0\%, \quad \frac{2}{12} = 16.7\%, \quad \frac{1}{12} = 8.33\%.$$

Уравнение монохлорирования с расставленными коэффициентами имеет вид



SMILES хлора — ClCl; SMILES хлороводорода — Cl.

Существуют четыре структурных изомера — продукта монохлорирования:

Продукт	SMILES	Статистический вес
Рацемический 1-хлор-2-метилбутан	<chem>ClC[C@H](C)CC</chem> и <chem>ClC[C@@H](C)CC</chem>	6
1-Хлор-3-метилбутан	<chem>ClCCC(C)C</chem>	3
Рацемический 2-хлор-3-метилбутан	<chem>C[C@H](Cl)C(C)C</chem> и <chem>C[C@@H](Cl)C(C)C</chem>	2
2-Хлор-2-метилбутан	<chem>CC(Cl)(C)CC</chem>	1

На два первичных продукта в сумме приходится $6 + 3 = 9$ атомов водорода. Энантиомеры в составе каждого рацемического продукта имеют одинаковые статистические выходы.

5.2 — Реакции спиртов

Эти три спирта являются соответственно первичным, вторичным и третичным. Различия в их поведении в реакциях окисления и замещения обусловлены степенью замещения атома углерода, несущего гидроксильную группу.

1) Холодная концентрированная серная кислота

Все три спирта реагируют с серной кислотой, OS(=O)(=O)O. Возможны протонирование и образование алкилгидросульфатов:



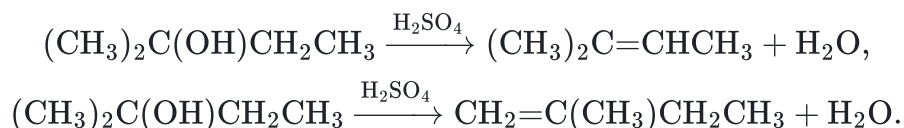
SMILES воды — O.

Для этих трёх спиртов структуры соответствующих сложных эфиров серной кислоты имеют вид:

Сложный эфир серной кислоты, образующийся из спирта	SMILES
Пентилгидросульфат	<chem>CCCCCOS(=O)(=O)O</chem>

Сложный эфир серной кислоты, образующийся из спирта	SMILES
Пентан-2-илгидросульфат	<chem>CC(OS(=O)(=O)O)CCC</chem>
2-Метилбутан-2-илгидросульфат	<chem>CC(C)(OS(=O)(=O)O)CC</chem>

Эти структуры не означают, что при любой концентрации кислоты и любой температуре единственным продуктом является один сложный эфир серной кислоты. В частности, третичный спирт также легко подвергается дегидратации, катализируемой кислотой:

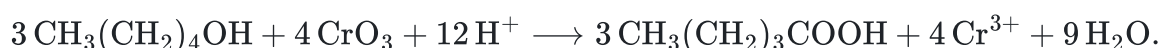


Эти алкены — **2-метилбут-2-ен**, CC(C)=CC, и **2-метилбут-1-ен**, C=C(C)CC. Таким образом, качественный ответ положителен для всех трёх спиртов.

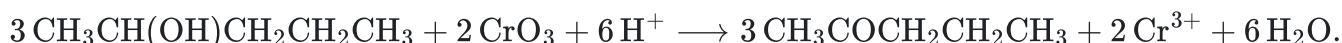
2) Триоксид хрома в серной кислоте

Триоксид хрома, O=[Cr](=O)=O, окисляет первичный и вторичный спирты в обычных условиях водной кислой среды.

Пентан-1-ол окисляется через **пентаналь**, CCCCC=O, до **пентановой кислоты**, CCCCC(=O)O. Суммарное ионное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



Пентан-2-ол окисляется до **пентан-2-она**, CC(=O)CCC:

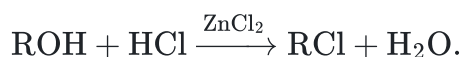


Здесь ион водорода обозначается $[\text{H}^+]$, а ион хрома(III) — $[\text{Cr}^{+3}]$; сульфат-ионы, не участвующие в реакции, опущены.

У третичного спирта при атоме углерода, несущем гидроксильную группу, нет атома водорода. Поэтому он не подвергается обычному окислению спирта до карбонильного соединения без разрыва связей углерод–углерод.

3) Хлорид цинка и соляная кислота: реактив Лукаса

Хлорид цинка, $[\text{Zn}^{+2}] \cdot [\text{Cl}^-] \cdot [\text{Cl}^-]$, способствует замещению гидроксильной группы на хлор:



Соответствующие хлорпроизводные:

Исходный спирт	Хлорпроизводное	SMILES
Пентан-1-ол	1-Хлорпентан	<chem>CCCCC1</chem>
Пентан-2-ол	2-Хлорпентан	<chem>CC(Cl)CCC</chem>
2-Метилбутан-2-ол	2-Хлор-2-метилбутан	<chem>CC(Cl)(C)CC</chem>

Третичный спирт реагирует быстро, поскольку образование третичного карбокатиона относительно благоприятно. Вторичный спирт реагирует медленнее. Первичный спирт не даёт обычной положительной пробы Лукаса при комнатной температуре; замещение у него протекает гораздо медленнее и может быть осуществлено при нагревании.

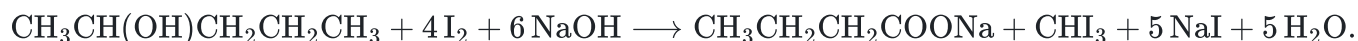
В условии задачи конфигурация пентан-2-ола не указана, поэтому в SMILES его производных эта стереохимия также не определена.

4) Иод и гидроксид натрия: иодоформная реакция

Иод, I_2 , и гидроксид натрия, $[Na^+].[OH^-]$, дают положительную иодоформную реакцию с метилкетонами или спиртом, который может быть окислен до метилкетона.

Только пентан-2-ол содержит необходимую группу $CH_3CH(OH)-$. Сначала из него образуется пентан-2-он; затем иодирование и расщепление приводят к образованию **иодоформа**, $IC(I)I$, и **бутаноата натрия**, $CCCC(=O)[O^-].[Na^+]$.

Суммарное уравнение с расставленными коэффициентами имеет вид



SMILES иодида натрия — $[Na^+].[I^-]$.

Признаком положительной реакции служит жёлтый осадок иодоформа. Пентан-1-ол не имеет необходимого углеродного скелета, а третичный спирт не может подвергнуться необходимому окислению до метилкетона.

5.3 — Энантиомеры и диастереомеры

Рассмотрите каждую проекцию Фишера, начиная с альдегидного конца, и запишите положения гидроксильных групп при C2, C3, C4 и C5. Горизонтальные связи в проекции Фишера направлены к наблюдателю, а вертикальные — от него.

Структура	Положения гидроксильных групп от C2 до C5	Название	Стереохимический SMILES открытой цепи
A	Справа, слева, справа, справа	D-Глюкоза	$O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
B	Слева, слева, справа, справа	D-Манноза	$O=C[C@@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO$
C	Слева, справа, слева, слева	L-Глюкоза	$O=C[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO$
D	Справа, справа, слева, слева	L-Манноза	$O=C[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H](O)CO$

Энантиомеры имеют противоположные конфигурации **каждого** стереогенного центра. Следовательно,

Энантиомеры: A–C и B–D.

Диастереомеры различаются конфигурациями некоторых, но не всех стереогенных центров:

Диастереомеры: A–B, A–D, B–C, C–D.

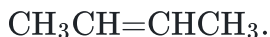
Точнее, A–B и C–D различаются только конфигурацией C2 и являются **эпимерами по C2**. A–D и B–C различаются конфигурациями C3, C4 и C5.

5.4 — Установление строения двух углеводов

Молекулярная формула соответствует одной степени ненасыщенности:

$$\text{DBE} = \frac{2(4) + 2 - 8}{2} = 1.$$

Гидрирование и озонлиз показывают, что эта ненасыщенность обусловлена двойной связью углерод–углерод. Поскольку при озонлизе образуется только **этаналь**, CH_3CHO , каждый атом углерода двойной связи должен нести одну метильную группу и один атом водорода. Поэтому последовательность соединения атомов имеет вид

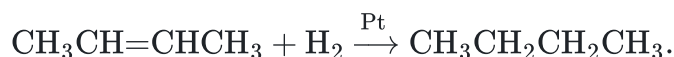


Такому порядку соединения атомов соответствуют два геометрических изомера:

- **цис-(Z)-Бут-2-ен**, $\text{C}/\text{C}=\text{C}\backslash\text{C}$: изобразите две метильные группы **по одну сторону** двойной связи.
- **транс-(E)-Бут-2-ен**, $\text{C}/\text{C}=\text{C}/\text{C}$: изобразите две метильные группы **по разные стороны** двойной связи.

На каждом рисунке каждый атом углерода двойной связи также несёт один атом водорода.

Оба соединения гидрируются до **бутана**, C_4H_{10} :



SMILES водорода — $[\text{H}][\text{H}]$; платина обозначается $[\text{Pt}]$.

Например, при восстановительной обработке цинком их озонлиз можно записать так:



Дополнительные вещества — озон, $[\text{O}-][\text{O}+]=\text{O}$; цинк, $[\text{Zn}]$; и оксид цинка, $[\text{Zn}+2].[\text{O}-2]$.

В каждом изомере благодаря симметрии две метильные группы эквивалентны, как и два атома водорода при двойной связи. Поэтому соотношение чисел протонов, определяемое по интегральным интенсивностям сигналов, составляет

$$6 : 2 = \boxed{3 : 1},$$

как и требуется.

5.5 — Полный гидролиз лецитина

Под лецитином здесь понимается **фосфатидилхолин**. Он содержит глицериновый остов, две сложноэфирные группы жирных кислот и фосфатную диэфирную группу, соединяющую глицерин с холином.

Обобщённая запись SMILES, показывающая порядок соединения атомов: $\text{C}[\text{N}+](\text{C})(\text{C})\text{CCOP}(=\text{O})([\text{O}-])\text{OCC}(\text{OC}(=\text{O})[*:2])\text{SOC}(=\text{O})[*:1]$.

Пронумерованные символы неопределённых атомов обозначают два неуточнённых углеводородных остатка. Стереохимия глицеринового фрагмента несущественна для определения продуктов полного гидролиза.

При полном гидролизе разрываются две сложноэфирные связи карбоновых кислот и обе сложноэфирные связи фосфорной кислоты. Следовательно, из одного моля лецитина образуются:

Компонент	Количество на моль лецитина
Глицерин	1 mol
Жирные кислоты	2 mol
Фосфорная кислота	1 mol
Холин	1 mol

Если обозначить нейтральный цвиттер-ионный фосфатидилхолин как PC, уравнение кислотного гидролиза с расставленными коэффициентами имеет вид



Протон в левой части уравнения учитывает заряд катиона холина, когда фосфорсодержащий продукт записан в виде нейтральной фосфорной кислоты.

Фосфатидная кислота, обобщённый SMILES нейтральной кислотной формы которой имеет вид O=P(O)(O)OCC(OC(=O)[*:2])COC(=O)[*:1], может образовываться при частичном гидролизе. Она по-прежнему содержит сложноэфирные связи и поэтому не является конечным продуктом **полного** гидролиза.

5.6 — Кислоты, участвующие в цикле лимонной кислоты

Четыре из перечисленных кислот соответствуют промежуточным соединениям цикла:

Выбранная кислота	Обоснование
L-(S)-Яблочная кислота	Её сопряжённое основание, L-малат, образуется при стереоспецифической гидратации fumarата.
Щавелевоуксусная кислота	Оксалоацетат образуется при окислении малата и регенерируется в конце цикла.
2-Оксоглутаровая кислота	Также называется α-кетоглутаровой кислотой; это промежуточное соединение цикла — пятиуглеродная 2-оксодикарбоновая кислота.
Фумаровая кислота	Её сопряжённое основание, фумарат, представляет собой транс-ненасыщенный дикарбоксилат, участвующий в цикле.

Например, если для изображения углеродных скелетов использовать кислотные формы, гидратация записывается так:



где субстрат имеет транс-конфигурацию, а продукт — L-(S)-конфигурацию.

Последующее окисление имеет вид



Остальные варианты исключаются по следующим причинам:

Исключённая кислота	SMILES	Обоснование
Малеиновая кислота	<chem>O=C(O)/C=C\C(=O)O</chem>	Имеет цис-конфигурацию; в цикле участвует транс-фумарат.
Миндальная кислота	<chem>O=C(O)C(O)c1ccccc1</chem>	Эта ароматическая гидроксикислота не является промежуточным соединением цикла.

Исключённая кислота	SMILES	Обоснование
Трикарбаллиловая кислота	<chem>O=C(O)CC(CC(=O)O)C(=O)O</chem>	Не является промежуточным соединением цикла; в отличие от лимонной кислоты, не содержит гидроксильной группы.
Ацетоуксусная кислота	<chem>CC(=O)CC(=O)O</chem>	Участвует в обмене кетоновых тел, а не является промежуточным соединением самого цикла.

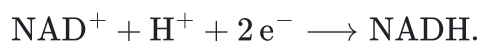
Для сравнения, SMILES **лимонной кислоты** — O=C(O)CC(O)(CC(=O)O)C(=O)O.

5.7 — Восстановление никотинамидного кольца

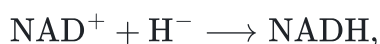
Правильная структура — **C**.

Примите атом азота никотинамидного кольца за положение 1. При восстановлении **гидридный эквивалент** — одно ядро водорода вместе с двумя электронами — переносится на **C4**, атом углерода напротив атома азота.

Полуреакция восстановления с расставленными коэффициентами имеет вид



Эквивалентная формальная запись переноса гидрид-иона:



где SMILES гидрид-иона — [H-]; эта запись не подразумевает наличия свободного гидрид-иона в водном растворе.

Соответствующие структуры кольца:

Состояние	SMILES никотинамидного фрагмента
Окисленный пиридиниевый фрагмент NAD^+	<chem>[*][n+]1cc(C(=O)N)ccc1</chem>
Восстановленный 1,4-дигидроникотинамидный фрагмент NADH	<chem>[*]N1C=C(C(=O)N)CC=C1</chem>

Здесь [*] обозначает неизменившуюся связь с остальной частью кофактора через рибозильный фрагмент.

Присоединение гидрид-иона и перераспределение π -электронов кольца нейтрализуют заряд атома азота. C4 становится метиленовым атомом углерода, а оставшиеся двойные связи — C2=C3 и C5=C6. Именно эти особенности показаны в структуре **C**.

При дегидрировании субстрата, например при рассмотренном выше окислении малата, второй атом водорода выделяется в среду в виде H^+ , что объясняет протон, изображённый рядом с C. В структуре A, напротив, показан протонированный положительно заряженный атом азота; в B двойные связи расположены неправильно.

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