

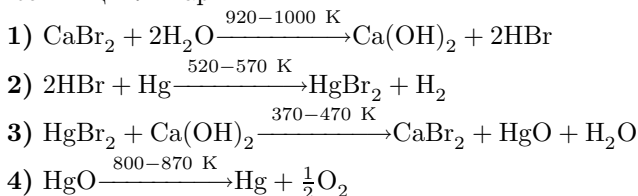
Задачи IV Балтийской олимпиады по химии

6–8 мая 1996 г., Рига

1. 1.0000 г порошка смеси двух металлов нагревали при 300 °С в потоке двуокиси азота. При этом отдистиллировали 0.6683 г светло-желтого вещества **A** с содержанием кислорода 25.18%. В реакционном сосуде осталось 0.7149 г красного порошка. Соединение **A** реагирует с концентрированной хлористоводородной кислотой. При этом образуется 129.9 мл газа (25 °С, 100.2 кПа). Плотность этого газа при этих условиях 2.8689 г/л. После того, как избыток хлористоводородной кислоты нейтрализовали КОН, выделили соединение с содержанием хлора 44.21%. Это соединение растворяется в хлористоводородной кислоте и при добавлении цинка получается один из исходных металлов.

- Найти исходные металлы.
- Написать уравнения всех реакций.

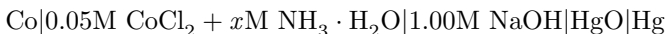
2. Один из промышленных способов получения водорода является термодинамический цикл Марк-1:



Второй чисто термодинамический цикл получения водорода Марк-8 был разработан автором Марка-1 два года спустя. Цикл Марк-8, как и цикл Марк-1, использует воду и тепловую энергию. В цикле Марк-8 принимают участие соединения марганца MnCl_2 , Mn_3O_4 и MnO_2 , а также HCl , H_2O , H_2 и O_2 . Кислород выделяется при 1170 К из двуокиси марганца, две другие реакции происходят при 970 К и 370 К.

- Написать уравнения реакций, протекающих в цикле Марк-8.
- Указать преимущества каждого из циклов.

3. Для определения числа молекул лиганда в комплексном катионе $\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ в следующей цепи



измерили равновесные значения ЭДС при 25 °С для разных значений x . Находящийся в газовой фазе NH_3 во всех случаях был в равновесии с растворенным аммиаком. По приведенным в таблице величинам найти значение n при условии, что в случае каждого раствора $[\text{Co}^{2+}] \ll [\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}]$ и, следовательно $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n^{2+}] = \text{const}$.

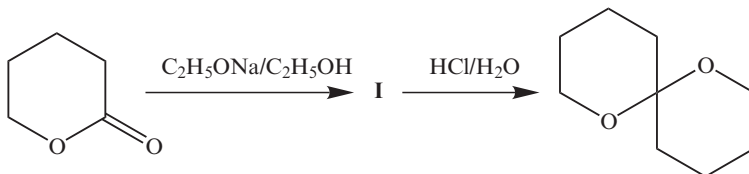
ЭДС, В	0.619	0.659	0.683	0.715
$\rho(\text{NH}_3)$, мм Hg	27.8	44.7	63.4	107.7

4. Органическое соединение **A** (температура плавления 167 °С) состоит из двух элементов. Массовая доля элемента **X** составляет 88,8%. В спектре протонного магнитного резонанса (ПМР) соединения **A** имеется только один сигнал (синглет, $\delta = 2.34$ ppm). Для определения молекулярной массы методом криоскопии 0.040 г вещества **A** сплавили с 0.50 г камфоры — температура плавления смеси оказалась 159 °С (температура плавления чистой камфоры 178 °С, криоскопическая константа $K_{kr} = 39.7$ К·кг/моль).

Нагревая вещество **A** в растворе перманганата калия, получили вещество **B**, в котором массовая доля **X** 42,1%. Нагревая **B** в избытке уксусного ангидрида получили вещество **C**, которое также состоит из двух элементов, а массовая доля элемента **X** в веществе 50,0%.

- Написать их структурные формулы соединений **A**, **B** и **C**.
- Решение подтвердить расчетами и написать уравнения всех реакций.

5. Муха, живущая в оливах *Bactrocera olea*, является серьезным вредителем. Широкое применение инсектицидов вызывает нарушение экологического равновесия, из-за чего актуальным является применение феромонов для мониторинга этого насекомого и для удерживания его под контролем. Основное действующее вещество феромона 1,7-диоксаспиро(5,5)ундекан — соединение **X**. Его синтезируют из валеролактона.



- Идентифицировать промежуточное соединение **I** и указать, как оно образуется.
- Соединение **X** существует в одной конфигурации. Нарисовать структуру этой конфигурации и отметить стереоэлектронные эффекты, которые делают ее стабильной.
- В ПМР спектре соединения **X** есть два пика — 3.52 (2H) и 3.65 (2H). Определить их. Феромон содержит также соединение **Y**. Схема его получения следующая



THF — тетрагидрофуран.

Галогенирование карбонильного соединения происходит через енольное промежуточное соединение **X** — ацеталь.

d) Написать механизм бромирования **X**.

При обработке бромированного **X** трет-бутоксид калия в диметилсульфоксиде при 110 °С полностью прореагировало соединение **II'**. При дальнейшем нагревании в течение 6 часов реагирует полностью и соединение **II**. В обоих случаях образуется соединение **III**.

e) Написать структурные формулы **II** и **II'**. Дать объяснение реакционной способности соединений **II** и **II'** с точки зрения механизма реакции.

Соединение **III** превращается с помощью стереоспецифичной гидратации в диастереоизомеры **Y** и **Y'**. Соотношение стереоизомеров **Y** : **Y'** = 18 : 1.

f) Написать их структурные формулы и написать уравнения реакций для каждой стадии. Определить структурные эффекты, которые обуславливают преимущественное образование соединения **Y**.

g) Дать в соединениях **Y** и **Y'** абсолютные конфигурации всех хиральных атомов.

6. При температуре 1000 К и давлении 1 атм значение степени диссоциации паров воды и хлористого водорода равны соответственно $2.48 \cdot 10^{-7}$ и $1.10 \cdot 10^{-3}$. Рассчитать константу равновесия и изменение стандартной энергии Гиббса для реакции $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.