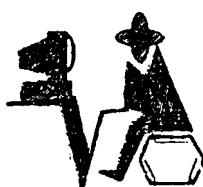


Ассоциация по Химическому Образованию
Федерация Химических Обществ
Российское Химическое Общество им. Д.И.Менделеева
Международная Соросовская Программа Образования в Области Точных Наук
Химический Факультет МГУ им. М.В.Ломоносова
Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И.Менделеева
Высший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

XXIX Менделеевская Олимпиада Школьников



ЗАДАНИЯ *теоретического тура*

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
БАНК "МЕНАТЕП"

Москва, Пушкино-на-Оке
1995

Задача 1

Температура начала кристаллизации водного раствора бензоата кальция зависит от концентрации раствора:

концентрация, %:	1,300	1,400	1,731
температура кристаллизации, °С	-0,282	-0,308-0,370	

Растворимость бензоата кальция также зависит от температуры:

температура, °С	0	20	40	60	80
растворимость, %	2,18	2,66	3,33	4,51	6,14

1. При охлаждении 100 г насыщенного при 80°С раствора бензоата кальция до 20°С выпадает 4,65 г осадка. Определите состав осадка.

2. Определите pH насыщенного при 20°С раствора бензоата кальция, если константа диссоциации бензойной кислоты равна $6,65 \cdot 10^{-5}$.

3. К раствору, полученному по п.1 (100г при 80°С), добавили 50 мл. 1 М раствора соляной кислоты, нагрели до 80° и охладили до 20°. Определите массу и состав осадка, если растворимость бензойной кислоты в воде составляет 0,289% при 20°. Оцените значение pH в полученном растворе.

Плотность растворов можно принять равной 1 г/мл. Криоскопическая константа воды - 1,853.

Задача 2

Синтез соединения L осуществлен по литературным данным в 10 этапов. В качестве исходного вещества использован сильван (2-метилфуран), который обработали эквивалентным количеством 30% формалина и газообразного HCl и получили хлорсодержащую жидкость A. Это соединение нагрели с суспензией N-фталимида калия и получили соединение B, обработка которого гидразином-гидратом дала легколетучее соединение C. При нагревании избытка метилиолиала с эфирным раствором B получен осадок D, содержащий 45,2% иода по массе. Действие на D оксида серебра в воде дало сильнощелочной раствор соединения E. Нагревание твердого вещества E до 250-300°С привело к образованию паров соединения F, которое при охлаждении превращалось в жидкость G того же количественного состава, и имеющую плотность паров приблизительно в 6,5 раз большую плотности воздуха (при тех же условиях измерения). Нагревание G с 3% HCl дало жидкость H, в ИК-спектре которой наблюдалось интенсивное поглощение в области 1600 см^{-1} . Нагревание H с уксусным ангиридом в присутствии 1-2 капель фосфорной кислоты дало соединение I, молярная масса которого близка 400 г/моль. Пиролиз I дает углеводород K с молекулярной формулой $C_{12}H_8$, имеющий в ПМР спектре единственный сигнал (мультиплет в обл. 1,0-2,0 м.д.). Гидрирование K на платине дает конечный продукт синтеза — углеводород L.

1. Напишите схемы реакций, происходивших на отдельных стадиях синтеза L. Поясните роль реагентов и катализаторов.

2. Предложите возможное пространственное строение углеводородов K и L. Назовите их.

3. Укажите 2-3 способа получения сильвана в лабораторных условиях.

Задача 3

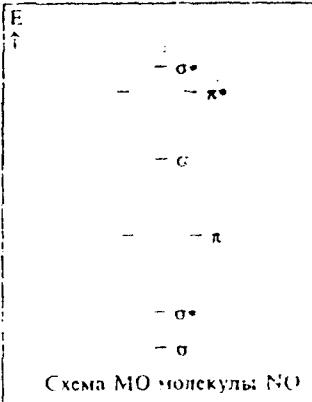
А Для получения некоторой важной информации о строении и свойствах молекул используют данные количественной спектроскопии. Ниже приведены

формулы соединений, содержащих NO-связь с указанием частоты колебания этой связи $\nu(\text{NO})$ (точнее, волнового числа, выраженного в обратных сантиметрах):

	NO^+	NO	NOF	NOCl	NOBr	HNO
$\nu, \text{ см}^{-1}$	2200	1876	1844	1800	1790	1580
$\nu, \text{ см}^{-1}$	CH_3NO	$(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$	NO_2	N_2O	$\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$	$(\text{CH}_3)_3\text{NO}$
	1584	1480	1380	1300	1275	947

Помимо частоты колебания, данную связь принято характеризовать силовой константой k . Между этими характеристиками есть простое соотношение: $\nu=17k/m$, где m — так называемая приведенная масса двухатомной молекулы, k — силовая постоянная с размерностью Н/м.

1. Приведите формулы Льюиса для всех соединений, указанных в условии.
 2. Каков физический смысл силовой постоянной k и как она связана с прочностью связи в молекуле? Как меняется прочность связи NO в приведенном ряду?
 3. Объясните изменение частот $\nu(\text{NO})$ в ряду интразигалогенидов NOX .
 4. Приведите разумные доводы, объясняющие изменение частот в ряду: HNO , CH_3NO , $(\text{CH}_3)_2\text{NNO}$ и в ряду N-окиси пиридиния, N-окись trimетиламина.
- В. Последовательность молекулярных орбиталий (МО) в молекуле NO, заполненных валентными электронами N и O, приведена ниже:
- Символы σ и π обозначают симметрию MO, значком * отмечены разрыхляющие MO (в отличие от связывающих). Кратность связи определяется как полуразность между числом электронов на связывающих и разрыхляющих орбиталях.



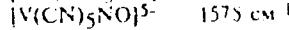
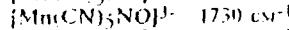
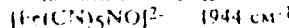
Молекула NO является прекрасным лигандом и входит в состав большого количества комплексов. При этом NO является не только σ -донором (т.е. образует σ -связь с ионом металла по донорно-акцепторному механизму $\text{NO}: \rightarrow \text{M}^+$), но и π -акцептором (т.е. способна образовывать дополнительную π -связь за счет перетекания электронной плотности от иона металла на свободные π -орбитали NO по схеме $\text{M} \rightleftharpoons \text{NO}$). Последнее взаимодействие называют π -лативизмом.

5. Зарисуйте электронами молекулярные орбитали молекулы NO.

6. Как сказывается π -лативизм в химическом действии на прочности связи металло-лигана и N-O?

Дайте объяснение наблюдаемым в спектрах

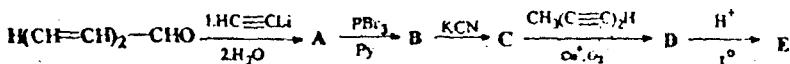
частотам $\nu(\text{NO})$ для комплексов



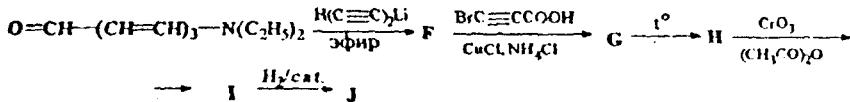
Задача 4

В 1947 г Джонсон и Борден выделили из культуры плесени *Nocardia scindophilus* антибиотик микомицин. Он неустойчив в твердом состоянии, взрывается при нагревании до 70–75°C, но хорошо сохраняется в растворах при низких температурах (-30+40°C). По данным элементного анализа микомицин содержит 78.76% углерода, 5.1% водорода и кислород. В ИК-спектре микомицина присутствуют сильные полосы поглощения при 3180 см⁻¹, 2200 см⁻¹, 1930 см⁻¹ и 1730 см⁻¹.

При действии сильных оснований и последующей обработке разбавленным раствором HCl в метаноле микомицин превращается в изомерный ему изомикомицин. При этом в ИК-спектре исчезают полосы поглощения при 3180 и 1930 см⁻¹. Было установлено, что микомицин обладает оптической активностью, в то время как изомикомицин оптически неактивен. На основании спектральных и аналитических данных была предложена структура изомикомицина, и он был синтезирован по следующей схеме.



Другой изомер микомицина, так называемый ди-транс-микомицин J, был получен по схеме



Все три изомерных микомицина при катализитическом гидрировании на платине при 50–60°C образуют одно и тоже соединение X.

1. Установите молекулярную формулу изомерных микомицинов.
2. Обсудите схему получения изомикомицина и установите его структуру.
3. Обсудите схему получения ди-транс-микомицина и предложите его структуру. Почему он носит такое название?
4. Предложите структурную формулу микомицина.
5. Обсудите механизм образования соединений B и E.
6. Почему из трех микомицинов только один может обладать оптической активностью? Изобразите упрощенную модель, позволяющую увидеть хиральность в молекуле микомицина.

Задача 5

Трехфтористый хлор при нагревании разлагается на монофторид хлора и фтор. При температуре 900 K степень диссоциации равна 0.891, а при 800 K – 0.601.

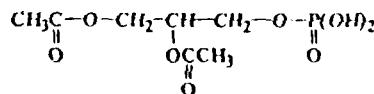
1. Вычислите $\Delta_f H^\circ_T$ трехфтористого хлора, если известно что $\Delta_f H^\circ_T(\text{ClF} \sim \text{газ})$ равна -50,0 кДж/моль.

2. Опишите пространственное строение ClF₃ (приближенное значение валентных углов и сопоставление длии связей), например, на основе модели максимального отталкивания электронных пар (теория Гиллеспи).

- Приведите уравнения реакций гидролиза ClF_3 , ClF и их взаимодействия с твердым фторидом калия.
 - Какое пространственное строение будет иметь продукт дальнейшего фторирования ClF_3 ?
 - Из какого материала Вы бы изготовили аппаратуру для этого исследования?

Задача 6

Для моделирования биологических мембран используются диглицерофосфатидные кислоты.



В живых организмах они синтезируются из глицерина, АТФ и соответствующих кофакторов АцАл-КоА.

Приведите простейшие химические варианты синтеза дигаллиминотифосфатной кислоты.

Укажите условия проведения реакции на каждом из этапов.

Задача 7

Органическое вещество А представляет собой летучую жидкость с сильным запахом, хорошо растворимую в воде и горячую в атмосфере кислорода без образования нелетучих продуктов. По результатам элементного анализа соединение А содержит 76,9% углерода и 6,3% водорода.

Волнистый раствор вещества А (1) вызывает обесцвечивание бромной воды. Если обесцвеченный раствор (2) обработать раствором гипроксилы калия и упарить, то при этом огоньется исходная жидкость А, а из раствора выпадают кристаллы неподвижного соединения В, содержащее 67% брома. Подкисление оставшегося раствора (3) серной кислотой приводит к появлению оранжево-красной окраски.

После обработки вещества А 30%-ным раствором пероксида водорода из образующегося водного раствора (4) выделяется соединение С, содержание углерода и водорода в котором в 1.2 раза ниже, чем в исходном соединении А. Соединение С также обесцвечивает бромную воду, но в отличие от вещества А оно не выделяется обратно после действия щелочи на полученный раствор. При упаривании раствора также выпадают кристаллы вещества В, но остающийся маточный раствор при подкислении серной кислотой не приобретает оранжево-красной окраски.

1. Установите возможные молекулярные и структурные формулы соединений А и С.
 2. Объясните процессы, описанные в условиях задачи, и напишите уравнения реакций.

Задача 8.

В природном уране содержатся изотопы урана $^{238}\text{U}_{92}$ и $^{235}\text{U}_{92}$ с периодами полураспада $4,5 \cdot 10^9$ лет и $7,1 \cdot 10^8$ лет, соответственно. Изотопы урана являются родоначальниками радиоактивных рядов оканчивающихся стабильными изотопами свинца $^{206}\text{Pb}_{82}$ и $^{207}\text{Pb}_{82}$.

При использовании уран-свинцового метода датировки обычно строят кривую зависимости отношения числа атомов изотопа свинца получившегося из ^{238}U , к числу атомов свинца, получившегося из ^{235}U , от времени:

$$F(\text{Pb}) = N_{\text{Pb}}(^{238}\text{U}) / N_{\text{Pb}}(^{235}\text{U}) = f(t)$$

1. Какие изотопы свинца получаются при распаде ^{238}U и ^{235}U , соответственно?
2. Сколько и каких частиц должно испуститься при образовании одного атома изотопа свинца из атома ^{238}U ? атома ^{235}U ?
3. Получите выражение для расчета зависимости $F(\text{Pb}, t) = f(t)$ учитывая, что соотношение числа атомов ^{235}U и атомов ^{238}U в природном уране в настоящее время равно 1/139.
4. Используя характеристику изотопов урана, приведенную выше, постройте кривую этой зависимости для интервала времени от $1 \cdot 10^9$ до $4 \cdot 10^9$ лет.
5. По этой кривой определите возраст породы, для которой отношение числа атомов изотопов свинца оказалось равным 3,6.
6. Возраст породы можно было бы определить, изучая соотношения атомов U и Pb в образце. В чем состоит преимущества метода с использованием зависимости $F(\text{Pb}) = f(t)$?

