

РАЗДЕЛ I. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

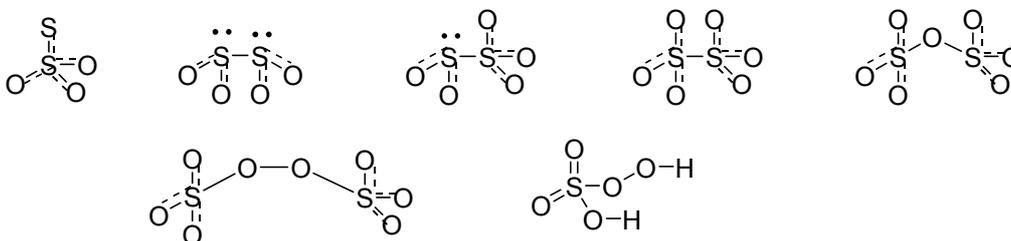
Задача 1 (авторы Розанцев Г.М., Шварцман В.Е.)

1. $E_m O_{n+5}^{2-} \frac{mA_E}{mA_E + 16n} = 0.572$; $E_m O_{n+5}^{2-} \frac{mA_E}{mA_E + (n+5)16} = 0.334$. Решая систему

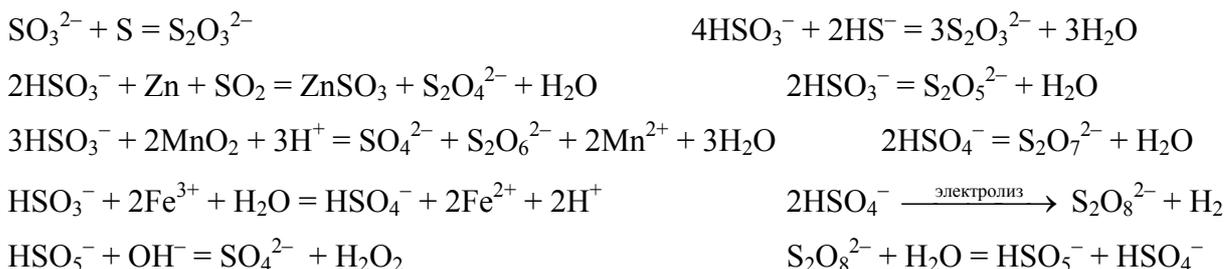
уравнений, получим $A_E = 64.2/m$ (1 балл). При $m = 2$ $A_E = 32.1$ (г/моль) и $E - S$ (0.5 балла).

$n = 3$ (0.25 балла). $EO_n^{2-} - SO_3^{2-}$; $HEO_n^- - HSO_3^-$; $HEO_{n+1}^- - HSO_4^-$; $EO_{n+1}^{2-} - SO_4^{2-}$; $EO_{n+2}^- - HSO_5^-$; $I - S_2O_3^{2-}$; $II - S_2O_4^{2-}$; $III - S_2O_5^{2-}$; $IV - S_2O_6^{2-}$; $V - S_2O_7^{2-}$; $VI - S_2O_8^{2-}$ (по 0.25 балла за каждый из I – VI и HSO_5^- , всего 3.5 балла).

2. (по 0.25 балла за структуру, всего 1.75 балла)

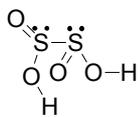


3. (по 0.25 балла за реакцию, всего 2.5 балла)



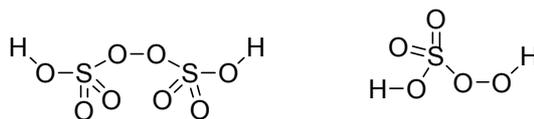
4. OH-группы у моноядерных кислот связаны с одним атомом серы и различие в

константах 5 – 6 порядков $H-O-\overset{\overset{O}{\parallel}}{S}-O-H$. В случае $H_2S_2O_4$ OH-группы у разных атомов серы:



и константы мало отличаются (всего 0.25 балла).

5. Второй H связан с пероксидной группой (всего 0.25 балла).



6. $H_2SO_3 = H^+ + HSO_3^- \quad K_1 = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$ $HSO_3^- = H^+ + SO_3^{2-} \quad K_2 = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$

$2HSO_3^- = S_2O_5^{2-} + H_2O \quad K = \frac{[S_2O_5^{2-}]}{[HSO_3^-]^2} \quad C = [H_2SO_3] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] + 2[S_2O_5^{2-}] =$

$$\frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_3^-]}{K_1} + [\text{HSO}_3^-] + \frac{K_2[\text{HSO}_3^-]}{[\text{H}^+]} + 2K[\text{HSO}_3^-]^2 = [\text{HSO}_3^-] \left(\frac{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2}{K_1[\text{H}^+]} \right) + 2K[\text{HSO}_3^-]^2$$

$$[\text{HSO}_3^-]^2 + 7.563[\text{HSO}_3^-] - 0.7143 = 0 \quad (0.75 \text{ балла})$$

$$[\text{HSO}_3^-] = 9.33 \cdot 10^{-2} \text{ (моль/л)}$$

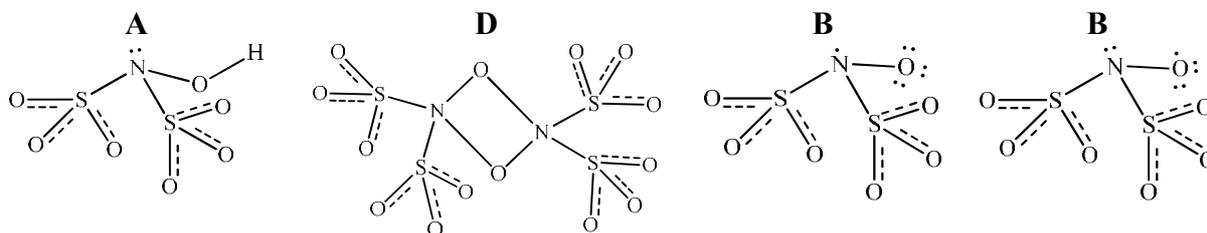
$[\text{S}_2\text{O}_5^{2-}] = 6.1 \cdot 10^{-4}$; $[\text{SO}_3^{2-}] = 5.9 \cdot 10^{-6}$; $[\text{H}_2\text{SO}_3] = 5.5 \cdot 10^{-3}$ (моль/л) (по 0.25 балла за каждую концентрацию, всего 1.75 балла).

7. В **D** и **B** нет водорода и есть кислород с $w_{\text{O}} = 100 - 23.92 - 5.22 - 29.14 = 41.78\%$. Тогда $v_{\text{S}} : v_{\text{N}} : v_{\text{K}} : v_{\text{O}} = 23.92/32.1 : 5.22/14.0 : 29.14/39.1 : 41.78/16.0 = 2 : 1 : 2 : 7$ и **B** – $[\text{ON}(\text{SO}_3)_2]^{2-}$ (1 балл). Учитывая содержание элементов, магнитные свойства, число и длину связей N–O можно считать, что анион в **D** является димером аниона **B**, а соль **D** – $\text{K}_4[\text{ON}(\text{SO}_3)_2]_2$ (0.5 бала).

В **A**, кроме кислорода, есть и водород, содержание которого очень мало. Близость массовых долей элементов позволяет предположить, что в **A** есть группировка $\text{ON}(\text{SO}_3)_2$ такая же, как в **D** и **B**. Тогда $w_{\text{O}} = (23.83 \cdot 16.0 \cdot 7) / (32.1 \cdot 2) = 41.57\%$, $w_{\text{H}} = 100 - 23.83 - 5.20 - 29.03 - 41.57 = 0.37\%$, $v_{\text{S}} : v_{\text{N}} : v_{\text{K}} : v_{\text{O}} = 23.83/32.1 : 5.20/14.0 : 29.03/39.1 : 41.57/16.0 : 0.37/1.0 = 2 : 1 : 2 : 7 : 1$, **A** – $\text{K}_2[\text{HON}(\text{SO}_3)_2]$ (1 балл).



8. Структурные формулы **A**, **D** и 2-х вариантов **B** (по 0.25 бала за структуру)



Длина связи N–O зависит от кратности связи, которую можно получить методом ЛМО.

Для длинной связи N–O можно предложить два варианта диаграммы ЛМО, из которых кратность связи $(2-1)/2 = 0.5$ (0.75 балла)	Для короткой связи диаграмма ЛМО, свидетельствует о том, что кратность связи N–O $(2-0)/2 = 1$ (0.25 балла, всего 2 балла)

Задача 2 (автор Хвалюк В.Н.)

Например, белый фосфор P_4 – правильный тетраэдр из атомов фосфора, гексагидрогексаборат(2–) натрия $\text{Na}_2[\text{B}_6\text{H}_6]$ – правильный октаэдр из атомов бора, кубан C_8H_8 – правильный куб из атомов углерода. Приемлемы и иные примеры (3 по 0.5 балла, всего 1.5 балла)

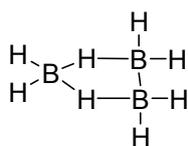
51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
II теоретический тур	Решения

1. В додекагидрододекаборат(2-) анионе есть только два типа связей: В-Н и В-В. Первых в анионе 12, поскольку имеется 12 атомов водорода. В условии сказано, что в икосаэдре 20 граней, представляющих собой правильные треугольники. Каждая сторона этого треугольника, это связь В-В. Поскольку каждая сторона треугольника одновременно принадлежит двум смежным треугольникам, то число ребер во всем икосаэдре (оно равно числу связей В-В) равно $\frac{20 \cdot 3}{2} = 30$. В анионе имеется 12 электронов от 12 атомов водорода, 36 электронов от 12 атомов бора и 2 электрона от общего заряда аниона, всего $12 + 36 + 2 = 50$ электронов, или 25 электронных пар. Связь В-Н является обычной двухцентровой двухэлектронной ковалентной связью ($2s-2e$), которая осуществляется одной общей парой электронов. Поэтому кратность этой связи равна 1 (1.5 балла)

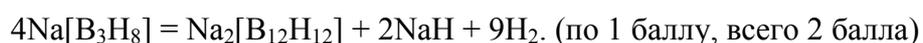
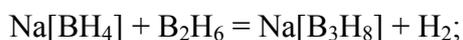
На образование 12 связей В-Н необходимо 12 пар электронов. Связь между атомами бора не может быть обычной ($2s-2e$), так как не хватит электронов на все связи. Это связи многоцентровые (характерные для бора и его гидридов). На образование 30 таких связей остается $25 - 12 = 13$ пар электронов. Поэтому, кратность каждой В-В связи равна $\frac{13}{30} = 0.433$ (2 балла, всего 3.5 балла)

Это не может быть кислота $H_2[B_{12}H_{12}]$, поскольку это не что иное как $B_{12}H_{14}$, который, как сказано в условии, не существует. Из водного раствора выделены $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}] \cdot nH_2O$. Реально, выделены кислоты с $n = 4$ и 5. Оценивается расчет с любым n , либо $n = 0$, т.е. $(H_3O)_2[B_{12}H_{12}]$. Массовая доля бора в такой кислоте равна 72.12 % (формула 2 балла, массовая доля 1 балл, всего 3 балла)

2. Структурная формула октагидротриборат(2-) аниона (1 балл):

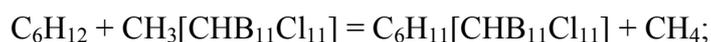


3. Уравнения реакций получения додекагидрододекабората(2-) натрия:



4. У атома углерода имеется 4 электрона, а у атома бора – 3. Замена атома бора на атом углерода приводит к появлению дополнительного электрона, поэтому для сохранения изоэлектронности и ароматичности аниона его заряд должен быть равен равен 1-. Его формула $[CHB_{11}H_{11}]^{1-}$. После хлорирования цезиевой соли образуется анион $[CHB_{11}Cl_{11}]^{1-}$. Формула карборановой суперкислоты – $H[CHB_{11}Cl_{11}]$ (2 балла)

5. При промывке соли $CH_3[CHB_{11}Cl_{11}]$ гексаном протекает образование новой соли:



51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
II теоретический тур	Решения

Однако в процессе получения вторичный карбокатион $C_6H_{11}^+$ изомеризуется в более устойчивый третичный и образуется соль, в которой катионом является третичный метилциклопентиловый карбокатион (уравнение – 0.5 балла, структура – 0.5 балла, всего 1 балл):



Резкое повышение кислотных свойств при замене связей В–Н на связи В–Сl можно связать с большей электроотрицательностью хлора. Тогда замена атомов хлора на атомы фтора должна привести к еще более сильному эффекту. Действительно, в 2013 году была синтезирована суперкислота $H[CHB_{11}F_{11}]$, которая в данный момент является самой сильной суперкислотой. Массовая доля бора в ней равна 34.78 % (формула – 0.5 балла, массовая доля – 0.5 балла, всего 1 балл).

Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Главными веществами схемы являются девять бинарных веществ **A–I**. Анализ схемы показывает, что один из элементов это водород, ведь действие кислорода на **F** ведет к получению кислоты **L**. Пока мы не знаем - водород это **X** или **Y**.

Также мы можем найти молекулярную массу вещества **H**, зная, что **H·HCl** содержит один атом хлора.

$$M(H + HCl) = \frac{A_r(Cl)}{w_{Cl}} \cdot 100\% = \frac{35.5}{42.5} \cdot 100\% = 83.5 \text{ г/моль}$$

Получается, что молярная масса **H** – 47 г/моль. Можно с уверенностью сказать, что в состав вещества не входят неметаллы третьего периода Si, P, S, так как в состав молекулы не может войти больше одного такого атома, а с одним атомом, количество атомов водорода будет большим. Атомы хлора и аргона исключились автоматически. Остается тогда вторая группа элементов. **H** не может быть углеводородом, так как их молекулярная масса всегда четное число. Остается тогда бор и азот: мы имеем два варианта N_3H_5 и V_4H_4 .

Далее попробуем расшифровать треугольник **K–A–B**.

Молекулярная масса газа **W**: $M = \rho \cdot V_M = 1.964 \cdot 22.4 = 44$ г/моль позволяет нам сделать вывод, что это CO_2 или N_2O . Исходя из того, что есть всего несколько возможных реакций получения веселящего газа, мы можем предположить, что **W**, скорее всего, CO_2 .

Запишем реакцию **K**→**B** с известными веществами:



Из закона сохранения массы мы видим, что молекулы **K** и **B** отличаются на фрагмент CO , т.е. на 28 г/моль. Рассчитаем молекулярные массы двух веществ по пропорции, обозначая молярную массу **B** через x :

51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
II теоретический тур	Решения

$$\frac{0.72}{x+28} = \frac{0.384}{x} \Rightarrow x=32$$

Таким образом молярная масса **B** – 32, либо кратное число. Если предположить, что молекулярная масса 32 г/моль, мы не получаем единной комбинации с бором, а только с азотом: N₂H₄ (гидразин). **K** – N₂H₄CO (мочевина). Тогда вещество **A** – Аммиак:



Тогда вещество **H** – это N₃H₅ и учитывая то, что N₃H₅·HCl получается из гидразина и **J**, как единственный продукт, **J** – NH₂Cl. Формулу **H** можно однозначно записать как H₂N–NH–NH₂ (триазан). Мы видим, что она структурно похожа на формулу мочевины: H₂N–CO–NH₂, что еще раз подтверждает правильность нашего решения.

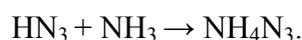
Далее мы по следующей реакции видим, что газ **G** - диазен- N₂H₂ (HN=NH):



Таким образом, мы полностью расшифровали левую половину схемы.

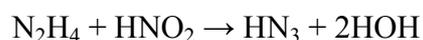
Перейдем к правой половине схемы. Рассмотрим схему **B**→**C**→**E**, где из гидразина получается жидкость **C** (выход 80%) и потом гидразин снова участвует в реакции, чтобы образовать соль **E** (выход 95%). Предположим, что у нас есть 1 моль **B** из него мы получаем 0.8 моль **C** (с учетом выхода) на реакцию с которым израсходовалось еще 0.8 моль гидразина с образованием 0.76 моль соли **E** (выход 95%). Таким образом, из 1.8 моль гидразина мы получили 0.76 моль соли **E**. Теперь мы можем найти молекулярную массу соли **E**. Количество гидразина $\nu = 0.864/32 = 0.027$ моль, из него мы получим 0.0114 моль соли **E** откуда $M_E = 0.855/0.0114 = 75$ г/моль. Эта молекулярная масса соответствует веществу N₅H₅, которое мы можем также записать как N₂H₄·HN₃ (N₂H₅N₃).

Получается, что **C** – это азотистоводородная кислота или азид водорода HN₃. Соль **D**, как видно из реакции : NH₄N₃.



Интересно, что соль **D** получается изомеризацией ковалентного вещества **I**, которое имеет также формулу N₄H₄, учитывая его схожесть с N₂H₂ и то, что он разлагается на гидразин и азот, позволяет нам заключить, что его структура H₂N–N=N–NH₂ (тетразан).

Далее **M** – это соль [H₂N₃⁺][SbF₆⁻] исходя из реакции: HN₃ + SbF₅ + HF → [H₂N₃⁺][SbF₆⁻] Нестабильное вещество **F** – NH (моногидрид азота). Это подтверждается реакциями его получения из азидной кислоты и последующее превращение в газ N₂H₂ (димеризация). Также NH реагирует с кислородом и логично предположить, что образуется азотистая кислота HNO₂ (**L**), что подтверждается параллельно реакцией гидразина с **L**:

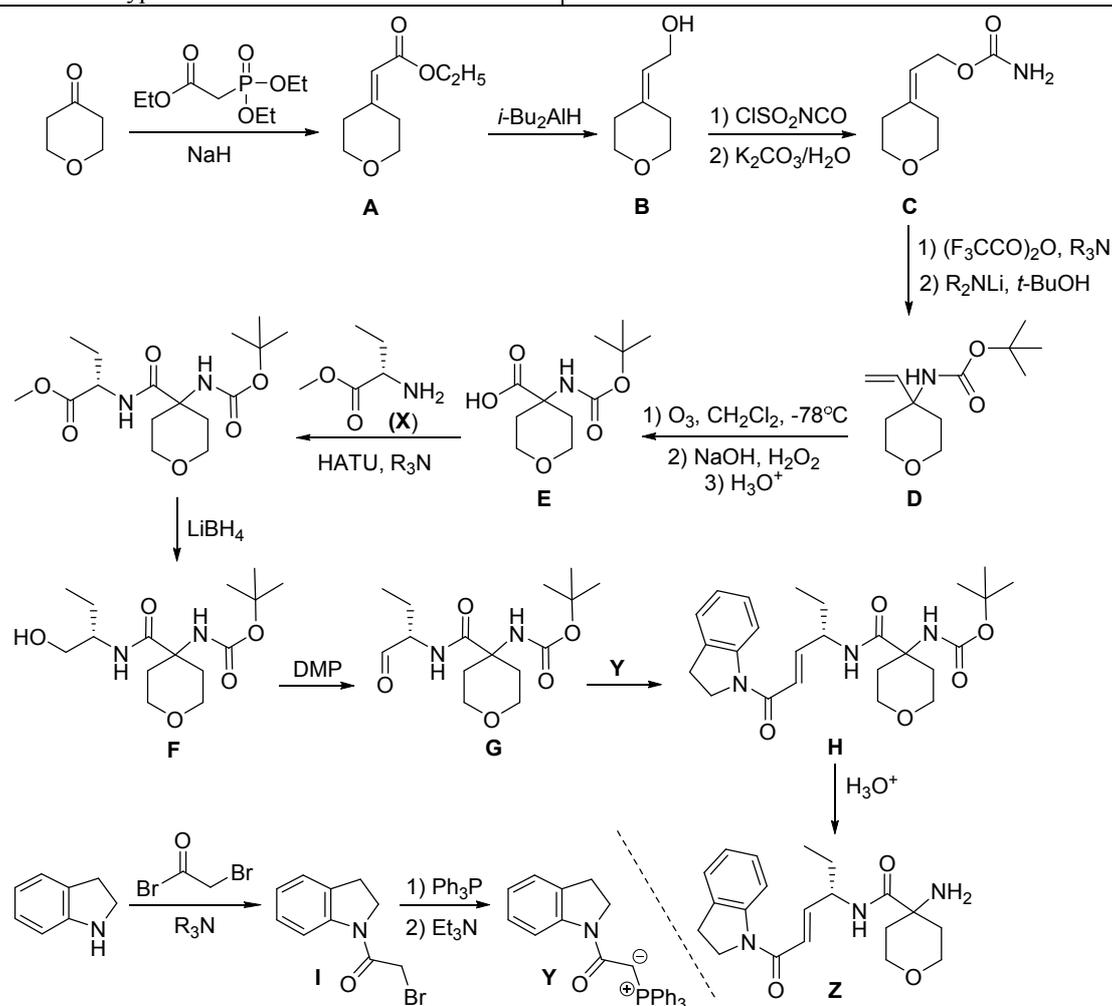


И по последней реакции: HN₃ + HNO₂ → N₂O + N₂ + HOH, мы расшифровываем **Z** – N₂O.

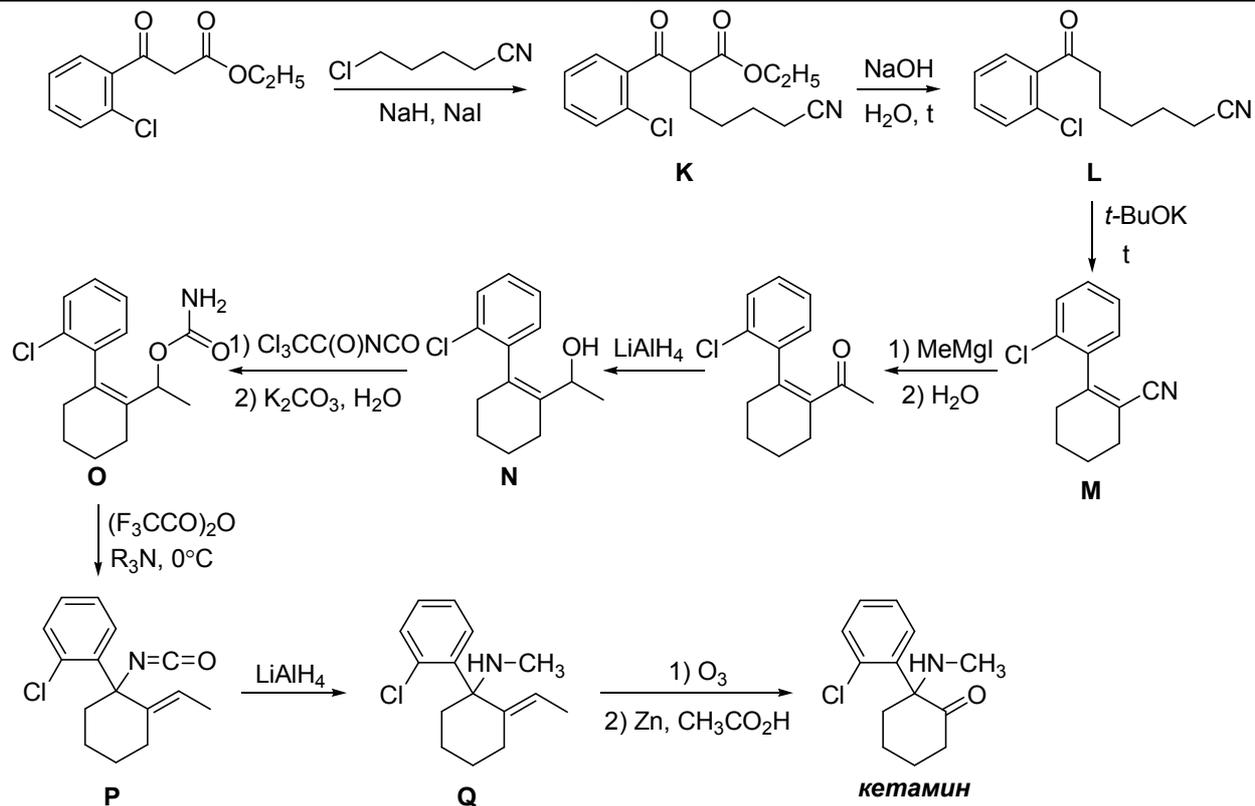
РАЗДЕЛ II. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Плодухин А.Ю., Трушков И.В.)

1. Из брутто-формулы **A** видно, что при образовании этого соединения в исходную молекулу вводится 4 атома углерода, 6 атомов водорода и 1 атом кислорода. Учитывая тип реагента, можно твердо сказать, что это – реакция олефинирования по Хорнеру-Уодсворту-Эммонсу, и карбонильный атом кислорода замещается на фрагмент $=\text{CHCO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Диизобутилалюмогидрид – восстановитель, используемый для превращения сложных эфиров либо в спирты, либо в альдегиды в зависимости от условий проведения реакции. Поскольку **B** реагирует далее с изоцианатом, можно сделать вывод, что это спирт, а не альдегид. Образовавшийся аллилкарбамат **C** обрабатывают трифторуксусным ангидридом в присутствии триалкиламина, а затем сильным основанием и *трет*-бутанолом. Эти стадии явно соответствуют тем, что приведены в условии для превращения аллилцианатов в аллилизотиоцианаты (перегруппировка Ишикавы). Следуя приведённой схеме с механизмом этой перегруппировки, можно написать структуру соединения **D**. Озонирование и окислительное расщепление озонида превращает **D** в соответствующую кислоту, которую вводили в реакцию образования амидной связи. Открытая структура полученного продукта позволяет написать как формулу **E**, так и формулу реагента **X**. Боргидрид лития селективно восстанавливает сложный эфир, не затрагивая менее активные амидную и карбаматную функции. В результате образуется спирт **F**, который окисляется «мягким» периодином Десса-Мартина в альдегид **G**, который вступает в реакцию Виттига с илидом фосфора **Y** (цвиттер-ионной частицей), образуя алкен **H**. Кислотный гидролиз удаляет *трет*-бутилоксикарбонильную группу. Две амидные группы при этом не расщепляются, что однозначно следует из молекулярной формулы **Z**. Структура **Y** не вызывает серьезных вопросов. Индолин ацилируется бромацетилбромидом (ацилбромид активнее алкилбромида; кроме того, если бы на этой стадии шла реакция алкилирования, невозможно было бы образование цвиттер-ионной частицы). Образовавшийся амид реагирует с трифенилфосфином по реакции нуклеофильного замещения, образуя четвертичную фосфониевую соль, которая легко депротонируется основанием с образованием илида фосфора, который является примером цвиттер-ионов. Таким образом, можно написать все структуры, зашифрованные на первой схеме (12 структур по 0.75 балла, всего 9 баллов).



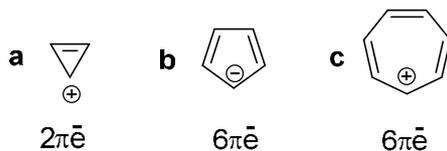
2. На второй схеме первая стадия – алкилирование енолят-иона, образованного при депротонировании кетозфира, при катализе иодидом натрия (сильный нуклеофил, иодид-ион, быстро замещает хлор в алкилирующем агенте, образуя алкилиодид, в котором иод выступает уже в роли очень хорошей уходящей группы при реакции с нуклеофильным енолят-ионом). Щелочной гидролиз продукта **K** сопровождается декарбоксилированием. Образовавшийся при этом кетон **L** вступает во внутримолекулярную альдольно-кетоновую конденсацию, в которой в качестве метиленовой компоненты выступает CH_2 -группа в α -положении к нитрильной. Продуктом этой конденсации является 2-арил-1-цианогексен **M**, который атакуется реактивом Гриньяра по нитрильной группе; гидролиз продукта даёт кетон, структура которого открыта. Восстановление этого кетона даёт аллиловый спирт **N**, вступающий в реакцию с трихлорацетилизозианатом, образуя карбамат **O**, подвергающийся перегруппировке Ишикавы. Полученный аллилизозианат **P** при восстановлении LiAlH_4 даёт 1-арил-1-метиламино-2-этилиденциклогексан **Q**, при озонировании которого разрывается связь $\text{C}=\text{C}$ и образуется связь $\text{C}=\text{O}$.



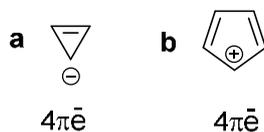
(8 структур по 0.75 балла, всего 6 баллов).

Задача 2 (автор Швед Е.Н.)

1. С учетом числа делокализованных π -электронов ароматическими (А) являются следующие ионы:



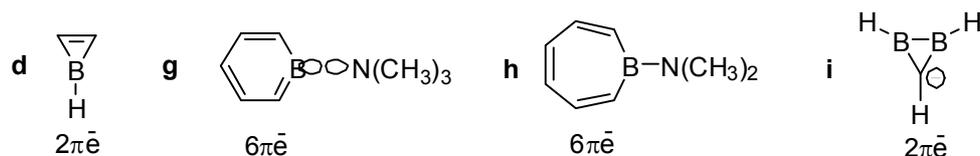
Антиароматическими (АА) являются два иона, которые не могут принимать неплоскую конформацию.



Циклогептатриенильный анион, как и циклооктатетраен, может принять неплоскую конформацию, в которой дестабилизирующий эффект антиароматичности отсутствует; этот анион является неароматическим (НА). Это доказано тем, что кислотность циклогептатриена примерно равна кислотности 1,3-пентадиена (по 0.25 балла за каждый правильный ответ, всего 1.5 балла).



2. К структурам ароматическим (**A**) относятся гетероциклы:

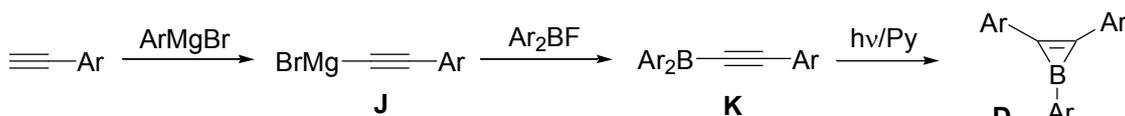


Два других гетероцикла являются неароматическими (**HA**).



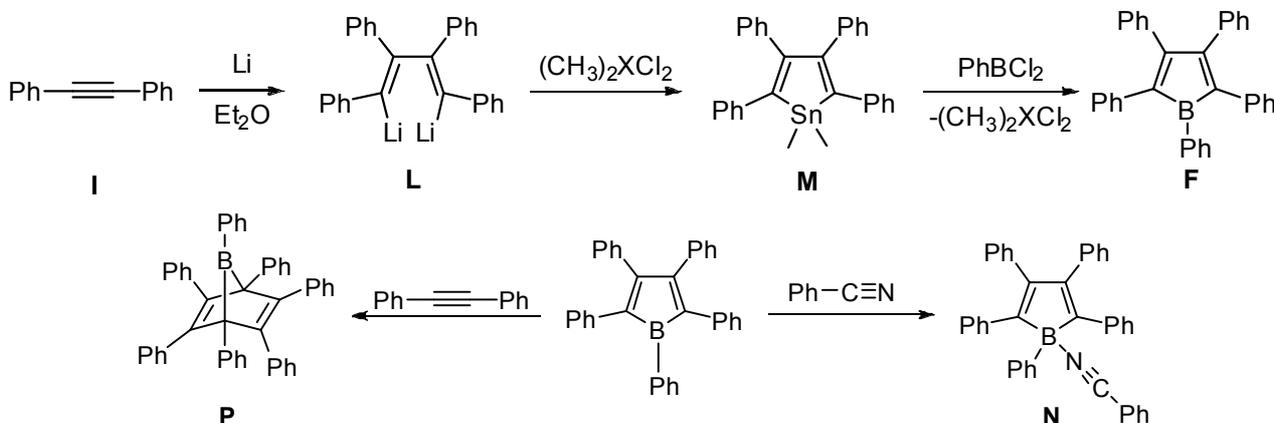
В соединениях **d**, **h** и **i** свободные орбитали атомов бора участвуют в образовании обобщенного π -электронного облака ароматической системы. В соединении **g** свободная орбиталь атома бора расположена перпендикулярно π -орбиталям, образующим ароматическую систему. В соединениях **e** и **f** гетероатомы имеют тетраэдрическую конфигурацию, свободная орбиталь атома бора и занятая орбиталь атома азота не взаимодействуют с π -орбиталями кратных связей (по 0.25 балла за каждый правильный ответ, всего 3 балла).

3. С учетом, что соединение **D**, содержащее цикл **d**, – изомер **K**, схема получения **D**:



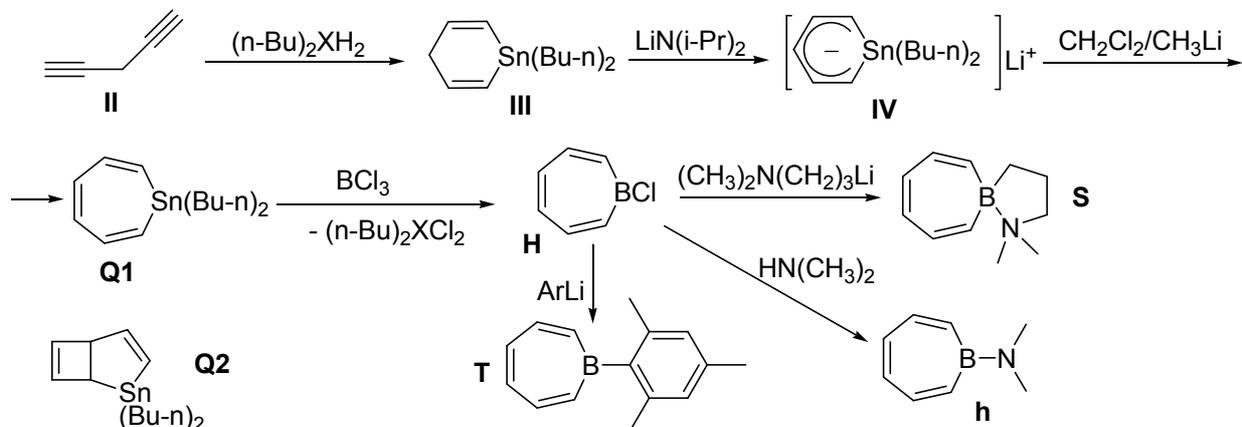
Содержание углерода в соединении **D** подтверждает этот вывод (по 0.5 балла за структуру, всего 1.5 балла)

4. Так как **F** – пентафенилпроизводное с циклом **f**, $M(\mathbf{F}) = 444.384$ г/моль. Тогда $M(\mathbf{M}) = 444.384 \times 1.137 \approx 505.26$ (г/моль). $M(\mathbf{X}) = 505.26 \times 0.235 \approx 118.7$ (г/моль), **X** – это **Sn**, поэтому $(\text{CH}_3)_2\text{XCl}_2$ – это $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$. Поскольку дифенилацетилен не является основанием Льюиса, в отличие от PhCN , можно сделать вывод, что с дифенилацетиленом **F** реагирует как диен, а с бензонитрилом как кислота Льюиса (по 0.75 балла за структуру, всего 3 балла).



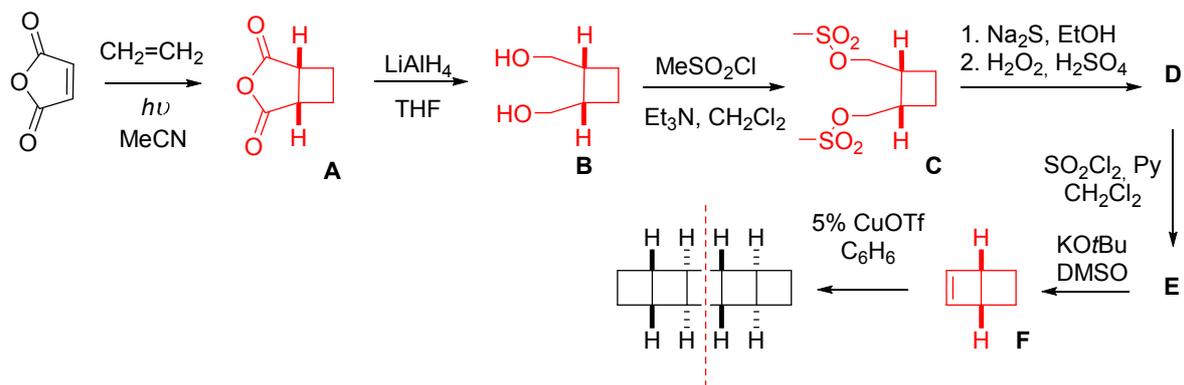
5. Исходя из известного фрагмента **II** и данных его ЯМР ^1H спектра, **II** – это пентадиин-1,4, (C_5H_4). Поскольку все остальные соединения на схеме

циклические, а заместители могут находиться только при гетероатоме, можно сделать вывод, что **III** – продукт [5+1]-аннелирования. Так как **H** содержит семичленный цикл, присутствующий в **h**, то стадия **IV** → **Q1** – это расширение цикла. **Q2** – бициклический изомер **Q1**. Итак (по 0.75 балла за структуру, всего 6 баллов):

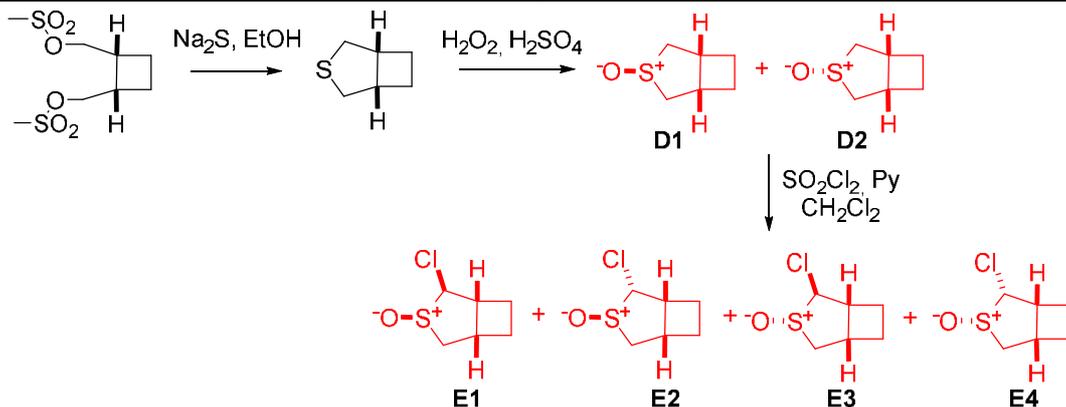


Задача 3 (автор Волочнюк Д.М.)

1. Цепочка от малеинового ангидрида до соединения **C** расшифровывается при предположении, что 1-я стадия – фотохимическое [2+2]-циклоприсоединение этилена, что подтверждается брутто-формулой соединения **A** и его симметрией. Кроме того, фраза из условия, что [5]-ладдеран получили димеризацией углеводорода **F**, показывает, что брутто формула **F** – C₆H₈. Соображения о симметрии **F** и химическая логика приводит нас к выводу, что это бицикло[2.2.0]гекс-2-ен. Следует отметить, что такое фотохимическое [2+2]-циклоприсоединение, катализируемое медью, называют реакцией Саломона-Кочи (Salomon-Kochi).

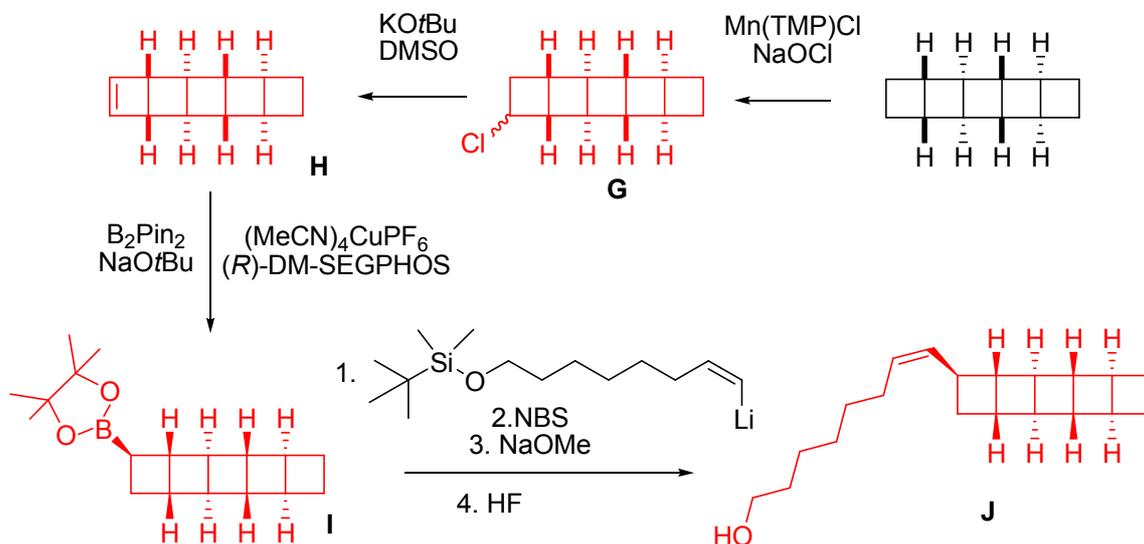


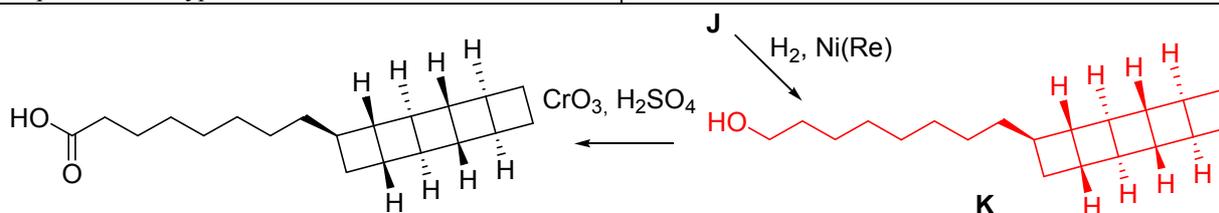
Далее расшифруем структуры серусодержащих соединений **D** и **E**. Взаимодействие бисэлектрофильного реагента **C** с бинуклеофильным сульфидом натрия может свидетельствовать о замыкании тетрагидротиофенового цикла, который при окислении даёт сульфоксид, что подтверждается брутто-формулой **D**. Дальнейшее хлорирование **D** дает соответственно α-хлоросульфоксид, который может существовать в виде 4-х диастереомеров. Обработка этого соединения основанием приводит к элиминированию с образованием алкена **F** (вариант реакции Рамберга-Баклунда).



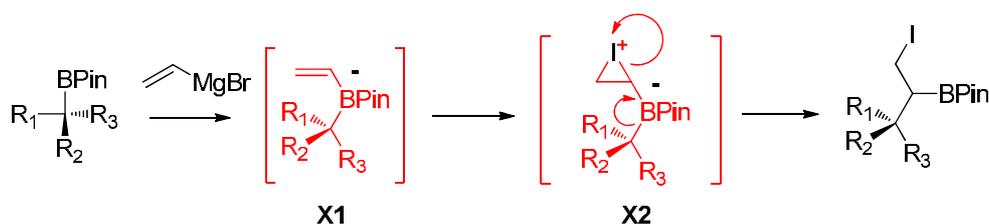
Дальнейшее решение задачи требует расшифровки структуры углеводорода **H**. Исходя из его брутто-формулы, его степень ненасыщенности на 1 больше чем у [5]-ладдерана. Принимая во внимание то, что скелет ладдерана далее сохраняется, а следующая стадия гидроборирования (указано в условии) приписываем соединению **H** структуру циклоалкена. Исходя из структуры **H** и условий его получения (обработка сильным основанием указывает на элиминирование) можно предположить, что **G** – это хлорпроизводное, а реакция его получения селективный метод хлорирования алканов. Действительно, такое мягкое селективное хлорирование было разработано профессором Джоном Гроувсом (John T. Groves) из университета Принстона в 2010 году.

Для дальнейшей расшифровки используем подсказку, данную на схеме 1 условия, связанную с сочетанием по Цвайфелю. Исходя из этой схемы, соединение **I** – соответствующий пинаколовый эфир ладдеранбороновой кислоты, который имеет ту же конфигурацию, что и финальное соединение, а соединение **J** – продукт его олефинирования со снятой силильной защитой (обработка реакционной смеси на последней стадии HF). Структура последнего вещества **K** из цепочки расшифровывается как из ретросинтетических соображений (реакция Джонса), так и из соображений о продукте гидрирования **J**. (11 баллов, по 1 за каждое соединение)





2. Для ответа на этот вопрос необходимо знать, что: а) соединения бора склонны к образованию четырехкоординированных анионных комплексов; б) взаимодействие алкенов с иодом дает в качестве интермедиатов положительно заряженные трехчленные циклические иодониевые соли. Тогда мы можем написать структуры **X1** и **X2** (2 балла, по 1 за каждый интермедиат):

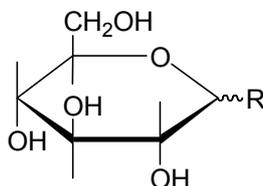


3. Известно, что введение двойных связей в структуру липидов увеличивает их текучесть (например, маргарин и подсолнечное масло) и, соответственно, уменьшает плотность. Значит, каркасные структуры ладдеранов, которые могут плотно упаковываться, должны давать сверхплотные мембраны (ответ **b**). Кроме того, стерическое напряжение, присутствующее в их молекуле, позволяет им реагировать с высокореакционноспособными интермедиатами анаммокса (ответ **d**) (по 1 баллу за каждый правильный вариант; за неправильный ответ – штраф в 0.5 балла; в сумме за вопрос 3 от 0 до 2 баллов; за четыре галочки у четырех ответов – 0 баллов).

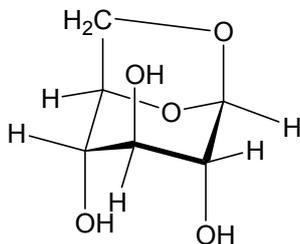
РАЗДЕЛ III. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1 (авторы Головки Ю.С., Гарифуллин Б.Н.)

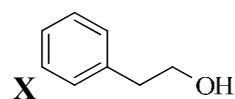
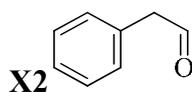
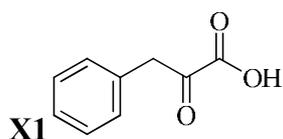
1. Принимая во внимание отсутствие данных о конфигурации аномерного центра, структура *D*-гликозида **X** выглядит следующим образом (1 балл):



2. Молекулярная формула **X** – $C_6H_{10}O_5$, что формально соответствует “ангидриду” глюкозы. Образование свободного агликона свидетельствует о том, что в ходе реакции происходит внутримолекулярная нуклеофильная атака аномерного центра. Высокая стабильность **X** оставляет в рассмотрении только варианты соединений с пяти- и шестичленными циклами; при этом информация о стабильности конформации кресла позволяет исключить вариант 1,4-ангидрида. Вследствие стерических моментов конденсирующиеся группы должны находиться в аксиальной позиции, что приводит к структуре левоглюкозана **X0** (3 балла):



3. Исходя из предположения, что **X** содержит только один атом O, можно рассчитать его молекулярную массу: $\frac{16.00}{0.1310} = 122.1$ г/моль, что соответствует формуле $C_8H_{10}O$ (число атомов C можно также легко установить, приняв во внимание число атомов C в фенилаланине (девять) и наличие этапа декарбоксилирования). Трансаминирование должно являться первым этапом превращения *L*-фенилаланина (декарбоксилирование приводит к продукту, не содержащему кислород, а восстановление – к хиральному метаболиту). На основании подобной логики устанавливаем, что реакции восстановления предшествует декарбоксилирование. Отсюда (по 1 баллу за структуру, всего 3 балла):



4-5. Три повторяющихся этапа построения цепи за счет присоединения малонил-КоА к базовой молекуле приводят к структуре **Y**. Наличие общего мотива в структурах 4-кумарил-

CoA (**Y**) и ресвератрола является подсказкой с учетом того, что для альдольной конденсации требуется наличие метиленовой и карбонильной групп (обведены сплошным кругом). Тиоэфирная группа должна быть вовлечена в конденсацию Клайзена в ходе синтеза соединения **Z** (нарингенин), при этом, что для этой реакции, что для реакции присоединения по Михаэлю необходимо правильно отсчитать шесть атомов углерода (обведены пунктиром) (по 2 балла за структуру, всего 4 балла):



6. Так как возможность образования и α -, и β -пиранозидов ничем не запрещена, то с учетом двух типов фенольных групп в молекуле ресвератрола возможно $2 \cdot 2 = 4$ различных структуры (0.5 балла)

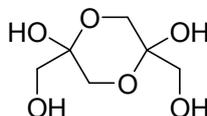
7. **A** является моносахаридом общей формулы $(\text{CH}_2\text{O})_n$, содержащим 6.71% водорода по массе. Так как **A** – кетоза, то в соответствии с ферментативными свойствами бактерий семейства *Acetobacteraceae* образование карбонильной группы происходит путем окисления гидроксильной (см. переход этанол \rightarrow ацетальдегид). Отсюда формула **B** – $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}_n$. Рассчитаем n по уравнению:

$$\frac{1.008 \cdot (2 \cdot n + 2)}{30.03 \cdot n + 2.016} = \frac{6.71 + 2.05}{100}$$

и $n=3$. Тогда **A** – дигидроксиацетон (единственно возможная кетоза формулы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), а **B** – глицерин (0.5 балла за расчет, по 1 баллу за **A** и **B**, всего 2.5 балла):



8. Образование димера **A** происходит вследствие образования полукеталя (1 балл):



Задача 2 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Так как направление цепи фрагмента РНК HCV выглядит как 5' \rightarrow 3', то miR-122, вследствие антипараллельной ориентации комплементарных цепей, должна иметь обратное направление 3' \rightarrow 5' (0.5 балла).

2. Перевернем структуру miR-122 в соответствии с ответом на первый вопрос:



51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
II теоретический тур	Решения

Для удобства поиска необходимых сайтов взаимодействия исключим исходный фрагмент вирусной РНК, содержащий шесть последовательных пар G–C (стебель петли), так как их разрушение термодинамически неоправданно. Оставшуюся часть перепишем в виде полностью комплементарной цепи РНК:



Для **первой** молекулы соответствие устанавливается однозначно:



Для **второй** молекулы с учетом оставшегося фрагмента имеем только один вариант:



(по 1.5 балла за каждую молекулу miR-122, всего 3 балла)

3. Так как при образовании дуплекса ДНК-РНК тимидин стоит напротив аденозина, то, соответственно, в молекуле miR-122 нам необходимо обнаружить соседствующие аденозины (AA), что есть только в одной позиции:



Выбрать направление дальнейшего движения помогает позиция 9-го аденозина, через один нуклеотид находящийся к искомой паре AA:



Так как ДНК-аналог миравирсена должен быть антипараллелен miR-122, имеем следующую его структуру (2 балла):



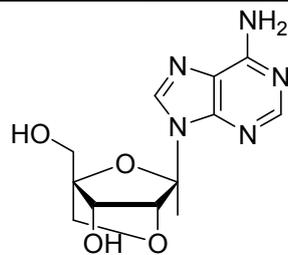
4. Аденозин-5'-монофосфат в полностью протонированном виде имеет молекулярную формулу $C_{10}H_{14}N_5O_7P$: при сопоставлении с формулой **Z** можно видеть, что при переходе $AMP \rightarrow Z$ происходит формальная потеря атома O и приобретение атомов C и S. Так как:

- гидроксильные группы, связанные с 3'- и 5'-атомами C, участвуют в образовании фосфодиэфирных связей;

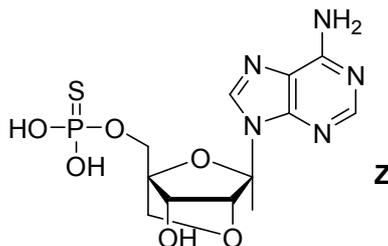
с учетом:

- структуры интермедиатов синтеза **Z**
- высокой устойчивости полимеров на основе **Z** к гидролизу (отсутствие 2'-ОН);
- наличия дополнительного цикла на фоне “лишнего” атома углерода

закключаем, что структура углеводной части должна содержать дополнительный метиленовый мостик между 2'- и 4'-атомами C (соответствующий нуклеозид):



Так как азотистое основание остается интактным, то при расчете молекулярных формул остатков фосфорной кислоты получаем, что атом S должен заменить атом O в фосфатном остатке:



В качестве правильного ответа принимается таутомерный вариант, содержащий –SH группу. Фосфоротиоатная (PS) модификация скелета цепи РНК защищает миравирсен от быстрой деградации под действием нуклеаз (3.5 балла).

5. Так как нуклеиновые кислоты достаточно легко гидролизуются в желудочно-кишечном тракте человека (последовательное действие кислого содержимого желудка и нуклеаз, вырабатываемых поджелудочной железой, в просвете тонкого кишечника), то пероральный путь наименее благоприятен с точки зрения биодоступности лекарственного препарата (1 балл).

6. Структуры азотистых оснований нуклеозидов X и Y не содержат атомов/групп атомов, которые могут участвовать в формировании водородных связей; комплементарная пара формируется исключительно за счет гидрофобных взаимодействий. Такая вставка не нарушает природную Уотсон-Криковскую структуру молекулы ДНК и не препятствует работе ДНК-полимеразы (1.5 балла).

7. Наличие фосфора в составе соединения W в совокупности с прямым указанием в условии позволяет сделать заключение, что данный метаболит является нуклеотидом. Определим молярное соотношение фосфора и кислорода в W:

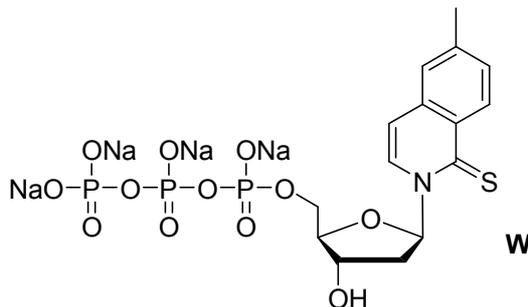
$$n(\text{P}):n(\text{O}) = \frac{15.00}{30.97} : \frac{31.01}{16.00} = 1:4$$

Для любого нуклеотида – производного d5SICS – общая формула будет выглядеть как $\text{C}_{15}\text{H}_{n+17}\text{NSO}_{3n+3}\text{P}_n$. Отсюда находим $n: \frac{3n+3}{n} = 4$, откуда $n = 3$ (трифосфат).

Молярная масса W равна 619.2 г/моль, что больше значения, полученного для структуры состава $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{NSO}_{12}\text{P}_3$ (531.3 г/моль). Решение может быть найдено, если предположить, что W является солью, содержащей неизвестный катион, атомная масса которого:

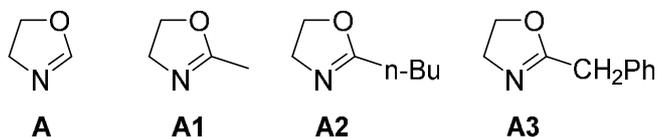
$$A_r(\text{кат.}) = \frac{619.2 + 4 \cdot 1.008 - 531.3}{4} = 22.98 \text{ а. е. м.}$$

Отсюда **W** – тетранатриевая соль d5SICS-трифосфата (3.5 балла).

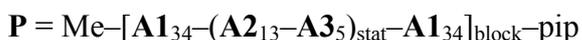


Задача 3 (авторы Карпушкин Е.А., Волочнюк Д.М., Заборова О.В.)

1. Простейший гетероцикл **A** – незамещенный. При раскрытии цикла брутто-формула мономера совпадает с брутто-формулой мономерного звена, C_3H_5ON . Исходя из структуры продукта полимеризации, **A** – оксазолин. Альтернативное решение (ацилазиридины) оценивается частичным баллом, так как противоречит описанному синтезу мономеров (1.25 балла за структуру **A**, по 0.25 балла за структуры **A1-A3**, всего 2 балла; 1 + 0.75 балла за азиридины):

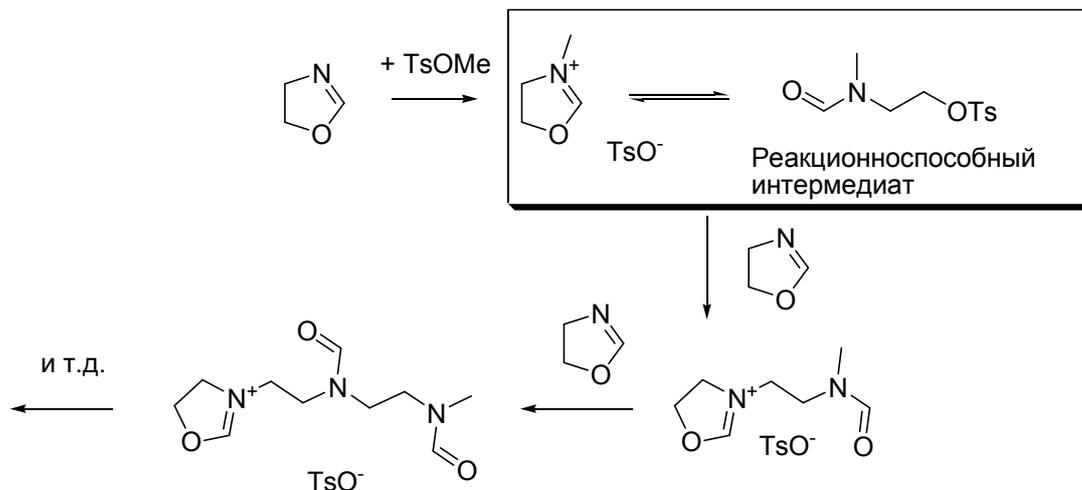


2. В обоих случаях получается сополимер, содержащий звенья **A1**, **A2** и **A3** в мольном соотношении 68:13:5. Разница в том, что в первом случае мономеры вводятся в реакционную смесь последовательно (т.е. образуется блочный сополимер), а во втором случае – одновременно (образуется статистический сополимер). Степень полимеризации определяется из соотношения количеств мономеров и инициатора (0.93 г, 0.005 моль), учитывая, что каждая молекула инициатора инициирует рост одной макромолекулы. В случае **Q** каждая макромолекула дополнительно содержит в голове по два звена **A1**, включенных на стадии первичного инициирования. Окончательно (3+2 балла за полностью верные структуры **P** и **Q**, всего 5 баллов; штраф по 0.25 балла за неверную концевую группу, неверное соотношение звеньев, неверное количество звеньев, неверное распределение звеньев; для **P** отдельно штрафуются ошибки в блочной структуре и в статистическом распределении в центральном блоке):





3. Механизм полимеризации приведен ниже.



4. Молярная масса лекарства 854 г/моль. Молярная масса полимера P $68 \times 85.05 + 13 \times 127.1 + 5 \times 161.08 + 99.10 \approx 8340$ г/моль. $LC = m_{\text{лекарство}} / (m_{\text{лекарство}} + m_{\text{полимер}}) = 0.45 \leftrightarrow m_{\text{лекарство}} / m_{\text{полимер}} = 0.818 \leftrightarrow n_{\text{лекарство}} / n_{\text{полимер}} = 8$ (2 балла)

5. $0.37 \text{ нмоль/л} \times 17.7 \cdot 10^6 = 6.55 \text{ ммоль/л} = 5.6 \text{ г/л}$. (1 балл)

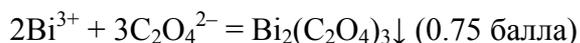
6. $5.6 \text{ г/л} : 6.7 \text{ мг/л} = 836 \text{ раз}$. (1 балл)

7. $nP \rightarrow P_n$. $K = [P_n] / [P]^n$ $\Delta G = -(1/n)RT \ln K = -(1/n)RT (\ln [P_n] - n \ln [P]) = -RT \{ (1/n) \ln [P_n] - \ln [P] \} \approx RT \ln [P] = RT \ln KKM = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln(4.4 \times 10^{-6} \text{ моль/л}) = -30.6 \text{ кДж/моль}$ (2 балла)

РАЗДЕЛ IV. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

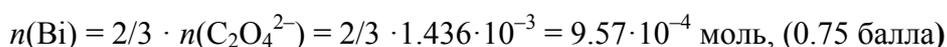
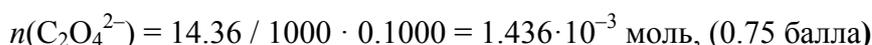
Задача 1 (автор Дубенский А.С.)

1. В результате реакции А образуется осадок оксалата висмута:



2. Поскольку 1 мл раствора оксалата соответствует 13.93 мг Bi, количество оксалата составит $n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1/1000 \cdot 0.1000 = 1 \cdot 10^{-4}$ моль (0.75 балла), количество висмута $n(\text{Bi}) = 13.93 / 1000 / 208.98 = 6.67 \cdot 10^{-5}$ моль (0.75 балла), а соотношение $n(\text{Bi}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 6.67 \cdot 10^{-5} : 1 \cdot 10^{-4} = 2 : 3$ (0.75 балла). Таким образом, состав полученного осадка отвечает формуле $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (всего 2.25 балла).

3. Согласно результатам титрования,

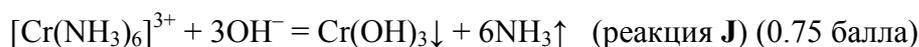
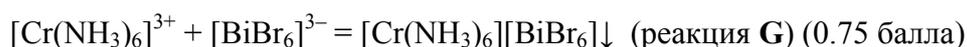
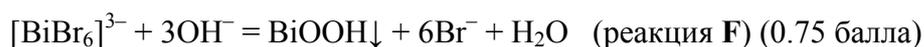
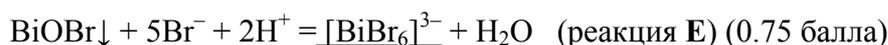
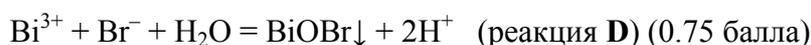


$c(\text{Bi}) = 9.57 \cdot 10^{-4} \cdot 1000 / 25 = 0.03829 \text{ М, или } 0.03829 \cdot 208.98 = 8.00 \text{ г/л. (0.75 балла, всего 2.25 балла)}$

4. В конечной точке титрования комплекс BiInd разрушается, высвобождая свободный индикатор желтого цвета (реакция С):



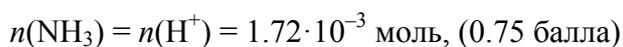
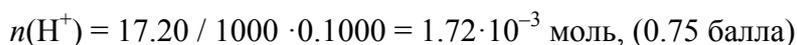
5. Запишем реакции **D – L** в ионном виде:



$4\text{H}_3\text{BO}_3 + 2\text{NH}_3 = \text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2\text{NH}_4^+ + 5\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{BO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ (реакция K) (0.75 балла)

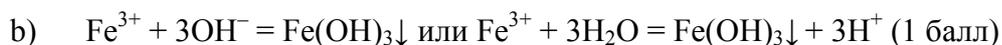
$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 2\text{H}^+ + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{BO}_3$ или $\text{BO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3$ (реакция L) (0.75 балла, всего 6 баллов)

6. Согласно результатам титрования:



Задача 2 (автор Малинина Л.И.)

1. а) $\alpha(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}] / ([\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3]) =$
 $= (1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3)^{-1} = 2 \cdot 10^{-10}$ (1 балл)



в) Поскольку содержание железа в растворе ограничивается условием выпадения осадка, оценим максимальную концентрацию железа в растворе из произведения растворимости гидроксида железа с учетом того, что часть железа связана в гидроксокомплексы: $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = \alpha(\text{Fe}^{3+})c(\text{Fe})[\text{OH}^-]^3$, то есть

$c(\text{Fe}) = K_s / \alpha(\text{Fe}^{3+})[\text{OH}^-]^3 = 4 \cdot 10^{-8} - 8 \cdot 10^{-7}$ (в зависимости от точности вычислений), то есть на 1.5–2 порядка ниже оптимальной для растений концентрации 2 мкМ. Таким образом, введение подкормки в виде солей трехвалентного железа не имеет смысла – необходимая концентрация растворенного железа недостижима в указанных условиях (2 балла).

2. а) Окисление железа(2+) и гидролиз продукта: $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{OH}^- = 4\text{Fe}(\text{OH})_3$ и аналогичные реакции (1 балл).

б) Константа равновесия реакции, приведенной в условии, выражается как $K = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-] / [\text{Fe}^{2+}][\text{O}_2]^{0.25}$, а поскольку $[\text{Fe}^{3+}] = K_s / [\text{OH}^-]^3$, то $[\text{Fe}^{2+}] = K_s / (K[\text{OH}^-]^2[\text{O}_2]^{0.25}) \approx 10^{-28}$ М, то есть ничтожно мало – порядка $10^{-19}\%$ от $c(\text{Fe})$ (2 балла).

3. а) В присутствии двух комплексообразователей – ЭДТА и гидроксид-ионов – общая концентрация растворенного железа составляет: $c(\text{Fe}) = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{FeY}^-] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})_2^+] + [\text{Fe}(\text{OH})_3]$. Выразив концентрацию каждого комплекса через соответствующую константу комплексообразования и подставив численные значения, а также учитывая, что $[\text{Y}^{4-}] = \alpha(\text{Y}^{4-})c(\text{ЭДТА}) = 8 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 10^{-6} = 2.4 \cdot 10^{-9}$, получаем $\alpha(\text{Fe}^{3+}) = (1 + \beta^{\text{III}}[\text{Y}^{4-}] + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3)^{-1} = 4 \cdot 10^{-17}$ (2 балла). Основной формой существования железа оказывается комплекс с ЭДТА: $\alpha(\text{FeY}^-) = [\text{FeY}^-] / (1 + \beta^{\text{III}}[\text{Y}^{4-}] + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3) = 0.99$ (1 балл).

б) С учетом рассчитанной выше мольной доли оценим значение $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = c(\text{Fe})\alpha(\text{Fe}^{3+})[\text{OH}^-]^3 \sim 10^{-43}$ (2 балла), что меньше $K_s(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 10^{-38}$. Таким образом, в присутствии полуторного мольного избытка ЭДТА осадок трехвалентного железа не выпадает (2 балла).

в) В обеих степенях окисления железо образует устойчивые комплексы с ЭДТА, и окисление железа кислородом протекает по реакции $\text{Fe}^{2+}\text{Y}^{4-} + \frac{1}{4}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{3+}\text{Y}^{4-} + \text{OH}^-$. В таком случае долю двухвалентного железа можно оценить через соотношение $[\text{Fe}^{2+}\text{Y}^-] / [\text{Fe}^{3+}\text{Y}^-]$. Выражая концентрации свободных ионов железа из соответствующих констант комплексообразования, имеем: $[\text{Fe}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}\text{Y}^-] / [\text{Fe}^{2+}\text{Y}^-] \cdot \beta^{\text{II}} / \beta^{\text{III}}$. Из указанной в условии константы равновесия окислительно-восстановительной реакции K имеем:

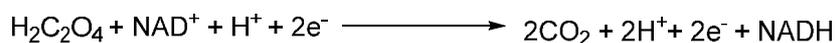
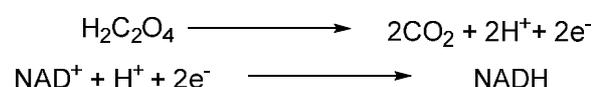
$[\text{Fe}^{2+}\text{Y}]/[\text{Fe}^{3+}\text{Y}] = \beta^{\text{II}}/\beta^{\text{III}}[\text{OH}^-]/[\text{O}_2]^{0.25}/K=10^{-22}$, то есть несмотря на присутствие ЭДТА в двухвалентном состоянии остаешься лишь 10^{-20} % железа (3 балла).

Задача 3 (автор Кандаскалов Д.В.)

1. Правильные ответы – может быть больше 100 (b) и всегда положительна (c) (0.25 балла за каждый правильный ответ, всего 1 балл).

2. $A = \log \frac{I_0}{I} = -\log \frac{I}{I_0} = -\log \frac{T}{100} = 2 - \log T$ (1 балл).

3. Если речь идет про окисление, нам необходимо взять окисленную форму кофермента, то есть NAD^+ . Окисление оксалат-иона возможно только до CO_2 :



Уравнение реакции: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NAD}^+ \rightarrow \text{NADH} + 2\text{CO}_2 + \text{H}^+$ (1 балл: по 0.5 балла за уравнение и коэффициенты)

Необходимо уточнить, что щавелевой кислоты больше нет в растворе, так как она была в недостатке и полностью окислилась, а продукт окисления (CO_2) – газ. Таким образом, мы имеем смесь NADH и NAD^+ .

4. Видимая область спектра начинается с 400 нм, а ни одна из форм кофермента не поглощает в этой области, т.е. раствор вещества бесцветен (ответ b) (1 балл).

5. Мы имеем смесь двух веществ, а светопоглощение аддитивно, поэтому спектр поглощения будет представлять собой суперпозицию двух спектров. Максимальное значение T соответствует минимальному значению A (см. п. 2). Таким образом, это 390 нм (1 балл).

6. Запишем уравнения для светопоглощения при двух длинах волн для раствора **2** (1 балл):

$$\begin{aligned} A_{260}(2) &= (\epsilon_{260}(\text{NADH}) \cdot c(\text{NADH}) + \epsilon_{260}(\text{NAD}^+) \cdot c(\text{NAD}^+)) \cdot l \\ A_{340}(2) &= (\epsilon_{340}(\text{NADH}) \cdot c(\text{NADH}) + \epsilon_{340}(\text{NAD}^+) \cdot c(\text{NAD}^+)) \cdot l \end{aligned}$$

Аналогичные уравнения можно записать для раствора **3** (чистого NADH) (1 балл):

$$\begin{aligned} A_{260}(3) &= \epsilon_{260}(\text{NADH}) \cdot c(\text{NADH}) \cdot l \\ A_{340}(3) &= \epsilon_{340}(\text{NADH}) \cdot c(\text{NADH}) \cdot l \end{aligned}$$

Запишем также уравнение материального баланса по коферменту:

$$c(\text{общ}) = c(\text{NAD}^+) + c(\text{NADH})$$

(1 балл, всего за составление системы 5 уравнений с 6-ю неизвестными – 3 балла).

Для определения состава раствора **2** попробуем проанализировать УФ-спектр. Заметим, что NAD^+ не поглощает при 340 нм, значит, $\epsilon_{340}(\text{NAD}^+) = 0$ (0.5 балла). Второе важное наблюдение: коэффициенты экстинкции обоих веществ практически одинаковы при 260 нм (1

балл). Таким образом, мы получаем систему n уравнений с n неизвестными (всего 1.5 балла, если составлена такая система для раствора **2**):

$$A_{260}(2) = (c(NADH) + c(NAD^+)) \cdot \varepsilon_{260}(NADH) \cdot l$$

$$A_{340}(2) = \varepsilon_{340}(NADH) \cdot c(NADH) \cdot l$$

Кроме того, из уравнения реакции видно, что количество прореагировавшего NAD^+ равно количеству образовавшегося $NADH$, и тогда сумма этих двух концентраций равна начальной концентрации NAD^+ в реакции. Учитывая, что для получения раствора **2** раствор **1** разбавили в 200 раз, суммарная концентрация этих двух форм будет 0.125 мМ. По первому уравнению мы можем рассчитать ε_{260} :

$$A_{260}(2) = (c(NADH) + c(NAD^+)) \cdot \varepsilon_{260}(NADH) \cdot l \Rightarrow$$

$$\varepsilon_{260}(NADH) = \varepsilon_{260}(NAD^+) = \frac{A_{260}(2)}{(c(NADH) + c(NAD^+)) \cdot l} = \frac{0.981}{0.125 \cdot 10^{-3} \cdot 0.5} = 15700$$

Несмотря на то, что мы не знаем точной концентрации разбавленного $NADH$ в растворе **3**, мы можем использовать тот факт, что отношение оптических плотностей при двух длинах волн пропорционально коэффициентам экстинкции:

$$\frac{A_{340}(3)}{A_{260}(3)} = \frac{\varepsilon_{340}(NADH) \cdot c \cdot l}{\varepsilon_{260}(NADH) \cdot c \cdot l} = \frac{\varepsilon_{340}(NADH)}{\varepsilon_{260}(NADH)} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \varepsilon_{260}(NADH) = \frac{A_{260}(3)}{A_{340}(3)} \cdot \varepsilon_{340}(NADH) = \frac{0.433}{1.047} \cdot 15700 = 6500$$

Теперь мы можем рассчитать концентрацию $NADH$:

$$c(NADH) = \frac{A_{340}(2)}{\varepsilon_{340}(NADH) \cdot l} = \frac{0.325}{6500 \cdot 0.5} = 10^{-4} M = 0.1 \text{ мМ}$$

Зная, что концентрация суммы форм 0.125 мМ, концентрация NAD^+ будет 0.025 мМ. Концентрации в растворе **1** будут в 200 раз больше, т.е. 20 мМ и 5 мМ для $NADH$ и NAD^+ , соответственно.

Результаты (по 0.5 балла за каждое из численных значений концентраций и молярных коэффициентов поглощения, всего 3 балла; по 0.25 балла в случае арифметической ошибки, всего 7.5 баллов за п. б):

Форма NAD	с, мМ	$\varepsilon_{260}, M^{-1}cm^{-1}$	$\varepsilon_{340}, M^{-1}cm^{-1}$
NAD^+	20.0	15700	0
$NADH$	5.0	15700	6500

Альтернативным лаконичным решением будет расчет по отношению оптических плотностей для раствора **2**:

$$\frac{c(NADH)}{c(NADH) + c(NAD^+)} = \frac{A_{340}(2)}{A_{260}(2)} \cdot \frac{\varepsilon_{260}(NADH)}{\varepsilon_{340}(NADH)}$$

Используя вышеполученное соотношение

51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
II теоретический тур	Решения

$$\frac{A_{340}(3)}{A_{260}(3)} = \frac{\varepsilon_{340}(NADH)}{\varepsilon_{260}(NADH)},$$

получаем:

$$\frac{c(NADH)}{c(NADH) + c(NAD^+)} = \frac{A_{340}(2) \cdot \varepsilon_{260}(NADH)}{A_{260}(2) \cdot \varepsilon_{340}(NADH)} = \frac{A_{340}(2)}{A_{260}(2)} \cdot \frac{A_{260}(3)}{A_{340}(3)} = \frac{0.325}{0.981} \cdot \frac{1.047}{0.433} = 0,80$$

Полученное соотношение показывает, что концентрация NADH равна $0.8 \cdot c_0(NADH) = 0.8 \cdot 25 = 20$ мМ. Тогда концентрация непрореагировавшего NAD^+ составит 5 мМ. Далее легко найти коэффициенты экстинкции (с учетом разбавления раствора в 200 раз).

7. Рассчитаем концентрацию NADH в растворе **1** при одной длине волны, например 260 нм:

$$c(NADH) = \frac{A_{260}(3)}{\varepsilon_{260} \cdot l} = \frac{1.047}{15700 \cdot 0.5} = 1.333 \cdot 10^{-4} \text{ М} = 0.1333 \text{ мМ}$$

Тогда коэффициент разбавления k ;

$$k = \frac{c_0(NADH)}{c(NADH)} = \frac{4}{0.1333} = 30 \text{ (1 балл)}.$$

8. Чтобы получить минимальное значение концентрации в формуле Бугера-Ламберта-

Бера $c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l}$, числитель должен быть минимален, а знаменатель максимален (1 балл):

$$c_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon_{\max} \cdot l} = \frac{2 - \log T_{\max}}{\varepsilon_{\max} \cdot l} = \frac{2 - \log 99}{15700 \cdot 0.5} = 5.6 \cdot 10^{-7} \text{ М}$$

Предел обнаружения одинаков для обоих веществ, так как максимальный коэффициент светопоглощения при 260 нм для них один и тот же (0.5 балла: всего 1.5 балла).

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

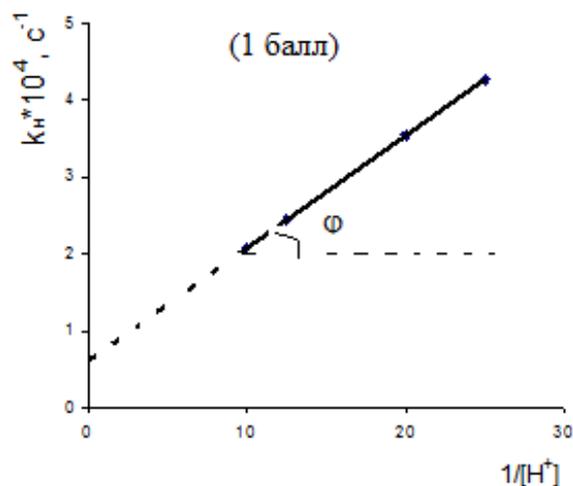
Задача 1 (авторы Швед Е.Н., Розанцев Г.М.)

1. Изомерия связи – лиганд связан с центральным атомом разными донорными атомами (0.5 балла): Cr–тиоцианат Cr–S–C≡N (0.5 балла), Cr–N=C=S (0.5 балла, всего 1.5 балла).

2. По Пирсону более стабильно сочетание сильная кислота – сильное основание. Поэтому стабилен изотиоцианат и изомеризация Cr–SCN → Cr–NCS протекает самопроизвольно (1.5 балла)

3. $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})\text{--NCS}]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [\text{Co}(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+} + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{--SCN}]^{2+}$ (1 балл).
Фрагмент строения интермедиата: $[\text{Co} \cdots \text{N}=\text{C}=\text{S} \cdots \text{Cr}]^{4+}$ (1 балл, всего 2 балла)

4. Наибольший параметр расщепления $\Delta = hc/\lambda$ у изотиоцианата (лиганд сильного поля), а наименьший у тиоцианата (лиганд слабого поля) (0.5 балла). λ_1 – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$, λ_2 – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$, λ_3 – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (1.5 балла, всего 2 балла)



5. Так как это уравнение прямой $k_H = a + b/[\text{H}^+]$, то $a = (k_i + k_a)$ – отрезок, отсекаемый по оси «y» (0.5 балла).

$$b = (k'_i + k'_a) \cdot K_a = \text{tg } \varphi \quad (0.5 \text{ балла}).$$

$$\begin{cases} 3.54 \cdot 10^{-4} = a + 20b \\ 2.08 \cdot 10^{-4} = a + 10b \end{cases}$$

$$a = (k_i + k_a) = 6.20 \cdot 10^{-5} \text{ (с}^{-1}\text{)} \quad (0.5 \text{ балла})$$

$$b = (k'_i + k'_a) \cdot K_a = 1.46 \cdot 10^{-5} \text{ (моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$$

(0.5 балла, всего 2 балла)

6. Из исходной смеси в реакции участвует только $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$. Соотношение полученных в результате реакции $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NCS}]^{2+}$ к $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ равно отношению $k_i : k_a$. Аналогично $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{NCS}]^+ : [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} = k'_i K_a : k'_a K_a$.

	$[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr--SCN}]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr--NCS}]^{2+}$	$[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr--SCN}]^{2+} \rightarrow [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
исх	0.45	0.55
реак	x	x
кон	$0.45 - x$	$0.55 + x$

В исходном состоянии нет $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (отсутствует в спектре λ_3), а в конечном – $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}]^{2+}$ (отсутствует λ_2).

$$\frac{0.55 + x}{y} = 2.46 \quad x + y = 0.45 \quad x = 0.161 \quad y = 0.289. \text{ Тогда } k_i : k_{\text{H}_2\text{O}} = k'_i K_a / k'_a K_a =$$

$$\frac{x}{y} = \frac{0.161}{0.289} = 0.557 \quad (1 \text{ балл})$$

51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
II теоретический тур	Решения

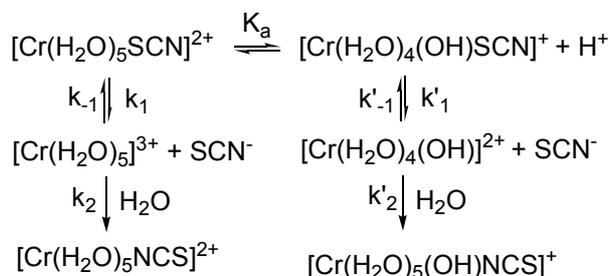
$$\begin{cases} k_i + k_a = 6.2 \cdot 10^{-5} \\ k_i : k_a = 0.557 \end{cases} \quad \begin{cases} k'_i K_a + k'_a K_a = 1.46 \cdot 10^{-5} \\ k'_i K_a : k'_a K_a = 0.557 \end{cases}$$

$$k_i = 2.22 \cdot 10^{-5} \text{ (с}^{-1}\text{)}; k_a = 3.98 \cdot 10^{-5} \text{ (с}^{-1}\text{)}, \quad k'_a K_a = 9.38 \cdot 10^{-6} \text{ (М} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}; k_i K_a = 5.22 \cdot 10^{-6} \text{ (М} \cdot \text{с}^{-1}\text{)}$$

(0.5 балла) (0.5 балла)

(всего 2 балла)

7. (1 балл)



8.

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}]}{dt} = 0 \quad k_1[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}] = k_{-1}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}][\text{SCN}^-] + k_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}][\text{SCN}^-]$$

$$\frac{d[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}]}{dt} = 0 \quad k'_1[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}^+] = k'_{-1}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}][\text{SCN}^-] +$$

$$k'_2[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}][\text{SCN}^-]$$

$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}] = \frac{k_1}{(k_{-1} + k_2)[\text{SCN}^-]}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}]$$

$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})^{2+}] = \frac{k'_1}{(k'_{-1} + k'_2)[\text{SCN}^-]}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}^+]$$

$$w = \frac{k_2 k_1}{k_{-1} + k_2}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}] + \frac{k'_2 k'_1}{k'_{-1} + k'_2}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}^+]$$

$$w = k_i[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}] + k'_i[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}^+] \quad (1 \text{ балл})$$

$$C^0 = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}] + [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}^+] = [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}] + \frac{K_a[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}]}{[\text{H}^+]}$$

$$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{SCN}^{2+}] = \frac{[\text{H}^+]C^0}{[\text{H}^+] + K_a}; \quad [\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})\text{SCN}^+] = C^0 - \frac{[\text{H}^+]C^0}{[\text{H}^+] + K_a} = \frac{K_a C^0}{[\text{H}^+] + K_a}$$

$$w = \frac{k_i[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a}C^0 + \frac{k'_i K_a}{[\text{H}^+] + K_a}C^0. \quad \text{Если } [\text{H}^+] \gg K_a \quad w = (k_i + k'_i K_a / [\text{H}^+])C^0$$

$$k_H = k_i + k'_i K_a / [\text{H}^+] \quad (1 \text{ балл, всего 2 балла})$$

Задача 2 (автор Карпушкин Е.А.)

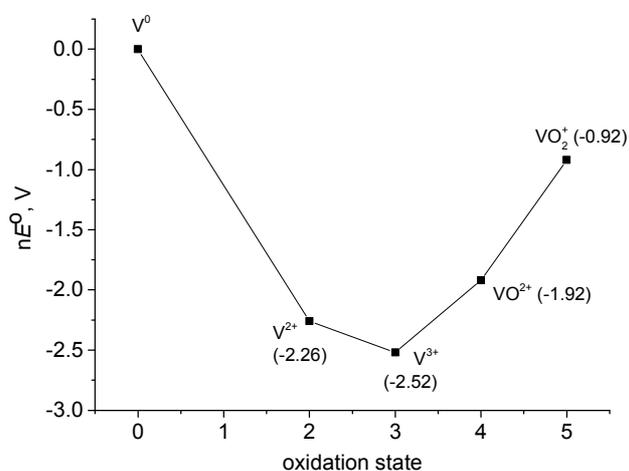
1. Поскольку $E^\circ(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+})$, то самопроизвольно ($\Delta G^\circ < 0$), при разрядке аккумулятора, будет протекать реакция окисления ионов хрома и восстановления ионов железа (т. е. $E^\circ_{\text{O}} > E^\circ_{\text{B}}$). Тогда при зарядке аккумулятора (при подведении электрической энергии извне, не самопроизвольно) протекают реакции: $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ и $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ (по 0.5 балла за полуреакцию, всего 1 балл)

2. $E = \Delta E^\circ = 0.77 + 0.41 = 1.18 \text{ В}$ (1 балл)

3. Так как $E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) < E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2)$, то может самопроизвольно протекать реакция $\text{Cr}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \frac{1}{2}\text{H}_2$. Иначе говоря, с восстановлением Cr^{3+} при зарядке аккумулятора будет конкурировать реакция выделения водорода: $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$. Если не предотвратить эту реакцию, она приводит к снижению реальной емкости аккумулятора и нарушению стехиометрии составов анолита и католита. (1 балл)

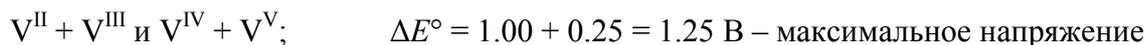
4. М – переходный металл, образующий соединения в степенях окисления +2, +3, +4 и +5 (см. приведенные справочные данные). Исходя из высокого содержания кислорода и серы в соединении, это, вероятно, сульфат данного металла (степень окисления серы ниже +6 маловероятна, т. к. ОВР протекает за счёт металла, и анион должен быть редокс-неактивен). Мольное отношение S:O в соединении ($13.64/32.06 : 61.26/15.99 = 1 : 9$) меньше, чем в сульфат-ионе (1:4). Сумма массовых долей М, S и O = 96.57%. Можно предположить, что остаток приходится на водород, и часть кислорода входит в состав гидратной воды. Тогда S:H = $13.64/32.06 : 3.43/1.008 = 1 : 8$ и имеем фрагмент формулы (?)OSO₄×4H₂O. Расчет атомной массы М даёт (при мольном отношении М : S = 1 : 1) $21.64 \times 32.08 / 13.64 = 50.9 \text{ г/моль}$, что соответствует ванадию. При других простых соотношениях металл – сера разумных решений нет. Известно, что ванадий способен образовывать ряд кислородсодержащих катионов (например, VO²⁺ – ванадил) и существует в степенях окисления, указанных для металла М в условии. Таким образом, М = V и А = VOSO₄·4H₂O – тетрагидрат сульфата ванадила. (1.5 балла за металл, 1.5 балла за соль, 1 балл за гидрат, всего 4 балла)

5. Отметим очевидные ограничения на состав анолита и католита. Во-первых, компонентом редокс-пар не может быть металлический ванадий, так как он неустойчив при pH = 0. Во-вторых, компоненты редокс-пары электролита должны сосуществовать в растворе без сопропорционирования. Стабильность редокс-пар в реакции сопропорционирования удобнее всего оценить по диаграмме Фроста (см. рисунок). Диаграмму строят по стандартным потенциалам окисления, приведенным в условии. Принцип построения очевиден из координат графика; если точка, соответствующая промежуточной степени окисления, лежит на диаграмме ниже отрезка, соединяющего точки



с различной степенью окисления, то реакция сопропорционирования термодинамически выгодна. Например, соединения V^{II} и V^{IV} в водном растворе сопропорционируют до соединения V^{III} . Из диаграммы понятно, что возможные редокс-пары таковы: $V^{II} + V^{III}$, $V^{III} + V^{IV}$ и $V^{IV} + V^V$. Тот же результат можно получить, рассчитав ΔG° возможных реакций сопропорционирования: $\Delta G^\circ < 0$ означает неустойчивость редокс-пары при совместном присутствии. (по 1 баллу за пару, всего 3 балла)

6. Рассчитаем ΔE° для возможных электролитов:



(по 0.25 балла за расчет, 0.25 балла за выбор, всего 1 балл). Если было предложено более 3-х пар, то оцениваются не более трёх верных расчетов.



Неверно указывать в качестве соединения V^V ванадаты (VO_3^-), так как они не существуют в кислом растворе. Из второго уравнения очевидно, что перемещение электронов (ток во внешней цепи) при зарядке/разрядке аккумулятора должен компенсироваться переносом через мембрану протонов, т. е. она должна обладать протонной проводимостью. В то же время она не должна пропускать присутствующие в растворах ванадийсодержащие ионы. Разработка таких селективных мембран – сложная актуальная задача, которая решается на кафедре ВМС химического факультета МГУ (по 0.5 балла за уравнение, 0.5 балла за протоны, по 0.25 балла за каждый V-содержащий катион, всего 2 балла)

Замечание: возможна альтернативная запись полуреакций, например



Исходя из этой схемы, мембрана должна быть проницаема для сульфат- (или, с учетом pH, гидросульфат-) анионов. В реальности перенос протона осуществляется гораздо легче, но указание на необходимость проводимости для сульфат-аниона не является ошибкой *в данной задаче*.

8. Для проточного аккумулятора $\Delta E^\circ = 1.25 \text{ В}$ (см. вопрос 6) и $\Delta G^\circ = 120.6 \text{ кДж/моль}$. С учетом концентрации растворов и указанных потерь, полезная энергоёмкость 1 л раствора анолита (католита) составит $120.6 \times 2 \times 0.9 \times 0.93 = 201.9 \text{ кДж}$. С другой стороны, для промышленного ИБП, $10 \text{ кВт} \times 2 \text{ ч} = 10 \text{ кДж/с} \times 7200 \text{ с} = 72000 \text{ кДж}$. Таким образом, для замены такого ИБП необходим проточный аккумулятор с ёмкостью баков для анолита и католита по 356 л. Рассчитанная масса электролитов (без баков для хранения!) лишь немного превышает типичную массу промышленного ИБП заявленной ёмкости (около 200 кг) (2 балла за полностью верный расчет).

Задача 3 (автор Борщевский А.Я.)

1. Постановка $q = CU$ в (1) даёт

$$E = \frac{CU}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{U}{4\pi\epsilon_0 r^2} \cdot 4\pi\epsilon_0 r = \frac{U}{r} = \frac{2000}{500 \times 10^{-10}} = 4 \cdot 10^{10} \text{ В/м}. \quad (1.5 \text{ балла})$$

2. Ввиду отсутствия собственных дипольных моментов у водорода и кислорода дело сводится к вычислению P 1-го моля газообразной воды: $P = N_A d_0 = 6.02 \cdot 10^{23} \times 6.17 \cdot 10^{-30} = 3.714 \cdot 10^{-6}$ Кл·м. С помощью формулы (3) находим

$$K/K_0 - 1 = \exp\left(\frac{3 \cdot 10^6 \times 3.714 \cdot 10^{-6}}{2 \times 8.314 \times 300}\right) - 1 = \underline{0.0022359}. \quad (2 \text{ балла})$$

3. Дипольный момент 1-го моля газа в стандартном состоянии равен $P_m = V_m \chi E$. Учтём, что $V_m = RT/p^\circ$, $p^\circ = nk_B T$ и $R = N_A k_B$. Тогда согласно (2) имеем

$$G^\circ = G_0^\circ - \frac{1}{2} P_m E = -\frac{1}{6} \frac{nd_0^2}{k_B T} \frac{RT}{p^\circ} E^2 = -\frac{1}{6} \frac{(N_A d_0 E)^2}{RT}. \quad (3 \text{ балла})$$

4. С помощью формулы (3) находим:

$$K/K_0 - 1 = \exp\left[\frac{1}{6} \left(\frac{N_A d_0 E}{RT}\right)^2\right] - 1 = \exp\left[\frac{1}{6} \left(\frac{6.02 \cdot 10^{23} \times 6.17 \cdot 10^{-30} \times 3 \cdot 10^6}{8.314 \times 300}\right)^2\right] - 1 = \underline{0.0000033}$$

Как видно, эффект от присутствия электрического поля примерно на три порядка меньше, чем в предыдущем случае (2 балла).

5. Для триплетного состояния $2S + 1 = 3$, откуда $S = 1$ (1 балл).

$$\mu_0(\text{O}_2) = 2\mu_B \sqrt{1(1+1)} = \sqrt{8} \cdot \mu_B \quad (0.5 \text{ балла, всего } 1.5 \text{ балла}).$$

6. Объёмная концентрация молекул есть $n = p/k_B T$. Для стандартного давления $p^\circ = 1.01325 \cdot 10^6$ дин/см² по формуле (9) находим: (2 балла)

$$\alpha(\text{O}_2, \text{r}) = \frac{p^\circ \mu_0^2}{3(k_B T)^2} = \frac{8 p^\circ \mu_B^2}{3(k_B T)^2} = \frac{8 \times 1.01325 \cdot 10^6 \times (0.927 \cdot 10^{-20})^2}{3 \times (1.38 \cdot 10^{-16} \times 300)^2} = \underline{1.337 \cdot 10^{-7}}$$

7. Собственный магнитный момент у молекул H_2 и H_2O отсутствует, поэтому изменение магнитного момента в реакции (4) равно $-M(\text{O}_2)/2 = -\alpha V_m B/2$, где V_m – мольный объём газообразного кислорода при давлении p° . С учётом $V_m = RT/p^\circ$ по формуле (7) находим (3 балла)

$$\begin{aligned} K/K_0 - 1 &= \exp\left[-\frac{M(\text{O}_2) \cdot B}{4RT}\right] - 1 = \exp\left(-\frac{\alpha B^2}{4p^\circ}\right) - 1 = \exp\left[-\frac{2}{3} \left(\frac{\mu_B B}{k_B T}\right)^2\right] - 1 = \\ &= \exp\left[-\frac{2}{3} \times \left(\frac{0.927 \cdot 10^{-20} \times 10^4}{1.38 \cdot 10^{-16} \times 300}\right)^2\right] - 1 = \underline{-0.0000033} \end{aligned}$$

Таким образом, смещение равновесия совершенно ничтожно.