Теоретический тур
Задания 11 класса

Задача 1. Хроматы и не только

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Всего	% от общего
4	4	6	8	4	6	6	4	6	8	**56**	**9**

Хромат-ионы в силу заряда и геометрии образуют много нерастворимых в воде солей. Так, например, при взаимодействии раствора дихромата калия с нитратом бария выпадает осадок хромата (а не дихромата) бария, причем раствор над осадком даже в присутствии избытка нитрата бария остается желтым (***реакция 1***). Та же реакция при добавлении ацетата калия идет с образованием большего количества осадка хромата бария, а остаточной желтой окраски раствора не оказывается (***реакция 2***).

1.1. Изобразите структурную формулу хромат- и дихромат-ионов. Опишите словесно их геометрию.

1.2. Запишите уравнения ***реакций 1*** и ***2***.

Известны произведения растворимости хромата серебра ($1.1 \cdot 10^{-12}$) и хромата бария ($1.1 \cdot 10^{-10}$).

1.3. Определите, выпадает ли осадок при смешении равных объёмов насыщенных растворов хромата бария и хромата серебра. Если выпадает, то укажите, какой.

1.4. В чистую воду поместили твердые хромат серебра и хромат бария. Каковы равновесные концентрации ионов бария, серебра и CrO_4^{2-} в растворе над смесью осадков?

1.5. Какая масса осадка выпадает при смешении 100 мл 0.0001 М $Ba(NO_3)_2$ с 100 мл 0.0002 М K_2CrO_4?

В сильнокислой среде из растворов хроматов удается выделить три- и тетрахроматы, имеющие аналогичное хроматам и дихроматам строение.

1.6. Составьте ионные уравнения реакций образования три- и тетрахромат-ионов из дихромат-ионов в кислой среде. Укажите, как лучше получать эти соли – из концентрированных или из разбавленных растворов.

Молибден, аналог хрома по группе, в высшей степени окисления также образует различные анионы, имеющие, однако, совершенно иное строение.

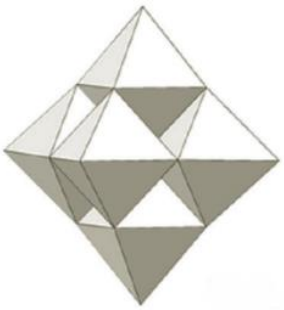
1.7. Определите формулы (в виде $Mo_xO_y^{n-}$) молибдат-ионов, структуры которых изображены на рисунках ниже. Первая структура имеет ось симметрии 2 порядка и состоит из 8 октаэдров. В центре каждого октаэдра находится атом молибдена, в вершинах – кислород.



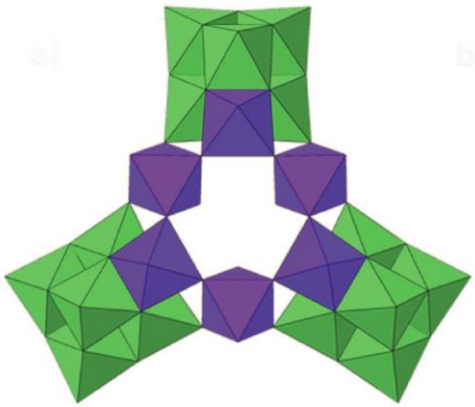


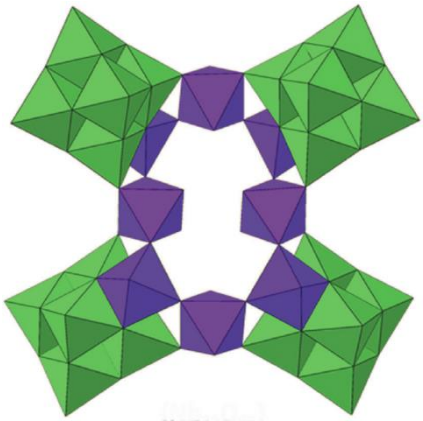
1.8. Какой из двух указанных анионов образуется в более кислой среде? Ответ обоснуйте.

1.9. Еще один металл в растворах образует оксоанионы $M_xO_y^{8-}$, изображенный на рисунке. В этом анионе металл имеет электронную конфигурацию [Kr]. Он имеет 3 оси симметрии четвертого порядка. Определите металл M. Какое количество атомов кислорода в составе этого аниона являются μ_2-атомами (то есть соединяет 2 атома M)?



1.10. Металл M образует также крупные анионы, содержащие кроме металла только атомы кислорода и OH-группы, изображенные на рисунке. В их основе также находятся структурные единицы, описанные в предыдущем вопросе (зеленые), соединенные дополнительными октаэдрами (фиолетовые). Заряд первого иона равен −3, второго −4. Определите их формулы.





Задача 2. Космос не для меня! – Часть 1

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Всего	% от общего
2	1	3	1	6	3	2	6	**24**	**8**

Адиабатическое расширение газа — это термодинамический процесс, в ходе которого газ расширяется без обмена теплотой с окружающей средой. Адиабатическое расширение газа используют в холодильных системах, которые позволяют осуществлять охлаждения различных тел за счет совершения работы, например, в работе компрессора, где газ подвергается сжатию с высокой скоростью, что приводит к нагреванию его и дальнейшему охлаждению при расширении.

При обратимом адиабатическом расширении идеального газа начальная и конечная температуры связаны между собой некоторым соотношением $T = f(T_0,\ V_0, V)$.

2.1. Используя первый закон термодинамики, получите уравнение, связывающее начальные и текущие объём и температуру идеального газа в течение адиабатического процесса. Приведите Ваши выкладки.

2.2. Во сколько раз отличаются конечные температуры при изобарном и адиабатическом расширении 10.00 л идеального газа с c_V = 13 Дж/(моль·K) до втрое большего объёма?

2.3. 0.15 моль идеального газа при температуре 500 K и 2 атм подвергли адиабатическому расширению до 15 л и 171 K. Определите число атомов в молекуле идеального газа и рассчитайте совершенную газом работу.

Обычный домашний холодильник не подходит для космоса, так как его работа зависит от силы тяжести, используемой в компрессорной системе для распределения хладагента. Как известно, сила тяжести в условиях невесомости отсутствует.

В Центре космических полетов имени Годдарда (NASA) ведется разработка адиабатического размагничивающего холодильника (ADR) для использования в космосе. В начале 1980-х годов доктор Стивен Каслз разработал и построил демонстрационную модель холодильника, пригодную для использования на космических станциях. Адиабатическое размагничивающее охлаждение — это метод достижения сверхнизких температур вплоть до 10^{-4} K, не зависящий от гравитации.

С технической точки зрения, образец парамагнетика погружается в жидкий гелий, играющий роль теплоносителя. На этом этапе неспаренные электроны парамагнетика ориентированы случайным образом и суммарное магнитное поле равно нулю. Далее включают мощное магнитное поле и происходит упорядочение магнитных моментов. При этом энтропия системы снижается от значения энтропии неупорядоченного парамагнетика до значения упорядоченного парамагнетика, а температура поддерживается постоянной, поскольку теплота от образца передается окружению. Затем, откачав гелий, прерывают термический контакт между образцом и холодным резервуаром, и убирают внешнее магнитное поле. Это адиабатическая стадия процесса, в ходе которой понижается температура образца, а энтропия не изменяется, хотя вещество переходит обратно из упорядоченного состояния в неупорядоченное. Цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное в конечном итоге приводит к понижению температуры.

2.4. Кратко объясните, почему энтропия образца на последней стадии остается постоянной.

Согласно закону кубов Дебая, теплоемкость твердых веществ вблизи абсолютного нуля пропорциональна кубу температуры $\mathrm{C} = a \cdot T^3$. Для образца парамагнетика мольная изобарная теплоемкость C_p при наложении сильного магнитного поля изменяется от $5{,}49\ \text{Дж} \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ до $4{,}31\ \text{Дж} \cdot K^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 0,7К. Считайте образец парамагнетика идеальным кристаллом.

2.5. Выведите зависимость энтропии образца вблизи абсолютного нуля от температуры в присутствии и отсутствии сильного магнитного поля.

2.6. Качественно на одном графике изобразите зависимость энтропии упорядоченного и неупорядоченного состояния вещества от температуры вблизи 0 K. Отметьте на полученном графике линиями 1 цикл неупорядоченное → упорядоченное → неупорядоченное, описанный выше.

2.7. Рассчитайте количество теплоты, выделяющееся в процессе намагничивания 1 моль образца при 0.7 K.

2.8. Сколько циклов работы ADR потребуется для охлаждения 1 моля образца от 0.7 K до 0.01 K? А сколько циклов нужно для охлаждения до 10^{-4} K?

Задача 3. Космос ~~не~~ для меня! – Часть 2

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	Всего	% от общего
12	4	10	8	8	8	**50**	**7**

В качестве источника охлаждения в адиабатическом размагничивающем холодильнике (ADR) NASA используют соли **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**. Все парамагнитные ионы металлов в составе солей разные, однако они имеют между собой много общего:

- Все соли содержат единственный анион, причем один и тот же.
- Все соли являются кристаллогидратами, растворимыми в воде.
- Две соли изоструктурны и относятся к известному типу двойных солей; три другие соли также изоструктурны и относятся к другому известному классу двойных солей;
- Все соли содержат парамагнитный ион металла в его самой устойчивой степени окисления в кислой среде в водном растворе.
- Все соли не радиоактивны.
- Добавление щелочи к растворам солей **A-F** приводит к выпадению осадка, а для солей **A-C** выпадение осадка сопровождается выделением газа (***реакция 1***). В двух случаях осадок хорошо растворим в избытке щелочи (***реакции 2,3***), в одном случае – осадок растворяется в избытке щелочи с трудом (***реакция 4***), еще в одном случае осадок на воздухе темнеет (***реакция 5***). В двух оставшихся случаях осадок нерастворим в 1М щелочи.
- Молярная масса всех солей в расчете на один парамагнитный ион металла лежит в диапазоне от 370 до 500 г/моль.
- Раствор каждой соли при добавлении раствора хлорида бария или нитрата свинца даёт белый осадок.

Добавление раствора **C** к избытку раствора цианида калия приводит к синему раствору, содержащему четырехзарядные октаэдрические анионы (***реакция 6***); на воздухе синий раствор окисляется с образованием красного раствора (***реакция 7***). Обратное смешение реагентов и использование недостатка цианида калия ведет к образованию осадка, который в безводном состоянии содержит 22.72% калия и 20.94% углерода и содержит 2 типа парамагнитных ионов одного и того же элемента (***реакция 8***). Вещество **F** реагирует с раствором иодида калия с образованием смеси осадков (***реакция 9***), а **A** – с образованием одного осадка (***реакция 10***).

Для определения количества неспаренных электронов в металлах были измерены спиновые магнитные моменты для соответствующих солей (в расчете на 1 парамагнитный ион). Также было измерено массовое содержание воды. Данные представлены в таблице:

	A	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
μ, мБ	6.1	3.9	6.0	8.0	4.0	1.7
$w(H_2O)$, %	44.8	27.3	27.6	19.3	43.3	24.5

3.1. Определите вещества **A-F**.

3.2. Назовите оба структурных типа двойных солей, к которым относятся две и три из 6 солей, соответственно. Как вы думаете, образует ли металл, содержащийся в оставшейся соли, первый или второй тип двойных солей?

3.3. Запишите уравнения ***реакций 1 – 10*** (происходящие в растворе реакции запишите только в ионном виде).

3.4. Изобразите расщепление орбиталей для парамагнитных ионов в составе солей **A** и **E**, заполните орбитали электронами и рассчитайте энергию стабилизации кристаллического поля (ЭСКП).

Осаждение смеси ацетилацетонатов катионов, содержащихся в **A** и **D**, с последующим обжигом (***реакции 11***, ***12***) дает в зависимости условий вещества **1** (w(O) = 18.38%) или **2** (w(O) = 20.36%). Подобные вещества также изучаются как перспективные магнитные материалы.

3.5. Определите формулы **1** и **2**. Запишите ***реакции 11*** и ***12*** их синтеза.

Одно из основных применений соединения катиона, содержащегося в **D**, находят в виде таких комплексов, как однозарядный анион **3.** Его получают прямым взаимодействием лиганда **L** (47.52% углерода, 6.98% водорода, 13.85% азота по массе) с катионами, содержащимися в **D**, при подходящем pH в соотношении 1:1. В ^{1}H-ЯМР спектре **L** в $CDCl_3$ – 3 сигнала (4H, с, 2.5 м.д.; 2H, с 3.3 м.д.; 1H, с, 13 м.д.), последний сигнал пропадает из спектра при снятии его в D_2O.

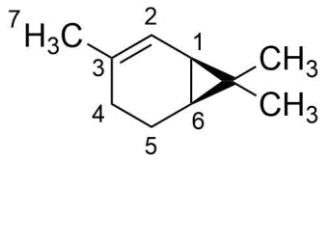
3.6. Изобразите структурную формулу **L** и **3**. Где применяются подобные вещества?

Задача 4. Синтетическая головоломка

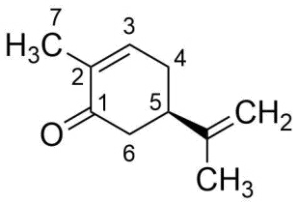
4.1	4.2	4.3.1	4.3.2	4.3.3	4.4	Всего	% от общего
1	12	6	2	6	15	**42**	**7**

Полный синтез сложных терпеноидов во многих случаях начинают с доступных простых представителей данного класса соединений. Правильно подобрать исходное вещество можно по схожести структур с целевым продуктом. Зачастую, удается не только заранее ввести хиральные центры с определенной конфигурацией, но и управлять стереохимией новых центров.

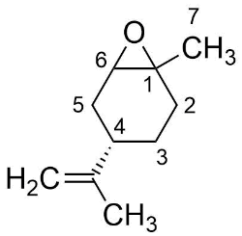
Представленные ниже вещества использовали как исходники для синтеза сложных структур:



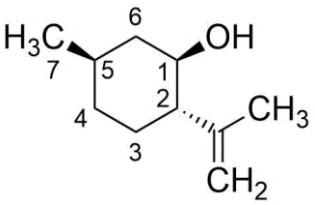
(−)-carene



(−)-carvone



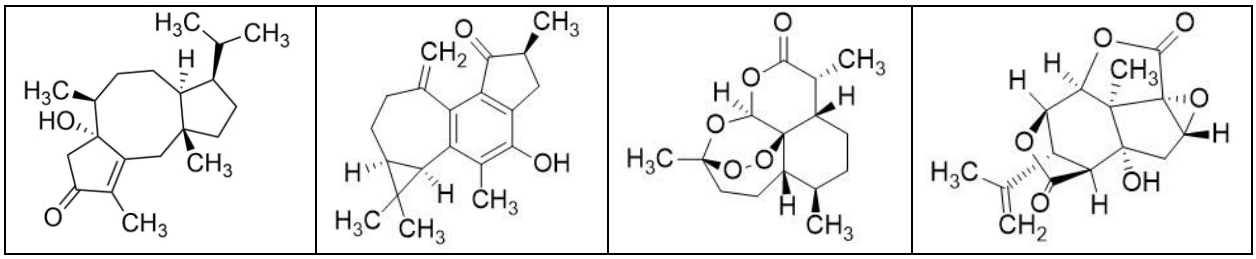
(*S*)-lemonene oxide



isopulegol

4.1. Что означает приставка «(−)-» в названиях первых двух терпеноидов?

4.2. Ниже представлены четыре синтезированных соединения. Соотнесите их с исходными. В поле под соответствующим соединением впишите название исходника (например «(-)-carvone»). Пронумеруйте атомы углерода исходников в составе синтезированных соединений согласно приведенным выше числам. *Все пронумерованные атомы исходников вошли в состав финальных соединений.*

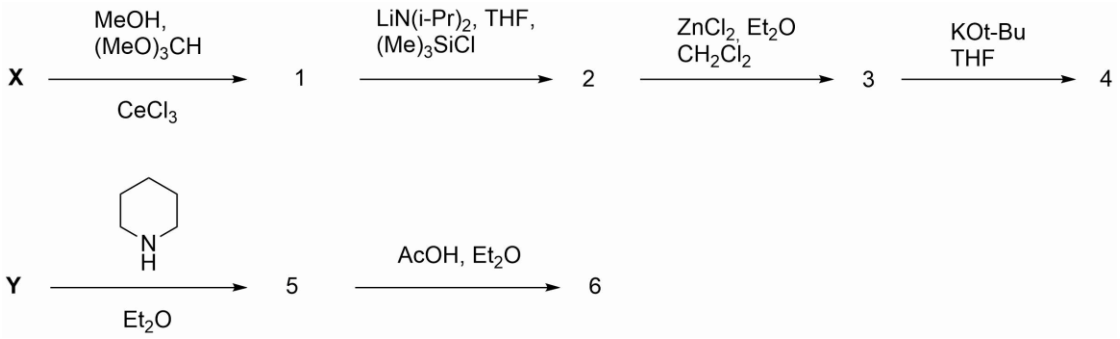


Только в двух из рассмотренных выше случаев происходило изменение размера цикла, содержащегося в исходнике. Эти изменения происходили на первых стадиях синтеза и в обоих случаях был использован схожий подход. На последней стадии формирования этих измененных углеродных остовов были использованы модификации кротоновой конденсации.

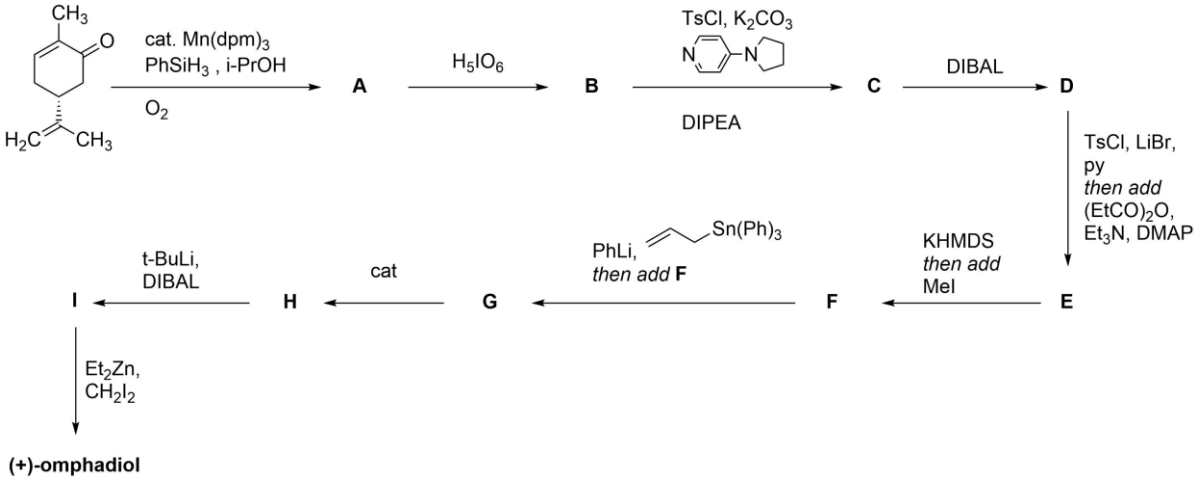
4.3.1. Предложите схему (реагенты и структуры продуктов реакций) преобразования исходников в этих двух случаях. Постарайтесь использовать 2-3 стадии. Реагенты для проведения конденсации не оцениваются (см. следующие пункты).

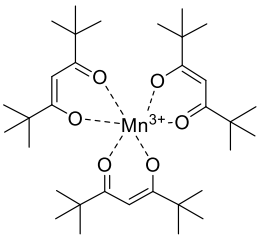
4.3.2. В основных условиях внутримолекулярная кротоновая конденсация может привести к образованию различных продуктов. Какие изомерные соединения могли бы образоваться в основных условиях в результате кротоновой конденсации в обоих случаях (см. предыдущий пункт)?

4.3.3. Для решения этой синтетической проблемы в обоих случаях были использованы концептуально схожие подходы, основавшиеся на различной реакционной способности карбонильных групп. Ниже приведены схемы проведения направленной конденсации для обоих рассматриваемых случаев. Изобразите структурные формулы соединений **1-3, 5**. Соединения **X** и **Y, 4** и **6** были изображены Вами в ответе на вопрос **4.3.1**.

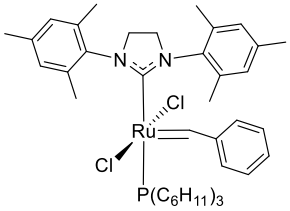


В 2011 году был осуществлен первый полный синтез сесквитерпена (+)-омфадиола, выделенного из грибка *Clavicorna pyxidata*. Это вещество обладает биологическим действием и сложной структурой, основой которой является 5,7,3-сопряженная циклическая система. Ниже приведена схема синтеза:

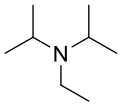




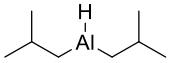
$Mn(dpm)_3$



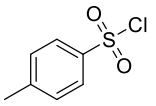
cat



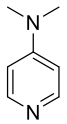
DIPEA



DIBAL



TsCl



DMAP

Дополнительно известно, что:

- соединение **B** содержит 10 атомов углерода;
- на одной из элементарных стадий получения **C** происходит нуклеофильное присоединение;
- соединение **C** бициклическое.

4.4. Изобразите структурные формулы веществ **A-I, (+)-omphadiol**. Стереохимия оцениваться не будет.

Задача 5. Королевская реакция

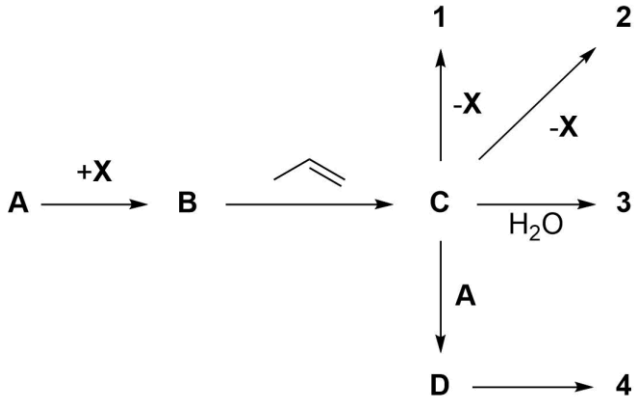
5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6.1	5.6.2	5.6.3	5.7	5.8	Всего	% от общего
2	2	15	5	4	2	5	3	4	6	**48**	**8**

Газ **A** имеет резкий характерный запах и имеет большое значение для химической промышленности. Благодаря своему строению он находит применение в производстве полимеров и органическом синтезе. Само вещество используется в основном как консервант (Е240) и для дезинфекции в медицине. Из-за своей высокой реакционной способности **A** полимеризуется в водных растворах. Высокомолекулярная форма полимера- **POM** (англ.), обладает хорошими свойствами, устойчива и легко поддается обработке. В лаборатории доступен в виде водного раствора с добавлением метанола, который предотвращает полимеризацию. Иногда, впрочем, добавление метанола не требуется. Плотность газообразного **A** близка к плотности воздуха.

5.1. Назовите газ **A** и изобразите его структурную формулу. Расшифруйте аббревиатуру в названии полимера- **POM**.

5.2. В каких случаях при растворении произведенного формальдегида в воде добавление метанола для стабилизации не требуется?

В присутствии катализаторов **A** может взаимодействовать с алкенами, причем в зависимости от условий возможно образование разных продуктов. Ниже приведена схема реакции **A** с пропеном.



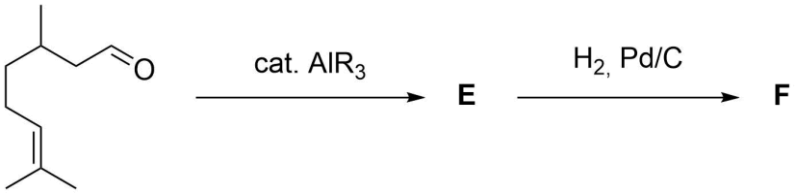
На схеме: **1-4** – продукты реакции; **X, B, B', C, D, D'**- катионы.

5.3. Изобразите структуры **1-2 (*порядок не важен*), 3-4, B-D**. **X** - частица, фигурирующая в подавляющем большинстве механизмов органических реакций, хотя ее письменное обозначение очень далеко от реальной структуры. Запишите обычное для **X** обозначение.

Химик-олимпиадник Рашит предложил красивый одностадийный механизм образования 4 из двух молекул **A** и пропена.

5.4. Изобразите предложенный механизм. Почему протекание реакции по такому механизму маловероятно?

Внутримолекулярный вариант превращения аналогичного образованию 1 или 2 можно использовать для получения ментола из цитронеллаля по схеме ниже.



F – ментол.

5.5. Изобразите структуры **E** и **F** без учета стереохимии.

5.6. Диастереоселективность реакции образования **E** можно объяснить стерическими факторами, которые направляют элементарный акт реакции, в котором образуется связь C−C. Чтобы определить стереохимию **E** Вам предлагается проделать следующие шаги:

5.6.1. Изобразите все возможные изомеры **E**, которые могли образоваться при реакции.

5.6.2. Предполагая, что реакция протекает через шестичленное циклическое переходное состояние, изобразите переходные состояния, которые ведут к каждому из изомеров. Обведите переходное состояние, имеющее наименьшую энергию.

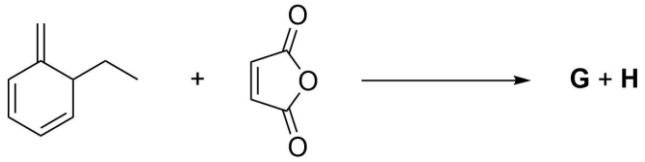
5.6.3. Изобразите преимущественно образующийся изомер **E** и **F**. Укажите конфигурации хиральных центров в **F** по (*R*,*S*)-номенклатуре.

В общем случае, термодинамические и кинетические параметры реакции не зависят друг от друга, хотя бывают и исключения. В приведенном выше примере, предположив связь стабильности продукта и соответствующего ему переходного состояния, возможно на основании термодинамического подхода определить и кинетические особенности реакции. В этом случае термодинамика и кинетика предсказывают один и тот же продукт.

5.7. Приведите примеры случаев (химические реакции, физикохимические явления или параметры), когда сделанные на основе термодинамики выводы можно распространить и на кинетические аспекты и когда такие параллели приводят к неправильным результатам.

Образование **E** можно считать вариантом еновой реакции. Триен, изображенный ниже, может при взаимодействии с малеиновым ангидридом при нагревании давать два

продукта- **G** и **H**. **G** образуется в результате еновой реакции и присутствует в смеси продуктов в большем количестве.



5.8. Изобразите структуры **G** и **H**. Как можно объяснить преимущественное образование **G**?

Задача 6. Растворимость хлора

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	Всего	% от общего
5	2	4	8	4	6	**29**	**8**

Газообразный хлор незначительно растворим в воде. В кислых и нейтральных средах основным равновесием, описывающим растворимость хлора, является реакция 1:

(1) $H_2O + Cl_{2(г)} = H^+ + Cl^- + HClO$

Побочным равновесием является диссоциация хлорноватистой кислоты:

(2) $HClO = H^+ + ClO^-$

Известно, что при pH = 0 и 298 K $E°(HClO/Cl_2)$ = 1.61 В, $E°(Cl_2/Cl^-)$ = 1.36 В, $pK_a(HClO)$ = 7.50, pK_w = 14.00.

6.1. Рассчитайте константу равновесия реакции 1, общую растворимость хлора в воде (в г/л) при равновесном давлении газообразного хлора 1 бар, а также pH раствора в этих условиях.

В действительности подобный расчёт сильно недооценивает растворимость хлора, поскольку в растворе существует и молекулярная форма хлора, то есть реализуется ещё одно равновесие 3:

(3) $Cl_{2(г)} \rightleftarrows Cl_{2(р\text{-}р)}$

Известно, что при парциальном давлении хлора 1 бар его фактическая растворимость равна 6.50 г/л.

6.2. Рассчитайте константу равновесия реакции 3.

Растворимость хлора в чистой воде исследовалась при другой температуре 10 °C как функция давления. Были получены следующие экспериментальные данные:

$P(Cl_2)$ / бар	0.05	0.1	0.2	?	0.8
$s(Cl_2)$ / г/л	1.13	?	2.77	5.64	8.35

Оказалось, что данные из таблицы могут быть линеаризованы, причём свободный член полученной линейной зависимости будет соответствовать константе равновесия реакции 3.

6.3. Укажите, в каких координатах зависимость между указанными величинами будет линейной.

6.4. Определите константы равновесия реакций 1 и 3 при 10 °C и заполните в таблице места, отмеченные знаком вопроса.

6.5. Вычислите энтальпию растворения хлора в воде по реакции 3.

В щелочных средах основной реакцией, отражающей равновесие между газом и раствором, является реакция 4:

(4) $3Cl_{2(г)} + 6OH^- \rightleftarrows 5Cl^- + ClO_3^- + 3H_2O$

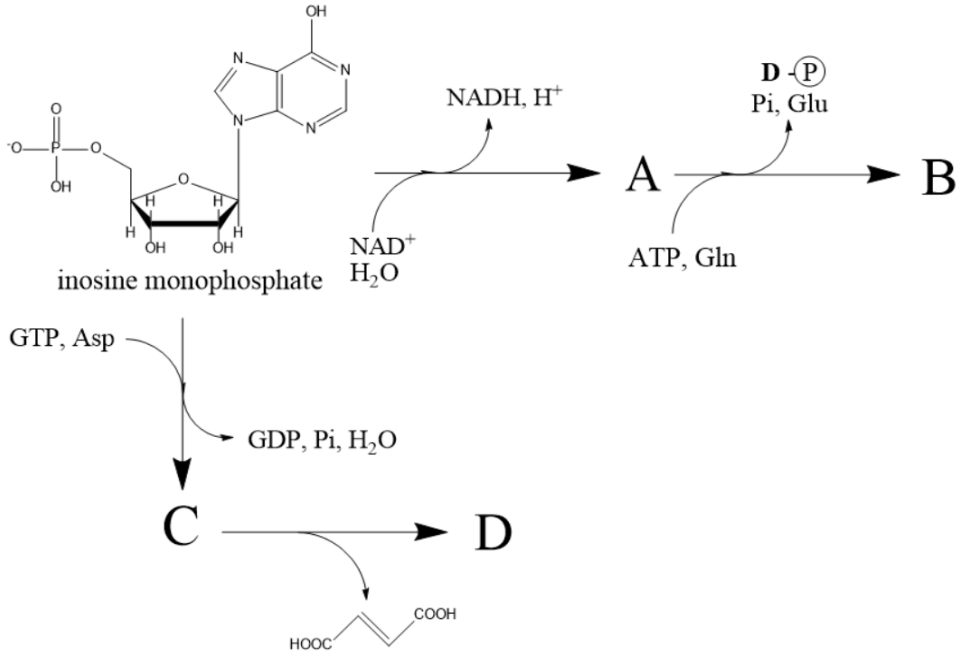
Известно, что константа равновесия этой реакции при 298 K равна $1.136 \cdot 10^{75}$.

6.6. Рассчитайте стандартные электродные потенциалы полуреакций превращения ClO_3^- в Cl^- и $Cl_{2(г)}$ при pH = 14.00.

Задача 7. Биохимическая интуиция

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Всего	% от общего
4	1	1	4	6	**16**	**8**

Инозинмонофосфат играет важную роль в метаболизме, в виде солей используется как пищевая добавка Е630. Рассмотрим следующие схемы биосинтеза, в которых инозинмонофосфат является предшественником важнейших соединений. Данные превращения протекают во всех клетках нашего организма, преимущественно в печени.



7.1. Определите структурные формулы веществ **A**-**D**.

7.2. Для чего на стадиях образования веществ **B** и **C** участвуют ATP и GTP соответственно?

7.3. Назовите вещества **B** и **D**.

Кинетику большинства ферментативных реакций принято описывать уравнением Михаэлис – Ментен. Для простейшей схемы ферментативной реакции уравнение имеет вид:

$$E+S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E+P$$

$$r = \frac{k_2[E]_0[S]}{\frac{k_{-1}+k_2}{k_1}+[S]} = \frac{k_2[E]_0[S]}{K_M+[S]} = \frac{r_{max}[S]}{K_M+[S]}$$

Основные этапы вывода уравнения Михаэлис-Ментен включают:

·Принцип квазистационарности по фермент-субстратному комплексу (ES).

·Выражение необходимых для получения уравнения для скорости образования продукта P концентраций через общую концентрацию фермента $[E]_0$, используя материальный баланс (сумма концентраций всех форм фермента равна общей концентрации).

Если в простейшую схему двухстадийной ферментативной реакции вмешиваются различные типы обратимого ингибирования, уравнение Михаэлис-Ментен имеет свойство

изменять свой вид. При конкурентном ингибировании (когда в кинетической схеме появляется квазиравновесная стадия образования комплекса фермента с ингибитором) оно принимает вид:

$$r = \frac{r_{max}[S]}{\alpha_1 K_M + [S]}$$

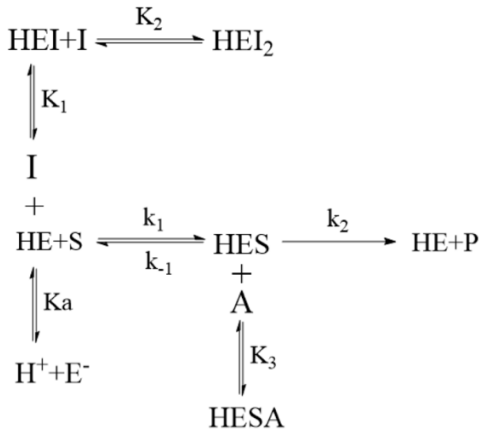
При бесконкурентном (когда в кинетической схеме появляется квазиравновесная стадия образования комплекса фермент-субстратного комплекса с ингибитором):

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{\alpha_2}[S]}{\frac{K_M}{\alpha_2} + [S]}$$

Когда в схему включается два и более ингибиторов различного типа, уравнение принимает вид:

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{\alpha_2}[S]}{\frac{\alpha_1 K_M}{\alpha_2} + [S]}$$

7.4. Рассмотрим схему реакции, катализируемой ферментом, активная форма которого – протонированная. На фермент оказывают влияние два ингибитора – конкурентного и бесконкурентного типа. Выведите уравнение Михаэлис-Ментен, учитывая кислотно-основное равновесие и равновесия форм фермента с ингибиторами. Определите коэффициенты α_1 и α_2. Не забудьте о том, что константы равновесия в биохимии относятся к процессам диссоциации.



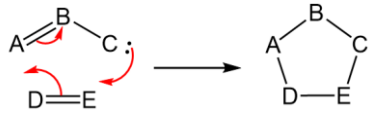
7.5. Разобравшись, каким образом уравнение Михаэлис – Ментен меняет свой вид в зависимости от типа ингибирования, можно установить полноценную схему, всего лишь посмотрев на коэффициенты. Для следующих уравнений Михаэлис – Ментен изобразите схему ингибирования, подписав соответствующие константы подобно схеме из п.4.

$$r = \frac{\frac{r_{max}}{1 + \frac{[C]}{K_5} + \frac{[D]}{K_6}} \cdot [S]}{\frac{1 + \frac{[A]}{K_1} + \frac{[A][B]}{K_1 K_2} + \frac{[A]^2}{K_1 K_3} + \frac{[B]^2}{K_4}}{1 + \frac{[C]}{K_5} + \frac{[D]}{K_6}} \cdot K_M + [S]}$$

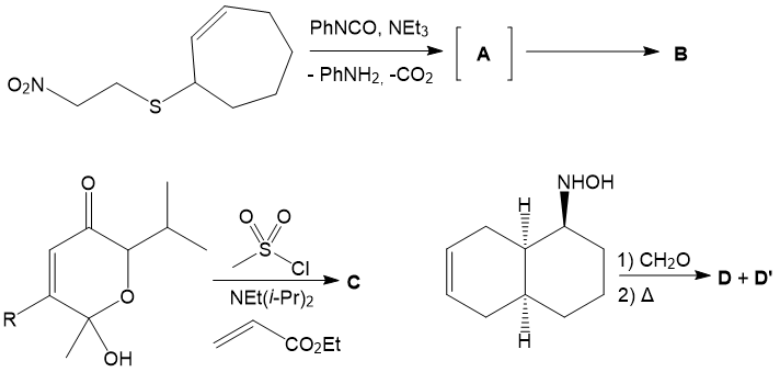
Задача 8. 3+2

8.1	8.2	Всего	% от общего
5	22	**27**	**8**

(3+2) Циклоприсоединение является одним из стандартных приемов образования пятичленных циклов. Общая схема подобных реакций (без зарядов) выглядит следующим образом:



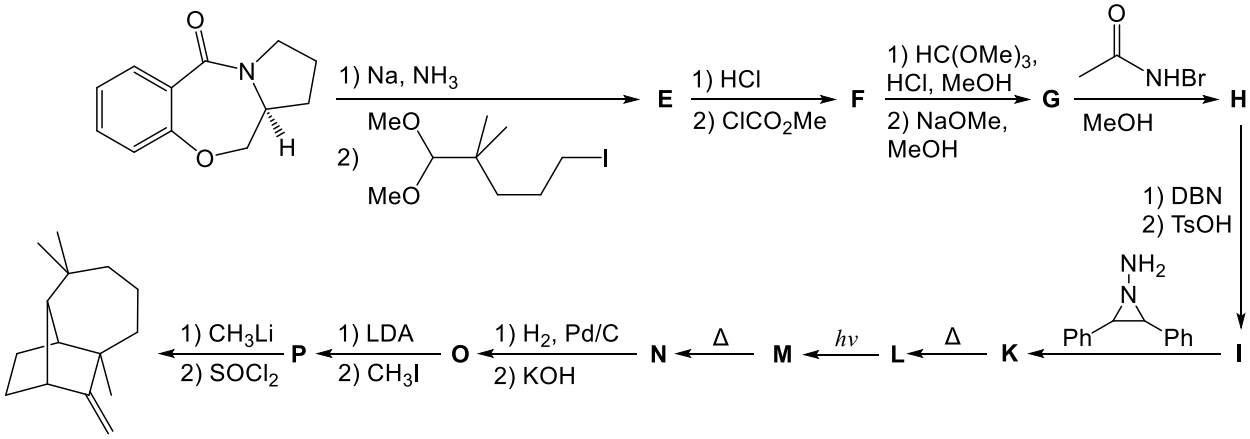
Ниже представлены 3 примера использования (3+2) циклоприсоединения в синтезе.



При получении **B** роль диполя играет нитрил-оксид **A**, при получении **C** – пириллиевый интермедиат, при получении изомеров **D** и **D'** – нитрон. **D** и **D'** отличаются только способом присоединения диполя к двойной связи (при ответе на п.1 их порядок не важен).

8.1. Изобразите структурные формулы **A** – **D**, **D'**.

Реакция (3+2) циклоприсоединения диазосоединения к двойной связи C=C была использована в синтезе лонгифолена.



longifolene

Известно, что:

- появляющийся в **E** стереоцентр имеет *S*-конфигурацию;

- молекулярные формулы **F**, **G**, **K**, **L**: $C_{21}H_{31}NO_6$, $C_{18}H_{30}O_5$, $C_{29}H_{32}N_2O_3$ и $C_{15}H_{20}N_2O_3$, соответственно;

- на стадии F → G при обработке метилатом натрия в результате замещения при карбонильном атоме уходящей группой является алкоголят-ион.

8.2. Изобразите структуры **E** – **P**.

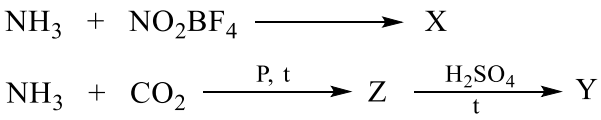
Задача 9. Лисичка

9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	Всего	% от общего
16	6	6	8	12	**48**	**7**

Взрывоопасное вещество под названием FOX-12 (не являющемся аббревиатурой) интенсивно исследуется с момента его открытия в 90-е годы XX века. FOX-12 представляет собой соль азотсодержащих катиона и аниона, которую получают по реакции обмена:

$$X + Y \rightarrow FOX\text{-}12 + NH_4HSO_4$$

Исходные вещества синтезируются следующим образом:



$$NH_3 + NO_2BF_4 \longrightarrow X$$

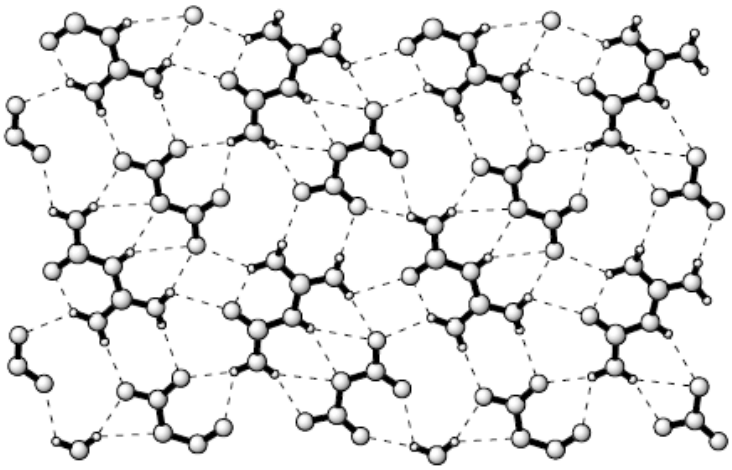
$$NH_3 + CO_2 \xrightarrow{P,\ t} Z \xrightarrow[t]{H_2SO_4} Y$$

При этом известно, что катион соли Y образуется при конденсации двух молекул Z, что сопровождается выделением молекулы воды.

9.1. Приведите брутто-формулы и изобразите структурные формулы соединений X-Z, а также соли FOX-12.

9.2. Депротонированная форма катиона FOX-12 имеет несколько неэквивалентных донорных атомов, способных присоединить протон. Укажите все неэквивалентные донорные атомы в порядке возрастания их основности.

В кристалле FOX-12 образует плоские слои, внутри которых молекулы связаны сеткой водородных связей. Структура слоя изображена на рисунке, где водородные связи изображены пунктиром:



9.3. Установите количество водородных связей в расчёте на: а) формульную единицу FOX-12; б) катион FOX-12; в) анион FOX-12.

При нагревании до 200 °C FOX-12 начинает интенсивно разлагаться. Процесс разложения включает в себя множество параллельно протекающих реакций. Для анализа продуктов разложения исследователи воспользовались методом масс-спектрометрии и помимо ожидаемых пиков с отношением m/z 44, 28 и 18 обнаружили ряд сигналов с отношением массы к заряду 60, 43, 42 и 16.

9.4. Установите частицы с отношением массы к заряду 60, 43, 42 и 16, наблюдаемые в спектре разложения FOX-12.

Для определения термохимических параметров FOX-12 1.043 г образца сожгли в калориметрической бомбе, которая предварительно была откалибрована посредством сжигания бензойной кислоты. При сгорании навески бензойной кислоты массой 0.410 г наблюдалось повышение температуры на 0.602 K. В случае FOX-12 указанной массы температура калориметра повысилась на 0.406 K. Теплота сгорания бензойной кислоты составляет 3228 кДж/моль.

9.5. Определите стандартную теплоту сгорания и стандартную теплоту образования FOX-12, если теплоты образования углекислого газа и жидкой воды равны соответственно 393.5 и 285.8 кДж/моль.