

Время выполнения заданий – 180 минут

Максимальное количество баллов – 100

Задание 1 (20 баллов)

[Справочные таблицы](#)

Для скачивания документа нажмите на ссылку правой кнопкой мыши и выберите «Открыть в новой вкладке».

В 2019-м году впервые осуществлен синтез в твердом виде новой аллотропной модификации углерода (**A**) из его оксида (**B**), имеющего молекулярную массу в пределах 340-420 г/моль. Оксид массой 0,0503 г сожгли в закрытом сосуде, в котором было 0,1 л кислорода. Получили смесь 70,4 мл CO₂ и 38,4 мл O₂.

1. Напишите известные вам аллотропные модификации углерода (засчитываются 4).
2. Найдите массовую долю углерода в **B**. Напишите молекулярную формулу **B**.

Получение **A** проходит при 5 К на инертной поверхности, так как **A** очень реакционноспособно, с использованием метода манипуляции атомами, который позволяет перемещать атомы и таким образом проводить реакции. Происходит реакция декарбонилирования, то есть молекула **B** теряет определенное количество фрагментов, уходящих в виде CO, и превращается в **A**. Спектральные исследования показали, что **B** имеет ось симметрии третьего порядка (структура совмещается сама с собой при повороте на 120°), один 18-членный цикл и три 4-членных цикла.

3. Опишите (или нарисуйте) **A** и нарисуйте структуру **B**. Напишите реакцию образования **A**.
4. Зная, что **A** по правилу Хюккеля имеет двойную ароматичность, которая возникает в группе атомов с двумя ароматическими системами, предположите будут ли различаться длины связей и углы между собой. Опишите (или нарисуйте) гипотетическую структуру **A**, которая удовлетворяет этому условию.
5. Однако, экспериментально доказано, что правило Хюккеля для **A** не соблюдается, соединение неароматично. Опишите (или нарисуйте) такую неароматическую структуру **A**, где длины связей и углы связей различаются между собой.

Задание 2 (22 баллов)

Соединения **A-Г**, содержащие элемент Э, имеют разные применения: соединение **A** - для борьбы с крысами, эквимольный водный раствор соединений **Б** и **В** применяется в геологии для определения плотности минералов, а соединение **Г** используется в лаборатории в качестве сильного окислителя.

1. Один из смешанных иодидов элемента Э имеет массовую долю элемента = 51,71%. Мольная доля иода = 60%. Смешанный иодид — это иодид с элементом в разных степенях окисления. *Задание:* Определите элемент Э. Ответ подтвердите расчётом.
2. Соединение **A** получается растворением Э в разбавленной серной кислоте при охлаждении. Соединения **Б** и **В** получаются по следующей методике:
$$A + Ba(OH)_2 = A_1 + BaSO_4$$



Задание: Уравняйте реакции, определите вещества **A**, **A₁**, **B**, **B**, предложите метод анализа плотности минералов раствором, содержащим **B** и **B**, если известно, что концентрация веществ при этом не изменяется.

3. **A** восстановили водородом и получили **A₂**. **A₂** растворили в горячей концентрированной азотной кислоте с выделением газов, упарили и выделили кристаллогидрат **Г** с массовой долей $\Theta = 45,95\%$.

Задание: Определите вещество **Г**, ответ подтвердите расчётом. Напишите реакции, уравняйте их. Напишите реакцию **Г** с концентрированным раствором **HCl**.

4. Действием циклопентадиена на **A₁** можно получить полусэндвичевое соединение **Д**.

Задание: Изобразите эту реакцию, нарисуйте структуру **Д**.

5. Существует иодид элемента **Э**, который можно представить как два соединения с одинаковой молекулярной формулой, но с разными степенями окисления и структурами. Массовая доля элемента = 34,87%, а анион одной из форм изоструктурен азид-иону, то есть схож по структуре с ним.

Задание: Обоснуйте, почему одна из форм иодида не может существовать в обычных условиях. Изобразите структуру азид-иона и аниона соединения.

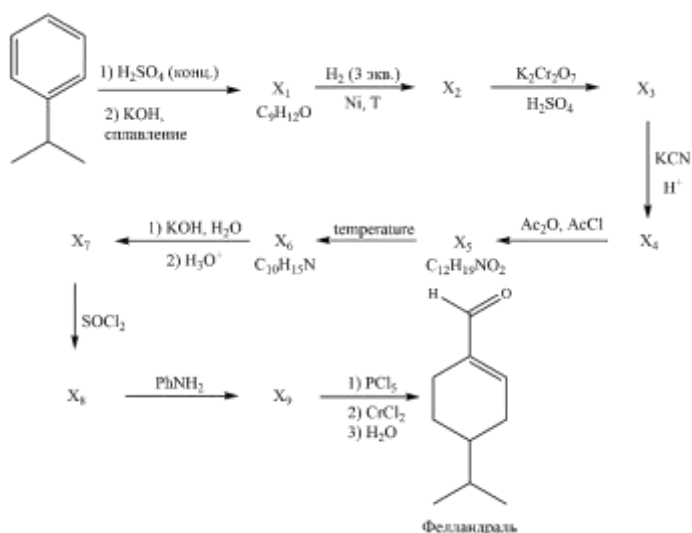
6. Для стабилизации высших степеней окисления часто применяют комплексообразование. Так, нестабильная форма иодида в среде **KI** стабилизируется с образованием соединения **Е**.

Задание: Изобразите структуру аниона **Е** и укажите степени окисления элементов.

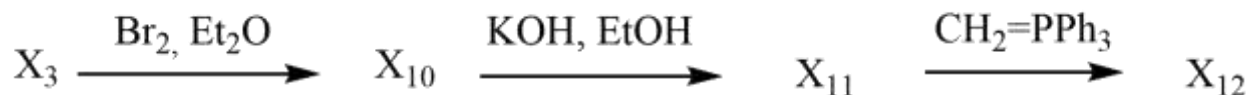
Задание 3 (21 баллов)

Вокруг нас в повседневной жизни витает огромное количество запахов: запахи свежее испеченного хлеба, доносящиеся из булочной, букеты ароматов цветочного поля или запах цитрусовых в преддверии Нового Года. Но часто ли мы задумываемся почему одни вещества пахнут, а другие нет? Дело в том, что запахи мы ощущаем благодаря тому, что специальные рецепторы в носу улавливают летучие душистые вещества, передают нейроимпульсы в мозг, где в центре обоняния происходит обработка этого сигнала, и мы ощущаем запах того или иного благовония.

Люди издавна заметили, что, из растений можно извлекать душистые вещества (одоранты). Так, из эфирных масел фенхеля либо эвкалипта выделяют одорант, получивший название фелландраль. На схеме ниже Вам представлен полный синтез этого вещества.



1. Расшифруйте схему превращений. Напишите структуры веществ X₁-X₉.
2. Что может происходить при стоянии фелландраля на воздухе и по какой причине? Предложите уравнение реакции.
3. Все похожие структуры имеют цитрусовый запах. Например, душистое вещество, содержащееся в эфирном масле фенхеля - бета-фелландрен. Аромат β-фелландрена был описан как остро-мятный с примесью цитруса. Напишите структуры веществ X₁₀-X₁₂.



4. В реакции образования X₁₀ начальная скорость реакции довольно низка, но затем она резко возрастает. Объясните причину данного явления.

Задание 4 (26 баллов)

Исторически сложилось, что минерал **A** привозился в Европу под названием «*тинкала*» из Азии. Внешне он представляет собой небольшие бесцветные или желтоватые кристаллы, которые использовались в качестве флюса для пайки и очистки поверхностей металлических заготовок. При медленном прокаливании минерала **A** массой 3,82 г образуется **B** (потеря массы составляет 1,08 г) (*реакция 1*).

Если же обрабатывать минерал **A** соляной кислотой (*реакция 2*), то образуется только три продукта, один из продуктов – **B** - можно найти даже в аптеке (раньше **B** называлось *успокоительной солью Гомберга*). Известно, что при реакции **B** с тремя эквивалентами метанола в среде серной кислоты образуется **X** (*реакция 3*), в котором массовая доля элемента Э составляет 10,58% по массе.

После длительного прокаливании **B** образуется оксид **Г** (*реакция 4*). Обработка **Г** плавиковой кислотой приводит к **Д** (*реакция 5*), молекула которого имеет плоское строение. **Д** также можно получить реакцией **У** с фтором (*реакция 6*). При прокаливании **Г** с магнием можно получить элемент Э в виде простого вещества **У** (*реакция 7*), однако параллельно этой реакции протекает реакция с образованием **P**, содержащего Э с массовой долей 47,83% масс. (*реакция 8*).

Последующая обработка **Д** веществом **Е**, широко используемым в качестве восстановителя в органической химии и также содержащем Э (массовая доля Э в **Е** 28,95% масс.), приводит к выделению газа **Ж** (*реакция 9*). Молекула **Ж** не является плоской. **Ж** можно

получить из **Р** в реакции с соляной кислотой в присутствии магния (*реакция 10*); либо реакцией **Д** с гидридом натрия (*реакция 11*).

Если проводить реакцию **Ж** с аммиаком при нагревании, образуется соединение **К** (*реакция 12*) – неорганический аналог бензола. При реакции **Д** в расплаве **У** (2000°C) можно получить частицу **О** (состоит только из двух атомов), которая, в свою очередь, при реакции с ацетиленом при температуре жидкого азота образует соединение **И** (шестичленный цикл, содержащий эквивалентные атомы углерода и эквивалентные атомы водорода) (*реакция 13*).

Вопросы:

1. Определите все неизвестные вещества и подтвердите это расчётом, если во все вещества входит элемент **Э**.
2. Напишите уравнения всех упомянутых реакций, а в **реакции 13** приведите наиболее устойчивый продукт и возможный интермедиат.
3. Соединение **К** и бензол обладают схожей электронной структурой. Предположите и объясните какие еще аналоги **К**, содержащие элемент **Э**, обладают аналогичной электронной структурой.

Задание 5 (12 баллов)

Существование одного из элементов Периодической системы (назовем его **Х**) было предсказано Д. И. Менделеевым задолго до его открытия, в 1898 году: «Можно, например, сказать, что при открытии элемента **Х** с атомным весом, большим, чем [его аналог из предыдущего периода], он будет образовывать KX , KXO_3 и т. п., что его водородное соединение будет газообразным» [*Менделеев Д.И.* Периодический закон. Основные статьи. Серия «Классические науки». — Москва: АН СССР, 1958. — С.263.] Впервые изотоп **Х** был получен искусственно в 1940 году облучением висмута альфа-частицами.

Необычные свойства этого элемента всегда интересовали химиков. Например, водный раствор простого вещества **А**, содержащего элемент **Х**, реагирует с водородом (*реакция 1*), с образованием газа **Б** (массовая доля водорода в **Б** равна 0,474%). Этого следует ожидать, исходя из его положения в Периодической системе. Однако, в водном растворе **Б** присутствует какое-то количество ионов X^+ . Также было установлено, что **А** вступает в реакцию (*реакция 2*) с этаном, образуя в качестве одного из продуктов соединение **Б**.

Пропуская газ с резким запахом, который был получен при обработке вещества **В** с тривиальным названием «антихлор» (также используется в иодометрии) серной кислотой (*реакция 3*), через водный раствор **А**, и постепенно добавляя раствор вещества **Г**, которого не оказалось у уездного лекаря в романе *И. С. Тургенева «Отцы и дети» (адский камень)*, выпал осадок вещества **Е** (*реакция 4*).

При добавлении **Б** к щёлочи происходит реакция нейтрализации (*реакция 5*). Обработка **Б** концентрированной серной кислотой приводит к (*реакция 6*), выделению **А** и газа с резким запахом. Интересно также, что этилен поглощается раствором **Б** (*реакция 7*).

Также установлено, что **Б** может взаимодействовать с солями сильных кислот, например с нитратом таллия (*реакция 8*), а также реагирует с нерастворимыми основаниями, например с гидроксидом платины(II) (*реакция 9*).

Определите неизвестные вещества, объясните описанные химические взаимодействия и запишите все уравнения проводимых реакций. С какой основной проблемой сталкиваются химики при проведении реакций с веществами, подобными соединениям элемента X?