

МОН, XLVI НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И
ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА – 2014 година

Национален кръг, 21 – 23 март
Учебно съдържание X – XII клас

Задача 1

Две от алотропните форми на въглерода са графит и диамант. Те се различават съществено по свойствата си. Графитът е мек, има тъмносив цвят и метален блясък; той е добър проводник на електрическия ток. Диамантът е безцветен, изолатор и най-твърдото вещество в природата. Подобни разлики в свойствата се наблюдават и при съединението борен нитрид – бял графит и кристален борен нитрид. Бял графит е бяло аморфно вещество със слоеста структура, малка твърдост, но е изолатор. Кристален борен нитрид или елбор (боразон) е безцветен, изолатор и с твърдост почти равна на твърдостта на диаманта.

1. Определете емпиричната формула на борния нитрид, ако при изгаряне в кислородна атмосфера на 1,000 g от веществото се получава безцветен газ и твърдо бяло вещество с маса 1,402 g.
2. Обяснете големите разлики между свойствата на графит и диамант, като определите типа на хибридизация на валентните орбитали на въглеродните атоми, вида на химичните връзки и структурата на простите вещества.
3. Обяснете защо едната форма на борния нитрид е бяла и е изолатор, а другата е безцветна и има много голяма твърдост, като използвате същите характеристики, както при въглерода.

Задача 2

Водният разтвор на натриева сол на слаба едноосновна безкислородна киселина НА ($K_a = 1,80 \times 10^{-5}$), получен при разтваряне на 2,925 g сол до обем на разтвора 250 mL, има pH 9,00.

1. Изразете с химично уравнение процеса, протичащ във водния разтвор на солта. Изчислете равновесната константа на този процес. Как се нарича тази равновесна константа?
2. Изчислете молната концентрация и молната маса на солта в разтвора. Определете молекулната формула на безкислородната киселина НА.

3. Напишете структурната формула на киселината, като имате предвид, че киселинният анион на тази безкислородна киселина има линейна структура.

Към водния разтвор на солта са прибавени 1,075 g от киселината.

4. Изчислете рН на получения разтвор.
5. Какво ще бъде рН на този разтвор, ако той се разрежи двукратно?

Задача 3

Ацетилсалицилова киселина (acetylsalicylic acid, ASA)* се използва като лекарствен препарат с разностранно действие. ASA се получава от салицилова киселина (salicylic acid, SA). И двете вещества – ASA и SA, при нормални условия са бели кристали, малко разтворими във вода и добре разтворими в органични разтворители (диетилов етер, алкохоли и др.). Лабораторен метод за получаване на ASA е нагряване на смес от SA и оцетен анхидрид, в присъствие на конц. фосфорна киселина.

* Аспирин е търговска марка на фирмата Bayer за продукта ASA.

- 1 Изразете с химично уравнение протичащия процес, като записвате участващите органични вещества със структурни формули. Наименувайте SA и ASA по IUPAC.

Получената смес се филтрува, твърдата фаза се промива с вода и се прекристализира.

- 2 а) От какво не се измива полученият твърд продукт при промиване с вода?
- б) Какво се цели с процеса на прекристализация?

Във водна среда ASA бавно хидролизира; в алкална среда хидролизата протича докрай, като процесът се ускорява при нагряване.

- 3 Изразете с молекулни уравнения хидролизата на ASA:
- а) в неутрална водна среда;
- б) в алкална (водна) среда.

Чистотата на ASA, получена при синтеза, може да се определи по следния начин. Претеглят се две проби от прекристализирания продукт. Едната се титрува с натриева основа, а другата се вари с разтвор на натриева основа и след охлаждане нереагиралата натриева основа се титрува със солна киселина.

4 Какъв вид процеси протичат:

- а) при титруване на първата проба с натриева основа;
- б) при обработка на втората проба с натриева основа.

Жокери:

- При титруване с натриева основа, разтворът не е алкален преди да се достигне еквивалентния пункт, в края на титруването;
- Фенолни ОН-групи не взаимодействат с разредена натриева основа, дори при висока температура.

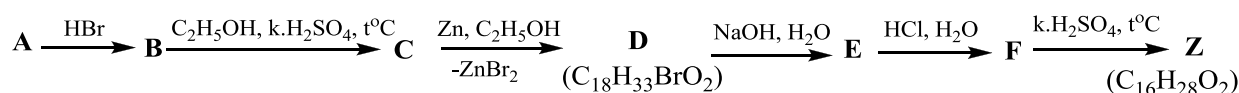
От SA е синтезирана ASA по описаната методика и е определена чистотата на получения продукт, като:

- Първата проба с маса 0.462 g е разтворена в 50 mL етанол, след което е титрувана с 23.76 mL натриева основа с концентрация 0.108 mol/L
- Втората проба е 0.230 g. Тя е смесена с 30.00 mL натриева основа с концентрация 0.436 mol/L. Сместа е нагрявана 10-15 min, полученият разтвор е охладен и е разреден с вода до 100.0 mL. За титруване на 25.00 mL от този разтвор се изразходват 13.91 mL солна киселина с концентрация 0.190 mol/L.

5 Изчислете масовата част на ASA в синтезирания препарат.

Задача 4

Съединението *Ambrettolide (Z)*, изолирано от семена на *Abelmoschus moschatus*, се използва в парфюмерийната индустрия и принадлежи към групата на мускусните аромати. *Ambrettolide (Z)*, може да се получи със следната последователност от реакции:



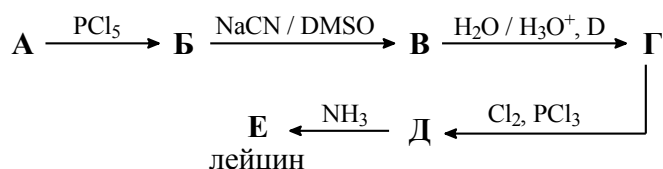
За съединенията от схемата е известно, че:

- Съединението A взаимодейства с натриева основа в молно отношение 1:1 и реагира с натрий в молно отношение 1:4.
- При добавяне към съединението A на разтвор на Cu(OH)₂ при 20 °C, разтворът става интензивно син.

- Съединението **A** взаимодейства с излишък от бромоводород.
 - Съединението **D** има π -диастереомери (геометрични изомери).
 - При взаимодействие на 1 mol **D** с воден разтвор на $K_2Cr_2O_7$ в присъствие на сярна киселина при нагряване се получават 1 mol нонандиова киселина, 1 mol 7-бромохептанова киселина и 1 mol оцетна киселина.
1. Определете и напишете структурната формула на **D**, като обосновайте отговора си. Напишете уравнението за взаимодействието на съединението **D** с $K_2Cr_2O_7$ в присъствие на сярна киселина при нагряване.
 2. Определете и напишете структурните формули на **A**, **B** и **C** и ги наименувайте по IUPAC.
 3. Напишете уравненията на реакциите за получаване на **Z**, като използвате структурни формули за съединенията **A**, **B**, **C**, **E**, **F** и **Z** (без да отчитате стереохимията на нито един от етапите).
 4. Напишете геометричните изомери на съединението **F** и ги наименувайте по IUPAC.
 5. Като използвате Фишерови проекционни формули, напишете възможните стереоизомери на съединението **A**.
- *Наименованието на въглеводорода с 16 въглеродни атома е хексадекан.*

Задача 5

Освен по биохимичен път, аминокиселината левцин може да се получи от **A** при следните взаимодействия:



Данните от елементния анализ на **A** са следните: при пълното изгаряне на 0,132 g **A**, в поток от чист кислород се отделят 0,331 g CO_2 и 0,164 g H_2O . Молната маса на съединението, измерена с маспектрометрия е 88 g/mol.

1. Определете и напишете молекулната формула на **A**.

Структурната формула на **A** може да се определи, като се вземе предвид, че:

- По данни от ^{13}C ЯМР спектъра съединението **A** съдържа третичен въглероден атом;
- **A** реагира с Na , но не реагира с NaOH ;
- при взаимодействие на **A** с конц. H_2SO_4 при нагряване се получава алкен **A1**, който не дава π -диастереомери;
- алкенът **A1** присъединява HBr , при което се получава монобромно производно с един асиметричен въглероден атом;
- при окислението на **A** с $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}_2\text{SO}_4$, като единствен органичен продукт се получава карбоксилна киселина **K1**.

2. Напишете структурната формула на **A** и го наменувайте по IUPAC. Напишете уравненията на взаимодействие на **A** с конц. H_2SO_4 при нагряване и окислението му до **K1**. Наменувайте **A1** и **K1** по IUPAC.

3. Напишете уравненията на реакциите от схемата. Наменувайте съединенията **B**, **B**, **G**, **D** и **E** (левцин) по IUPAC.

Аминокиселината левцин е една от незаменимите аминокиселини, които изграждат белтъците. След частична хидролиза на белтъчна молекула е изолиран трипептид, в структурата, на който участват аминокиселините валин (**Val**, 2-амино-3-метилбутанова киселина), левцин (**Leu**), и фенилаланин (**Phe**, 2-амино-3-фенилпропанова киселина).

4. Напишете структурната формула на трипептида, като знаете, че:

- при селективно елиминиране (ензимна хидролиза) на крайната аминокиселина, носеща свободната амино група се получава дипептид с молна маса 278 g/mol ;
- при селективно елиминиране (ензимна хидролиза) на крайната аминокиселина, носеща свободна карбоксилна група, се получава дипептид с молна маса 264 g/mol ;