

Ассоциация по Химическому Образованию
Федерация Химических Обществ
Российское Химическое Общество им. Д.И.Менделеева
Международная Соросовская Программа Образования в Области Точных Наук
Химический Факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева
Высший Химический Колледж при Российской Академии Наук

XXIX Менделеевская Олимпиада Школьников



РЕШЕНИЯ заданий теоретического тура

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
БАНК "МЕНАТЕП"

Москва, Пущино-на-Оке
1995

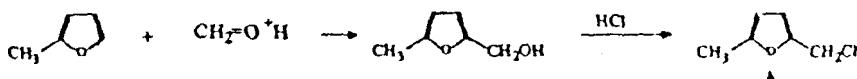
Решения

Задача 2

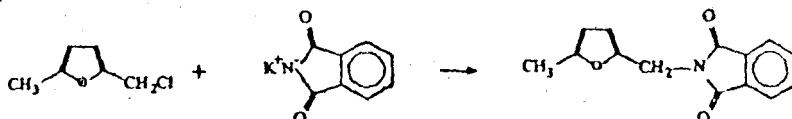
При действии HCl на формалин устанавливается равновесие



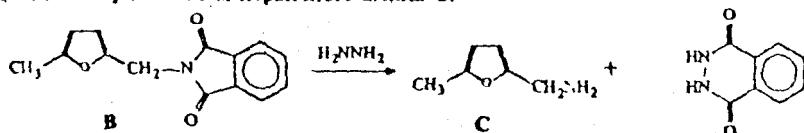
Образовавшаяся катиононидная частица реагирует с сильваном по типу электрофильного замещения в ароматических системах, в первую очередь по свободному положению 5. Промежуточно образующийся спирт бензилового типа реагирует с HCl, давая продукт реакции хлористилирования А



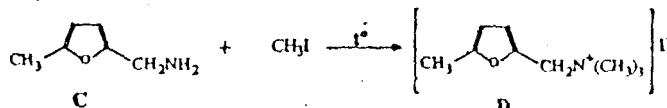
При взаимодействии А с фталимидом калия происходит алкилирование фталимидиона.



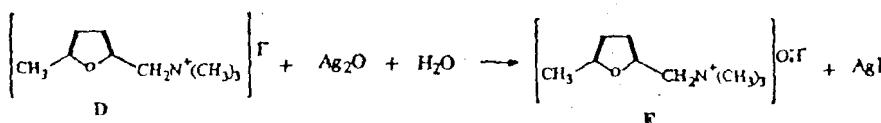
Соединение В при действии гидразин-гидрата подвергается нуклеофильному замещению с образованием первичного амина С.



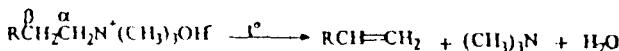
Амин С с избытком иодистого метила образует нерастворимую в эфире четвертичную аммониевую соль D. Реакция протекает в несколько стадий через вторичные и третичные амины, но содержание иода в продукте реакции (45.2%) отвечает четвертичной соли.



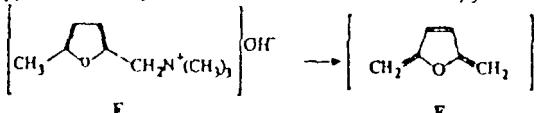
Действие влажного оксида серебра на соль D дает четвертичное аммониевое основание Е



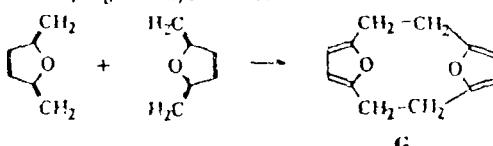
В общем случае пиролиз таких соединений приводит к отщеплению триметиламина и воды и образованию двойной связи.



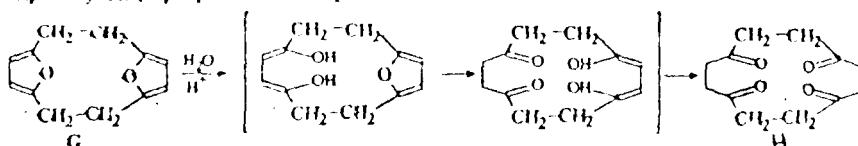
Однако в структуре Е β-углеродный атом не имеет атомов водорода, поэтому образуется структура F за счет участия C-H связи метильной группы



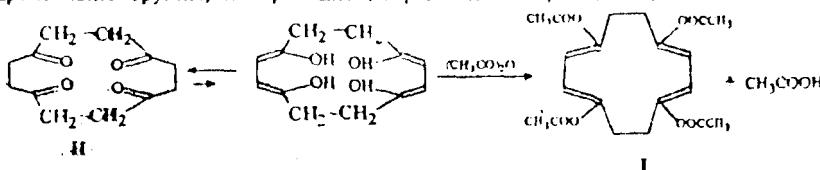
Непредельное соединение F (C_6H_6O , $M_F = 94$) неустойчиво и при конденсировании димеризуется по экзоциклическим двойным связям с образованием трициклического соединения G ($M_G = 188$, $D_G = 188/29 \sim 6.5$).



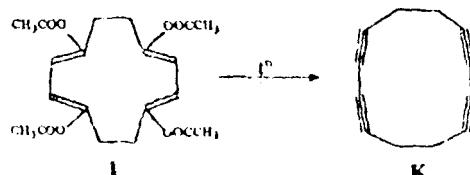
Фурановое ядро, булучи ароматической системой с сектетом электронов, очень чувствительное к действию кислот, т.к. содержит фрагмент, напоминающий виниловые эфиры, которые легко гидролизуются. Соседение G, подобно виниловым эфирам, гидролизуется, превращаясь в тетракетон H.



Строение **И** подтверждается наличием полосы поглощения карбонильной группы в ИК-спектре (1600 см^{-1}). Кето-енольное равновесие в **И** смещено в сторону кето-формы, однако при действии уксусного ангидрида ацилируются енольные гидроксильные группы, что приводит к образованию тетраацетата **J**.



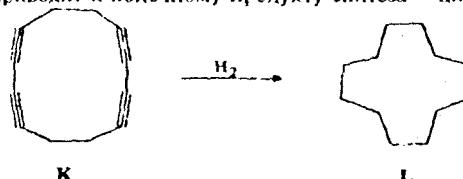
Пиролиз ацетатов, в общем случае, приводит к отщеплению уксусной кислоты и образованию α -связи. Соединение I представляет собой ацетат снона, поэтому отщепление уксусной кислоты приводит к образованию тройной связи из каждого фрагмента, и конечный продукт K содержит 4 тройных связи (1,3,7-тикло-2,6-октадекасатетраен).



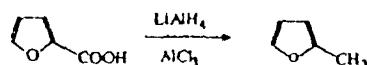
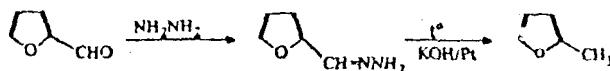
(образование циклической структуры с кумулированными двойными связями менее выгодно по пространственным соображениям)

в ПМР-спектре К имеется один сигнал в виде мультиплета в области 1-1,3 м.нм.

Емкирование К приводит к конечному продукту синтеза — никлодекану.



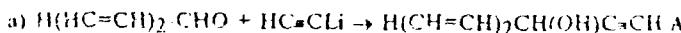
Исходное соединение для синтеза I — сильван — может быть получен на базе фуфуровола или пироглициевой кислоты — продуктов превращения сахаров.



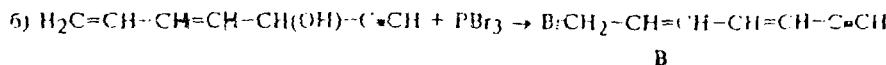
Задача 4

Микоминин содержит 78,76% C, 5,1% H и 16,14% O. Соотношение C : H : O = 78,76/12 : 5,1/1 : 16,14/16 = 6,5 : 5,1 : 1,01 = 6,5 : 5,1 или 13 : 10 : 2, то есть простейшая формула вещества $C_{13}H_{10}O_2$. Эта формула является и молекулярной, т.к. по схемам встреченного синтеза число атомов углерода в изомикоминине не превышает $5+2+1+5=13$. В транс-микоминине тоже 13 атомов углерода, и все три изомера превращаются в одно и то же соединение X.

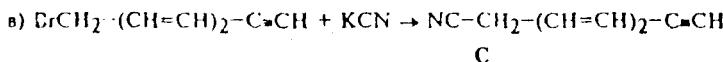
Синтез изомиокомицина осуществляется по схеме:



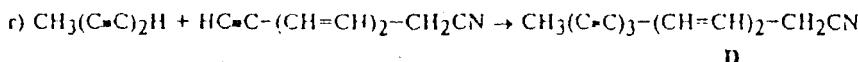
(присоединение лигнилорганического соединения и гидролиз образующегося эзоголигида).



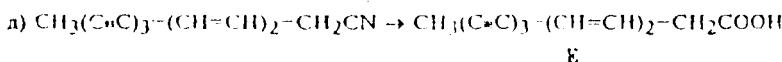
(нуклеофильная атака бромид-иона происходит не по атому углерода C_3 , а по атому углерода C_7 вследствие передачи электронных смещений по сопряженной системе связей),



(обычное нуклеофильное замещение)



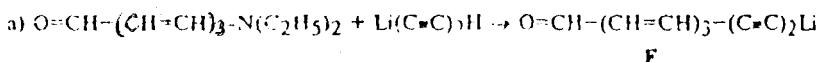
(окислительное сдвоивание терминальных ацетиленовых соединений)



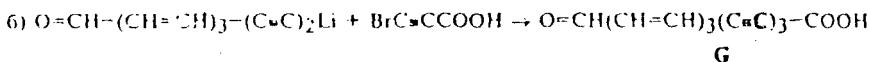
(гидролиз нитрила в кислой среде)

В результате этих превращений получается соединение состава $C_{13}H_{10}O_2$, являющееся исходом изомером микомицина.

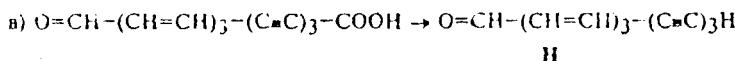
Синтез ди-транс-микомицина осуществляется по схеме:



(нуклеофильная атака ацетиленона-иона происходит по атому углерода C_5 а не по карбонильной группе в результате смещения электронов по сопряженной системе связей и сопровождается нуклеофильным замещением "лицкой" по синовости, но меньшей по нуклеофильности дигидраминогруппы)

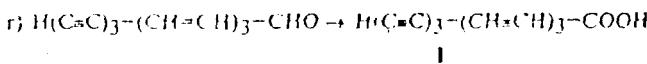


(Сдвоивание бромацетиена и ацетиленона лития с введением третьей тройной связи)

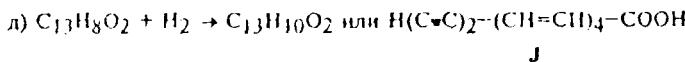


(декарбоксилирование альдегидокислоты типа $\text{O}=\text{CH}-\text{COOH}$ с передачей электронных смещений по сопряженной системе кратных связей)

Реакции з-в проводят без выделения промежуточных соединений



(избирательное окисление альдегидной группы при наличии кратных связей)



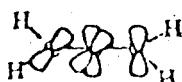
Гидрирование тройной связи на гетерогенном катализаторе дает транс-аткены. Название "ди-транс-микомицин" связано с тем, что в нем 2 двойных связи имеют транс-конфигурацию. В изомерном ему микомицине лишь одна из двух двойных

связей имеет транс-конфигурацию; вторая $\text{CH}=\text{CH}$ -связь микомицина имеет цис-конфигурацию.

Поскольку все три изомера при гидрировании дают одно и то же соединение, они все имеют один и тот же неразветвленный углеродный скелет.

Таким образом, в молекуле микомицина неразветвленный углеродный скелет C_{13} с концевой группой COOH имеет 8 π -связей (ряд $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$).

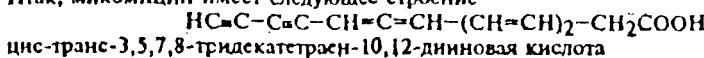
Ни алкены, ни алкалины, ни ацтилены не обладают хиральностью. Возникновение оптической изомерии возможно лишь для алленовых структур, пространственно построенных в виде вытянутого тетраэдра:



с. Изменение ИК-спектра микомицина при его превращении в изомикомицин (исчезают полосы поглощения, характерные для алленов (1930 см^{-1}) и терминальных ацтиленов (3180 см^{-1})).

Такое изменение структуры соответствует превращению (изомеризации) фрагмента $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}-$ в группу $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ с передачей сопряжения по системе кратных связей, то есть ацтилен-алленовой перегруппировке (в соответствии с увеличением термодинамической устойчивости этих изомеров), протекающей под действием оснований через мезомерные ионы.

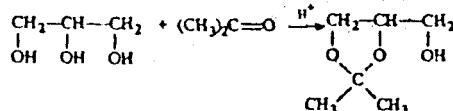
Итак, микомицин имеет следующее строение



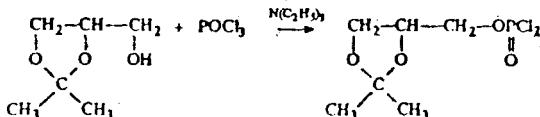
Задача 6

1. Синтез можно провести, исходя из глицерина.

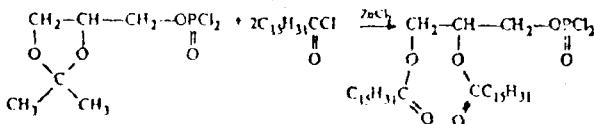
Для образования сложноэфириной фосфатидной группировки только по одной из трех групп OH необходимо закрыть две оставшиеся с помощью кетальной защиты: кетоны с гликолями в кислой среде легко образуют диоксолановый цикл. В данном случае глицерин с ацетоном дает 1,2-изопропилиденглицерин



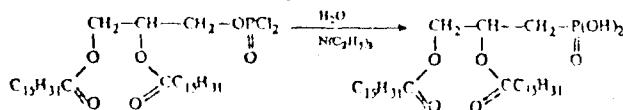
2. Оставшаяся свободная группа OH может быть проэтерифицирована хлорокисью фосфора в присутствии триэтиламина в качестве акцептора HCl (для предотвращения выделения свободной HCl , которая может вызвать разрушение диоксолана) с образованием дихлорфосфата 1,2-изопропилиденглицерина



3. На третьем этапе можно провести снятие защиты с одновременным ацилированием 2 молями хлорангидрида пальмитиновой кислоты в присутствии безводного хлорида цинка, что приведет к соответствующему дипальмитату



4. На заключительном этапе гидролиз дихлорфосфата следует проводить строго расчитанным количеством воды в присутствии триэтиламина во избежание гидролиза сложнозамещенных групп в присутствии свободной HCl.



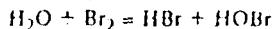
Задача 7

Соединение А имеет формулу $\text{C}_x\text{H}_y\text{G}_z$. Соотношение $x : y$ одинаково в соединениях А и С и равно $x : y = 76/12 : 6.3/1 = 6.3 : 6.3 = 1 : 1$, поэтому формула вещества А $(\text{CH})_n\text{G}_z$. На долю G_z приходится $100 - 76 - 6.3 = 17.7\%$, что соответствует $\text{G}/n = (12 + 1) \cdot 17.7/82.3 \sim 2.8$ единиц атомной массы на одну группу CH. При $n = 5$ и $z = 1$ получаем $\text{A}(G) = 14$ и формулу вещества А $= \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

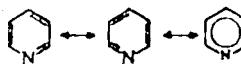
Рассмотрим другие варианты: $n = 10$, $z = 1$ или $n = 20$, $z = 1$. В первом случае $\text{A}(G) = 28$ (Si); во втором — $\text{A}(G) = 56$ (Fe). Оба варианта не подятся, т.к. вещество не содержит элементов, образующих нелетучие окислы.

После окисления А пероксидом водорода соотношение C : H остается неизменным, хотя доля C и H уменьшается до $82.3/12 = 68.6\%$, а доля остальных элементов возрастает до 31.4%. Это может соответствовать только влечение в состав молекулы 1 атома кислорода (но не OH) или замене атомов G на атом кислорода. Если формула вещества С $= (\text{CH})_n\text{G}_z\text{O}_k$, то $M(zG + 16k) = 13n + 31.4/68.6 = 6n$. При $n = 5$ $M(zG + 16k) = 30$ и при $z = 1$ и $k = 1$ состав С соответствует формуле $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ (при $z = 0$ величина k не имеет целочисленного значения, а округление к 1 до 2 даст примерную формулу $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$, не соответствующую ни одному реальному веществу).

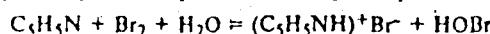
Соединение А обесвечивает бромную воду обратимо (выделение А из раствора при действии щелочи) и поэтому не за счет реакции присоединения. Очевидно А обладает основными свойствами и смешает равновесие реакции брома с водой вправо:



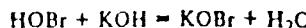
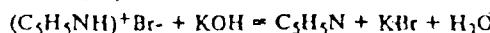
Формула $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ имеет высокую степень неизменности и его устойчивость к присоединению брома указывает на ароматический характер соединения А. На основании молекулярной формулы и свойств соединения А ему можно приписать структуру азотистого ароматического гетероциклического соединения — пиридина



Пиридин имеет свободную пару электронов на атоме азота, не принимающую участия в построении ароматической системы. Поэтому он является основанием и вызывает диспропорционирование брома в водном растворе

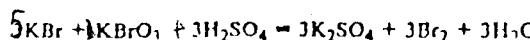


При действии щелочи на обесцвеченный раствор снова выделяется слабое основание — пиридин и образуются соли

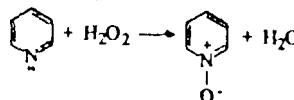


При перегонке раствора удаляется летучий пиридин, а из раствора при охлаждении выпадают кристаллы KBr (составление В, $\%Br = 67.2\%$)

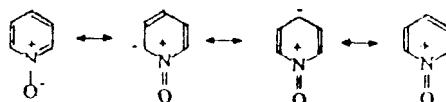
При подкислении маточного раствора (3), содержащего остаток KBr и KBrO₃ выпадает свободный бром, который и окрашивает раствор в оранжево-красный цвет.



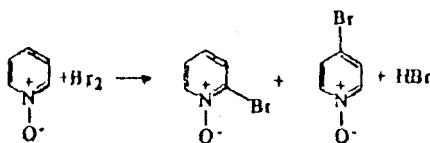
Пиридин, подобно третичным аминам, не имеющим связей NH, окисляется по атому азота с образованием N-оксида (составление С)



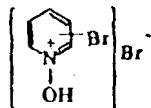
Ароматическая система пиридинового ядра еще менее склонна к окислению, чем бензольное кольцо, поэтому пероксид водорода реагирует только по азоту. В N-оксиде пиридинина, напротив, свободные пары электронов кислорода перекрываются с π -системой ароматического ядра, обогащая ее электронной плотностью и повышая реакционную способность ароматического ядра (можно провести аналогию с фенолом или фенолят-ионом)



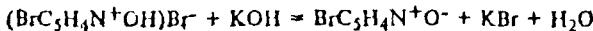
Это соединение подобно фенолу бромируется с образованием 2- и 4-бром-N-пиридиноксидов



Возможно, что продукты реакции существуют в виде солей



При действии щелочи на этот раствор происходит нейтрализация образующейся кислоты (или разложение солей)



Поскольку при действии бромной воды на N-оксид пиридинина (соединение С) образуются только ионы Br⁻ выделения брома не происходит и окраска не появляется.

Задача 1

1. $(\text{PhCOO})_2\text{Ca}$ $M=282 \text{ г/моль}$
 $W(80^\circ) = 8,44\%$ $W(20^\circ) = 2,68\%$
Материальный баланс:
 $\text{вес.} = 100W(80^\circ)/100 - W(20^\circ)(100-\text{вес.})/100$
 $\text{вес.} = (W(80^\circ) - W(20^\circ)) / (1 - W(20^\circ)/100) = 3,88 \text{ г}$
 $n = 3,88/282 = 0,014 \text{ моль}$
предположение: выделяется кристаллогидрат
 $N(\text{H}_2\text{O}) = (4,65/0,014 - 282)/18 = 2,78$.
Осадок: $\text{Ca}(\text{PhCOO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

2. $C(\text{Ca}(\text{PhCOO})_2) = 0,094 \text{ M}$
 $K_a = [\text{PhCOO}^-][\text{H}^+]/[\text{PhCOOH}] = 6,6 \cdot 10^{-6}$

Материальный баланс:
 $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{PhCOO}^-] + [\text{PhCOOH}]$
 $[\text{PhCOOH}] = [\text{OH}^-] : [\text{Ca}^{2+}] = 0,094 \text{ M}$

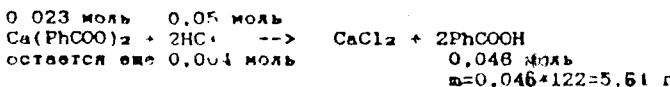
Баланс зарядов:
 $2[\text{Ca}^{2+}] = [\text{OH}^-] + [\text{PhCOO}^-]$

Допущение: $2[\text{Ca}^{2+}] \gg [\text{PhCOO}^-]$, тогда:

$$\begin{aligned} K_a &= 2[\text{Ca}^{2+}]^2 [\text{H}^+]^2 / 10^{-14} = 6,6 \cdot 10^{-6} \\ \text{pOH} &= 1/2 \cdot \text{p}K_a = 1/2 \cdot \log 2 \cdot C_{\text{сост}} \\ \text{p}^+ &= 8,73 \end{aligned}$$

3. $n(\text{HC}_2) = 0,05 \cdot 1 = 0,05 \text{ моль}$

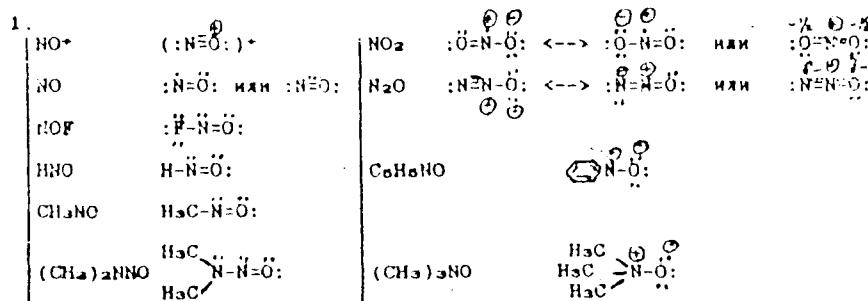
Если имеется в виду $p-p = 80^\circ\text{C}$ (исходный), то
 $n((\text{PhCOO})_2\text{Ca}) = 6,44/282 = 0,023 \text{ моль}$



$$\begin{aligned} m(p-p) &\approx 50 + 100 - m(\text{б.к.}) \\ m(\text{б.к.}) &\approx 5,61 - m(p-p) \cdot 0,285 \cdot 10^{-2} \\ p'p &= 144,8 \\ m(\text{б.к.}) &\approx 150 - 144,8 = 5,2 \text{ г} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V(p-p) &= 144,8 \text{ мл} \\ C(\text{HCl}) &= (0,004/144,8) \cdot 10^3 = 0,0278 \\ \text{pH} &= 1,56 \end{aligned}$$

Задача 3



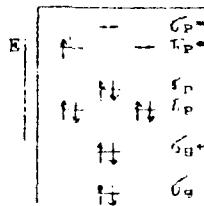
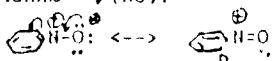
2. Из размерности $[k]=\text{Ньютон}/\text{метр}$ следует, что k -она, которую необходимо приложить для "растяжения" связи на единицу длины. Очевидно, чем прочнее связь, тем больше k . В условии задачи молекулы расположены в порядке уменьшения энергии связи NO (т.к. между k - прямая зависимость).

3. Считается, что структурная формула $\text{X}-\text{N}=\text{O}$ неадекватно отображает электронное строение нитрозилгалогенидов, но согласуясь, например, с очень большой длиной связи $\text{X}-\text{N}$ и очень большой полярностью молекул (эксперимент - 2Å , расчет для $\text{X}-\text{N}=\text{O}$ - около $0,3\text{Å}$). Необходимо учитывать цинко-ковалентный резонанс:

$\text{:X}-\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{O}:$ \longleftrightarrow $\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{-}\overset{\text{O}}{\text{X}}\text{O}^+$
Вклад второй структуры становится все более заметным по мере увеличения X галогена, т.е. от брома к фтору. Это приводит к повышению кратности связи NO и к росту k и $\psi(\text{NO})$.

4. Возможные граничные структуры: $\text{X}-\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{O}^+$: \leftrightarrow $\text{X}-\overset{\text{O}}{\text{N}}\text{-O}^+$:
Вклад второй структуры минимальен, кратность связи близка к 2. По ряду $\text{H}, \text{CH}_3, (\text{CH}_3)_2\text{N}$: сила $(+\text{M})$ -мезомарного эффекта возрастает с одновременным увеличением вклада второй структуры. Это приводит к снижению кратности связи NO и уменьшению $\psi(\text{NO})$.

Г-окись пиролина возможно $\text{p}-\pi$ -сопряжение, приводящее к повышению кратности связи NO и увеличению $\psi(\text{NO})$:



Б. Дополнительное π -дативное взаимодействие с одной стороны, повышает прочность связи метал-лиганд, с другой стороны - понижает прочность связи $\text{N}-\text{O}$ в самом лиганде, поскольку электронная плотность от металла протекает на выかつные разрывляющие орбитали лиганды. С понижением степени окисления центрального атома по ряду $\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{VO}^{2+}$, происходит усиление π -дативного взаимодействия, что и приводит к уменьшению $\psi(\text{NO})$.

