

РАЗДЕЛ I. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

Процесс приготовления пищи как в промышленных условиях, так и в быту сопряжен с опасностью формирования потенциально токсичных для человека веществ. Это обусловлено использованием высоких температур, изменению рН и добавлением различных соединений, не свойственных природным продуктам (например, консервантов).

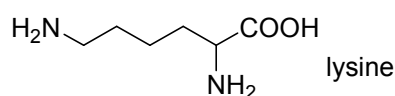
Неканоническая α -аминокислота **A** (40.44% С, 7.92% Н, 15.72% N и 35.92% О по массе) образуется из канонической аминокислоты **B**, например при переработке сои в ее гидролизат.

1. Изобразите структуры аминокислот **A** и **B** с указанием стереохимии, если реакция образования **A** не требует других исходных соединений, кроме **B**.

A выступает одним из субстратов в реакции ферментативного синтеза бактериями дипептида **C** (26.1% С, 52.2% Н, 13.0% О по молям), входящего в виде терминального остатка в состав пептидогликана клеточной стенки, что критично важно для ее стабильности. Щелочной гидролиз **C** в жестких условиях приводит к образованию только вещества **D**, не обладающего оптической активностью.

2. Установите соединения **C** и **D**.

Высокую нефротоксичность у мышей проявляет аминокислота **X**, остаток которой может образовываться при термической обработке пищи, содержащей белок, в условиях щелочной среды (например, при стерилизации молока). При этом синтез остатка **X** происходит за счет модификации боковой цепи канонической аминокислоты *L*-лизин.



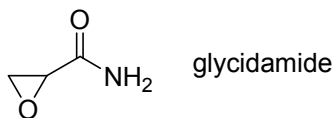
Следует учесть, что стабильный интермедиат, неферментативно взаимодействующий с остатком *L*-лизина на этапе образования **X**, соответствует остатку неканонической α -аминокислоты **Y** (41.38% С, 5.79% Н, 16.09% N и 36.74% О по массе), которая не может быть выделена в свободном виде ввиду своей неустойчивости.

3. Установите структуры аминокислот **X** и **Y** с указанием стереохимии.

4. Напишите уравнения реакций, которые обуславливают крайнюю нестабильность соединения **Y** в водном растворе.

5. Предложите структурные формулы двух канонических аминокислот (без стереохимии), из остатков которых в составе белка в одну стадию при $\text{pH} \geq 10$ может образовываться остаток **Y**.

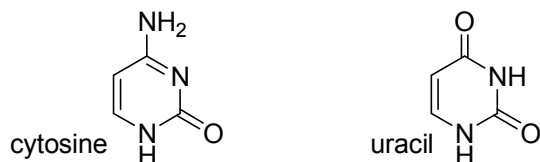
Взаимодействие глицидамида (glycidamide), образующегося при действии цитохром Р450-зависимой монооксигеназы на акриламид (другого известного токсичного вещества, образующегося при приготовлении пищи) с азотистыми основаниями ДНК (атака происходит по атому азота, входящему цикл) предопределяет мутагенное действие данного соединения.



В одном из экспериментов было показано, что **Z** реагирует с 2'-дезокситидином в буферном растворе с образованием двух продуктов **Z1** (45.71% С, 35.53% О, 13.33% N по массе) и **Z2** (45.57% С, 40.47% О, 8.86% N по массе).

6. Установите структурные формулы **Z1** и **Z2**, если известно, что **Z2** в отличие от **Z1** является производным 2'-дезоксуридина.

Структуры соответствующих азотистых оснований:



Задача 2

Реакции углеводов играют важнейшую роль в живой природе. Но даже в отсутствие дополнительных реагентов в водных растворах сахаров могут протекать разнообразные реакции.

1. Исходя из приведенной в Листе ответов проекции Фишера для *D*-глюкозы, изобразите все ее циклические формы, сосуществующие в водном растворе.

Микроволновая обработка сернокислого раствора глюкозы может приводить к образованию ряда ценных веществ. Одно из них, **A** (¹H ЯМР, м.д.: 9.59 с. 1H; 7.22 д. 1H, 6.52 д. 1H; 4.73 с. 2H; 3.73 уширенный с. 1H, обменивается с водой), является продуктом отщепления трех молекул воды от глюкозы. Именно образованием **A** в кислой среде определяется появление окраски в тесте Молиша на присутствие углеводов (реакция с фенолами). Восстановление **A** приводит к веществу **B**, используемому в синтезе полиуретанов. ¹H ЯМР спектр **B** имеет три сигнала, один из которых обменивается с водой.

2. Изобразите структуры **A**, **B**, сополимера **B** с гексаметилен-1,6-диизоцианатом и продукта взаимодействия **A** с двумя молекулами α-нафтола.

При нагревании водного раствора углеводы превращаются в темную тягучую массу (так получают карамель). Из-за высокой температуры процесс происходит неселективно, и продукт состоит из сотен соединений, образующихся в ходе изомеризации, дегидратации, конденсации и диспропорционирования. Общую картину процесса отражает диаграмма ван Кревелена, по осям которой отложены мольные отношения Н/С и О/С в продуктах; каждому выделенному из смеси соединению на диаграмме соответствует точка.

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Задания

3. а) На диаграмме ван Кревелена для продуктов карамелизации глюкозы (см. Листы ответов) изобразите стрелкой точное направление, соответствующее реакциям внутримолекулярной дегидратации. Рассчитайте тангенс угла наклона этой стрелки к горизонтальной оси.

б) Из приведенного в Листе ответов списка выберите тип реакций, приводящих к образованию продуктов группы III.

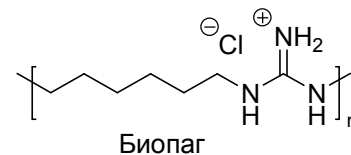
Карамелизация глюкозы происходит при 160°C, поэтому при нагревании водного раствора вначале испаряется большая часть воды, и реакции происходят практически в расплаве глюкозы. Нагревание в герметичном сосуде (автоклаве) позволяет достичь высокой температуры даже для разбавленных растворов. При этом вода переходит в субкритическое состояние, ее диэлектрическая постоянная снижается, и происходят необычные для водных растворов реакции. Автоклавирование водного раствора глюкозы дает наночастицы, ядро которых состоит из графита, а на поверхности присутствуют различные кислородсодержащие группы.

4. Подобные продукты в небольшом количестве образуются и при карамелизации при нормальном давлении. Какой группе веществ на диаграмме ван Кревелена они соответствуют?

Состав продукта автоклавирования описывают не обычными формулами, а содержанием функциональных групп в расчете на массу вещества. Удобным методом анализа углеродных частиц является титрование по Бёму, описанное ниже. Две порции частиц (по 0.5000 г) выдержали в водных растворах гидрокарбоната натрия и гидроксида натрия (концентрация каждого 0.1000 М, объем каждого 50.00 мл). Затем осадки отделили, а к фильтратам добавили по 10.00 мл 1.000 М соляной кислоты, прокипятили и оттитровали 1.000 М раствором гидроксида натрия. На титрование было затрачено 7.10 и 8.35 мл титранта, соответственно.

5. Считая, что на поверхности частиц содержатся только карбоксильные и фенольные группы, определите их количества в 1.000 г частиц.

Так как на поверхности полученных частиц присутствуют кислотные группы, частицы можно использовать для удаления из водного раствора загрязнений основной природы, например, бактерицида Биопаг.



Взаимодействие равных объемов (по 1 л) водных растворов (оба при pH 4) Биопаг (44.43 г/л) и полиакриловой кислоты (18.00 г/л) привело к выделению в раствор дополнительно 0.22 моль протонов. При этом нерастворимый продукт не содержал хлорид-ионов, а в растворе не осталось полиакриловой кислоты.

6. Рассчитайте долю Биопага, оставшегося после взаимодействия в растворе, и массовую долю Биопага в высушенном осадке.

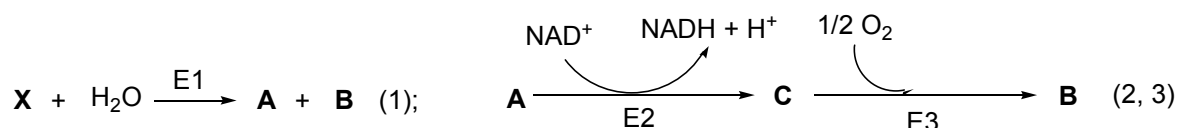
7. Рассчитайте максимальную массу Биопага, который может быть удален из его водного раствора с помощью 1.000 г описанных в вопросе 5 наночастиц. Считайте, что эффективности взаимодействия Биопаг с кислотными группами полиакриловой кислоты и углеродных наночастиц одинаковы.

Задача 3

Компания HVMN в 2017 году вывела на мировой рынок новую питательную жидкость в виде напитка Ketone на основе соединения **X**, направленную, в первую очередь, на индустрию улучшения результатов атлетов.



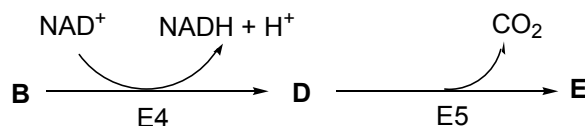
Соединение **X** (54.53% С, 9.15% Н, 36.32% О по массе), принятое внутрь, гидролизуется в тонком кишечнике с образованием соединений **A** и **B**. Всасываясь в кровоток, **A** поступает в печень, где метаболизируется в **B**. Ниже приведены соответствующие уравнения реакций (E1 – E3 – ферменты):



1. Установите молекулярную формулу и все возможные структурные формулы соединения **X**, удовлетворяющие приведенному выше условию, в том числе переходу **A** в **B**, и имеющие минимально возможную молекулярную массу.

2. Как изменится Ваш ответ на предыдущий вопрос с учетом, того что в соединении **B** мольная доля С больше мольной доли О на 6.7%. Ответ обязательно подтвердите расчетом.

B под действием ферментов может окисляться в крови до соединения **D**, которое неферментативно или под действием ферментов разлагается до соединения **E**, содержащего только один тип атомов водорода. Уравнения соответствующих реакций приведены ниже (E4 и E5 – ферменты):



3. Установите структурные формулы соединений **A** и **X**.

Предположим, Вы решили использовать Ketone для того, чтобы пробежать марафон (42.2 км) за достойное время – 2 часа 20 минут (затратами энергии на другие процессы, кроме бега, пренебрегите). Вам известно, что:

- вещество **D**, связанное с коферментом А, в реакции со свободным коферментом А образует единственный продукт **J**, полное окисление которого в митохондриях

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Задания

приводит к выделению энергии в объеме 360 кДж/моль;

- эффективность процесса окисления **J** в организме приближается к двум третям от теоретического максимума;
- бег по ровной дороге при 8 км/ч требует затрат энергии в 40 кДж/мин, при 11 км/ч – 65 кДж/мин, при 19 км/ч – 95 кДж/мин.

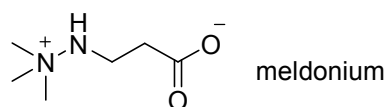
4. Рассчитайте, сколько бутылочек напитка Ketone, изображенных на рисунке, Вам понадобится, если исходить из того, что во время бега единственным источником энергии в Вашем организме будет являться соединение **X**. В случае если Вы не нашли структуру **X**, представьте выкладки в общем виде.

Ряд бактерий, например, *Ralstonia eutrophus*, вырабатывает биополимер, используя **B** в качестве единственного исходного вещества.

5. Изобразите структурную формулу данного биополимера.

6. В Листе ответов выберите одно верное обоснование того, зачем микроорганизмы синтезируют данный полимер.

Не исключено, что соединение **X** со временем будет включено в список Всемирного антидопингового агентства (WADA), как это случилось в 2015 году с лекарственным препаратом мельдоний (Meldonium).



Для выявления мельдония в моче спортсмена методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием и применением электрораспылительной ионизации необходимо использование в качестве внутреннего стандарта соединения **Y** (цвиттер-ион; 25.0% C, 8.3% O и 8.3% N по молям), молярная масса которого находится в диапазоне 100 – 200 г/моль. Масс-спектр раствора, полученного смешением аликвот соединения **Y** и образца мочи спортсмена, в котором есть мельдоний, содержит, помимо прочих, пять выраженных пиков с m/z 58, 59, 60, 61 и 62.

7. Установите возможные структуры **Y**, приведя необходимые выкладки.

На Олимпийских Играх в Пьенчанге бронзовой медали был лишена смешанная парная команда по керлингу Олимпийских спортсменов из России, так как в образцах мочи одного из атлетов концентрация мельдония составила 8.1 мкг/мл (проба А, дата забора 02.02.2018) и 5.7 мкг/мл (проба В, 03.02.2018). Известно, что 22.01.2018 мельдоний в моче спортсмена не выявлялся. Согласно данным WADA, максимальное значение содержания мельдония в моче за всю историю мониторинга спортсменов составило 1428 мкг/мл.

8. Исходя из этой информации, выберите одно верное утверждение в Листе ответов.

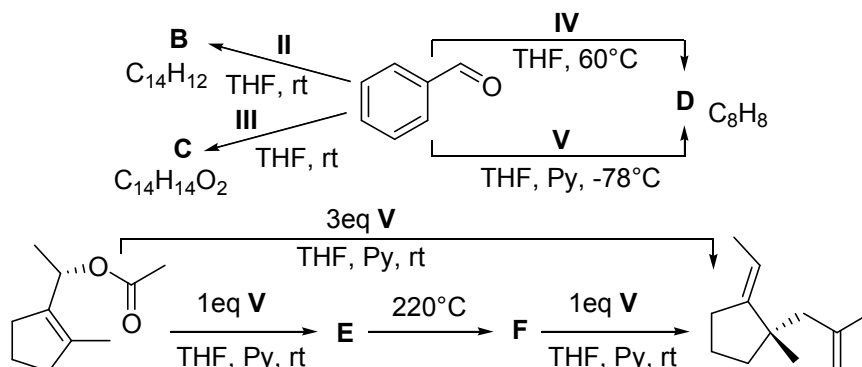
РАЗДЕЛ II. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Металлоорганические реагенты. Металлоорганические соединения **I** – **V** на основе элемента **X** являются важными реагентами в органической химии. Достаточно большую часть из них составляют производные **X** с циклопентадиенильным (Cp или C₅H₅) лигандом, получить которые можно из бинарного соединения **A**. Так, при действии на жидкий хлорид **A**, интенсивно дымящийся на воздухе, циклопентаденидом натрия в тетрагидрофуране (THF) образуются ярко-красные кристаллы вещества **I** (w(**X**) = 19.23%). **I** является исходным соединением для синтеза других циклопентадиенильных комплексов **X**. При восстановлении **I** магнием в атмосфере CO образуется тёмно-бордовый комплекс **II** (w(**X**) = 20.45%). Если же **I** восстанавливать цинком в тетрагидрофуране, то можно выделить зелёные кристаллы соединения **III** (w(**X**) = 22.42%), которое в свободном виде существует в виде димера. Обработка **I** избытком MeLi приводит к образованию **IV** (w(**X**) = 23.00%), а при взаимодействии **I** с 2 эквивалентами Me₃Al в толуоле образуется биядерный комплекс **V** (w(**X**) = 16.82%), в котором два тетраэдрических металлических центра соединены между собой двумя мостиковыми лигандами. В этой реакции также образуется соединение **Y** (w(Al) = 29.17%) и выделяется метан. Соединения **IV** и **V** являются прекурсорами высокореакционной частицы **Z**, причем ее генерирование из **IV** вызывается нагреванием, а из **V** – обработкой пиридином.

1. Установите элемент **X** и соединение **A**. Приведите структурные формулы комплексных соединений **I** – **V**, а также частицы **Z** и соединения **Y**. В комплексах **I** – **V** и соединениях **A** и **Z** укажите формальную степень окисления элемента **X**.

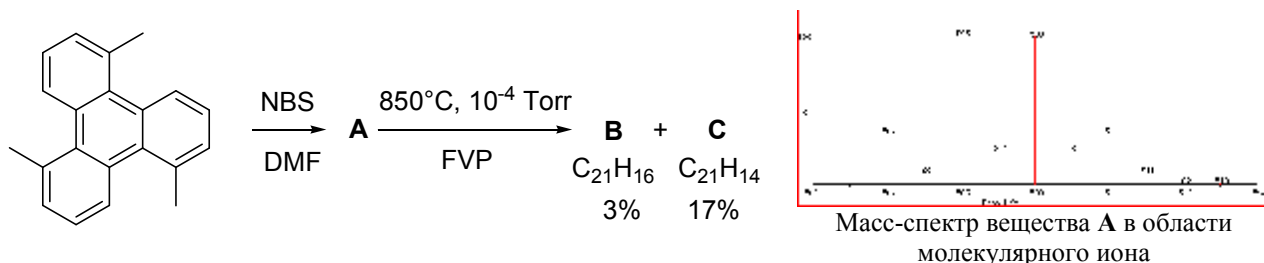
Разнообразие возможностей упомянутых реагентов может быть проиллюстрировано следующими схемами:



2. Приведите структурные формулы соединений **B** – **F**, если известно, что соединение **B** является термодинамически более стабильным изомером, а **C** – хирально. Приведите соответствие реагентов **II** – **V** с их ролью в органических превращениях (олефинирующий реагент, деоксигенирующий реагент, одноэлектронный восстановитель).

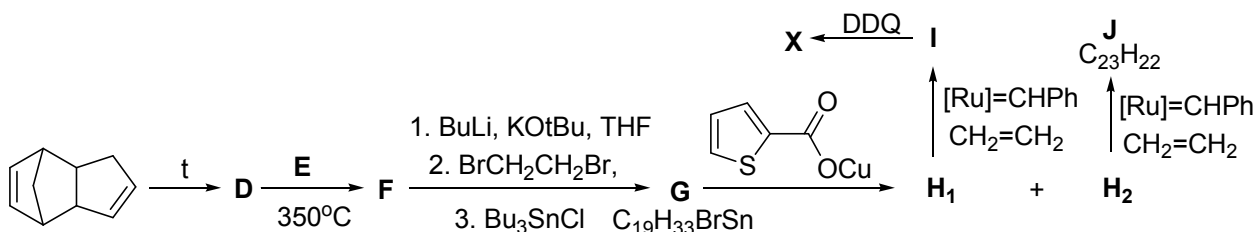
Задача 2

Суманен (от хинди «цветок») – сопряженный углеводород **X** (C₂₁H₁₂), который может рассматриваться как фрагмент фуллерена. Попытки его синтеза начинались с 1993 года пиролизом соответствующего вещества **A**. Однако при проведении данного превращения были выделены с низким выходом лишь соединения **B** и **C**.



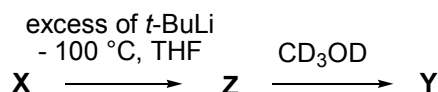
1. Приведите структуры суманена **X** и веществ **A – C**

Удачный синтез суманена **X** удалось реализовать лишь через 10 лет в 2003 году. Синтез был произведён из углеводорода **F**, который имеет 3 сигнала в ¹H ЯМР спектре (инт. 2:1:1) и 3 сигнала в спектре ¹³C ЯМР. В свою очередь углеводород **F** получается реакцией эквимольного присоединения углеводорода **D** и газа **E** (w_C=92.3%). Дальнейшей стадией была модификация **F** с образованием бифункционального соединения **G**, которое при действии солей меди (**I**) дает смесь углеводородов **H1** и **H2** в соотношении 1:3 с брутто-формулой C₂₁H₁₈. Мажорный изомер **H2** в условиях метатезиса олефинов дает углеводород **J**. В тоже время минорный изомер **H1** в аналогичных условиях дает соединение **I**, которое при окислении дало желаемый суманен **X**.



2. Приведите структуры соединений **D – J**.

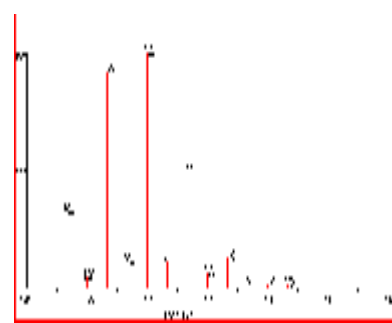
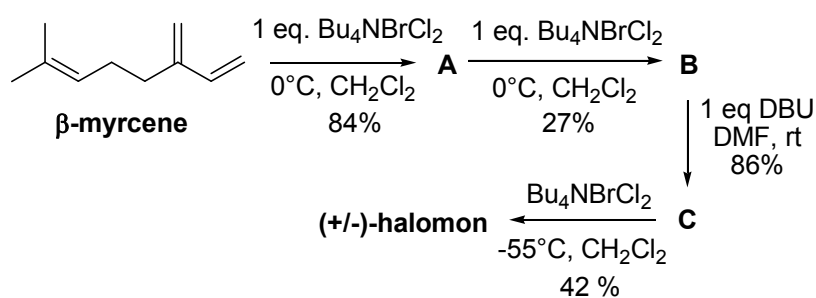
Синтезированный суманен обладал рядом интересных свойств. Так, в ЯМР спектре суманена при 25°C наблюдаются два дублета при 3.42 и 4.71 м.д., которые при нагревании до 140°C сливались в широкий сигнал. Для более детального исследования данного явления было получено дейтерированное производное **Y** по приведенной ниже схеме. Соединение **Y** при комнатной температуре в спектре ЯМР давало два синглета при 3.42 и 4.71 м.д. с равными интенсивностями, что говорило о существовании **Y** в двух формах. Кроме того, было выяснено, что частота перехода между двумя этими формами была 0.066 с⁻¹ и 0.007 с⁻¹ при 318 К и 298 К соответственно.



- Приведите структуры соединения **Y** и аниона соединения **Z**.
- Приведите структуры двух форм **Y**, которым соответствуют соответственно сигналы при 3.42 и 4.71 м.д.
- Оцените энергию активации перехода между двумя формами соединения **Y**.

Задача 3

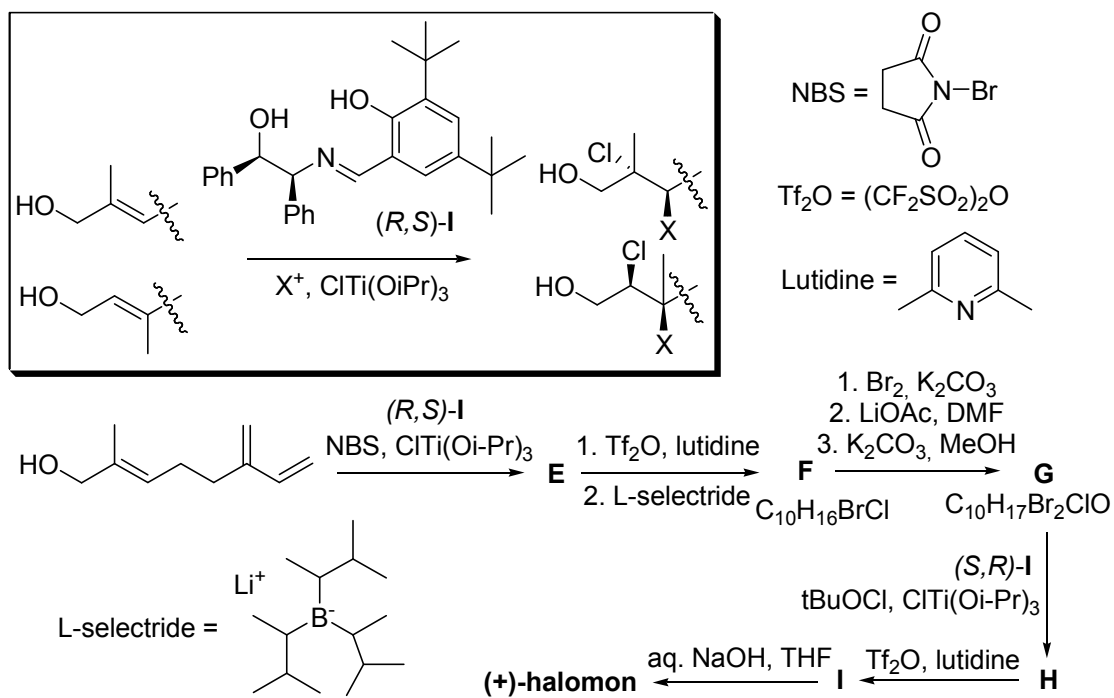
Галомон, или соревнование химика с водорослью. В 1992 году из красной водоросли *Portieria hornemannii* было выделено вещество **X**, впоследствии названное **галомоном**, которое на удивление, обладало уникальной способностью избирательной токсичности к некоторым линиям раковых клеток. При сжигании 1.00 г галомона образовывалось 24.9 ммоль CO_2 , 12.5 ммоль воды и смесь галогеноводородов, которая с AgNO_3 давала 2.01 г осадка. В масс-спектре галомон давал причудливый сигнал в области молекулярного иона с необычным распределением изотопных пиков. Кроме того, было установлено, что галомон в природе синтезируется из β -мирцена – ациклического монотерпена и имеет *3-S,6-R*-конфигурацию. Однако, не смотря на предварительные успехи испытаний этого соединения, его низкая природная концентрация и трудности с разведением *Portieria hornemannii*, вынудили остановить проект. На его спасение пришли синтетические химики, которые в 2000 году смогли получить рацемический галомон из β -мирцена по схеме представленной ниже. Проблемой синтеза была его низкая селективность и доступность только к рацемическому продукту. На стадии образования **B** основным продуктом являлось соединение **B1** с терминальной двойной связью, а также в качестве примеси соединение **B2** в виде смеси цис/транс изомеров. На стадии образования галомона побочным продуктом был его диастереомер **D**.



- Определите брутто-формулу галомона, ответ подтвердите расчетом.
- Приведите структурную формулу природного энантиомера галомона.
- Расшифруйте вещества **A** – **C**, **B1**, **B2** и **D**.

Окончательную синтетическую победу над галомоном химики отпраздновали в 2015 году, разработав препаративный метод синтеза природного энантиомера. Метод был основан на энантиоселективном галогенировании аллиловых спиртов по общей схеме приведенной ниже. Так, двойное использование этого метода на различных энантиомерах катализатора

исходя из гидроксированного β -мирцена в 6 препаративных стадий приводит к природному галомону с высоким выходом и оптической чистотой.



4. Расшифруйте вещества E – I.

РАЗДЕЛ III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H_4Y) образуют со многими ионами металлов Met^{x+} весьма устойчивые комплексы состава $MetY^{(4-x)-}$. ЭДТА применяют в текстильной, бумажной, лакокрасочной промышленности и на других производствах для смягчения технической воды, а также в аналитической химии. ЭДТА – слабая кислота, константы ее диссоциации: $K_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 6.9 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5.5 \cdot 10^{-11}$.

1. Имеется вода средней жесткости без осадка (концентрация кальция: 2.9 мМ, магния: 2.0 мМ, общая концентрация всех форм угольной кислоты: 1.8 мМ).

а. Рассчитайте объем 1 М раствора динатриевой соли ЭДТА Na_2H_2Y , который нужно добавить к 1 м³ такой воды, чтобы понизить ее жесткость до 1.5 мМ (Ca + Mg).

б. Каковы концентрации форм угольной кислоты в такой воде, если её рН 6.3? Константы диссоциации угольной кислоты: $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4.8 \cdot 10^{-11}$.

с. Максимально возможное значение рН воды, описанной в условии, определяется выпадением нерастворимых карбонатов. Рассчитайте это значение, считая систему равновесной. Произведения растворимости: $K_S(CaCO_3) = 3.8 \cdot 10^{-9}$, $K_S(MgCO_3) = 2.1 \cdot 10^{-5}$.

2. К 1 м³ такой же воды, как в п. 1, добавили 30.0 л 1.00 М раствора динатриевой соли ЭДТА.

а. В какие реакции вступят ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} и соли угольной кислоты при добавлении смягчающего агента? Запишите уравнения реакций.

б. Пусть исходный рН воды равен 6.3. Оцените значение рН этой воды после добавления ЭДТА, считая комплексообразование полным.

с. Полное комплексообразование магния и кальция с ЭДТА происходит при рН ≥ 8.0 . Какое количество 1 М раствора щелочи нужно добавить 1 м³ умягченной воды, чтобы ее рН достиг этого значения? Считайте, что CO_2 из раствора не улетучивался.

Задача 2

В начале XX века была обнаружена способность стеклянных мембран селективно реагировать на изменение концентрации ионов водорода, что послужило началом развития ионселективных электродов. Комбинированный стеклянный электрод измеряет разность потенциалов между внутренним раствором с известным значением рН и исследуемым раствором, задаваемую формулой (1), где S – угол наклона электродной функции, теоретически равный $2.3RT/F$ (практически это значение может быть иным):

$$\Delta E = S \cdot \log \frac{[H^+]_{иссл}}{[H^+]_{внутр}} \quad (1)$$

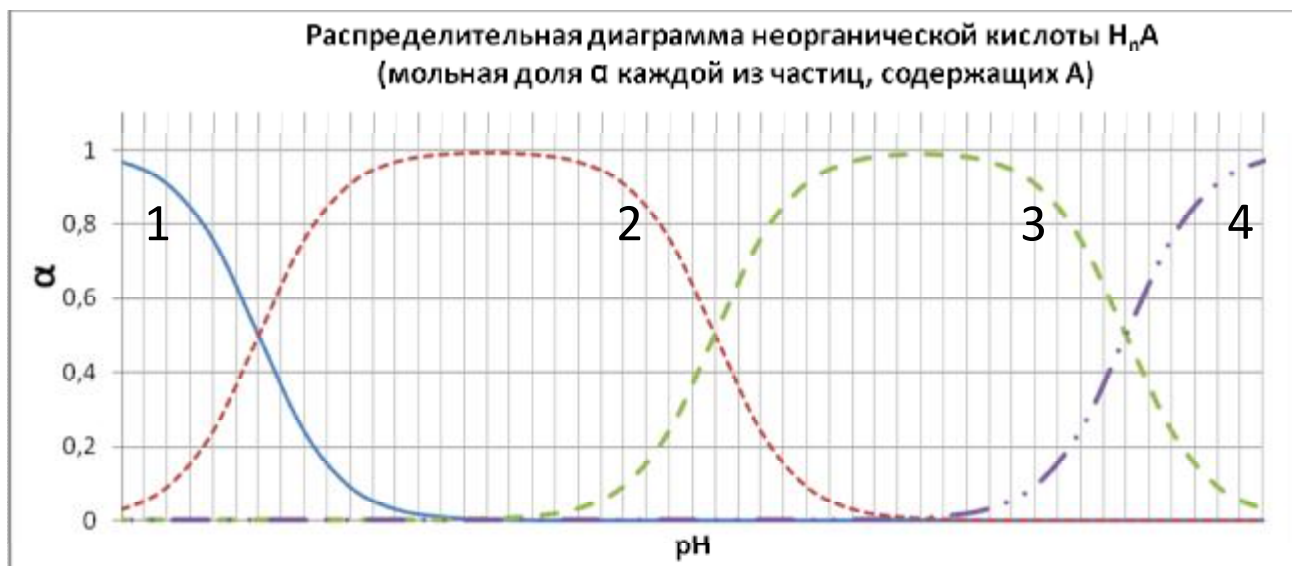
1. Потенциал электрода измерили в двух буферных растворах с рН 4.00 и 7.00, получив значения разности потенциалов, соответственно, 0.2094 В и 0.0352 В. Рассчитайте рН внутреннего раствора и параметр S.

В реальных условиях измерению концентрации протонов могут мешать катионы щелочных металлов, так как стекло электрода частично селективно к этим катионам. Эта селективность определяется константой селективности $k_{H/M}$, а разность потенциалов определяется формулой (2):

$$\Delta E = S \cdot \log \frac{[H^+]_{иссл} + k_{H/M} [M^+]}{[H^+]_{внутр}} \quad (2)$$

2. Определите константу селективности $k_{H/Na}$ электрода, зная, что ошибка измерения концентрации ионов H^+ для 0.2018 М раствора NaOH составляет 2018%.

Ниже приведена распределительная диаграмма всех форм неорганической кислоты H_nA . Данным электродом измерено значение рН двух растворов: 0.100 М Na_nA и кислой соли 0.100 М $Na_mH_{n-m}A$. Полученные значения потенциала, соответственно, -0.2376 и 0.1803 В.



3. Согласно диаграмме, какова основность кислоты?
4. Каким формам кислоты соответствует каждая кривая?
5. Найдите все константы кислотности H_nA .

Количественно ионы A определили с помощью осаждения средней соли серебра: 20.0 мл раствора, приготовленного растворением 1.53 г кислоты $H_nA \cdot 0.5H_2O$ в колбе на 100 мл, оттитровали 0.500 М раствором нитрата серебра в присутствии хромата и ацетата натрия. На титрование затратили: 12.15; 12.20; 12.75 мл.

6. Поясните роль хромата и ацетата при титровании, записав уравнения соответствующих реакций.
7. Найдите молекулярную массу кислоты H_nA и ее формулу, если A состоит из двух элементов.

Задача 3

Ниже описан систематический качественный анализ смеси четырёх хлоридов – белых кристаллических веществ, не содержащих кристаллизационную воду. К водному раствору такой смеси добавили раствор комплексной кислоты **A**, содержащей 47.60 масс.% металла платиновой группы. Полученный осадок **1** отделили, а к оставшемуся раствору **1** добавили раствор **B** – двойного ацетата, содержащего уран в количестве 41.64 масс.% и цинк. Образовался жёлтый осадок гексагидрата тройной соли **C**, в котором массовые доли металлов составляют 1.49%, 46.43% и 4.25%. Это подтвердило наличие в образце соли металла **X1**.

Осадок **1** промыли, высушили, прокалили, растворили в воде, отделили полученный раствор **2** от металлического осадка **2** и добавили раствор (в йодоводородной кислоте) комплексной кислоты **D**, содержащей висмут и 70.74 масс.% йода. Полученный осадок соединения **E** подтверждает присутствие в образце соли металла **X2**. Массовые доли **X2** и йода в **E** относятся как 1:2.865, а анион представляет собой пару октаэдров с атомом висмута в центре каждого, имеющих одну общую грань.

Оставшийся раствор **3** несколько раз упарили с HNO_3 , растворили остаток в воде и к полученному раствору **4** добавили NaNO_2 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и AgNO_3 . Образование жёлтого осадка **F** указало на присутствие **X3** в смеси. **F** содержит координированный шестью одинаковыми лигандами ион висмута, а массовые доли азота и кислорода в **F** составляют 11.00 и 25.14%, соответственно.

Наконец, после отделения осадка **F** в раствор **5** внесли реагент на катионы металла **X4** – натриевую соль **G**, содержащую 14.59 масс.% кобальта в составе комплексного аниона. При этом в присутствии оставшегося в растворе нитрата серебра выпал жёлтый осадок вещества **H** с массовой долей **X4** 15.01%.

Указание: все значения относительных атомных масс элементов берите с точностью до сотых.

1. Установите состав исходной смеси солей, металлы **X1** – **X4** и приведите формулы веществ **A** – **H**. Ответы подтвердите расчётами.
2. Изобразите структурные формулы комплексных анионов соединений **A**, **D** и **E**.
3. Приведите уравнения всех упомянутых реакций.

РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Энергию связи (E) можно вычислить прямым способом, используя ΔH_x^0 реакции $M(g) + aL(g) = ML_a(g)$, если достаточно данных для термодинамического цикла. Это возможно при вычислении сродства к протону (A_p).

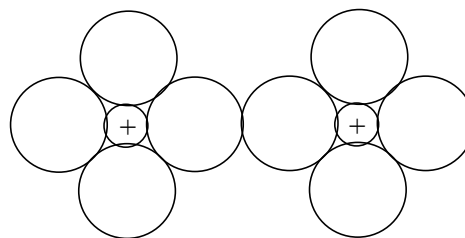
1. Вычислите A_p $NH_3(g) + H^+(g) = NH_4^+(g)$ и $E_{ср}$ связи N–H в NH_4^+ , если ΔH^0 равны (кДж/моль): -46.0 (NH_3), 664 (NH_4^+), 218 (H), 473 (N), а потенциал ионизации $H = H^+ + e^-$ равен $I = 13.6$ эВ.

Данных достаточно также и для $Me(g) + aCO(g) = Me(CO)_a(g)$, так как известны ΔH^0 (кДж/моль): -110 (CO), -732 ($Me(CO)_a$), 424 (Me). В карбониле $W_C = 30.6$ мас. %.

2. Расшифруйте Me и карбонил. Опишите строение карбонила методом валентных связей (ВС).

3. Вычислите $E_{ср}$ связи Me–CO и объясните ее отличие от реальной (251 кДж/моль), указав неучтенный при расчете процесс, имеющийся в методе ВС, и вычислив его (ΔH^0)*.

В случае катионов $Me^{2+}(g)$ для прямого способа недостаточно данных. Поэтому вначале вычисляют ΔH_x^0 гидратации, а через нее ΔH^0 для других лигандов. Для вычисления ΔH_x^0 гидратации в рамках электростатической теории считают, что она равна потенциальной энергии (U) системы из $6H_2O$ в вершинах и Me^{2+} в центре октаэдра. Эта энергия (кДж/моль) включает в себя притяжение катион–диполь (-1395), катион–индуцированный диполь (-897), а также отталкивание диполь–диполь (513) и катион–диполь (407).



4. Вычислите U и среднюю энергию $E_{ср}$ связи Me–H₂O

Более точное вычисление $E_{ср}$ можно выполнить полуэмпирическим способом, используя экспериментальные энтальпии (кДж/моль): $H_2O(l) = H_2O(g)$ ($\Delta H_v^0 = 44.0$); $Me^{2+}(g) + 6H_2O(l) = Me(H_2O)_6^{2+}(aq)$ ($\Delta H_g^0 = -1958.1$) и расчетную борновскую теплоту гидратации $Me(H_2O)_6^{2+}(g) = Me(H_2O)_6^{2+}(aq)$: $\Delta H_B^0 = -N_A e^2 z^2 (1 - 1/\epsilon - T(\partial \ln \epsilon / \partial T)_P / \epsilon^2) / 4\pi \epsilon_0 r = -kz^2 (1 - 1/\epsilon + 0.356T/\epsilon^2) / r$, где $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл; $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ ф/м; $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$; z – зарядовое число катиона; r – расстояние между катионами. Энтропия $\Delta S_B^0 = -0.356kz^2/\epsilon^2 r$.

5. Вычислите ΔH_B^0 , ΔS_B^0 , ΔG_B^0 , если $\epsilon = 78$ при 298 К, $r(Me^{2+}) = 0.83$ Å, диаметр H₂O $D = 2.76$ Å

6. Вычислите ΔH_x^0 для $Me^{2+}(g) + 6H_2O(g) = Me(H_2O)_6^{2+}(g)$ и $E_{ср}$ связи Me–H₂O.

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Задания

Имеются заметные различия в значениях $E_{\text{ср}}$, полученных по электростатической модели и полуэмпирическим способом для всех электронных конфигураций, кроме d^0 , d^{10} , d^5 (слабое поле).

7. Укажите название энергии, которая не учтена в расчете по электростатической модели. Вычислите значение этой энергии (E).

Задача 2

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) — мощный метод исследования парамагнитных частиц (содержащих один или несколько неспаренных электронов), активно применяющийся в физике, химии и биологии. Интенсивность сигнала ЭПР пропорциональна количеству неспаренных электронов в образце, поэтому количественные измерения с помощью метода ЭПР возможны без дополнительных данных о веществе, в отличие от других видов спектроскопии.

1. Какие из частиц, приведенных в Листе ответов (ОН, Н, Н₂, TiCl₃, H[CuCl₂], VOSO₄, ZnCl₂) можно наблюдать методом ЭПР?

Особое значение спектроскопия ЭПР имеет для радиационной химии (наука, изучающая процессы, происходящие при действии ионизирующего излучения на вещество). При облучении возникают радикалы, структуру и количество которых можно определить методом ЭПР. *При решении воспользуйтесь определениями и справочными данными, приведенными в конце задачи.*

2. Рассчитайте стационарную концентрацию радикалов, образующихся при облучении, и укажите, можно ли их зафиксировать методом ЭПР. Примите, что радикалы исчезают только при бимолекулярной реакции между собой. Радиационно-химический выход $G = 2$ радикала/100 эВ, мощность дозы $I = 10$ Дж/кг·с, объем образца 10 мкл, плотность образца $\rho = 1$ г/мл, константа скорости рекомбинации радикалов $k = 10^{10}$ л/моль·с, температура 298 К, чувствительность ЭПР спектрометра 10^{11} спинов в образце.

Для изучения короткоживущих радикалов измерения проводятся при пониженной температуре, когда гибелью радикалов за время эксперимента можно пренебречь.

3. Оцените радиационно-химический выход радикалов при 77 К, если интенсивность сигнала ЭПР в эксперименте равна 0.0366, мощность дозы 10 Дж/кг·с, время облучения 20 мин, плотность образца $\rho = 0.98$ г/мл, интенсивность сигнала ЭПР стандартного образца (150 мг CuCl₂·2H₂O) 52.4. Ампула с образцом цилиндрическая с диаметром $d = 4$ мм и высотой $l = 1.5$ см.

4. Для облученного образца, описанного в вопросе 3, зарегистрировали УФ-спектр поглощения. Оптическая плотность в максимуме поглощения $A = 1.33$. Определите коэффициент экстинкции ϵ , если в образце стабилизируется только один тип радикалов, и поглощение

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Задания

обусловлено только ими. Оптический путь проходит по диаметру ампулы. Если вы не смогли выполнить расчет в вопросе 3, примите, что количество радикалов в образце равно $5 \cdot 10^{17}$.

5. Рассчитайте минимальную концентрацию радикалов в описанном в вопросах 3–4 образце, определяемую с помощью: а) УФ спектроскопии (наименьшая достоверно измеряемая оптическая плотность $A = 0.01$); б) ЭПР спектроскопии (чувствительность прибора 10^{11} спинов в образце). Если вы не смогли выполнить расчет в пункте 4, примите $\varepsilon = 1500$ л/моль·см.

Образование радикалов играет важную роль в радиационно-химических превращениях полимеров. Для полимеров, которые при облучении сшиваются, используется понятие гель-доза – минимальная доза излучения, при которой весь образец становится одной сшитой макромолекулой.

6. Определите гель-дозу полиэтилена ($M = 100000$ г/моль). Радиационно-химический выход радикалов $G = 3$ радикала/100 эВ. Учитывайте только процессы образования радикалов при облучении и их рекомбинацию между собой.

Необходимые сведения: Поглощённая доза (единица измерения Дж/кг) – энергия излучения, поглощенная единицей массы вещества. Мощность дозы – доза, полученная веществом за единицу времени. Радиационно-химический выход – количество возникающих или разрушающихся частиц при поглощении веществом 100 эВ излучения. $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж. $A = \varepsilon \cdot d \cdot c$ (d – длина оптического пути, c – концентрация поглощающего вещества).

Задача 3



«Мне никогда не будет так холодно сейчас как в будущем. Будущее холода бесконечно. Будущее жары – это будущее холода».
Из к/ф «Доказательство». Посвящается дорогому городу N.

При экстремально низких температурах (4–

100 К) константы скоростей реакций перестают описываться законом Аррениуса, и преобладающим механизмом в реакциях становится квантовый туннельный эффект – переход под потенциальным барьером. Для проявления волновых свойств частицы с массой m и

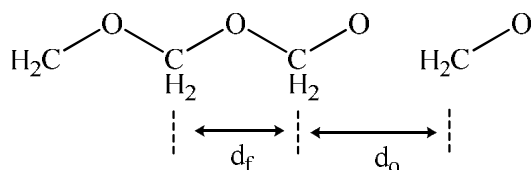
скоростью v необходимо, чтобы ее длина волны де Бройля $\lambda = h/mv$ превосходила ширину d потенциального барьера. Кроме того, чтобы классические переходы через барьер были медленными, высота барьера E должна быть больше $k_B T$. По Гольданскому, туннельный эффект доминирует при условии $\lambda/d > k_B T/E$.

Температура T_K , ниже которой необходим переход к квантовому описанию химических процессов, называется *низкотемпературным пределом* реакций.

1. Расположите частицы e^- , C, D, H, Cl в порядке увеличения вероятности их туннелирования. Примите, что все частицы обладают одинаковой кинетической энергией.
2. Получите выражение для температуры T_K через параметры m , d и E , считая кинетическую энергию туннелирующей частицы равной E .

Туннелированию могут подвергаться даже целые молекулы. В качестве примера можно привести реакцию низкотемпературной полимеризации формальдегида:

$$n \text{H}(\text{OCH}_2)_n + \text{OCH}_2 \rightarrow \text{H}(\text{OCH}_2)_n \text{OCH}_2.$$



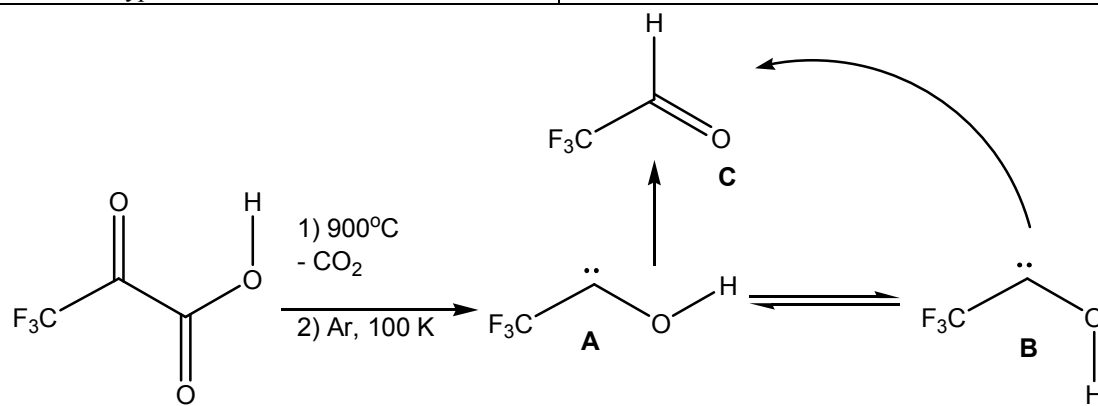
3. Зная $d_0 = 0.320$ нм, $E = 0.1$ эВ и учитывая расстояние $d_f = 0.0155$ нм между соседними атомами углерода в конечной полимерной цепи, рассчитайте величину низкотемпературного предела (T_K) реакции полимеризации формальдегида.

При $T_1 = 80$ К среднее время присоединения звена к полимерной цепи $\tau_{01} = 10^{-5}$ с, при более низких температурах оно выходит на стационарное значение $\tau_{02} = 10^{-2}$ с.

4. Определите, каким было бы τ_{02} в отсутствие туннелирования, когда закон Аррениуса не нарушается. Примите $T_2 = 10$ К, а энергию активации реакции полимеризации равной 8.4 кДж/моль.

Туннелирование является конформационно специфичным процессом. Пример – реакция превращения трифторметилгидроксикарбена, образующегося при вакуумном пиролизе 3,3,3 – трифторо-2-оксoproпановой кислоты в трифторацетальдегид при 100 К (реакции 2 и 3). Данный карбен может изомеризоваться при облучении светом длиной волны 465 нм (реакция 1). Энергии основного состояния двух изомеров достаточно близки, отличаясь всего на 3.34 кДж/моль.

№	Реакция	d , нм	ΔH^\ddagger , эВ
1	$A \leftrightarrow B$?	1.14
2	$A \rightarrow C$	0.13	?
3	$B \rightarrow C$	0.20	1.18



Длина связи O–H равна 0.096 нм.

5. Определите, для какой из реакций (1, 2 или 3) транспорт атома водорода может происходить по механизму туннелирования. Заполните пробелы в таблице. Примите, что угол между связями O–H в *цис*- и *транс*- изомерах равен 111°. По классической теории переходного состояния константа скорости $k = \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger / RT)$, где ΔG^\ddagger – энергия Гиббса переходного состояния. Для реакции 2: $\Delta S^\ddagger = 856$ Дж/(моль·К), $\tau_{1/2} = 72$ дня.

6. а) Изобразите энергетический профиль реакций, обозначив реагенты и продукты буквами А, В, С; б) Какой из изомеров, *цис*- или *транс*-, является более устойчивым?

Справочные данные: постоянная Планка $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, константа Больцмана $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, 1 а. е. м. = $1.66 \cdot 10^{-27}$ кг, газовая постоянная $R = 8.314$ Дж/(моль·К), 1 эВ = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж, масса протона $m_p = 1.675 \cdot 10^{-27}$ кг.

РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

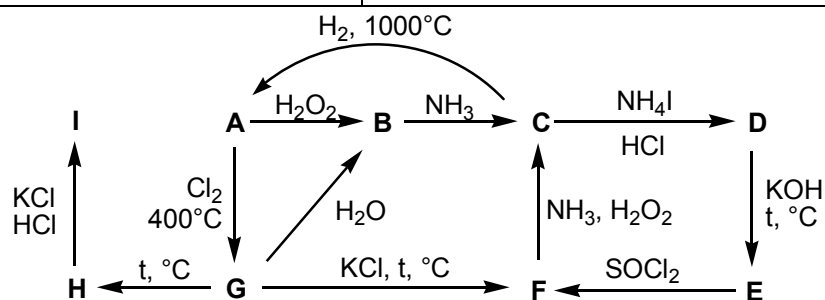
Задача 1

Серебристо-белый переходный металл **A** взаимодействует с избытком 30% пероксида водорода с образованием раствора вещества **B**. Раствор **B** легко поглощает аммиак, образуя соединение **C**. В промышленности **A** получают восстановлением водородом вещества **C** при 1000°C. Металл **A** относится к редким и рассеянным элементам, применяют его в основном в качестве катализатора и компонента жаропрочных и тугоплавких сплавов.

C относится к соединениям, где **A** находится в высшей степени окисления, но проявляет окислительные свойства лишь в кислой среде. Так, взаимодействие с иодидом аммония в солянокислом растворе приводит к восстановлению **C** до **D** и появлению сложной окраски раствора, полученной наложением зеленого и бурого цветов. Сплавление вещества **D** с гидроксидом калия приводит к выделению газа с резким запахом и образованию **E**, которое вступая в реакцию с жидким SOCl_2 образует устойчивый хлоридный комплекс **F**, раствор которого имеет зеленый цвет. Реакцией между раствором **F**, аммиаком и окислителем, например, пероксидом водорода, легко вновь получить **C**.

A образует ряд хлоридов, причем многие из них представляют кластеры с различной кратностью связи металл-металл. Так, при хлорировании **A** при температуре 400°C образуются красно-коричневые кристаллы вещества **G**. Структура **G** состоит из димеров $\text{Cl}_4\text{A}(\mu\text{-Cl})_2\text{A}\text{Cl}_4$, в которых два октаэдра $[\text{A}\text{Cl}_6]$ соединены двумя мостиковыми атомами хлора. Сплавлением **G** с хлоридом калия можно получить **F**, а в воде **G** диспропорционирует на **B** и осадок другого продукта, содержащего **A** в своем составе. При нагревании до температуры ~150°C начинается возгонка **G**, сопровождающаяся разложением с выделением хлора и образованием темно-красных кристаллов **H**. **H** является диамагнитным веществом, что объясняется наличием кратных связей металл-металл, причем расстояние такой связи оказывается меньше, чем связь металл-металл в простом веществе. Взаимодействием **H** с раствором хлорида калия в среде концентрированной соляной кислоты получают красные кристаллы соединения **I**, в составе которого помимо **A** содержится калий ($\omega = 10.65\%$) и хлор ($\omega = 38.63\%$), а молярная масса **I** составляет 1101.33 г/моль.

1. Определите вещества **A – I**. Запишите все упомянутые химические реакции, согласно приведенной схеме. В ряду **B, G, {F и D}, H** степень окисления металла **A** уменьшается.



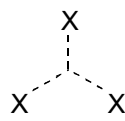
2. Изобразите фрагменты кристаллического строения соединения **H** и анионной части **I**, если известно, что в обоих соединениях имеется ось третьего порядка и перпендикулярная ей плоскость зеркального отражения. Кроме того, в обоих соединениях есть два типа атомов хлора, причем их соотношение составляет в **H** – 2:1, а в **I** – 3:1.
3. Известно наличие полимеризационного изомера соединения **I** синего цвета с молярной массой 734.22 г/моль. Определите состав этого изомера и изобразите строение его симметричной диамагнитной анионной части.

Задача 2

Комплекс **A**, один из первых стабильных на воздухе комплексов **Me** (I) с лигандом $X_nH_{n+3}^-$, был синтезирован в середине 70-х годов группой Н. Гринвуда. Для получения лиганда 0.138 г X_mH_{m+4} подвергли пиролизу (225°C ; 0.2 атм) и получили 0.0315 г (выход 25%) X_nH_{n+4} , который добавили в раствор гидрида калия (КН) в ТГФ и перемешивали при -60°C до образования $K[X_nH_{n+3}]$.

1. Расшифруйте гидриды, если в X_mH_{m+4} 78.3 мас. % **X**.
2. Изобразите структурную формулу X_mH_{m+4} и завершите диаграмму МО-фрагмента **XHX**.

В структуре X_nH_{n+4} : атомы **X** находятся в вершинах пирамиды; число скелетных связей равно $n + 2$ или $s + t + y$ (s – число связей $X\text{---}H\text{---}X$, t – число трехцентровых связей



X , y – число связей $X\text{---}X$); каждый **X** дает 4 связи; **X** в вершине пирамиды связан со всеми **X** в основании двух- (**XX**) и трехцентровыми (**XXX**) связями; электронная плотность на **H** в **XHX** выше, чем в **XH**.

3. Вычислите s , t , и y ($y > t$) и изобразите структурные формулы X_nH_{n+4} и $X_nH_{n+3}^-$.
4. Напишите уравнения реакций синтеза $K[X_nH_{n+3}]$ и вычислите ΔH^0 реакции пиролиза, если энергии связей (кДж/моль): 436 (**HH**); 332 (**XX**); 380 (**XXX**); 441 (**XHX**); 381 (**XH**).

Вещество **B**, содержащее **Me** (I) (комплекс Васка) получали реакцией $P(C_6H_5)_3$ далее (PPh_3) и $MeCl_3$ (64.3 мас.% **Me**) в метоксиэтаноле, который был растворителем, источником **CO** и восстановителем.

52-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2018	Минск
II теоретический тур	Задания

5. Расшифруйте формулу комплекса Васка (**B**) (67.2 мас.% PPh_3 ; 3.57 мас. % CO) и изобразите его структурную формулу, если это транс-изомер, содержащий Cl^- .

Для получения **A** 0.390 г **B** растворили в 20 мл CH_2Cl_2 и при $-70^\circ C$ добавили весь полученный раствор $K[X_nH_{n+3}]$ в ТГФ, нагрели до $-20^\circ C$, перемешивали 3 часа до изменения цвета от красного до желтого и образования KCl и 0.0720 г **A**. При образовании **A** увеличилось число атомов в основании пирамиды $X_nH_{n+3}^-$ за счет разрыва связи XHX и образования связей $XHMe$ и MeX , а трехцентровые связи XHX остались у разных X .

6. Расшифруйте **A**, напишите уравнение реакции его получения и вычислите его выход.

7. Изобразите структурную формулу **A**.

Задача 3

Для некоторых переходных металлов характерны комплексные соединения, в которых роль лиганда выполняет пероксид ион O_2^{2-} . Это так называемые пероксосоединения. Для получения многих из которых достаточно простого взаимодействия с пероксидом водорода.

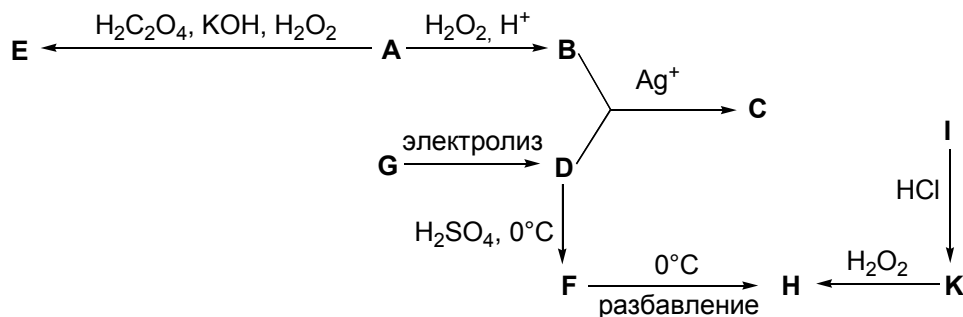
Так, при добавлении пероксида водорода к **A** – свежесожденному оксиду металла бледно-оранжевого цвета ($\omega(O) = 43.99\%$) в сернокислой среде наблюдается интенсивно-красное окрашивание раствора, вызванное образованием комплекса **B**, в котором ион металла координирует один пероксид ион, а заряд комплексной частицы составляет +1. При взаимодействии щавелевой кислоты с раствором, полученным растворением **A** и гидроксида калия в 3-% перекиси водорода, возникает оранжевое окрашивание, вызванное соединением **E**, в котором в состав комплексного аниона входят два пероксид иона.

В сильно кислых средах происходит восстановление **B** до **C**. Такой же процесс протекает при добавлении к раствору **B** окислителя **D** только в присутствии ионов серебра Ag^+ .

D – это популярное вещество в аналитической практике как окислитель, в промышленности как пестицид, пищевая добавка, отбеливатель, компонент взрывчатых смесей и пр., оно является калиевой солью кислоты **F**. **D** получают электролизом раствора кислой соли калия **G**. В таком процессе на аноде происходит образование кислоты **F**, которая нейтрализуется гидроксидом калия, образующегося в катодном пространстве. Из-за своей плохой растворимости **D** выпадает в осадок.

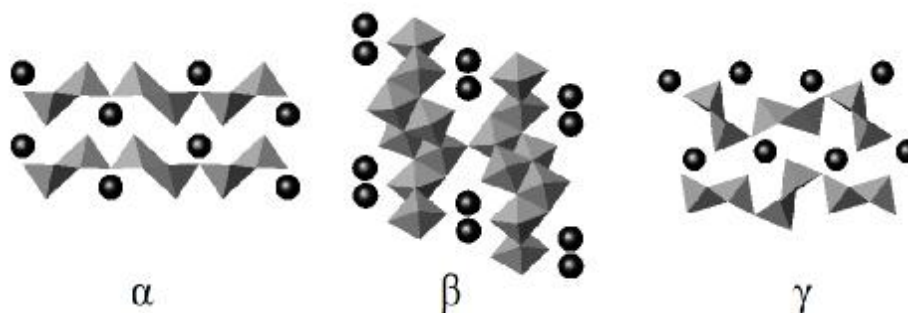
Растворение **D** в концентрированной серной кислоте на холоду приводит к образованию кислоты **F**, которая в разбавленном растворе на холоду разлагается до другой кислоты **H**. Эта кислота **H** в воде весьма неустойчива, в кристаллическом состоянии взрывоопасна, получают ее в два этапа. Сначала **I** – оксид неметалла ($\omega(O) = 59.95\%$) взаимодействует с хлороводородом с образованием соединения **K**, которое вступая далее в реакцию с безводной перекисью водорода и образует **H**.

1. Определите все неизвестные вещества и напишите упомянутые уравнения химических реакций их получения согласно приведенной схеме, данные подтвердите расчетами.



2. Запишите механизм реакции взаимодействия **B** и **D**, катализируемой ионами серебра Ag^+ .
3. Изобразите строение анионной части комплексного соединения **E** и укажите координационное число атома металла в нем.
4. Кислоты **F** и **H** относят к особому классу кислот. Изобразите строение анионов этих кислот и обведите функциональную группу, обуславливающую их особенность.

При сплавлении **A** с оксидами щелочных металлов образуются оксидные бронзы. При этом процессе теряется кислород, а полученные фазы имеют сине-черный цвет и обладают электронной проводимостью. В зависимости от количества внедренных атомов реализуются различные структурные типы бронз, приведенные на рисунке (полиэдрами показан металл-кислородный каркас, черным выделены атомы щелочного металла, относительное количество щелочного металла увеличивается в ряду α - β - γ бронз). Самый простой α -тип представляет собой твердый раствор внедрения атомов щелочного металла в металл-кислородный каркас исходного оксида **A**.



5. Определите состав литиевой бронзы α -типа, если при нагревании на воздухе масса образца увеличилась на 1.733%, за счет полного окисления металла.