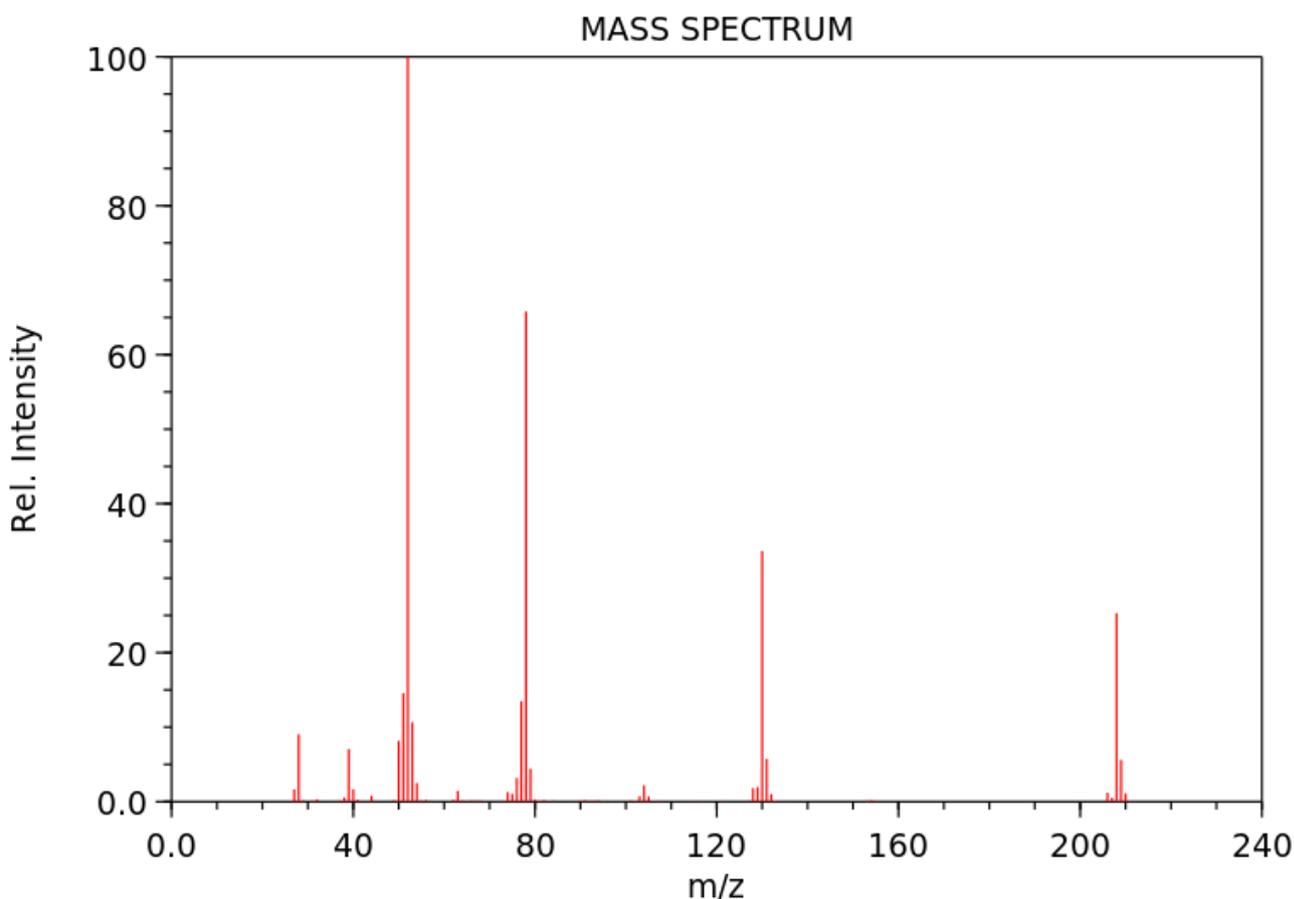


## 11 класс

### Задача 1. «Сэндвичи и табуретки». (20 баллов)

При хлорировании переходного металла **М** образуется красно-фиолетовое соединение **А**, плавящееся при 1150 °С. При взаимодействии **А** с порошком металлического алюминия в растворе бензола образуется тёмно-коричневое соединение **В**, масс-спектр которого приведён на рисунке.



**Рисунок.** Масс-спектр соединения **В**.

Если смешать **А** с железным порошком и пропустить над смесью ток угарного газа, образуется летучее соединение **С**, которое также образуется при длительном выдерживании металла **М** при 180 °С в атмосфере монооксида углерода.

При фотолизе раствора соединения **С** в бензоле выделяется газ с плотностью по водороду 14, а из раствора кристаллизуется твёрдое жёлтое вещество **Д**. Вещество **С** при нагревании взаимодействует с циклогептатриеном с образованием соединения **Е**. Обработка соединения **Е** тетрафтороборатом трифенилкарбония приводит к образованию соли **Ф**.

При нагревании выше 200 °С соединение **С** разлагается с выделением металла **М**.

### Вопросы:

- 1) Установите металл **М** и соединения **А-Ф**, напишите уравнения всех протекающих процессов.
- 2) Предложите пространственные структуры соединений **В, D, E, F**.
- 3) Объясните, чем обусловлено образование катиона соли **F**.
- 4) Поясните возникновение самого интенсивного сигнала в масс-спектре соединения **В**.
- 5) Для каких практических целей такой способ получения **М** оказывается исключительно удобным?

### Решение

- 1) **Соединения**

**М** – Cr

**А** – CrCl<sub>3</sub>

**В** – Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

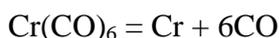
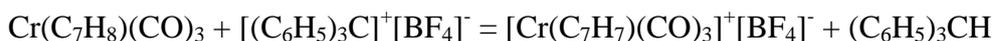
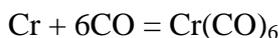
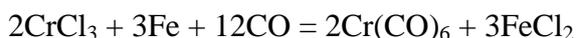
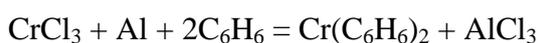
**С** – Cr(CO)<sub>6</sub>

**D** – Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(CO)<sub>3</sub>

**E** – Cr(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(CO)<sub>3</sub>

**F** – [Cr(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>

### Уравнения реакций:



2) **В** – Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>; сэндвичевая структура с η<sup>6</sup>-координированными C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

**D** – Cr(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)(CO)<sub>3</sub>; «трёхногая табуретка» с η<sup>6</sup>-координированным C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>

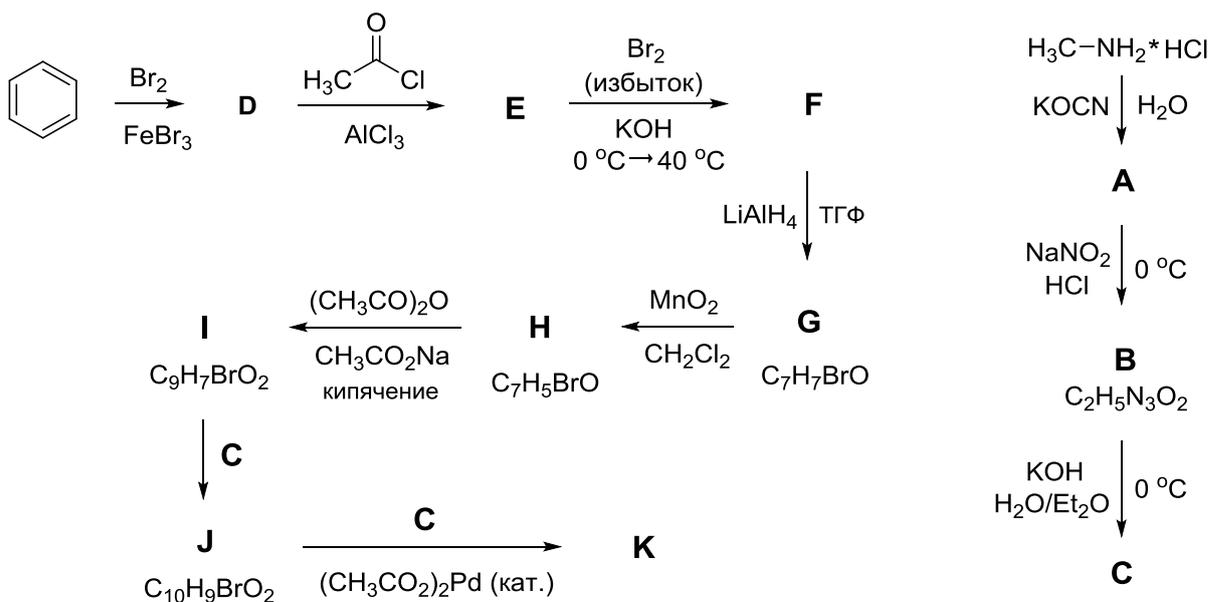
**E** – Cr(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)(CO)<sub>3</sub>; «трёхногая табуретка», циклогептатриен координируется к хрому тремя двойными связями, цикл неплоский (CH<sub>2</sub> группа вне плоскости).

**F** – [Cr(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>; «трёхногая табуретка», плоский ион C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>

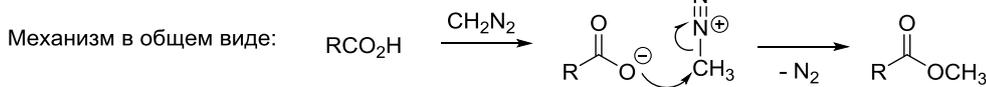
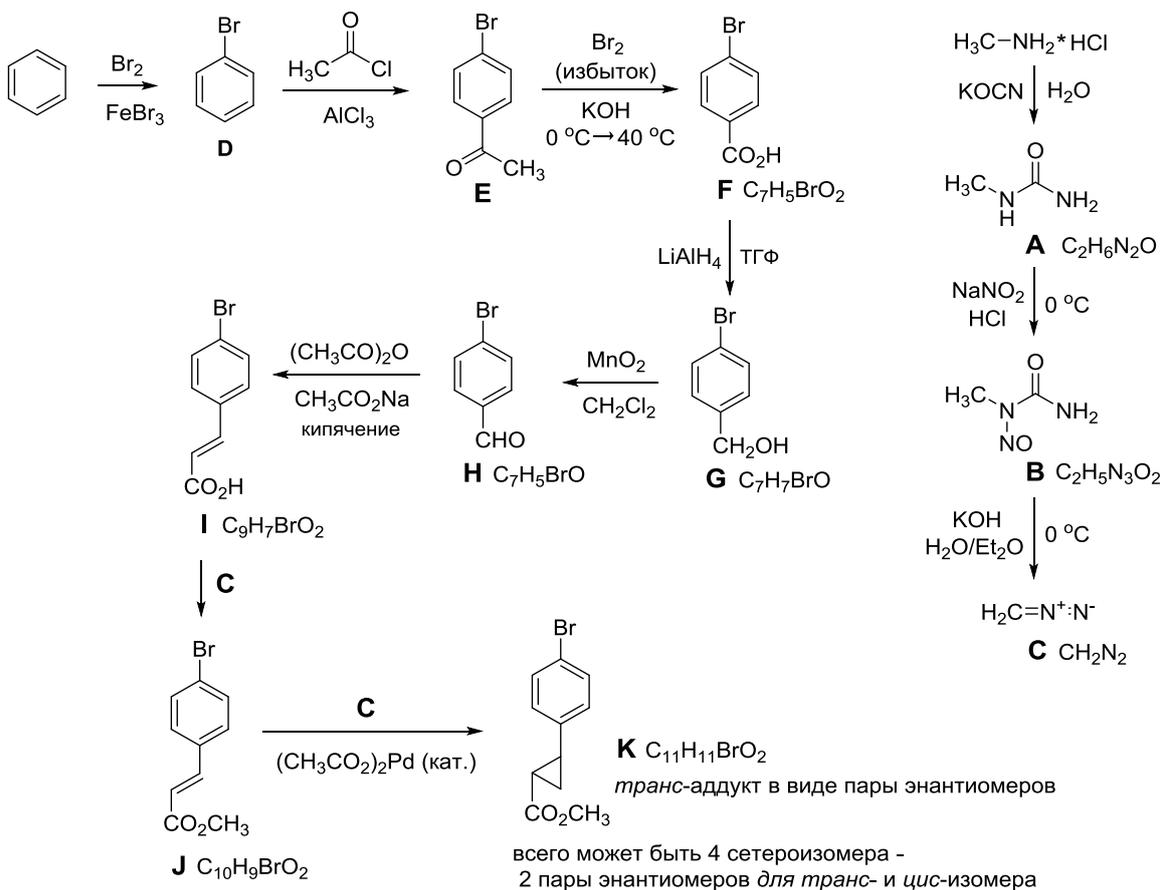
- 3) Образованию плоского иона тропиля  $C_7H_7^+$  способствует ароматическая стабилизация.
- 4) Фрагментация бензола при электронном ударе приводит к осколочному иону  $C_4H_4^+$  ( $m/z = 52$ ) за счёт ухода ацетилена  $C_2H_2$ .
- 5) Термическое разложение карбониллов металлов широко используется для получения металлических покрытий осаждением из газовой фазы (CVD-метод), что особенно удобно для труднолетучих металлов, таких как хром (молибден, вольфрам).

**Задача 2. «Шифровка из лаборатории оргсинтеза». 20 баллов**

Расшифруйте цепочку превращений (структуры **A-K**), учитывая, что **C** – это неустойчивое газообразное вещество, не содержащее кислорода и получаемое в виде раствора в диэтиловом эфире. Сколько стереоизомеров может быть у структуры **K**, и какой(ие) образе(ю)тся в результате синтеза? Предложите механизм превращения **I** в **J**.

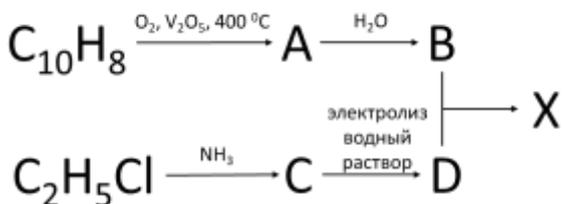


**Решение**



### Задача 3. «Органическая соль». 15 баллов

Для исследования комплексообразования меди(II) органическим анионом, часто применяемым для синтеза металл-органических каркасных структур, была приготовлена соль X, хорошо растворимая как в воде, так и в полярных органических растворителях, таких как ацетонитрил и диметилформамид. Соль X синтезируют следующим способом: в водном растворе вещества D растворяют соединение B, плохо растворимое в воде. Затем, воду из раствора удаляют сушкой под вакуумом при температуре  $50^\circ\text{C}$ . В результате образуется крайне гигроскопичная белая кристаллическая соль. Для идентификации полученного соединения, был проведен элементный анализ CHN, который показал, что массовые доли углерода, водорода и азота составляют 67.92, 10.37 и 6.60 %, соответственно. По данным масс-спектропии, молярная масса соединения X составляет 424 г/моль. Схема синтеза



соединений В и D приведена ниже. При синтезе соединения С реагент  $C_2H_5Cl$  берётся в избытке. Соединение  $C_{10}H_8$  получают из каменноугольной смолы.

1. Приведите структурные формулы органических соединений А-D, X и уравнения химических реакций.

2. Почему испарять воду из раствора вещества X следует при низкой температуре? Соединение X способно образовывать комплексы с ионом меди(II) в растворе ацетонитрила ( $CH_3CN$ ) в соотношении металл:лиганд = 1:1, 1:2, 1:3.

3. Приведите структурные формулы образующихся комплексов в ацетонитриле, учитывая, что координационное число иона меди(II) равно 6 в данных комплексах.

### Решение

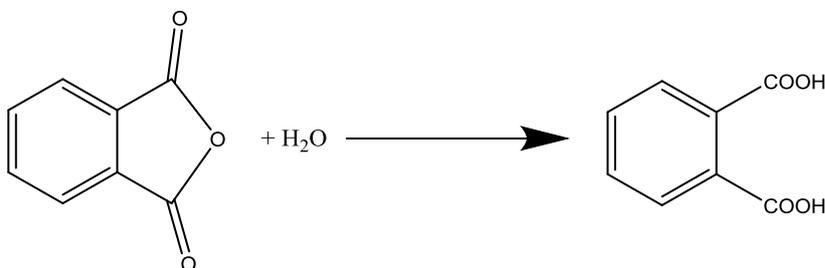
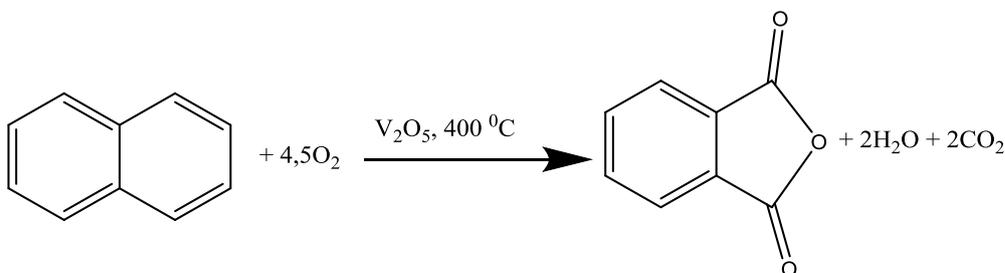
1. Заметим, что сумма массовых долей углерода, водорода и азота составляет менее 100%. Следовательно, в составе может быть ещё элементы. Исходя из схемы синтеза соединения X, можно сделать вывод, что в составе может быть только кислород.

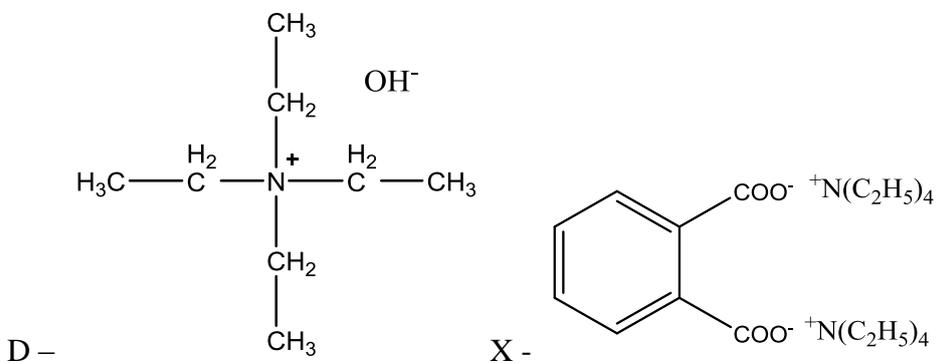
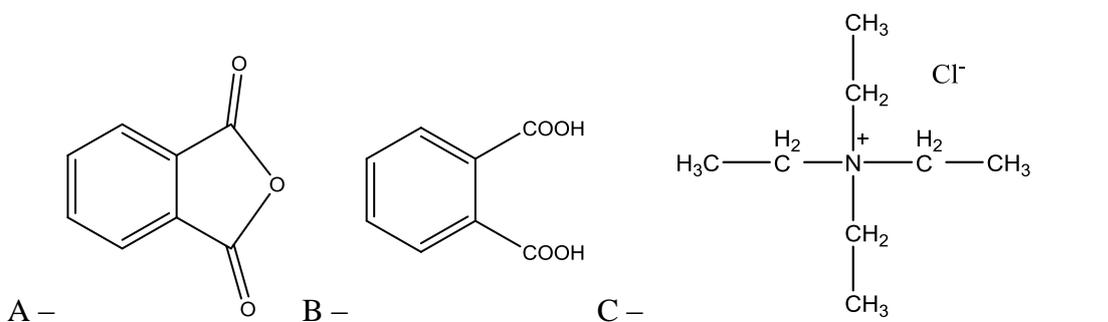
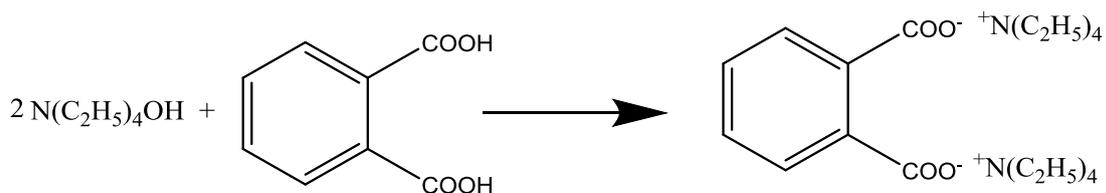
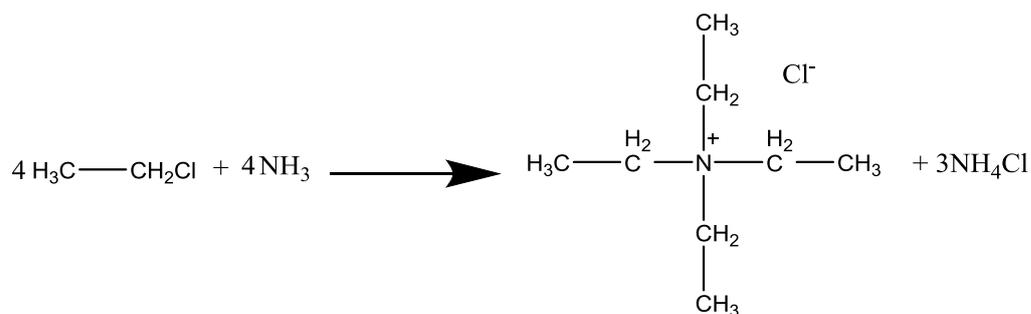
Массовая доля кислорода  $\omega\%(O_2) = 100\% - (67.92 + 10.37 + 6.60\%) = 15.11\%$

Исходя из массовых долей кислорода, углерода, водорода и азота и молярной массы соединения X можно рассчитать его брутто-формулу:  $C_{24}H_{44}O_4N_2$

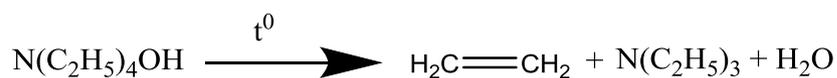
Т.к. соединение  $C_{10}H_8$  получают из каменноугольной смолы, то можно предположить, что  $C_{10}H_8$ . Очевидно, что  $C_2H_5Cl$  - хлорэтан.

Уравнения реакций:

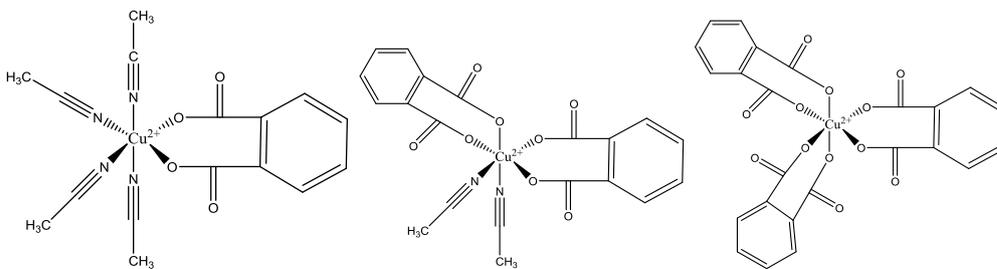




2. Вещество D – гидроксид тетраэтиламония легко разлагается при нагревании:



3. Необходимо помнить, что растворитель также может координироваться к иону металла. Так, молекулы ацетонитрила  $\text{CH}_3\text{CN}$  координируются к иону меди(II) азотом. Координационному числу соответствует октаэдрическое окружение.



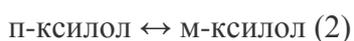
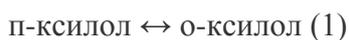
#### Задача 4. «Циклы с циклами», 15 баллов

Изомеризацию ксилолов проводят в промышленности при температуре 500 °С в реакторах из нержавеющей стали с катализатором HZSM-5 в кислотной форме. При времени контакта с катализатором свыше 5 часов выход продуктов перестает меняться. Определите состав смеси (в массовых долях), полученной на выходе через 6 часов после введения в реактор 40 г п-ксилола. Как изменится результат, если в реактор в тех же условиях ввести 30 г м-ксилола?

*Для справки:* константа равновесия и термодинамические характеристики реакции связаны соотношением  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$ ,  $\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0$ . Стандартные энтальпии сгорания ксилолов составляют -4551,8 кДж/моль (мета-изомер), -4552,8 кДж/моль (орто- и пара-изомеры), энтропии - 357,69; 352,75 и 352,42 Дж/(К моль) для мета-, орто- и пара-изомеров, соответственно.

#### Решение

В системе протекают реакции



Определим термодинамические характеристики этих процессов:

$$(1) \Delta_r H^0 = 0, \Delta_r S^0 = 0,33 \text{ Дж/К}, \Delta_r G^0 = -255,14 \text{ Дж}$$

$$(2) \Delta_r H^0 = 1000 \text{ Дж}, \Delta_r S^0 = 0,27 \text{ Дж/К}, \Delta_r G^0 = 79,13 \text{ Дж}$$

$$K = \exp(-\Delta_r G^0/RT); K_1 = 1,04; K_2 = 0,99$$

Тогда получаем следующие соотношения мольных долей ксилолов (мольные доли для изомеров равны массовым долям):

$$N(\text{орто})/N(\text{пара}) = 1,04$$

$$N(\text{мета})/N(\text{пара}) = 0,99$$

$$\text{Тогда } \omega(\text{орто}) = 0,343, \omega(\text{пара}) = 0,330, \omega(\text{мета}) = 0,327$$

При введении другого изомера ксилола состав равновесной смеси не изменится.

#### Задача 5. «Тяжелая соль». 15 баллов

Непереходный металл **А** образует с элементом-неметаллом **Б** бинарное соединение, в котором массовая доля **А** равна 65,71%. Это соединение можно получить прямым синтезом при температуре порядка 900°C. Кроме того, известно, что данное бинарное соединение легко гидролизуется, причем один из продуктов гидролиза при н.у. – газ.

Простые вещества, состоящие из атомов элементов **А** и **Б** также реагируют с простым веществом, содержащим атомы элемент **В**. Образующиеся бинарные соединения взаимодействуют между собой с образованием соли (**Х**), в которой массовая доля **А** составляет 29,87%, а массовая доля **Б** – 7,79%, причем для образования соли, в ходе указанных превращений, следует взять простые вещества элементов **А** и **Б** в мольном отношении 2:1 соответственно.

- Установите элементы **А** и **Б**
- Установите элемент **В**
- Установите формулу соли **Х**
- Запишите уравнения всех описанных реакций
- Запишите уравнение взаимодействия соли **Х** с соляной кислотой при нагревании

### *Решение*

Бинарное соединение элементов **А** и **Б** имеет вид  $A_nB_m$ , тогда, исходя из условия, можем записать:

$$\frac{65,71}{M(A)} = \frac{100 - 65,71}{M(B)}$$

Откуда получим:

$$M(A) = 1,92 M(B)$$

Воспользуемся разумным перебором:

<b>Б</b>	<b>С</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>F</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Cl</b>
M(Б)	12	14	16	19	31	32	35,5
M(А)	23	27	30	36	59	61	68

Здесь нам подойдут:

M(А)	23	27
<b>А</b>	Na	Al

Отсечь нитрид алюминия можно благодаря тому факту, что его гидролиз протекает относительно трудно.

Тогда нам подходит вариант:

A = Na, B = C

Тогда формула образующейся соли имеет вид:

$\text{Na}_{2m}\text{C}_m\text{B}_p$  Из второй части условия можем записать:

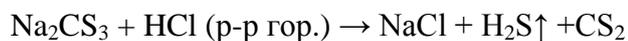
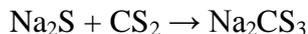
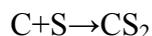
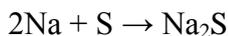
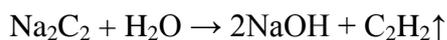
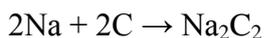
$$2:1:p = \frac{29,87}{23} : \frac{7,79}{12} : \frac{62,34}{M(B)}$$

Предположим, что соль содержит лишь один атом углерода, тогда:

$$2:1:p = \frac{29,87}{23} : \frac{7,79}{12} : \frac{62,34}{M(B)}$$

$$2:1:p = \frac{29,87}{23} : \frac{7,79}{12} : \frac{62,34}{M(B)}$$

Из соображений здравого смысла нам подходит только  $M(B) = 32$  г/моль, тогда **B = S**.



### Задача 6. «Между двух стульев», 15 баллов

Элементы A, B, C находятся в одной группе ПС, а X и Y – в другой. Каждый из этих элементов, взятых попарно могут образовать между собой бинарные соединения, за исключением элементов B и C, а X и Y образуют между собой три бинарных соединения с массовыми долями Y 65.1%, 38.3% и 27.2%. Разность атомных масс C и B немного меньше 100. Соединения, в котором содержатся три элемента, возможны только при наличии в нем элемента A, и их качественный состав ABX, ACX и ACY. Соединение

состава АВУ не устойчиво и не может быть выделено в чистом виде. Объясните причину существования тройных соединений. Почему тройные соединения с Х устойчивей, чем с Y? Как можно стабилизировать тройное соединение со следующим после Y в группе элементом? (Следующий после С элемент брать нельзя)

**Решение**

A = H, B = K, C = Cs, X = F, Y = Cl. АВХ = KHF<sub>2</sub>, АСХ = CsHF<sub>2</sub>, АСУ = CsHCl<sub>2</sub>. Причина образования – водородная связь, которая для фтора гораздо более стабильна. Соединение с хлором стабилизирует больший размер катиона цезия. Тройное соединение с бромом можно стабилизировать взяв больший по размеру катион, чем цезий. Т.к. Франций нельзя по условию задачи, то можно взять триметиламмоний.