

Решение задач XIX Всероссийской студенческой олимпиады по химии нефти 2020

Задача №1

Как и с помощью каких адсорбентов и методик анализа методами жидкостно-адсорбционной и газо-адсорбционной хроматографии можно разделить смесь следующих углеводородов и выделить каждый углеводород в чистом виде:

1. н-гептан - ($t_{\text{кип.}} = 98,4^{\circ}\text{C}$)
2. 2,4-диметилпентан - ($t_{\text{кип.}} = 81^{\circ}\text{C}$)
3. 4,4-диметилпентен-1 - ($t_{\text{кип.}} = 72^{\circ}\text{C}$)
4. бензол - ($t_{\text{кип.}} = 80^{\circ}\text{C}$)

Решение

В начале с помощью адсорбента силикагеля и проявительно-вытеснительной методики анализа методом жидкостно-адсорбционной хроматографии разделяем смесь углеводородов на ароматическую (бензол) и алифатическую части.

Затем алифатическую часть разделяем комбинированным методом ЖАХ применяя адсорбент $\text{AgNO}_3/\text{силикагель}$, проявитель – н-пентан и вытеснитель (для выделения 4,4-диметилпентена-1) – этанол.

Оставшуюся двухкомпонентную смесь разделяет методом ГАХ в паровой фазе, адсорбент – цеолит С5А. н-Гептан поглощается пораами цеолита и задерживается в колонке, 2,4-диметилпентан – выходит. Для выделения н-гептана цеолит нагреваем, вытеснитель -азот.

Смесь разделена

Задача №2

Каков порядок выхода компонентов выше указанной смеси при газо-жидкостной хроматографии в изотермическом режиме при 60°C с применением капиллярной колонки ($l=100\text{ м}$, $D=125\text{ мм}$) и неподвижных жидких фаз:

- а) сквалан
- б) тетрахлордибутилфталат

Начертите предполагаемые хроматограммы для этих фаз и обозначьте пики углеводородов.

Решение

А) Сквалан – неполярная фаза, разделение происходит по температурам кипения компонентов. Порядок выхода: 4,4-диметилпентен-1 - ($t_{\text{кип.}} = 72^{\circ}\text{C}$) → 2,4-диметилпентан - ($t_{\text{кип.}} = 81^{\circ}\text{C}$) → бензол - ($t_{\text{кип.}} = 80^{\circ}\text{C}$) → н-гептан - ($t_{\text{кип.}} = 98,4^{\circ}\text{C}$).

Б) Тетрахлордибутилфталат – полярная фаза, разделение происходит по природе компонентов. Порядок выхода: н-гептан → 2,4-диметилпентан → 4,4-диметилпентен-1 → бензол.

Задача №3

Углеводород не поглощает УФ-излучение в пределах длин волн 200-400 нм. ИК-спектр углеводорода, см⁻¹: 3095-3075; 2962-2872; 1450; 1375; 1250-1200; 890. Масс-спектр, m/z: 98 (молекулярный ион), 83, 57, 55, 41 (осколочные ионы). Спектр ПМР, δ, м.д.: 0,9; 1,7; 4,5. Спектр ЯМР ¹³C состоит из пяти сигналов. Какова структурная формула углеводорода? Напишите схему его масс-спектрального распада при энергии электронов 70 эВ.

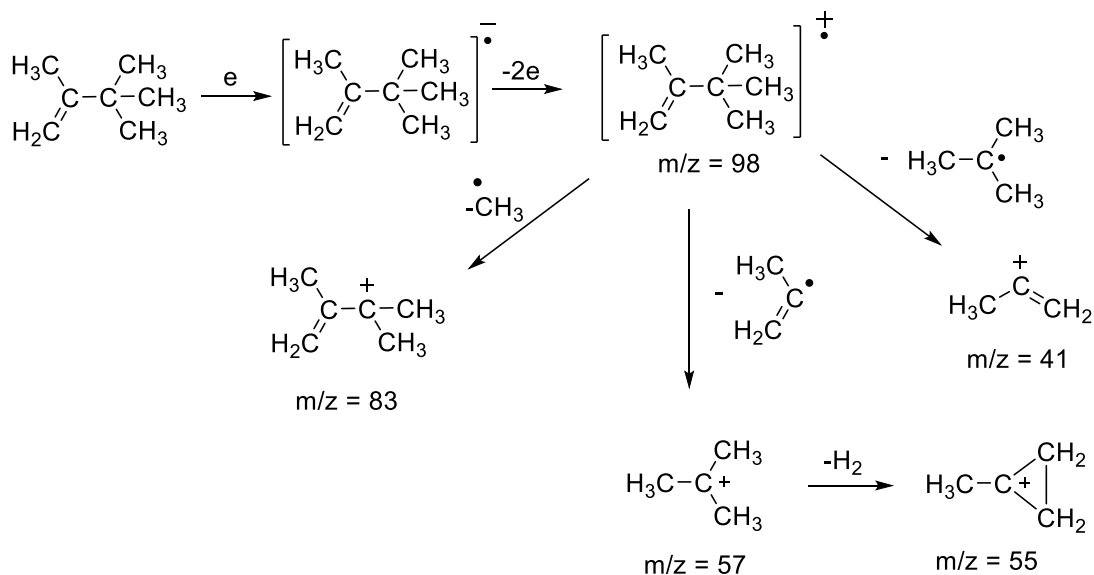
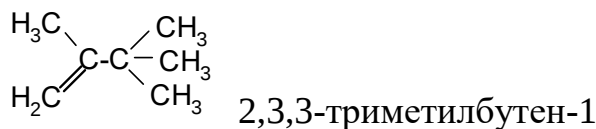
Решение

Углеводород не поглощает УФ-излучение в пределах длин волн 200-400 нм,
→ следовательно, не относится к аренам и диенам.

ИК-спектр углеводорода, см^{-1} : 3095-3075 – валентные колебания $=\text{C}-\text{H}$; 2962-2872- валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в алифатических группах; 1450 – деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ в CH_2 и CH_3 ; 1375- деформационные колебания связи $\text{C}-\text{CH}_3$; 1250-1200 – деформационные колебания группы $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; 890 – деформационные внеплоскостные колебания связи $=\text{C}-\text{H}$.

Молекулярный ион 98, следовательно, молекулярная формула: C_7H_{14}

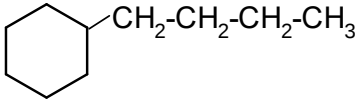
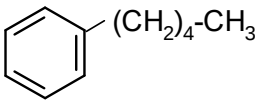
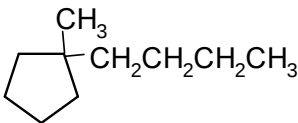
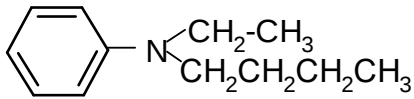
Спектр ЯМР ^{13}C состоит из пяти сигналов – 5 типов атомов С:



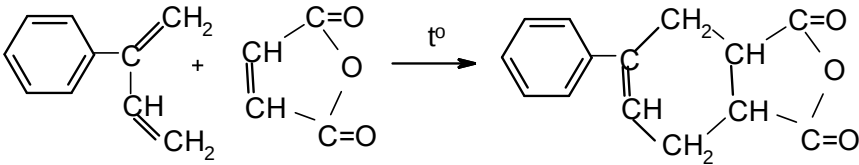
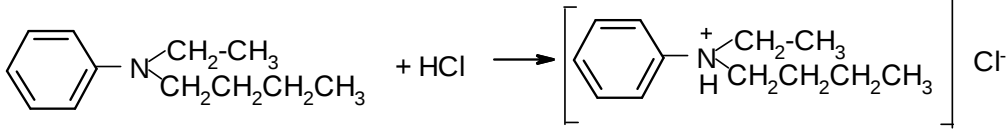
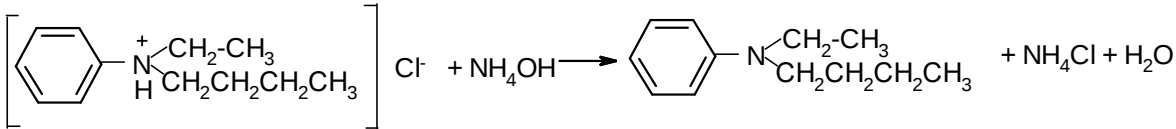
Задача №4

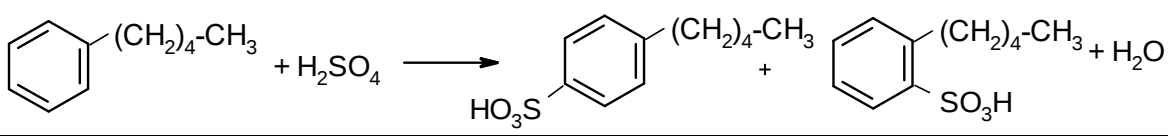
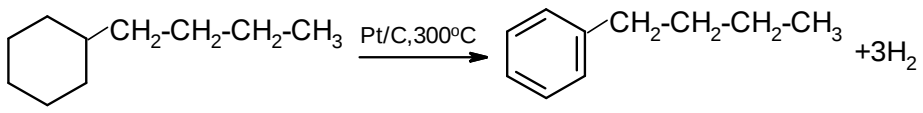
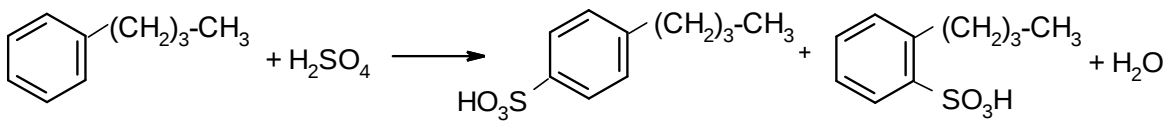
Только с помощью селективных химических реагентов разделите нижеприведенную смесь соединений: 2-метилдодекан*, 2-фенилбутадиен, бутилциклогексан, пентилбензол, 1-метил-1-бутилциклопентан*, гептановая кислота*, N-этил,-N-бутиланилин*. Соединения, отмеченные знаком * необходимо выделить в чистом виде, остальные – удалить из смеси в виде производных. Напишите уравнения соответствующих химических реакций.

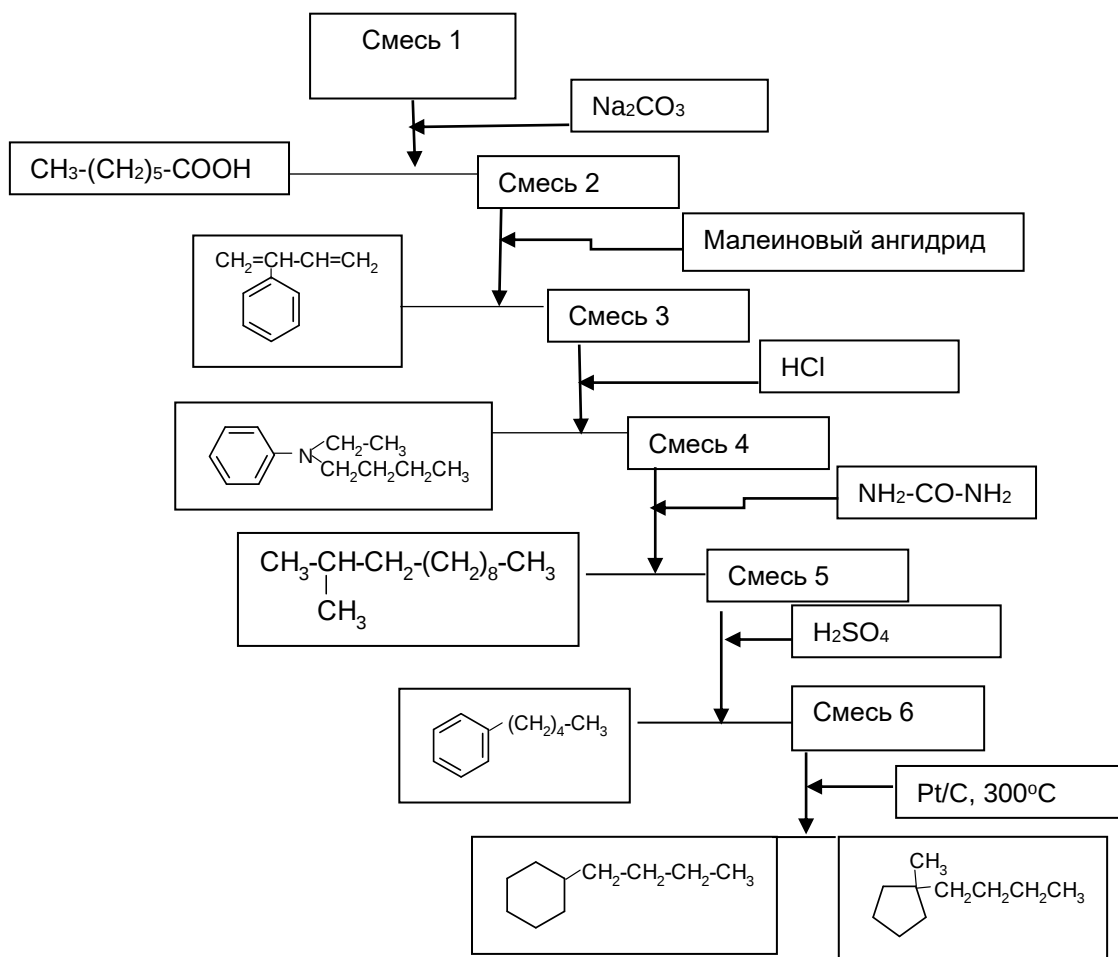
Решение

2-метилдодекан	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3$
2-фенилбутадиен	$\text{CH}_2=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
бутилциклогексан	
пентилбензол	
1-метил-1-бутилциклопентан	
гептановая кислота	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$
N-этил-N-бутиланилин	

Уравнения реакций:

1.	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COONa} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COONa} + \text{HCl} \longrightarrow \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH} + \text{NaCl}$
2.	
3.	 

4.	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}_3 + \text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}_2 \longrightarrow \text{комплекс с мочевиной}$ Комплекс с мочевиной разлагаем водой при нагревании и выделяем чистый алкан.
5.	
6.	 

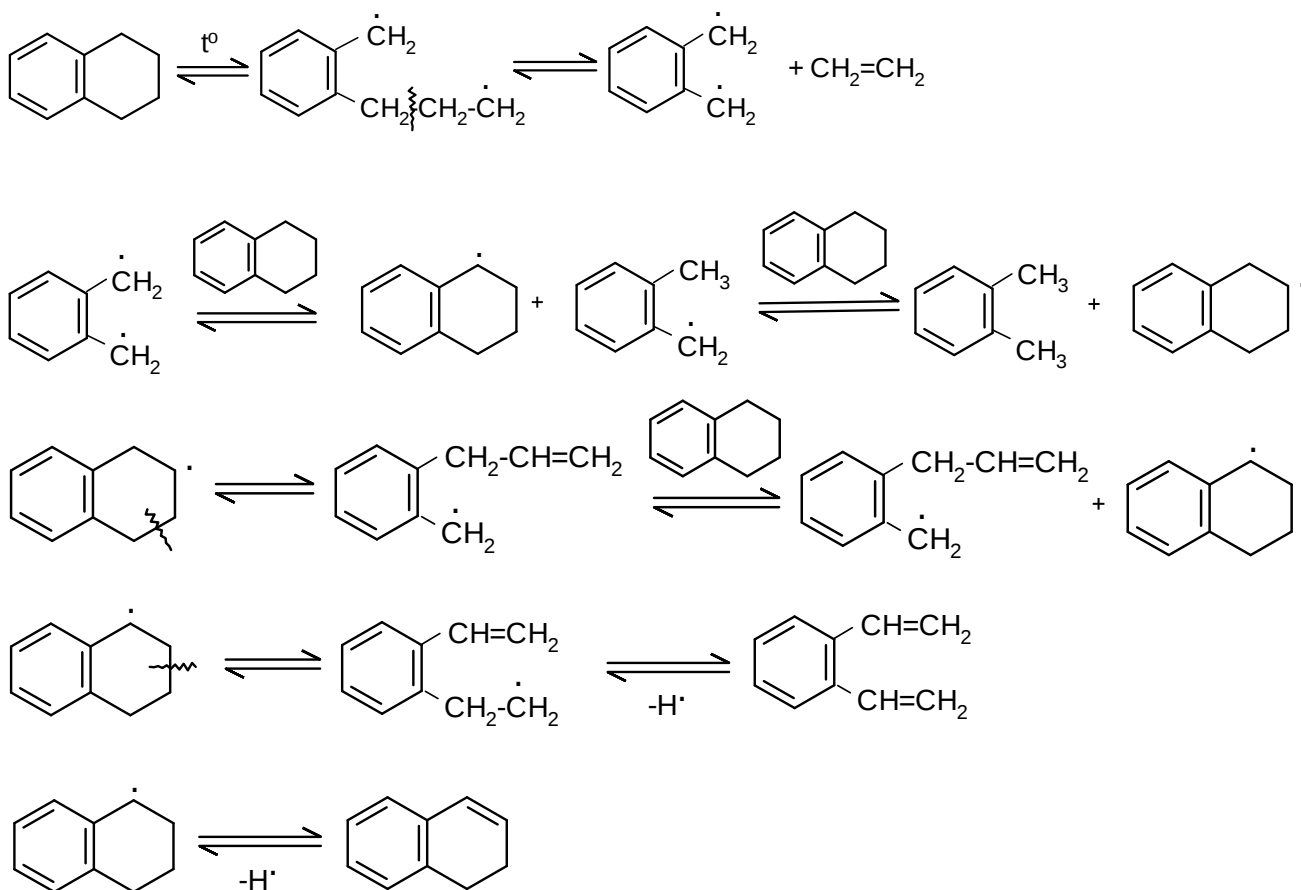


Задача №5

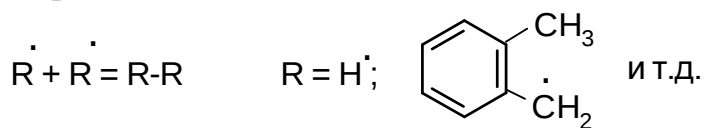
Рассмотрите химизм и механизм а) термического крекинга и б) каталитического крекинга тетралина. Чем они отличаются?

Решение

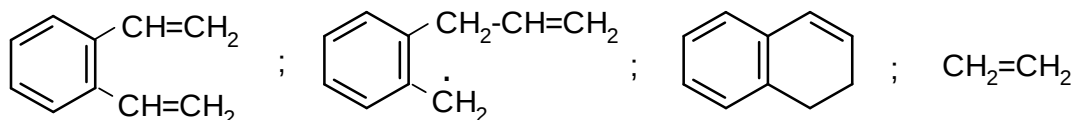
Термический крекинг:



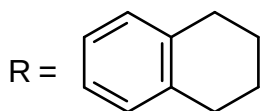
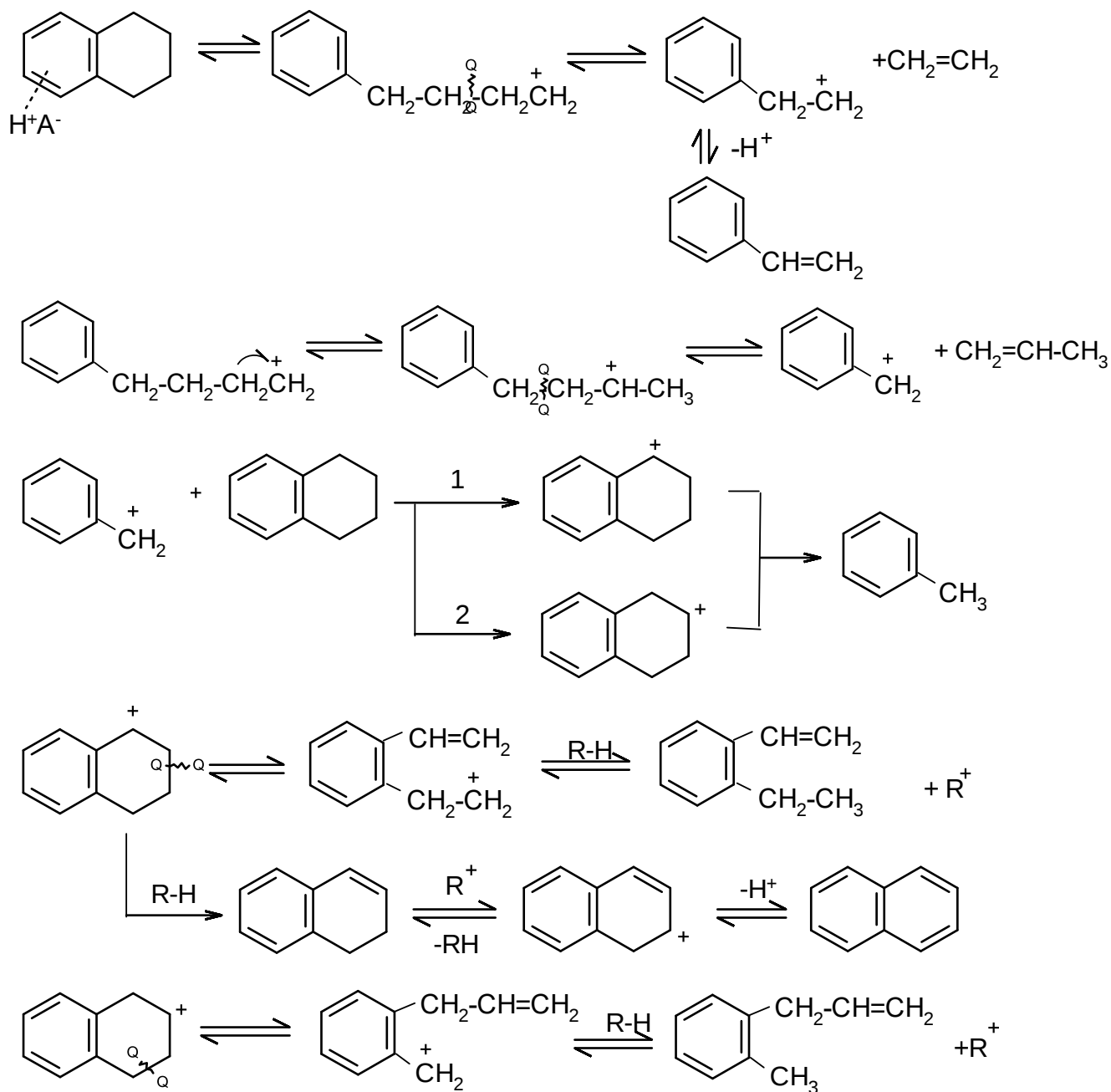
Обрыв цепи:



Продукты:



Каталитический крекинг:



Продукты:

