

17^{ая} Балтийская Химическая Олимпиада

Рига, Латвия, 2009

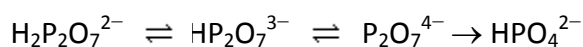
Теоретический тур

Комплект задач



Задача 1. Гидролиз пирофосфата (10)

Рассмотрим процесс гидролиза пирофосфата ($P_2O_7^{4-}$) под действием энзима пирофосфатазы. Поскольку концентрация пирофосфата значительно меньше константы Михаэля, реакция рН = 7 и 25 °С имеет первый порядок с кажущейся константой $k_7^* = 0,0010\text{с}^{-1}$. Механизм гидролиза следующий:



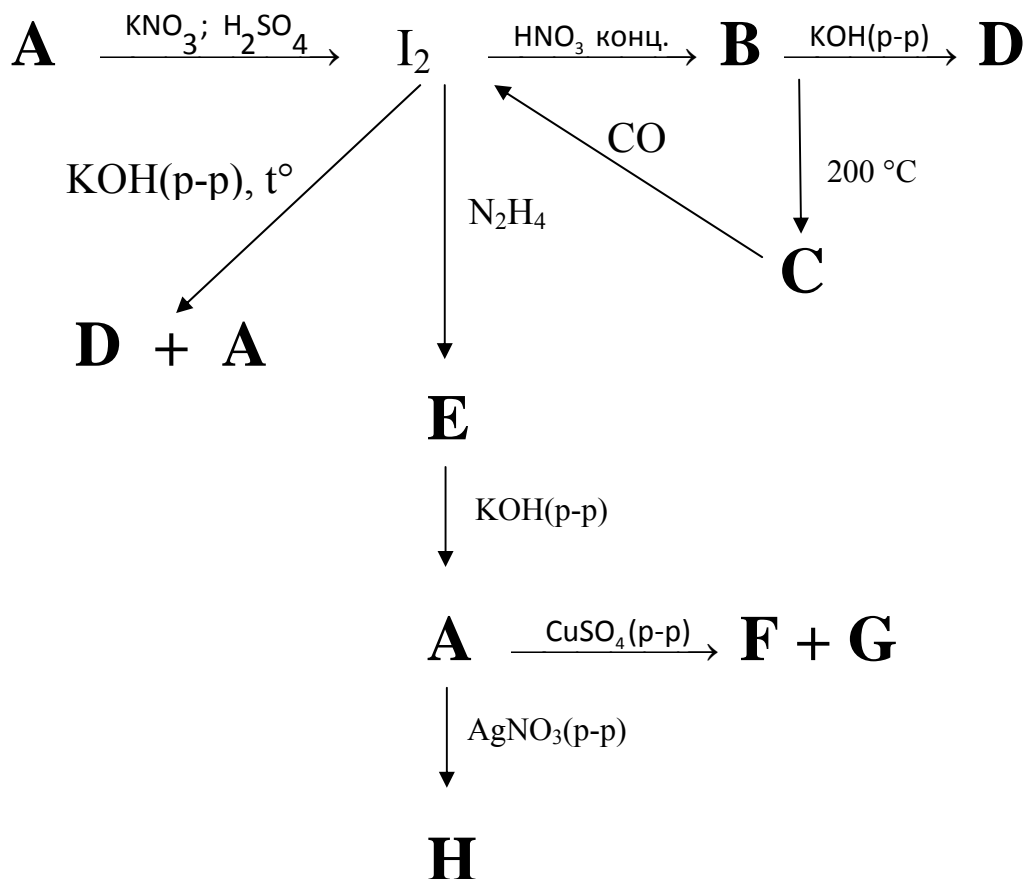
где $pK_1 = 6,12$ и $pK_2 = 8,95$ соответствуют константам равновесия (стадии 1 и 2) и k – действительная константа реакции, не зависящая от рН (стадия 3). Предположим, что диссоциация кислоты происходит значительно быстрее гидролиза.

- Напишите выражения для констант равновесия K_1 и K_2 и выразите суммарную концентрацию ионов пирофосфат.
- Рассчитайте действительную константу скорости гидролиза k .
- Рассчитайте значения кажущихся констант скорости гидролиза при рН = 6 и рН = 8: k_6^* ja k_8^* .

Задача 2. Иод и полииодиды (12)

Иод был открыт в 1811 году французским химиком Куртуа во время получения нитрата калия, который поставлялся армии Наполеона. Куртуа заметил, что медное оборудование подвергается коррозии под действием фиолетовых паров, образующихся при обработке золы морских водорослей серной кислотой. Ниже представлена диаграмма, отображающая некоторые аспекты химии иода. Все зашифрованные вещества от **A** до **H** содержат иод. В некоторых случаях количество продуктов реакции больше, чем указано на диаграмме.

- Определите вещества от **A** до **H** и напишите уравнения химических реакций:



Одна из удивительных особенностей иода – способность образовывать т.н. полииодид-ионы. Простейший представитель этого класса – трииодид анион I_3^- – содержится в настойке иода, приготовленной при растворении I_2 в растворе KI . На сегодняшний день известны анионы от I_2^- до I_{29}^{3-} .

- b) Изобразите структуру Льюиса иона I_3^- . Не забудьте обозначить свободные пары электронов. Покажите геометрию расположения атомов в этом ионе.
- c) Изобразите возможные геометрические структуры иона I_5^- . В этом вопросе вы можете не обозначать свободные пары электронов.

Полииодиды не очень стабильны. При использовании крупных катионов с высокой симметрией, могут быть получены термически стабильные полииодиды. В лаборатории

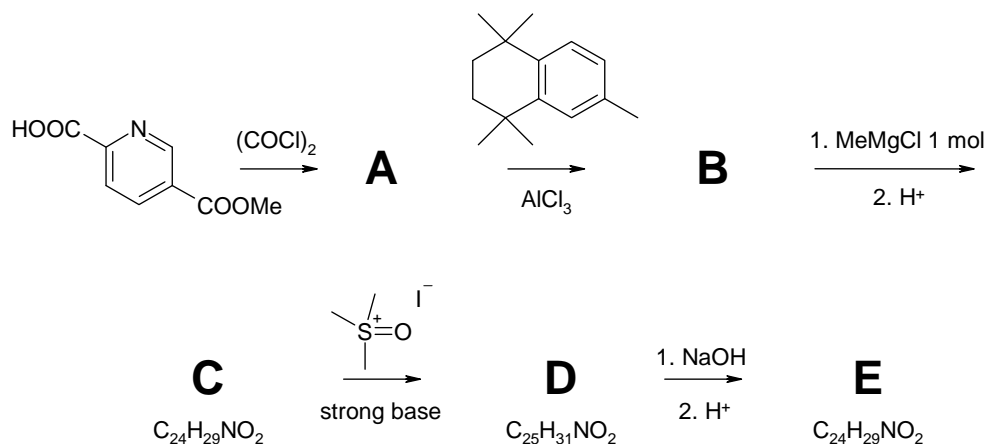


исследовали полииодиды R_4Ni_{2x+1} , содержащие крупный катион. Радикал R – алкил. На титрование 0,219 г R_4Ni_{2x+1} потребовалось 10,23 мл 0,112 М раствора $Na_2S_2O_3$. В реакции $S_2O_3^{2-}$ превращается в $S_4O_6^{2-}$.

d) Определите молекулярную формулу R_4Ni_{2x+1} . Приведите ваши вычисления.

Задача 3. Малые циклы в борьбе с диабетом (10)

На схеме ниже представлен индустриальный синтез нового класса лекарств для лечения диабета второго типа. Синтез на удивление элегантен, в особенности простотой очистки продукта; он используется для получения конечного продукта в килограммовых количествах для клинических испытаний.



- Нарисуйте структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.
- Предложите механизм образования **D** из **C**. Рассматривайте данную реакцию, как процесс протекающий в три этапа: образование активного реагента из соединения серы и сильного основания, присоединение к **C** и отщепление побочного продукта с образованием **D**.



Задача 4. Удивительная химия производных мочевины (10)

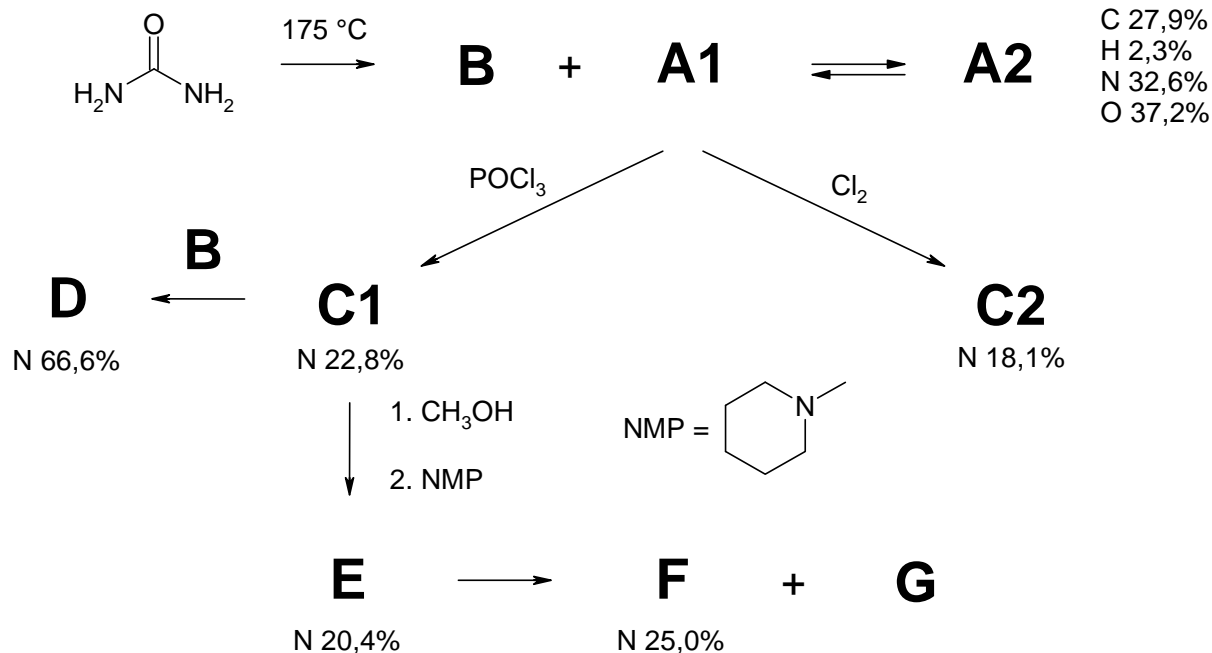
Термическое разложение мочевины при 175 °С приводит к образованию высокосимметричного кислотного ($pK_{a1} = 7$) соединения **A1** (состав: С 27,9%; Н 2,3%; N 32,6%; О 37,2%) и безцветного газа **B**. Соединение **A** в растворе присутствует в виде смеси изомеров **A1** и **A2**, из которых ароматический изомер **A1** превалирует.

Соединение **A** может быть превращено в два различных хлорида: **C1** (N 22,8%) и **C2** (N 18,1%). **C1** хорошо подходит для различных модификаций при помощи нуклеофилов и обычно используется в качестве прекурсора в производстве пестицидов и флуоресцентных красителей. **C2** широко используется как агент для дезинфекции и обесцвечивания воды.

В принципе из **C1** и газа **B** может быть получено соединение **D**, хотя оно и не является коммерчески выгодным. **D** содержит большое количество азота (66,6%). Использование **D** в продуктах питания для искусственного увеличения содержания протеинов легло в основу скандала 2008 года в Китае.

C1 широко используется в органическом синтезе. Большое количество реагентов, основывающихся на **C1**, позволяют в один этап превращать карбоксильные кислоты в амиды, эфиры и даже спирты. Последовательная обработка **C1** метанолом и затем N-метилпиперидином (NMP) приводит к образованию связывающего агента **E** (N 20,4%) в форме соли хлорида.

Связывающий агент **E** используется в первую очередь в синтезе различных амидов. Хотя **E** дешёвый и прост в использовании, что позволяет проводить синтезы в килограммовых масштабах, он обладает существенным недостатком – выбор растворителя ограничен тетрагидрофураном. В других растворителях, таких как хлороформ или ацетонитрил, **E** быстро разлагается с образованием нейтрального соединения **F** (N 25,0%) и газа **G**.



1. Приведите структуры соединений **A1**, **A2**, **B**, **C1**, **C2**, **D**, **E**, **F** и **G**.
2. Предложите простой способ избежать разложения активирующего агента **E**.
3. Нарисуйте механизм преобразования карбоксильной кислоты RCOOH в амид RCONHR' с использованием активирующего агента **E**.

Задача 5. Кинетика и равновесие

(8)

Константа скорости реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$ в стандартных условиях равна $0,0375 \text{ c}^{-1}$, а в нормальных — $0,0021 \text{ c}^{-1}$. В стандартных условиях $\Delta_r H^0 = 4730 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$, $\Delta_r S^0 = -33,5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Предположим, что $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$ в нормальных условиях имеют те же значения.

- а) Рассчитайте значения констант равновесия при $0\text{ }^\circ\text{C}$ и $25\text{ }^\circ\text{C}$ для данной реакции.
- б) Рассчитайте энергию активации обратной реакции.

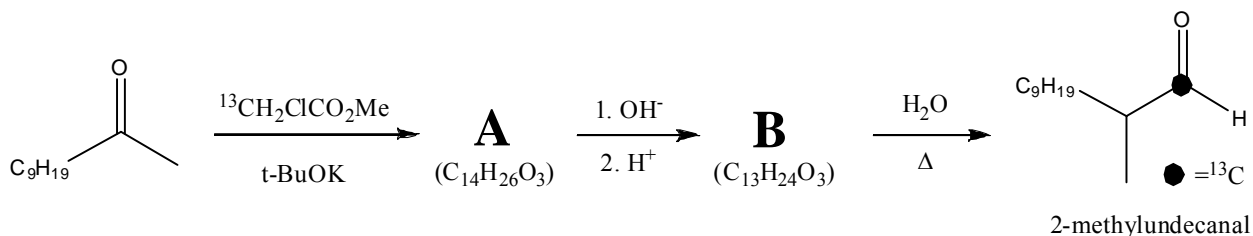
Задача 6. Chanel №5

(10)

Легендарный аромат *Chanel N°5* был создан в 1921 году и до сих пор остается одним из самых популярных продуктов парфюмерии. Это были любимые духи Мэрилин Монро. Она говорила, что засыпала, плеснув несколько капель *Chanel N°5*. Одна из легенд гласит, что этот запах был получен случайно лаборантом добавившим слишком много 2-метилундеканала к смеси.



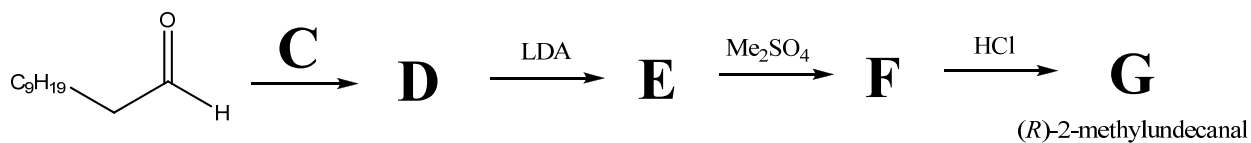
Как и большинство компонентов парфюма, 2-метилундеканаль – это искусственное вещество, способ синтеза которого представлен ниже. Изотоп углерода ^{13}C используется для упрощения выяснения механизма реакции.



a) Напишите структуры соединений **A** и **B**.

b) Напишите механизм первой и третьей реакций.

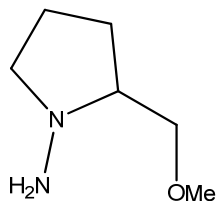
Для выяснения, какой из энантиомеров обладаем необходимым ароматом парфюма, был предложен стереоселективный синтез (*R*)-2-метилундеканала **G**. Асимметричный центр был введён с использованием хирального 2-(метоксиметил)-пирролидин-1-амина **C**.



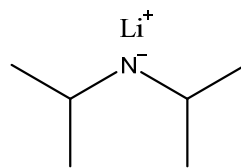


- c) Нарисуйте структуру (R)-2-метилундеканала **G**.
- d) Какой энантиомер 2-(метоксиметил)-пирролидин-1-амина **C** используется в синтезе? Почему?
- e) Нарисуйте структуры соединений **D–F**.

По завершении синтеза было обнаружено, что оба изомера обладают очень похожими ароматами.



2-(methoxymethyl)pyrrolidin-1-amine



LDA