

Задача:

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.

Решение:

1. На данный момент хорошо известны и описаны следующие аллотропные модификации: графит, алмаз, графен, фуллерен, нанотрубка, карбин, лонсдейлит. (Полный балл за 4)

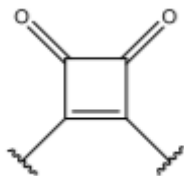
2. Для начала найдем массу углерода исходя из объема его оксида, затем посчитаем его содержание в соединении **B**.

$$m(C) \text{ в } CO_2 = n(CO_2)Mr(C) = \frac{V(CO_2)}{V_m} Mr(C) = \frac{0.0704 \text{ л} * 12 \text{ г/моль}}{22.4 \text{ л/моль}} = 0.0377 \text{ г}$$

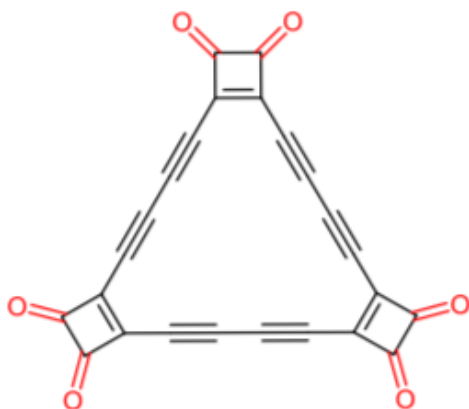
$$\omega(C) = \frac{0.0377 \text{ г}}{0.0503 \text{ г}} = 75\%.$$

Посчитаем эмпирическую формулу оксида: $w(O)=100\%-75\%=25\%$. $M(C_xO)=16/0,25=64\text{г/моль}$.
 Эмпирическая формула – C_4O . Перебором найдем значение брутто-формулы, удовлетворяющее условию. Под молекулярную массу 340-420 г/моль подходит только бруттоформула $C_{24}O_6$.

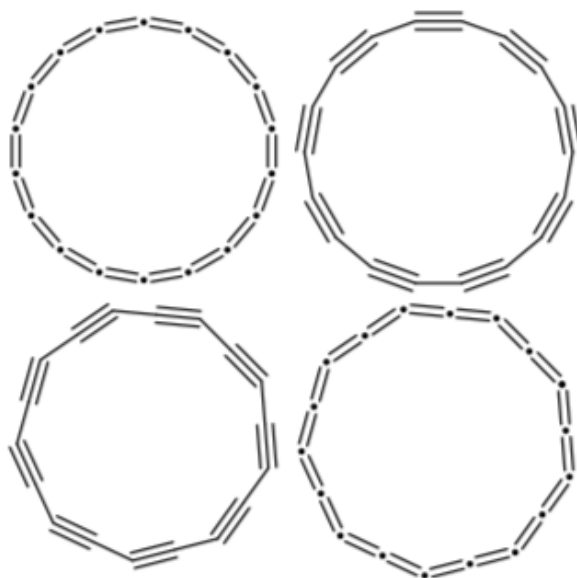
3. Из реакции декарбонилирования и 4-членного цикла можно придумать вот такую структуру:



и дорисовать с 18-членным циклом, учитывая ось симметрии третьего порядка:

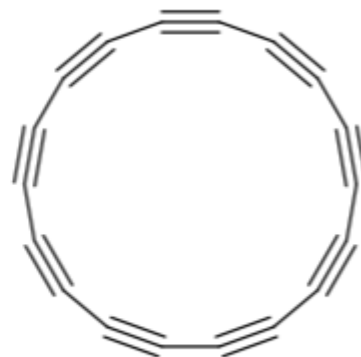
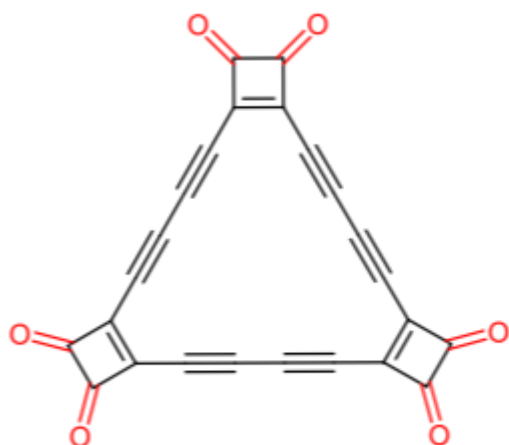


B

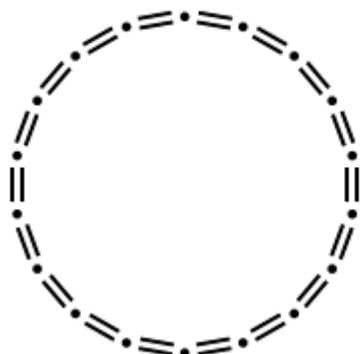


A

A – цикл из 18 углеродов, 18 двойных связей или 9 тройных. Подходит любая структура.



4. При двойной ароматичности ясно, что структура высокосимметричная, а значит, что ни углы, ни длины связей не различаются. Структура будет иметь кумуленовую форму.



5. Длина одинарной и тройной связи отличается. Так же, как и углы (180° и 140°). Каждая тройная связь «напряжена на 40° ».

