

11 КЛАСС

Задание 1. «Быть донором – почетно!»

Безводная соль **X** трехосновной органической кислоты **A**, в которой массовые доли углерода и водорода составляют 37.5% и 4.17%, используется в пищевой промышленности в качестве консерванта, а в медицине как антикоагулянт для аппаратного забора тромбоцитарной массы у доноров. Известно, что раствор соли **X** можно оттитровать соляной кислотой с добавлением диэтилового эфира и индикатора метилоранжа. На титрование 0,1032 г соли **X** расходуется 12,0 мл 0,1н кислоты. Кислота **A** может взаимодействовать как с этанолом, так и ацетилхлоридом, образуя соединения **B** и **B** соответственно. Также **A** реагирует с оксидом меди(II) с образованием соединения **Г синего цвета**.

Задания:

1. Укажите формулу и название вещества **X** (ответ подтвердите расчетами), **A-Г**. Для вещества **Г** изобразите структурную формулу.

2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.

3. Объясните, почему для титрования **X** используется диэтиловый эфир и метилоранж? Как при этом фиксируется конечная точка титрования?

4. Рассчитайте, сколько всего нужно взять (в граммах) дигидрата соли **X** для приготовления антикоагулянта по 500 мл с массовой долей 3,2% ($\rho = 1,0014$ г/мл) для троих доноров?

5. Объясните, пригоден ли вышеупомянутый раствор соли **X** для непосредственного вливания в кровотоки человека, используя следующие данные: $\text{pH}_{(\text{крови человека})} = 7,4-7,5$; константы диссоциации кислоты **A** равны:

$$K_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}, K_2 = 5,8 \cdot 10^{-4}, K_3 = 2,4 \cdot 10^{-6}, K_w = 10^{-14}.$$

Если нет, то предложите, какие вещества можно добавить для достижения полной биологической совместимости?

Решение:

1. Исходя из данных, можно найти молярную массу $M(X) = m(X)/n(X)$.

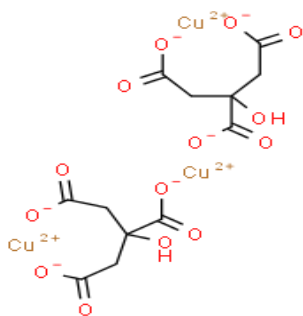
Запишем схематично уравнение: $C_xH_y(\text{COO})_3M + 3\text{HCl} = C_xH_y(\text{COOH})_3 + 3\text{MCl}$;

$n(\text{HCl}) = 0,1 \cdot 12 \cdot 10^{-3} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ моль; $n(X) = 4 \cdot 10^{-4}$ (согласно уравнению реакции); $M(X) = 0,1032 / 4 \cdot 10^{-4} = 258$ г/моль. Предположим, что соль **X** растворимая, т.е. металл должен быть щелочной или щелочноземельный. Допустим это натрий, то $M(R) = 258 - 3 \cdot (23 + 44) = 57$. Количество атомов **C** может быть 4, то C_xH_y будет C_4H_9 , однако есть подсказка, что реакция с кислотой, которая образует данную соль, идет не только со спиртом, но и с кислотой, значит присутствует группа $-\text{OH}$. Тогда остается $C_3H_4\text{OH}$ и кислота **A** – лимонная $C_3H_4\text{OH}(\text{COOH})_3$, а соль **X** – цитрат натрия $C_3H_4\text{OH}(\text{COONa})_3$.

Также для расчета брутто формулы можно использовать массовые доли, предварительно вычислив массовую долю кислорода:

$\omega(C)/Ar(C) : \omega(H)/Ar(H) : \omega(O)/Ar(O) = 37,5/12 : 4,17/1 : 58,3/16$, делим на наименьшее число получаем простейшую формулу: 1:1,3344:1,1661, чтоб получить целые числа, нужно домножить на 6, тогда получаем $C_6H_8O_7$. При построении структурной формулы согласно условию получаем лимонную кислоту.

Далее, согласно уравнениям реакций **B** – $C_3H_4\text{OH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)$; **B** – $C_3H_4(\text{OOCCH}_3)(\text{COOH})_3$; **Г** – $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$



Г – структурная формула $\text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$

2. $\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ (засчитывается вариант с $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$)

$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3 + \text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_4(\text{OOCCH}_3)(\text{COOH})_3 + \text{HCl}$

$2\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3 + 3\text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ – посинение осадка

3. Диэтиловый эфир необходим для экстракции лимонной кислоты, чтоб она не создавала кислую среду в процессе титрования:

$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COONa})_3 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{NaCl} + \text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})_3$

Конечную точку титрования определяют при переходе от одной капли титранта (кислоты) от желтого цвета к оранжевому.

4. $m(\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \omega(\text{X} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot V_p \cdot \rho = 0,032 \cdot 500 \cdot 1,0014 = 16,0224$ г. Для троих доноров $m = 3 \cdot 16,0224 = 48,0672$ г.

5. pH считаем по следующей формуле: $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 14 - (-\lg[\text{OH}^-])$, но для начала нужно посчитать молярную концентрацию из предыдущих данных. $C = n/V = 0,0545/0,5 = 0,109$ моль/л. ($n = 16,0224/294 = 0,0545$ из п.4)

Запишем уравнение гидролиза:

$\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COO})_3^{3-} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})(\text{COO})_2^{2-} + \text{OH}^-$

Запишем константу гидролиза двумя способами:

$K_f = [\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COOH})(\text{COO})_2^{2-}] \cdot [\text{OH}^-] / [\text{C}_3\text{H}_4\text{OH}(\text{COO})_3^{3-}]$ - помножим и разделим выражение на $[\text{H}^+]$, получим: $K_f = K_w/K_3$

$K_f = C^2 h^2 / c - ch = Ch^2 / 1 - h$ (h – степень гидролиза, C – начальная концентрация цитрата натрия), h в знаменателе можно пренебречь из-за ее малой величины.

Приравняем выражения и найдем $h = \sqrt{(K_w/C \cdot K_3)}$

Найдем $[\text{OH}^-] = c \cdot h = c \cdot \sqrt{(K_w/C \cdot K_3)} = 0,109 \cdot 1,955 \cdot 10^{-4} = 2,13 \cdot 10^{-5}$

Затем $\text{pH} = 14 - 4,67 = 9,33$

Данное значение не укладывается в диапазон 7,4 – 7,5, поэтому нужна добавка. Для доведения до данного pH необходимо частично нейтрализовать цитрат натрия HCl или лимонной кислотой.

Критерии оценивания:

Правильное нахождение X – 2 балл, за А-Г по 1 баллу (6 баллов всего)

За структурную формулу комплексного единения Г – 1 балл

Правильные уравнения реакций в задании 2 – 1 баллов (3 балла всего).

Правильное объяснение выбора способа титрование в задании 3 – 2 балла.

Правильные расчеты навески в задании 4 – 2 балл.

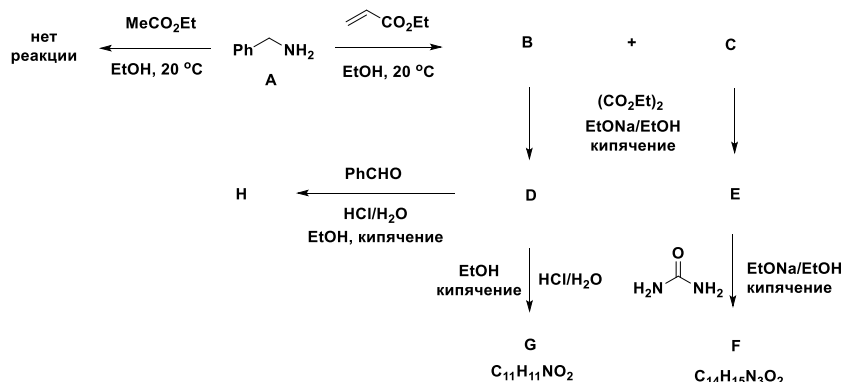
В задании 5 за расчет С – 2 балла, за правильное уравнение гидролиза – 1 балл, правильный расчет рН – 2 балла, за сопоставление с рН крови и предложенные нетоксичные для человека добавки в раствор цитрата натрия – 1 балл (всего – 6 баллов).

Итого 20 баллов.

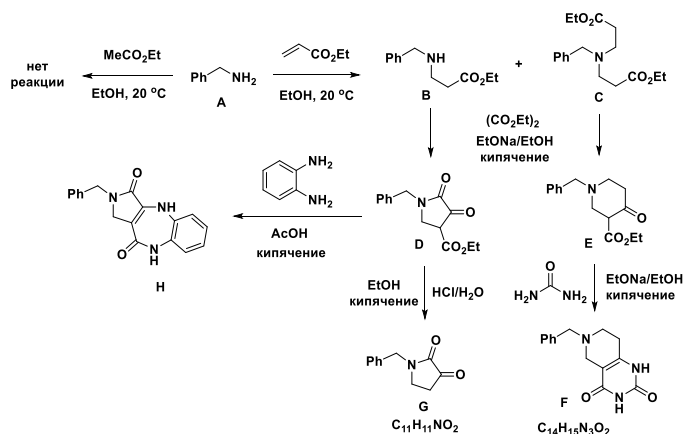
Задание 2

При изучении взаимодействия аминов со сложными эфирами студент приготовил две смеси, растворив в этиловом спирте бензиламин (А) и добавив в одну эквивалентное количество этилацетата, а в другую – этилакрилата. Выяснилось, что в первом случае реакция не происходит, а во втором получается основной продукт В и побочный С (с большей мол. массой). Полученную смесь кипятили с добавлением раствора этилата натрия и диэтилоксалата, после чего при подкислении выделили два продукта D и E, получившиеся из В и С, соответственно (причем мол. масса D возросла на 54 ед., а мол. масса E уменьшилась на 46 ед.). Вещество E в реакции с мочевиной образует продукт F. Вещество D при кипячении в спирте в присутствии соляной кислоты подвергается частичной деструкции, превращаясь в G, а при нагревании в уксусной кислоте с *орто*-фенилендиамином – в ахиральную структуру H.

1. Расшифруйте структуры соединений В–Н.
2. Предложите условия проведения реакции бензиламина с этилакрилатом, в которых а) соединения С получалось бы как можно меньше и б) наоборот, получалось бы только соединение С.



Решение:



Условия а) – медленное добавление этилакрилата к амину

Условия б) двухкратный (или немного больше) избыток этилакрилата

Задание 3. «Конструктор химических реакций»

Защитная группа — функциональная группа, временно вводящаяся в молекулу химического соединения для обеспечения хемоселективности протекания необходимой химической реакции. Зачастую в процессе синтеза в молекулу приходится вводить несколько разных защитных групп, которые удаляются в разных условиях. Такие защитные группы называют – ортогональными.

В представленной схеме зашифрован метод синтеза трипептида (NH₂-Leu-Lys-Phe-OH) с использованием ортогональных защитных групп. Из предложенного перечня реагентов и катализаторов составьте синтетическую схему превращений обратите внимание, что четыре позиции из перечня реагентов или катализаторов являются лишними. Обратите внимание, что в спектре ЯМР ¹³C для соединения **2** присутствует единственный сигнал. Объясните причину селективного протекания постановки защитной группы для лизина. Ответ представьте в виде пар буква-число. (Например: А-1, Б-2 и т.п.)

Катализаторы и реагенты

А 	Б 	В 	Г
Д 	Е NH ₂ -Leu-Lys-Phe-OH	Ж 	З
И C ₁₂ H ₂₆ CuN ₄ O ₄	К 	Л 	М
О C ₂₂ H ₄₂ CuN ₄ O ₈	П 	Р 	С
У 	Х NaOH, H ₂ O	Ц 	Ч H ₂ , Pd
Ф 	Ш 	Ю H ⁺ , H ₂ O	

DABCO =

Boc =

ОТВЕТЫ	
1	С
2	Н
3	Г
4	Л
5	О
6	И
7	П
8	Ф
9	У
10	З
11	Ц
12	Т
13	Ю
14	Р
15	Ж
16	Э
17	Ш
18	Б
19	Ч
20	Ы
21	М
22	К
23	Д
24	Е
--	Х
--	В
--	Щ
--	А

Задание 4

Бинарное соединение **I**, образованное соседними элементами Периодической системы, является весьма реакционноспособным и во время второй мировой войны использовалось в зажигательных бомбах, которые было невозможно потушить песком. При комнатной температуре **I** представляет собой бесцветный газ, который в 3.19 раза тяжелее воздуха (температура кипения **I** составляет 12 °С). Соединение **I** энергично реагирует с металлами и неметаллами, воспламеняет асбест и древесину. Горячей водой **I** полностью разлагается с образованием раствора, содержащего три кислоты.

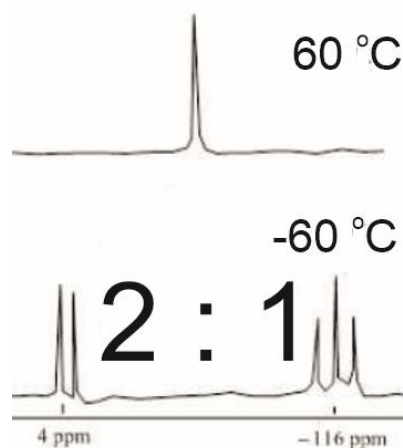


Рисунок 1. ЯМР-спектр соединения **I** на ядрах одного из элементов.

В ЯМР-спектре соединения **I** на ядрах одного из элементов (рис. 1) при 60 °С наблюдаются один сигнал, а при -60 °С две группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 2(дублет):1(триплет).

Вопросы:

1. Определите химическую формулу соединения **I**, укажите способ его получения.
2. Напишите реакции соединения **I** с водой, серой, железом, ураном, песком и асбестом.
3. Определите геометрию молекулы соединения **I** и тип гибридизации центрального атома в этом соединении.

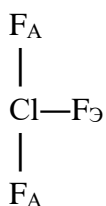
Объясните наблюдаемый ЯМР-спектр соединения **I** при -60 и +60 °С.

Решение с разбалловкой (20 баллов).

1. Поскольку **I** в 3.19 раза тяжелее воздуха, его молекулярная масса $3.19 \cdot 29 \text{ г/моль} = 92.5 \text{ г/моль}$ (**1 балл**). С песком реагируют фтор-содержащие соединения из-за образования газообразного тетрафторида кремния, тогда **I** содержит фтор (**1 балл**), общая формула ЭF_x , при $x = 3$ получаем $92.5 - 3 \cdot 19 = 35.5$. Соседний элемент – это хлор (**1 балл**). Соединение **I** – трифторид хлора ClF_3 (**3 балла**). Основной способ получения ClF_3 – прямое фторирование хлора в газовой фазе при 200-300 °С в аппаратуре из меди, никеля или молибдена-металла. (**1 балл**).
2. $3\text{ClF}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (горячая) = $9\text{HF} + \text{HCl} + 2\text{HClO}_3$ (**1 балл**)
 $2\text{ClF}_3 + \text{S}$ = SF_6 (газ) + Cl_2 (**1 балл**)
 $\text{ClF}_3 + \text{Fe}$ = FeF_3 (тв) + 0.5Cl_2 (**1 балл**)
 $2\text{ClF}_3 + \text{U}$ = UF_6 (газ) + Cl_2 (**1 балл**)
 $4\text{ClF}_3 + 3\text{SiO}_2$ (тв) = 3SiF_4 (газ) + $2\text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$ (**1 балл**)
 $16 \text{ClF}_3 + \text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ (тв) = 8SiF_4 (газ) + 7MgF_2 (тв) + 2HF (газ) + $12 \text{O}_2 + 8 \text{Cl}_2$ (**1 балл**).

У атома хлора 7 валентных электронов, каждый атом фтора для образования связи дает 1 электрон, итого 10 электронов или 5 электронных пар в валентной оболочке хлора (**1 балл**). Из этих 5 пар 3 связывающих и 2 неподеленных. Тип гибридизации – sp^3d (**2 балла**), неподеленные пары и один атом фтора $\text{F}_\text{Э}$ занимают экваториальные позиции, оставшиеся атомы фтора $\text{F}_\text{А}$ – аксиальные позиции; геометрия молекулы Т-

образная (1 балл). Из-за большего отталкивания неподеленных пар, углы $F_{\text{Э}}-Cl-F_{\text{А}}$ чуть меньше 90° , а угол $F_{\text{А}}-Cl-F_{\text{А}}$ чуть меньше 180° (1 балл).



3. В ЯМР-спектре на ядрах ^{19}F при -60°C наблюдаются два сигнала, отвечающие T-образной структуре, в которой атомы фтора сохраняют свои позиции (1 балл): при 4 ppm сигналы $F_{\text{А}}$ (дублет) и при -116 ppm $F_{\text{Э}}$ (триплет). При нагревании до $+60^\circ\text{C}$ атомы фтора $F_{\text{А}}$ и $F_{\text{Э}}$ быстро обмениваются друг с другом (псевдовращение Берри) и в ЯМР-спектре на ядрах ^{19}F наблюдается только один усредненный сигнал. (1 балл)

Задание 5

В химической лаборатории была обнаружена банка с кристаллами красно-коричневого цвета. Этикетка с названием на банке отсутствовала. Обнаруживший банку студент решил сам определить, что это за кристаллы. Он взял навеску вещества массой $0,5180$ г и обработал его водой – вещество растворилось полностью, при этом получился красно-коричневый раствор с сильно кислой реакцией. Раствор студент осторожно нейтрализовал гидроксидом цезия – образовалось $0,674$ г желтого осадка. Взяв другой кристалл, студент растворил его в воде, добавил карбонат натрия и прокипятил раствор в течение нескольких минут. При этом выпал осадок коричневого цвета, обладающий следующими свойствами:

а) при действии избытка концентрированного раствора гидроксида натрия образовывался светло-желтый раствор;

б) при действии избытка концентрированной соляной кислоты регенерировался исходный красно-коричневый раствор; если к этому красно-коричневому раствору добавить избыток раствора нитрата серебра, образуется светло-бурый осадок, содержащий $34,6$ масс.% серебра;

в) при нагревании образуется смесь газов с плотностью по воздуху около $0,78$ и получается металл, масса которого в $1,35$ раз легче, чем масса осадка до прокаливании. Анализ газовой смеси показал, что она состоит из водяного пара и кислорода.

Определите формулу исходного вещества и напишите уравнения всех упомянутых реакций.

Решение:

Поскольку при прокаливании коричневого осадка получают водяной пар, кислород и металл, этот осадок является гидроксидом какого-то из благородных металлов:

$$M(\text{OH})_x = M + x/2\text{H}_2\text{O} + x/4\text{O}_2 - 2 \text{ балла}$$

Тогда можно составить следующее уравнение:

$$(M + x \cdot 17) / M = 1,35 \quad (M - \text{молярная масса металла})$$

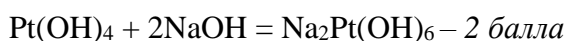
$$M = 48,57x$$

При $x = 3$ металл – прометий или неодим, но их гидроксиды при нагревании не разлагаются до металла, при $x = 4$ $M = 194,2$, что соответствует платине или иридию – 3 балла

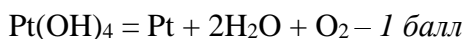
Поскольку под действием соляной кислоты регенерировался исходный сильно кислый раствор, можно предположить, что исходный раствор представлял собой раствор сильной комплексной кислоты H_2MCl_6 . Такие кислоты образуют золото и платиновые металлы. Поскольку иридий в степени окисления +4 является сильным окислителем, искомым металл, скорее всего, платина. – 3 балла

При осторожной нейтрализации этого раствора гидроксидом цезия получается соль, комплексный хлорид Cs_2PtCl_6 . – 1 балл

При кипячении с избытком раствора соды получается гидроксид:



t°



Очевидно, при нейтрализации гидроксидом цезия образовался осадок Cs_2PtCl_6 . Исходя из его массы легко вычислить, что в реакцию вступило 0.001 моль H_2PtCl_6 . Однако молярная масса этой кислоты составляет 410,1 г, а не 518 г. Следовательно, исходное вещество представляло собой кристаллогидрат, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ – 3 балла