ЗАДАЧИ на заключительный этап
Открытой многопрофильной олимпиады Кубанского государственного университета для школьников по профилю Химия
«ЗНАТОКИ ХИМИИ», 2021 / 2022 уч. г. 10 класс

1. Необычный переходный металл – М, образует бинарное соединение $МЭ_n$, которое является кластером $[МЭ_{3n}]$. Соединение $МЭ_n$ образуется по реакции термолиза $МЭ_{n+1}$ при 300 °С в токе N_2. В 1963 г. американский химик Фрэнк А. Коттон, изучив комплексную соль, полученную при взаимодействии $МЭ_n$ с хлоридом щелочного металла (ρ = 1.873 г/см^3, V_m = 70.0 см^3/моль), с помощью рентгеноструктурного анализа, установил, что истинный состав соответствует утроенной формуле – А. Самое главное – атомы металла расположены в вершинах треугольника и связаны между собой двойными связями. Двойная связь не предел для этого исключительно редкого металла (с электронной конфигурацией [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^5$), Коттону не пришлось даже подбирать хитроумные лиганды, необходимо было лишь правильно расшифровать структуру давно известной комплексной соли $(K^+)_2[M_2Э_8]$ – формула Б.
Задание: 1) понять какой металл является комплексообразователем, написать брутто-формулы и назвать по ИЮПАК следующие соединения – $МЭ_n$, $[МЭ_{3n}]$, $МЭ_{n+1}$, комплексная соль А, комплексная соль Б; 2) написать уравнения всех указанных химических реакций – термолиз $МЭ_{n+1}$, получение А, получение Б; 3) нарисовать структурные формулы солей А и Б;

15 баллов

Решение:

1) Металл, который соответствует электронной конфигурации [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^5$ – это рений (Re)

$МЭ_n = ReCl_3$ – хлорид рения (III)

$[МЭ_{3n}] = [ReCl_9]$ – нонахлорид рения (III)

$МЭ_{n+1} = ReCl_4$ – хлорид рения (IV)

$(Cs^+)_3[Re_3Cl_{12}]^{3-}$ – додекахлоротриренат(III) цезия

$(K^+)_2[Re_2Cl_8]$ – октахлородиренат (III) калия

5 баллов

2) $2\ ReCl_4 = ReCl_3 + ReCl_5$ (в атмосфере N_2, 300 °С)

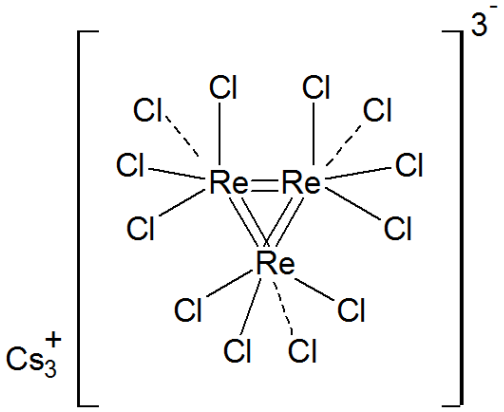
Хлорид щелочного металла – это CsCl (т.к. М (ЩМ) = ρ * V_m) 1.873 г/см^3 * 70.0 см^3/моль = 131 г/моль, следовательно, М = цезий)

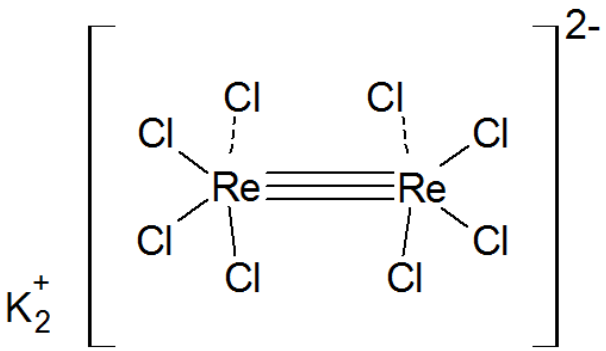
$3\ ReCl_3 + 3\ CsCl \rightarrow Cs_3[Re_3Cl_{12}]$

$2ReCl_3 + 2\ KCl \rightarrow K_2[Re_2Cl_8]$

5 баллов

3) Структурные формулы комплексных соединений А и Б





5 баллов

2. При сжигании 2.50 г органического реагента X, который является галогензамещённым аналогом составной части кофермента NAD^+, выделилось 1666.56 $см^3$ диоксида углерода, 278.58 $см^3$ азота (при н.у.), 0.45 г воды и 1.01 г бромоводорода. Известно, что X гидролизуется водяным паром до соответствующей карбоновой кислоты, а в присутствии сильных кислот образует соли.

На основании вышеприведённого условия:

1) произведите все необходимые вычисления для вывода брутто-формулы вещества X;

2) составьте структурную формулу вещества (*допускается любой из изомеров*), которая будет однозначно отражать порядок связей атомов в молекуле;

3) напишите уравнения всех протекающих реакций;

10 баллов

Решение:

1. Определяем количество вещества по реакции сгорания

1666.56 $см^3$ = 1666.56 мл = 1.6666 л

$\nu(CO_2)$ = 1.6666 л / 22.4 л/моль = 0.0744 моль

278.58 $см^3$ = 278.58 мл = 0.2786 л

$\nu(N_2)$ = 0.2786 л / 22.4 л/моль = 0.0124 моль

$\nu(H_2O)$ = 0.45 г / 18.015 г/моль = 0.0250 моль

$\nu(HBr)$ = 1.01 г / 80.912 г/моль = 0.0125 моль

$\nu(C) = \nu(CO_2)$ = 0.0744 моль

$\nu(H) = 2\nu(H_2O) + \nu(HBr)$ = (2*0.0250 +0.0125) моль = 0.0625 моль

$\nu(N) = 2\nu(N_2)$ = 2*0.0125 моль = 0.0250 моль

$\nu(Br) = \nu(HBr)$ = 0.0125 моль

проверяем соответствие количества вещества исходной массе

m(C) = 0.0744 * 12.0107 = 0.8936 г

m(H) = 0.0625 * 1.00794 = 0.0630 г

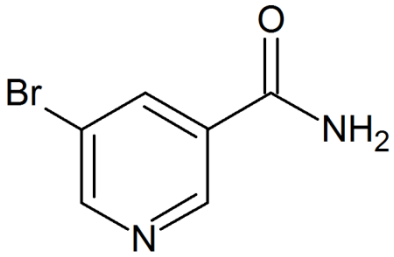
m(N) = 0.0250 * 14.0067 = 0.3502 г

m(Br) = 0.0125 * 79.904 = 0.9988 г

m общая = 0.8936 + 0.0630 + 0.3502 + 0.9988 = 2,3056 г
вывод: соединение помимо C, H, N, Br содержит кислород.
m(O) = 2.50 - 2,3056 = 0.1944 г
ν(O) = 0.1944 г / 15.9994 г/моль= 0.0122 моль

находим брутто-формулу вещества
ν(C) : ν(H) : ν(Br) : ν(N) : ν(O) = 0.0744 : 0.0625: 0.0125: 0.0250 : 0.0122= 6 : 5 : 1 : 2 : 1, следовательно $C_6H_5BrN_2O$
вещество X – ароматический гетероцикл с заместителем-1 Br и содержащий N и O в составе заместителя-2
4 балла

2. Структурная формула вещества X

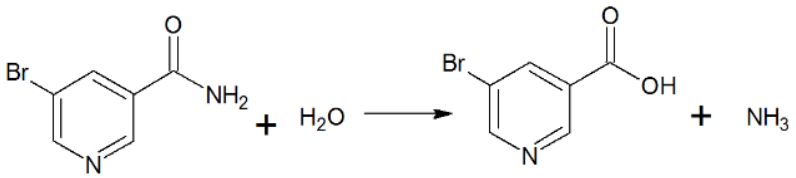


5-бромникотинамид (5-бромопиридин-3-карбокамид)
*допускается указание любого из возможных изомеров амида
3 балла

3. Уравнения протекающих реакций (включая процесс сгорания вещества X):

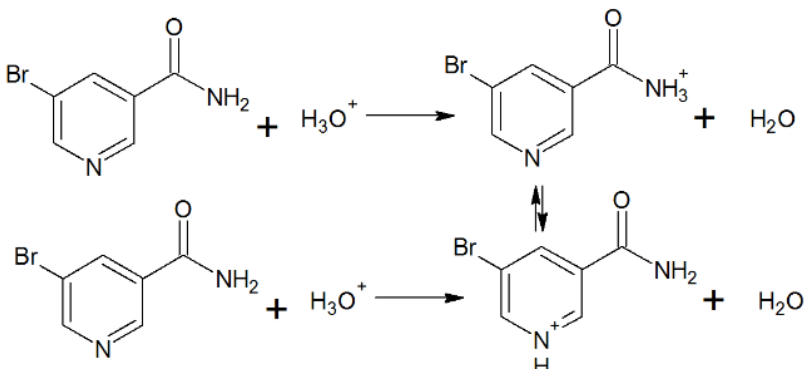
(1) $C_6H_5BrN_2O + 13/2\ O_2 = 6CO_2 + N_2 + 2H_2O + HBr$ 1 **балл**

(2)



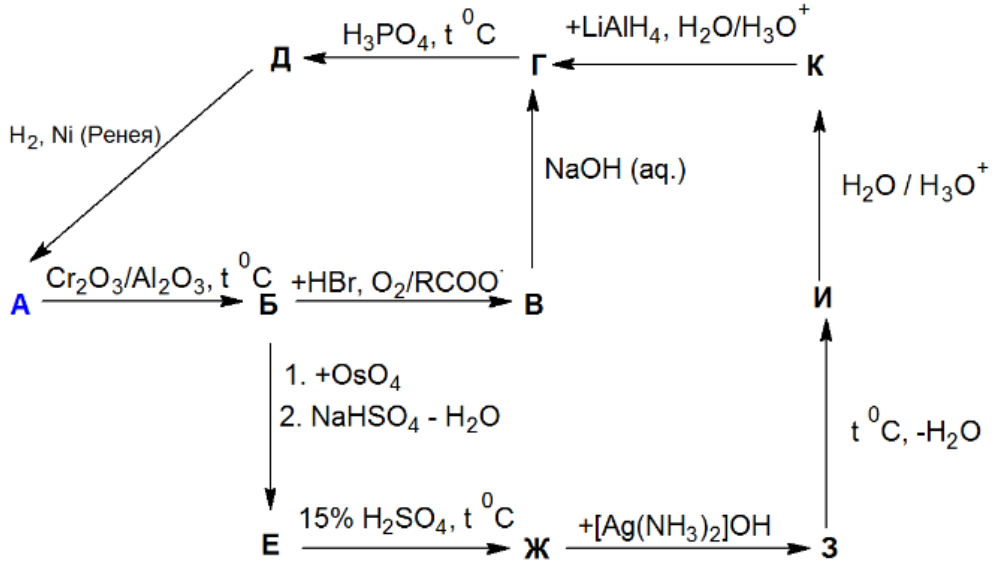
1 балла

(3)



1 балла

3. Расшифруйте схему превращений



Известно, что при сгорании 5.0 г изомерного соединения А (сырьё для получения реагента, в свою очередь являющегося сырьём для получения …каучука), образуется 15.14 г CO_2 и 7.75 г H_2O. При действии температуры и соответствующего катализатора полученный продукт Б вступает в нестандартную *реакцию Хараша* с получением соединения В. Продукт В обрабатывают водной щёлочью с получением Г, а затем путём нескольких стадий регенерируют ценное исходное соединение А (где Б=Д).

Также продукт Б может быть окислен в вещество Е, которое при нагревании в разбавленной серной кислоте подвергается *«пинаколиновой перегруппировке»* с выделением Ж. Продукт Ж в свою очередь реагирует с *реактивом Толленса* с образованием соли З, при термолизе которой удаётся синтезировать И. Продукт И гидролизуется в вещество К, продукт К возвращает синтетический путь к соединению Г.

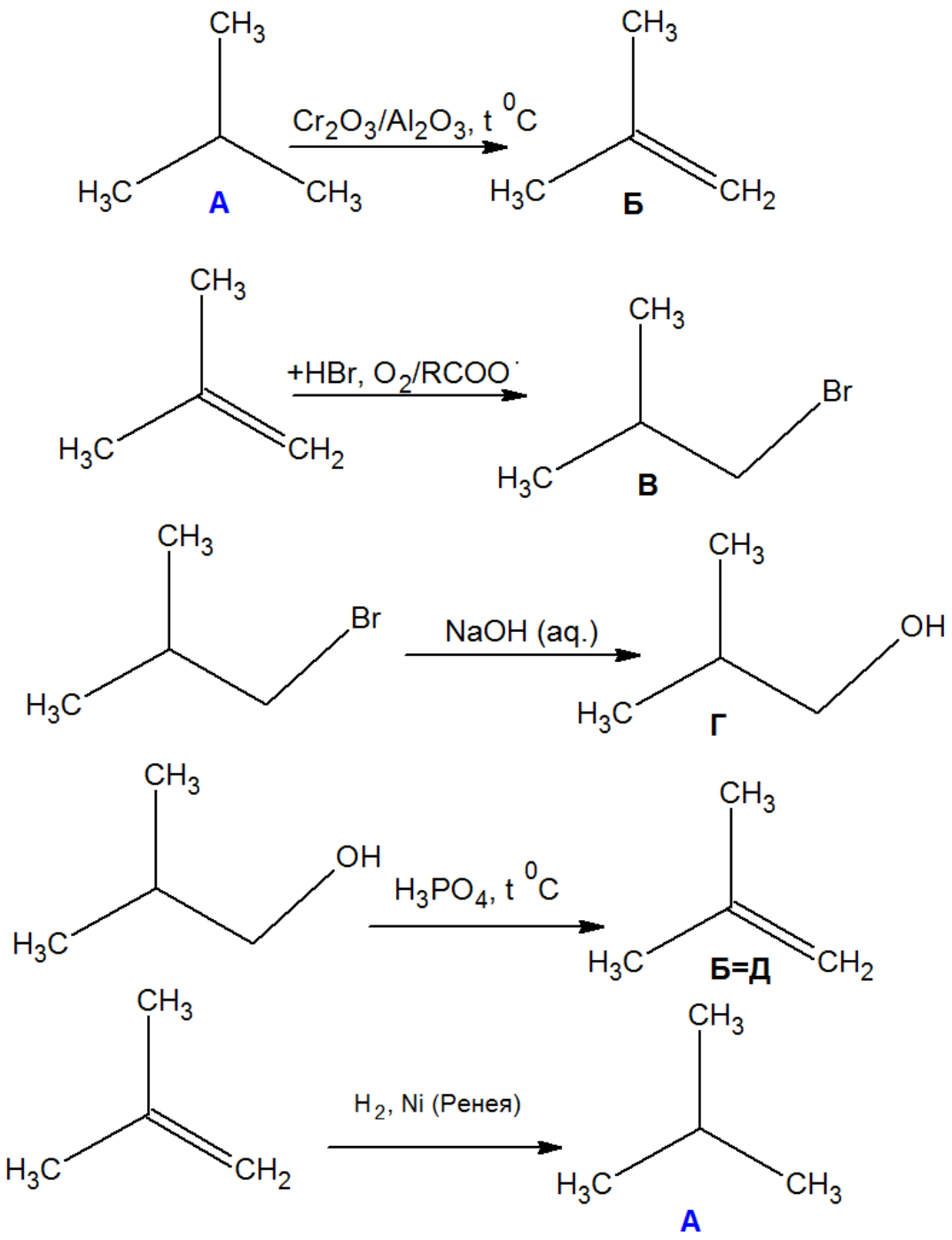
Напишите уравнения реакций всех указанных превращений, укажите неизвестные вещества (А–К) и их названия по ИЮПАК. Состав веществ А, подтвердите расчётом. Напишите название каучука, который получается из А или Б.

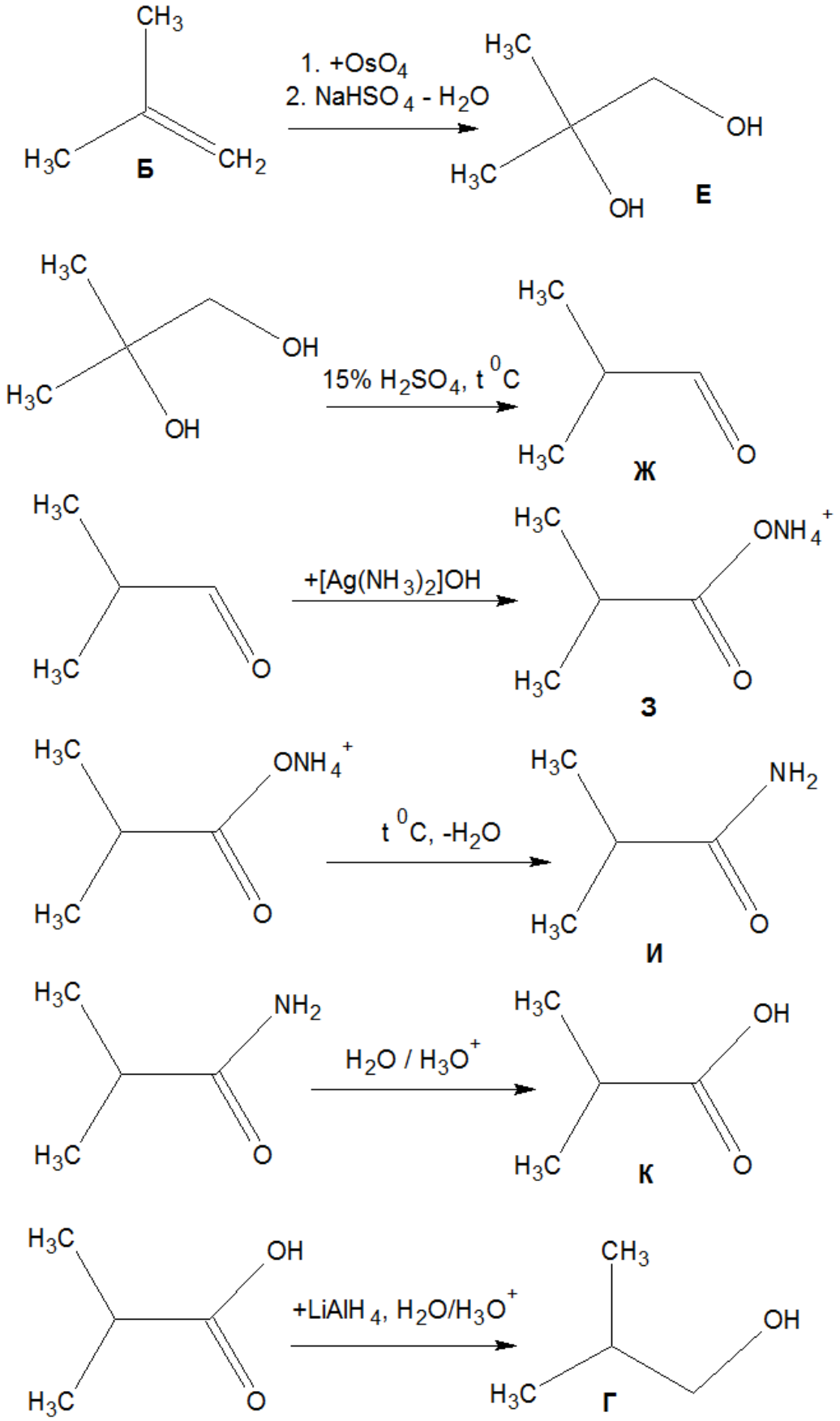
15 баллов

Решение:

Определяем количество вещества по реакции сгорания:
$\nu(CO_2)$ = 15.14 г / 44.0095 г/моль = 0.3440 моль
$\nu(C) = \nu(CO_2)$ = 0.3440 моль
m (C) = 0.3440 моль * 12.0107 г/моль = 4.13 г
$\nu(H_2O)$ = 7.75 г / 18.015 г/моль = 0.4302 моль
$\nu(H) = 2\nu(H_2O)$ = 2*0.4302 = 0.8604 моль
m(H) = 0.8606 * 1.00794 = 0.83 г
проверяем соответствие количества вещества исходной массе
m общая = 4.13 + 0.87 = 5.0 г
вывод: соединение не содержит кислород.

находим брутто-формулу вещества
ν(C) : ν(H) = 0.3440 : 0.8604 = 1 : 2.5
простейшая формула $CH_{2.5}$
C_2H_5 – невозможно, существует алкан брутто-формулы C_4H_{10}
4 балла




CH3
H3C
CH2
Б
1. +OsO4
2. NaHSO4 - H2O
H3C
OH
H3C
OH
Е
H3C
OH
H3C
OH
15% H2SO4, t 0C
H3C
H3C
O
Ж
H3C
H3C
O
+[Ag(NH3)2]OH
H3C
ONH4+
H3C
O
З
H3C
ONH4+
H3C
O
t 0C, -H2O
H3C
NH2
H3C
O
И
H3C
NH2
H3C
O
H2O / H3O+
H3C
OH
H3C
O
К
H3C
OH
H3C
O
+LiAlH4, H2O/H3O+
CH3
OH
H3C
Г

11 баллов

4. Металлический марганец сплавили с хлоратом калия и соответствующей щёлочью, полученное при этом вещество-окислитель прореагировало с концентрированной соляной кислотой с образованием газа. Выделившийся газ количественно собрали и пропустили через "известковую" воду. Полученная "хлорка" была гидролизована, а кислота образующаяся при данной реакции под воздействием ультрафиолетового излучения распалась.

10 баллов

Решение:

(1) $6Mn + 7KClO_3 + 6KOH = 6KMnO_4 + 7KCl + 3H_2O$ **2 балла**

(2) $2KMnO_4 + 16HCl$(конц.) $= 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$ **2 балла**

(3) $2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = [Ca(ClO)_2 + CaCl_2]$ или $2CaOCl_2 + 2H_2O$ **2 балла**

(4) $CaOCl_2 + H_2O = HClO + (CaOH)Cl$ **2 балла**

(5) $2HClO = 2HCl + O_2\uparrow$ (hv) **2 балла**