

Задачи X Балтийской олимпиады по химии

20-22 апреля 2002 г., Паланга

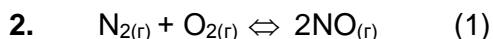
1. Задание составлено профессором Гуннарсом Румба и посвящается его памяти.

Эта задача основана на эксперименте, проведенном в Рижском Техническом Университете. При нагревании через 0,300 г элемента **A** пропустили поток хлора. При охлаждении льдом в колбу-приемник собрали 1,06 г розового твердого вещества **B**.

Соединение **B** нагревали в потоке азота, и после этого образующиеся газы пропустили через раствор иодида калия. Раствор потемнел. Затем его протитровали 0,120 М раствором тиосульфата натрия.

Белое соединение **C**, полученное при нагревании соединения **B**, растворили в маленьком количестве воды. Раствор дистиллировали досуха и получили твердое вещество **D**. Дистиллят разбавили водой до 150,0 мл и получили раствор **E**. 20 мл раствора **E** протитровали 0,100 М раствором гидроксида натрия. Соединение **D** нагревали выше 400°C и получили 0,403 г белого твердого вещества **F**. Вещество **F** нагрели в потоке водорода и получили 0,300 г начального соединения **A**.

- Определите соединения **A - F**.
- Напишите все уравнения реакций.
- Вычислите объем раствора тиосульфата, израсходованного на титрование.
- Вычислите объем раствора NaOH, израсходованного на титрование 20 мл раствора **E**.
- Почему соединение **B** следует нагревать в потоке азота? Что можно использовать вместо азота?

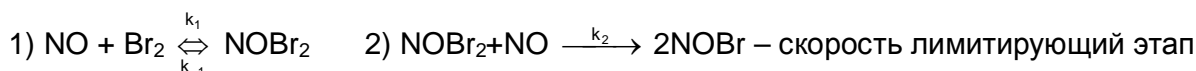


- a) Равновесная реакция (1) представляет большой практический интерес.

Найти термодинамические характеристики данной реакции: $\Delta H_{r,298}^0$, $\Delta G_{r,298}^0$ и $\Delta S_{r,298}^0$, если известны стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса для реакции образования монооксида азота: $\Delta H_{f,298}^0 = 91,25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $\Delta G_{f,298}^0 = 87,58 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Объяснить, почему реакция (1) невозможна в стандартных условиях (давление 1 бар, температура 298 К).

- Составить уравнение зависимости ΔG_r^0 от температуры T , предполагая, что ΔH_r^0 и ΔS_r^0 от температуры T не зависят.
- Рассчитать, до какой температуры необходимо прогреть реакционную смесь в закрытом сосуде, чтобы равновесное содержание NO в смеси равнялось 0,1% (по объему). Состав воздуха: 78% N_2 и 21% O_2 . $R = 8,31 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- NO является химически активным соединением, которое легко окисляется под действием кислорода, галогенов и др. Допустим, что реакция NO с бромом протекает в две стадии:



На основании данного Механизма вывести кинетическое уравнение для суммарной реакции образования NOBr.

3. Энзим катализирует следующую реакцию: $S \rightarrow P$, где S – это субстрат, а P – соответствующий продукт. Была измерена скорость реакции при различных концентрациях субстрата:

#	[S], M	v_0 , $\mu\text{M}/\text{моль}$
1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	75,0
2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	74,9
3	$1,0 \cdot 10^{-4}$	60,0
4	$7,5 \cdot 10^{-5}$	25,25
5	$6,25 \cdot 10^{-6}$	15,0

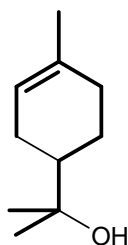
- Определите V_{\max} и K_m , используя только логику и уравнение Михаэлиса-Ментен. (и ни одного графика!).
- Определите значение v_0 при концентрациях субстрата $2,5 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-5}$ M.
- Определите значение v_0 при концентрации субстрата 0,02 M.
- Концентрацию энзима повысили в 2 раза. Определите значение v_0 , если концентрации субстрата равна $1 \cdot 10^{-4}$.
- Начальная концентрация субстрата равна 0,04 M. Найдите концентрацию продукта через 3 минуты.

4. Лаборатория получила на анализ образец кристаллического соединения **X** постоянного состава. Лаборант имел очень хороший опыт титрования, но сначала он растворил часть образца в воде и проделал качественные опыты. Он обнаружил, что раствор тиоцианата калия приобрел красный цвет после добавления к нему нескольких капель желтого раствора **X**. Когда раствор образца **X** был смешан с сульфатом железа (II) и конц. серную кислоту добавили так, что капли медленно скатились по внутренней стороне пробирки, то на границе слоев двух жидкостей появилось характерное коричневое кольцо. После этого лаборант приступил к титрованию. Титрант **A** приготовили, растворяя сульфат церия (IV) в воде. Для его стандартизации приготовили 15,0 мл стандартного раствора из 0,189 г $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на титрование которого израсходовалось 28,0 мл титранта **A**, в присутствии ферроинового индикатора и H_2SO_4 . 1,00 г вещества **X** растворили в 20,0 мл воды и добавили небольшой избыток раствора TiCl_3 . На титрование этой смеси израсходовалось 23,0 мл титранта **A** (предположите, что ионы титана не мешают титрованию).

После этого анализа решили, что информации недостаточно. Тогда экспериментатор приготовил раствор титранта **B** (реагент Фишера). Он растворил кристаллический йод в пиридине, а затем пропускал газообразный SO_2 через раствор до тех пор, пока не произошло предназначенное увеличение массы. После этого раствор был разбавлен метанолом до нужного объема (предположите, что раствор был приготовлен, используя эквимольные количества йода и диоксида серы). Для его стандартизации приготовили 5,00 мл стандартного раствора 0,100 г тартрата калия-натрия ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) в метаноле, на титрование которого израсходовалось 3,40 мл титранта **B**. Затем из 0,150 г образца **X** приготовили суспензию в 5,00 мл метанола и быстро титровали ее 8,50 мл реагента Фишера до тех пор, пока цвет не изменился от желтого до темно-коричневого (предположите, что Титрант реагирует с аналитом в отношении 1:1 и катион не участвует в реакции).

- Какие ионы по данным качественного анализа содержит водный раствор образца **X**.
- Напишите уравнения реакций стандартизации i) титранта **A** и ii) титранта **B**.
- Напишите уравнения реакций, использовавшихся для анализа образца **X** двумя различными титрованиями.
- Определите состав образца **X**.
- i) Где в основном применяется титрование Фишера? ii) Возможно ли титровать образцы альдегидов или кетонов, используя описанное титрование Фишера? Объясните!

5. Терпены – это соединения с углеродным скелетом, состоящим из изопреновых (2-метил-бута-1,3-диен) единиц, которые связаны по типу голова к хвосту. Они часто встречаются в природе и придают характерный аромат многим эфирным маслам. Гераниол и нерол также относятся к стероидам. Эти соединения являются стереоизомерами первичного спирта с двумя двойными связями в молекуле. Гераниол содержится в гераниевом масле, а нерол содержится в нероловом и бергамотном масле. В присутствии кислоты гераниол циклизуется, образуя α -терпинеол, но нерол циклизуется намного быстрее



α -терпинеол

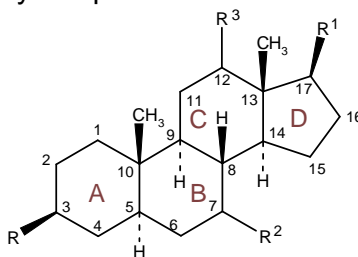
* Углеродный скелет спиртов-предшественников выделен жирным шрифтом.

- Изобразите структуры и дайте систематические названия гераниола и нерола. Какая особенность структуры обуславливает быструю циклизацию нерола?
- α -Терпинеол при дегидратации образует терпинолен, содержащийся в масле Монтейрского кипариса. Изобразите наиболее вероятную структуру терпинолена?

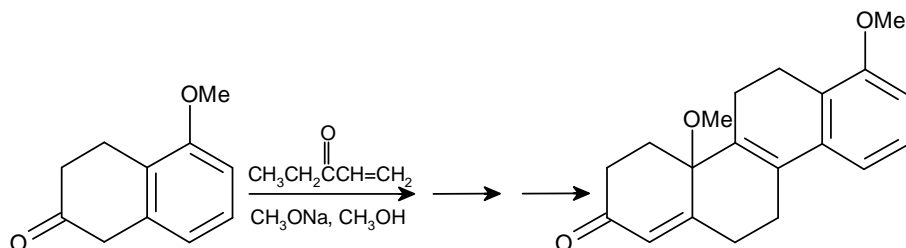
В присутствии кислоты, терпинолен изомеризуется, образуя три изомерных моноциклических диена, так называемые терпинены. Из них основным продуктом является α -терпинен. В природе он встречается в масле майорана, кардамона и кориандра. Только α -терпинен способен хорошо реагировать по Дильсу-Альдеру. Но при обработке избытком хлороводорода при низкой температуре все три терпинена образуют один и тот же продукт присоединения.

- Изобразите структуру α -терпинена и дайте ему систематическое название.
- Изобразите структуру продукта Дильса-Альдера с малеиновым ангидридом (бутендиовый ангидрид).
- Изобразите структуры двух оставшихся терпиненов.
- Изобразите структуры продуктов реакции терпиненов с избытком хлороводорода. Изобразите все возможные стереоизомеры этого соединения и дайте каждому систематическое название.

6. Стероиды являются биологическими регуляторами в человеческом теле. Например, они контролируют половое развитие и фертильность. Среди наиболее часто встречающихся стероидов, холестерол присутствует почти во всех тканях человека и животных. В стероидах четыре цикла сконденсированы в тетрациклическую структуру, приведенную ниже. Места сочленения циклов обычно находятся в трансположении. Четыре цикла обозначены A, B, C, D, а атомы углерода пронумерованы соответственно схеме, специфичной для стероидов. Многие стероиды имеют метильные группы у C10 и C13, а также кислород у C3. Связи с группами, находящимися сверху над плоскостью стероидной молекулы обозначены жирным шрифтом, а снизу под плоскостью обозначены пунктиром:



- a) Изобразите формулу нарисованного здесь стероидного ядра, показывая конформацию шестичленных циклов.
- b) Обозначьте хиральные атомы в этой структуре.
- c) Вычислите число диастереомеров этой молекулы.
- d) Холестерол – это стероид, в котором $R = \text{OH}$, $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, $R^2 = R^3 = \text{H}$, и присутствует двойная связь между 5 и 6 углеродными атомами. Этот стероид ответственен за многие болезни кровообращения из-за того, что он осаждается в артериях, вызывая атеросклероз и сердечные болезни. Изобразите структурную формулу холестерина и определите конфигурацию хиральных атомов, используя (R,S)-обозначения.
- e) Под действием бактерий пищеварительного тракта человека, холестерол превращается в копростанол. Используйте следующую информацию для определения структуры копростанола. При обработке реагентом Cr(VI) копростанол образует соединение **A** (ИК: 1710 см^{-1} ; УФ: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 281 (22)$). Реакция холестерина с H_2 над Pt дает соединение **B**, стереоизомер копростанола. Обработка **B** реагентом Cr(VI) дает соединение **C**, которое имеет УФ сигнал очень похожий на сигнал соединения **A**, УФ: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 258 (23)$, и поэтому является стереоизомером **A**. Осторожное прибавление реагента Cr(VI) к холестеролу дает **D**: УФ: $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 286 (109)$. Каталитическое гидрирование **D** над Pt также дает **C**. Идентифицируйте соединения **A - D**, обозначьте стереохимию атомов, задействованных в превращениях, используя подходящие обозначения стероидного скелета.
- f) Холестерол является предшественником желчных кислот в теле человека. Желчные кислоты образуются в печени как часть жидкости, идущей в двенадцатиперстную кишку для облегчения эмульсификации, переваривания и абсорбции жиров. Примером является холиевая кислота ($R = \text{OH}$, $R^1 = \text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $R^2 = R^3 = \text{OH}$), в которой сочленение циклов A и B *cis*. Эта кислота имеет поверхностно-активные свойства. Нарисуйте ее конформационную формулу и схему, показывающую образования мицелл из холиевой кислоты в водном растворе.
- g) Стероидный синтез в лаборатории осуществляют методом аннелирования по Робинсону. Эта реакция между енолями кетонов и α,β -ненасыщенных соединений, за которой следует внутримолекулярная альдольная конденсация. Предложите схему синтеза указанного здесь стероида из бициклического кетона, используя одно или больше аннелирование по Робинсону и подходящие компоненты:



- h) Напишите механизм первого этапа синтеза