

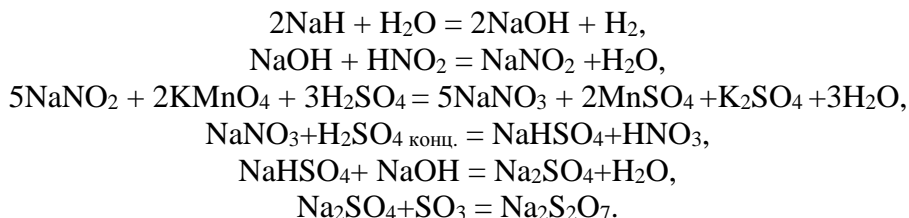
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
9-я Российская дистанционная олимпиада школьников по химии
(VII Международная дистанционная олимпиада школьников «Интер-Химик-Юниор-2009»)
Ответы на задания Олимпиады-2009

1. Составьте уравнения реакций по схеме:



A, B, C, D, E, F – сложные вещества, содержащие натрий. Каждое последующее в схеме вещество имеет относительную молекулярную массу больше, чем предыдущее.

Ответ:



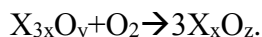
Возможны и другие варианты превращений

2. Газообразное при комнатной температуре вещество A горит в кислороде, при этом образуется только газообразное вещество B, количество вещества которого превышает количество вещества A в три раза. При растворении вещества A в воде образуется прозрачный раствор. Половину полученного раствора сразу нейтрализовали раствором едкого натра. Вторую половину раствора прокипяти, охладили и нейтрализовали раствором едкого натра. Во втором случае было израсходовано вдвое меньшее количество вещества щелочи. Определить вещества A и B, изобразить схемы перекрывания орбиталей при образовании связей в этих молекулах.

Решение.

Разобьем задачу на несколько утверждений:

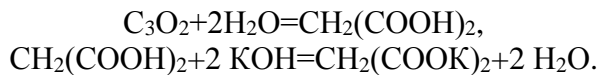
- 1) Раз едкий натр нейтрализовал раствор A, значит этот раствор – кислота.
- 2) После кипячения этой кислоты для ее нейтрализации требуется вдвое меньше щелочи, значит, она разложилась или произошла изомеризация, в результате чего, кислота, например, из двухосновной стала одноосновной.
- 3) Из одного моль A образовались три моль B, значит содержание оксидообразующего элемента уменьшилось в три раза:



На основании этих трех пунктов можно сделать предположение, что A – это субоксид углерода C₃O₂:



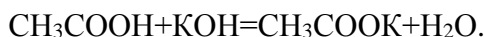
Т.е. B – это диоксид углерода CO₂. При растворении субоксида в воде образуется двухосновная малоновая кислота:



При кипячении малоновая кислота разлагается:



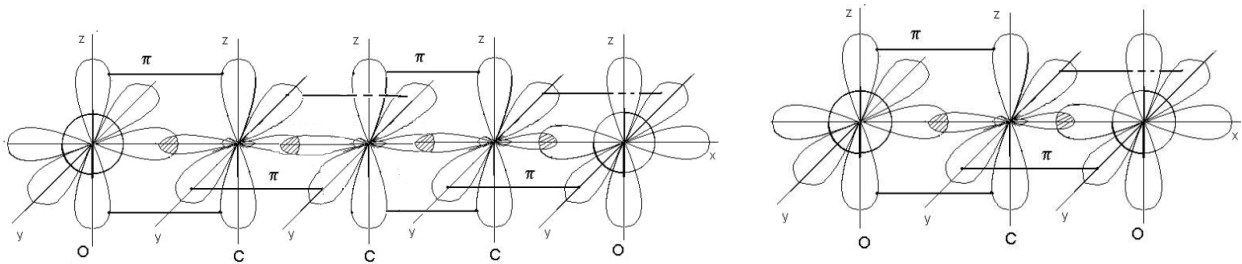
Уксусная кислота одноосновная:



Таким образом, условия задачи соблюдены:

Таким образом делаем вывод, A – C₃O₂, B – CO₂.

Схемы перекрывания орбиталей:



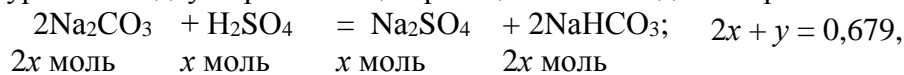
Молекулы имеют линейное строение. Все атомы углерода в **sp**-гибридном состоянии.

3. **20,0** мл олеума, содержащего **20,0** мас.% серного ангидрида и имеющего плотность **1,90** г/мл, при осторожном перемешивании влили в **600** г водного раствора карбоната натрия с массовой долей соли, равной **12,0%**. Найти массовые доли растворенных веществ в полученном растворе.

Решение.

Масса серного ангидрида в олеуме – 7,60 г, серной кислоты – 30,4 г. При гидратации этого количества серного ангидрида получится 9,31 г серной кислоты. Таким образом 20,0 мл олеума “породят” суммарно 9,31 + 30,4 = 39,7 г серной кислоты или 0,405 моль.

Количество вещества карбоната натрия – 0,679 моль. Олеум вливается в соду, то есть она в избытке, поэтому сначала образуется гидрокарбонат, а уж потом – углекислый газ. Далее возможны различные пути расчета: можно рассматривать последовательно процессы, либо писать сразу уравнения двух протекающих реакций. В последнем варианте получаем:



Решая два уравнения находим: $x = 0,274$; $y = 0,131$.

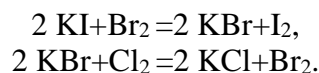
Масса окончательного раствора = 600 + 38,0 – 0,131 · 44 = 632,2 г.

Масс. доля Na_2SO_4 = **9,10%**; масс. доля NaHCO_3 = **7,28%**.

4. Водный раствор иодида калия, содержащий примесь бромида калия, встряхивали с избытком бромной воды, а затем упарили и кристаллизовали. В результате получили продукт, масса которого на **A** граммов меньше массы первоначального препарата. Этот продукт растворили в воде и через полученный раствор пропустили избыток хлора, после чего упарили и опять кристаллизовали. Масса нового продукта также на **A** граммов меньше массы препарата, полученного в предыдущем опыте. Найти массовую долю бромида калия в исходном препарате. Считать, что все химические реакции идут количественно.

Решение.

Составим уравнения реакций:



Пусть изначально в смеси было x г KBr и y г KI . Найдем количество вещества KI , а через него массу образовавшегося KBr .

$$n(\text{KI}) = m(\text{KI}) / M(\text{KI}) = y / 166 \text{ моль},$$

$$m_{\text{обр.}}(\text{KBr}) = n(\text{KI}) \cdot M(\text{KBr}) = 119y / 166 \text{ г}.$$

Теперь найдем разницу в весе навесок:

$$A = (x + y) - (x + 119y / 166) = y - 119y / 166 \text{ г}.$$

Общая масса KBr равна:

$$m_{\text{оKBr}} = x + 119y / 166 = (166x + 119y) / 166 \text{ г},$$

$$n_{\text{KBr}} = m_{\text{оKBr}} / M_{\text{KBr}} = (166x + 119y) / (166 \cdot 119) \text{ г}.$$

Теперь найдем массу получившегося KCl :

$$m_{\text{KCl}} = n_{\text{KCl}} \cdot M_{\text{KCl}} = n_{\text{KBr}} \cdot M_{\text{KCl}} = 74,5(166x + 119y) / (166 \cdot 119) \text{ г}.$$

Попробуем опять вывести A и составить уравнение. A равно разнице между массой $m_{\text{окВг}}$ и массой получившегося хлорида калия:

$$A = (166x + 119y) / 166 - 74,5(166x + 119y) / (166 \cdot 119).$$

Таким образом, получаем:

$$(166x + 119y) / 166 - 74,5(166x + 119y) / (166 \cdot 119) = y - 119y / 166.$$

Решая его, получаем:

$$y = 14\,774x / 595 = 24,83x.$$

Теперь мы можем найти изначальное содержание бромида калия в смеси:

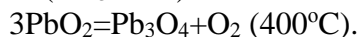
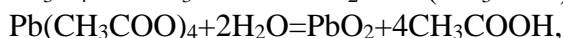
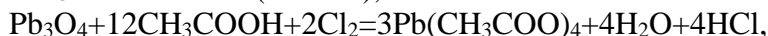
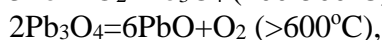
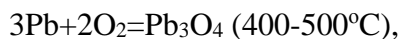
$$w(\text{KBr}) = x / (x + y) = x / 25,83x = 0,038 \text{ или } 3,8\%$$

Ответ: $w(\text{KBr}) = 3,8\%$

5. Нагревание на воздухе при температуре $400\text{--}500^\circ\text{C}$ некоторого металла **A** приводит к образованию бинарного кислородсодержащего соединения **B**, содержание металла как элемента в котором составляет $90,7$ масс.%. Нагревание соединения **B** выше температуры 600°C приводит к образованию оксида **C**, массовая доля металла при этом повышается. Обработка соединения **B** безводной уксусной кислотой в присутствии уксусного ангидрида с последующим пропусканием сухого хлора приводит к получению белых игольчатых кристаллов вещества **D**, содержание металла в котором составляет $46,7$ масс.%. Вещество **D** нацело гидролизуется в водном растворе с образованием оксида **E**. Нагревание вещества **E** при температуре 400°C вновь приводит к соединению **B**. Определите вещества, упомянутые в задании, и напишите все уравнения реакций

Решение.

Искомый металл **A** – это свинец, тогда реакции будут выглядеть так:



Расчеты

$$1) \quad w(\text{Pb}) = 90,7\%, \quad x : y = 90,7 / 207 : 9,3 / 16 = 0,4 : 0,58 = 1 : 1,45 \quad (\text{PbO}),$$

$$w(\text{O}) = 9,3\%; \quad 2 : 2,9 \quad (\text{Pb}_2\text{O}_3),$$

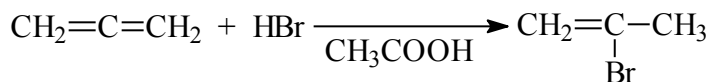
$$\text{Pb}_x\text{O}_y - ? \quad 3 : 4 \quad (\text{Pb}_3\text{O}_4).$$

$$2) \quad w(\text{Pb}) = 46,7\%, \quad x : y = 46,7 / 207 : 53,3 / 59 = 0,22 : 0,9 = 1 : 4$$

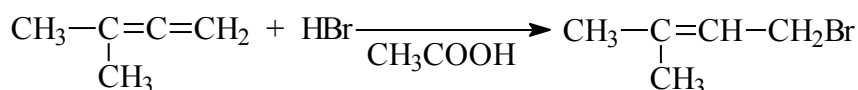
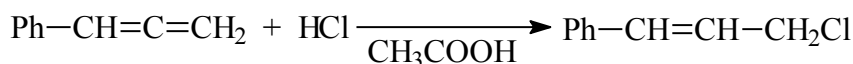
$$w(\text{CH}_3\text{COOH}) = 53,3\% ; \quad \text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$$

Ответ : **A** – Pb , **B** – Pb_3O_4 , **C** – PbO , **D** – $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, **E** – PbO .

6. Присоединение бромоводорода к аллену протекает строго стереоспецифично согласно схеме:



Регioseлективность присоединения галогеноводорода полностью изменяется, если в кумулированном диене присутствует арильная или две алкильные группы:

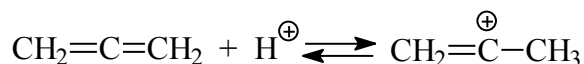


Дайте объяснения протеканию этих реакций.

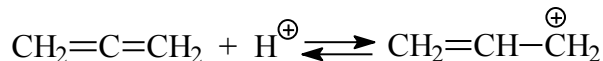
Решение.

Электрофильная частица может присоединяться как к концевому, так и к центральному атому углерода аллена. Первый вариант присоединения дает винильный карбокатион с локализацией положительного заряда на центральном атоме углерода. π -Связь не принимает

участие в стабилизации карбокатиона, т.к. орбитали, формирующие π -связь ортогональны р-орбитали, несущей положительный заряд.

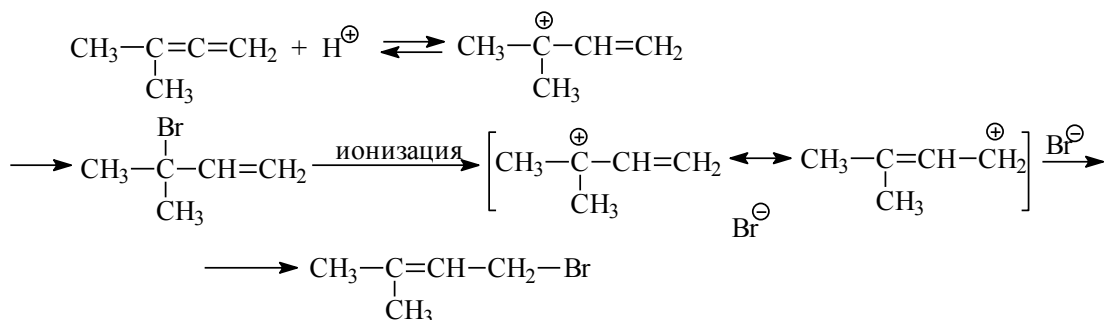


Присоединение протона к центральному атому углерода формально приводит к аллильному карбокатиону:

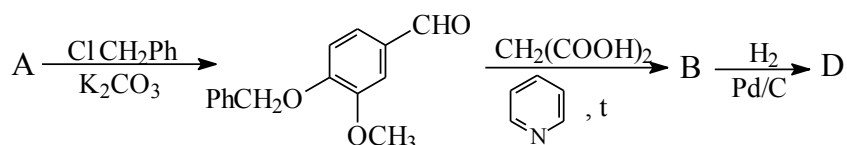


Этот катион только формально можно отнести к аллильным, т.к. его вакантная р-орбиталь также ортогональна орбитали, образующим π -связь. Это подтверждается квантохимическими расчетами. Этот первичный «аллильный» катион оказывается менее стабильным, чем вторичный винильный. Присоединение HCl, HBr и HI к 1,2-пропадиену протекает строго стереоспецифично с образованием продуктов, у которых галоген находится у центрального атома углерода.

При протонировании фенил-1,2-пропадиена и 3-метил-1,2-бутадиена по центральному атому углерода, по-видимому, образуются катионы «аллильного» типа, в которых орбитали, формирующие π -связь ортогональны р-орбитали, несущей положительный заряд и принимают участие в делокализации. Галогенид-ион, вероятно, присоединяется по пустой р-орбитали с образованием галогенидов аллильного типа. Полученный галогенид ионизируется по $\text{S}_{\text{N}}1$ -механизму, и в результате этого образуется плоский аллил-катион, который присоединяет галогенид-ион к наименее замещенному концевому атому углерода аллильной системы. Движущей силой такой изомеризации очевидно является более высокая термодинамическая стабильность первичного аллилгалогенида по сравнению с третичным.



7. Предложите строение соединений **A**, **B** и **D** в следующей схеме превращений:



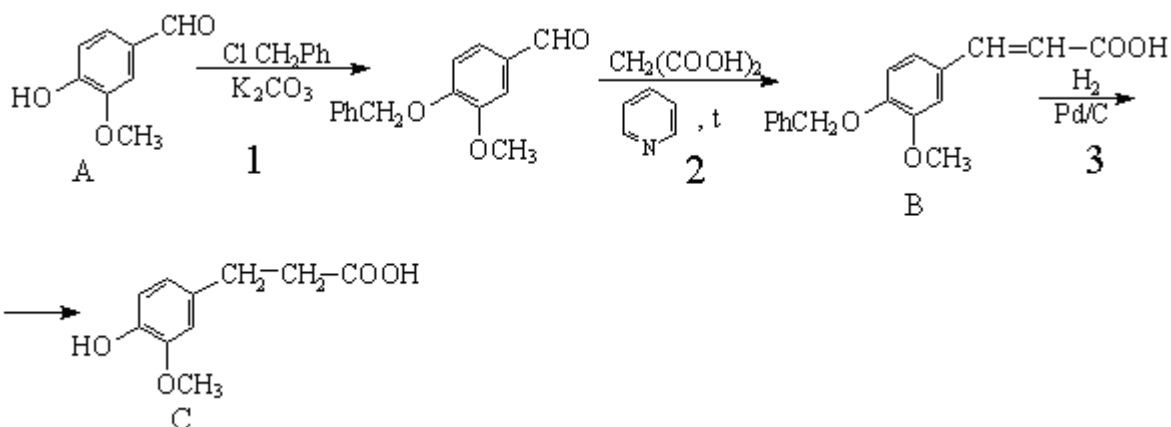
Решение.

Дигидроферуловая кислота

Стадия 1: О-бензилирование фенола.

Стадия 2: конденсация по Кневенагелю.

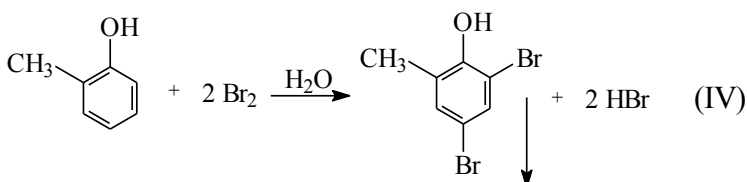
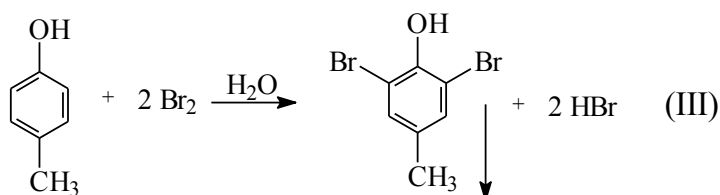
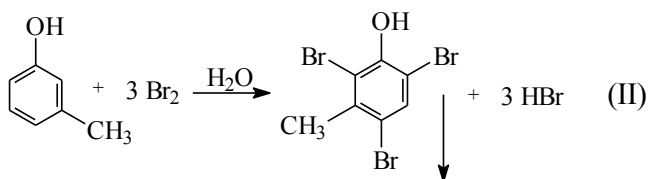
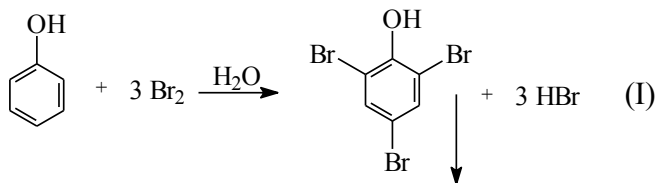
Стадия 3: каталитическое гидрирование C=C связи с дебензилированием посредством гидрогенолиза.



8. Смесь фенола и одного из изомерных крезолов (метилфенола) в мольном соотношении **1:3** обработали избытком бромной воды. В полученном осадке массой **18,064** г массовая доля брома как элемента составила **63,77%**. Определите возможное строение исходного крезолола и продукта его бромирования, а также массовые доли компонентов в полученной смеси бромпроизводных.

Решение.

1. Уравнения возможных реакций:



2. Максимальное значение массовой доли Br в 2,4,6-трибромфеноле:

$$\omega(\text{Br})_{\text{I}} = 240/331 = 0,7251,$$

массовая доля брома в 2,4,6-трибром-3-метилфеноле:

$$\omega(\text{Br})_{\text{II}} = 240/345 = 0,6956.$$

Массовая доля брома в полученной смеси меньше, чем $\omega(\text{Br})_{\text{II}}$, следовательно в смеси нет м-крезола, и в смеси присутствуют фенол и о- или п-крезол. Последние образуют при бромировании дибромпроизводные.

3. Расчет количества моль компонентов смеси. Составляем уравнения. Пусть x – количество вещества фенола, а y – количество вещества крезолола.

$$y = 3x,$$

$$0,6377 = (240x + 160y)/18,064, \text{ отсюда } x = 0,013 \text{ моль, } y = 0,048 \text{ моль.}$$

4. Расчет массовых долей.

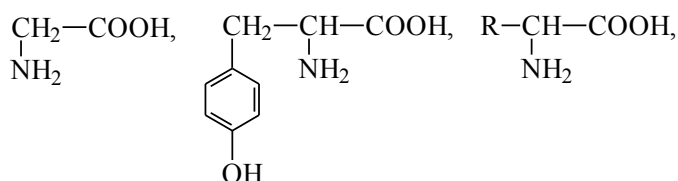
$$\omega(2,4,6\text{-трибромфенола}) = 0,016 \times 331/18,064 = \mathbf{0,293},$$

$$\omega(\text{дибромкрезола}) = 0,048 \times 266/18,064 = \mathbf{0,707}.$$

9. При растворении **0,005** моль пептида, содержащего остатки трех природных аминокислот, в том числе глицина и тирозина, в **14,35** мл **12** масс.% раствора HCl ($\rho = \mathbf{1,06}$ г/мл) содержание хлороводорода в растворе снизилось на 10%. При растворении такой же навески пептида в избытке водного раствора гидрокарбоната калия выделилось **0,448** л газа (н.у.). После полного завершения гидролиза такого же количества пептида водным раствором гидроксида калия **20** мл полученного раствора содержалось три органических вещества с массовыми долями, равными **14,124%**, **16,725%** и **12,850%**. Определите молярную массу пептида.

Решение.

1. По условию задачи пептид состоит из остатков известных аминокислот, глицина и тирозина, и неизвестной природной аминокислоты:



2. Определим количество вещества HCl, образовавшего соль с пептидом:

$$v(\text{HCl})_{\text{исходн}} = 14,35 \times 1,06 \times 0,12 / 36,5 = 0,05 \text{ моль},$$

$$v(\text{HCl})_{\text{прореаг}} = 0,05 \times 0,1 = 0,005 \text{ моль},$$

отсюда следует, что $v(\text{HCl})_{\text{прореаг}} = v$ пептида, следовательно в пептиде только одна свободная аминогруппа в головной части молекулы. Вывод: в состав пептида входят только аминокислоты, содержащие одну аминогруппу у α -углеродного атома фрагментов аминокислот.

3. Рассчитаем количество вещества CO₂:

$v(\text{CO}_2) = 0,448/22,4 = 0,02$ моль, $v(\text{CO}_2)$, выделившегося за счет концевой карбоксильной группы пептида должно составить 0,005 моль, след. $0,02 - 0,005 = 0,015$ моль CO₂ выделяется за счет карбоксильных групп в остатках неизвестной аминокислоты. Если предположить, что неизвестная аминогруппа имеет две карбоксигруппы, то таких остатков должно быть три.

4. Определяем массы калиевых солей аминокислот в растворе, полученном после гидролиза.

$$m_{\text{соли I}} = 2,825 \text{ г}, m_{\text{соли II}} = 2,570 \text{ г}, m_{\text{соли III}} = 3,345 \text{ г},$$

следовательно 1 моль пептида при гидролизе дает:

$$m_{\text{соли I}} = 565 \text{ г}, m_{\text{соли II}} = 514 \text{ г}, m_{\text{соли III}} = 669 \text{ г}.$$

5. Определяем число остатков глицина и тирозина в пептиде:

M калиевой соли глицина = 113 г/моль, M калиевой соли тирозина = 257 г/моль.

Число остатков глицина обозначим **a**.

a может принимать следующие значения: $a = 565/113 = 5$, либо $514/113 = 4,54$, либо $a = 669/113 = 5,9$. Наиболее вероятно значение **a** = 5 – пять остатков глицина.

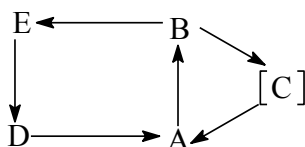
Число остатков тирозина обозначим **b**.

b может принимать следующие значения: $514/257 = 2$, либо $b = 669/257 = 2,6$. Наиболее вероятно значение **b** = 2 – два остатка тирозина.

6. Определяем молярную массу соли неизвестной аминокислоты:

$$M_{\text{соли III}} = 669/3 = 223 \text{ г/ моль}. M_{\text{аминокислоты III}} = 147 \text{ г/ моль}. M_{\text{пептида}} = \mathbf{1016} \text{ г/ моль}.$$

10. Дана схема превращений:

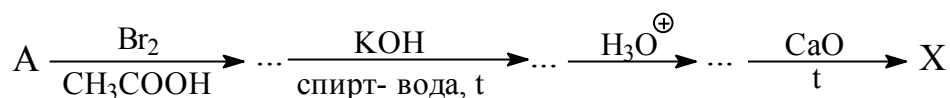


Установите строение ароматических соединений, указанных в схеме, если известно, что соединение **A** превращается в **B** при кратковременном нагревании с водным раствором щелочи. При подкислении **B** через промежуточное образование **C** снова получается соединение **A**. Щелочная обработка **B** при более высокой температуре приводит к образованию соединения **E**. Конденсация **E** с малоновой кислотой в пиридине в присутствии пиперидина образует соединение **D**, являющееся конфигурационным изомером **C**. При длительном стоянии в крепких кислотах **D** снова превращается в **A**.

Массовая доля углерода в соединении **A** составляет 73,97%, а в соединении **D** – 65,85%. Разность молярных масс **D** и **A** составляет 18 г/моль. При сгорании каждого из веществ схеме превращений образуются только углекислый газ и вода.

Какая именная реакция была предложена в середине XIX века в результате разработки метода синтеза соединения **A**? Где находит применение это соединение и его производные?

Определите гетероциклическое соединение **X**, которое может быть получено из **A** в результате следующей схемы превращений:



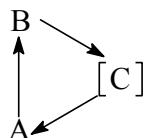
Решение.

1. Определим состав и строение соединений **A** и **D**. Условия превращений не предполагают изменения числа атомов углерода в молекулах соединений, следовательно, предположив это, определим n – число атомов углерода в предложенных соединениях.

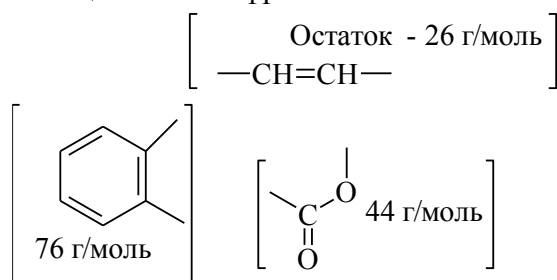
$\omega(\text{C})_A = n \times 12 / M_A$, $\omega(\text{C})_D = n \times 12 / M_D$, $M_A - M_D = 18$, отсюда $n = 9$, $M_A = 146$ г/моль,

$M_D = 164$ г/моль

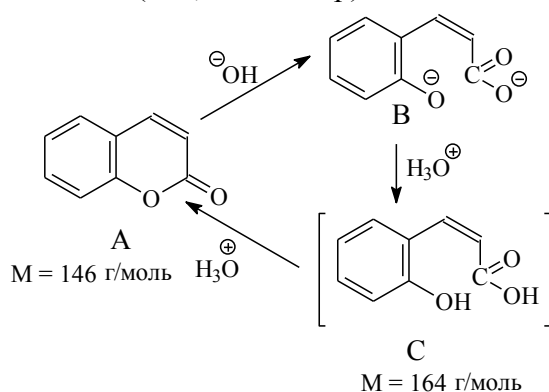
Условия превращений



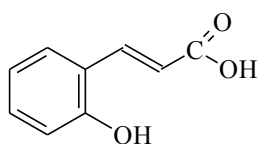
предполагают щелочной гидролиз, последующее подкисление ведет к образованию **A**. такой процесс возможен при лактонизации. Расчет фрагментов лактона:



Соединение **A** – кумарин, соединение **B** – соль кумариновой кислоты (цис, Z –изомер), соединение **C** – кумариновая кислота (цис, Z –изомер).



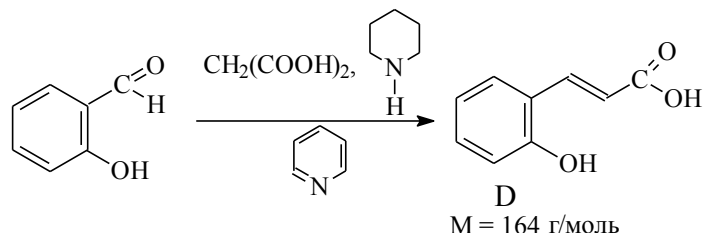
2. Если **D** – конфигурационный изомер **C**, то очевидно, что это кумаровая кислота:



D

M = 164 г/моль

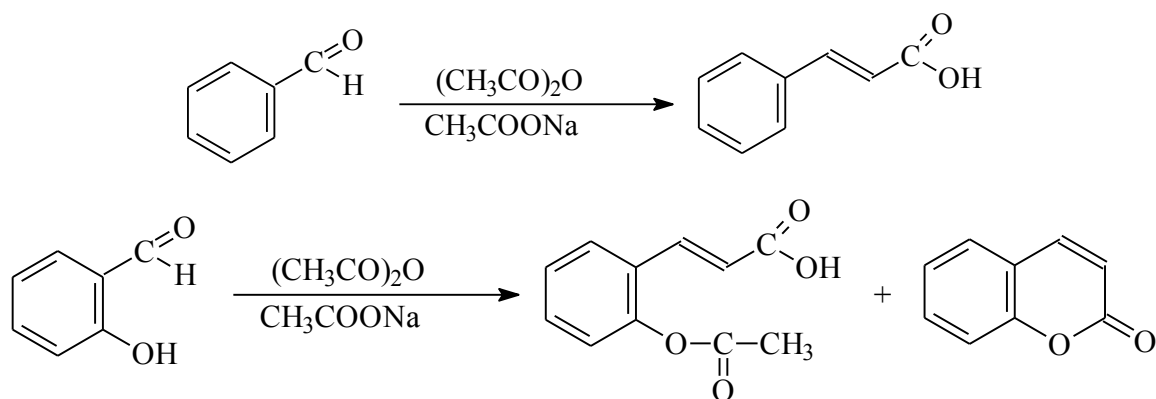
3. Кумаровая кислота по схеме превращений – продукт конденсации E с малоновой кислотой в присутствии основания – пиперидина, след. E – салициловый альдегид.



M = 164 г/моль

Исследования Вильяма Генри Перкина (1838-1907) по синтезу кумарина попутно привели к созданию метода синтеза коричных кислот и их производных взаимодействием ароматических альдегидов с ангидридами карбоновых кислот в присутствии основных катализаторов, названным конденсацией Перкина.

Салициловый альдегид в условиях реакции Перкина образует смесь кумарина и о-ацетоксикумаровой кислоты.



Кумарин применяется в пищевой и парфюмерной промышленности, служит исходным соединением при синтезе биологически активных соединений.

Бензофуран из кумарина может быть получен согласно следующей схеме превращений:

