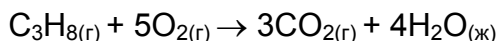


## Задачи отборочных соревнований

17 апреля 2002 г., Тарту

1. В топливном элементе, работающем на пропане, происходит полное окисление топлива на электродах-катализаторах при температуре 100 °С. В элементе суммарно проходит реакция в соответствии с уравнением:

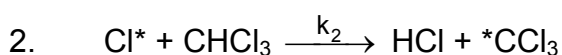
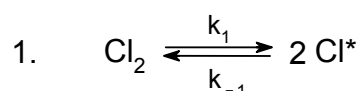


- Составьте уравнение катодной и анодной реакции.
- Для проходящей в элементе химической реакции рассчитайте термодинамические характеристики:  $\Delta S^\circ$  и  $\Delta G^\circ$ .
- Найдите ЭДС элемента (E) и температурный коэффициент элемента ( $\Delta E / \Delta T$ ).
- Составьте уравнение баланса энергии  $\Delta H^\circ$  элемента, указав в нем запас энергии, который можно превратить в электрическую энергию, и запас энергии, который превращается в любом случае в теплоту.

Даны стандартные энтропии и для реакции образования энергии Гиббса:

	$\Delta S^\circ$ (Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (кДж·моль <sup>-1</sup> )
$\text{C}_3\text{H}_{8(\text{г})}$	290,6	5,1
$\text{O}_{2(\text{г})}$	212,8	0
$\text{CO}_{2(\text{г})}$	84,0	-225,1
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})}$	222,3	-394,6

2. Установлено, что реакция в газовой фазе между хлором и хлороформом проходит в несколько стадий:



Лимитирующей считают стадию 2.

- Составьте суммарное уравнение реакции.
- Выведите на основе описанного механизма кинетическое уравнение реакции образования  $\text{CCl}_4$ .
- Рассчитайте энергию активизации, если известно, что скорость реакции увеличивается в четыре раза в интервале температур 70 – 90 °С.

3. Даны экспериментально найденные энергетические характеристики следующих реакций:



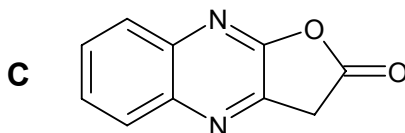
Исходя из этих данных,

- вычислите, чему равна энергия диссоциации хлорид-иона (эВ)?
- вычислите энергию диссоциации частицы  $\text{Cl}_2^+$  (эВ).
- предскажите возможные пути диссоциации частицы  $\text{Cl}_2^{2+}$ . Какому из этих процессов вы отдадите предпочтение? Обоснуйте ответ расчетами.
- предскажите, какой из разрывов связи более характерен для молекулы хлора: гомологический (с образованием двух радикалов) или гетеролитический (с образованием пары ионов)? Обоснуйте ответ расчетами.

4. К этилацетату добавляют 1 экв.  $\text{NaNH}_2$  и затем 1 экв. диэтилового эфира щавеливой кислоты ( $\text{EtOOC-COOEt}$ ). Основным продуктом является вещество **A**  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5$ .

- Определите структурную формулу вещества **A**.
  - Что в этой реакции является метиленовым, а что карбонильным компонентом?

При нагревании соединение **A** реагирует с бензол-1,2-диамином. Этерификация идет в две стадии. В результате образуется этанол и вещество **B**  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ , у которого довольно много таутомерных форм. Благодаря этому соединение **B** очень реакционноспособное. При этом разные таутомеры дают разные реакции. При высокой температуре происходит внутримолекулярная преэтерификация и из вещества **B** образуется трициклическое соединение **C** и этанол:



- Определите структурные формулы трех таутомеров вещества **B**.
  - Какой таутомер участвует в этой реакции?

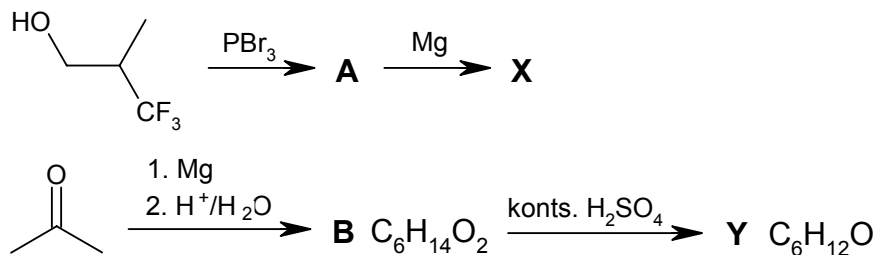
Таутомерную форму наибольшего содержания можно определить при помощи спектроскопических исследований. Область 0-5.6 ppm в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре соединения **B** содержит следующие сигналы: 1.10, триплет (3H), 4.15, квартет (2H), 5.55, синглет (1H). ИК спектр содержит сильные поглощения при 1685 и 1643  $\text{cm}^{-1}$ .

- Определите структурную формулу таутомера соединения **B** наибольшего содержания.
  - Идентифицируйте сигналы  $^1\text{H}$  ЯМР и ИК спектров.

Считаем, что все нижеприведенные реакции идут с таутомером наибольшего содержания. Соединение **B** восстановили водородом в присутствии катализатора Pd/C и получили вещество **D** (в ИК спектре поглощение при 1705 и 1670  $\text{cm}^{-1}$ ). Вещество **D** нагрели с  $\text{LiAlH}_4$ , при этом сначала образовалось соединение **E** и затем медленно **F**. При нагревании соединение **F** прореагировало с концентрированной бромоводородной кислотой, образуя соединение **G**, которое при обработке карбонатом калия дало вещество **H**. В его  $^1\text{H}$  ЯМР спектре наблюдаются следующие сигналы: 2.06, мультиплет (2H), 3.12, мультиплет, (4H), 3.87, мультиплет, (1H), 4.15, синглет, (1H), 6.8-7.5, мультиплет (4H).

- Определите структурные формулы соединений **D**, **E**, **F**, **G** и **H**.
  - Идентифицируйте сигналы  $^1\text{H}$  ЯМР спектра вещества **H**.

5. Соединения **X** и **Y** синтезировали по следующей схеме:



$^1\text{H}$  ЯМР спектр соединения **Y** состоит из двух синглетов: 1.15 и 1.95 ppm, их интенсивности относятся как 3 : 1.

- a) i) Определите структурные формулы соединений **A**, **B**, **X** и **Y**.  
ii) Идентифицируйте сигналы  $^1\text{H}$  ЯМР спектра соединения **Y**.  
iii) Напишите механизм реакции образования вещества **Y**.
- b) Определите структурную формулу соединения, которое образуется при реакции ацетона и вещества **X** как почти единственный продукт.


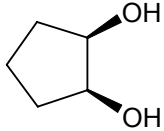
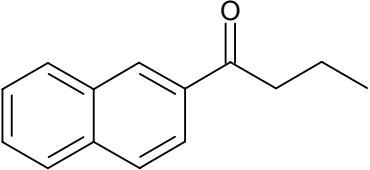
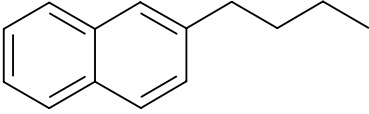
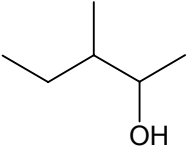
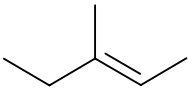
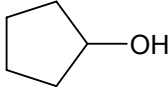
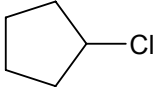
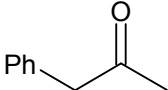
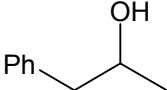
В реакции соединения **Y** и  $\text{NaBH}_4$  образуется соединение **C**. Под действием минеральных кислот соединение **C** подвергли перегруппировке, результатом которой в качестве основного продукта образуется соединение **D**. Единственным продуктом озонлиза соединения **D** является ацетон.

- c) i) Определите структурные формулы соединений **C** и **D**.  
ii) Напишите механизм реакции образования вещества **D**.

В реакции соединения **X** с соединением **Y** (после обработки реакционной смеси водой) получили пять органических веществ **C**, **E**, **F**, **G** и **H**. Их удалось выделить и проанализировать. По данным ЯМР только соединения **E**, **F** и **G** содержат фтор. При этом соединение **E** – легколетучая жидкость, а **G** газ.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр соединения **G** (декаплированный по  $^{19}\text{F}$ ) содержит один дублет (1.2 ppm) и один септет (2.2 ppm), интенсивности которых относятся как 1 : 6. При нагревании соединения **F** с кислотой получили соединение **I**, при озонлизе которого с последующей обработкой диметилсульфидом образовались соединения **Y** и **J**. При легком нагревании **H** образовалось вещество **K**. При его озонлизе с последующей обработкой диметилсульфидом образовались соединения **Y** и **L**.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр вещества **L** ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ ) состоит из двух синглетов: 1.3 и 9.5 ppm, интенсивности относятся как 9 : 1.

- d) Определите структурные формулы соединений **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J**, **K** и **L**.
- e) i) В результате какой реакции образовалось соединение **C**?  
ii) Напишите механизм реакции образования **H**.  
iii) Объясните, почему в реакции из пункта b) образовался только один продукт, а в реакции соединений **X** с **Y** несколько продуктов.
- f) Чему соответствует сигнал 9.5 ppm в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре вещества **L**?
- g) Какие сигналы с какими интенсивностями содержит  $^{13}\text{F}$  ЯМР спектр вещества **F** (декаплированный по  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ ), если исходный спирт был рацемическим. Почему?

6. какие реагенты и условия надо использовать для получения нижеприведенных соединений из соответствующих исходных веществ в одну стадию.

Исходное вещество	Продукт
	
	
	
	
	

7. Софороза (sophorose) – это дисахарид, который выделяют из растения софора японская (*Sophora japonica* L. Leguminosae). Софороза гидролизуется под действием  $\beta$ -глюкозидазы, образуя только D-глюкозу. С реактивом Толленса софороза дает реакцию серебряного зеркала. Обработка софорозы гидридом натрия и диметилсульфатом (перметилирование) с последующей обработкой HCl дает два соединения: 3,4,6-три-O-метил-D-глюкозу и 2,3,4,6-тетра-O-метил-D-глюкозу.

- Дать номенклатурное название софорозы.
- Написать структуру молекулы софорозы в форме Хаворта.
- Написать формулу соединения, которое получают при гидрогенизации софорозы.