

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.

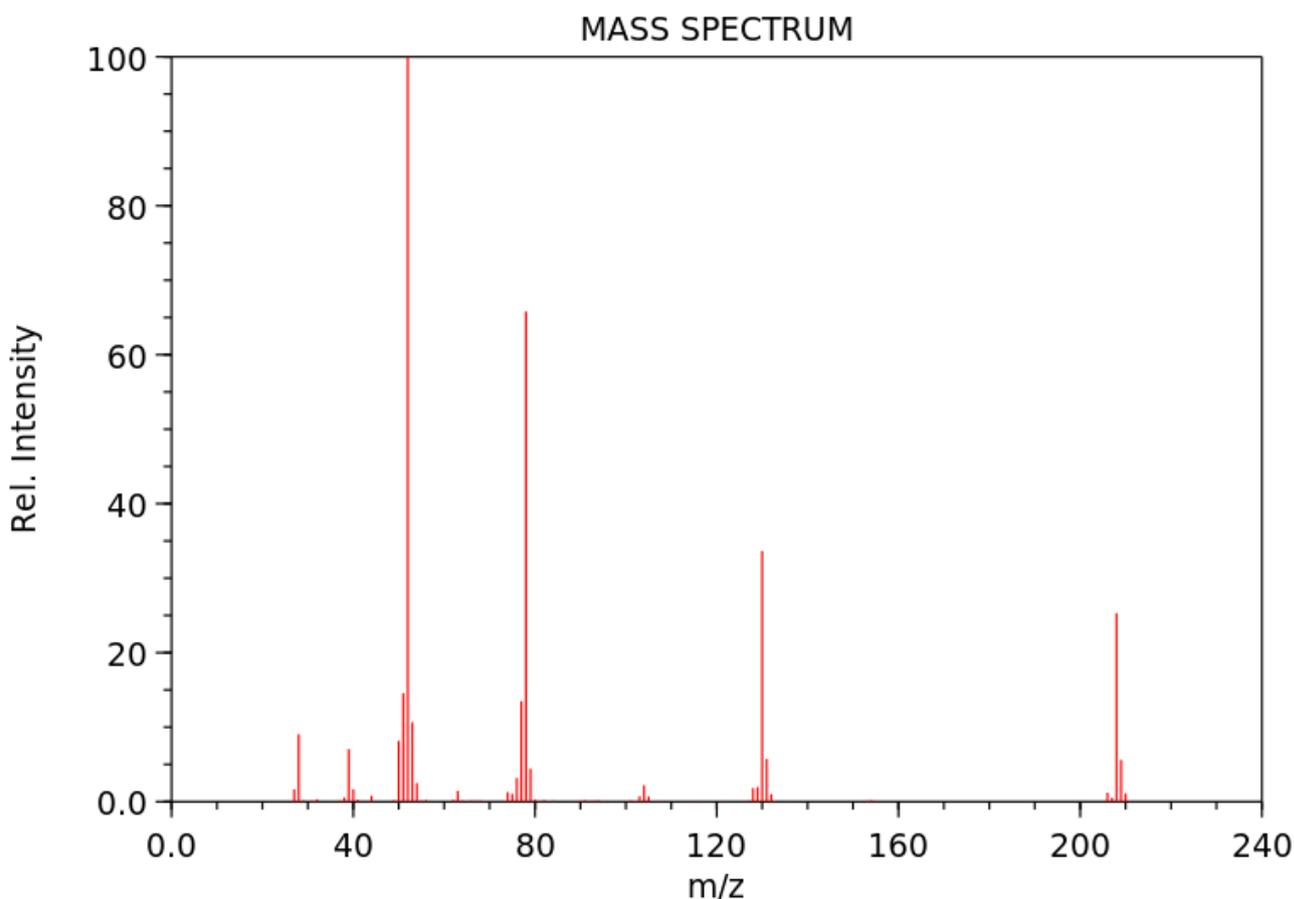


Рисунок. Масс-спектр соединения **В**.

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**.

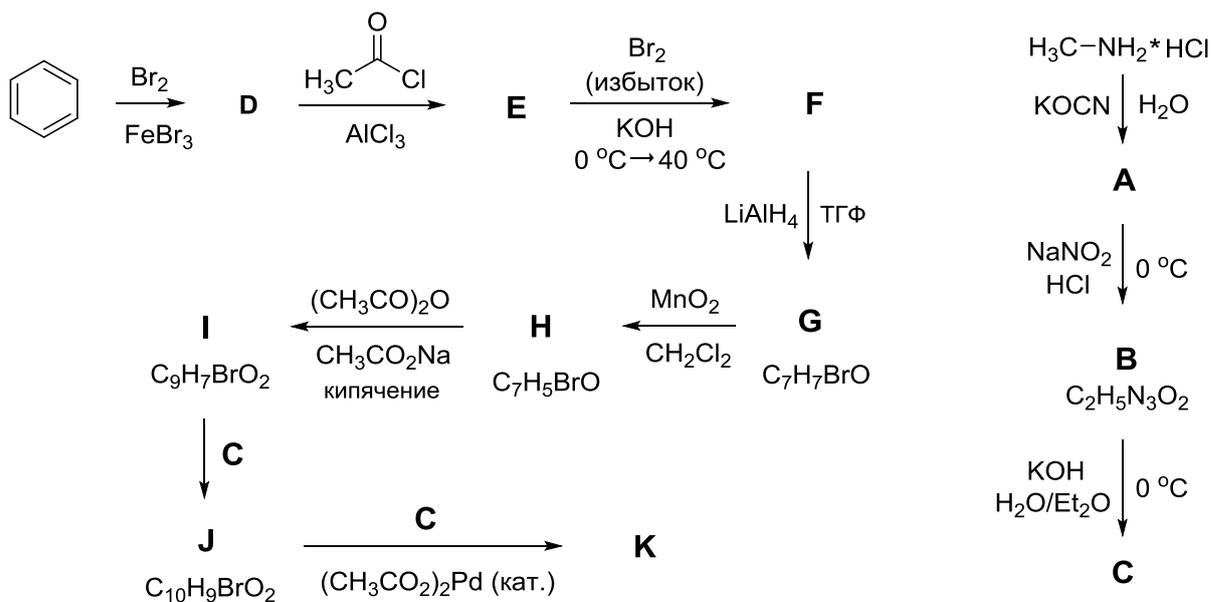
При нагревании выше 200 °С соединение **С** разлагается с выделением металла **М**.

Вопросы:

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

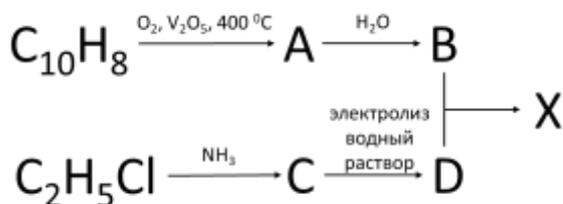
Задача 2. «Шифровка из лаборатории органического синтеза». 20 баллов

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**.



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 °С. 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-спектрологии, молярная масса соединения X составляет 424 г/моль. Схема синтеза соединений B и D приведена ниже. При синтезе соединения C реагент C₂H₅Cl берётся в избытке. Соединение C₁₀H₈ получают из каменноугольной смолы.

1. Приведите структурные формулы органических соединений A-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 (CH₃CN) 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.

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:

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.

Задача 5. «Тяжелая соль». 15 баллов

Непереходный металл **A** образует с элементом-неметаллом **B** бинарное соединение, в котором массовая доля **A** 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 **A** и **B** также реагируют с простым веществом, содержащим атомы элемент **B**. Образующиеся бинарные соединения взаимодействуют между собой с образованием соли (**X**), в которой массовая доля **A** составляет 29,87%, а массовая доля **B** – 7,79%, причем для образования соли, в ходе указанных превращений, следует взять простые вещества элементов **A** и **B** в мольном отношении 2:1 соответственно.

- Установите элементы **A** и **B**
- Установите элемент **B**
- Установите формулу соли **X**
- Запишите уравнения всех описанных реакций
- Запишите уравнение взаимодействия соли **X** с соляной кислотой при нагревании

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