

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

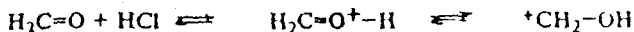
ГЕНЕРАЛЬНЫЙ СПОНСОР МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ  
**БАНК "МЕНАТЕП"**

Москва, Пущино-на-Оке  
1995

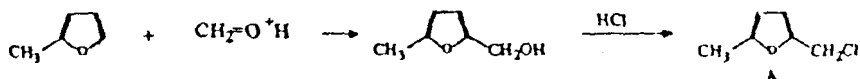
## Решения

## Задача 2

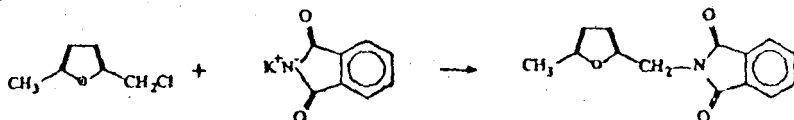
При действии HCl на формалин устанавливается равновесие



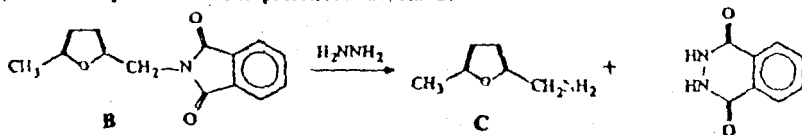
Образовавшаяся катионоидная частица реагирует с силиланом по типу электрофильного замещения в ароматических системах, в первую очередь по свободному положению 5. Промежуточно образующийся спирт бензильного типа реагирует с HCl, давая продукт реакции хлорметилирования А



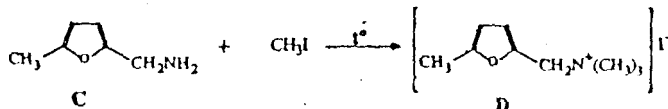
При взаимодействии А с фталимидом калия происходит алкилирование фталимид-мона.



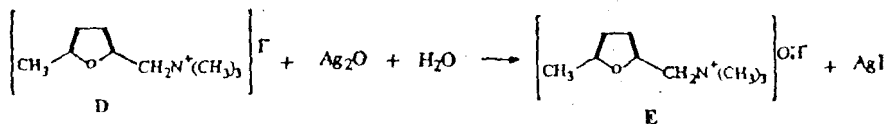
Соединение В при действии гидразин-гидрата подвергается нуклеофильному замещению с образованием: первичного амина С.



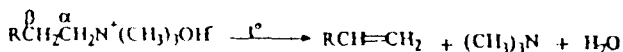
Амин С с избытком иодистого метила образует нерастворимую в эфире четвертичную аммониевую соль D. Реакция протекает в несколько стадий через вторичные и третичные амины, но содержание иода в продукте реакции (45.2%) отвечает четвертичной соли.



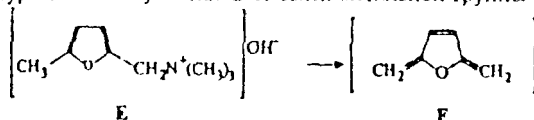
Действие влажного оксида серебра на соль D дает четвертичное аммониевое основание E.



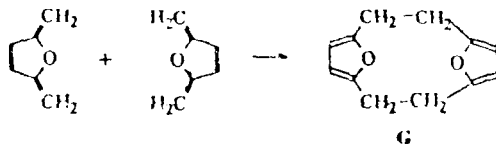
В общем случае пиролиз таких соединений приводит к отщеплению триметиламина и воды и образованию двойной связи.



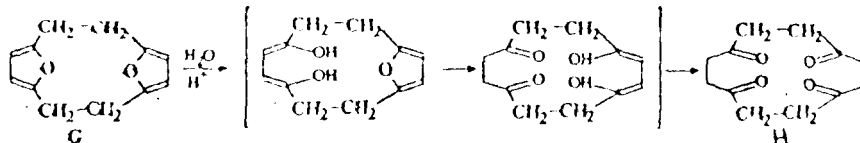
Однако в структуре Е  $\beta$ -углеродный атом не имеет атомов водорода, поэтому образуется структура F за счет участия C-H связи метильной группы



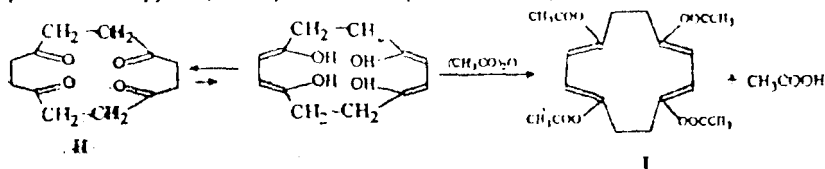
Непредельное соединение F ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ,  $M_r = 94$ ) неустойчиво и при конденсировании димеризуется по экзонитическим двойным связям с образованием трициклического соединения G ( $M_r = 188$ ,  $D_4 = 188/29 \sim 6.5$ ).



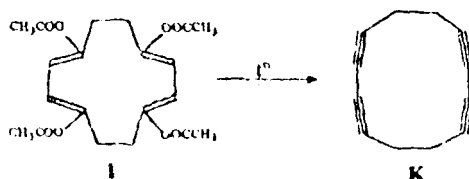
Фурановое ядро, будучи ароматической системой с секстетом электронов, очень чувствительно к действию кислот, т.к. содержит фрагмент, напоминающий виниловые эфиры, которые легко гидролизуются. Соединение G, подобно виниловым эфирам, гидролизуется, превращаясь в тетракетон H.



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



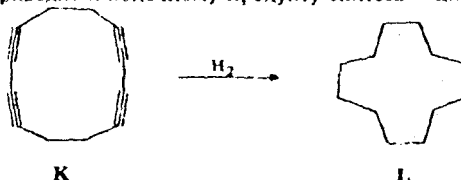
Пиролиз ацетатов, в общем случае, приводит к отщеплению уксусной кислоты и образованию  $\pi$ -связи. Соединение I представляет собой ацетат енола, поэтому отщепление уксусной кислоты приводит к образованию тройной связи из каждого фрагмента, и конечный продукт K содержит 4 тройных связи (1,3,7,9-циклодекагептаэрин).



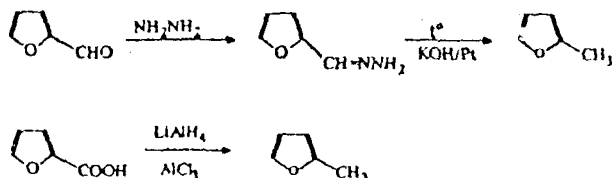
(образование циклической структуры с кумулированными двойными связями менее выгодно по пространственным соображениям)

В ПМР-спектре K имеется один сигнал в виде мультиплета в области 1-1.3 м.д.

Гидрирование K приводит к конечному продукту синтеза – циклодекану L.



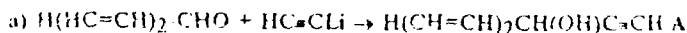
Исходное соединение для синтеза L – силбан-может быть получен на базе фурфурола или пироксизовой кислоты – продуктов превращения сахаров.



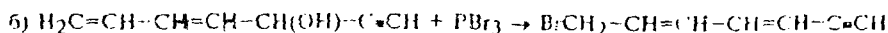
#### Задача 4

Микоминин содержит 78,76% С, 5,1% Н и 16,14% О. 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 встречного синтеза число атомов углерода в изомикоминине не превышает  $5+2+1=8$ . В транс-микоминине тоже 13 атомов углерода, и все три изомера превращаются в одно и то же соединение X.

Синтез изомикоминина осуществлен по схеме:

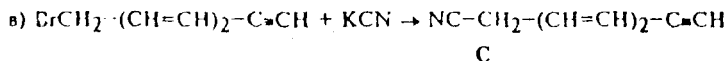


(присоединение литийорганического соединения и гидролиз образующегося ацеталида),

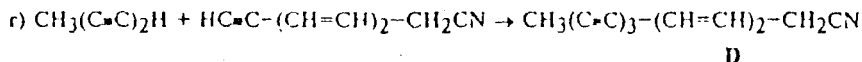


B

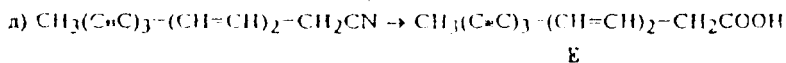
(нуклеофильная атака бромид-иона происходит не по атому углерода C<sub>3</sub>, а по атому углерода C<sub>7</sub> вследствие передачи электронных смещений по сопряженной системе связей),



(обычное нуклеофильное замещение)



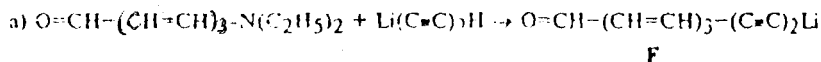
(окислительное сдвигание терминальных ацетиленовых соединений)



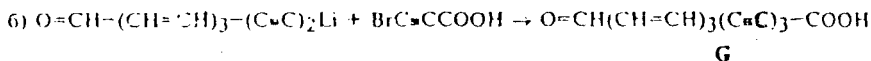
(гидролиз нитрида в кислой среде)

В результате этих превращений получается соединение состава C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, являющееся по условию изомером микоминина.

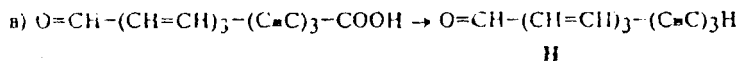
Синтез ди-транс-микоминина осуществлен по сходной схеме:



(нуклеофильная атака ацетиленид-иона происходит по атому углерода C<sub>5</sub> а не по карбонильной группе в результате смещения электронов по сопряженной системе связей и сопровождается нуклеофильным замещением "лишкой по стовности, но меньшей по нуклеофильности д. этиламиногруппы)

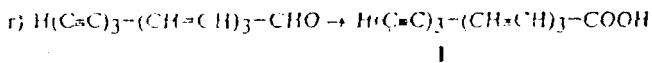


(Сдвигание бромацетилена и ацетиленид лития с введением третьей тройной связи)

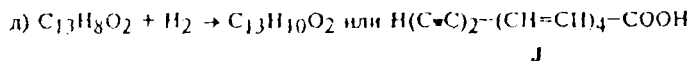


(декарбоксилирование альдегидокислоты типа O=CH-COOH с передачей электронных смещений по сопряженной системе кратных связей)

Реакции а-в проводят без выделения промежуточных соединений



(избирательное окисление альдегидной группы при наличии кратных связей)



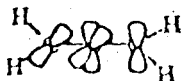
Гидрирование тройной связи на гетерогенном катализаторе дает транс-алкены. Название "ди-транс-микоминин" связано с тем, что в нем 2 двойных связи имеют транс-конфигурацию. В изомерном ему микоминине лишь одна из двух двойных

связей имеет транс-конфигурацию; вторая  $\text{CH}=\text{CH}$ -связь микроцицина 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 микроцицина неразветвленный углеродный скелет  $\text{C}_{13}$  с концевой группой  $\text{COOH}$  имеет 8  $\pi$ -связей (ряд  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ).

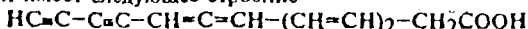
Ни алкены, ни алкадиены, ни ацетилены не обладают хиральностью. Возникновение оптической изомерии возможно лишь для алленовых структур, пространственно построенных в виде вытянутого тетраэдра:



с. Изменение ИК-спектра микроцицина при его превращении в изоцицицин (исчезают полосы поглощения, характерные для алленов ( $1930\text{ см}^{-1}$ ) и терминальных ацетиленов ( $3180\text{ см}^{-1}$ )).

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 ацетилен-алленовой перегруппировке (в соответствии с увеличением термодинамической устойчивости этих изомеров), протекающей под действием оснований через мезомерные ионы.

Итак, микроцицин имеет следующее строение

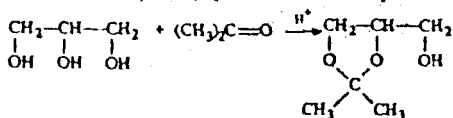


цис-транс-3,5,7,8-тридекатетраен-10,12-диновая кислота

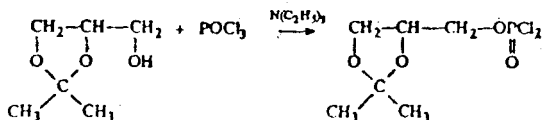
## Задача 6

1. Синтез можно провести, исходя из глицерина.

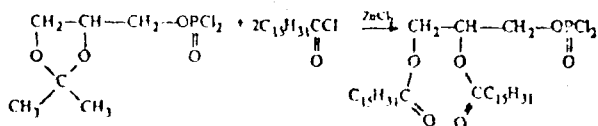
Для образования сложэфирной фосфатидной группировки только по одной из трех групп  $\text{OH}$  необходимо защитить две остальные с помощью кетальной защиты: кетоны с гликолями в кислой среде легко образуют диоксолановый цикл. В данном случае глицерин с ацетоном дает 1,2-изопропилденглицерин



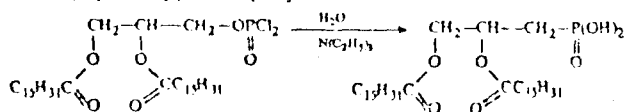
2. Оставшаяся свободная группа  $\text{OH}$  может быть проэтерифицирована хлорокисью фосфора в присутствии триэтиламина в качестве акцептора  $\text{HCl}$  (для предотвращения выделения свободной  $\text{HCl}$ , которая может вызвать разрушение диоксолана) с образованием дихлорфосфата 1,2-изопропилденглицерина



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



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



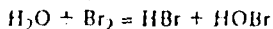
## Задача 7

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, приходится  $100 - 76 - 6.3 = 17.7\%$ , что соответствует  $z/p = (12 + 1) \cdot 17.7/82.3 \approx 2.8$  единиц атомной массы на одну группу CH. При  $n = 5$  и  $z = 1$  получаем  $M(G) = 14$  и формулу вещества А —  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ .

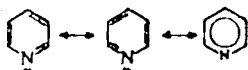
Рассмотрим другие варианты:  $n = 10, z = 1$  или  $n = 20, z = 1$ . В первом случае  $A(G) = 28$  (Si); во втором —  $A(G) = 56$  (Fe). Оба варианта не годятся, т.к. вещество не содержит элементов, образующих летучие оксиды.

После окисления А пероксидом водорода соотношение  $\text{C} : \text{H}$  остается неизменным, хотя доля  $\text{C}$  и  $\text{H}$  уменьшается до  $82.3/1.2 = 68.6\%$ , а доля остальных элементов возрастает до  $31.4\%$ . Это может соответствовать только введению в состав молекулы 1 атома кислорода (по не OH) или замене атомов G на атом кислорода. Если формула вещества С —  $(\text{CH})_n\text{G}_z\text{O}_k$ , то  $M(zG + 16k) = 13n \cdot 31.4/68.6 = 6n$ . 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  $k$  до 2 даст примерную формулу  $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}_2$ , не соответствующую ни одному реальному веществу).

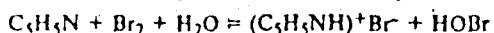
Соединение А обесцвечивает бромную воду (выделение А из раствора при действии щелочи) и поэтому не за счет реакции присоединения. Очевидно А обладает основными свойствами и смещает равновесие реакции брома с водой вправо:



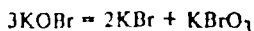
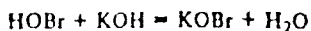
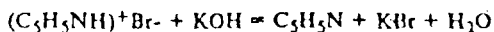
Формально  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  имеет высокую степень ненасыщенности и его устойчивость к присоединению брома указывает на ароматический характер соединения А. На основании молекулярной формулы и свойств соединения А ему можно присписать структуру азотистого ароматического гетероциклического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

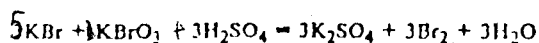


При действии щелочи на обесцвеченный раствор снова выделяется слабое основание — пиридин и образуются соли

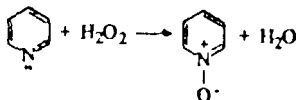


При перегонке раствора удаляется летучий пиридин, а из раствора при охлаждении выпадают кристаллы KBr (соединение В,  $W(\text{Br}) = 67.2\%$ )

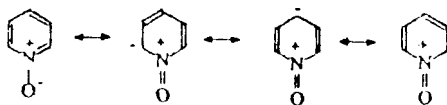
При подкислении маточного раствора (З), содержащего остаток KBr и KBrO<sub>3</sub> выделяется свободный бром, который и окрашивает раствор в оранжево-красный цвет.



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

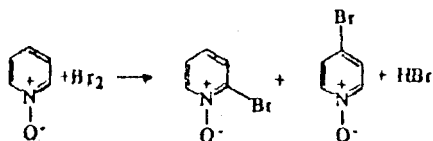


Ароматическая система пиридинового ядра еще менее склонна к окислению, чем бензольное кольцо, поэтому пероксид водорода реагирует только по азоту. В N-оксиде пиридина, напротив, свободные пары электронов кислорода перекрываются с π-системой ароматического ядра, обогащая ее электронной плотностью и повышая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

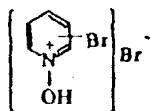


Это соединение подобно фенолу бромруется с образованием 2- и 4-бром-N-пиридиноксидов

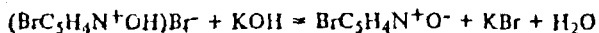




Возможно, что продукты реакции существуют в виде солей



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



Поскольку при действии бромной воды на N-оксид пиридина (соединение С) образуются только ионы  $\text{Br}^-$  выделения брома не происходит и окраска не появляется.

## Задача 1

1.  $(\text{PhCOO})_2\text{Ca}$   $M=282$  г/моль  
 $W(80^\circ)=6,44\%$   $W(20^\circ)=2,68\%$   
 Материальный баланс:  
 $m_{\text{ос.}} = 100W(80^\circ)/100 - W(20^\circ)(100 - m_{\text{ос.}})/100$   
 $m_{\text{ос.}} = (W(80^\circ) - W(20^\circ)) / (1 - W(20^\circ)/100) = 3,88$  г  
 $n = 3,88/282 = 0,014$  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.  $C(\text{Ca}(\text{PhCOO})_2) = 0,094$  М  
 $K_a = [\text{PhCOO}^-][\text{H}^+]/[\text{PhCOOH}] = 6,8 \cdot 10^{-5}$

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

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

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

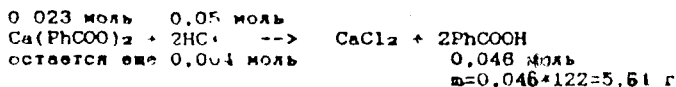
$$K_a = 2[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{H}^+]^2 / 10^{-14} = 6,8 \cdot 10^{-5} \quad | \cdot 10^{14}$$

$$\text{pOH} = 1/2 \cdot \text{p}K_a - 1/2 \lg 2 \cdot C_{\text{соед.}}$$

$$\text{p}^* = 8,73$$

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

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



$$m(\text{p-ра}) = 50 + 100 - m(\text{ос.}) \downarrow$$

$$m(\text{ос.}) \downarrow = 5,61 - m(\text{p-ра}) \cdot 0,289 \cdot 10^{-2}$$

$$m(\text{p-ра}) = 144,8$$

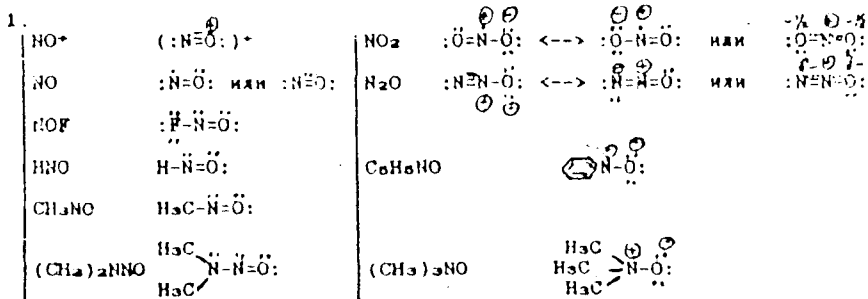
$$m(\text{ос.}) \downarrow = 150 - 144,8 = 5,2 \text{ г}$$

$$V(\text{p-ра}) = 144,8 \text{ мл}$$

$$C(\text{HCl}) = (0,004/144,8) \cdot 10^3 = 0,0278$$

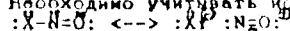
$$\text{pH} = 1,58$$

## Задача 3



2. Из размерности  $[k] = \text{Ньютон/метр}$  следует, что  $k$ -сила, 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  $k$  и  $k$  - прямая зависимость).

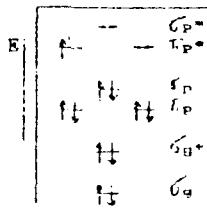
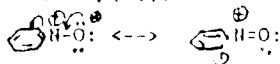
3. Считается, что структурная формула  $\text{X}-\text{N}=\text{O}$  inadequately отображает электронное строение нитроэтигалогенидов, не согласуясь, например, с очень большой длиной связи  $\text{X}-\text{N}$  и очень большой полярностью молекулы (эксперимент - 2Д, расчет для  $\text{X}=\text{N}=\text{O}$  - около 0,3Д). Необходимо учитывать ионно-ковалентный резонанс:



Вклад второй структуры становится все более заметным по мере увеличения  $\text{EO}$  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:  $\text{X}-\text{N} \equiv \text{O}: \longleftrightarrow \text{X}-\text{N}=\ddot{\text{O}}:$ . Вклад второй структуры минимален, кратность связи близка к 2. По ряду  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ : сила  $(+\text{M})$ -мезомерного эффекта возрастает с одновременным увеличением вклада второй структуры. Это приводит к понижению кратности связи NO и уменьшению  $\psi(\text{NO})$ .

5.  $\pi$ -окисл пиридина возможно  $p$ - $\pi$ -сопряжение, приводящее к повышению кратности связи NO и увеличению  $\psi(\text{NO})$ :



6. Дополнительное  $\pi$ -дативное взаимодействие с одной стороны, повышает прочность связи металл-лиганд, с другой стороны - повышает прочность связи  $\text{N}-\text{O}$  в самом лиганде, поскольку электронная плотность от металла перетекает на вакантные разрыхляющие орбитали лиганда. С понижением степени окисления центрального атома по ряду  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ , происходит усиление  $\pi$ -дативного взаимодействия, что и приводит к уменьшению  $\psi(\text{NO})$ .

