

IChO 2016

Теоретические задачи и решения · Тбилиси, Грузия · 8 теоретических задач с полными решениями

eulersolve.org/icho/2016/

Задача 1: Фториды азота

Трифторид азота — удивительно устойчивое соединение, впервые полученное электролизом расплава смеси фторида аммония и фтороводорода.

1.1 На каком электроде образуется трифторид азота? Напишите уравнение электродной полуреакции образования NF_3 , расставив коэффициенты.

Интересно, что родственные ему фторамина (NH_2F) и дифторамина (NHF_2) — очень неустойчивые вещества; разложение каждого из этих веществ в чистом виде может даже сопровождаться взрывом. Это представляет опасность, поскольку они образуются при электролизе в качестве побочных продуктов.

1.2 Какое из соединений NF_3 , NHF_2 или NH_2F , как ожидается, конденсируется при самой низкой температуре?

Установлено, что длины связей $\text{N}-\text{F}$ в этих молекулах составляют 136, 140 и 142 пм. Изменение длин связей можно объяснить с помощью простой электростатической модели, учитывающей частичные заряды на атомах.

1.3 Установите соответствие между длинами связей $\text{N}-\text{F}$ (136, 140, 142 пм) и молекулами.

При пропускании NHF_2 через раствор KF в HF можно получить бинарное соединение азота и фтора в виде смеси двух геометрических изомеров.

1.4 Напишите уравнение реакции образования бинарного соединения азота и фтора, расставив коэффициенты.

Ион тетрафтораммония (NF_4^+) и соответствующая ему соль могут образовываться при взаимодействии NF_3 с элементарным фтором в присутствии подходящего реагента.

1.5 Предложите подходящий реагент и напишите уравнение реакции, расставив коэффициенты.

Ионы NF_4^+ образуют устойчивые соли с рядом анионов. Эти соли очень чувствительны к влаге, поскольку ион NF_4^+ гидролизуется с образованием NF_3 и O_2 . Интересно, что трифторид азота всегда образуется количественно, тогда как количество кислорода часто оказывается меньше ожидаемого из-за побочных реакций.

1.6 Напишите уравнение гидролиза NF_4^+ , расставив коэффициенты. Напишите уравнение возможной побочной реакции, которая может уменьшить теоретически ожидаемое мольное соотношение $\text{O}_2 : \text{NF}_3$, расставив коэффициенты.

Соли тетрафтораммония исследовали на предмет применения в качестве твёрдого ракетного топлива, поскольку при нагревании из них выделяются NF_3 и F_2 . Одна из таких солей содержит 65.6 $m/m\%$ фтора, который при разложении полностью переходит в NF_3 и F_2 . При разложении количество вещества F_2 в 2.5 раза превышает количество вещества NF_3 .

1.7 Определите формулу этой соли.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

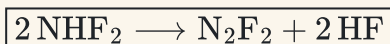
- 1.1** Трифторид азота, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, образуется на **аноде**:



- 1.2** Трифторид азота, NF_3 , $\text{FN}(\text{F})\text{F}$, конденсируется при самой низкой температуре.
- 1.3** Длины связей:

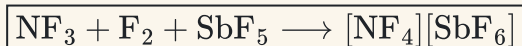
Молекула	Название	SMILES	Длина связи N—F
NF_3	Трифторид азота	$\text{FN}(\text{F})\text{F}$	136 пм
NHF_2	Дифторамин	FNF	140 пм
NH_2F	Фторамин	NF	142 пм

- 1.4**



Продукт — дифторид диазота (дифтордiazен), существующий в виде **цис-**(*Z*) $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$ и **транс-**(*E*) $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$ изомеров.

- 1.5** Подходящий реагент — **пентафторид сурьмы**, SbF_5 , $\text{F}[\text{Sb}](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$:

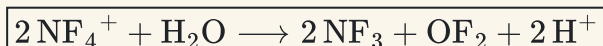


Эта соль — гексафтороантимонат(V) тетрафтораммония, $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F} \cdot \text{F}[\text{Sb}-(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}]$.

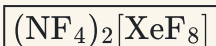
- 1.6** Основная реакция гидролиза:



В ходе возможной побочной реакции образуется **дифторид кислорода**, OF_2 , FOF :



• 1.7



Это **октафтороксенат(VI) бис(тетрафтораммония)**. Его ионная запись SMILES: [N+](F)(F)(F)F.[N+](F)(F)(F)F.[Xe-2](F)(F)(F)(F)(F)(F)F.

Решение

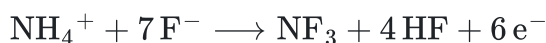
1.1 — Электрод и полуреакция

Азот имеет степень окисления -3 в ионе аммония и $+3$ в трифториде азота. Поэтому при его превращении высвобождается шесть электронов на каждый атом азота:



Окисление происходит на **аноде**, который в данной электролитической ячейке является положительным электродом.

Уравнивание числа атомов азота, фтора, водорода и суммарного заряда даёт удобное уравнение полуреакции для расплава, содержащего фторид-ионы:



Суммарный заряд каждой части уравнения равен -6 . Из семи фторид-ионов три атома фтора переходят в трифторид азота, а четыре — во фтороводород.

Остальные частицы — ион аммония, NH_4^+ , [NH4+]; фторид-ион, F^- , [F-]; и фтороводород, HF, [H]F.

1.2 — Самая низкая температура конденсации

При одинаковом давлении соединение с наиболее слабым межмолекулярным притяжением, как ожидается, конденсируется при самой низкой температуре.

Фторамина и дифторамина содержат связи $\text{N}-\text{H}$ и могут образовывать межмолекулярные водородные связи. В трифториде азота нет донора водородной связи, поэтому этот вклад в межмолекулярную ассоциацию отсутствует.

Таким образом, самая низкая температура конденсации ожидается у NF_3 .

Во всех трёх молекулах атом азота образует три связи и имеет одну неподелённую электронную пару, что обуславливает **тригонально-пирамидальное расположение атомов вокруг азота**; их записи SMILES не задают эту геометрию.

1.3 — Установление соответствия между длинами связей и молекулами

Фтор притягивает электроны связи сильнее, чем азот, а азот — сильнее, чем водород.

Поэтому замена связанного с азотом атома водорода на фтор приводит к последовательному увеличению положительного заряда на азоте. В рамках указанной электростатической модели это усиливает притяжение между азотом и отрицательно поляризованными атомами фтора, укорачивая связь $\text{N}-\text{F}$.

Следовательно,



откуда получаем соответствие:

$$\begin{array}{l} r_{\text{N-F}}(\text{NF}_3) = 136 \text{ pm}, \\ r_{\text{N-F}}(\text{NHF}_2) = 140 \text{ pm}, \\ r_{\text{N-F}}(\text{NH}_2\text{F}) = 142 \text{ pm}. \end{array}$$

1.4 — Образование бинарного фторида

Продукт — **дифторид диазота**, N_2F_2 , с последовательностью связей $\text{F}-\text{N}=\text{N}-\text{F}$. Благодаря двойной связи азот-азот возможны два геометрических изомера:

- **цис-(Z)-дифтордиазен**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}\backslash\text{F}$: атомы фтора расположены по одну сторону двойной связи.
- **транс-(E)-дифтордиазен**, $\text{F}/\text{N}=\text{N}/\text{F}$: атомы фтора расположены по разные стороны двойной связи.

Обе структуры плоские. Стереохимия двойной связи закодирована наклонными чертами в записях SMILES.

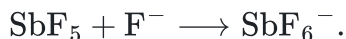
Объединение двух молекул дифторамина с отщеплением двух молекул фтороводорода даёт



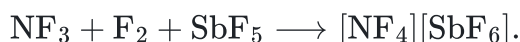
В обеих частях уравнения содержится по два атома азота, два атома водорода и четыре атома фтора.

1.5 — Образование соли тетрафтораммония

Сильный акцептор фторид-иона может стабилизировать противоион, образующийся при фторировании. **Пентафторид сурьмы**, SbF_5 , подходит для этой цели, поскольку присоединяет фторид-ион с образованием гексафтороантимонат(V)-иона:



Суммарное уравнение реакции с молекулярным фтором, F_2 , FF , имеет вид



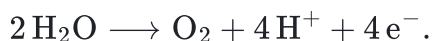
Продукт содержит:

- **Ион тетрафтораммония**, NF_4^+ , $[\text{N}^+](\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, с **тетраэдрической** геометрией.
- **Гексафтороантимонат(V)-ион**, SbF_6^- , $\text{F}[\text{Sb}^-](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$, с **октаэдрической** геометрией.

Запись SMILES реагента представляет мономерную единицу SbF_5 , молекулярная геометрия которой соответствует тригональной бипирамиде. Ионные записи SMILES с разделением точками задают составляющие соль ионы, но не их упаковку в кристалле.

1.6 — Гидролиз и снижение выхода кислорода

Степень окисления азота изменяется от +5 в NF_4^+ до +3 в NF_3 , при этом каждый атом азота принимает два электрона. Эти электроны отдаёт вода, окисляясь до молекулярного кислорода:



Соответствующая полуреакция восстановления азота:



Складывая эти уравнения и записывая два фторид-иона вместе с двумя протонами в виде фтороводорода, получаем

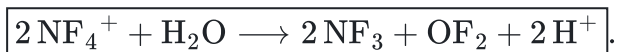


Здесь вода — H_2O , $\text{O}=\text{O}$; молекулярный кислород — O_2 , $\text{O}=\text{O}$; ион водорода — H^+ , $[\text{H}^+]$.

Следовательно, теоретическое мольное соотношение равно

$$\left(\frac{n(\text{O}_2)}{n(\text{NF}_3)} \right)_{\text{main}} = \frac{1}{2}.$$

Возможная конкурирующая реакция представляет собой фторирование воды с образованием **дифторида кислорода**, OF_2 , FOF :



В этой реакции степень окисления кислорода изменяется от -2 до $+2$, при этом высвобождаются четыре электрона, необходимые для восстановления двух ионов тетрафтораммония. Дифторид кислорода имеет **угловую форму молекулы**.

В обоих случаях на каждый ион тетрафтораммония образуется одна молекула трифторида азота, однако в побочной реакции молекулярный кислород не образуется. Поэтому она сохраняет количественное образование NF_3 , но уменьшает наблюдаемое соотношение $\text{O}_2 : \text{NF}_3$ до значения ниже $1 : 2$.

1.7 — Определение соли

На каждый моль образовавшегося трифторида азота продукты содержат

$$3 + 2(2.5) = 8$$

молей атомов фтора. Таким образом, в соли **на каждый атом азота приходится восемь атомов фтора**.

Используя стандартные атомные молярные массы $M(\text{F}) = 19.00$ и $M(\text{N}) = 14.01 \text{ g mol}^{-1}$, получаем массу соли, соответствующую одному молю атомов азота:

$$\frac{8(19.00)}{0.656} = 231.7 \text{ g}.$$

После вычитания масс азота и фтора масса, приходящаяся на оставшийся компонент, составляет

$$231.7 - 14.01 - 8(19.00) = 65.7 \text{ g}$$

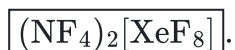
на моль атомов азота.

Удвоенное значение равно

$$2(65.7) = 131.4 \text{ g mol}^{-1},$$

что соответствует ксенону, $M(\text{Xe}) = 131.29 \text{ g mol}^{-1}$. Следовательно, на два катиона тетрафтораммония приходится один атом ксенона.

На одну формульную единицу приходится шестнадцать атомов фтора. Восемь из них входят в состав двух катионов, а оставшиеся восемь — в состав двухзарядного аниона:

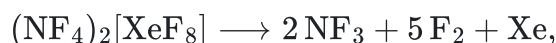


Этот анион — **октафтороксенат(VI)**, XeF_8^{2-} , $[\text{Xe}-2](\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})(\text{F})\text{F}$. Ксенон имеет степень окисления +6, поскольку

$$x + 8(-1) = -2 \implies x = +6.$$

Анион имеет **координационную геометрию квадратной антипризмы**, которая не закодирована в его записи SMILES.

Уравнение разложения с расставленными коэффициентами:



где элементарный ксенон имеет запись SMILES $[\text{Xe}]$. Отсюда получаем

$$\frac{n(\text{F}_2)}{n(\text{NF}_3)} = \frac{5}{2} = 2.5.$$

Наконец,

$$M_{\text{соли}} = 2(14.01) + 131.29 + 16(19.00) = 463.31 \text{ g mol}^{-1},$$

и

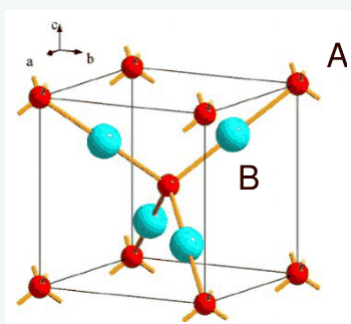
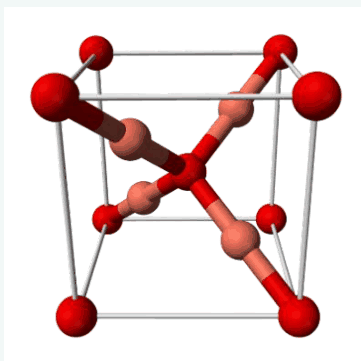
$$w_{\text{F}} = \frac{16(19.00)}{463.31} \times 100\% = 65.6148\% \approx \boxed{65.6\%}.$$

Оба экспериментальных условия выполнены.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 2: Оксид меди(I)

Одним из первых материалов, использованных в твердотельной электронике, был красный оксид меди(I). В настоящее время интерес к нему возрождается, поскольку он может служить нетоксичным и дешёвым компонентом солнечных элементов.



На двух рисунках выше изображена кубическая элементарная ячейка кристалла Cu_2O . Параметр решётки этой структуры составляет 427.0 пм.

2.1.1 Какие атомы (А или В) являются атомами меди?

Какую базовую структуру (примитивную кубическую, гранецентрированную кубическую, объёмноцентрированную кубическую, алмазную) образуют атомы А и какую структуру образуют атомы В?

Каковы координационные числа атомов?

2.1.2 Рассчитайте наименьшие расстояния $\text{O}-\text{O}$, $\text{Cu}-\text{O}$ и $\text{Cu}-\text{Cu}$ в этой структуре.

2.1.3 Какова плотность чистого оксида меди(II)?

Распространённым дефектом этого кристалла является отсутствие некоторых атомов меди при неизменной кислородной подрешётке. Был исследован состав одного из таких образцов кристалла, и установлено, что 0.2% всех атомов меди имеют степень окисления +2.

2.2 Какой процент обычных позиций меди в этом образце кристалла вакантен? Чему равно x в эмпирической формуле кристалла Cu_{2-x}O ?

Оксид меди(II) нерастворим в воде. Он устойчив в сухом воздухе, однако влага воздуха катализирует его превращение (реакция 1). При растворении оксида меди(II) в разбавленной серной кислоте образуется голубой раствор, содержащий осадок, без выделения газа (реакция 2). При использовании горячей концентрированной серной кислоты осадок не остаётся, но образуется газ с запахом (реакция 3). Тот же газ образуется при растворении осадка, полученного в реакции 2, в горячей концентрированной серной кислоте.

2.3 Напишите уравнения реакций (1-3), расставив коэффициенты.

Оксид меди(II) можно получить несколькими способами. Нагревание меди на воздухе — распространённый метод синтеза полупроводникового Cu_2O . В атмосфере чистого кислорода три медьсодержащих вещества ($\text{Cu}(\text{s})$, $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ или $\text{CuO}(\text{s})$) потенциально могут превращаться друг в друга.

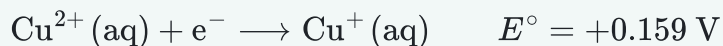
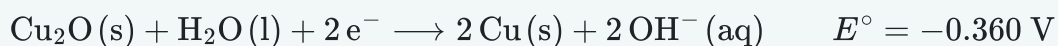
Предположим, что приведённые для 10^5 Па значения $\Delta_f H^\circ$ и S° не зависят от температуры:

Вещество	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{s})$	0	65
$\text{O}_2(\text{g})$	0	244
$\text{CuO}(\text{s})$	-156	103
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-170	180

2.4. Определите температурные интервалы термодинамической устойчивости меди и её оксидов, если такие интервалы существуют, в диапазоне от 500 до 1500 К в атмосфере кислорода при давлении 10^5 Па.

Необходимые данные приведены для 298 К. Используйте эту температуру в дальнейших расчётах:

$$K_{\text{sp}}(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2 \times 10^{-19}$$



Один из способов получения Cu_2O — анодное окисление меди. Электролиз водного щелочного раствора (например, NaOH) с медным анодом и платиновым катодом может приводить к образованию оксида меди(II) на аноде.

2.5 Напишите уравнения полуреакций электродных процессов при анодном получении Cu_2O в растворе NaOH с платиновым катодом и медным анодом.

Другой способ — электролитическое восстановление ионов меди(II) в растворе.

2.6.1 Напишите уравнение полуреакции катодного процесса, приводящего к образованию Cu_2O в кислой среде.

Используем раствор Cu^{2+} с концентрацией $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ и проведём электролиз с платиновыми электродами.

2.6.2 Каково максимальное значение pH этого раствора, при котором концентрация меди(II) может сохраняться равной $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$?

При слишком низком pH восстановление до металлической меди предпочтительнее образования оксида меди(II).

2.6.3 Каково минимальное значение pH, при котором катодное получение Cu_2O в растворе Cu^{2+} ($c = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$) ещё возможно?

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **2.1.1: В — медь; А — кислород.** А образует объёмноцентрированную кубическую подрешётку; В образует гранецентрированную кубическую подрешётку. Координационное число меди равно **2**, координация линейная; координационное число кислорода равно **4**, координация тетраэдрическая.

- **2.1.2:**

$$d_{\text{O-O}} = 369.8 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-O}} = 184.9 \text{ pm}, \quad d_{\text{Cu-Cu}} = 301.9 \text{ pm}$$

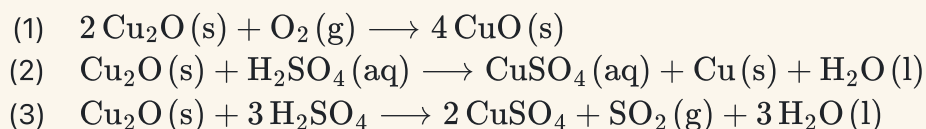
- **2.1.3:**

$$\rho = 6.104 \text{ g cm}^{-3} \approx 6.10 \text{ g cm}^{-3}$$

- **2.2:** Рассчитанная доля вакантных позиций меди составляет $0.1996\% \approx 0.20\%$.

$$x = 0.003992 \approx 0.004, \quad \text{Cu}_{1.996}\text{O}$$

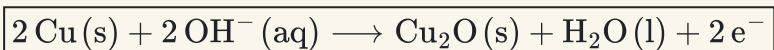
• 2.3:



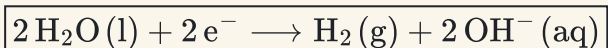
Влага способствует протеканию реакции 1; в реакции 3 используется горячая концентрированная серная кислота.

- 2.4: Пусть $T_* = 1479.17 \text{ K}$. CuO устойчив при $500 \text{ K} \leq T < T_*$; при T_* оба оксида сосуществуют; Cu_2O устойчив при $T_* < T \leq 1500 \text{ K}$. Металлическая медь в указанных условиях **не имеет интервала термодинамической устойчивости**.

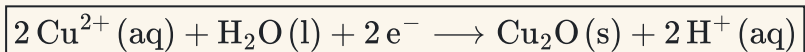
- 2.5: Медный анод:



Платиновый катод:



• 2.6.1:



- 2.6.2: $\text{pH}_{\text{max}} = 5.15$.

- 2.6.3: $\text{pH}_{\text{min}} \approx 2.71$ — предельное значение, при котором интервал потенциалов для селективного получения оксида исчезает.

Решение

Используемые ниже молекулы и ионы имеют следующие названия и записи SMILES:

Частица	SMILES
Вода, H_2O	<chem>O</chem>
Кислород, O_2	<chem>O=O</chem>
Водород, H_2	<chem>[H][H]</chem>
Серная кислота, H_2SO_4	<chem>OS(=O)(=O)O</chem>
Диоксид серы, SO_2	<chem>O=S=O</chem>
Ион меди(I), Cu^+	<chem>[Cu+]</chem>
Ион меди(II), Cu^{2+}	<chem>[Cu+2]</chem>
Ион водорода, H^+	<chem>[H+]</chem>
Гидроксид-ион, OH^-	<chem>[OH-]</chem>
Сульфат-ион, SO_4^{2-}	<chem>[O-]S(=O)(=O)[O-]</chem>
Ион натрия, Na^+	<chem>[Na+]</chem>

Ионный состав сульфата меди(II) выражается записью SMILES [Cu+2].[O-]S(=O)(=O)[O-], а гидроксида натрия — [Na+].[OH-]. Формальные ионные представления формульных единиц оксида меди(I), оксида меди(II) и гидроксида меди(II) имеют вид [Cu+].[Cu+].[O-2], [Cu+2].

$[O-2]$ и $[Cu+2] \cdot [OH-] \cdot [OH-]$ соответственно. Эти записи с несвязанными фрагментами не описывают гидратацию или протяжённые структуры твёрдых веществ. Координационная геометрия оксида подробно описана ниже.

Для численных расчётов используем стандартные константы $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ и $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$, а также атомные молярные массы $M(Cu) = 63.55$ и $M(O) = 16.00 \text{ g mol}^{-1}$. В расчётах для водных растворов приближённо заменяем активности концентрациями, отнесёнными к 1 mol dm^{-3} , и принимаем $pK_w = 14.00$ при 298 K.

2.1.1 — Идентификация атомов, подрешётки и координация

Атомы A занимают восемь вершин и центр объёма ячейки. Поэтому их число на элементарную ячейку равно

$$N_A = 8 \left(\frac{1}{8} \right) + 1 = 2.$$

Четыре атома B полностью находятся внутри элементарной ячейки, поэтому

$$N_B = 4.$$

Соотношение $B : A = 2 : 1$ вместе с составом Cu_2O позволяет установить, что **B — медь, а A — кислород**.

Расположение A в вершинах и центре объёма соответствует объёмноцентрированной кубической структуре. Позиции B образуют гранецентрированную кубическую подрешётку, смещённую относительно общепринятого начала координат гранецентрированной кубической ячейки.

Удобный набор дробных координат имеет вид

$$\begin{aligned} O : & (0, 0, 0), \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \\ Cu : & \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right), \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4} \right), \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4} \right). \end{aligned}$$

Каждый атом меди находится посередине между двумя атомами кислорода вдоль направления пространственной диагонали. Два соседних атома кислорода лежат с ним на одной прямой, что даёт **координационное число 2 и координационный угол 180°** .

У каждого атома кислорода четыре ближайших атома меди, расположенных в направлениях к чередующимся вершинам куба. Они образуют правильный тетраэдр, что даёт **координационное число 4** и углы приблизительно 109.47° .

2.1.2 — Кратчайшие межатомные расстояния

Пусть $a = 427.0 \text{ pm}$.

В объёмноцентрированной кубической подрешётке кислорода кратчайшее расстояние — от вершины до центра объёма:

$$d_{O-O} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2}a = \boxed{369.8 \text{ pm}}.$$

Атом меди находится посередине такого отрезка от вершины до центра:

$$d_{Cu-O} = \frac{\sqrt{3}}{4}a = \boxed{184.9 \text{ pm}}.$$

Две ближайшие позиции меди смещены друг относительно друга на половину ребра ячейки вдоль каждой из двух осей:

$$d_{\text{Cu-Cu}} = \sqrt{\left(\frac{a}{2}\right)^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2} = \frac{a}{\sqrt{2}} = \boxed{301.9 \text{ pm}}.$$

2.1.3 — Плотность

На элементарную ячейку приходится четыре атома меди и два атома кислорода, что соответствует $Z = 2$ формульным единицам Cu_2O .

$$M(\text{Cu}_2\text{O}) = 2(63.55) + 16.00 = 143.10 \text{ g mol}^{-1}.$$

Поскольку

$$a = 427.0 \text{ pm} = 4.270 \times 10^{-8} \text{ cm},$$

объём элементарной ячейки равен

$$V_{\text{cell}} = a^3 = 7.78545 \times 10^{-23} \text{ cm}^3.$$

Таким образом,

$$\rho = \frac{ZM}{N_A a^3} = \frac{2(143.10)}{(6.022 \times 10^{23})(7.78545 \times 10^{-23})} = \boxed{6.104 \text{ g cm}^{-3}}.$$

2.2 — Вакансии меди

Пусть $f = 0.002$ — доля меди(II) среди фактически присутствующих атомов меди. Средняя степень окисления меди в занятых позициях равна

$$(1 - f)(+1) + f(+2) = 1 + f = 1.002.$$

В расчёте на один атом кислорода в Cu_{2-x}O условие электронейтральности требует

$$(2 - x)(1.002) = 2.$$

Следовательно,

$$x = 2 - \frac{2}{1.002} = \frac{0.004}{1.002} = \boxed{0.003992 \approx 0.004}.$$

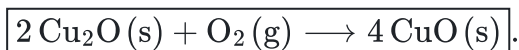
На каждый атом кислорода приходится две обычные позиции меди. Поэтому процент вакантных позиций равен

$$\frac{x}{2} \times 100\% = \frac{0.002}{1.002} \times 100\% = \boxed{0.1996\% \approx 0.20\%}.$$

Каждый ион меди(II) вносит один дополнительный положительный заряд по сравнению с медью(I), компенсируя отсутствие одного иона меди(I). Небольшое различие между 0.2000% и 0.1996% связано с разными знаменателями: числом занятых позиций меди и числом всех обычных позиций меди.

2.3 — Реакции оксида меди(I)

Во влажном воздухе кислород окисляет медь(I) до меди(II). Вода способствует реакции, не расходуясь в суммарном уравнении:



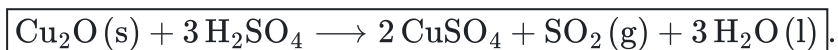
В разбавленной серной кислоте медь(I) диспропорционирует:



Один центр меди(I) окисляется до меди(II), а другой восстанавливается до металлической меди. Голубая окраска раствора обусловлена гидратированными ионами меди(II), а твёрдым продуктом является металлическая медь. С учётом протонирования оксида получаем



Горячая концентрированная серная кислота действует как окислитель. Оба атома меди достигают степени окисления +2, а сера восстанавливается из степени окисления +6 до +4 с образованием диоксида серы:



Это также объясняет, почему осадок меди из реакции 2 растворяется в горячей концентрированной серной кислоте с выделением того же газа:



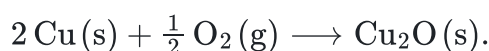
2.4 — Интервалы термодинамической устойчивости

При указанном давлении кислорода

$$p_{\text{O}_2} = p^\circ = 10^5 \text{ Pa},$$

а активности чистых твёрдых веществ равны единице. Следовательно, энергии Гиббса реакций равны их стандартным значениям.

Сначала рассмотрим окисление меди до оксида меди(I):



Энтальпия и энтропия реакции равны

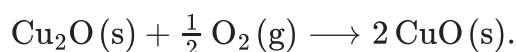
$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= -170 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_r S^\circ &= 180 - 2(65) - \frac{1}{2}(244) = -72 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta_r G^\circ = -170 + 0.072T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Эта величина отрицательна во всём диапазоне 500–1500 K: она изменяется от -134 до -62 kJ mol^{-1} . Следовательно, металлическая медь неустойчива к окислению во всём рассматриваемом интервале.

Для сравнения двух оксидов используем реакцию



Для этой реакции

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ &= 2(-156) - (-170) = -142 \text{ kJ mol}^{-1}, \\ \Delta_r S^\circ &= 2(103) - 180 - \frac{1}{2}(244) = -96 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}. \end{aligned}$$

Следовательно,

$$\Delta_r G^\circ = -142 + 0.096T \text{ kJ mol}^{-1}.$$

Равновесие между оксидами устанавливается, когда эта величина равна нулю:

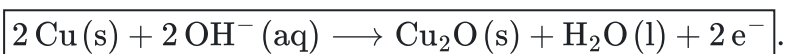
$$T_* = \frac{142}{0.096} = \boxed{1479.17 \text{ K}}.$$

Ниже T_* термодинамически выгодно окисление до CuO ; выше T_* термодинамически выгодна обратная реакция.

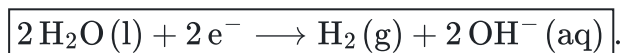
Температура	Термодинамически устойчивая медьсодержащая фаза
$500 \text{ K} \leq T < T_*$	CuO (s)
$T = T_*$	CuO (s) и $\text{Cu}_2\text{O (s)}$ сосуществуют
$T_* < T \leq 1500 \text{ K}$	$\text{Cu}_2\text{O (s)}$

2.5 — Анодное получение оксида меди(I)

На медном аноде медь окисляется из степени окисления 0 до +1. Обращая данную в условии полуреакцию восстановления оксида, получаем



На платиновом катоде вода восстанавливается до водорода:

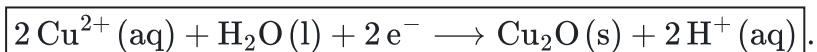


Сложение двух полуреакций даёт суммарный электролитический процесс:



2.6.1 — Катодное образование оксида меди(I) в кислой среде

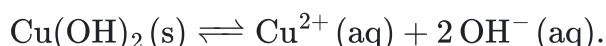
Два иона меди(II) принимают по одному электрону, образуя два центра меди(I). Источником кислорода оксида служит вода; уравнивание числа атомов водорода в кислом растворе даёт



Суммарный заряд каждой стороны равен +2.

2.6.2 — Максимальное значение pH до осаждения гидроксида меди(II)

Предельное условие — насыщение раствора гидроксидом меди(II):



Таким образом,

$$K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^{2+}][\text{OH}^-]^2.$$

При $[\text{Cu}^{2+}] = 0.100 \text{ mol dm}^{-3}$

$$[\text{OH}^-]_{\text{max}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-19}}{0.100}} = \sqrt{2 \times 10^{-18}} = 1.414 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$\text{pOH} = -\log_{10}(1.414 \times 10^{-9}) = 8.8495,$$

$$\boxed{\text{pH}_{\text{max}} = 14.00 - 8.8495 = 5.1505 \approx 5.15}.$$

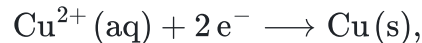
Выше этого значения pH выпадение осадка не позволяет концентрации растворённой меди(II) сохраняться на заданном уровне.

2.6.3 — Минимальное значение pH для катодного получения оксида

При 298 К введём коэффициент Нернста

$$s = \frac{2.303RT}{F} = 0.05913 \text{ V}.$$

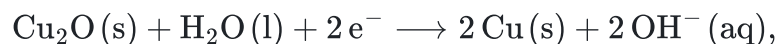
Для непосредственного осаждения меди



равновесный восстановительный потенциал при заданной концентрации равен

$$E_{\text{m}} = 0.337 + \frac{s}{2} \log_{10}(0.100) = 0.337 - \frac{s}{2} = \boxed{0.3074 \text{ V}}.$$

Для восстановления оксида меди(II) до меди



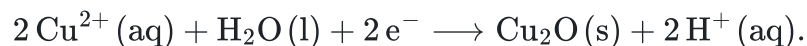
уравнение Нернста даёт

$$E_{\text{o}} = -0.360 - \frac{s}{2} \log_{10}[\text{OH}^{-}]^2 = -0.360 - s \log_{10}[\text{OH}^{-}].$$

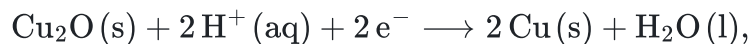
Используя $\log_{10}[\text{OH}^{-}] = \text{pH} - 14.00$, получаем

$$E_{\text{o}} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}) = 0.4678 - 0.05913 \text{ pH}.$$

Чтобы установить условие осаждения оксида, обозначим через E_{f} равновесный восстановительный потенциал реакции



Складывая эту реакцию с реакцией восстановления оксида, записанной для кислой среды,



получаем



Поскольку энергии Гиббса складываются, а в каждой из составляющих полуреакций переносятся два электрона,

$$-2FE_{\text{f}} - 2FE_{\text{o}} = -4FE_{\text{m}},$$

откуда

$$E_{\text{f}} = 2E_{\text{m}} - E_{\text{o}}.$$

Селективное осаждение оксида становится возможным, когда потенциал его осаждения положительнее потенциала непосредственного осаждения металла:

$$E_{\text{f}} > E_{\text{m}}.$$

С учётом приведённого выше соотношения это эквивалентно условию

$$E_{\text{m}} > E_{\text{o}}.$$

Следовательно, предельное значение pH удовлетворяет уравнению

$$0.337 - \frac{s}{2} = -0.360 + s(14.00 - \text{pH}_{\text{min}}).$$

После преобразования получаем

$$\text{pH}_{\text{min}} = 14.50 - \frac{0.697}{s} = 14.50 - \frac{0.697}{0.0591296} = \boxed{2.7123 \approx 2.71}.$$

На этой границе потенциалы осаждения металла, осаждения оксида и восстановления оксида до металла совпадают. При pH чуть выше этой границы существует конечный интервал электродных потенциалов, в котором возможно осаждение оксида без непосредственного осаждения меди.

Объединяя этот предел с результатом пункта 2.6.2, получаем термодинамический рабочий интервал

$$2.71 < \text{pH} \leq 5.15,$$

где верхняя граница соответствует началу насыщения раствора гидроксидом меди(II).

Решение проверено по официальному решению.

Задача 3: Определение йода в йодированной соли

Йододефицит представляет особую проблему для Грузии, поскольку она расположена в регионе с низким содержанием йода в почве и воде. Йододефицит можно эффективно и с небольшими затратами предотвратить, обогащая пищевую соль небольшими количествами йода. Поэтому важное значение имеют методы анализа соли на содержание йода. Согласно действующим в Грузии нормативам, йодированная соль должна содержать от 25 до 55 ppm йода (1 ppm = 1 мг йода/кг соли).

В большинстве случаев соль йодируют добавлением йодата калия (KIO_3). Содержание йодата в образцах соли можно определить методом йодометрического титрования. В типичной методике 10.000 г образца йодированной соли растворяют в 100 cm^3 водного раствора HCl ($c = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$), к которому добавлено 1.0 г KI . Затем раствор титруют водным раствором тиосульфата натрия ($c = 0.00235 \text{ mol dm}^{-3}$), определяя конечную точку титрования с помощью крахмала; на это расходуется 7.50 cm^3 титранта.

3.1.1 Напишите уравнение реакции йодата с избытком йодида в кислом растворе в сокращённой ионной форме, расставив коэффициенты.

3.1.2 Напишите уравнение реакции, протекающей при титровании тиосульфатом, в сокращённой ионной форме, расставив коэффициенты.

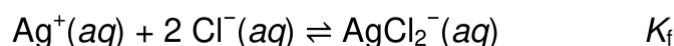
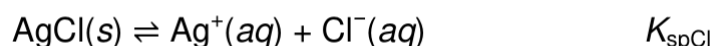
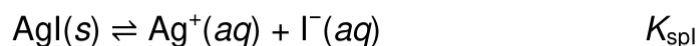
3.1.3 Рассчитайте содержание йода в данном образце соли в ppm.

Менее распространённым реагентом для йодирования соли является йодид калия, содержание которого трудно определить йодометрическим титрованием.

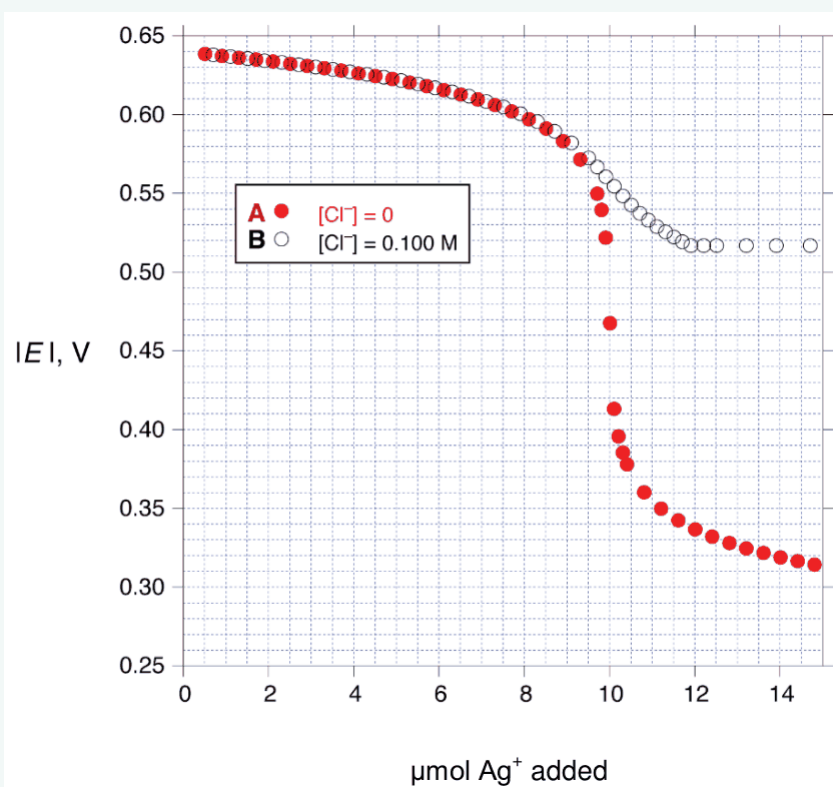
Один из возможных методов определения йодида в присутствии хлорида — потенциометрическое титрование. Однако в присутствии больших количеств хлорида этот метод не отличается высокой точностью. При использовании этого метода серебряную проволоку погружают в анализируемый раствор, содержащий йодид и хлорид, и постепенно добавляют в раствор ионы серебра. Потенциал серебряной проволоки измеряют относительно электрода сравнения, представляющего собой серебряную проволоку в растворе AgNO_3 ($c = 1.000 \text{ mol dm}^{-3}$). Измеренные потенциалы

отрицательны; приводятся их абсолютные значения. Объем анализируемого раствора составляет 1.000 dm^3 (можно считать, что он не изменяется при добавлении ионов серебра), а $t = 25.0^\circ \text{C}$.

Результаты этого эксперимента определяются тремя равновесиями: растворением AgI(s) [K_{spI}] и AgCl(s) [K_{spCl}] и образованием $\text{AgCl}_2^-(\text{aq})$ [K_f]. (Йодид также образует комплексные ионы с серебром, но при очень низких концентрациях йодида в данном эксперименте этим можно пренебречь).



Ниже приведены результаты двух экспериментов, в которых измеряли наблюдаемый потенциал в зависимости от количества добавленных ионов серебра в молях. Эксперимент **A** (закрашенные кружки) проводили с 1.000 dm^3 раствора йодида с концентрацией $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, не содержащего хлорид-ионов. Эксперимент **B** (незакрашенные кружки) проводили с 1.000 dm^3 раствора с концентрацией йодида $1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ и концентрацией хлорида $1.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.



Добавлено $\mu\text{mol Ag}^+$	$ E $, V, эксп. A	$ E $, V, эксп. B
1.00	0.637	0.637
3.00	0.631	0.631
5.00	0.622	0.622
7.00	0.609	0.610

Добавлено $\mu\text{mol Ag}^+$	$ E $, V, эксп. А	$ E $, V, эксп. В
9.00	0.581	0.584
10.0	0.468	0.558
11.0	0.355	0.531
12.0	0.337	0.517
13.0	0.327	0.517
15.0	0.313	0.517

3.2.1 Выберите подходящие экспериментальные данные и используйте их для расчёта произведения растворимости AgI , (K_{spI}).

3.2.2 Выберите подходящие экспериментальные данные и используйте их для расчёта произведения растворимости AgCl , (K_{spCl}).

3.2.3 Выберите подходящие экспериментальные данные и используйте их для расчёта K_f . Для этого расчёта вам могут потребоваться значения K_{spI} или K_{spCl} . Если вы не смогли выполнить расчёты в **3.2.1** или **3.2.2**, вы можете без потери баллов использовать произвольные значения $K_{\text{spI}} = 1.00 \times 10^{-15}$ и $K_{\text{spCl}} = 1.00 \times 10^{-9}$.

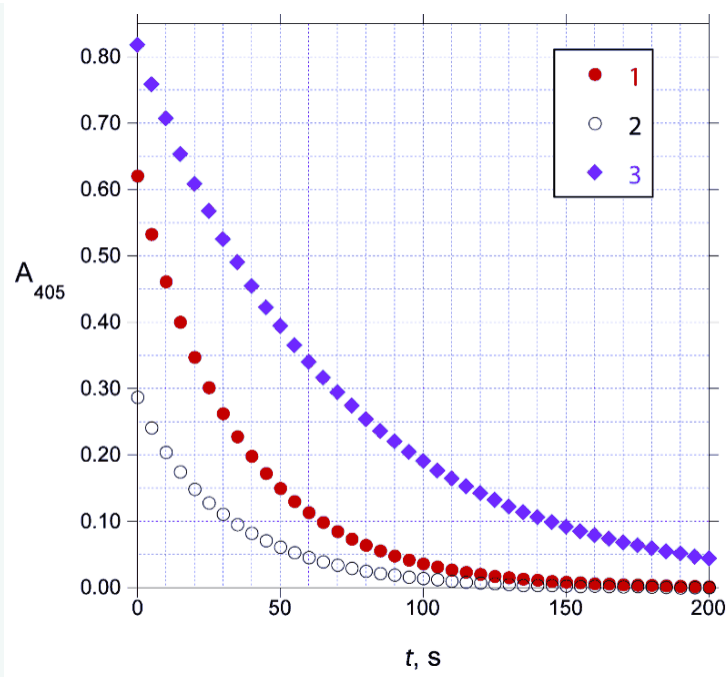
Более практичный аналитический метод, нечувствительный к присутствию хлорида, основан на реакции Санделла—Кольтгофа. Это реакция H_3AsO_3 с Ce(IV) с образованием Ce(III) в кислом растворе, которую сильно катализирует йодид-ион.

3.3.1 Напишите в сокращённой ионной форме, расставив коэффициенты, уравнения реакции церия(IV) с H_3AsO_3 в кислом растворе, а также реакций церия(IV) с частицей, содержащей элемент йод, и H_3AsO_3 с частицей, содержащей элемент йод, которые могли бы правдоподобно объяснить каталитическое действие йодида в суммарной реакции.

За реакцией Ce(IV) с H_3AsO_3 можно следить, измеряя оптическую плотность при 405 нм, поскольку Ce(IV) имеет оранжевую окраску и значительно поглощает свет при 405 нм, тогда как остальные реагенты и продукты бесцветны и практически не поглощают свет. Было проведено три опыта, каждый в $0.50 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ при 25.0°C , со следующими начальными концентрациями:

Опыт	$[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0$, (mol dm^{-3})	$[\text{Ce(IV)}]_0$, (mol dm^{-3})	$[\text{I}^-]_0$, (mol dm^{-3})
1	0.01250	0.00120	$1.43 \cdot 10^{-6}$
2	0.00625	0.00060	$1.43 \cdot 10^{-6}$
3	0.01250	0.00120	$7.16 \cdot 10^{-7}$

Аналитик запускал реакции, смешивая реагенты в кювете. После небольшой задержки, различавшейся от опыта к опыту, начинали измерять оптическую плотность; момент первого измерения принимали за $t = 0 \text{ s}$. Полученные данные приведены ниже:



t, s	A_{405} , опыт 1	A_{405} , опыт 2	A_{405} , опыт 3
0	0.621	0.287	0.818
20	0.348	0.149	0.608
40	0.198	0.083	0.455
60	0.113	0.046	0.340
80	0.064	0.025	0.254
100	0.037	0.014	0.191

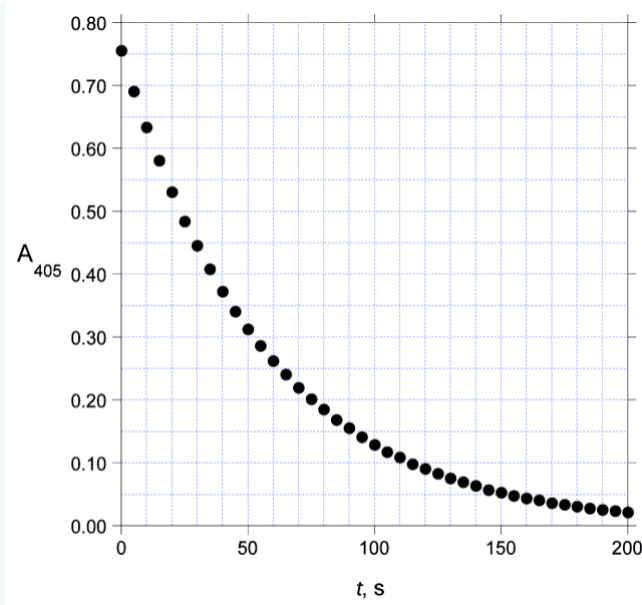
В этих условиях ($0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, 25.0°C) кинетическое уравнение реакции можно записать в виде

$$\text{Скорость} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{Ce(IV)}]^n[\text{I}^-]^p$$

где m , n и p — целые числа.

3.3.2. Определите значения m , n и p и рассчитайте значение k (обязательно укажите единицы измерения).

Образец йодированной соли массой 1.000 г растворяют в воде, получая 10.00 cm^3 раствора. Аликвоту этого раствора объёмом 0.0500 cm^3 добавляют к смеси 1.000 cm^3 раствора $0.025 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{AsO}_3$ в $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и 0.800 cm^3 $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. К этой смеси добавляют 0.200 cm^3 раствора $0.0120 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ce(NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$ в $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ и измеряют оптическую плотность при 405 нм в зависимости от времени при 25.0°C :



t, s	A_{405}
0	0.756
20	0.531
40	0.373
60	0.262
80	0.185
100	0.129

3.3.3. Рассчитайте содержание йода в данном образце соли в ppm.

Условие переведено с официального английского текста.

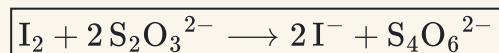
Ответы

Названия частиц и SMILES приведены в соответствующих частях решения. Приведённые ниже константы равновесия выражены через концентрации.

- **3.1.1**



- **3.1.2**



- **3.1.3** 37.3 ppm йода.

- **3.2.1**

$$K_{\text{spI}} \approx 1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

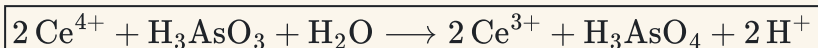
- **3.2.2**

$$K_{\text{spCl}} \approx 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$$

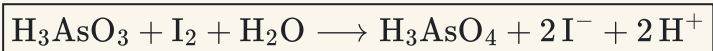
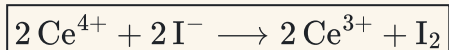
- 3.2.3

$$K_f \approx 1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

- 3.3.1 Суммарная реакция:



Возможный каталитический цикл:



- 3.3.2

$$m = 0, \quad n = 1, \quad p = 1$$

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Здесь скорость определяется как скорость расходования церия(IV), $-d[\text{Ce}^{4+}]/dt$.

- 3.3.3 Приблизительно 46 ppm йода.

Решение

В численных расчётах используется $M(\text{I}) = 126.90 \text{ g mol}^{-1}$. При 25.0°C $2.303RT/F = 0.05916 \text{ V}$.

Приведённые ниже SMILES задают порядок соединения атомов или ионный состав. Они не описывают сольватацию в воде, кристаллические решётки или перенос электронов, описанный словами.

3.1.1

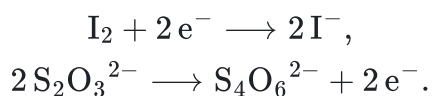
В йодате йод имеет степень окисления +5, а в йодиде — −1. Оба образуют молекулярный йод, степень окисления которого равна нулю. Таким образом, один йодат-ион принимает пять электронов, отдаваемых пятью йодид-ионами. Уравнивая число атомов кислорода и водорода в кислом растворе, получаем



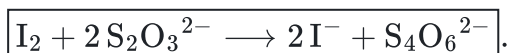
Участвующие частицы: йодат-ион, IO_3^- , $[\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$; йодид-ион, I^- , $[\text{I}-]$; протон, H^+ , $[\text{H}+]$; молекулярный йод, I_2 , II ; и вода, H_2O , O .

3.1.2

Йод восстанавливается до йодида, а два тиосульфат-иона окисляются с образованием одного тетратионат-иона:



Складывая эти полуреакции, получаем



Тиосульфат-иону, $S_2O_3^{2-}$, соответствует SMILES $[O-]S(=O)(=O)[S-]$. Тетратионат-иону, $S_4O_6^{2-}$, соответствует SMILES $[O-]S(=O)(=O)SSS(=O)(=O)[O-]$.

3.1.3

Один моль йодата образует три моля йода, на каждый из которых расходуется два моля тиосульфата. Следовательно,

$$n(\text{IO}_3^-) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{6}.$$

Количество израсходованного тиосульфата равно

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = (0.00235 \text{ mol dm}^{-3})(7.50 \times 10^{-3} \text{ dm}^3) = 1.7625 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

Таким образом,

$$n(\text{IO}_3^-) = 2.9375 \times 10^{-6} \text{ mol}.$$

Каждый йодат-ион содержит один атом йода. Поэтому масса йода, изначально присутствовавшего в соли, равна

$$m_I = (2.9375 \times 10^{-6})(126.90) = 3.7277 \times 10^{-4} \text{ g} = 0.37277 \text{ mg}.$$

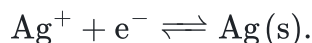
Йодид, добавленный в качестве реагента, не учитывается при определении йода, изначально присутствовавшего в образце. Следовательно,

$$\text{содержание йода} = \frac{0.37277 \text{ mg}}{0.010000 \text{ kg}} = \boxed{37.3 \text{ ppm}}.$$

Это значение находится в указанном диапазоне 25–55 ppm.

3.2.1

Для серебряного электрода



Иону серебра(I) соответствует SMILES $[\text{Ag}^+]$; простое вещество серебро представлено как $[\text{Ag}]$.

Оба электрода имеют одинаковый стандартный электродный потенциал, который сокращается при вычитании их потенциалов. При концентрации в электроде сравнения, равной $1.000 \text{ mol dm}^{-3}$,

$$E = 0.05916 \log_{10} \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{1.000 \text{ mol dm}^{-3}} \right).$$

Поскольку приведённое значение равно $|E| = -E$,

$$\boxed{[\text{Ag}^+] = 10^{-|E|/0.05916} \text{ mol dm}^{-3}}.$$

Выберем эксперимент А при добавлении $10.0 \mu\text{mol}$ серебра. Исходное количество йодида также равно

$$(1.000 \text{ dm}^3)(1.00 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}) = 10.0 \mu\text{mol}.$$

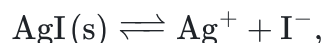
Таким образом, это точка эквивалентности. Хлоридные комплексы отсутствуют, а равенство общих аналитических количеств серебра и йодида требует, чтобы

$$[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-].$$

Используя $|E| = 0.468 \text{ V}$, получаем

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.468/0.05916} = 1.23 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Для равновесия растворения



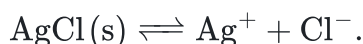
получаем

$$K_{\text{spI}} = [\text{Ag}^+][\text{I}^-] = (1.23 \times 10^{-8})^2 = \boxed{1.5 \times 10^{-16} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

Йодиду серебра(I), AgI, соответствует SMILES ионного состава $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{I}^-]$; эта запись не описывает его кристаллическую решётку.

3.2.2

В эксперименте В потенциал становится постоянным при $|E| = 0.517 \text{ V}$. Это плато указывает на выпадение хлорида серебра в осадок:



Высокая концентрация хлорида остаётся приблизительно равной $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, поэтому сосуществование с твёрдым хлоридом серебра фиксирует концентрацию свободных ионов серебра.

Из потенциала на плато получаем

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.517/0.05916} = 1.82 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Следовательно,

$$K_{\text{spCl}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = (1.82 \times 10^{-9})(0.100) = \boxed{1.8 \times 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}}.$$

Хлорид-иону соответствует SMILES $[\text{Cl}^-]$. Хлориду серебра(I), AgCl, соответствует SMILES ионного состава $[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

3.2.3

Выберем эксперимент В при добавлении $10.0 \mu\text{mol}$ серебра, когда $|E| = 0.558 \text{ V}$.

Концентрация свободных ионов серебра равна

$$[\text{Ag}^+] = 10^{-0.558/0.05916} = 3.70 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}.$$

В этот момент хлорид серебра ещё не выпал в осадок, поскольку

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] \approx 3.70 \times 10^{-11} < K_{\text{spCl}}.$$

Твёрдый йодид серебра присутствует, поэтому

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{\text{spI}}}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1.51 \times 10^{-16}}{3.70 \times 10^{-10}} = 4.08 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

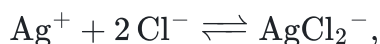
Общие количества серебра и йодида равны. При вычитании уравнений их материального баланса слагаемые, отвечающие осадку йодида серебра, сокращаются, и остаётся

$$[\text{I}^-] = [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}_2^-].$$

Следовательно,

$$[\text{AgCl}_2^-] = 4.08 \times 10^{-7} - 3.70 \times 10^{-10} \approx 4.07 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Для равновесия



константа образования равна

$$K_f = \frac{[\text{AgCl}_2^-]}{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]^2}.$$

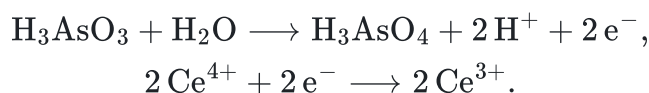
Количество хлорида, связанного в комплекс, пренебрежимо мало по сравнению с $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$, поэтому

$$K_f = \frac{4.07 \times 10^{-7}}{(3.70 \times 10^{-10})(0.100)^2} = \boxed{1.1 \times 10^5 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2}}.$$

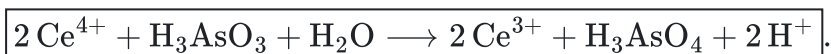
Этот комплекс — дихлоридааргентат(II), AgCl_2^- , со SMILES, содержащим донорно-акцепторные связи, $[\text{Cl}-] \rightarrow [\text{Ag}^+] \leftarrow [\text{Cl}-]$. Его координационная геометрия линейная; эта геометрия не задаётся записью SMILES.

3.3.1

Мышьяк окисляется из степени окисления +3 до +5, отдавая два электрона. Каждый ион церия(IV) принимает один электрон:



Поэтому суммарная реакция имеет вид



Введённые здесь частицы:

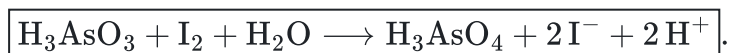
Частица	Название	SMILES
H_3AsO_3	Мышьяковистая кислота	<chem>O[As](O)O</chem>
H_3AsO_4	Мышьяковая кислота	<chem>O=[As](O)(O)O</chem>
Ce^{4+}	Ион церия(IV)	<chem>[Ce+4]</chem>
Ce^{3+}	Ион церия(III)	<chem>[Ce+3]</chem>

Атомы кислорода вокруг мышьяка в мышьяковистой кислоте образуют тригонально-пирамидальное окружение, а в мышьяковой кислоте — приблизительно тетраэдрическое.

Возможный каталитический цикл состоит из окисления йодида церием(IV),



за которым следует восстановление йода мышьяковистой кислотой,



При сложении этих реакций и йод, и йодид сокращаются, и получается суммарная реакция. Йодид регенерируется, что позволяет ему действовать как катализатор. Эти уравнения с расставленными коэффициентами описывают возможный окислительно-восстановительный цикл; соответствующие реакции не обязательно являются элементарными.

3.3.2

Согласно закону Бугера—Ламберта—Бера,

$$A_{405} = \varepsilon l [\text{Ce}^{4+}],$$

поэтому оптическая плотность прямо пропорциональна концентрации церия(IV).

Мышьяковистая кислота находится в значительном избытке. Даже при полном расходе церия(IV) в опыте 1 была бы израсходована лишь доля мышьяковистой кислоты, равная

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]_0}{2[\text{H}_3\text{AsO}_3]_0} = \frac{0.00120}{2(0.01250)} = 0.0480$$

то есть 4.80%. Та же доля относится и к остальным опытам. Поэтому при определении порядков реакции её концентрацию можно считать приблизительно постоянной.

Графики зависимости $\ln A_{405}$ от времени приблизительно линейны. Таким образом, концентрация церия(IV) убывает по закону первого порядка:

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{Ce}^{4+}], \quad \ln A_{405}(t) = \ln A_{405}(0) - k_{\text{obs}}t.$$

Следовательно,

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

Различная задержка перед первым измерением влияет на свободный член, но не на наклон прямой. Поэтому измеренное значение $A_{405}(0)$ нельзя отождествлять с оптической плотностью непосредственно после смешивания.

Линейная аппроксимация по всем шести точкам даёт:

Опыт	$k_{\text{obs}}, \text{ s}^{-1}$
1	2.820×10^{-2}
2	3.007×10^{-2}
3	1.455×10^{-2}

Например, крайние точки опыта 1 дают практически тот же результат:

$$k_{\text{obs},1} = \frac{\ln(0.621/0.037)}{100 \text{ s}} = 2.820 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

При $n = 1$

$$k_{\text{obs}} = k[\text{H}_3\text{AsO}_3]^m[\text{I}^-]^p.$$

В опытах 1 и 2 концентрация йодида одинакова. При уменьшении концентрации мышьяковистой кислоты вдвое значение k_{obs} остаётся приблизительно неизменным. Поскольку порядки реакции — целые числа,

$$\boxed{m = 0}.$$

В опытах 1 и 3 начальные концентрации мышьяковистой кислоты и церия(IV) одинаковы.

Уменьшение концентрации йодида вдвое приводит к приблизительно двукратному уменьшению k_{obs} :

$$\frac{k_{\text{obs},1}}{k_{\text{obs},3}} \approx 1.94, \quad \frac{[\text{I}^-]_{0,1}}{[\text{I}^-]_{0,3}} \approx 2.00.$$

Следовательно,

$$p = 1.$$

Кинетическое уравнение, в котором используется скорость расходования церия(IV), имеет вид

$$-\frac{d[\text{Ce}^{4+}]}{dt} = k[\text{Ce}^{4+}][\text{I}^-].$$

Отдельные оценки k равны

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{0.02820}{1.43 \times 10^{-6}} = 1.97 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_2 &= \frac{0.03007}{1.43 \times 10^{-6}} = 2.10 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}, \\ k_3 &= \frac{0.01455}{7.16 \times 10^{-7}} = 2.03 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}. \end{aligned}$$

Эти результаты позволяют принять характерное значение

$$k \approx 2.0 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

3.3.3

Для неизвестного образца оптическая плотность также убывает экспоненциально. По крайним точкам получаем

$$k_{\text{obs, sample}} = \frac{\ln(0.756/0.129)}{100 \text{ s}} = 1.768 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}.$$

Поскольку $k_{\text{obs}} = k[\text{I}^-]$,

$$[\text{I}^-]_{\text{mixture}} = \frac{1.768 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^4} \approx 8.84 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Общий объём реакционной смеси включает аликвоту раствора соли:

$$V_{\text{mixture}} = 0.0500 + 1.000 + 0.800 + 0.200 = 2.050 \text{ cm}^3.$$

Таким образом, количество йодида в аликвоте равно

$$n_{\text{aliquot}} = (8.84 \times 10^{-7})(2.050 \times 10^{-3}) \approx 1.81 \times 10^{-9} \text{ mol}.$$

Аликвота составляет долю 0.0500/10.00 исходного раствора, поэтому первоначальный образец соли массой 1.000 г содержит

$$n_{\text{I}} = n_{\text{aliquot}} \frac{10.00}{0.0500} \approx 3.62 \times 10^{-7} \text{ mol}.$$

Следовательно, масса йода в нём равна

$$m_{\text{I}} = (3.62 \times 10^{-7})(126.90) \approx 4.60 \times 10^{-5} \text{ g} = 0.0460 \text{ mg}.$$

Наконец,

$$\text{содержание йода} = \frac{0.0460 \text{ mg}}{0.001000 \text{ kg}} \approx \boxed{46 \text{ ppm}}.$$

Содержание йода в этом образце также находится в установленном диапазоне 25–55 ppm.

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

Задача 4: Кинетика: очистка воды и разложение лекарственных препаратов

Применение кинетических исследований в очистке воды

Промышленные отходы являются одной из основных причин загрязнения воды, и для разработки методов очистки сточных вод проводят лабораторные кинетические исследования. 1,4-Диоксан, более известный как диоксан ($C_4H_8O_2$), — промышленный растворитель и побочный продукт производства — является значимым загрязнителем воды. Его можно окислить до безопасных веществ с помощью таких окислителей, как пероксодисульфат, озон или пероксид водорода.

Ниже приведены данные, полученные при кинетическом исследовании окисления диоксана пероксодисульфатом калия ($K_2S_2O_8$) в качестве окислителя и $AgNO_3$ в качестве катализатора при $T = 303.15$ К. За ходом реакции следили, определяя количество непрореагировавшего пероксодисульфата. Концентрация $AgNO_3$, использованная в этом исследовании, составляла $1.00 \cdot 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

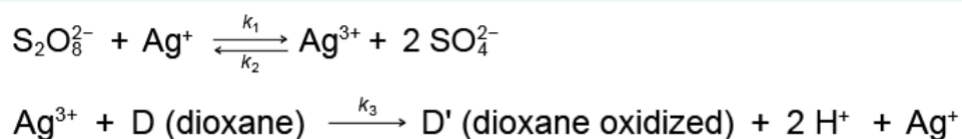
Опыт	Диоксан / mmol dm^{-3}	$K_2S_2O_8$ / mmol dm^{-3}	Начальная скорость / $\text{mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$
1	0.0100	2.50	$1.661 \cdot 10^{-2}$
2	0.0100	5.10	$3.380 \cdot 10^{-2}$
3	0.00500	13.8	$9.200 \cdot 10^{-2}$
4	0.0110	13.8	$9.201 \cdot 10^{-2}$

Во многих странах предельно допустимое содержание диоксана в питьевой воде установлено на уровне $0.35 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Начальная концентрация диоксана в образце воды составляет $40.00 \mu\text{g dm}^{-3}$. Считайте, что для окисления 1 моль диоксана требуется 1 моль пероксодисульфата. Концентрация $AgNO_3$, использованная в этом исследовании, составляла $1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3}$.

4.1.1. Рассчитайте время в минутах, в течение которого необходимо проводить окисление при 303.15 К, чтобы достичь допустимого содержания диоксана, если начальная концентрация $K_2S_2O_8$ составляет $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. Считайте, что кинетическое уравнение, полученное на основании приведённых выше данных, справедливо в этих условиях.

Для окисления диоксана пероксодисульфатом были предложены различные механизмы. Мисра и Гхош (1963) предложили следующий механизм:



4.1.2 Применяя к $Ag(III)$ приближение стационарных концентраций, выведите кинетическое уравнение окисления диоксана.

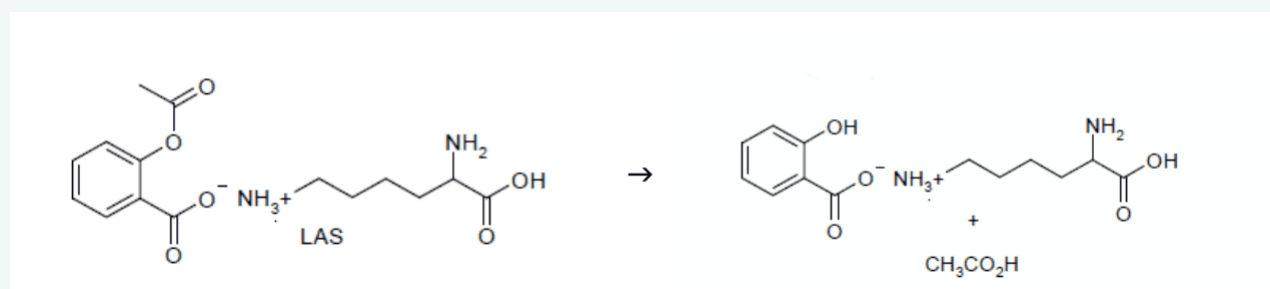
4.1.3 Какие из следующих утверждений верны?

- A) Кинетическое уравнение, основанное на механизме, приведённом в 4.1.2, при очень высоких концентрациях диоксана согласуется с экспериментальными данными из 4.1.1.
- B) Кинетическое уравнение, основанное на механизме, приведённом в 4.1.2, при очень низких концентрациях диоксана согласуется с экспериментальными данными из 4.1.1.
- C) При очень высоких концентрациях диоксана единицы измерения наблюдаемой константы скорости — $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.
- D) При очень низких концентрациях диоксана единицы измерения наблюдаемой константы скорости — $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Разложение лекарственных препаратов — кинетический обзор

Кинетические исследования важны для определения срока годности лекарственного препарата. На срок годности лекарственных препаратов могут влиять различные химические реакции, скорости которых зависят от таких условий, как pH, температура и влажность.

Ацетилсалицилат лизина (LAS) назначают в качестве обезболивающего и противовоспалительного средства под торговым названием Aspegic. При гидролизе LAS образуются салицилат лизина и уксусная кислота.



Гидролиз LAS может протекать по трём различным путям: (a) с кислотным катализом, (b) без катализатора и (c) с основным катализом.

Если [LAS] обозначает концентрацию LAS в момент времени t , то общую скорость реакции гидролиза можно записать в виде

$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{H}}[\text{LAS}][\text{H}^+] + k_{\text{O}}[\text{LAS}] + k_{\text{OH}}[\text{LAS}][\text{OH}^-]$$

где k_{H} , k_{O} и k_{OH} — константы скорости гидролиза с кислотным катализом, без катализатора и с основным катализом соответственно. Общая константа скорости определяется следующим образом:

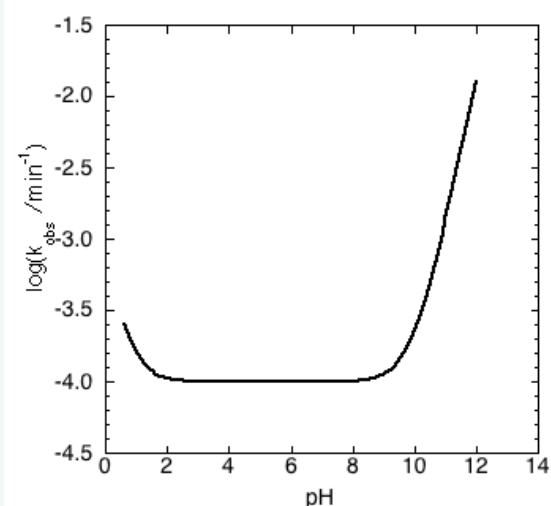
$$-\frac{d[\text{LAS}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{LAS}]$$

4.2.1 Запишите выражение для k_{obs} через k_{H} , k_{O} , k_{OH} и $[\text{H}^+]$.

Гидролиз LAS проводили при 298.15 K и различных значениях pH (от 0.50 до 13.0).

Благодаря очень низкой начальной концентрации LAS значение pH не изменялось в ходе реакции.

На следующем графике показана зависимость гидролиза LAS от pH.



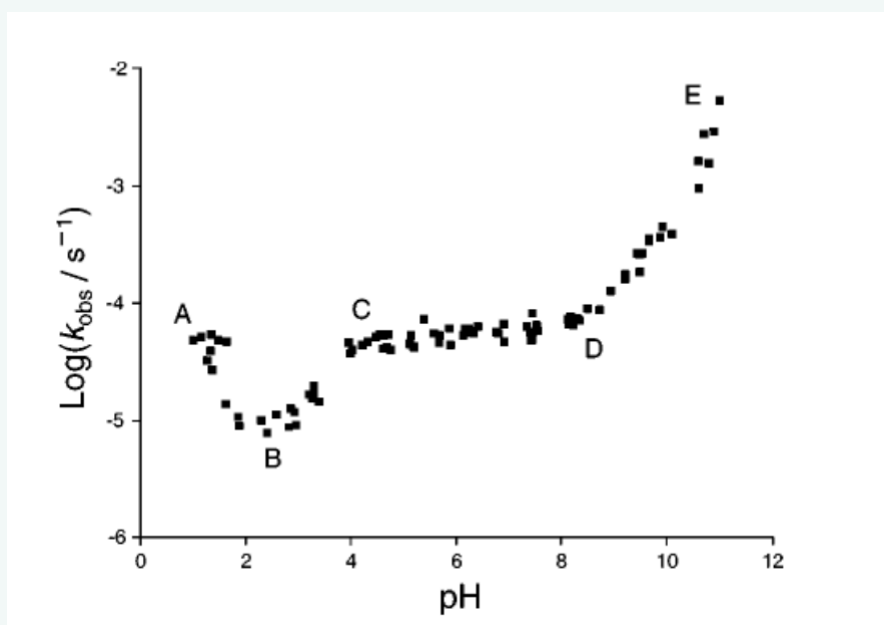
4.2.2 Какие из следующих утверждений верны?

- A) $k_{\text{obs}} \approx k_0$ при pH = 12
- B) $k_{\text{obs}} \approx k_0$ при pH = 5.0
- C) Скорость реакции увеличивается при изменении pH от 0.50 до 1.0.
- D) Скорость реакции увеличивается при изменении pH от 10 до 12.

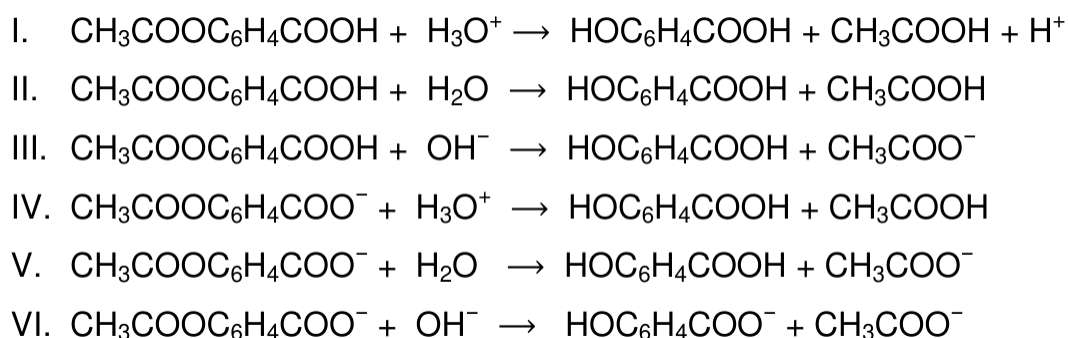
4.2.3 Используя график и приведённые ниже данные, рассчитайте k_{H} , k_0 и k_{OH} . Обязательно укажите единицы измерения.

pH	1.300	5.300	12.180
$\log(k_{\text{obs}} / \text{min}^{-1})$	-3.886	-4.000	-1.726

Ацетилсалициловая кислота, более известная как аспирин, — лекарственное средство, часто используемое для снижения температуры, уменьшения боли и воспаления. Как и в случае LAS, гидролиз аспирина может протекать по различным путям в зависимости от pH. Ниже приведён профиль зависимости скорости гидролиза аспирина от pH при 333.15 K:



Ниже приведены возможные реакции гидролиза аспирина. В зависимости от pH одна или несколько из этих реакций будут преобладать.



4.3.1 Используя график зависимости скорости от pH и приведённые выше реакции, укажите, какие из следующих утверждений верны. ($\text{p}K_{\text{a}}$ аспирина = 3.57 при 333.15 K)

- a) В области C-D преобладает реакция IV
- b) В области C-D преобладает реакция V
- c) В области D-E преобладает реакция VI
- d) В области A-B преобладает реакция II

Установлено, что график зависимости k_{obs} от pH для гидролиза аспирина имеет минимум при определённом значении pH. При 290.15 K были определены следующие константы скорости реакций I, II и III:

k_{H} (реакция I)	k_0 (реакция II)	k_{OH} (реакция III)
$1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$	$2.29 \times 10^{-4} \text{ day}^{-1}$	$3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}$

Ионное произведение воды при 290.15 K можно принять равным 1.0×10^{-14} .

4.3.2 Считая, что протекают только реакции I, II и III, рассчитайте значение pH в минимуме.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Здесь D обозначает диоксан, а $K_{\text{w}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$.

- **4.1.1:** $t \approx 14.2 \text{ min}$.
- **4.1.2:**

$$-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3 [D]}.$$

- **4.1.3:** A и C.
- **4.2.1:**

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

- **4.2.2:** B и D.

• 4.2.3:

$$k_H \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \quad k_{OH} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

• 4.3.1: b и c.

• 4.3.2: $pH_{\min} \approx 2.40$.

Решение

Ниже перечислены используемые химические частицы. Несвязанные компоненты SMILES представляют ионы соли. Для солей лизина сохранена форма протонирования, изображённая в условии; на рисунке стереохимия лизина не указана.

Частица	SMILES
1,4-Диоксан	<chem>O1CCOCC1</chem>
Пероксодисульфат калия	<chem>[K+] . [K+] . [O-] S(=O)(=O) OOS(=O)(=O) [O-]</chem>
Пероксодисульфат-ион	<chem>[O-] S(=O)(=O) OOS(=O)(=O) [O-]</chem>
Нитрат серебра(I)	<chem>[Ag+] . [O-] [N+] (=O) [O-]</chem>
Ион серебра(I)	<chem>[Ag+]</chem>
Ион серебра(III)	<chem>[Ag+3]</chem>
Сульфат-ион	<chem>[O-] S(=O)(=O) [O-]</chem>
Ион водорода (протон)	<chem>[H+]</chem>
Вода	<chem>O</chem>
Ион гидроксония	<chem>[OH3+]</chem>
Гидроксид-ион	<chem>[OH-]</chem>
Ацетилсалицилат лизина (LAS)	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O) [O-] . [NH3+] CCCCC(N) C(=O) O</chem>
Салицилат лизина	<chem>O=C([O-])c1ccccc1O . [NH3+] CCCCC(N) C(=O) O</chem>
Ацетилсалициловая кислота (аспирин)	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O) O</chem>
Ацетилсалицилат-ион	<chem>CC(=O)Oc1ccccc1C(=O) [O-]</chem>
Салициловая кислота	<chem>O=C(O)c1ccccc1O</chem>
Салицилат-ион	<chem>O=C([O-])c1ccccc1O</chem>
Уксусная кислота	<chem>CC(=O) O</chem>
Ацетат-ион	<chem>CC(=O) [O-]</chem>

4.1.1

Запишем эмпирическое кинетическое уравнение при указанной концентрации катализатора в виде

$$r = k_{\text{app}} [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [D]^n.$$

В опытах 1 и 2 концентрация диоксана одинакова, поэтому

$$m = \frac{\ln(3.380/1.661)}{\ln(5.10/2.50)} = 0.9965 \approx 1.$$

В опытах 3 и 4 концентрация пероксодисульфата одинакова, поэтому

$$n = \frac{\ln(9.201/9.200)}{\ln(0.0110/0.00500)} \approx 0.$$

Таким образом, реакция имеет первый порядок по пероксодисульфату и нулевой порядок по диоксану:

$$r = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}].$$

Используя данные опыта 1, получаем

$$k_{\text{app}} = \frac{1.661 \times 10^{-2} \text{ mmol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}}{2.50 \text{ mmol dm}^{-3}} = 6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}.$$

Другие опыты дают близкие значения. Как в кинетических экспериментах, так и при очистке образца воды используется концентрация

$$[\text{AgNO}_3] = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mmol dm}^{-3} = 1.00 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3},$$

поэтому при сделанном в условии допущении эмпирическая константа применима непосредственно.

Используя $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) \approx 88.1 \text{ g mol}^{-1}$, получаем

$$[D]_0 = \frac{40.00 \times 10^{-6} \text{ g dm}^{-3}}{88.1 \text{ g mol}^{-1}} = 4.54 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3},$$

$$[D]_f = \frac{0.35 \times 10^{-6}}{88.1} = 3.97 \times 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Заданное стехиометрическое соотношение 1:1 позволяет найти конечную концентрацию пероксодисульфата:

$$\begin{aligned} f &= [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 - ([D]_0 - [D]_f) \\ &= 5.0 \times 10^{-6} - 4.50 \times 10^{-7} \\ &= 4.55 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Интегрируя уравнение расходования пероксодисульфата по первому порядку, получаем

$$\ln \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_f} = k_{\text{app}} t.$$

Следовательно,

$$t = \frac{\ln(5.0 \times 10^{-6} / 4.55 \times 10^{-6})}{6.644 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} \approx 14.2 \text{ min.}$$

4.1.2

Промежуточная частица Ag^{3+} образуется на первой стадии в прямом направлении и расходуется в обратной реакции этой стадии, а также при окислении диоксана. Уравнение стационарности для неё имеет вид

$$\frac{d[\text{Ag}^{3+}]}{dt} = k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+] - k_2[\text{Ag}^{3+}][\text{SO}_4^{2-}]^2 - k_3[\text{Ag}^{3+}][D] \approx 0.$$

Квадрат концентрации сульфат-ионов обусловлен участием двух сульфат-ионов в обратной элементарной стадии. После преобразования получаем

$$[\text{Ag}^{3+}] = \frac{k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.$$

Диоксан расходуется на второй стадии, что даёт

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_3[\text{Ag}^{3+}][D].$$

Отсюда

$$\boxed{-\frac{d[D]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2 + k_3[D]}.}$$

В том же приближении стационарных концентраций результирующая скорость расходования пероксодисульфата равна этой скорости.

4.1.3

При очень высокой концентрации диоксана

$$k_3[D] \gg k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

поэтому

$$r \approx k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+].$$

Это соответствует нулевому порядку по диоксану и первому порядку по пероксодисульфату, что согласуется с экспериментальными данными при постоянной концентрации катализатора.

Утверждение А верно.

Коэффициент в этом предельном кинетическом уравнении, полученном из механизма, равен k_1 . Его единицы измерения следуют непосредственно из кинетического уравнения:

$$[k_1] = \frac{\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}}{(\text{mol dm}^{-3})^2} = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}.$$

Таким образом, **утверждение С верно**. В то же время коэффициент, использованный в 4.1.1 при постоянной концентрации катализатора, равен $k_{\text{app}} = k_1[\text{Ag}^+]$ и имеет размерность обратного времени.

При очень низкой концентрации диоксана

$$k_3[D] \ll k_2[\text{SO}_4^{2-}]^2,$$

и

$$r \approx \frac{k_1 k_3}{k_2} \frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{Ag}^+][D]}{[\text{SO}_4^{2-}]^2}.$$

Это предсказывает первый порядок по диоксану, поэтому **утверждение В неверно**.

Константы элементарных стадий имеют единицы измерения

$$[k_1] = [k_3] = \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}, \quad [k_2] = \text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}.$$

Следовательно, коэффициент $k_1 k_3 / k_2$ в приведённом уравнении для низкой концентрации диоксана имеет единицы измерения s^{-1} . Если концентрацию сульфат-ионов поддерживать постоянной и включить в этот коэффициент, его единицы измерения станут $dm^6 mol^{-2} s^{-1}$. Таким образом, **утверждение D неверно** для предельного кинетического уравнения, полученного из механизма, в котором концентрация серебра входит явно.

А и С

4.2.1

Обозначим через k_0 константу скорости некатализируемой реакции, которая в условии также обозначена как k_O . Вынося $[LAS]$ за скобки, получаем

$$k_{obs} = k_H[H^+] + k_0 + k_{OH}[OH^-].$$

Поскольку

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]},$$

искомое выражение имеет вид

$$k_{obs} = k_H[H^+] + k_0 + \frac{k_{OH}K_w}{[H^]}.$$

При постоянном pH все три вклада постоянны, поэтому расходование LAS подчиняется кинетике первого порядка.

4.2.2

При pH 12 восходящая ветвь в щелочной области указывает на большой вклад основного катализа, поэтому $k_{obs} \not\approx k_0$: **утверждение А неверно**.

При pH 5.0 график находится на почти горизонтальном плато, где преобладает некатализируемый гидролиз: **утверждение В верно**.

Повышение pH от 0.50 до 1.0 уменьшает $[H^+]$ и вклад кислотного катализа. График показывает уменьшение константы скорости: **утверждение С неверно**.

Повышение pH от 10 до 12 увеличивает $[OH^-]$ и вклад основного катализа: **утверждение D верно**.

В и D

4.2.3

При 298.15 K используем

$$K_w = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}.$$

Измеренные константы скорости равны

$$\begin{aligned} k_{obs}(1.300) &= 10^{-3.886} = 1.30017 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{obs}(5.300) &= 10^{-4.000} = 1.00000 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}, \\ k_{obs}(12.180) &= 10^{-1.726} = 1.87932 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

При pH 5.300 из плато получаем

$$k_0 \approx 1.00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}.$$

При pH 1.300 вклад гидроксид-ионов пренебрежимо мал, но вклад некатализируемой реакции необходимо учитывать:

$$k_{\text{H}} \approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{H}^+]}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} k_{\text{H}} &\approx \frac{1.30017 \times 10^{-4} - 1.00000 \times 10^{-4}}{10^{-1.300}} \\ &= 5.989 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Таким образом,

$$k_{\text{H}} \approx 5.99 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

При pH 12.180

$$[\text{OH}^-] = 10^{12.180-14.000} = 1.51356 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}.$$

Вклад кислотного катализа пренебрежимо мал, поэтому

$$\begin{aligned} k_{\text{OH}} &\approx \frac{k_{\text{obs}} - k_0}{[\text{OH}^-]} \\ &= \frac{1.87932 \times 10^{-2} - 1.00000 \times 10^{-4}}{1.51356 \times 10^{-2}} \\ &= 1.23505 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$k_{\text{OH}} \approx 1.24 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}.$$

Решение системы всех трёх уравнений с учётом каждого вклада даёт те же приведённые результаты.

4.3.1

Аспирин и сопряжённое с ним основание связаны равновесием

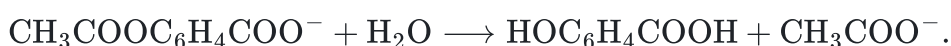


Таким образом,

$$\frac{[\text{ацетилсалицилат}]}{[\text{аспирин}]} = 10^{\text{pH}-3.57}.$$

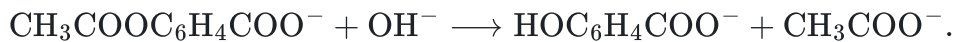
При pH ниже $\text{p}K_{\text{a}}$ преобладает нейтральный аспирин; выше этого значения всё в большей степени преобладает ацетилсалицилат.

В **области C–D** субстрат представлен главным образом ацетилсалицилатом, а скорость практически не зависит от pH. Это соответствует реакции V — его гидролизу водой:



Реакция IV протекает с участием иона гидроксония и при преобладании анионной формы субстрата приводила бы к уменьшению скорости с ростом pH. Поэтому **утверждение а неверно, а b верно.**

В области **D–E** скорость резко возрастает с увеличением pH. Субстрат по-прежнему представлен ацетилсалицилатом, а концентрация гидроксид-ионов увеличивается. Это соответствует реакции VI:



Поэтому **утверждение с верно**.

В области **A–B** аспирин находится преимущественно в нейтральной форме, а скорость снижается по мере уменьшения кислотности раствора. Это характерно для реакции I с кислотным катализом:



Реакция II, гидролиз нейтрального аспирина водой, давала бы в этой области вклад, практически не зависящий от pH. Поэтому **утверждение d неверно**.

Во всех трёх приведённых уравнениях гидролиза соблюдаются баланс атомов и баланс заряда.

b и c

4.3.2

В рамках заданной модели, включающей только реакции I, II и III,

$$k_{\text{obs}} = k_{\text{H}}[\text{H}^+] + k_0 + \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{[\text{H}^]}.$$

Пусть $h = [\text{H}^+] > 0$. В минимуме

$$\frac{dk_{\text{obs}}}{dh} = k_{\text{H}} - \frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^2} = 0.$$

Следовательно,

$$h_{\text{min}} = \sqrt{\frac{k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{k_{\text{H}}}}.$$

Стационарная точка является минимумом, поскольку

$$\frac{d^2k_{\text{obs}}}{dh^2} = \frac{2k_{\text{OH}}K_{\text{w}}}{h^3} > 0.$$

Подстановка даёт

$$\begin{aligned} h_{\text{min}} &= \sqrt{\frac{(3.18 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1})(1.0 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6})}{1.99 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ day}^{-1}}} \\ &= 3.9975 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}. \end{aligned}$$

Отсюда

$$\text{pH}_{\text{min}} = -\log_{10}(3.9975 \times 10^{-3}) = 2.3982 \approx 2.40.$$

В этом минимуме вклады кислотного и основного катализа равны. Константа k_0 изменяет минимальную скорость, но не значение pH, при котором она достигается.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 5: Египетская синь и китайская синь

5500 лет назад в Древнем Египте люди впервые научились синтезировать синий пигмент. Сейчас этот пигмент известен нам как египетская синь. Примерно 2000 лет спустя в Древнем Китае широко использовался другой пигмент, который теперь называют китайской синью. Эти два пигмента имеют сходную структуру, но различаются элементным составом.



Статуэтки ушебти из гробницы египетского фараона, покрытые египетской синью, и дозатор для мыла цвета китайской сини, продаваемый на Alibaba

Древний способ получения этих пигментов легко воспроизвести в современной лаборатории.

При количественных расчётах считайте, что все соединения в этой задаче чистые, а выходы реакций количественные.

Для получения египетской сини следует длительное время нагревать 10.0 г минерала **A** с 21.7 г SiO_2 и 9.05 г минерала **B** при 800 – 900°C. При этом выделяется 16.7 dm^3 смеси двух газообразных продуктов (объём измерен при 850°C и давлении 1.013×10^5 Па (1.013 бар)). В результате получено 34.0 г пигмента. Другие продукты не образуются. При охлаждении газовой смеси один из её компонентов конденсируется. При дальнейшем охлаждении оставшегося газа до 0°C его объём уменьшается до 3.04 dm^3 .

5.1.1 Рассчитайте массу газовой смеси, образующейся при нагревании **A** с **B** и SiO_2 .

5.1.2 Определите количественный состав этой газовой смеси.

При нагревании 10.0 г минерала **A** с 21.7 г SiO_2 в отсутствие **B** образуется 8.34 dm^3 газообразных продуктов при температуре 850°C и давлении $1.013 \cdot 10^5$ Па (= 1.013 бар). Минерал **A** содержит только один металл.

5.1.3 Рассчитайте молярную массу и определите формулу минерала **B**. Подсказка: это твёрдое ионное соединение, нерастворимое в воде и не содержащее кристаллизационной воды.

Для получения **китайской сини** следует вместо минерала **B** взять 17.8 г минерала **C** (сохранив количества минерала **A** и SiO_2 такими же, как при получении египетской сини) и провести реакцию при более высокой температуре. Помимо пигмента образуются те же

газообразные продукты в тех же количествах, что и при получении египетской сини.

5.1.4 Определите формулу минерала **С**.

5.1.5 Определите формулы египетской сини и китайской сини.

5.1.6 Определите формулу минерала **А**.

Элементный анализ некоторых образцов китайской сини выявляет следы серы. Это позволило заключить, что эти образцы были синтезированы с использованием другого распространённого минерала вместо **С**.

5.2.1 Предложите формулу минерала, использованного вместо **С**.

5.2.2 Можно ли снизить температуру синтеза китайской сини, если использовать этот минерал вместо **С**?

Если при синтезе китайской сини взять меньшее количество кремнезёма, чем в описанном выше процессе, получится пурпурный пигмент — китайский фиолетовый. Его использовали, в частности, для окраски знаменитых воинов Терракотовой армии.



Терракотовая армия из Сианя, Китай, и реконструкция её первоначальной окраски.

5.3 Запишите формулу бинарного соединения, которое образуется в условиях, необходимых для получения китайского фиолетового, и обуславливает изменение цвета.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **5.1.1:** $m_{\text{газ}} = 6.75 \text{ g}$.
- **5.1.2:** Дioxid углерода, CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, и водяной пар, H_2O , $\text{H}-\text{O}-\text{H}$. Их количества составляют приблизительно 0.136 mol и 0.0456 mol соответственно: около **75 мол.% диоксида углерода и 25 мол.% воды**, или молярное соотношение 3 : 1.
- **5.1.3:** $\text{B} = \text{CaCO}_3$, карбонат кальция; $M_{\text{B}} \approx 1.00 \times 10^2 \text{ g mol}^{-1}$.
- **5.1.4:** $\text{C} = \text{BaCO}_3$, карбонат бария, минерал витерит.
- **5.1.5:** Египетская синь: $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$. Китайская синь: $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$.
- **5.1.6:** $\text{A} = \text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, малахит, гидроксокарбонат меди(II).

- **5.2.1:** BaSO_4 , сульфат бария, минерал барит.
- **5.2.2:** Нет. Барит более термически устойчив, чем карбонат бария; для прямого синтеза потребуется более сильное нагревание.
- **5.3:** Cu_2O , оксид меди(I), бинарная фаза красного цвета.

Решение

Минералы и пигменты представляют собой протяжённые кристаллические структуры, а не дискретные молекулы. Приведённые ниже SMILES ионов обозначают отдельные ионные составляющие; они не описывают кристаллические решётки или геометрию координации металл–кислород.

Используем уравнение состояния идеального газа при

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \quad T_{\text{hot}} = 1123.15 \text{ K}, \quad T_{\text{cold}} = 273.15 \text{ K}.$$

5.1.1 — Масса газовой смеси

Поскольку пигмент и два газа являются единственными продуктами, из закона сохранения массы следует

$$\begin{aligned} m_{\text{gas}} &= m_A + m_{\text{SiO}_2} + m_B - m_{\text{pigment}} \\ &= 10.0 + 21.7 + 9.05 - 34.0 \\ &= \boxed{6.75 \text{ g}}. \end{aligned}$$

5.1.2 — Определение газов и их количественного состава

При 850°C оба продукта газообразны:

$$n_{\text{total}} = \frac{pV}{RT} = \frac{(1.013 \times 10^5)(16.7 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.18117 \text{ mol}.$$

Считая, что давление при 0°C остаётся неизменным, получаем количество газа, оставшегося после конденсации:

$$n_{\text{remaining}} = \frac{(1.013 \times 10^5)(3.04 \times 10^{-3})}{(8.314)(273.15)} = 0.13560 \text{ mol}.$$

Таким образом, исходное количество конденсирующегося компонента составляло

$$n_{\text{condensable}} = 0.18117 - 0.13560 = 0.04556 \text{ mol}.$$

При нагревании минерала, содержащего гидроксильные группы или кристаллизационную воду, ожидаемым конденсирующимся продуктом является вода. Принимая, что этот компонент — вода, H_2O , находим молярную массу оставшегося газа:

$$M_{\text{remaining}} = \frac{6.75 - (0.04556)(18.015)}{0.13560} = 43.7 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это позволяет идентифицировать диоксид углерода, молярная масса которого составляет приблизительно 44.01 g mol^{-1} .

Компонент	Количество вещества, рассчитанное по объёмам газов	Мольная доля
Диоксид углерода, CO ₂ , O=C=O	0.136 mol	0.749
Водяной пар, H ₂ O, o	0.0456 mol	0.251

Следовательно,

$$n(\text{CO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) \simeq 3 : 1.$$

Соответствующие массы, рассчитанные по объёмам газов, составляют приблизительно 5.97 g и 0.821 g. Их сумма, 6.79 g, немного отличается от гравиметрического результата 6.75 g, что согласуется с округлением приведённых результатов измерений.

5.1.3 — Молярная масса и формула минерала В

Количество газа, выделяющегося только из **A**, составляет

$$n_{\text{gas},A} = \frac{(1.013 \times 10^5)(8.34 \times 10^{-3})}{(8.314)(1123.15)} = 0.090475 \text{ mol}.$$

Следовательно, вклад **B** равен

$$n_{\text{gas},B} = 0.181167 - 0.090475 = 0.090692 \text{ mol}.$$

Это превышает общее количество воды в смеси, поэтому **B** не может быть простым гидроксидом, единственным газообразным продуктом разложения которого является вода. Естественным кандидатом является безводный карбонат, выделяющий диоксид углерода.

Если на один моль карбоната выделяется один моль газа, то

$$M_B = \frac{9.05}{0.090692} = 99.8 \text{ g mol}^{-1}.$$

Вклад карбонатной группы составляет приблизительно 60.01 g mol^{-1} , поэтому на металл остаётся

$$99.8 - 60.01 = 39.8 \text{ g mol}^{-1}$$

Это соответствует кальцию, 40.08 g mol^{-1} .

Таким образом,

$$\boxed{\mathbf{B} = \text{CaCO}_3}, \quad M(\text{CaCO}_3) = 100.09 \text{ g mol}^{-1}.$$

Разложение с образованием оксида описывается уравнением



Карбонат кальция нерастворим в воде и не требует наличия кристаллизационной воды, что согласуется с подсказкой. Его составляющие ионы — ион кальция, Ca²⁺, [Ca+2], и карбонат-ион, CO₃²⁻, [O-]C(=O)[O-].

5.1.4 — Формула минерала С

При замене **B** на **C** количества обоих газов остаются неизменными. Следовательно, соответствующий карбонат даёт такое же число молей диоксида углерода.

Используя установленный состав **B**, получаем

$$n_B = \frac{9.05}{100.09} = 0.09042 \text{ mol.}$$

Тогда

$$M_C = \frac{17.8}{0.09042} = 196.9 \text{ g mol}^{-1}.$$

Вычитая вклад карбонатной группы, получаем

$$196.9 - 60.01 = 136.9 \text{ g mol}^{-1},$$

что в пределах точности исходных данных соответствует бария, $137.33 \text{ g mol}^{-1}$.

Следовательно,



карбонат бария, или витерит. Его табличная молярная масса составляет приблизительно $197.34 \text{ g mol}^{-1}$.

Соответствующая реакция образования оксида имеет вид



Ион бария, Ba^{2+} , имеет SMILES [Ba+2].

5.1.5 — Формулы двух синих пигментов

Количества кальция и кремния в египетской сини равны

$$n(\text{Ca}) = 0.09042 \text{ mol}, \quad n(\text{Si}) = \frac{21.7}{60.09} = 0.3611 \text{ mol}.$$

Следовательно,

$$n(\text{Si}) : n(\text{Ca}) \simeq 4 : 1.$$

Синий цвет позволяет предположить, что оставшийся металл — медь(II). Проверим это предположение, выразив состав пигмента через эквивалентные количества оксидов.

Масса эквивалентного количества оксида кальция равна

$$m(\text{CaO}) = (0.09042)(56.08) = 5.07 \text{ g}.$$

Следовательно, масса оставшегося оксидного компонента равна

$$m_{\text{remaining oxide}} = 34.0 - 21.7 - 5.07 = 7.23 \text{ g}.$$

Если это оксид меди(II), то

$$n(\text{CuO}) = \frac{7.23}{79.55} = 0.0909 \text{ mol}.$$

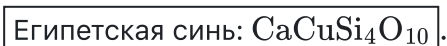
Тогда

$$n(\text{Ca}) : n(\text{Cu}) : n(\text{Si}) = 0.09042 : 0.0909 : 0.3611 \simeq 1 : 1 : 4.$$

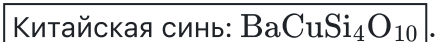
Кальций и медь двухвалентны, а кремний имеет степень окисления +4. Поэтому для соблюдения баланса зарядов необходимы десять атомов кислорода:

$$2 + 2 + 4(4) - 2N_{\text{O}} = 0 \implies N_{\text{O}} = 10.$$

Следовательно,



Замена кальция таким же молярным количеством бария даёт



Уравнения образования из оксидных компонентов имеют вид



Ион меди(II), Cu^{2+} , имеет SMILES [Cu+2]; оксид-ион, O^{2-} , имеет SMILES [O-2]. Эти представления отдельных ионов не описывают протяжённые силикатные структуры.

5.1.6 — Формула минерала A

Количество диоксида углерода, образующегося из A, равно

$$n(\text{CO}_2)_A = 0.13560 - 0.09042 = 0.04518 \text{ mol}.$$

Вся вода образуется из A:

$$n(\text{H}_2\text{O})_A = 0.04556 \text{ mol}.$$

Эти количества приблизительно равны. Количество меди примерно вдвое больше каждого из них:

$$n(\text{Cu}) : n(\text{CO}_2)_A : n(\text{H}_2\text{O})_A \simeq 2 : 1 : 1.$$

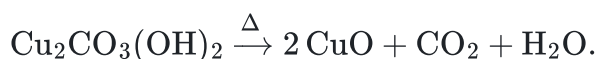
Это соответствует двум ионам меди(II), одному карбонат-иону и двум гидроксид-ионам на формульную единицу:



то есть минералу **малахиту**.

Гидроксид-ион, OH^- , имеет SMILES [OH-].

Его разложение описывается уравнением



На один моль малахита образуются два моля газообразных продуктов. Поэтому из независимого опыта получаем

$$n_A = \frac{0.090475}{2} = 0.045237 \text{ mol},$$

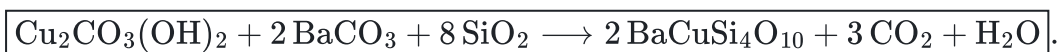
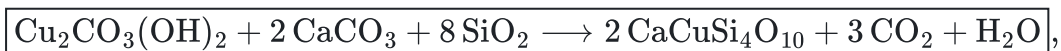
и

$$M_A = \frac{10.0}{0.045237} = 221.1 \text{ g mol}^{-1}.$$

Это согласуется с

$$M(\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2) = 2(63.55) + 60.01 + 2(17.008) = 221.13 \text{ g mol}^{-1}.$$

Полные уравнения синтеза с расставленными коэффициентами имеют вид



Оба непосредственно воспроизводят соотношение диоксида углерода и воды 3 : 1.

5.2.1 — Серосодержащий минерал

Минерал, используемый для замены, должен служить источником бария и содержать серу. Распространённый минерал, удовлетворяющий этим требованиям, — **барит**, сульфат бария:



Его анион — сульфат-ион, SO_4^{2-} , со SMILES `[O-]S(=O)(=O)[O-]`. Остатки сульфатсодержащего материала могут объяснить наличие следов серы в образцах пигмента.

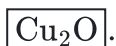
5.2.2 — Влияние на температуру синтеза

Нет, для описанного прямого термического синтеза.

Сульфат бария более термически устойчив, чем карбонат бария. Замена карбоната сульфатом затрудняет превращение в силикатный пигмент, содержащий барий, и требует более сильного нагревания, а не снижения температуры синтеза.

5.3 — Бинарное соединение, связанное с фиолетовой окраской

Предполагаемое бинарное соединение — **оксид меди(I)**:



При достаточно высокой температуре оксид меди(II) может выделять кислород:



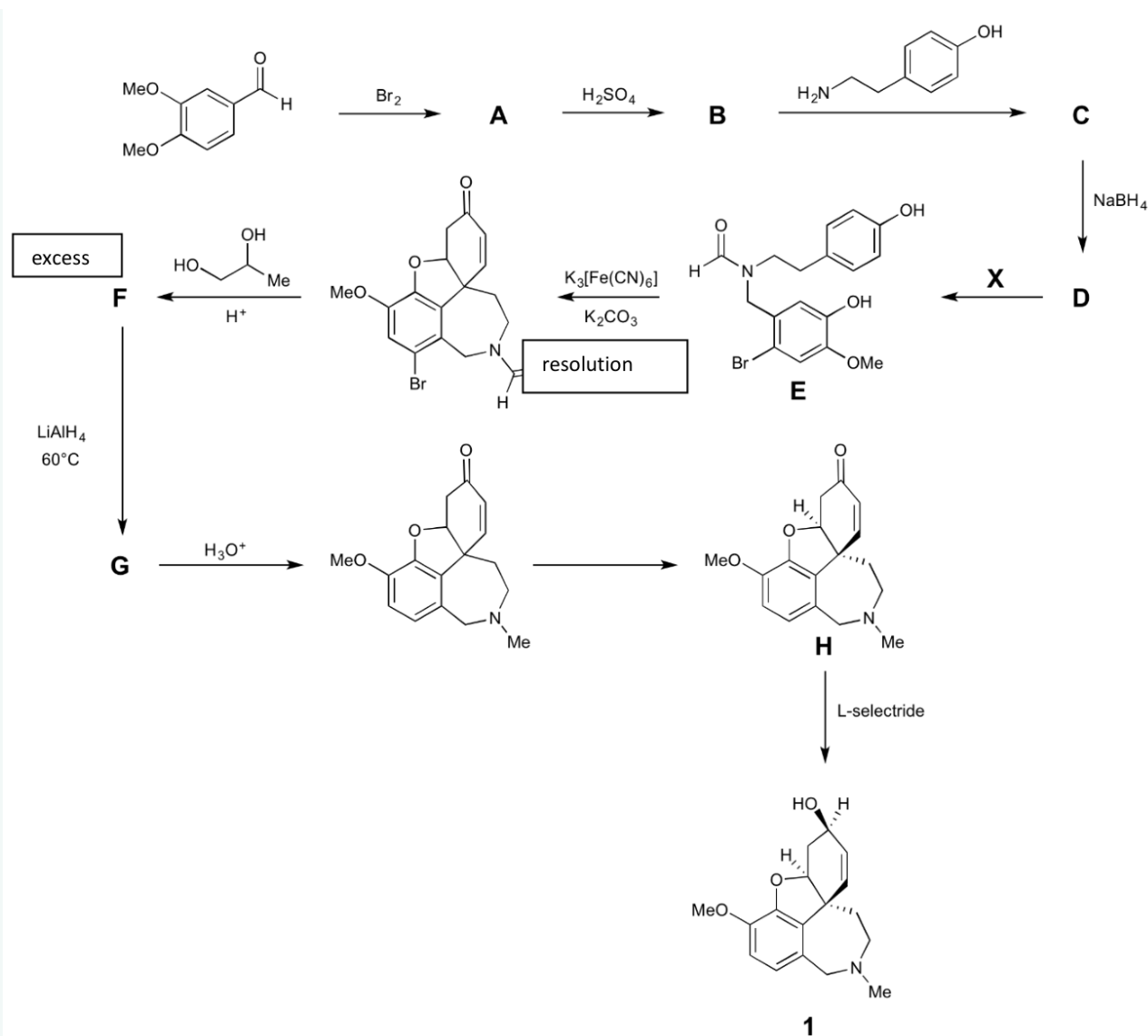
При меньшем количестве кремнезёма, доступного для включения меди в силикатную фазу, становится возможным образование отдельной фазы оксида меди. Оксид меди(I) имеет красный цвет; его присутствие наряду с синей фазой может способствовать появлению фиолетовой или пурпурной окраски.

Ион меди(I), Cu^+ , имеет SMILES `[Cu+]`. Молекулярный кислород, O_2 , имеет SMILES `O=O`; эта запись связности атомов не задаёт триплетное спиновое состояние, являющееся основным.

Решение проверено по официальному решению.

Задача 6: Синтез галантамина

Хотя в настоящее время не известно средства, позволяющего излечить болезнь Альцгеймера, существуют лекарственные препараты, позволяющие контролировать течение этого нейродегенеративного заболевания. К ним относятся ингибиторы ацетилхолинэстеразы, одним из примеров которых является галантамин **1**. Это вещество можно выделить из подснежника кавказского — растения, произрастающего в Грузии; однако большие количества, необходимые для терапии, требуют разработки синтетического пути получения. Ниже показана схема промышленного синтеза галантамина.



Примечания к синтезу:

- Спектр ЯМР ^1H соединения **A** указывает на наличие 2 ароматических протонов в *пара*-положениях друг относительно друга.
- Соединение **C** неустойчиво в водной среде, поэтому его не выделяют, а сразу вводят в реакцию с NaBH_4 , превращая в **D**.

6.1.1 Предложите структуры **A**, **B**, **C**, **D**, **F**, и **G**. Ни одна из реакций, за исключением последнего превращения с L-селектридом, не является стереоселективной. Поэтому в ответах не требуется указывать стереохимию.

6.1.2 Приведите формулу возможного реагента **X** для превращения соединения **D** в **E**.

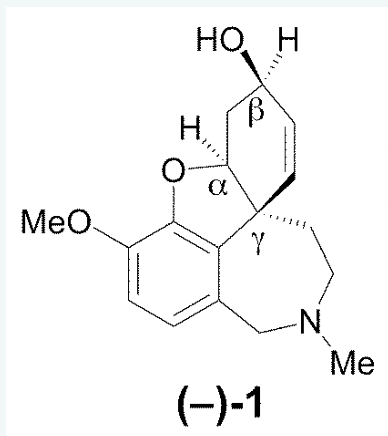
Удельное оптическое вращение вещества, полученного при разделении энантиомеров, составило $-400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$, тогда как для энантиомерно чистого соединения при измерении в тех же условиях оно составляет $-415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}$. Можно считать, что единственной оптически активной примесью является другой энантиомер.

Один из способов выражения оптической чистоты — энантиомерный избыток (*ee*). Он определяется как разность процентных содержаний энантиомеров в смеси. Например, для смеси 70% *R* и 30% *S* величина *ee* равна 40%.

6.2.1 Каков энантиомерный избыток соединения, полученного после разделения энантиомеров в промышленном синтезе?

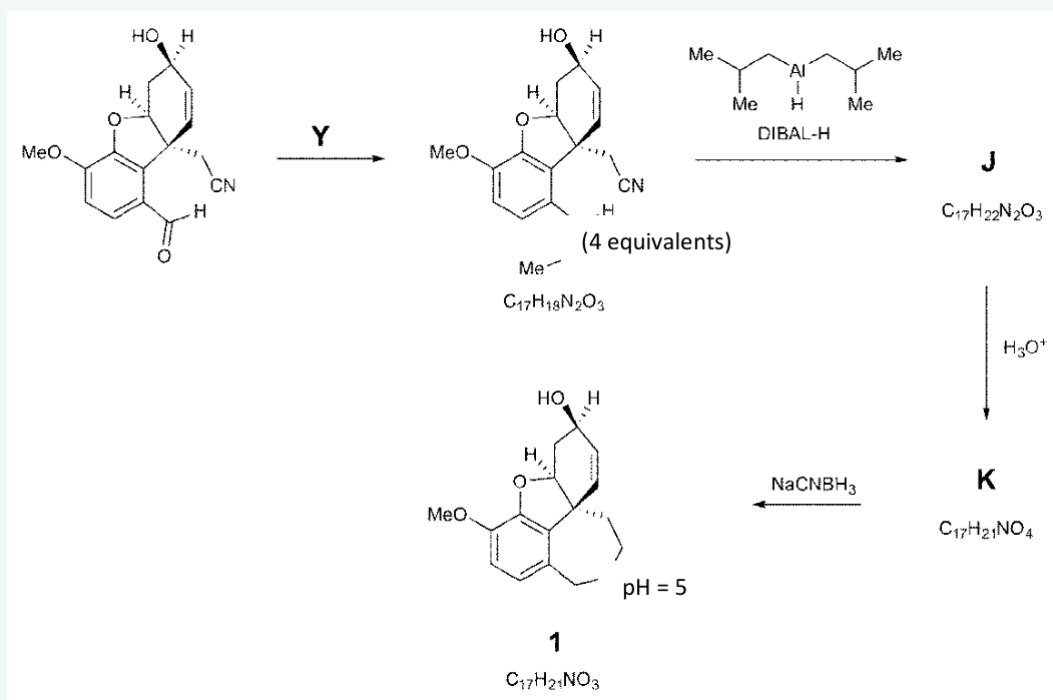
L-селектрид — коммерчески доступный реагент, позволяющий провести последнюю реакцию стереоселективно.

6.2.2 Определите конфигурации обозначенных стереоцентров (α , β , γ) в **(-)-1** как *R* или *S*.



6.2.3 Приведите формулу реагента, который осуществляет ту же реакцию, что и L-селектрид, превращая **Н** в **1**. Стереоселективность учитывать не требуется.

В альтернативном пути синтеза галантамина семичленный цикл образуется последним.



6.3.1 Приведите формулу соединения **Y**, необходимого для проведения первой стадии этого синтеза.

6.3.2 Предложите структуры **J** и **K**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

Приведённые ниже названия безымянных полициклических промежуточных соединений являются описательными; их полные структуры задаются строками SMILES.

• 6.1.1

Соединение	Идентификация	SMILES
A	2-Бром-4,5-диметоксибензальдегид	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1OC</chem>
B	2-Бром-5-гидрокси-4-метоксибензальдегид	<chem>COc1cc(Br)c(C=O)cc1O</chem>
C	N-(2-Бром-5-гидрокси-4-метоксибензилиден)-2-(4-гидроксифенил)этан-1-амин; основание Шиффа, образованное из B и тирамина	<chem>COc1cc(Br)c(C=NCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
D	N-(2-Бром-5-гидрокси-4-метоксибензил)-2-(4-гидроксифенил)этан-1-амин	<chem>COc1cc(Br)c(CNCCc2ccc(O)cc2)cc1O</chem>
F	Пропан-1,2-диольный кеталь изображённого бромированного N-формильного кетона	<chem>COc1cc(Br)c2CN(C=O)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>
G	Пропан-1,2-диольный кеталь нарведина: дебромированный N-метильный аналог F	<chem>COc1ccc2CN(C)CCC34C=CC5(OCC(C)O5)CC3Oc1c24</chem>

- **6.1.2** Подходящий реагент **X** — **этилформиат**, HCOOC_2H_5 , ссос=O , при нагревании.

• 6.2.1

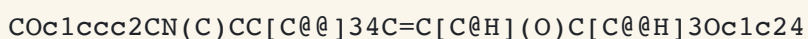
$$ee = 96.4\%$$

в пользу левовращающего энантиомера.

• 6.2.2

$$\alpha = S, \quad \beta = R, \quad \gamma = S.$$

(–)-Галантамин с указанными конфигурациями:



- **6.2.3** Борогидрид натрия, NaBH_4 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_4^-]$.

- 6.3.1 Y — метиламин, CH_3NH_2 , CN.

- 6.3.2

J — трициклический аминокимин, $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3$: заместитель при ароматическом кольце — метиламинометильная группа, а заместитель при γ — 2-иминоэтильная группа.

COc1ccc(CNC)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC=N

K — трициклический аминокальдегид, $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{NO}_4$: заместитель при ароматическом кольце остаётся метиламинометильной группой, а заместитель при γ — 2-оксоэтильная группа.

COc1ccc(CNC)c2c1O[C@H]1C[C@@H](O)C=C[C@]12CC=O

Решение

Приведённые ниже гидридные восстановления записаны в виде сбалансированных суммарных уравнений превращений органических соединений с учётом протонирования при обработке реакционной смеси. Гидридный эквивалент обозначен как H^- , [H-], а протон — как H^+ , [H+].

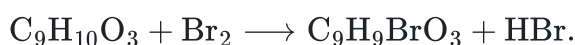
6.1.1 — Определение структур A, B, C, D, F и G

A: бромирование ароматического кольца. Исходное соединение — **вератровый альдегид**, или 3,4-диметоксибензальдегид, COc1ccc(C=O)cc1OC.

Если пронумеровать исходное кольцо так, чтобы атом углерода, несущий альдегидную группу, занимал положение 1, а метоксигруппы — положения 3 и 4, то атомы водорода ароматического кольца находятся в положениях 2, 5 и 6. Атомы водорода в положениях 2 и 5 находятся в пара-положениях друг относительно друга. Следовательно, при бромировании должен замещаться атом водорода в положении 6.

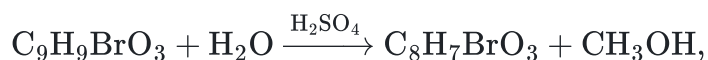
При перенумерации продукта с целью получения наименьших локантов заместителей получаем **2-бром-4,5-диметоксибензальдегид, A**. Оставшиеся атомы водорода ароматического кольца находятся в положениях 3 и 6, снова образуя пара-пару.

Бром, BrBr , образует бромоводород, HBr , в качестве побочного продукта замещения:



B: селективное O-деметилование. Серная кислота, H_2SO_4 , $\text{OS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, расщепляет одну арилметилэфирную группу. Структура **E** позволяет определить, какую именно: относительно бензильного заместителя фенольная гидроксильная группа находится в мета-положении, а оставшаяся метоксигруппа — в пара-положении.

Таким образом, в **B** гидроксильная группа находится в положении 5, а метоксигруппа — в положении 4. Суммарное уравнение после водной обработки имеет вид



где вода — O, а метанол — CO.

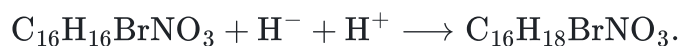
C: образование имида. Аминный реагент — **тирамин**, 2-(4-гидроксифенил)этан-1-амин, NCCc1ccc(O)cc1.

Его первичная аминогруппа конденсируется с альдегидной группой **B** с отщеплением воды и образованием основания Шиффа **C**:



Новая связь представляет собой иминную связь между бывшим альдегидным атомом углерода и атомом азота тирамина. Образование ими́на в воде обратимо, что объясняет, почему **C** не выделяют.

D: восстановление ими́на. Борогидрид натрия переносит гидрид на иминный атом углерода; при протонировании образуется вторичный амин **D**:

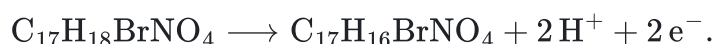


Таким образом, атом углерода исходной альдегидной группы превращается в бензильную метиленовую группу, связанную с азотом.

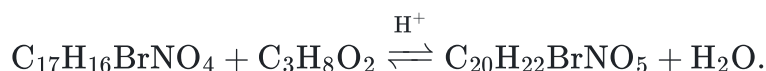
F: защита циклического кетона. При показанной в условии окислительной циклизации **E** образуется **бромированный N-формильный тетрациклический кетон**:



Его формула — $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{BrNO}_4$. Полуреакция окисления органического соединения имеет вид



Изображённый диол — **пропан-1,2-диол**, $\text{CC}(\text{O})\text{CO}$. В условиях кислотного катализа обе его гидроксильные группы реагируют с циклическим кетоном с образованием **F**:



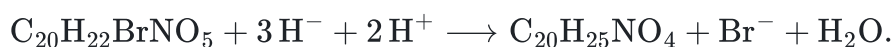
Чтобы изобразить **F**, сохраните весь показанный скелет, включая бром и N-формильную группу, и замените кетонную группу циклическим кеталем. Бывший карбонильный атом углерода связывается с обоими атомами кислорода диола, образуя пятичленный **4-метил-1,3-диоксолановый цикл**. Этот цикл имеет с шестичленным циклом только один общий атом — бывший карбонильный атом углерода: это спирокеталь.

G: восстановление амида и дебромирование. Избыток **алюмогидрида лития**, LiAlH_4 , $[\text{Li}^+].[\text{AlH}_4^-]$, при указанной температуре вызывает два изменения:

1. N-Формильная группа превращается в N-метильную; атом углерода формильной группы сохраняется.
2. Атом брома при ароматическом кольце замещается водородом.

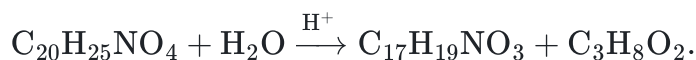
Кетальная группа защищает циклический кетон в ходе этих восстановлений. Таким образом, **G** содержит ту же кетальную группу, что и **F**, но N-метильную группу и не содержит брома.

Сбалансированное суммарное уравнение превращения, в котором галогенсодержащим продуктом является бромид $[\text{Br}^-]$, имеет вид



Последующая обработка кислотой приводит к гидролизу кетала с регенерацией **нарведина** — кетона до разделения энантиомеров, предшествующего **H**:





Это также подтверждает, что **G** уже должно быть дебромировано и N-метилировано.

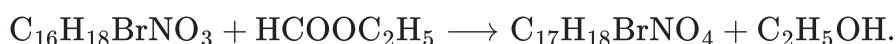
6.1.2 — Реагент X

При сравнении **D** и **E** видно, что вторичный амин приобрёл формильную группу.

E — N-(2-бром-5-гидрокси-4-метоксибензил)-N-[2-(4-гидроксифенил)этил]формамид:



Подходящий реагент — **этилформиат**, HCOOC_2H_5 , $\text{ssos}=\text{O}$. При нагревании со вторичным амином в результате нуклеофильного замещения при ацильном атоме углерода образуется формамид и выделяется **этанол**, CCO :



6.2.1 — Энантиомерный избыток

В одинаковых условиях энантиомеры имеют равные по величине и противоположные по знаку удельные оптические вращения. Если x — мольная доля левовращающего энантиомера, то

$$[\alpha]_{\text{mix}} = x[\alpha]_{(-)} + (1 - x)[\alpha]_{(+)} = (2x - 1)[\alpha]_{(-)}.$$

Следовательно,

$$ee = \left| \frac{[\alpha]_{\text{mix}}}{[\alpha]_{\text{pure}}} \right| \times 100\% = \frac{400^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}}{415^\circ \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1}} \times 100\% = \boxed{96.4\%}.$$

Соответствующие доли энантиомеров равны

$$x_{(-)} = \frac{1 + 400/415}{2} = 0.98193, \quad x_{(+)} = \frac{1 - 400/415}{2} = 0.01807.$$

Таким образом, вещество содержит приблизительно **98.2% левовращающего энантиомера и 1.8% правовращающего энантиомера**.

6.2.2 — Абсолютные конфигурации

Применим правила Кана — Ингольда — Прелога, учитывая дублирующие атомы при сравнении двойных и ароматических связей.

Центр	Приоритеты от высшего к низшему	Конфигурация
α	Кислород простой эфирной группы; атом углерода γ ; метиленовая группа в направлении β ; водород	<i>S</i>
β	Кислород гидроксильной группы; алкенильный атом углерода; насыщенная метиленовая группа в направлении α ; водород	<i>R</i>
γ	Атом углерода α , связанный с кислородом; ароматический атом углерода; алкенильный атом углерода; метиленовая группа в направлении азота	<i>S</i>

При α атом углерода γ имеет более высокий приоритет, чем метиленовая группа, поскольку он связан с тремя атомами углерода, тогда как метиленовая группа связана с одним атомом углерода и двумя атомами водорода. Когда водород, обозначенный штриховой связью, направлен от наблюдателя, последовательность приоритетов $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ идёт против часовой стрелки: *S*.

При β алкенильное направление имеет более высокий приоритет, чем направление через насыщенную метиленовую группу, в силу правила дублирования атомов при двойной связи. Когда водород направлен от наблюдателя, последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ идёт по часовой стрелке: R .

При γ направление через атом углерода, связанный с кислородом, имеет наивысший приоритет. Ароматическое направление имеет более высокий приоритет, чем алкенильное, которое, в свою очередь, имеет более высокий приоритет, чем насыщенная боковая цепь. Боковая цепь, обозначенная штриховой связью, является заместителем с наименьшим приоритетом и направлена от наблюдателя; последовательность $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ идёт против часовой стрелки: S .

Следовательно,

$$(\alpha, \beta, \gamma) = (S, R, S).$$

6.2.3 — Альтернативный восстановитель

Борогидрид натрия, NaBH_4 , $[\text{Na}^+][\text{BH}_4^-]$, восстанавливает кетон до аллилового спирта.

Кетон **H**, полученный после разделения энантиомеров, — **(-)-нарведин**:



Суммарное уравнение восстановления имеет вид



Карбонильный кислород становится кислородом спиртовой группы, а двойная связь углерод–углерод сохраняется. Без стереоселективного контроля восстановление не обязательно приводит исключительно к требуемой конфигурации при β , что допускается условием задачи.

6.3.1 — Определение Y

На первой стадии ароматический альдегид превращается в **N-метилимин**. Следовательно, **Y** — **метиламин**, CH_3NH_2 , CN .

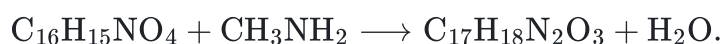
Исходный **трициклический цианоальдегид**:



Образующийся **трициклический N-метилимин**:



Его образование представляет собой конденсацию:



Нитрильная группа и три уже существующих стереоцентра остаются неизменными. E/Z -Геометрия имина не указана.

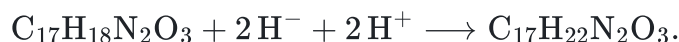
6.3.2 — Определение структур J и K

Образование J. Диизобутилалюминийгидрид, DIBAL-H , имеет строение мономерного звена $\text{SS}(\text{C})\text{C}[\text{AlH}]\text{SS}(\text{C})\text{C}$, соответствующее изображению реагента.

Структуры и формулы органических соединений требуют двух восстановлений:

- Ранее образованный N-метилимин превращается во вторичную метиламинометильную группу.
- Нитрильная группа превращается в концевую первичную иминную группу.

При каждом превращении к нейтральному органическому продукту присоединяются два атома водорода. Таким образом,



Следовательно, **J** имеет метиламинометильный заместитель при ароматическом кольце и 2-иминоэтильный заместитель при узловом атоме углерода:



Здесь изображён нейтральный органический имин, соответствующий приведённой в условии формуле; координация с алюминием не показана.

Образование K. Кислотный гидролиз превращает концевую иминную группу в альдегидную. **K** сохраняет все 17 атомов углерода, но содержит только один атом азота. Это позволяет установить, что при гидролизе удаляется азот концевой иминной группы; N-метильная группа остаётся в молекуле.

Если записать **K** в нейтральной форме, используемой в условии, то сбалансированное уравнение гидролиза с участием **иона гидроксония**, $[\text{OH}_3^+]$, с образованием **иона аммония**, $[\text{NH}_4^+]$, имеет вид:



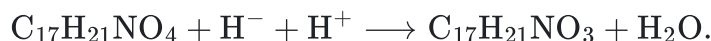
Таким образом, **K** имеет структуру



Чтобы изобразить его, сохраните стереохимию и трициклический остов исходного вещества. Поместите метиламинометильную группу в положение исходной ароматической альдегидной группы и замените исходную цианометильную боковую цепь на 2-оксоэтильную.

Замыкание цикла с образованием галантамина. Вторичная аминогруппа **K** внутримолекулярно атакует его альдегидную группу. Образование семичленного циклического иминиевого иона с последующим восстановлением **цианоборогидридом натрия**, NaCNBH_3 , $[\text{Na}^+] \cdot [\text{BH}_3^-] \text{C}\equiv\text{N}$, приводит к галантамину.

Суммарное уравнение восстановительного аминирования имеет вид

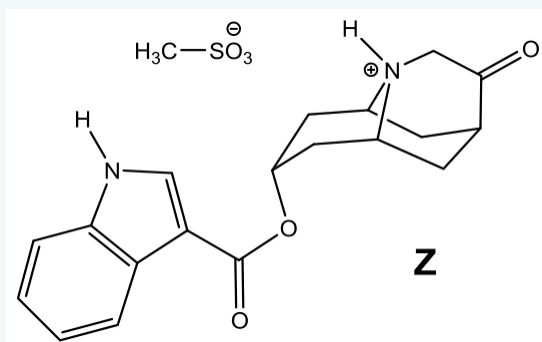


Альдегидный атом углерода превращается в метиленовую группу, связанную с азотом в сформированном семичленном цикле. Конфигурации при α , β и γ сохраняются.

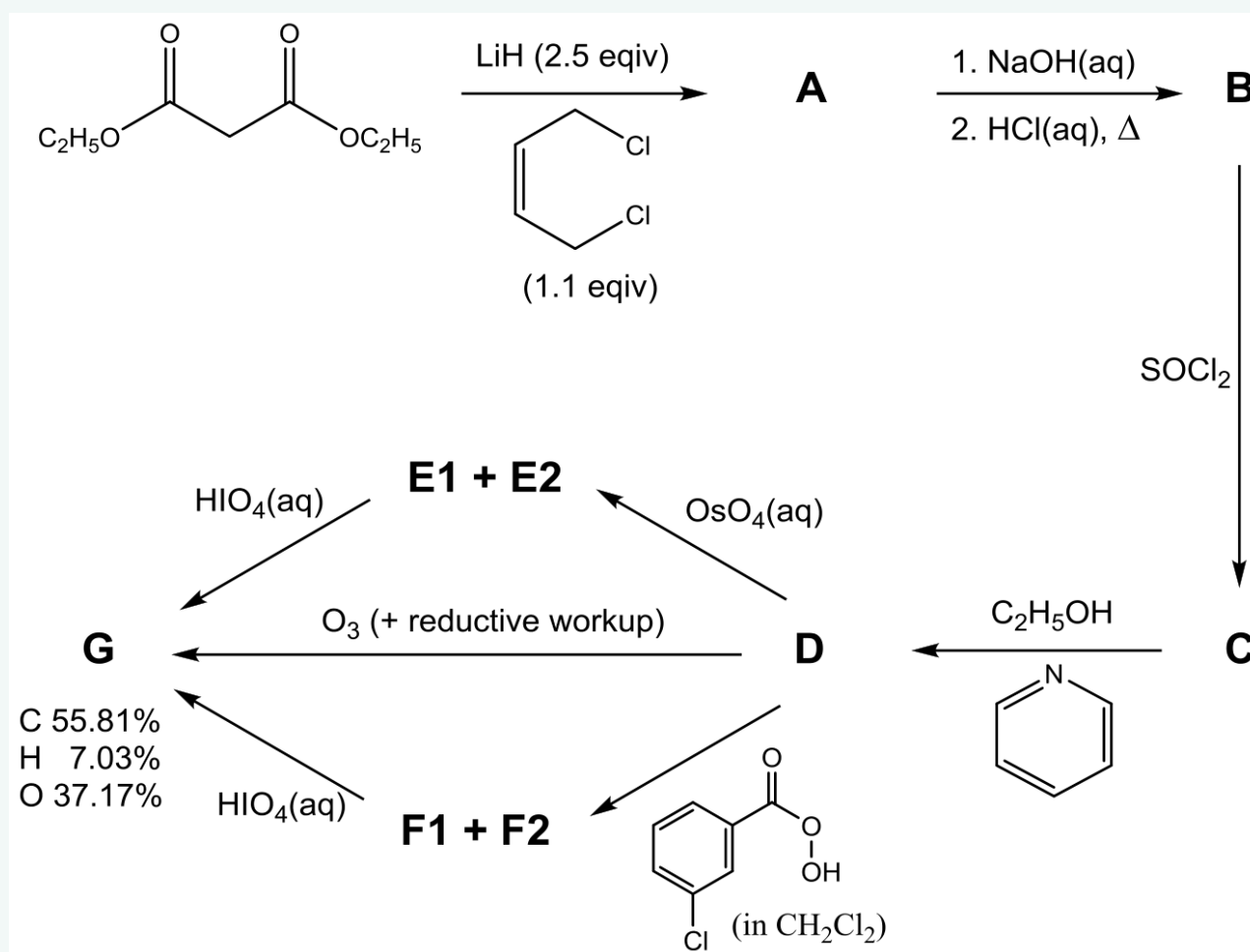
Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 7: Синтез мезилата доласетрона

В этой задаче рассматривается синтез *мезилата доласетрона*, **Z** (показан справа), лекарственного препарата, продаваемого под торговым названием *Anzemet* и применяемого для лечения послеоперационной тошноты и рвоты.



Синтез начинается так, как показано ниже.

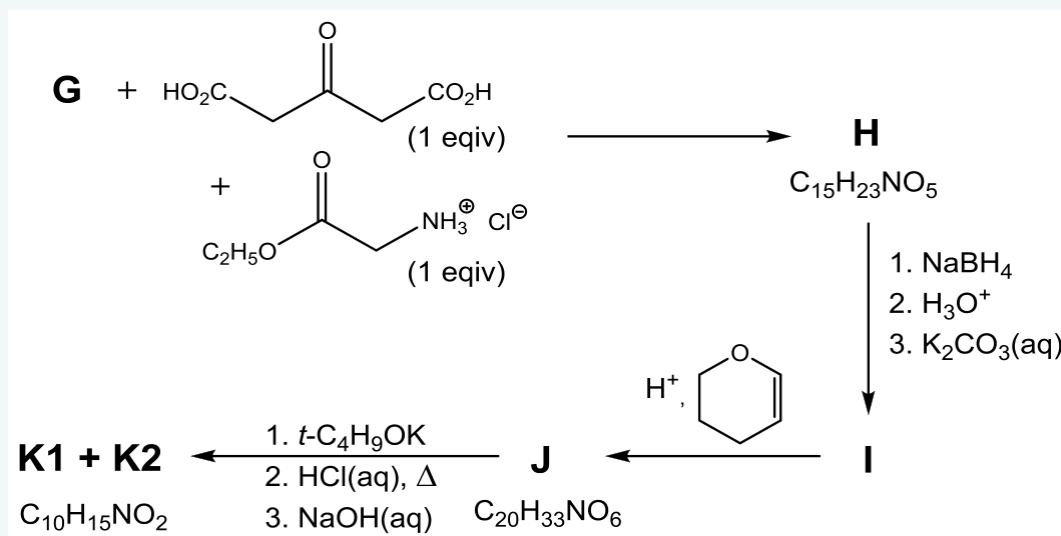


Сначала получают циклическое соединение **A**, содержащее только C, H и O. Соединение **G** ахирально и может быть получено непосредственно из **D** озонлизом с восстановительной обработкой, либо через стереоизомеры **E1** и **E2** с использованием OsO_4 , либо через стереоизомеры **F1** и **F2** с использованием показанной надкислоты.

7.1 Определите простейшую формулу **G** по приведённым массовым долям в процентах.

7.2 Приведите структуры **A**, **B**, **C**, **D**, **E1**, **E2**, **F1**, **F2** и **G**.

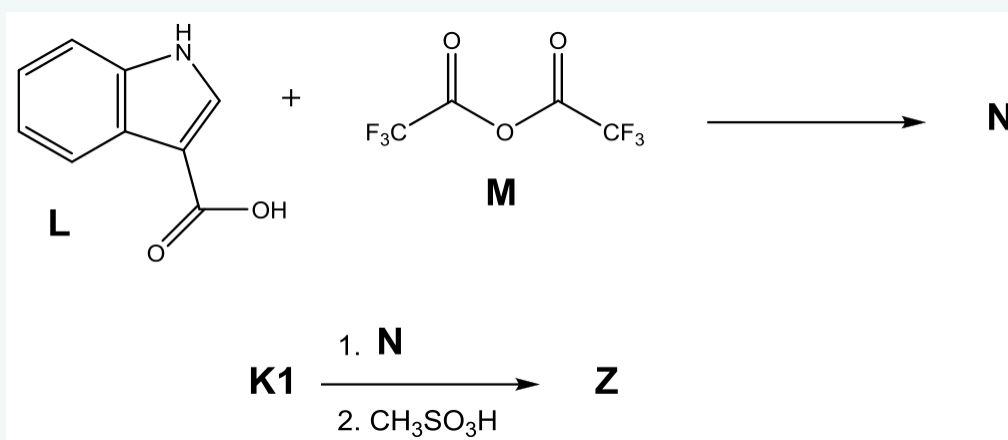
Соединение **G** используют на следующей стадии синтеза в буферной среде для получения **H** (в виде смеси двух ахиральных диастереоизомеров). Восстановление **H** с помощью NaBH_4 даёт спирт **I** (в виде смеси четырёх ахиральных диастереоизомеров). **I** реагирует с дигидропираном в кислой среде с образованием **J** (в виде смеси ещё большего числа диастереоизомеров). Затем **J** сначала обрабатывают основанием — *tert*-бутоксидом, затем кипятят с кислотой с обратным холодильником и, наконец, экстрагируют в слабощелочных условиях, получая **K** в виде смеси двух диастереоизомеров: **K1** (основной продукт) и **K2** (побочный продукт). Их удалось разделить, и **K1** использовали на заключительных стадиях синтеза.



7.3.1 Приведите структуры **H**, **I**, и **J**. Показывать различные образующиеся диастереоизомеры не требуется.

7.3.2 Приведите структуры диастереоизомеров **K1**, и **K2**.

На заключительной стадии синтеза **L** и **M** реагируют с образованием промежуточного соединения **N**. Затем **N** реагирует с **K1**, образуя после экстракции нейтральный амин, который при протонировании с помощью $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ даёт целевое соединение.



7.4 Приведите структуру **N**.

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **7.1:** Простейшая формула **G** — C_2H_3O .
- **7.2:** Структуры приведены ниже. Числовые обозначения внутри каждой пары **E** или **F** можно поменять местами.

Соединение	Название и стереохимическое описание	SMILES
A	Диэтилциклопент-3-ен-1,1-дикарбоксилат	<chem>CCOC(=O)C1(C(=O)OCC)CC=CC1</chem>
B	Циклопент-3-ен-1-карбоновая кислота	<chem>O=C(O)C1CC=CC1</chem>
C	Хлорангидрид циклопент-3-ен-1-карбоновой кислоты	<chem>O=C(Cl)C1CC=CC1</chem>
D	Этилциклопент-3-ен-1-карбоксилат	<chem>CCOC(=O)C1CC=CC1</chem>
E1	Этил-3,4-дигидроксициклопентан-1-карбоксилат; обе группы OH и сложноэфирный заместитель находятся в цис -положении друг к другу	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
E2	Этил-3,4-дигидроксициклопентан-1-карбоксилат; группы OH находятся в цис -положении друг к другу и обе в транс -положении к сложноэфирному заместителю	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H](O)[C@H](O)C1</chem>
F1	Этил-6-оксабицикло[3.1.0]гексан-3-карбоксилат; сложноэфирный заместитель находится в син -положении к кислородному мостику эпоксида	<chem>CCOC(=O)[C@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
F2	Этил-6-оксабицикло[3.1.0]гексан-3-карбоксилат; сложноэфирный заместитель находится в анти -положении к кислородному мостику эпоксида	<chem>CCOC(=O)[C@@H]1C[C@H]2O[C@H]2C1</chem>
G	Этил-2-(2-оксоэтил)-4-оксобутаноат	<chem>CCOC(=O)C(CC=O)CC=O</chem>

- **7.3.1:** Стереохимия опущена, как разрешено в условии.

Соединение	Название	SMILES
H	Этил-9-(2-этокси-2-оксоэтил)-7-оксо-9-азабицикло[3.3.1]нонан-3-карбоксилат	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(=O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
I	Этил-9-(2-этокси-2-оксоэтил)-7-гидрокси-9-азабицикло[3.3.1]нонан-3-карбоксилат	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(O)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>
J	Этил-9-(2-этокси-2-оксоэтил)-7-[(оксан-2-ил)окси]-9-	<chem>CCOC(=O)CN1C2CC(OC3OCCCC3)CC1CC(C(=O)OCC)C2</chem>

Соединение	Название	SMILES
	азабицикло[3.3.1]нонан-3-карбоксилат — ТНР-эфир I	

- **7.3.2:** Оба продукта являются стереоизомерами **5-гидрокси-8-азатрицикло [5.3.1.0^{3,8}]ундекан-10-она**. Обозначения «анти» и «син» ниже относятся к положению группы OH относительно азотного мостика исходного бициклического скелета.

Соединение	Конфигурация	SMILES
K1 , основной	Анти-OH -изомер; конфигурация его спиртового центра соответствует конфигурации центра, несущего сложноэфирную группу в Z	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>
K2 , побочный	Син-OH -изомер; эпимер K1 по спиртовому центру	<chem>O=C1C[N@@]2[C@@H]3C[C@H](O)C[C@H]2C[C@H]1C3</chem>

- **7.4: N — смешанный ангидрид 1H-индол-3-карбоновой и трифторуксусной кислот:** O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2ccccc12.

Решение

Для окислительно-восстановительных стадий, полная процедура обработки реакционной смеси на которых не указана, ниже приведены сбалансированные суммарные уравнения органических превращений. Здесь [O] обозначает один атомный эквивалент кислорода, а [H] — один атомный эквивалент водорода.

7.1 — Простейшая формула G

Для образца массой 100 g, используя общепринятые молярные массы атомов:

Элемент	Масса	Молярная масса атомов	Количество вещества
Углерод	55.81 g	12.01 g mol ⁻¹	4.647 mol
Водород	7.03 g	1.008 g mol ⁻¹	6.97 mol
Кислород	37.17 g	16.00 g mol ⁻¹	2.323 mol

Деление на наименьшее количество вещества даёт

$$n_C : n_H : n_O = \frac{4.647}{2.323} : \frac{6.97}{2.323} : 1 \approx 2.00 : 3.00 : 1.00.$$

Следовательно,

$$\boxed{\text{Простейшая формула } G = C_2H_3O}.$$

Молекулярная структура, установленная ниже, имеет формулу C₈H₁₂O₄, которая в четыре раза кратна этой простейшей формуле.

7.2 — Установление структур A–G

Образование А. Исходными веществами служат диэтилмалонат, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{OCC}$, и (*Z*)-1,4-дихлорбут-2-ен, $\text{C1C/C=C}\backslash\text{CC1}$.

Гидрид лития отщепляет протон от метиленовой группы между двумя сложноэфирными карбонильными группами. Образующийся углеродный нуклеофил вытесняет хлорид из одной концевой хлорметильной группы. Отщепление оставшегося малонатного протона делает возможным второе, внутримолекулярное замещение у другой хлорметильной группы.

Таким образом, атом углерода малоната и четырёхуглеродная цепь образуют **пятичленный цикл**, давая **А**. Обе сложноэфирные группы остаются связанными с одним и тем же атомом углерода цикла.

Стехиометрическое уравнение имеет вид



Указанные 2.5 эквивалента LiH превышают два эквивалента, необходимые для этого суммарного превращения.

Превращение А в В. Обе сложноэфирные группы подвергаются щелочному гидролизу. При подкислении образуется цикlopент-3-ен-1,1-дикарбоновая кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C1}(\text{C}(=\text{O})\text{O})\text{CC}=\text{CC1}$. Это замещённая малоновая кислота, которая при нагревании теряет одну карбоксильную группу, давая **В**.

Объединяя гидролиз, подкисление и декарбоксилирование, получаем:



Превращение В в С. Тионилхлорид превращает карбоновую кислоту в её хлорангидрид:

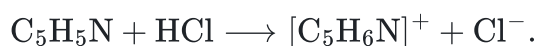


Следовательно, **С** — хлорангидрид цикlopент-3-ен-1-карбоновой кислоты.

Превращение С в D. Этанол замещает хлорид у ацильного атома углерода с образованием этилового эфира **D**:



Пиридин, n1ccccc1 , связывает выделяющуюся кислоту в виде хлорида пиридиния, $[\text{C1-}] \cdot [\text{nH+}]1ccccc1$:



Превращение D в E1 и E2. Тетраоксид осмия присоединяется по двойной связи алкена через промежуточный циклический осмат. Гидролиз приводит к **син-дигидроксилированию**: обе группы OH должны находиться по одну сторону цикла.

Присоединение с каждой из двух сторон относительно сложноэфирного заместителя даёт:

- **E1**: сложноэфирный заместитель и обе группы OH находятся по одну сторону;
- **E2**: обе группы OH находятся со стороны, противоположной сложноэфирному заместителю.

Чтобы изобразить их, нарисуйте цикlopентановое кольцо со сложноэфирной группой при C1 и группами OH при C3 и C4. Обозначьте обе связи с OH одинаковыми клиньями; для связи со сложноэфирной группой используйте такой же клин в **E1** и противоположный клин в **E2**. Оба продукта ахиральны.

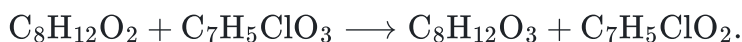
Суммарное уравнение органического превращения имеет вид



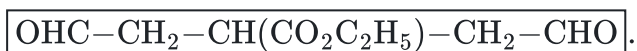
Превращение D в F1 и F2. Используемая надкислота — 3-хлорпероксибензойная кислота, или mCPBA, $\text{O}=\text{C}(\text{OO})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$. В указанной среде дихлорметана она превращает алкен в **эпоксид**.

Перенос кислорода с двух сторон приводит к двум конфигурациям эпоксида, приведённым в таблице ответов. Кислородный мостик эпоксида и сложноэфирный заместитель находятся в син-положении в **F1** и в анти-положении в **F2**.

Побочный продукт — 3-хлорбензойная кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{c1ccccc}(\text{Cl})\text{c1}$:



Образование G. Каждый атом углерода двойной связи в **D** несёт атом водорода. Поэтому озonoлиз с восстановительной обработкой превращает оба этих атома углерода в альдегидные группы. Расщепление раскрывает пятичленный цикл и даёт



Это **G**, этил-2-(2-оксоэтил)-4-оксобутаноат, $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}(\text{CC}=\text{O})\text{CC}=\text{O}$.

Центральный атом углерода имеет два одинаковых заместителя — CH_2CHO , поэтому он не является стереогенным; **G ахирально**. Его формула — $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$, что согласуется с пунктом 7.1.

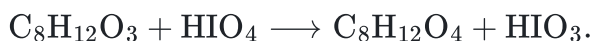
Суммарное уравнение органического превращения при озonoлизе имеет вид



Иодная кислота расщепляет связь между двумя атомами углерода, несущими гидроксильные группы, в любом из изомеров **E**:



Эпоксиды **F1/F2** также подвергаются расщеплению в водном растворе иодной кислоты, включающему раскрытие эпоксидного цикла. Суммарное уравнение для них имеет вид



Таким образом, все три пути приводят к одному и тому же диальдегиду **G**.

7.3.1 — Структуры и образование H, I и J

Образование H. Другие реагенты:

- 3-Оксопентандиовая кислота, обычно называемая ацетондикарбоновой кислотой:
 $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{CC}(=\text{O})\text{O}$;
- Гидрохлорид этилглицината: $\text{CCOC}(=\text{O})\text{C}[\text{NH}_3^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

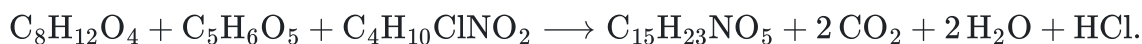
Это **синтез бициклического аминокетона по типу реакции Робинсона — Шёпфа**, включающий две конденсации Манниха.

Образование связей можно проследить следующим образом:

1. Атом азота этилглицината образует связи с обоими концевыми альдегидными атомами углерода **G**.
2. Два метиленовых атома углерода по обе стороны от кетонной группы ацетондикарбоновой кислоты образуют углерод-углеродные связи с теми же атомами углерода, происходящими из альдегидных групп.
3. Обе карбоксильные группы ацетондикарбоновой кислоты отщепляются в виде CO_2 .
4. Атом азота сохраняет свой заместитель $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, а сложноэфирная группа, изначально присутствовавшая в **G**, остаётся неизменной.

Образовавшиеся узловые атомы соединены тремя цепями, содержащими три, три и один внутренний атом: это скелет **9-азабицикло[3.3.1]нонана** в **H**.

Суммарное уравнение, в котором эквивалент кислоты записан отдельно от её связывания буфером, имеет вид



Это воспроизводит приведённую формулу $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_5$.

Два ахиральных диастереоизомера различаются ориентацией связанной с циклом сложноэфирной группы относительно азотного мостика.

Превращение H в I. Борогидрид натрия восстанавливает кетонную группу в цикле до вторичной спиртовой группы, сохраняя обе сложноэфирные группы:



Две возможные конфигурации спиртового центра в сочетании с двумя конфигурациями, уже присутствующими в **H**, объясняют образование четырёх ахиральных диастереоизомеров **I**.

Обработка кислотой и карбонатом даёт свободный аминоспирт, показанный в таблице ответов.

Превращение I в J. Катализируемая кислотой реакция с 3,4-дигидро-2H-пираном, $\text{C}_1=\text{C}(\text{OH})\text{C}_1$, защищает спиртовую группу в виде **тетрагидропиранилового (THP) эфира**.

Атом кислорода спиртовой группы образует связь с атомом углерода, соседним с атомом кислорода в цикле дигидропирана. При этом возникает ацетальный атом углерода и образуются дополнительные стереоизомеры.

Отщепления низкомолекулярного соединения не происходит:



Полученная формула согласуется с указанной формулой **J**.

7.3.2 — Образование и стереохимия K1 и K2

Трет-бутоксид калия способствует **внутримолекулярной конденсации Кляйзена, или конденсации Дикмана**, между двумя сложноэфирными группами.

Депротонирование связанной с азотом группы $-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ даёт енолят. Его атом углерода атакует карбонильную группу сложного эфира, присоединённого к бициклическому кольцу, и отщепляется этоксид. Новая углерод-углеродная связь замыкает третий цикл.

Представление образующегося β -кетоефира без указания стереохимии:

Этил-5-[(оксан-2-ил)окси]-10-оксо-8-азатрицикло^[5.3.1.0^{3,8}]ундекан-9-карбоксилат,
O=C1C(C(=O)OCC)N2C3CC(OC4OCCCC4)CC2CC1C3.

Обозначив это короткоживущее промежуточное соединение как **Q**, запишем суммарное уравнение органического превращения с нейтральными веществами после протонирования:



Последующее нагревание с водным раствором кислоты осуществляет три превращения:

- Гидролиз оставшегося этилового эфира;
- Декарбоксилирование образующейся β-кетокислоты;
- Удаление защитной THP-группы с восстановлением спиртовой группы.

При гидролизе THP-группы формально выделяется 5-гидроксипентаналь, O=CCCCCO, который может находиться в равновесии со своим циклическим полуацеталем. Объединённое уравнение имеет вид



Следовательно, суммарное уравнение органического превращения исходного **J** имеет вид



Экстракция в щелочной среде даёт нейтральный третичный амин. Формула продукта,



соответствует условию задачи.

Кетонная группа в **K** образуется в результате конденсации сложных эфиров. Спиртовая группа, полученная при предшествующем восстановлении борогидридом, сохраняется после введения и снятия защиты, в результате чего остаются две конфигурации спиртового центра:

- **K1**: OH в анти-положении к исходному азотному мостику;
- **K2**: OH в син-положении к этому мостику.

Для требуемых рисунков используйте один и тот же трициклический каркас для обоих соединений и обратите конфигурацию **только центра, несущего спиртовую группу**.

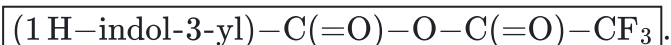
Изображение целевого соединения позволяет определить **K1**: замена водорода его группы OH на индол-3-карбонильную группу даёт ориентацию сложноэфирной группы, показанную в **Z**. Их точные конфигурации закодированы в SMILES в таблице ответов.

7.4 — Структура N и завершение синтеза

L — 1H-индол-3-карбоновая кислота, O=C(O)c1c[nH]c2ccccc12.

M — трифторуксусный ангидрид, O=C(OC(=O)C(F)(F)F)C(F)(F)F.

Карбоновая кислота реагирует с ангидридом с образованием активированного **смешанного ангидрида N**:

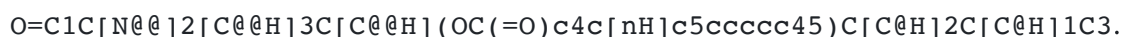


Его SMILES: O=C(OC(=O)C(F)(F)F)c1c[nH]c2ccccc12.

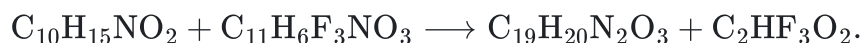
Побочный продукт — трифторуксусная кислота, $\text{O}=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{F})(\text{F})\text{F}$. Сбалансированное уравнение имеет вид



Атом кислорода спиртовой группы **K1** атакует ацильную карбонильную группу индольного фрагмента **N**, и трифторацетат отщепляется. После экстракции это даёт нейтральный **доласетрон**:



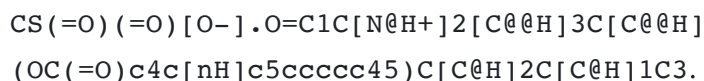
Суммарное уравнение образования сложного эфира имеет вид



Наконец, метансульфоная кислота, $\text{CS}(=\text{O})(=\text{O})\text{O}$, протонирует третичный амин:



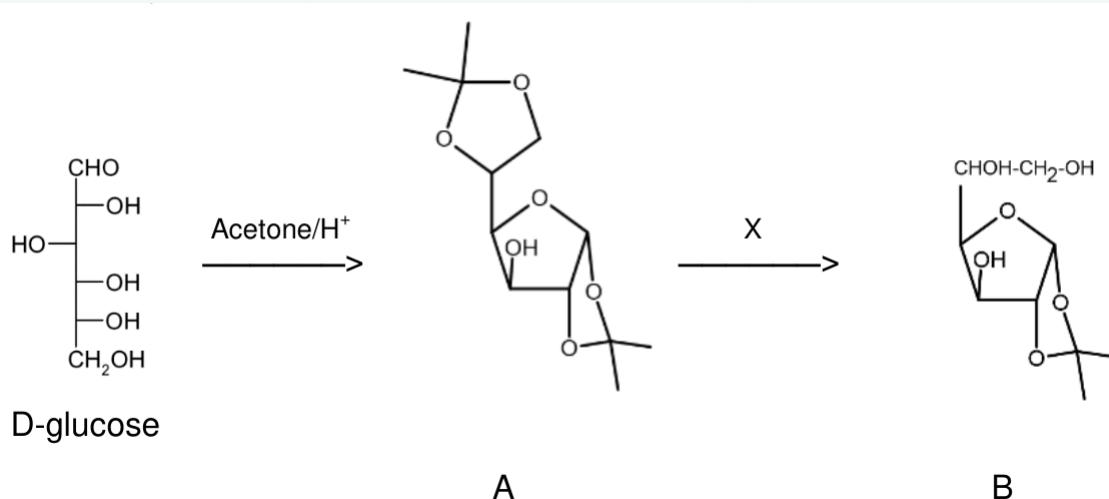
Продукт — **мезилат доласетрона, Z**:



Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.

Задача 8: Производные сахаров из D-глюкозы

Необычный, но биологически значимый аналог сахара можно получить из D-глюкозы следующим образом. Нагревание смеси D-глюкозы и ацетона с несколькими каплями концентрированной кислоты приводит к образованию диацетонида **A**. Затем **A** можно селективно гидролизовать до **B**.



8.1.1 Какие из следующих утверждений верны? (Отметьте соответствующие поля.)

- ☐ **A** — α-изомер.
- ☐ **A** не является ни α-, ни β-изомером.
- ☐ **A** — β-изомер.
- ☐ **A** — смесь α- и β-изомеров.

Укажите выбранные ответы на вопросы в листе ответов.

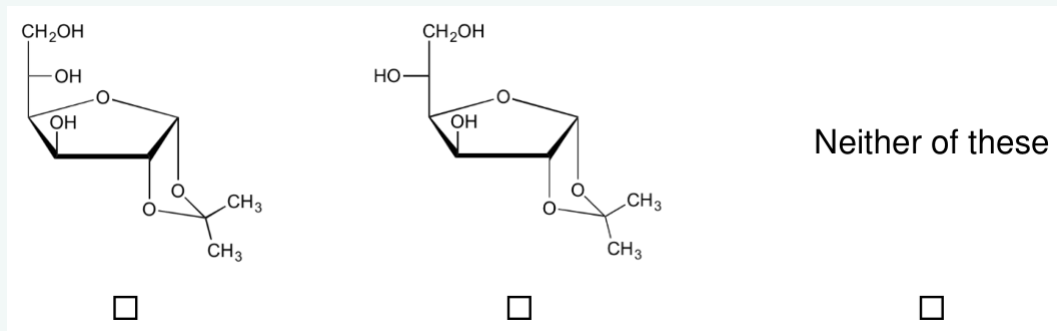
8.1.2 Какое из следующих утверждений верно?

- ☐ Продукт **A** можно получить только при использовании α -D-глюкозы в качестве исходного вещества.
- ☐ Продукт **A** можно получить только при использовании β -D-глюкозы в качестве исходного вещества.
- ☐ Продукт **A** можно получить при использовании в качестве исходного вещества как α -, так и β -D-глюкозы.

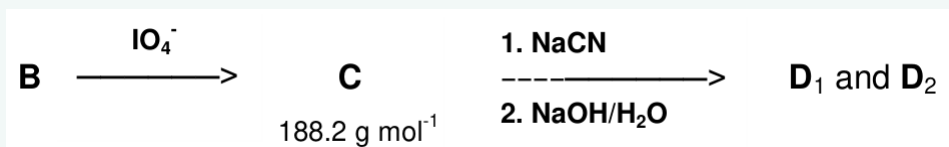
8.1.3 Какой из этих реагентов можно использовать в качестве **X** для селективного гидролиза **A**?

- ☐ 50%-я уксусная кислота
- ☐ концентрированная H_2SO_4
- ☐ HCl в воде (6 mol dm^{-3})
- ☐ водный раствор NaOH (1 mol dm^{-3})
- ☐ HCl в уксусной кислоте (6 mol dm^{-3})

8.1.4 Какая структура соединения **B** стереохимически правильна?



B обрабатывают метапериодатом натрия с получением **C**. Затем **C** вводят в реакцию с водным раствором NaCN , после чего нагревают с 10%-м раствором NaOH , получая смесь двух диастереомерных соединений **D**₁ и **D**₂. Эти соединения можно разделить колоночной хроматографией.



Реакция **D**₁ с LiAlH_4 с последующим нагреванием с 1M раствором HCl даёт сахар **F**, который является продуктом гидролиза самого распространённого природного полисахарида.

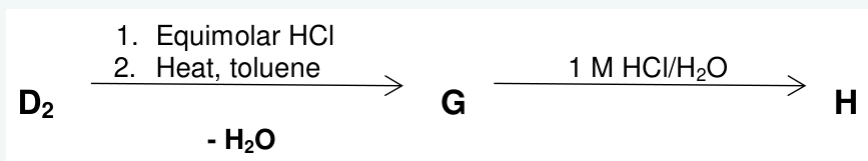


8.2.1 Изобразите структуры **C**, **D₁**, **D₂**, **E** и **F**, указав стереохимию. Изобразите **F** в виде более устойчивого изомера, содержащего шестичленный цикл, используя предложенный скелет цикла. Если абсолютная конфигурация при каком-либо атоме углерода неизвестна, обозначьте это волнистой линией.

8.2.2 Последовательность реакций превращения глюкозы в **F**, на первый взгляд, не имеет практического смысла. Однако в некоторых случаях это наиболее экономичный способ получения **F**. В каком случае?

- ☐ введение метки ^{13}C в положение атома углерода 6 соединения **F**
- ☐ введение метки ^{13}C в положение атома углерода 5 соединения **F**
- ☐ введение метки ^{13}C в положение атома углерода 1 соединения **F**
- ☐ введение метки ^{15}O в гликозидную OH-группу соединения **F**
- ☐ синтез редкого изомера **F**

Нейтрализация **D₂** с помощью HCl с последующим нагреванием в толуоле приводит к дегидратации и образованию **G**, которое в безводных растворителях имеет трициклическую структуру. Кипячение **G** в растворе HCl ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) даёт **H** ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$) — природное производное сахара, содержащее шестичленный цикл. **H** является структурным звеном гепарина — полисахарида с антикоагулянтным действием, вырабатываемого нашим организмом.



8.3.1 Изобразите структуру **G**, указав стереохимию.

Изобразите **H** в виде более устойчивого изомера, содержащего шестичленный цикл, используя предложенный скелет цикла. Если абсолютная конфигурация при каком-либо атоме углерода неизвестна, обозначьте это волнистой линией.

8.3.2 Как сочленены циклы в **G**?

- ☐ оба сочленения цис,
- ☐ одно сочленение цис, другое транс,
- ☐ оба сочленения транс.

8.3.3 Какие из следующих утверждений верны для **H**? (Можно выбрать несколько вариантов.)

- ☐ **H** — восстанавливающий сахар (реагирует с реактивом Фелинга)
- ☐ **H** — альдаровая кислота (дикарбоксильное производное альдозы)
- ☐ **H** — альдоновая кислота (α -карбоксильное производное альдозы)
- ☐ **H** — уроновая кислота (ω -карбоксильное производное альдозы)
- ☐ **H** — кетоза
- ☐ **H** — лактон
- ☐ **H** — сахар D-ряда
- ☐ **H** ахирально

- □ Н — мезосоединение

Условие переведено с официального английского текста.

Ответы

- **8.1.1: А — α-изомер.** Это **1,2:5,6-ди-О-изопропилиден-α-D-глюкофураноза**.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H]3COC(C)(C)O3)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.1.2: Можно использовать как α-D-глюкозу, так и β-D-глюкозу.** Их пиранозные структуры:
- **α-D-глюкопираноза:** OC[C@H]1O[C@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **β-D-глюкопираноза:** OC[C@H]1O[C@@H](O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.1.3: 50%-й водный раствор уксусной кислоты,** CC(=O)O.
- **8.1.4: Вторая, средняя структура,** в которой гидроксильная группа при C5 изображена **слева**. **В — 1,2-О-изопропилиден-α-D-глюкофураноза.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **8.2.1:**
- **С: 1,2-О-изопропилиден-α-D-ксило-пентодиальдо-1,4-фураноза,** защищённый пятиуглеродный сахар с альдегидной группой при C5.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H](C=O)[C@H](O)[C@H]2O1
- **D₁: 1,2-О-изопропилиден-α-D-глюкофурануронат натрия.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
- **D₂: 1,2-О-изопропилиден-β-L-идофурануронат натрия,** эпимер D₁ по C5.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)[O-])[C@H](O)[C@H]2O1.[Na+]
- **Е: 1,2-О-изопропилиден-α-D-глюкофураноза,** идентичная В.
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@H](O)CO)[C@H](O)[C@H]2O1
- **Г: D-глюкопираноза с волнистой связью C1–ОН,** поскольку в условиях реакции возможно установление аномерного равновесия.
SMILES без указания аномера: OC[C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
Её преобладающий аномер — **β-D-глюкопираноза**, наиболее устойчивая конформация кресла которой — ⁴C₁.
- **8.2.2: Введение метки ¹³C в положение атома углерода 6 соединения Г.** Продукт — **[6-¹³C]-D-глюкоза.**
SMILES пиранозной формы без указания аномера: O[¹³CH2][C@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.1:**
- **Г: 1,2-О-изопропилиден-β-L-идофурануроно-6,3-лактон.**
SMILES: CC1(C)O[C@H]2O[C@H]3[C@H](OC(=O)[C@@H]3O)[C@H]2O1

- **H: L-идуронозная кислота**, изображённая в виде **L-идопирануронозной кислоты** с волнистой связью C1–ОН.
SMILES без указания аномера: O=C(O)[C@@H]1OC(O)[C@H](O)[C@@H](O)[C@@H]1O
- **8.3.2: Оба сочленения цис.**
- **8.3.3: Выберите:**
- **H — восстанавливающий сахар.**
- **H — уронозная кислота.**

Решение

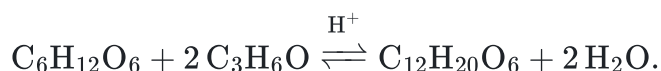
Нумерация атомов углерода ниже соответствует исходной цепи глюкозы: C1 — восстанавливающий атом углерода, а C6 — концевой атом углерода. Исходный C6 впоследствии удаляется и заменяется атомом углерода, поступающим из цианида. Приведённые выше SMILES задают порядок соединения атомов и конфигурацию; конформации кресла и необходимые правила изображения описаны ниже.

8.1.1 — Конфигурация и образование A

Продукт содержит пятичленный глюкофуранозный цикл и две изопропилиденовые защитные группы, соединяющие атомы кислорода при C1/C2 и C5/C6.

При изображённой ориентации фуранозного цикла кислородные заместители при C1 и C2 оба направлены под плоскость цикла. Следовательно, аномерная конфигурация этого производного D-глюкозы — **α**. Цис-расположение также позволяет образоваться пятичленному 1,2-ацетонидному циклу.

Ацетон, CC(=O)C, реагирует с двумя парами гидроксильных групп с отщеплением двух молекул воды, O. Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Продукт $C_{12}H_{20}O_6$ — это **A**.

8.1.2 — Почему подходит любой исходный аномер

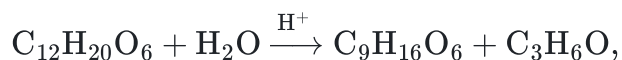
Кислотный катализ обеспечивает раскрытие цикла и взаимопревращение аномеров и циклических форм глюкозы. Промежуточное соединение с открытой цепью — **D-глюкоза**, O=C[C@H](O)[C@@H](O)[C@H](O)[C@H](O)CO.

Следовательно, любой исходный аномер может дать α-глюкофуранозную конфигурацию, которая фиксируется в виде **A**. Исходный аномер не определяет однозначно структуру защищённого продукта.

8.1.3 — Селективный гидролиз

Концевую 5,6-ацетонидную группу можно удалить в достаточно мягких условиях в водной кислой среде, сохранив 1,2-ацетонидную группу. Подходящий реагент — **50%-й водный раствор уксусной кислоты**.

Уравнение превращения с расставленными коэффициентами:



то есть **A** даёт **B** и ацетон.

Предложенные более сильноокислые среды не подходят для требуемого селективного гидролиза. Ацетониды устойчивы к водным растворам щелочей, поэтому гидроксид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{OH}^-]$, не является подходящим реагентом.

8.1.4 — Выбор правильного изображения В

Гидролиз ацетонида не приводит к обращению конфигурации C5. Поэтому **B** должно сохранять конфигурацию C5 D-глюкозы.

В двух предложенных изображениях проекция боковой цепи содержит C6 сверху и C4 снизу. Их вертикальный порядок, таким образом, противоположен обычному порядку в проекции Фишера для глюкозы. Поворот проекции Фишера на 180° сохраняет конфигурацию, но меняет местами левую и правую стороны.

Поэтому, если C6 расположен над C5, гидроксильная группа при C5 должна находиться **слева**. Этому соответствует **вторая структура**.

8.2.1 — Структуры C, D₁, D₂, E и F

Образование C. Единственный незащищённый вицинальный диольный фрагмент в **B** — это C5–C6. Метапериодат натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})(=\text{O})=\text{O}$, расщепляет эту связь. C5 превращается в альдегидную группу, а исходный C6 отщепляется в виде **метанала**, $\text{C}=\text{O}$.

Уравнение реакции с расставленными коэффициентами, включающее **иодат натрия**, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{O}-]\text{I}(=\text{O})=\text{O}$:



Таким образом, **C** сохраняет защищённый фуранозный скелет, но содержит альдегидную группу, непосредственно связанную с C4. Его формула согласуется с указанной молярной массой:

$$M(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5) = 8(12.01) + 12(1.008) + 5(16.00) = 188.18 \text{ g mol}^{-1} \approx 188.2 \text{ g mol}^{-1}.$$

Чтобы изобразить **C**, сохраните конфигурацию фуранозного цикла **B** и замените его боковую цепь при C4 на $-\text{CHO}$. Теперь C5 имеет тригональную геометрию и не обладает конфигурацией.

Образование D₁ и D₂. Цианид натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [\text{C}-]\#\text{N}$, атакует плоскую альдегидную группу C5 с любой из двух сторон, создавая две конфигурации при C5. Щелочной гидролиз превращает введённую нитрильную группу в карбоксилатную с выделением **аммиака**, N .

Для каждого из эпимеров суммарное уравнение превращения с расставленными коэффициентами:



В указанных щелочных условиях продукты представляют собой натриевые соли карбоновых кислот. Присоединённый атом углерода цианида становится их **C6**.

Самый распространённый природный полисахарид — целлюлоза, гидролиз которой даёт D-глюкозу. Следовательно, **F** — D-глюкоза, а **D₁** должно быть тем эпимером, который при восстановлении даёт конфигурацию D-глюкозы. **D₂** имеет противоположную конфигурацию при

C5.

Соответствующие конфигурации можно записать, используя следующую ориентацию проекции Фишера: C1 сверху, C6 снизу.

Центр	Ветвь D ₁ : конфигурация D-глюкозы	Ветвь D ₂ : конфигурация L-идозы
Кислородный заместитель при C2	Справа	Справа
Кислородный заместитель при C3	Слева	Слева
Кислородный заместитель при C4	Справа	Справа
Кислородный заместитель при C5	Справа	Слева

Конфигурации C1–C4 защищённой фуранозы остаются неизменными. Поскольку при C5 меняется конфигурация центра, определяющего принадлежность к D/L-ряду, сохраняющаяся аномерная конфигурация обозначается α -D в D₁ и β -L в D₂.

Для изображений защищённых фураноз используйте ориентацию из условия задачи:

- Атом кислорода цикла сверху, C1 справа, а C2–C3 вдоль нижнего края.
- Атомы кислорода ацетонидной группы при C1 и C2 направлены под плоскость цикла.
- Гидроксильная группа при C3 и боковая цепь при C4 направлены над плоскостью цикла.
- D₁ и D₂ различаются только конфигурацией C5 в боковой цепи.

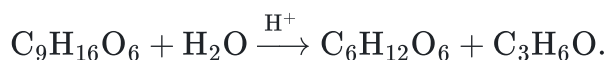
Восстановление до E. Алюмогидрид лития, [Li⁺]·[AlH₄[–]], восстанавливает карбоксилатную группу C6 до первичной спиртовой группы, не изменяя конфигурацию C5. Следовательно, E идентично B.

Уравнение полуреакции восстановления органического аниона с расставленными коэффициентами:



Оно выражает суммарный окислительно-восстановительный баланс с учётом протонирования при последующей обработке реакционной смеси.

Гидролиз до F. Водный раствор хлороводорода, [H⁺]·[Cl[–]], удаляет оставшуюся ацетонидную группу:



Высвободившийся сахар вступает в равновесие между формами с разным размером цикла и между аномерами.

Чтобы изобразить F в виде шестичленного цикла, используйте обычную ориентацию проекции Хеуорса для глюкопиранозы: атом кислорода цикла вверху справа, C1 справа, нумерация идёт по часовой стрелке через C2–C5. Изобразите:

- C2–ОН **вниз**;

- C3–ОН **вверх**;
- C4–ОН **вниз**;
- гидроксиметильный заместитель при C5 **вверх**;
- C1–ОН с **волнистой связью**.

Гидролиз не фиксирует аномерную конфигурацию. Преобладающий аномер, β-D-глюкопираноза, принимает конформацию кресла ${}^4C_1$, в которой все гидроксильные группы и гидроксиметильный заместитель занимают экваториальные положения. SMILES не задаёт эту конформацию кресла.

8.2.2 — Селективное введение метки в положение углерода 6

Путь атомов углерода:

Исходный C6 глюкозы → метаналь,
 Атом углерода цианида → Карбоксилатный атом углерода C6 в D₁
 → Гидроксиметильный атом углерода C6 в F.

Следовательно, использование ${}^{13}\text{C}$ -цианида натрия, $[\text{Na}^+] \cdot [{}^{13}\text{C}-]\#N$, даёт **[6- ${}^{13}\text{C}$]-D-глюкозу**.

Этот путь заменяет лишь один атом углерода скелета меченым атомом углерода, поступающим из цианида, что делает его полезным для селективного **введения метки в положение C6**.

8.3.1 — Структуры G и H

Нейтрализация и лактонизация. Один эквивалент соляной кислоты превращает D₂ в **1,2-O-изопропилиден-β-L-идофуранурановую кислоту**:

CC1(C)O[C@H]2O[C@H]([C@@H](O)C(=O)O)[C@H](O)[C@H]2O1

Уравнение нейтрализации с расставленными коэффициентами:



где хлорид натрия — $[\text{Na}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$.

Нагревание в **толуоле**, CC1CCCCC1, способствует внутримолекулярной этерификации между карбоксильной группой C6 и гидроксильной группой при C3:

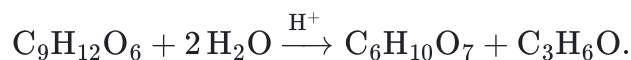


При этом образуется **6,3-лактон G**. Его три цикла:

1. Исходный пятичленный фуранозный цикл.
2. Пятичленный 1,2-ацетонидный цикл.
3. Пятичленный лактон, содержащий атом кислорода, исходно связанный с C3, за которым следуют C6, C5, C4 и C3.

При изображении соедините атом кислорода при C3 с карбонильным атомом углерода C6, сохранив все имеющиеся конфигурации. Гидроксильная группа при C5 остаётся свободной. Стереохимическая запись SMILES в разделе «Ответы» задаёт её ориентацию.

Гидролиз до H. Водный раствор кислоты гидролизует как ацетонид, так и лактон. Суммарное уравнение реакции с расставленными коэффициентами:



Образующаяся сахарная кислота имеет конфигурацию L-идозы и карбоксильную группу при C6: это **L-идуриновая кислота**.

Для изображения её шестичленной формы — **L-идопирануриновой кислоты** — используйте ту же ориентацию проекции Хеурса, что и для **F**. Изобразите:

- C2–ОН **вниз**;
- C3–ОН **вверх**;
- C4–ОН **вниз**;
- карбоксильный заместитель при C5 **вниз**;
- C1–ОН с **волнистой связью**.

Атом кислорода цикла — это атом кислорода, исходно связанный с C5. Волнистая связь отражает установление аномерного равновесия после снятия защиты. Это описание в проекции Хеурса задаёт конфигурацию, не приписывая определённой конформации кресла.

8.3.2 — Сочленения циклов в G

Ацетонидный и фуранозный циклы имеют общую **связь C1–C2**. Два атома кислорода ацетонидного цикла присоединены с одной и той же стороны фуранозного цикла, поэтому это сочленение — **цис**.

Лактонный и фуранозный циклы имеют общую **связь C3–C4**. Атом кислорода при C3 и боковая цепь при C4, образующие лактон, также находятся с одной и той же стороны, поэтому это сочленение — **цис**.

Следовательно, **оба сочленения цис**.

8.3.3 — Свойства H

Предполагаемое свойство	Верно?	Обоснование
Восстанавливающий сахар	Да	Его свободная аномерная полуацетальная группа может раскрываться с образованием альдегидной группы и реагировать с реактивом Фелинга.
Альдаровая кислота	Нет	Имеется только одна карбоксильная группа.
Альдоновая кислота	Нет	Карбоксильная группа находится при C6; C1 остаётся восстанавливающим концом.
Уриновая кислота	Да	Концевая первичная спиртовая группа при C6 заменена карбоксильной группой.
Кетоза	Нет	Восстанавливающая группа в открытой цепи — альдегидная.
Лактон	Нет	Лактонный цикл G гидролизован; пиранозный цикл представляет собой полуацеталь.
Сахар D-ряда	Нет	Конфигурация C5 определяет его принадлежность к L -ряду.
Ахиральное соединение	Нет	Имеются фиксированные стереоцентры и отсутствует внутренняя симметрия, которая делала бы соединение ахиральным.

Предполагаемое свойство	Верно?	Обоснование
Мезосоединение	Нет	Отсутствует необходимая внутренняя симметрия.

Ответы проверены по официальным ответам, опубликованным организаторами.