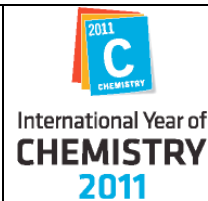




Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева
ОТВЕТЫ НА ЗАДАНИЕ
Посвященной Международному году химии
XI Российской дистанционной олимпиады школьников по химии
(IX Международной дистанционной олимпиады школьников
«Интер-Химик-Юниор-2011»)



Уважаемые участники Дистанционной олимпиады-2011!

При составлении ответов Оргкомитет использовал присланные вами результаты. Поэтому приведенный ниже материал взят из ваших работ. Поскольку мы не можем всех вас перечислить, как авторов представленных ниже правильных ответов, Оргкомитет подтверждает авторские права участников Дистанционной олимпиады-2011.

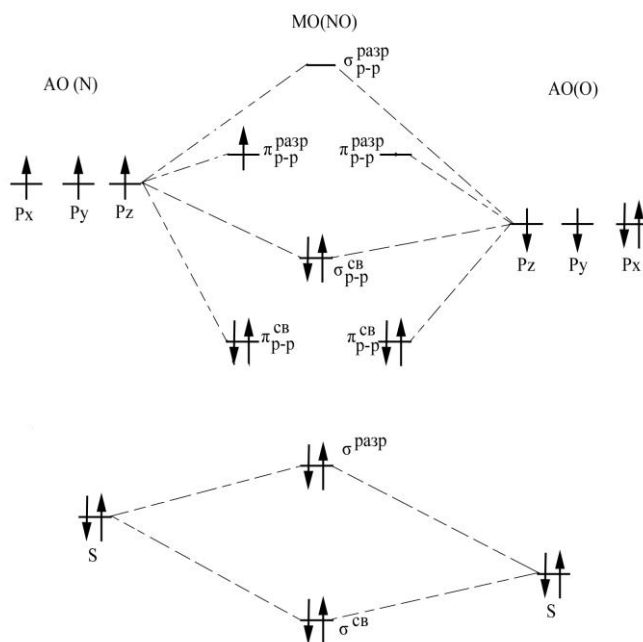
© Участники посвященной Международному году химии XI Российской дистанционной олимпиады школьников по химии (IX Международной дистанционной олимпиады школьников «Интер-Химик-Юниор-2011»), <http://olimp.distant.ru>.

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. 2011 г.

1. Ковалентная химическая связь образуется с помощью электронных пар, которые в молекуле принадлежат атомам, образующим эту химическую связь. В то же время существуют некоторые молекулы (например, NO , NO_2 , ClO_2) с нечетным числом электронов. Объясните образование химической связи в этих молекулах. Приведите пример других молекул с нечетным числом электронов.

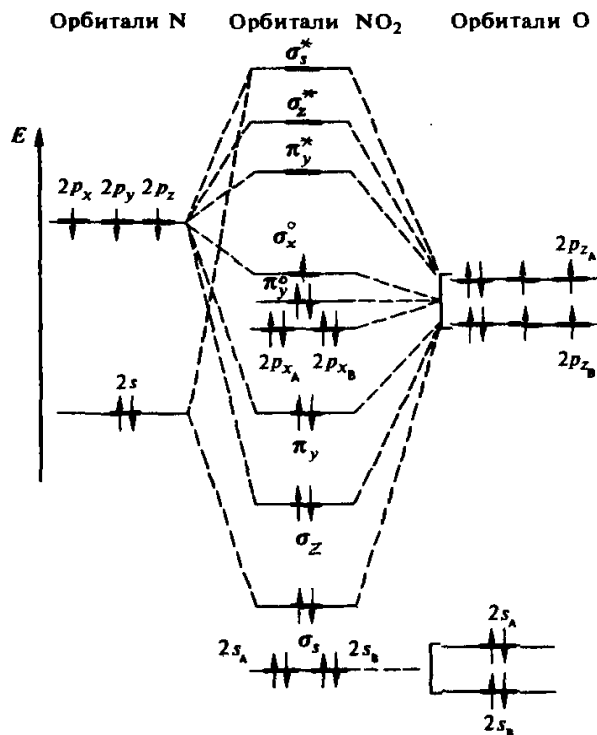
Решение.

Природу химической связи в рассматриваемых молекулах можно объяснить на основе метода молекулярных орбиталей (МО). Для молекулы NO , например, расположение электронов на молекулярных орбиталях происходит следующим образом:

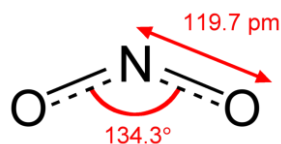


Кратность связи в молекуле NO , таким образом, равна 2,5.

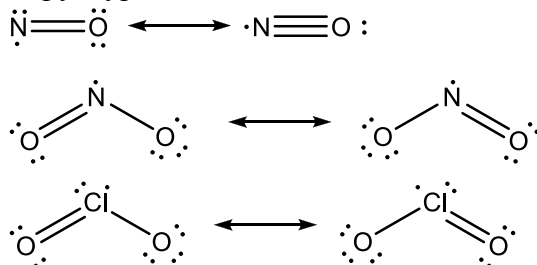
Для молекулы NO_2 схема расположения электронов на молекулярных орбиталях имеет вид:



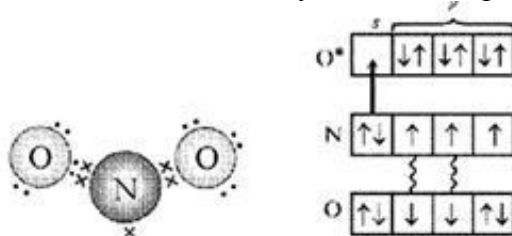
Молекула NO_2 имеет угловую форму. Порядок связи 1,5 (имеет промежуточное значение между длиной одинарной и двойной связей). Длина связи = 0,1197 нм



Связь в рассматриваемых молекулах можно объяснить также с помощью метода валентных связей и концепции резонанса структур:



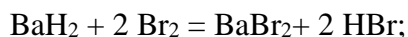
Для объяснения химической связи можно использовать также и представления об образовании донорно-акцепторной связи. Для молекулы NO_2 , например, получаем:

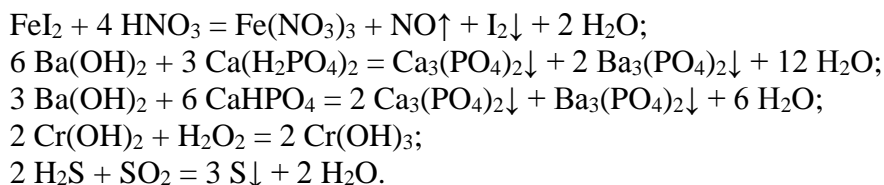


Примерами других соединений с нечетным количеством электронов являются: CuS , CuO , MnO , MnO_2 , FeCl_3 и др.

2. Определите, какие **два вещества** вступили в химическую реакцию, если в ее результате получены следующие продукты (указаны без коэффициентов). Напишите уравнения этих реакций.

Решение.



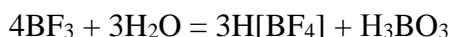


Возможно также протекание и других реакций, в результате которых образуются требуемые продукты.

3. Колба с находящимся в ней при н.у. газообразным BF_3 заполнена водой. Оцените массовые доли (в %) веществ в полученном растворе, считая, что гидролиз прошел полностью.

Решение.

Обратите внимание на то, что гидролиз BF_3 сопровождается протеканием реакции **комплексобразования**:



Примем объем колбы, равный 22,4 л. В этом объеме содержится 1 моль BF_3 .

Масса BF_3 равна: $m(\text{BF}_3) = 68$ г. Масса воды $m(\text{H}_2\text{O}) = 22400 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 22400$ г.

Масса тетрафторборной кислоты равна: $m(\text{H}[\text{BF}_4]) = (68 \cdot 3 \cdot 88) / (4 \cdot 68) = 68$ г.

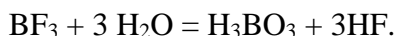
Масса борной кислоты равна: $m(\text{H}_3\text{BO}_3) = (68 \cdot 62) / (4 \cdot 68) = 15,5$ г.

Масса раствора равна: $m(\text{раствора}) = m(\text{H}_2\text{O}) + m(\text{BF}_3) = 22400 + 68 = 22468$ г.

Массовая доля тетрафторборной кислоты составит: $w(\%)(\text{H}[\text{BF}_4]) = (68 : 22468) \cdot 100\% = \mathbf{0,293\%}$.

Массовая доля борной кислоты равна: $w(\%)(\text{H}_3\text{BO}_3) = (15,5 : 22468) \cdot 100\% = \mathbf{0,069\%}$.

5 баллов получили участники олимпиады, которые провели расчет только с учетом протекания реакции:



В этом случае если принять объем колбы, равный одному литру, получаем количество вещества BF_3 , равное $1 : 22,4 = 0,0446$ моль. В растворе объемом 1 литр получается, таким образом, 0,0446 моль H_3BO_3 и 0,1338 моль HF .

Масса H_3BO_3 равна $0,0446 \cdot 61,8 = 2,756$ г. Массовая доля – $2,756 : 1003,02 = 0,00275$ или **0,275 %**.

Масса HF равна $0,1338 \cdot 20 = 2,676$ г. Массовая доля – $2,676 : 1003,02 = 0,00267$ или **0,267 %**.

4. Газы, выделившиеся в результате взаимодействия 15,9 г смеси алюминия и сульфата аммония с избытком концентрированного раствора щелочи, нагревали в присутствии железного катализатора до установления химического равновесия при некоторой температуре. В результате плотность реакционной газовой смеси уменьшилась на 14,6 %. Равновесную смесь пропустили над избытком нагретого оксида меди (II), объем газовой смеси при этом уменьшился в 2,29 раза. Найти мольные доли веществ в исходной смеси алюминия и сульфата аммония и объемные доли газов в равновесной смеси. Все объемы и плотности отнесены к н.у).

Решение.

Пусть смесь содержит x моль Al и y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При взаимодействии с избытком щелочи при нагревании выделяется $1,5x$ моль H_2 и $2y$ моль NH_3 . Получаем первое уравнение:

$$27x + 132y = 15,9 \text{ г.}$$

В результате нагревания аммиака в присутствии катализатора происходит его разложение на азот и водород и наступает химическое равновесие. Пусть разложилось z моль аммиака. В результате получилось $0,5z$ моль азота и $1,5z$ моль водорода.

$$\begin{aligned} M_{(\text{исходной газовой смеси})} &= \frac{3x + 34y}{1,5x + 2y}; \\ M_{(\text{полученной газовой смеси})} &= \frac{3x + 3z + 14z + (2y - z) \cdot 17}{1,5x + 1,5z + 0,5z + 2y - z} = \frac{3x + 34y}{1,5x + z + 2y} \end{aligned}$$

По условию:

$$\frac{M_{(\text{полученной газовой смеси})}}{M_{(\text{исходной газовой смеси})}} = \frac{1,5x + 2y}{1,5x + z + 2y} = 0,854 \text{ (второе уравнение).}$$

Из полученной газовой смеси весь водород был израсходован на восстановление оксида меди. В результате осталось моль газовой смеси. По условию

$$\frac{1,5x + z + 2y}{2y - 0,5z} = 2,29 \text{ (третье уравнение).}$$

В результате решения трех уравнений с тремя неизвестными получаем:

$$x=0,0919; y=0,102; z=0,0584.$$

Мольная доля алюминия в исходной смеси равна: **47,4 %**.

Равновесная смесь состоит из:

(1,5·0,0919+1,5·0,0584) моль водорода,

0,5·0,0584 моль азота,

(2·0,102-0,0584) моль аммиака

Объемная доля водорода составит $0,2255:0,4587 \cdot 100 = \mathbf{49,2 \%}$,

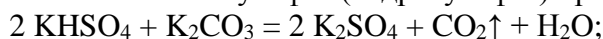
объемная доля азота равна $0,0876:0,4587 \cdot 100 = \mathbf{19,1 \%}$,

объемная доля аммиака окажется равной $100 - 49,2 - 19,1 = \mathbf{31,7 \%}$.

5. Если к **250 г** водного раствора бисульфата калия при постоянном перемешивании добавить **200 г** водного раствора карбоната калия, то образовавшийся раствор имеет массу **445,6 г**. Если же эти растворы смешивать в обратном порядке при тех же условиях, то окончательный раствор имеет массу **447,8 г**. Определите массовые доли (в %) растворенных веществ в исходных растворах.

Решение.

I. При добавлении карбоната калия в его бисульфат (гидросульфат) протекает лишь одна реакция:



Количество вещества CO составит:

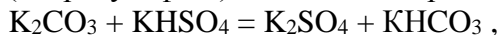
$$v(\text{CO}_2) = (250 + 200 - 445,6) : 44 = 0,1 \text{ моль.}$$

Это возможно при следующих двух условиях:

$$1.1. v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,1 \text{ моль; } v(\text{KHSO}_4) \geq 0,1 \text{ моль;}$$

$$1.2. v(\text{KHSO}_4) = 0,2 \text{ моль; } v(\text{K}_2\text{CO}_3) \geq 0,1 \text{ моль.}$$

II. При добавлении бисульфата (гидросульфата) калия в его карбонат первоначально идет реакция:



а затем (при наличии KHSO₄):



$$v(\text{CO}_2) = (250 + 200 - 447,8) : 44 = 0,05 \text{ моль.}$$

Второй вариант возможен при следующих двух условиях:

$$2.1. v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ моль; } v(\text{KHSO}_4) \geq 0,1 \text{ моль;}$$

$$2.2. v(\text{KHSO}_4) = v(\text{K}_2\text{CO}_3) + 0,05.$$

Как видно из представленных выше условий, совместное решение возможно только при выполнении условий 1.2 и 2.2, т.е.: $v(\text{KHSO}_4) = 0,2 \text{ моль; } v(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,15 \text{ моль.}$

$M(\text{K}_2\text{CO}_3) = 138 \text{ г/моль, } M(\text{KHSO}_4) = 136 \text{ г/моль.}$ Массовые доли растворенных веществ в исходных растворах составят:

$$w(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0,15 \cdot 138 : 200 = 0,104 \text{ или } \mathbf{10,4 \%},$$

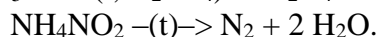
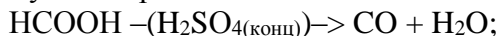
$$w(\text{KHSO}_4) = 0,2 \cdot 136 : 250 = 0,109 \text{ или } \mathbf{10,9 \%}.$$

6. При разложении в присутствии катализатора вещества **A** образуется только **4,48 л** газа с плотностью при н.у. **1,25 г/л** и **3,6 мл** воды. Разложение вещества **B** дает **4,48 л** газа с той же плотностью, но воды получается вдвое больше. Что это за вещества **A** и **B**? Напишите уравнения протекающих химических реакций.

Решение.

Молярная масса газа равна $1,25 \cdot 22,4 = 28 \text{ г/моль.}$ Возможные варианты образующихся газообразных веществ: CO, N₂, C₂H₄.

Эти газы и вода образуются в результате реакций:



Веществом **A** могут быть, таким образом, **HCOOH** и **C₂H₅OH**, а вещество **B** – **NH₄NO₂**.

7. Бромирование углеводорода избытком раствора брома в четыреххлористом углероде привело к образованию **128,4 г** бромпроизводного. В результате окисления кислым раствором перманганата калия при нагревании того же количества углеводорода было выделено **35 мл** ($\rho = 0,974 \text{ г/мл}$, $t_{\text{кип}} = 192\text{-}195 \text{ }^\circ\text{C}$) соединения, принадлежащего классу предельных кетонов. Массовая доля углерода в этом соединении составляет **63,16 %**, а спектре ЯМР ^1H наблюдаются только два сигнала в области **2,19 м.д.** и **2,71 м.д.** Определите строение исходного углеводорода.

Решение.

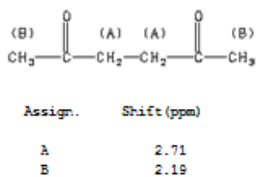
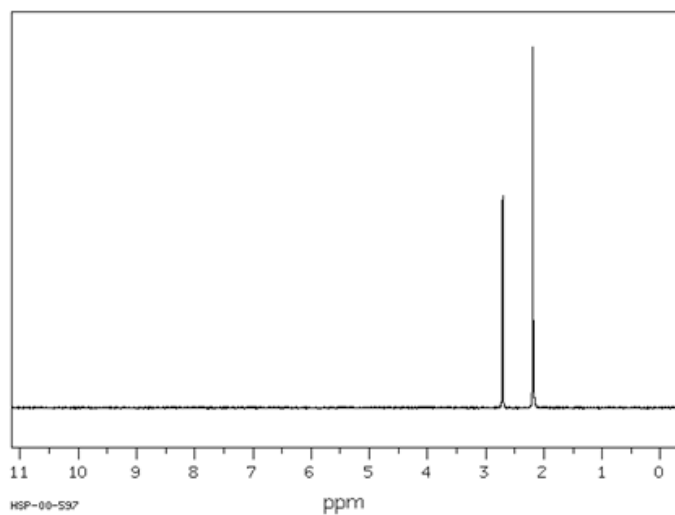
1. Определяем строение продукта окисления углеводорода:

$\omega(\text{C}) = nM(\text{C})/M(\text{продукта окисления})$, отсюда $M(\text{продукта окисления}) = 19n$ (n-число атомов углерода в продукте окисления).

Значение n должно быть четным, и результат, имеющий химический смысл и соответствующий условиям задачи, получен при n = 6.

$M(\text{продукта окисления}) = 114 \text{ г/моль}$, что соответствует гександиону $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$. Корреляция с данными спектра ЯМР ^1H дает строение 2,5-гександиона (ацетонилацетон). Дополнительная проверка может быть проведена по справочнику физико-химических величин.

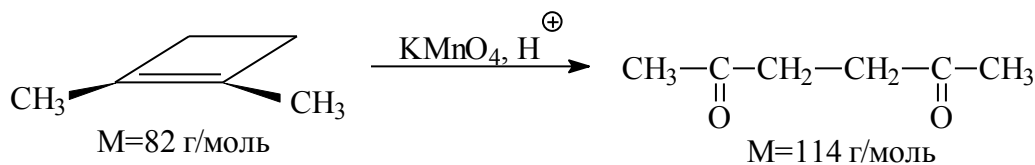
SDBS- ^1H NMR SDBS No. 4729HSP-00-597 89.56 MHz
 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ 0.04 ml : 0.5 ml CDCl_3
2,5-hexanedione



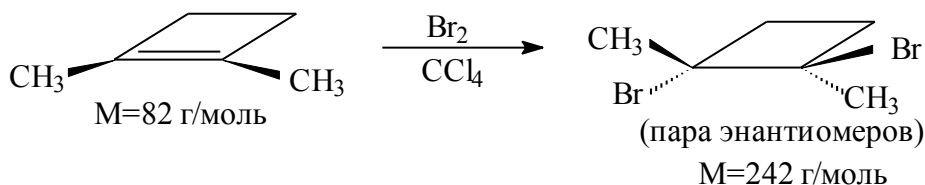
2. Определяем количество веществ 2,5-гександиона:

$$v = 35 \cdot 0,974 / 114 = 0,3 \text{ моль.}$$

3. Исходя из продукта окисления можно предположить, что исходное соединение – **1,2-диметилциклобутен**:



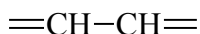
Его бромирование может привести к образованию следующего бромпроизводного:



$V_{\text{гександиона}} = V_{\text{углеводорода}} = V_{\text{бромпроизводного}} = 0,3 \text{ моль}$, отсюда $m_{\text{бромпроизводного}} = 0,3 \cdot 242 = 72,6 \text{ г}$.
 Масса полученного бромпроизводного не соответствует условию задачи.

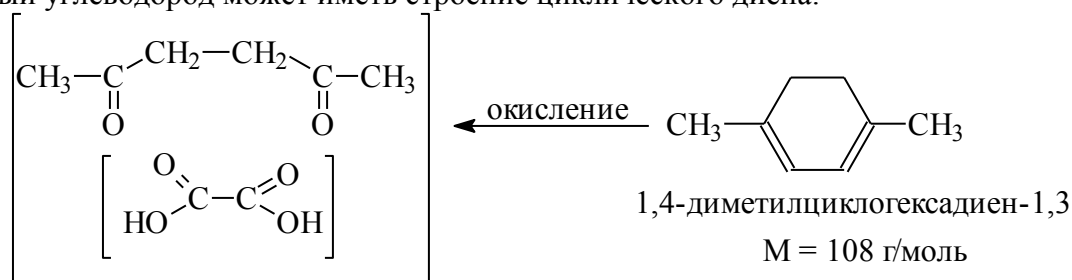
4. Две карбонильные группы в продукте окисления могут присутствовать и при окислении диенового углеводорода. Поскольку никаких других углеродсодержащих соединений при окислении не обнаружено, то возможно предположить, что недостающий углеродный фрагмент был окислен до CO_2 .

Тогда недостающим фрагментом углеродной цепи мог быть следующий фрагмент:

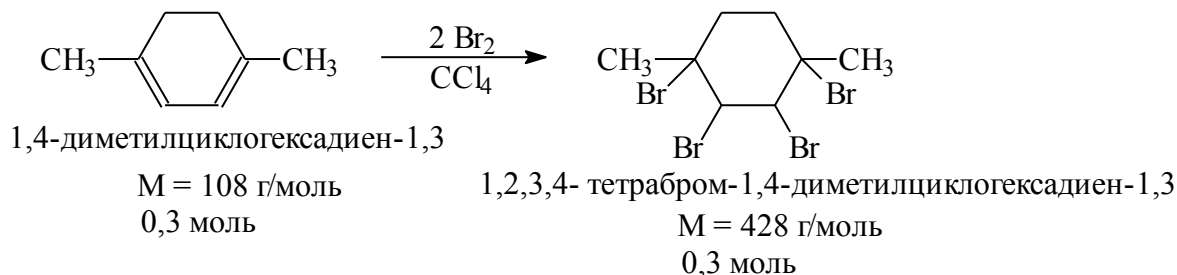


При окислении этого фрагмента промежуточно образующаяся щавелевая кислота окисляется кислым раствором перманганата калия до углекислого газа.

5. Исходный углеводород может иметь строение циклического диена:

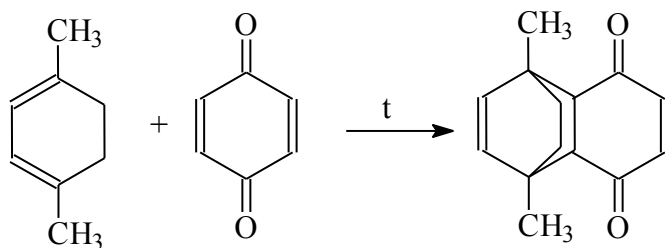


6. Реакция бромирования 1,4-диметилциклогексадиена-1,3:



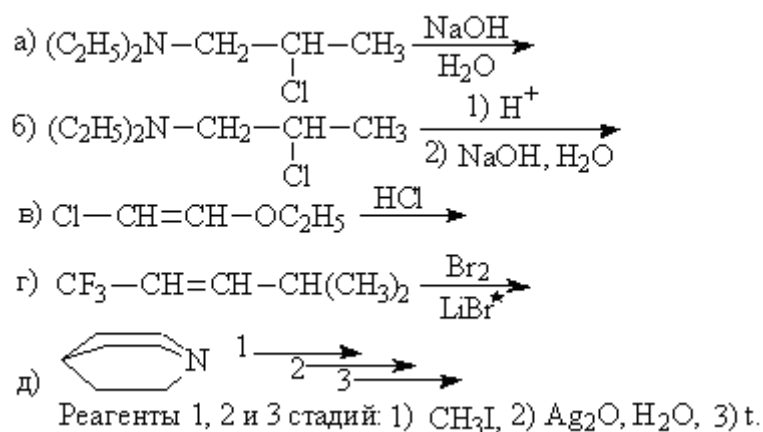
$V_{\text{гександиона}} = V_{\text{углеводорода}} = V_{\text{бромпроизводного}} = 0,3 \text{ моль}$, отсюда $m_{\text{бромпроизводного}} = 0,3 \cdot 428 = 128,4 \text{ г}$. Масса полученного бромпроизводного соответствует условию задачи.

7. Взаимодействие исходного диена с п-бензохиноном – реакция Дильса-Альдера.

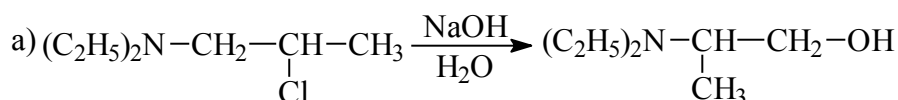


Эта реакция – дополнительное подтверждение диеновой структуры исходного углеводорода.

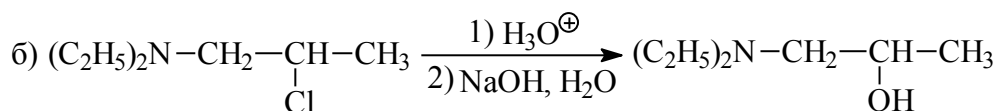
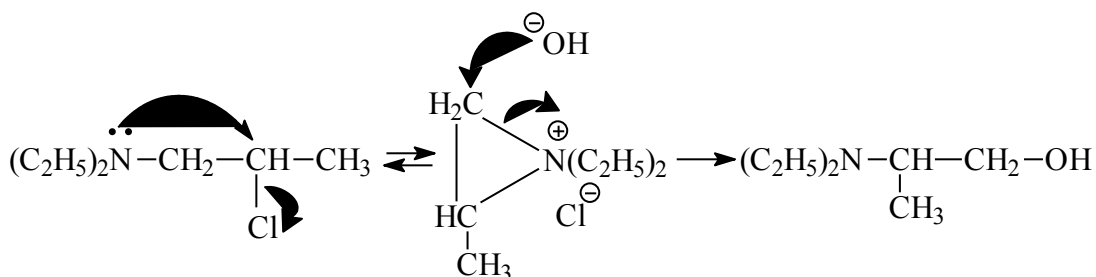
8. Завершите уравнения реакции, приведите объяснения полученным результатам:



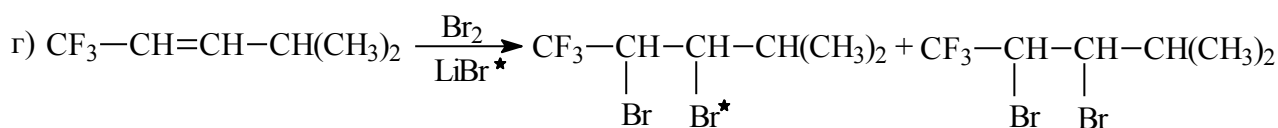
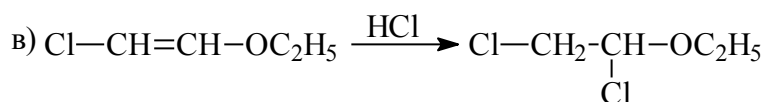
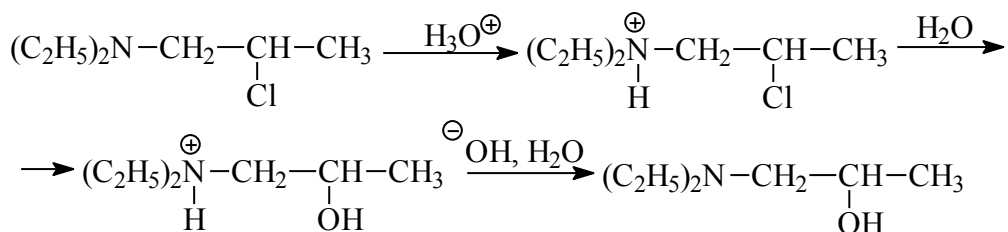
Решение.



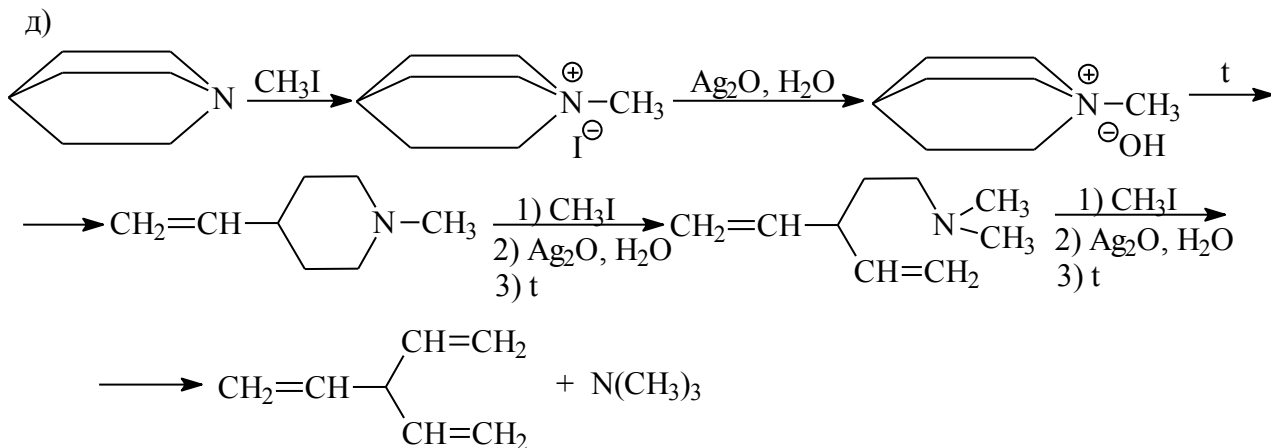
Первой стадией гидролиза является внутримолекулярное нуклеофильное замещение, затем полученный цикл атакуется сильным нуклеофилом – гидроксид-ионом по механизму S_N2 .



В кислой среде атом азота протонирован, и реакция происходит без участия соседней группы.

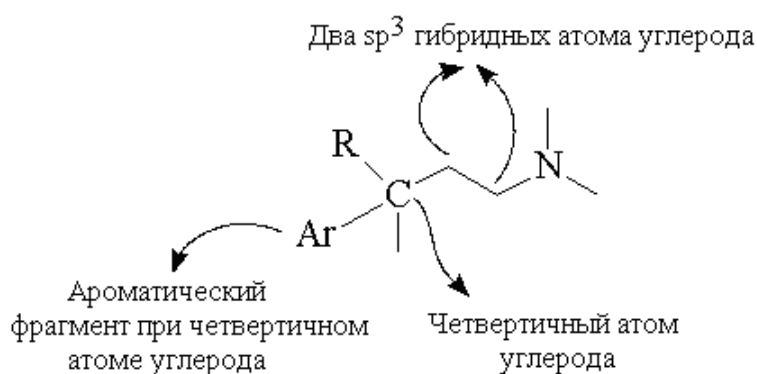


Направление присоединения HCl определяется большей термодинамической стабильностью катионов, стабилизированных донорными эффектами этокси- и изопропильной групп.

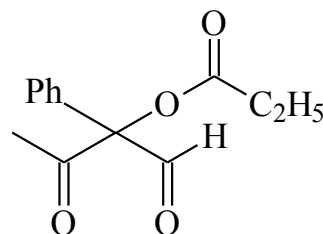


Протекают три последовательные стадии элиминирования четвертичных аммониевых гидроксидов по Гофману.

9. Во второй половине XX века было сформулировано правило Беккета-Кейзи, оказавшееся полезным при «конструировании» структуры потенциальных анальгетиков гетероциклического ряда. Согласно этому правилу фармакофорный фрагмент имеет структуру:



Несколько стадий деструкции анальгетика А, содержащего такой фармакофор к образованию диеновой структуры Б, озонлиз которой дал смесь двух альдегидов предельного ряда, являющимися ближайшими гомологами, с массовой долей углерода, равной 48,6 % и соединения, имеющего структурную формулу:



Определите возможное строение исходного анальгетика, приведите схему его деструкции. Предложите схему его получения, используя в качестве исходных соединений на первой стадии синтеза винилацетилен и ацетон.

Решение.

1. Определение строения альдегидов.

Исходя из того, что при озонлизе образуется эквимольная смесь альдегидов $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ и $\text{C}_{n+1}\text{H}_{2n+2}\text{O}$, то:

$$\omega(\text{C}) = (12n + 12(n+1)) / (14n + 16 + 14n + 14 + 16) = 0,486; n = 1,$$

следовательно продуктами деструкции являются формальдегид и ацетальдегид.

Схема озонлиза может быть представлена в двух следующих вариантах:

Схема 1

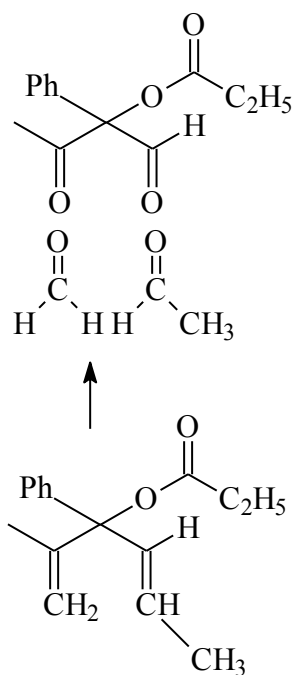
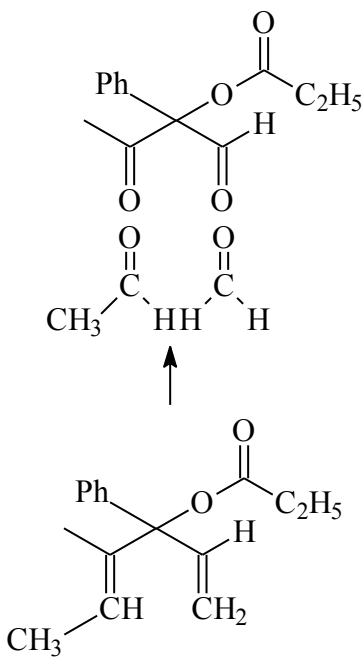


Схема 2



Возможные варианты диеновой структуры **Б**

Согласно правилу Беккета-Кейзи, с учетом фармакофорного фрагмента потенциальный анальгетик **А** пиперидинового ряда может иметь следующие структуры:

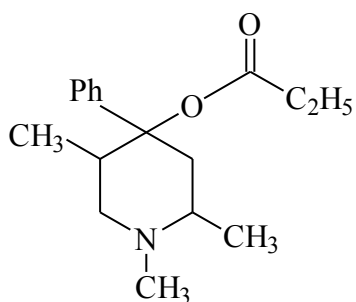


Схема 1

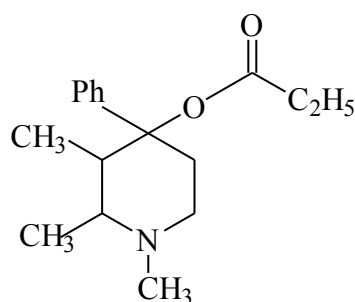


Схема 2

Анализ известных анальгетиков пиперидинового ряда определяет продукт схемы 1 – **промедол**

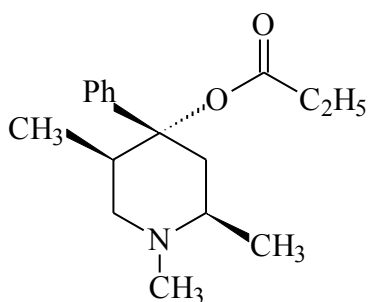
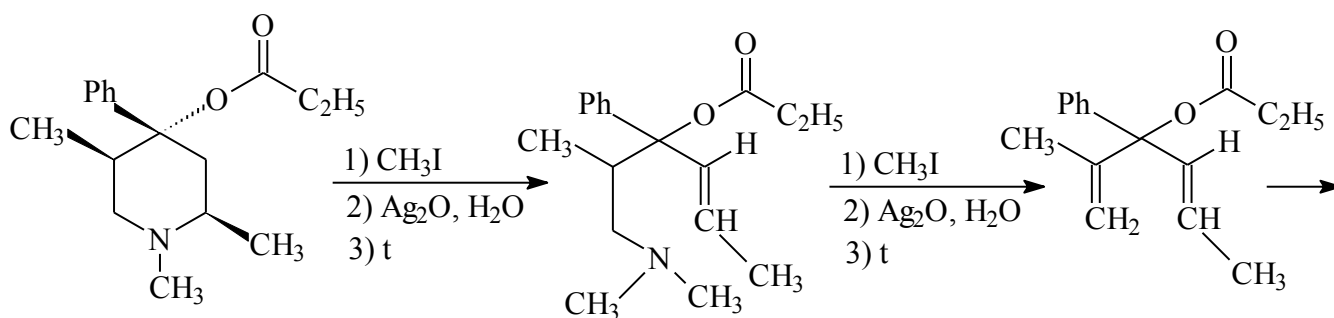


Схема деструкции промедола:



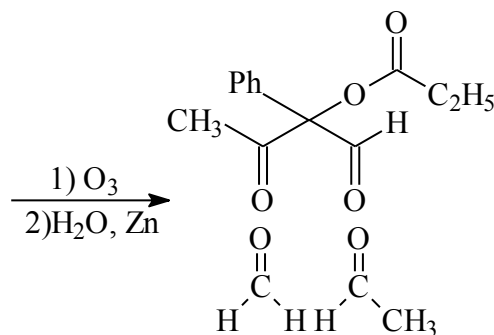
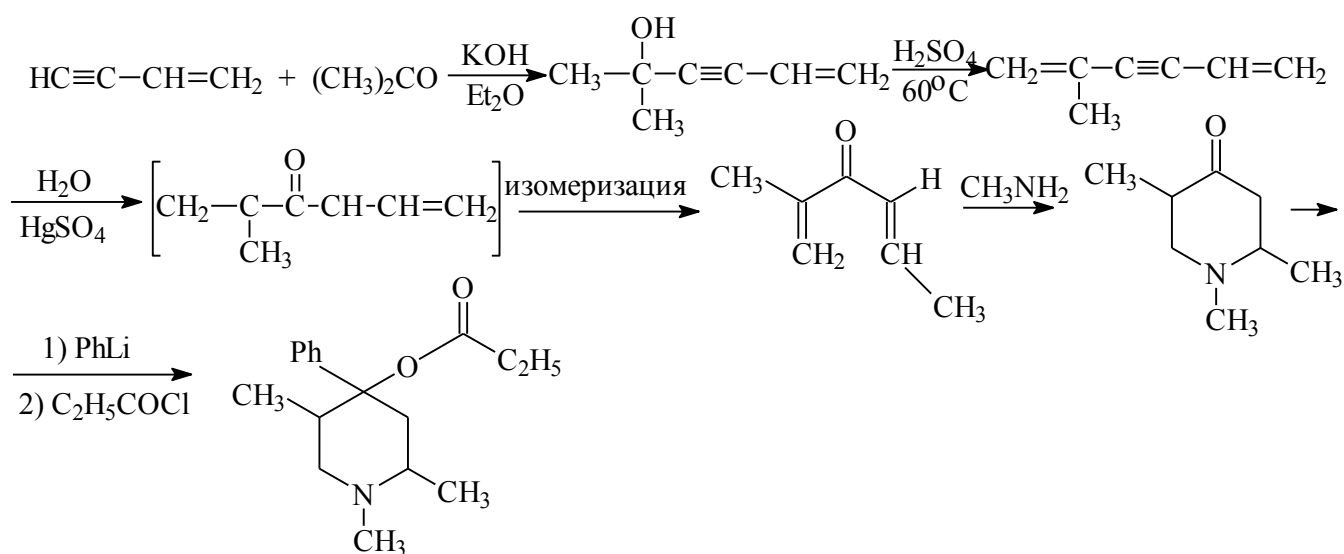


Схема синтеза промедола на основе винилацетилена и ацетона включает в себя присоединение ацетона к винилацетилену в основных условиях по методу Фаворского. Полученный спирт последовательно дегидратируют, а затем в условиях реакции Кучерова получают винилаллилкетон, самопроизвольно изомеризующийся в дивинилкетон. Этот кетон циклизуют с метиламином в пиперидон и превращают в промедол.



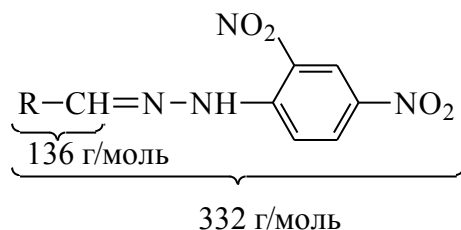
10. Смесь **1,52 г** трех изомерных альдегидов с одинаковой последовательностью связей между атомами углерода и с массовой долей азота в их 2,4-динитрофенилгидразолах, равной **16,87 %** подвергли окислительному расщеплению, при этом были получены: ацетон (**0,01 моль**), 4-оксопентановая кислота и в небольших количествах в полученной смеси присутствовали малоновая и 3-оксобутановая кислоты. Определите строение этих альдегидов, если известно, что в этой смеси присутствуют альдегиды с сопряженной системой связей, расщепление которых водным раствором поташа дает 6-метил-5-гептенол-2 и ацетальдегид. К какому классу соединений принадлежат эти альдегиды? Каково их практическое применение. Приведите уравнение реакции расщепления этих альдегидов водным раствором карбоната калия, предложите механизм этой реакции.

Решение.

1. Считая, что при расщеплении альдегидов образуются только углеродсодержащие соединения, и в структуре гидразона азот только из 2,4-динитрофенилгидразина рассчитаем молярную массу гидразона:

$$M_{\text{гидразона}} = M(\text{N}) \cdot 4/\omega(\text{N}) = 14 \cdot 4/0,1687 = 332 \text{ г/моль.}$$

Предполагаемая структура гидразона:



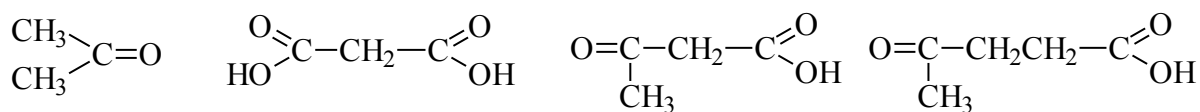
Предполагаемая молярная масса альдегида равна

$$M_{\text{альдегида}} = 136 + 16 = 152 \text{ г/моль.}$$

По продуктам расщепления предполагаем, что альдегид алифатический и содержит 10 атомов углерода.

2. Количество вещества альдегида $\nu_{\text{альдегида}} = 1,52/152 = 0,01$ моль, что численно равно числу моль ацетона, следовательно фрагмент ацетона содержится в продуктах расщепления каждого из альдегидов смеси.

3. Далее составляем возможные структуры альдегида по фрагментам расщепления:



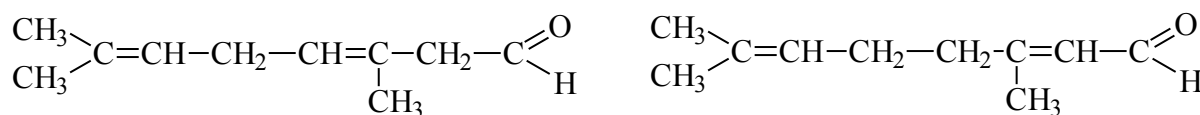
3 атома С

3 атома С

4 атома С

5 атомов С

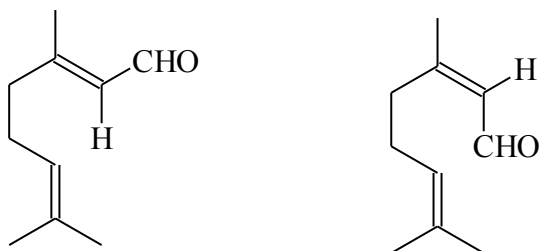
и, учитывая, что при расщеплении может образоваться и углекислый газ, а расщепление водным раствором поташа дает 6-метил-5-гептенол-2 и ацетальдегид, получаем две возможные структурные формулы с одинаковой углеродной цепью:



Структура 1

Структура 2

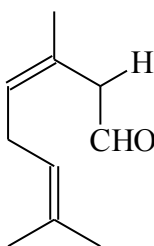
Эти структурные формулы не противоречат условию задачи. Структура 2 содержит сопряженную систему связей и существует в виде E- и Z-диастереомеров:



E-диастереомер, гераниаль Z-диастереомер, нераль

Эта смесь известна под названием цитраль, в природном цитрале преобладает гераниаль (до 90%). Цитраль содержится в лимонграссовом масле, в масле кубебы, лимонном, эвкалиптовом и других природных маслах.

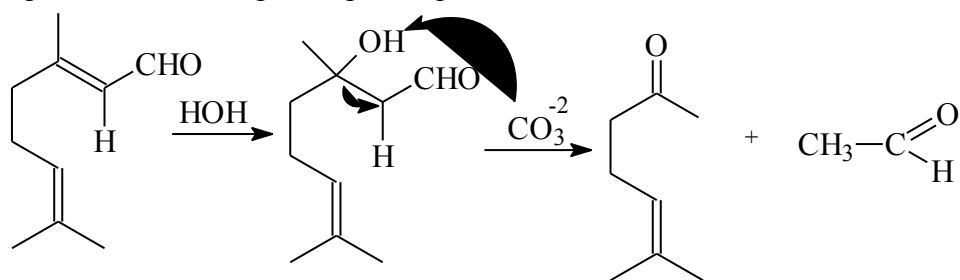
В некоторых эфирных маслах присутствует изомер – изоцитраль, представленный структурой 1:



изоцитраль

Эти альдегиды относятся к классу терпеноидов, содержащих два изопреновых звена.

Расщепление гераниаля водным раствором карбоната калия:



© Участники посвященной Международному году химии XI Российской дистанционной олимпиады школьников по химии (IX Международной дистанционной олимпиады школьников «Интер-Химик-Юниор-2011»), <http://olimp.distant.ru>.

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. 2011 г.