

### Задача 1 (автор Хвалюк В.Н.)

1. Маловероятно, чтобы натрий содержался в выделившемся газе, следовательно, он весь остался в твердом остатке.  $M(\text{Na}) = 23.0$  г/моль.  $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106.0$  г/моль.

В исходной смеси содержалось  $\frac{6.360}{106.0} \cdot 2 \cdot 23.0 = 2.760$  г натрия.

Тогда масса твердого остатка равна  $\frac{2.760}{0.2725} = 10.13$  г, а масса выделившегося газа **В** равна  $(6.360 + 6.414 - 10.13) = 2.644$  г.

Выделилось  $\frac{101.7 \cdot 1.967}{8.314 \cdot (273 + 128)} = 0.0600$  моль газа **В** и его молярная масса равна  $\frac{2.644}{0.0600} = 44.07$  г/моль. С учетом содержащихся в смеси химических элементов можем сделать вывод, что это углекислый газ –  $\text{CO}_2$  (расчеты 1 балл, определение газа 1 балл, всего 2 балла).

2. Протекала реакция:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{A} \rightarrow \text{X} + \text{Y} + \text{CO}_2 \uparrow$ .

В исходной смеси содержалось  $\frac{6.360}{106} = 0.0600$  моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и выделилось 0.0600 моль  $\text{CO}_2$ . Из этого следует, что в состав солей **X** и **Y** входят только атомы Na, O и A.

Поскольку в реакции участвует простое вещество **A**, то реакция является окислительно-восстановительной и в одной из солей атомы **A** должны находиться в отрицательной степени окисления (меньше исходной), а во второй – в положительной (больше исходной), т.е. это реакция диспропорционирования **A**.

Соль, в которой атомы **A** находятся в отрицательной степени окисления, должна быть бинарной ( $\text{Na}_b\text{A}_c$ ), вторая соль будет содержать еще и кислород ( $\text{Na}_d\text{A}_e\text{O}_f$ ).



Это означает, что в полученном твердом остатке весь кислород содержится в  $\text{Na}_d\text{A}_e\text{O}_f$ . В твердом остатке содержится  $(3 \cdot 0.0600 - 2 \cdot 0.0600) = 0.0600$  моль или  $0.0600 \cdot 16.00 = 0.960$  г атомов кислорода. Масса соли  $\text{Na}_d\text{A}_e\text{O}_f$  равна  $(10.13 - 6.968) = 3.162$  г. Массовая доля кислорода в  $\text{Na}_d\text{A}_e\text{O}_f$  равна  $\frac{0.960}{3.162} = 0.3036$ .

Индексы в формуле соли  $\text{Na}_d\text{A}_e\text{O}_f$  (d, e и f) есть небольшие целые числа. Рассчитаем молярную массу этой соли для разного числа атомов кислорода в ее формульной единице, а затем будем вычислять  $A_r(\text{A})$  для возможных значений d и e.

$$M_r(\text{Na}_d\text{A}_e\text{O}_f) = \frac{f \cdot A_r(\text{O})}{w(\text{O})}$$

f	1	2	3	4	5	6
$M_r$	52.70	105.4	158.1	210.8	263.5	316.2

При  $f = 3$ ,  $d = 2$  и  $e = 2$  получаем,  $A_r(\text{A}) = 32.05$ , что близко к атомной массе серы. Простое вещество **A** – сера S (или  $\text{S}_8$ ). Вещество **Y** – тиосульфат натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

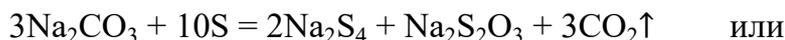
54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
I теоретический тур	Решения

Для синтеза взято 0.0600 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\frac{6.414}{32.07} = 0.200$  моль S, образовалось 0.0600 моль  $\text{CO}_2$  и  $\frac{3.162}{158.1} = 0.0200$  моль  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .



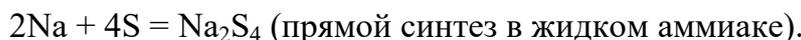
Для  $\mathbf{X}$  получаем  $\text{Na}_4\text{S}_8$  или  $2\text{Na}_2\text{S}_4$ . Вещество  $\mathbf{X}$  – тетрасульфид натрия  $\text{Na}_2\text{S}_4$  (2 балла за расчет, по 1 баллу за  $\mathbf{A}$ ,  $\mathbf{X}$  и  $\mathbf{Y}$ , всего 5 баллов)

3. Протекала реакция (1 балл):



4. Анион  $\text{S}_4^{2-}$  имеет зигзагообразную форму с валентным углом близким к  $90^\circ$ . Тиосульфат-анион  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  имеет форму искаженного тетраэдра, валентные углы близки к тетраэдрическим (по 0.5 балла за описание каждого аниона, всего 1 балл).

5. Например:



Существуют и другие способы получения (по 0.5 балла за реакцию, всего 1 балл).

## Задача 2 (автор Гулевич Д.Г.)

1. Число атомов  $\mathbf{X}$  в квантовой точке  $N_X = \frac{4\pi r^3 v}{3V_u}$ . Тогда объем элементарной ячейки  $V_u = \frac{4\pi r^3 v}{3N_X} = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot (2.0 \cdot 10^{-9})^3 \cdot 2}{3 \cdot 598} = 1.12 \cdot 10^{-28} \text{ м}^3$ . Отсюда молярная масса  $\mathbf{XY}$

$$M_{\text{XY}} = \frac{\rho V_u N_A}{z} = \frac{5.67 \cdot 10^6 \cdot 1.12 \cdot 10^{-28} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{2} = 191 \text{ г/моль}.$$

Газ с неприятным запахом – это  $\text{H}_2\mathbf{Y}$ . Выразим его плотность с помощью уравнения Менделеева – Клапейрона:

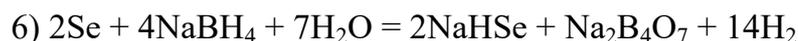
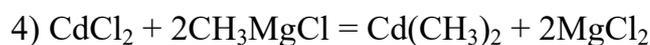
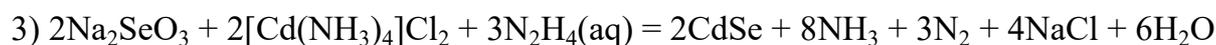
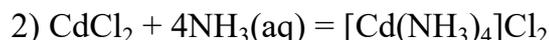
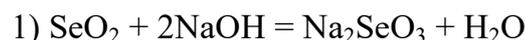
$$pV = \nu RT \Rightarrow \frac{\nu}{V} = \frac{p}{RT} \Rightarrow \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT} \Rightarrow \rho = \frac{pM}{RT}.$$

$$M(\text{H}_2\mathbf{Y}) = \frac{3.31 \text{ г/л} \cdot 0.082 \text{ л} \cdot \text{атм/моль} \cdot \text{К} \cdot 298 \text{ К}}{1 \text{ атм}} = 80.9 \text{ г/моль}.$$

$80.9 - 2 = 78.9$  г/моль, значит  $\mathbf{Y}$  – Se. Газ с резким неприятным запахом –  $\text{H}_2\text{Se}$ .  $M_X = 191 - 78.9 = 112.1$  г/моль, следовательно,  $\mathbf{X}$  – Cd (определение  $\mathbf{Y}$  – 0.75 балла,  $\mathbf{X}$  – 1 балл, всего 1.75 балла).

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
I теоретический тур	Решения

2. (уравнения реакций – по 0.25 балла, вещества **C – G** – по 0.1 балла, всего 2.5 балла)



Таким образом, **C** –  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ , **D** –  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , **E** –  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ , **F** –  $\text{NaHSe}$ , **G** –  $\text{H}_2\text{Se}$ .

3. По величине  $\lambda_{\text{макс}}$  рассчитаем значение  $E_g^{\text{nano}}$  для квантовой точки размером 2.0 нм:  
 $E_g^{\text{nano}} = hc/\lambda = (6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8) / (446 \cdot 10^{-9}) = 4.46 \cdot 10^{-19}$  Дж. Теперь мы можем рассчитать  $E_g^{\text{bulk}}$  CdSe:

$$E_g^{\text{bulk}} = 4.46 \cdot 10^{-19} - \frac{(6.63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 1.37 \cdot 10^{31}}{8 \cdot (2.0 \cdot 10^{-9})^2} + \frac{1.8 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 10.6 \cdot 2.0 \cdot 10^{-9}} =$$

$$= 4.46 \cdot 10^{-19} - 1.88 \cdot 10^{-19} + 1.96 \cdot 10^{-20} = 2.78 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

Тогда

$$E_g^{\text{nano}}(r = 3.3 \text{ нм}) = 2.78 \cdot 10^{-19} + \frac{(6.63 \cdot 10^{-34})^2 \cdot 1.37 \cdot 10^{31}}{8 \cdot (3.3 \cdot 10^{-9})^2} - \frac{1.8 \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 10.6 \cdot 3.3 \cdot 10^{-9}} =$$

$$= 2.78 \cdot 10^{-19} + 6.91 \cdot 10^{-20} - 1.19 \cdot 10^{-20} = 3.35 \cdot 10^{-19} \text{ Дж.}$$

$\lambda = (6.63 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8) / (3.35 \cdot 10^{-19}) = 593$  нм. Значит, квантовые точки CdSe размером 3.3 нм будут люминесцировать в области желтого цвета (определение  $E_g^{\text{bulk}}$  – 1 балл,  $E_g^{\text{nano}}(r = 3.3 \text{ нм})$  – 0.5 балла,  $\lambda$  – 0.5 балла, всего 2 балла).

4. а)  $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{LH}_2]}{[\text{LH}_3]}$ ,  $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{LH}]}{[\text{LH}_2]}$ , где  $\text{LH}_3$  – катионная форма цистеина,  $\text{LH}_2$  – цвиттер-ион,  $\text{LH}$  – анионная форма.  $K_{a1} = K_a(-\text{COOH})$ ,  $K_{a2} = K_a(-\text{SH})$ . Выразим  $[\text{LH}_2]$  из первого выражения и подставим в выражение для  $K_{a2}$ :

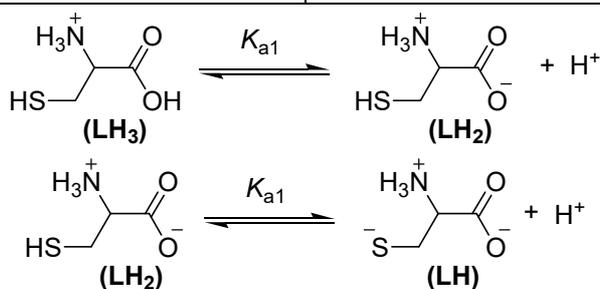
$$K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{LH}]}{[\text{LH}_3]}.$$

В изоэлектрической точке концентрации катионной и анионной форм равны, поэтому

$$K_{a1} \cdot K_{a2} = [\text{H}^+]^2.$$

Логарифмируем, получим:

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_a(-\text{COOH}) + \text{p}K_a(-\text{SH})}{2} = \frac{1.9 + 8.2}{2} = 5.05 = \text{pI}$$



б) При  $\text{pH} = 8.5$  в молекуле цистеина карбоксильная и тиольная группы депротонированы, суммарный заряд равен  $-1$ . с) К аноду (расчет  $\text{pI} - 1$  балл, суммарный заряд  $-0.5$  балла, электрод  $-0.25$  балла, всего  $1.75$  балла).

5. Так как

$$\ln K = \frac{1}{R} \left( -\frac{\Delta H^\circ}{T} + \Delta S^\circ \right),$$

то в координатах  $\ln K - 1/T$  тангенс угла наклона прямой равен  $-\Delta H^\circ / R$ , а свободный член равен  $\Delta S / R$ .

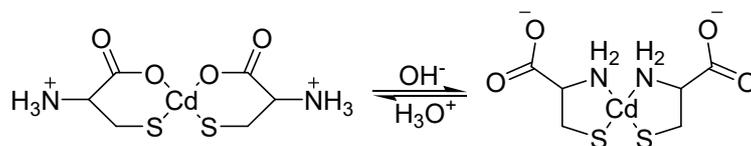
Для реакции (1):

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^0 &= -29348 \cdot 8.314 = -244 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_r S^0 = -2.93 \cdot 8.314 = -24.4 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\
 \Delta_r G^0_{298} &= \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -244 \cdot 10^3 + 298 \cdot 24.4 = -237 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

Для реакции (2) (расчет  $\Delta_r G^0_{298}$  – по  $0.5$  балла, всего  $1$  балл):

$$\begin{aligned}
 \Delta_r H^0 &= -37400 \cdot 8.314 = -311 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta_r S^0 = -3.50 \cdot 8.314 = -29.1 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}, \\
 \Delta_r G^0_{298} &= \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 = -311 \cdot 10^3 + 298 \cdot 29 = -302 \text{ кДж/моль}.
 \end{aligned}$$

6. На основании термодинамических данных можно сделать вывод, что предпочтительно образование комплекса  $\text{Cys}-\text{Cd}-\text{Cys}$ . Координация зависит от  $\text{pH}$  раствора, определяющего, какие функциональные группы аминокислоты депротонированы (по  $0.5$  балла за структуру, всего  $1$  балл).



### Задача 3 (автор Мезенцев-Черкес И.В.)

1. Исходя из условия существования нескольких аллотропных модификаций, можно отбросить рассмотрение галогенов и сосредоточить свое внимание на оставшихся  $p$ -элементах – неметаллах. Соединения ряда **A** образованы с простым веществом, полученным при термическом разложении некоторого бинарного соединения **D**. Из простых веществ газообразными являются азот, кислород, фтор и хлор. Условие, что из газа **G** можно в жестких условиях получить голубой газ **G<sub>1</sub>** подсказывает нам, что это кислород  $\text{O}_2$  (**G**) и озон  $\text{O}_3$  (**G<sub>1</sub>**). Соответственно, соединения ряда **A** это соединения с кислородом. Определим **X**, используя массовую долю в **A<sub>1</sub>** ( $\omega(\text{X}) = 56.34\%$ ).

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020						
I теоретический тур				Решения		
Соединение	X <sub>2</sub> O	XO	X <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	XO <sub>2</sub>	X <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	XO <sub>3</sub>
M(X)	10.32	20.65	30.97	41.29	51.62	61.94
	B?	–	P	–	Cr?	–

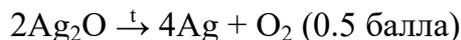
Лучше остальных подходит вариант с фосфором. **X** – фосфор, **X<sub>1</sub>** – P<sub>4</sub>, **X<sub>2</sub>** – P крас., **A<sub>1</sub>** = P<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Определим состав **A<sub>2</sub>** (P<sub>x</sub>O<sub>y</sub>):  $x:y = \frac{52.54}{30.974} \cdot \frac{100 - 52.54}{15.999} = 1.70:2.97 = 4:7$ . **A<sub>2</sub>** – P<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (**G**, **G<sub>1</sub>**, **X<sub>1</sub>**, **X<sub>2</sub>** по 0.25 балла; **A<sub>1</sub>** и **A<sub>2</sub>**: расчет по 0.3 балла и определение формулы по 0.2 балла; всего 2 балла).

В условии сказано, что в ряду **A<sub>2</sub>** – **A<sub>5</sub>** степень окисления фосфора возрастает. Этому соответствует последовательность соединений P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (по 0.25 балла за формулу **A<sub>3</sub>** – **A<sub>5</sub>**, всего 0.75 балла).

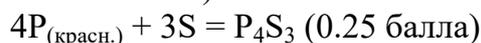


**A<sub>6</sub>** получается в результате реакции P<sub>4</sub>O<sub>6</sub> с озоном и представляет собой озонид фосфора. Данные по массовой доле позволяют определить формулу соединения: **A<sub>6</sub>** – P<sub>4</sub>O<sub>18</sub> (расчет 0.3 балла и определение формулы 0.2 балла; всего 0.5 балла). В условии сказано, что сохраняется структурный фрагмент центральной части P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> и нет терминальных атомов кислорода. Эти данные позволяют верно изобразить структуру молекулы.

Так как **D** – бинарное соединение, то вероятнее всего, что это неустойчивый оксид металла, так как начинает разлагаться при температуре в 190°C. Под описание подходит только **D** – Ag<sub>2</sub>O, **D<sub>1</sub>** – Ag.

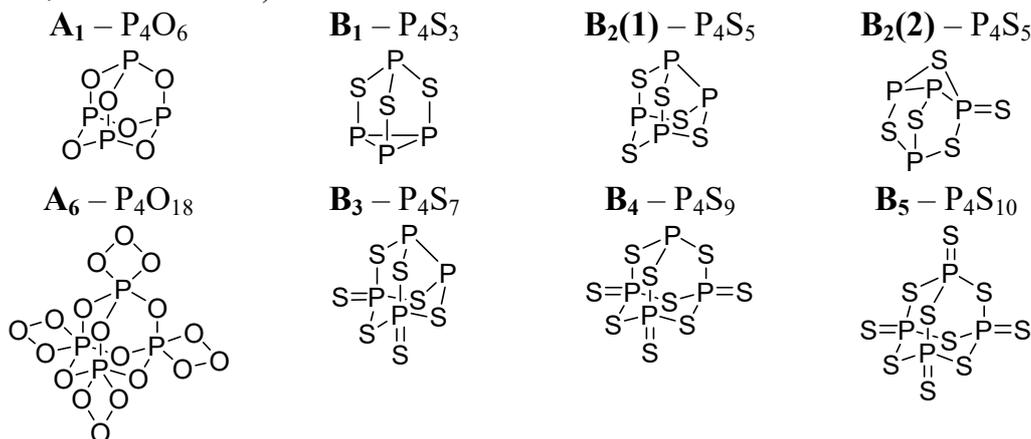


Сходным классом бинарных соединения фосфора могут быть сульфиды. Из равенства молярных масс **B<sub>1</sub>** и **A<sub>1</sub>**, рассчитываем, что **B<sub>1</sub>** – P<sub>4</sub>S<sub>3</sub>, что также подтверждает вывод, что **Y** это **S** (**B<sub>1</sub>** и **Y** по 0.25 балла; всего 0.5 балла).



По равенству молярных масс **A<sub>5</sub>** и **B<sub>2</sub>**, определяем, что **B<sub>2</sub>** – P<sub>4</sub>S<sub>5</sub>. Расчет по массовой доле для **B<sub>4</sub>** определяем, что **B<sub>4</sub>** – P<sub>4</sub>S<sub>9</sub>. Соединение **B<sub>4</sub>** можно получить сопорционированием **B<sub>5</sub>** и **B<sub>3</sub>**. Исходя из этого условия, однозначно определяем **B<sub>5</sub>** – P<sub>4</sub>S<sub>10</sub>, а **B<sub>3</sub>** может быть P<sub>4</sub>S<sub>6</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>7</sub>, P<sub>4</sub>S<sub>8</sub>. Используя данные о числе и типах связи в молекулах, можно сделать вывод, что **B<sub>3</sub>** – P<sub>4</sub>S<sub>7</sub> (за определение формулы **B<sub>2</sub>**, **B<sub>3</sub>**, **B<sub>5</sub>** по 0.25 балла, **B<sub>4</sub>** расчет 0.3 балла и определение формулы 0.2 балла; всего 1.25 балла).

2. Структурные формулы соединений (**A<sub>1</sub>**, **B<sub>1</sub>**, **B<sub>4</sub>**, **B<sub>5</sub>** по 0.25 балла; **B<sub>2</sub>(1)**, **B<sub>2</sub>(2)**, **A<sub>6</sub>** и **B<sub>3</sub>** по 0.75 балла; всего 4 балла):



### Задача 4 (авторы Илиевский Ф.З., Волочник Д.М.)

1. Для подтверждения синхронного механизма реакции, Доэринг и Рут в 1962 году исследовали перегруппировку Коупа двух диастереомерных 3,4-диметил-1,5-гексадиенов (оба  $C_8H_{14}$ ), которые дают два разных продукта реакции (схема 1)<sup>1</sup> (0.25 балла за каждую правильную углеводородную структуру и правильно определенный продукт, всего 1 балл).

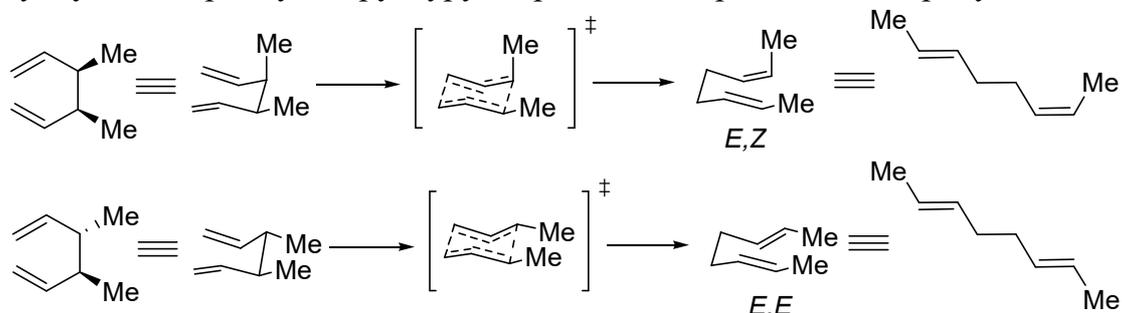


Схема 1. Сравнительная перегруппировка двух диастереомерных 3,4-диметил-1,5-гексадиенов.

2. Чтобы правильно ответить на этот вопрос, нужно распознать фрагменты 1,5-гексадиена (в случае перегруппировки Коупа) или его гетероаналога (в случае перегруппировки Кляйзена). **A** и **B** попадают в класс перегруппировки окси-Коупа, где упомянутый фрагмент легко распознается, как показано на схеме 2 и помечено красным. В результате перегруппировки окси-Коупа образуются соответствующие енолы, которые превращаются в соответствующие кетоны. Следует отметить, что катализ на основе Pd позволяет проводить реакцию при комнатной температуре. В указанном случае образуется исключительно *E*-изомер конечного продукта **B** (схема 2)<sup>2</sup>

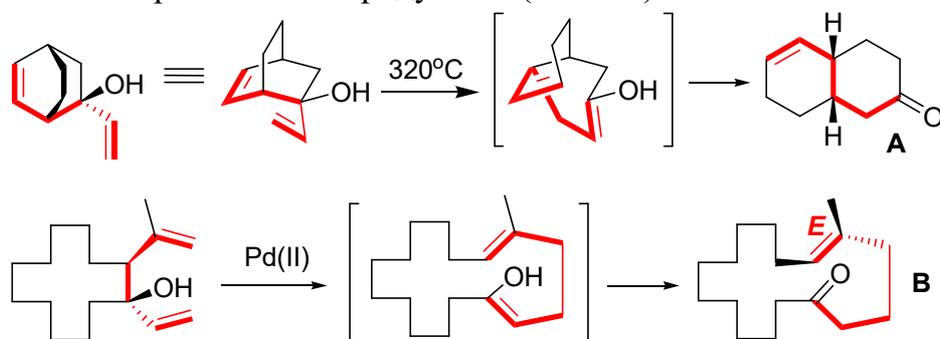


Схема 2. Окси-Коуп перегруппировка.

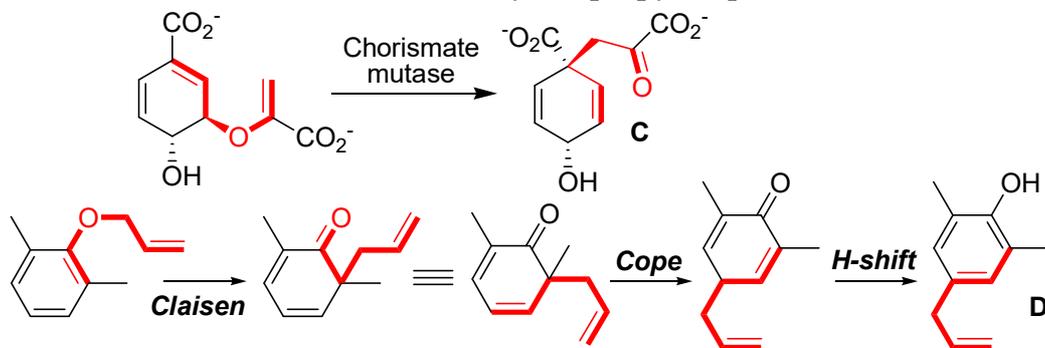


Схема 3. Перегруппировки Кляйзена и двойная Кляйзена-Коупа.

Соединения **C** и **D** являются продуктами перегруппировки Кляйзена. Как и в случае перегруппировки окси-Коупа, ключевые фрагменты также можно легко распознать на схеме 3. В случае хорзимата ферментативная перегруппировка Кляйзена приводит к

префенату (соединение С). В случае аллилфенолов перегруппировка Клейзена приводит к промежуточному циклогексадиенону, который в отсутствие орто-заместителей быстро таутомеризуется в орто-замещенный фенол. Но в случае двух орто-заместителей таутомеризация невозможна и происходит последующая перегруппировка Коупа. Конечная ароматизация приводит к пара-замещенному фенолу D (схема 3).<sup>3</sup> (каждая правильная структура **A – D** – 1 балл, всего 4 балла)

3. Во-первых, необходимо расшифровать структуру барбаралана. Соединение имеет степень ненасыщенности  $[(9 \cdot 2 + 2) - 10] / 2 = 5$  и должно содержать 1,5-диеновый фрагмент, как это следует из условия задания. Следовательно, барбаралан является трициклическим соединением. Моноциклические молекулы с предложенной формулой не могут вступать в вырожденную перегруппировку Коупа. Из бициклических молекул бицикло[5.1.0]октадиен может подойти под условия задачи (см. Рис. 1). Анализ бицикло[5.1.0]октадиена ( $C_8H_{10}$ ) и барбаралана ( $C_9H_{10}$ ) показывает, что эти структуры различаются на один метиленовый мостик. Добавление метиленового мостика в структуру бицикло[5.1.0]октадиена сохраняет плоскую симметрию, что приводит нас к структуре барбаралана - трицикло [3.3.1.0<sup>2,8</sup>]нона-3,6-диена<sup>4</sup> (1 балл).

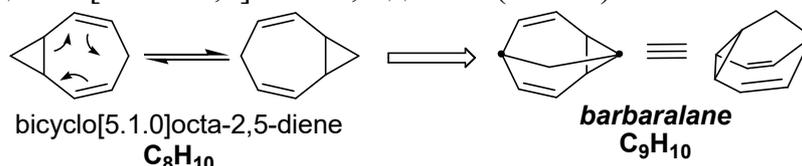
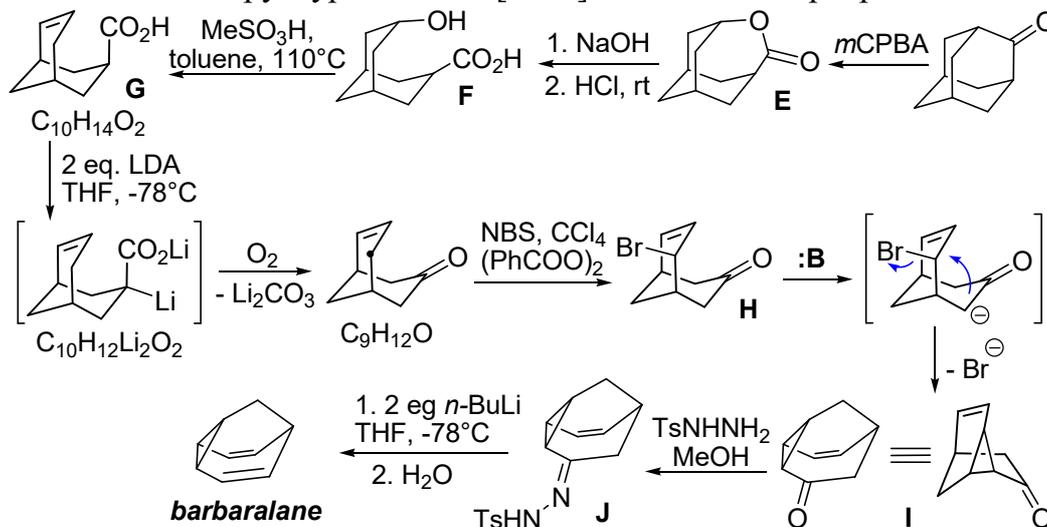


Рис. 1. Структура бицикло[5.1.0]октадиена и барбаралана.



После определения структуры барбаралана можем приступить к расшифровке синтетической схемы. Анализ структуры исходного адамантанона и ненасыщенного циклического кетона показывает, что последовательность превращений приводит к потере одного атома углерода от карбонильной группы адамантанона. Принимая во внимание используемый реагент, мы можем сделать вывод, что окисление адамантанона *мета*-хлорнадбензойной кислотой представляет собой перегруппировку Байера-Виллигера с образованием полициклического эфира. Следующими стадиями являются гидролиз сложного эфира и отщепление воды под действием кислоты, что приводит к получению ненасыщенной кислоты **G** ( $C_{10}H_{14}O_2$ ). Очевидно, что обработка этой карбоновой кислоты 2 экв. сильного основания, такого как LDA, приводит к получению дилитиевой соли  $C_{10}H_{12}Li_2O_2$  (см. Схему 2 в условии задачи). Анализ формул интермедиата и ненасыщенного кетона показывает, что

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
I теоретический тур	Решения

эта стадия – окислительное декарбоксилирование ( $C_{10}H_{12}Li_2O_2 + O_2 = C_9H_{12}O + Li_2CO_3$ ). Кетон имеет два положения для бромирования: аллильное и СН-кислотное в  $\alpha$ -положение кетогруппы. Данные условия четко указывают на радикальное бромирование, которое приводит к образованию бромкетона **F**. Обработка бромкетона **F** сильным основанием может привести к образованию карбаниона, который подвергается внутримолекулярной циклизации в трициклический кетон **G**. Этот кетон **G** имеет скелет трицикло[3.3.1.0<sup>2,8</sup>]нонана и соответствует барбаралану. Кетон **G** с тозилгидразином дают соответствующий гидразон **H**. Последним этапом синтеза является элиминирование Бамфорда-Стивенса, которое является частным случаем реакции Шапиро (Схема 2).<sup>5</sup> (за каждую правильную структуру **E** – **H** – 0.5 балла, всего 3 балла)

4. При  $-110^\circ C$  перегруппировка останавливается, и **барбаралан** имеет 6 сигналов в спектрах ЯМР  $^{13}C$ . Но при комнатной температуре молекула быстро вступает в вырожденную перегруппировку. Таким образом C(1) и C(5), C(2) и C(4) становятся эквивалентными в спектрах ЯМР (см. Рис. 2), и при комнатной температуре барбаралан имеет только 4 сигнала в спектрах ЯМР  $^{13}C$ . Это называется валентной таутомерией и довольно сильно отличается от резонанса, хотя в этом явлении также смещаются только электроны. (0.5 балла за каждое правильное число, всего 1 балл)

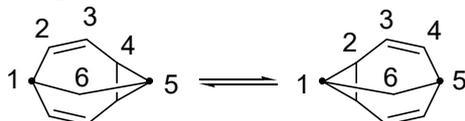


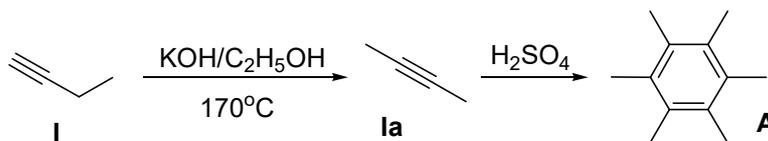
Рис. 2. Валентная таутомерия барбаралана

- Schneider, C., & Weise, C. F. (2014). 5.19 Cope, Oxy-Cope, and Anionic Oxy-Cope Rearrangements. *Comprehensive Organic Synthesis II*, 867–911. doi:10.1016/b978-0-08-097742-3.00520-6.
- Bluthe, N., Malacria, M., & Gore, J. (1983). Transposition d'oxy-cope a temperature ambiante catalysee par le dichlorure de palladium-bisbenzonitrile. *Tetrahedron Letters*, 24(11), 1157–1160. doi:10.1016/s0040-4039(00)86391-1.
- Curtin, D. Y., & Johnson, H. W. (1954). The mechanism of the para-claisen rearrangement. Evidence for a dienone-phenyl ether rearrangement. *Journal of the American Chemical Society*, 76(8), 2276–2277. doi:10.1021/ja01637a087.
- Von E. Doering, W., Ferrier, B. M., et al (1967). A rational synthesis of bullvalene barbaralane and derivatives; bullvalone. *Tetrahedron*, 23(10), 3943–3963. doi:10.1016/s0040-4020(01)97904-9.
- Henkel, J. G., & Hane, J. T. (1983). Efficient synthesis of barbaralane. *The Journal of Organic Chemistry*, 48(21), 3858–3859. doi:10.1021/jo00169a066

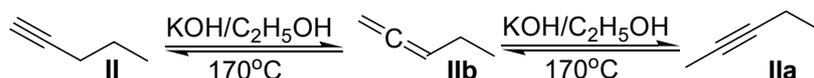
### Задача 5 (автор Бахтин С.Г.)

1. В **I**  $n_C : n_H = (88.89/12) : (11.11/1) = 7.41 : 11.11 = 1 : 1.5 = 2 : 3 - (C_2H_3)_x$ . Углеводород  $C_{12}H_{18}$  имеет общую формулу  $C_nH_{2n-6}$ , т.е. является ареном. В его спектре ЯМР  $^1H$  только один синглет в алифатической области, что соответствует  $(18/3) = 6$   $CH_3$ -группам – гексаметилбензол. Значение  $x = 1$  для **I** невозможно ввиду валентности ( $C_2H_3$  – радикал). При  $x = 2$  формула **I** –  $C_4H_6$ . С учетом того, что для **I** существует изомер положения кратной связи **Ia**, который в одну стадию превращается в гексаметилбензол (единственный

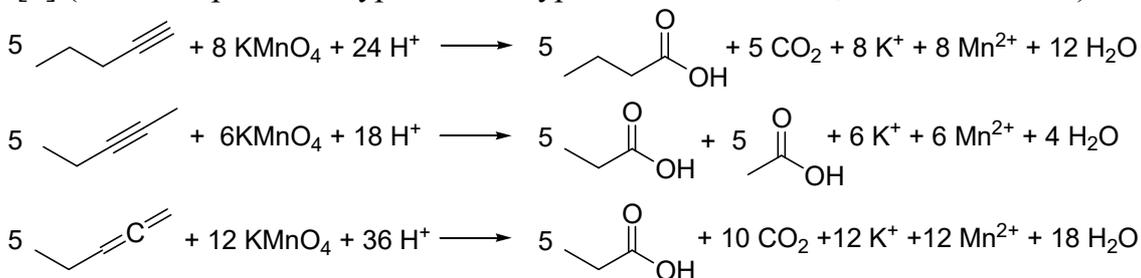
органический продукт по условию, реакция тримеризации), то **Ia** – бутин-2, а **I** – бутин-1 [1-3] (0.5 балла за каждую правильную структуру **I**, **Ia** и **A**, всего 1.5 балла).



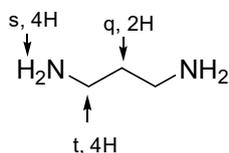
2. Согласно результатам п.1, исследуемая изомеризация представляет собой перегруппировку терминального алкина ( $R-C\equiv C-H$ ) в алкин с неконцевой тройной связью ( $R'-C\equiv C-R''$ ). Очевидно, что при окислении  $R-C\equiv C-H$  с разрывом кратной связи будет образовываться  $CO_2$  и карбоновая кислота с наибольшим количеством атомов углерода ( $RCOOH$ ) в смеси, в нашем случае – это бутановая кислота. Тогда исходный терминальный алкин **II** – это пентин-1, а продукт смещения тройной связи **IIa** – пентин-2. Молекулы **II** и **IIa** содержат по 2 атома в *sp*-гибридизации. В изомере **IIb**, через который пентин-1 перегруппировывается в пентин-2, количество *sp*-гибридизованных атомов углерода должно быть 1, что возможно только для кумулированного диена – пентадиена-1,2 [4] (0.5 балла за каждую правильную структуру **II**, **IIa** и **IIb**, всего 1.5 балла):



3. При написании и уравнивании соответствующих уравнений нужно учесть, что при окислении терминального алкина до кислоты и  $CO_2$  это 8-ми электронный процесс; окисление нетерминального алкина до двух карбоновых кислот это 6-ти электронный процесс; окислении терминального аллена до кислоты и двух молекул  $CO_2$  это 12-ти электронный процесс [5] (каждое правильно уравненное уравнение 0.5 балла, всего 1.5 балла).



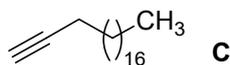
4. С учетом данных ЯМР  $^1\text{H}$ , структура  $C_3H_{10}N_2$  соответствует пропан-1,3-диамину:



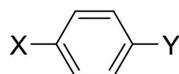
При действии на него 1 эквивалента  $\text{KN}$  будет образовываться соответствующий амид  $\text{KNHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (**X**), являющийся сильным основанием, в литературе его называют КАРА (Potassium 3-Aminopropylamide). Дзамещенный алкин **IIa** с неконцевой тройной связью является термодинамически более стабильным по сравнению с монозамещенным терминальным алкином **II**. Таким образом, при перегруппировке **II** в **IIa**  $\text{KOH}$  выступает в роли катализатора, который ускоряет достижения состояния термодинамического равновесия за счет серии переносов протона через аллен. При обратной перегруппировке соединения **IIa**, сильное основание типа КАРА смещает равновесие в сторону **II** за счет

депротонирования концевго  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$  протона с образованием нерастворимой калиевой соли – ацетиленида калия (принцип Ле Шателье). Т.е. в отличие от катализатора  $\text{KOH}$ , основание КАРА выступает в роли реагента и поэтому его берут в стехиометрическом количестве [6] (структура  $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$  0.25 балла, структура **X** – 0.25 балла; роли оснований  $\text{KOH}$  и **X** по 0.25 балла, всего 1 балл).

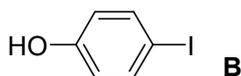
5. Согласно условию **C** – неразветвленный гомолог терминального алкина **I**, т.е. имеет общую формулу  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ;  $w_{\text{C}} = 12n / (12n + 2n - 2) = 0.8633$ ;  $n = 20$  (эйкоз-1-ин):



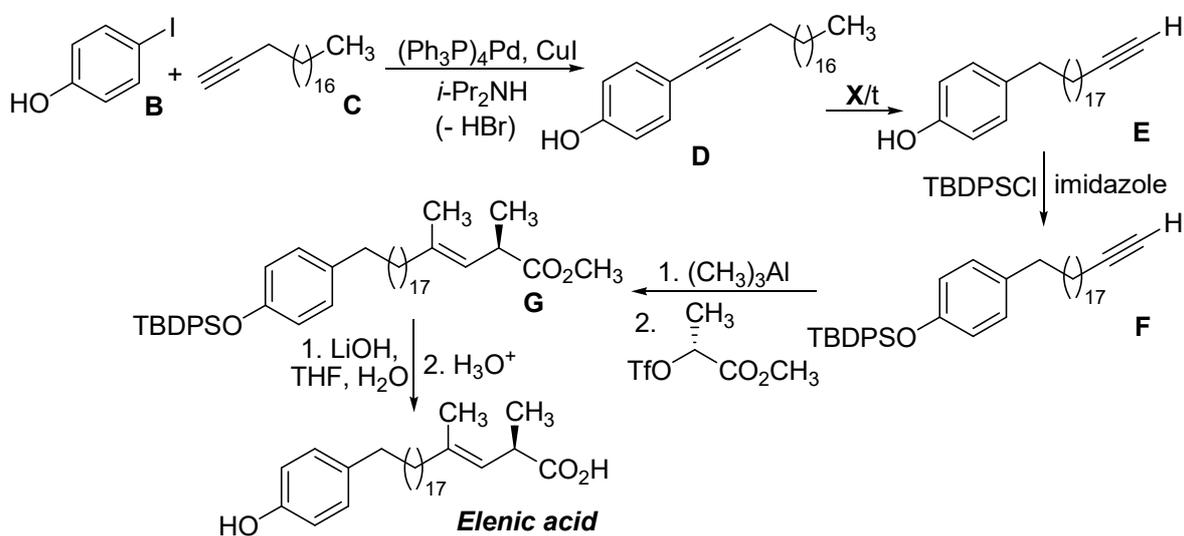
Согласно ЯМР  $^1\text{H}$  второй исходное соединение **B** содержит  $1 + 2 + 2 = 5$  атомов Н. Тогда  $M_{\text{B}} = 5 / 0.0227 = 220$  и количество атомов углерода в **B** составляет  $222 \cdot 0.3273 / 12 = 6$ . При этом два дублета по 2Н в области ароматики ( $\delta = 6.6$  и  $7.5$  м.д.) говорят о наличии в **B** *para*-замещенного бензольного кольца. Это согласуется с наличием в нем 6 атомов С. Значит **B** содержит фрагмент:



При этом в одном из заместителей должен присутствовать последний пятый протон (из ЯМР  $^1\text{H}$ ). С другой стороны, согласно схеме синтеза взаимодействие **B** и **C** это условия реакции Соногаширы и в этой реакции должно происходить отщепление галогеноводорода. Поскольку **C** – алкин, значит галоген присутствовал в соединении **B**. На остаток (кроме углерода и водорода) в **B** приходится  $220 - 12 \cdot 6 - 5 = 143$  Da. Если уходящая группа – фтор, то еще остается  $143 - 19 = 124$  Da – слишком много для заместителя, содержащего один атом Н; то же самое касается Cl и Br. Если  $\text{Hal}$  – йод, то в остатке  $143 - 127 = 16$  Da, что соответствует атому кислорода в заместителе. Итак, X и Y – это I и OH. Структура **B**:



Согласно условию взаимодействие **B** и **C** сопровождается отщеплением HI и приводит к образованию интернального алкина **D**, что позволяет однозначно определить его структуру.



54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
I теоретический тур	Решения

С учетом результатов, полученных в вопросах 1 – 4, трансформация **D** под действием основания **X** представляет собой многократное перемещение связи  $C\equiv C$  на край углеродной цепи (zipper-реакция), давая терминальный алкин **E**. Далее в полученном продукте проводят защиту фенольной группы с образованием **F**. Затем указанное соединение вводят в реакцию с триметилалюминием. При этом должно промежуточно образоваться металлоорганическое производное, которое затем алкилируют трифлатом до продукта **G**. Две заключительные стадии синтеза еленовой кислоты включают гидролиз сложного эфира и снятие защитной TBDPS-группы [7] (структуры **B**, **C** и **E** – по одному баллу; **D**, **F** и **G** по 0.5 балла, всего 4.5 балла).

Литература:

1. Danilkina, N. A.; Vasilyeva, A. A.; Balova I. A. *Russ. Chem. Rev.*, **2020**, 89(1), 125-171 <https://doi.org/10.1070/RCCR4902>.
2. Faworski, A. E. *Journal fur Praktische Chemie (Leipzig 1954)*, **1888**, 37(2), 388
3. Almedingen, A. N. *Journ. D. Mas. Phys. Chem. Gesellsch.* **1881**, 1, 392.
4. Jacobs, T. L.; Akawie, R.; Cooper, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1273-1276. <https://doi.org/10.1021/ja01147a118>
5. (a) Ferguson, L. N. *J. Chem. Educ.* 1946, 23, 11, 550. <https://doi.org/10.1021/ed023p550>. (b) Jurowski, K.; Krzeczowska, M. K.; Jurowska, A. *J. Chem. Educ.* 2015, 92 (10), 1645-1652. DOI: 10.1021/ed500645v
6. Takaki, K.S. (2001). Potassium 3-Aminopropylamide. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, (Ed.). doi:10.1002/047084289X.rp194
7. Hoye, R. C.; Baigorria, A S.; Danielson, M. E.; Pragman, A. A.; Rajapakse, H. A. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2450-2453. <https://doi.org/10.1021/jo982260t>.

### Задача 6 (авторы Кандаскалов Д.В., Борщевский А.Я.)

1.  $-Pb, PbSO_4 | H_2SO_4 | PbO_2, Pb+$  (0.5 балла)
2. а)  $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$  (0.25 балла)  
б)  $E^\circ = E_2^0 - E_1^0 = 1.682 - (-0.359) = \underline{2.041 \text{ В}}$  (0.25 балла)  
в)  $\Delta_r G^0 = -nFE^0 = -2 \cdot 96485 \cdot 2.041 = -393.9 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  (1 балл)  
г)  $K = \exp(-\Delta_r G^0/RT) = \exp(-393851.77/8.314/298.15) = \underline{1.01 \cdot 10^{69}}$  (0.5 балла, всего 2 балла)
3.  $Pb + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + H_2\uparrow$  (0.5 балла)
4. а)  $PbO_2 + 2H_2SO_4 = Pb(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$  (0.5 балла)  
б)  $PbO_2 + Pb(SO_4)_2 = 2PbSO_4 + O_2\uparrow$  (0.5 балла, всего 1 балл)

5. На свинцовом электроде идёт реакция окисления свинца  $Pb^{2+} + 2e = Pb$ . Уравнение Нернста для этой полуреакции (1.5 балла)

$$E_{Pb} = E_{Pb}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a(Pb^{2+})$$

Поскольку концентрация ионов  $Pb^{2+}$  очень низка, активность можно заменить концентрацией. Тогда (1.5 балла, всего 3 балла)

$$E_{Pb} = E_{Pb}^0 + \frac{RT}{2F} \ln [Pb^{2+}] = -0.126 + \frac{0.059}{2} \lg (0.93 \cdot 10^{-6}) = -0.126 - 0.178 = \underline{-0.304 \text{ В}}$$

6. Зная молярный вес кислоты  $M(H_2SO_4) = 98.08 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , находим моляльность электролита  $m(H_2SO_4) = 3.835 \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$  (0.5 балла), тогда активность кислоты  $a(H_2SO_4) = \gamma m = 0.165 \cdot 3.835 = 0.633$  (1 балл).

Уравнение Нернста для суммарной реакции в ячейке (1.5 балла, всего 3 балла):

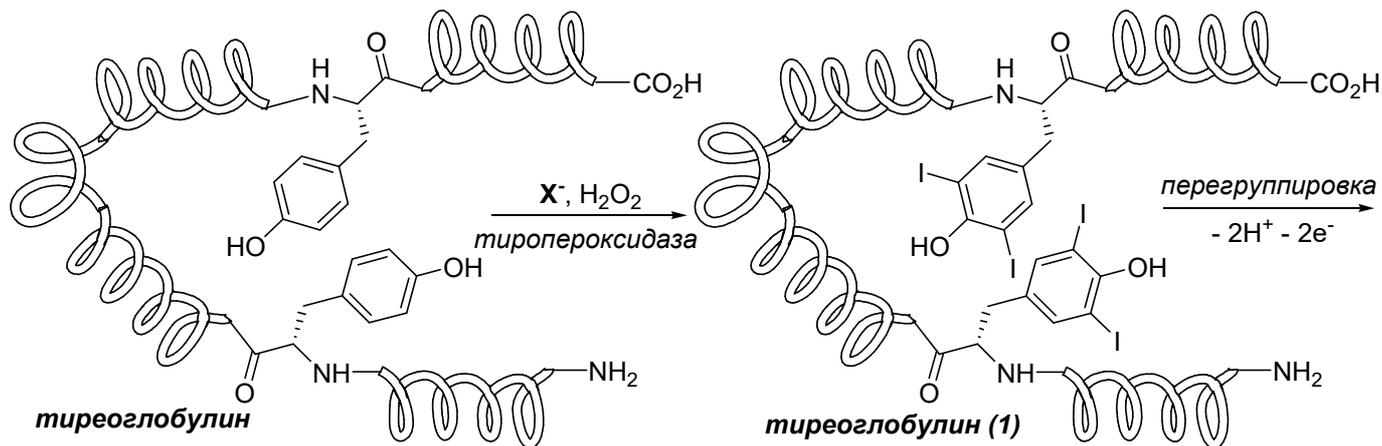
$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(H_2SO_4)^2}{a(H_2O)^2} = 2.041 + 0.059 \lg \frac{0.633}{0.7} = \underline{2.038 \text{ В}}$$

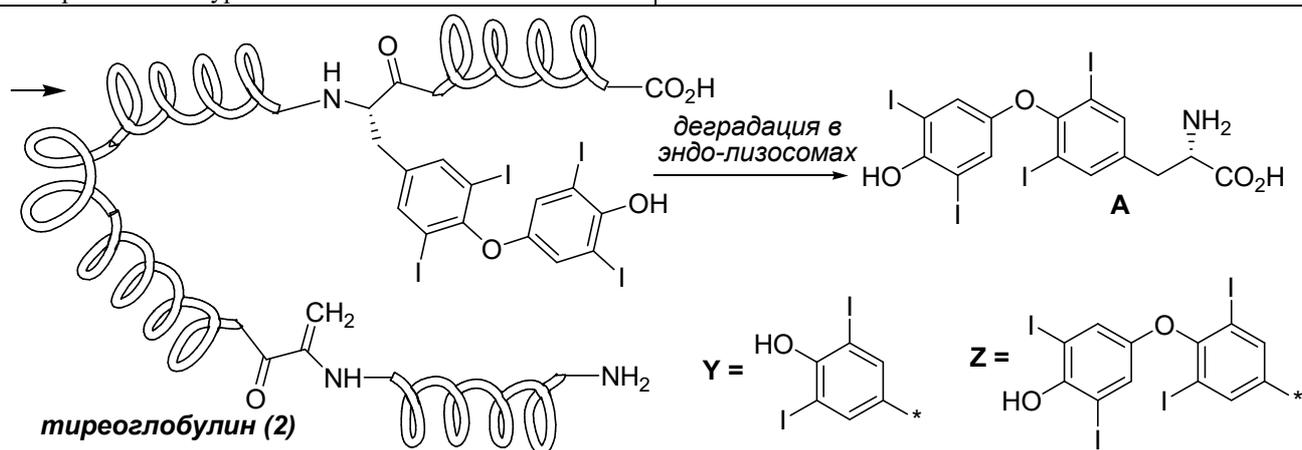
### Задача 7 (авторы Волочнюк Д.М., Горлова А.А.)

1. Очень высокое для органических соединений содержание элемента **W** в **A**, **B** и **F** (от 58.48 до 67.88%) свидетельствует в пользу того, что это иод. На это же указывает локализация процесса в щитовидной железе. Тогда  $X^-$  - это иодид-анион, а превращение  $A \rightarrow B$  - реакция деиодирования. Составим систему уравнений, обозначив **A** как  $RI_n$ , а **B** как  $RHI_{n-1}$ .

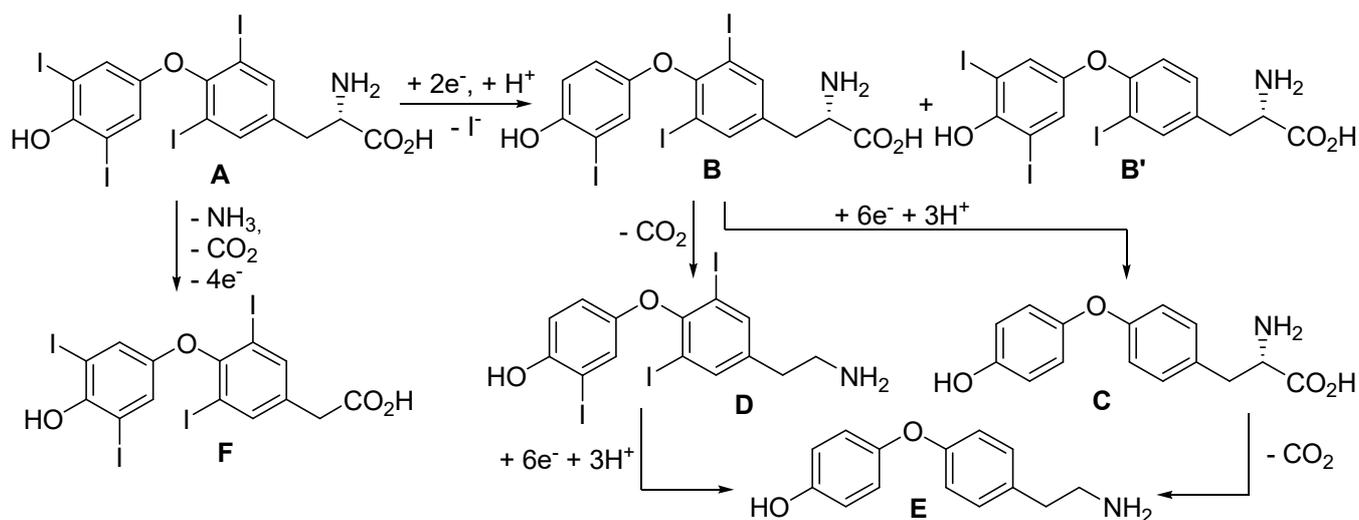
$$\begin{aligned} n \cdot AW(I) / [MW(R) + n \cdot AW(I)] &= 0.6534 \\ (n - 1) \cdot AW(I) / [MW(RH) + (n - 1) \cdot AW(I)] &= 0.5848 \end{aligned}$$

которая имеет решение при  $n = 4$  и  $MW(R) = 269$ . Молекулярная масса **R** на 4 а.е.м. меньше, чем молекулярная масса **C**. Тогда **C** - полностью деиодированное соединение, имеющее такой же углеродный скелет, как **A** и **B**. В молекуле **A** присутствуют 4 атома иода, следовательно, на первой стадии происходит двойное иодирование остатка тирозина по электрофильному механизму в орто-положение к фенольной группе, а **Y** - диiodфенол. Далее происходит перенос одного фрагмента диiodфенола к остатку диiodированного тирозина, дающего в результате гидролиза **A** - тироидный гормон **T4**.





Дальнейшие превращения приведены на схеме 2. Выбор между структурами **B** и **B'** однозначен с точки зрения наименее стерически затрудненного атома иода, **B** - тиреоидный гормон **T3**, **B'** - неактивное вещество **rT3**, **C** - аминокислота тиронин, **D** и **E** - треонамины, потенциально психоактивные вещества. **F** - кислота, называемая **Tetrac**, которая проявляет противораковые свойства при определенных поражениях щитовидной железы (по 0.5 балла за анион **X** и расчет, по 1 баллу соединения **A** - **F**, фрагменты **Y** и **Z**, всего 10 баллов). Задачу можно решить, начиная с расшифровки структуры **E**. Брутто-формула **E** = брутто-формула **C** ( $C_{15}H_{15}NO_4$ ) -  $CO_2 = C_{14}H_{15}NO_2$ . Анализ количества сигналов в ЯМР спектрах однозначно приводит к структуре **E**.



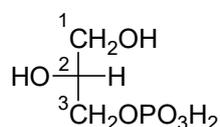
### Литература

- Goodman, H. M. (2009). *Thyroid Gland. Basic Medical Endocrinology*, 43–59. doi:10.1016/b978-0-12-373975-9.00003-3.
- Mondal, S., Raja, K., Schweizer, U., & Mugesh, G. (2016). Chemistry and Biology in the Biosynthesis and Action of Thyroid Hormones. *Angewandte Chemie International Edition*, 55(27), 7606–7630. doi:10.1002/anie.201601116
- Piehl, S., Hoefig, C. S., Scanlan, T. S., & Köhrle, J. (2011). *Thyronamines—Past, Present, and Future. Endocrine Reviews*, 32(1), 64–80. doi:10.1210/er.2009-0040

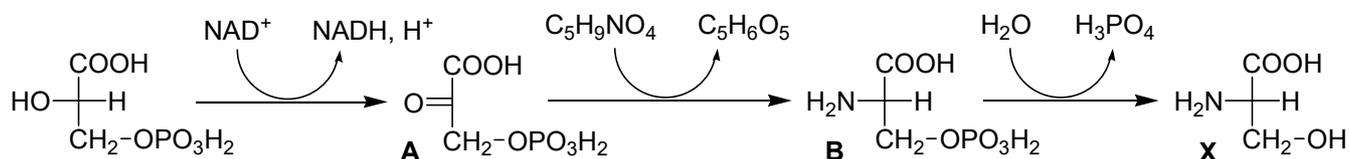
4. Yalcin, M., Bharali, D. J., Dyskin, E., Dier, E., Lansing, L., Mousa, S. S., ... Mousa, S. A. (2010). Tetraiodothyroacetic Acid and Tetraiodothyroacetic Acid Nanoparticle Effectively Inhibit the Growth of Human Follicular Thyroid Cell Carcinoma. *Thyroid*, 20(3), 281–286. doi:10.1089/thy.2009.0249.

### Задача 8 (автор Куценок Е.О.)

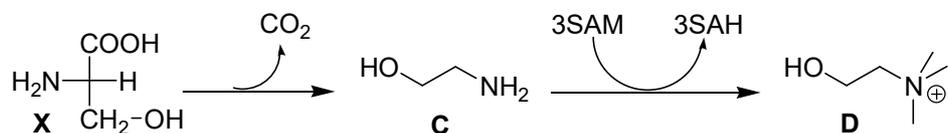
1. В 3-фосфоглицерине С-2 соединен с четырьмя различными заместителями. Ниже приведено изображение *R*-изомера данной молекулы в проекции Фишера. По относительной конфигурации – это *L*-изомер, т.к. ОН-группа расположена слева (0.5 балла за структуру, 0.5 балла за определение конфигурации, всего 1 балл)



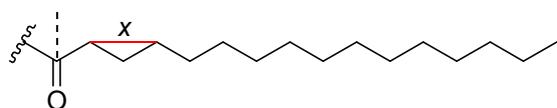
2. В структуре 3-фосфоглицерата только гидроксильная группа может подвергаться окислению (до карбонильной). Последующий переход, исходя из материального баланса атомов, представляет собой потерю атома О и присоединение группы атомов NH<sub>3</sub>. При этом только соединение состава C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> может являться канонической α-аминокислотой (глутаминовая кислота), поэтому данный переход однозначно представляет собой трансаминирование аминокислот. Отсюда структуры **A**, **B** и **X** (серин) устанавливаются однозначно:



Далее происходит декарбоксилирование серина с последующим троекратно повторяющимся метилированием аминогруппы (по 0.5 балла за каждую структуру, заряженные формы ионогенных групп принимаются, всего 2.5 балла):



3. На рисунке ниже изображена гидрофобная часть фосфолипида (ограничена пунктирными линиями). Длина этой части равна 7.5 участкам, обозначенным *x*.



Используя геометрические расчеты и длину связи C–C, получаем:

$$x = \text{tg}(109^\circ/2) \cdot 0.154 \cdot 2 = 0.4 \text{ нм.}$$

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
I теоретический тур	Решения

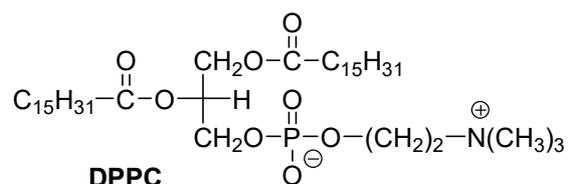
Тогда длина гидрофобной части молекулы составляет  $0.4 \cdot 7.5 = 3$  нм. По условию радиус липосомы равен 50 нм, значит радиус внутренней полости:

$$r_{\text{внутр}} = 50 - 3 \cdot 2 = 44 \text{ нм.}$$

Объем внутренней полости находим по формуле объема шара (1 балл за длину гидрофобной части, 0.5 балла за объем внутренней полости, всего 1.5 балла):

$$V_{\text{внутр}} = \frac{4}{3}\pi \cdot 44^3 = 3.6 \cdot 10^5 \text{ нм}^3$$

4. а)  $m$  (липидов) =  $25 \cdot 0.02 = 0.5$  мг =  $5 \cdot 10^{-4}$  г



$$M(\text{DPPC}) = M(\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{NO}_8\text{P}) = 734 \text{ г/моль}$$

$$N(\text{липидов}) = 5 \cdot 10^{-4} / 734 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 4 \cdot 10^{17} \text{ молекул.}$$

$$S_{\text{внеш}} = 4\pi \cdot 50^2 = 3 \cdot 10^4 \text{ нм}^2.$$

$$N(\text{внешних липидов в липосоме}) = 3 \cdot 10^4 / 0.44 = 6.8 \cdot 10^4 \text{ липидов.}$$

$$S_{\text{внутр}} = 4\pi \cdot 44^2 = 2.4 \cdot 10^4 \text{ нм}^2.$$

$$N(\text{внутренних липидов в липосоме}) = 2.4 \cdot 10^4 / 0.44 = 5.5 \cdot 10^4 \text{ липидов.}$$

$$N(\text{липидов в липосоме}) = 1.2 \cdot 10^5 \text{ липидов.}$$

$$N(\text{липосом}) = 4 \cdot 10^{17} / 1.2 \cdot 10^5 = 3.3 \cdot 10^{12} \text{ частиц.}$$

$$\text{Концентрация липосом: } 3.3 \cdot 10^{12} / 5 = 6.6 \cdot 10^{11} \text{ частиц/мл}$$

(0.5 балла за определение молекулярной массы DPPC, 1 балл за определение количества липосом, 0.5 балла за определение концентрации липосом, всего 2 балла)

б)  $V_{\text{внутр, общий}} = 3.6 \cdot 10^5 \cdot 3.3 \cdot 10^{12} = 1.2 \cdot 10^{18} \text{ нм}^3 = 1.2 \text{ мм}^3 = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ мл}$  (0.5 балла).

5.  $\ln(c_0/c)/t = \ln 2/t_{1/2}$ ;  $t_{1/2}(\text{Dox}) = 24$  ч;  $t_{1/2}(\text{липосом}) = 26$  ч. Как видно из полученных данных, разница при использовании липосомальной и свободной формы доксорубина не слишком велика. На практике для большего эффекта липосомы подвергают дальнейшей модификации полиэтиленгликолем, что способствует повышению  $t_{1/2}$  до 46 ч (0.5 балла за использование уравнения кинетики первого порядка, по 0.5 баллов за каждое  $t_{1/2}$ , всего 1.5 балла).

6. Масса Dox внутри липосом:  $25 \cdot 1.24 \cdot 10^{-3} = 0.031$  мг.

$\ln(m_0/m)/t = \ln 2/t_{1/2}$  (для одинакового объема можно заменить концентрацию на массу);  
 $m(\text{Dox}) = 7.77 \cdot 10^{-11}$  мг;  $m(\text{Dox внутри липосом}) = 0.02$  мг (по 0.5 баллов за каждую массу, всего 1 балл).