

БИБН 2022-23
«БУДУЩИЕ ИССЛЕДОВАТЕЛИ – БУДУЩЕЕ НАУКИ»
ОЧНЫЙ ФИНАЛЬНЫЙ ТУР
(5 февраля 2023 года)

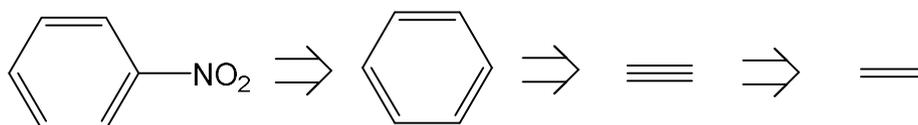
11 класс

Задача 11-1

В 1990 г. известный органик синтетик Элайас Кори (США) получил Нобелевскую премию по химии за разработку ретросинтетического анализа. Это такой подход к планированию органического синтеза, когда целевое сложное вещество постадийно «превращается» в более простые предшественники. Например, 3-стадийный метод получения нитробензола из этилена может быть представлен как привычной цепочкой органического синтеза:



так и цепочкой ретросинтетического анализа:



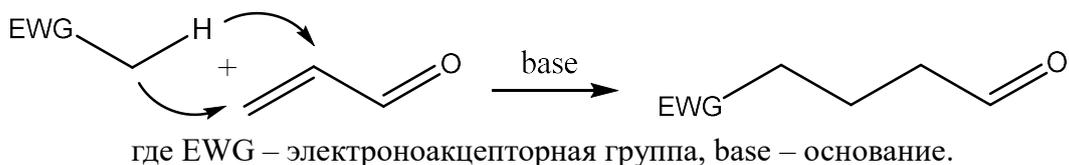
Расшифруйте схему ретросинтетического анализа для получения 1,1,7,7-тетра(аминокарбонил)гептан-4-имина А (C₁₁H₁₉N₅O₄) в 2 стадии из исходных С и D через промежуточный продукт В (C₁₅H₂₂O₉):



Определите структурные формулы А, В, С, D. Превращение В в А происходит при нагревании с аммиаком под давлением.

Одно из исходных веществ (С или D) имеет формулу C₅H₈O₄ и способно гидролизоваться горячим водным раствором NaOH с выделением 2 моль метанола. Другое исходное вещество содержит все атомы углерода в sp²-гибридном состоянии, не реагирует с реактивом Толленса [Ag(NH₃)₂]OH, но может присоединить до 2 моль брома при обработке бромной водой. При полном сгорании 10.25 г этого вещества выделяются только 6.75 г воды и 27.5 г CO₂. Если 1 моль паров этого вещества разбавить в 2 раза водородом, то полученная смесь будет иметь плотность по водороду 21.

Взаимодействие соединений С и D представляет широко распространенную реакцию Михаэля (нуклеофильное присоединение СН-реактента, активированного имеющимися в молекуле рядом с С-Н связью одной или несколькими электроноакцепторными группами, к α,β-непредельному карбонильному соединению в присутствии основания в качестве катализатора):



Напишите уравнения для каждой стадии получения вещества А и для указанных выше

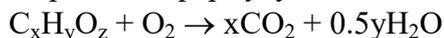
реакций с участием водной щелочи и брома.

Решение

Вещество D (C₅H₈O₄) – диметилмалонат – диметиловый эфир пропандиовой кислоты, это активированный двумя электроноакцепторными сложноэфирными группами СН-реагент реакции Михаэля.



Определим формулу соединения С по результатам сгорания 10.25 г его:



$$n(\text{CO}_2) = 27.5/44 = 0.625 \text{ моль.} \quad m(\text{C}) = 0.625 \cdot 12 = 7.5 \text{ г.}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 6.75/18 = 0.375 \text{ моль.} \quad m(\text{H}) = 0.375 \cdot 2 = 0.75 \text{ г.}$$

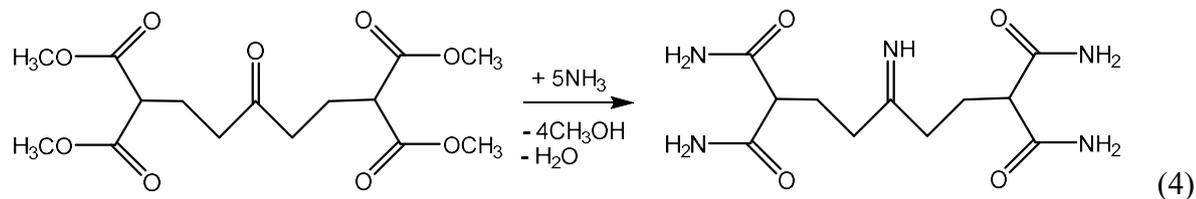
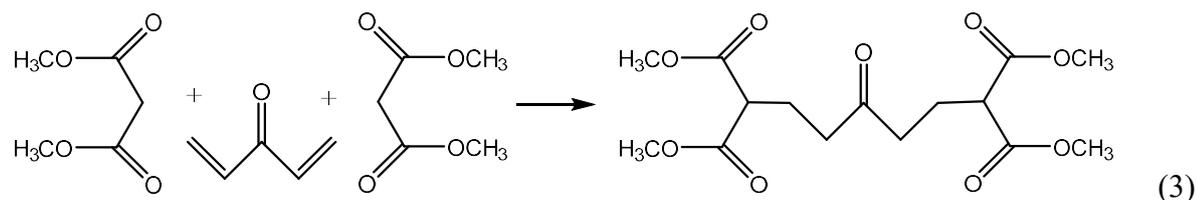
$m(\text{C})+m(\text{H}) = 7.5+0.75 = 8.25$. Это меньше, чем 10.25 г. Значит, вещество содержит еще кислород. $m(\text{O}) = 10.25 - 8.25 = 2$ г. $n(\text{O}) = 2/16 = 0.125$ моль.

$n(\text{C}):n(\text{H}):n(\text{O}) = 0.625:0.375:0.125 = 5:6:1$. Простейшая формула вещества С - C₅H₆O.

Определим молярную массу вещества С. Если пары его разбавить в 2 раза водородом, то $\varphi(\text{вещества С}) = \varphi(\text{H}_2) = 0.5$ $M(\text{смеси}) = 21 \cdot 2 = 42$ г/моль.

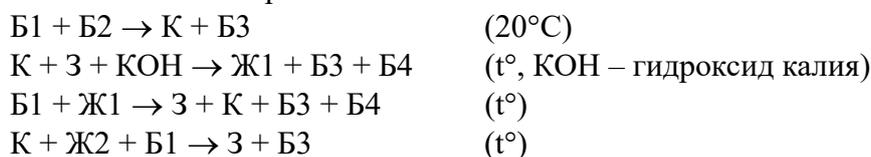
$0.5M(\text{вещества С}) + 0.5M(\text{H}_2) = 42$ $0.5M + 1 = 42$ $M=82$. Значит простейшая формула вещества С (C₅H₆O) совпадает с искомой.

Вещество С (C₅H₆O) – пентадиен-1,4-он-3, это α,β-непредельный кетон в р. Михаэля.



Задача 11-2

Концентрированные водные растворы соединений Б1 [бинарное вещество, ω(H) = 1.235%] и Б2 [ω(H) = 0.775%] при 20°C реагируют с образованием соединений К (простое вещество) и Б3 [бинарное вещество, ω(H) = 11.11%]. Молярные массы веществ Б1, Б2, Б3 относятся как 4.500:7.167:1.000. Расшифруйте вещества, составьте уравнения четырех окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водной среде. Цвета веществ: К – красное, Ж1 и Ж2 – желтые, З – зеленое, Б1, Б2, Б3, Б4 – бесцветные. Из всех веществ не растворяется в воде только Ж2, оно является кристаллогидратом – тетрагидратом гидроксида металла. Бинарные вещества Б4 и З – соли одной кислоты, причем массовые доли металлов в них отличаются в 1.84 раза.



Решение

Простое вещество красного цвета, растворимое в воде, К – это бром Br₂.

Определим БЗ – бинарное соединение водорода.

Представим его формулу как $H_nЭ$, где n – валентность элемента.

По условию $\omega(H) = 11.11\%$. Рассмотрим варианты:

а) пусть $n=1$, тогда $M(HЭ) = 1/0.1111 = 9$ г/моль, значит $M(Э) = 8$ г/моль. Нет такого.

б) пусть $n=2$, тогда $M(H_2Э) = 2/0.1111 = 18$ г/моль, значит $M(Э) = 16$ г/моль. Это кислород, а **БЗ – это вода H_2O** .

в) пусть $n=3$ или 4 или 5, тогда $M(HЭ) = 27$ или 36 или 45 г/моль. Нет таких водородных соединений.

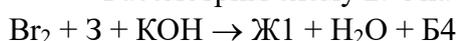
Бинарное водородное соединение **Б1 – это HBr** . $\omega(H) = 1/81 = 0.1235$ (1.235%).

$M(HBr) = 81$ г/моль, что в 4.5 раза превышает $M(H_2O) = 18$ г/моль.

Схема 1 принимает вид: $HBr + Б2 \rightarrow Br_2 + H_2O$, значит водородное соединение Б2 должно включать атомы кислорода и иметь $M(Б2) = 18 \cdot 7.167 = 129$ г/моль. **Б2 – это $HBrO_3$** – бромноватая кислота.



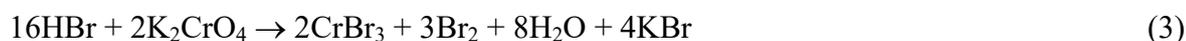
Рассмотрим схему 2. Она включает 3 уже известные вещества:



Б4 и З – соли одной кислоты, это бромиды. Бесцветный **Б4 – это KBr** . Зеленый бромид $MeBr_n$ металла в более низкой степени окисления окисляется бромом в щелочной среде до желтого соединения металла в более высокой степени окисления, это соединения $Cr(III, VI)$. Вещество **З – это $CrBr_3$** , $M(CrBr_3) = 292$ г/моль, $\omega(Cr) = 52/292 = 0.1781$ (17.81%), что в 1.84 раза меньше, чем $\omega(K)$ в молекуле $KBr = 39/119 = 0.3277$ (32.77%).



Реакция 3 представляет противоположный реакции 2 процесс восстановления Cr^{+6} до Cr^{+3} действием HBr . Причина инверсии – большое различие редокс-потенциалов окислителей (Cr^{+6} , Br^0) и восстановителей (Cr^{+3} , Br^-) в кислой и щелочной средах.



В реакции 4 происходит окисление Cr^{+2} до Cr^{+3} действием Br_2 :



Задача 11-3

Металл **X** массой 1.44 г сплавил в муфельной печи с твердым тугоплавким оксидом YO_n . При этом образовалась гомогенная смесь серого цвета массой 2.34 г, которая содержала лишь оксид металла **X** и продукт состава YX_n , причем вещества прореагировали полностью. При действии на сплав разбавленной (10–15%-ной) соляной кислоты среди продуктов реакции обнаружены четыре вещества **A₁–A₄**, принадлежащие к одному гомологическому ряду и имеющие одинаковый качественный состав (два из которых при н.у. являются газами). Массовые доли элемента **Y** в этих соединениях составляют: 87.5%, 90.3%, 91.3%, 91.8% соответственно. Вещества **A₁–A₄** очень легко загораются на воздухе, активно реагируют с водой и галогенами.

1. Расшифруйте элементы **X**, **Y** и вещества **A₁–A₄**, если известно, что эти соединения бинарные. Ответ подтвердите необходимыми расчетами.

2. На примере вещества **A₂** опишите химические свойства этого класса соединений, подтвердив их уравнениями химических реакций, упомянутых в задаче.

3. Каково геометрическое строение и состояние гибридизации центрального атома в соединениях A_3 и A_4 ?

4. Какова общая формула гомологического ряда для соединений A_1 – A_4 ?

Решение

1. Высокое содержание Y в бинарных соединениях указывает на то, что A_1 – A_4 – это соединения водорода. Наименьшее содержание Y соответствует соединению YH_x : $M(Y)/(M(Y)+x) = 0.875$, $M(Y) = 7x$, где x – степень окисления Y в соединении A_1 .

Степень окисления x	$M(Y)$	элемент
1	7	
2	14	C – углерод – не подходит по условию задачи
3	21	
4	28	Si – кремний
5	35	
6	42	
7	49	

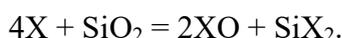
Единственный подходящий вариант Y – это кремний. Бинарные соединения A_1 , A_2 , A_3 и A_4 имеют формулы: SiH_4 , Si_2H_6 , Si_3H_8 и Si_4H_{10} . Этот состав подтверждают и расчеты:

$$\omega(Si \text{ в } Si_2H_6) = 28 \cdot 2 / (28 \cdot 2 + 6 \cdot 1) = 0.903;$$

$$\omega(Si \text{ в } Si_3H_8) = 28 \cdot 3 / (28 \cdot 3 + 8 \cdot 1) = 0.913;$$

$$\omega(Si \text{ в } Si_4H_{10}) = 28 \cdot 4 / (28 \cdot 4 + 10 \cdot 1) = 0.918.$$

В муфельной печи протекает реакция:



Установим природу X , для этого найдем его молярную массу. Учитывая, что масса X равна 1.44 г, то количество X , вступившего в реакцию равно $1.44 / M(X)$ моль. В результате реакции образовалось $[0.5 \cdot 1.44 / M(X)]$ моль XO и $[0.25 \cdot 1.44 / M(X)]$ моль SiX_2 . Выразим массы образовавшихся веществ:

$$m(XO) = [0.5 \cdot 1.44 / M(X)] \cdot (M(X) + 16) = 0.5 \cdot 1.44 \cdot (M(X) + 16) / M(X) = 0.72 + 11.52 / M(X);$$

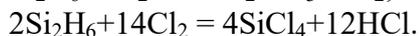
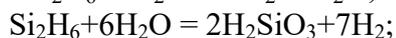
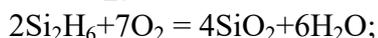
$$m(SiX_2) = [0.25 \cdot 1.44 / M(X)] \cdot (28 + 2 \cdot M(X)) = 0.25 \cdot 1.44 \cdot (28 + 2 \cdot M(X)) / M(X) = 10.08 / M(X) + 0.72.$$

С другой стороны, масса смеси равна 2.34 г. Из следующего уравнения находим молярную массу X .

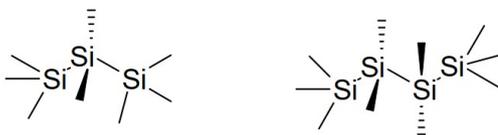
$$0.72 + 11.52 / M(X) + 10.08 / M(X) + 0.72 = 2.34;$$

$$21.6 / M(X) = 0.9, \text{ отсюда } M(X) = 24 \text{ г/моль, то есть } X \text{ – это магний.}$$

2.



3. Гибридизация у всех атомов кремния sp^3 . Геометрическое строение A_3 и A_4 :



4. Формула гомологического ряда силанов: $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$.

Задача 11-4

Во время электролиза 50%-ного раствора хлорной кислоты в течение 1 часа 15 минут при силе тока 2А на аноде выделилось 516 мл газовой смеси 1 (температура 298К, нормальное давление). Газовую смесь пропустили через избыток подкисленного водного раствора KI, на титрование выделившегося йода пошло 5.00 мл 0.2 моль/л раствора тиосульфата натрия. Если начальную смесь 1 ввести в реакцию с газом, который выделился на катоде, то образуется чистая вода (при этом наблюдается очень сильный взрыв), а газы из смеси 1 и катода реагируют полностью.

1. Установите качественный и количественный состав (в мол. %) газовой смеси 1, если в нее входят два компонента.

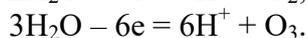
2. Запишите уравнения процессов, которые происходят на электродах. Какой газ выделяется при этом на катоде? Рассчитайте его объем.

3. Рассчитайте выходы продуктов на каждом из электродов.

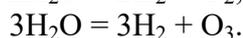
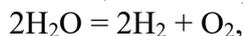
4. Почему для проведения анализа использовали именно подкисленный раствор KI? Запишите уравнения реакций, протекающих при пропускании газовой смеси 1 через избыток подкисленного раствора KI и титровании выделившегося йода.

Решение

1. На электродах протекают следующие реакции:



Реакции, протекающие в электролизере:



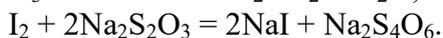
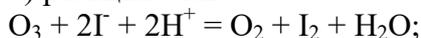
Об образовании озона, свидетельствует несколько данных в условии задачи:

1) на катоде образуется смесь газов;

2) при взаимодействии этой смеси газов с газом, выделившимся на катоде, образуется только вода, при этом наблюдается взрыв:



3) реакция с KI:



4) приведенные ниже расчеты.

Найдем количество газа, выделившегося на аноде:

$n(\text{смесь 1}) = PV/RT = 101.3 \cdot 0.516 / (8.314 \cdot 298) = 0.0211$ моль;

$n(\text{O}_3) = n(\text{I}_2) = n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) / 2 = 0.005 \cdot 0.2 / 2 = 5 \cdot 10^{-4}$ моль.

Рассчитаем состав этой смеси.

$\chi(\text{O}_3) = 5 \cdot 10^{-4} / 0.0211 = 0.0237$ (2.37%);

$\chi(\text{O}_2) = 100 - 2.37 = 97.63\%$,

2. Реакции, протекающие на электродах, представлены выше. На катоде выделяется водород. Найдем его объем.

$n(\text{H}_2) = (n(\text{O}_3) \cdot 3 + n(\text{O}_2) \cdot 2) = (5 \cdot 10^{-4} \cdot 3 + (0.0211 - 5 \cdot 10^{-4}) \cdot 2) = 0.0427$ моль;

$V(\text{H}_2) = 0.0427 \cdot 22.4 \cdot 298 / 273 = 1.044$ л.

3. Выходы на катоде и аноде одинаковы, что следует из эквивалентности количества газов смеси 1 (газов из анода) и катодного газа (вещества прореагировали полностью). Поэтому теоретическое количество пропущенного электричества:

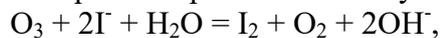
$$n(\text{теор.}) = I \cdot t / (F \cdot n) = 2 \cdot 75 \cdot 60 / (96500 \cdot 2) = 0.0466 \text{ (моль);}$$

практически получено:

$$n(\text{практ.}) = (n(\text{O}_3) \cdot 3 + n(\text{O}_2) \cdot 2) = (5 \cdot 10^{-4} \cdot 3 + (0.0211 - 5 \cdot 10^{-4}) \cdot 2) = 0.0427 \text{ моль.}$$

$$\text{Выход продуктов на электродах: } 0.0427 / 0.0466 = 91.6\%$$

4. Подкисленный раствор KI используют для предотвращения процессов частичного растворения йода, количество которого прямо влияет на точность дальнейших измерений и расчетов. В отсутствие кислоты будут протекать следующие реакции:



Реакции, протекающие при пропускании газовой смеси 1 через избыток подкисленного водного раствора KI и при титровании выделившегося йода, представлены ниже:

