

Задача 1

Соль **X** представляет собой оранжево-желтые кристаллы, хорошо растворимые в воде.

Для синтеза **X** навеску карбоната натрия массой 6.360 г смешали с 6.414 г твердого простого вещества **A** и полученную смесь выдержали при 280°C в течение 2 часов. При этом выделился газ **B**, суммарный объем которого составил 1.967 дм³ (при 128°C и 101.7 кПа). Полученный в результате синтеза твердый остаток содержит 27.25% натрия по массе и представляет собой смесь двух солей **X** и **Y**. Одна из них растворима в этаноле, а вторая – практически не растворяется. Это можно использовать для выделения целевого продукта из полученной твердой смеси. Теоретически в описанном синтезе можно получить 6.968 г соли **X**.

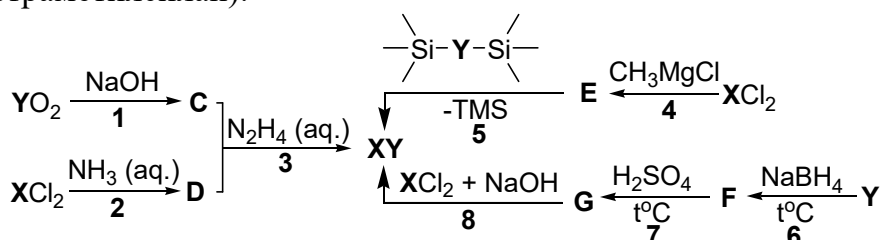
1. Установите состав газа **B**. Приведите ваши расчеты.
2. Установите состав и приведите формулы **A**, **X** и **Y**. Приведите ваши расчеты.
3. Приведите уравнение реакции, протекающей при получении **X**.
4. Изобразите пространственное строение анионов солей **X** и **Y**, укажите валентные углы.
5. Предложите еще два способа получения **X**.

Задача 2

Коллоидные квантовые точки представляют собой полупроводниковые нанокристаллы размером 2–10 нм. В указанном диапазоне электрофизические и оптические свойства зависят от размеров наночастиц и отличаются от свойств объемного материала аналогичного химического состава благодаря эффектам квантового ограничения. Одними из первых были изучены квантовые точки состава **XY** из числа полупроводников группы A^{II}B^{VI} (римскими цифрами указаны номера групп периодической таблицы).

1. Установите состав **XY**, если известно, что 1) В одной квантовой точке радиуса $r = 2.0$ нм содержится 598 атомов **X**; 2) $\rho(\text{XY}) = 5.67$ г/см³, число формульных единиц в элементарной ячейке $\nu = 2$; 3) При растворении **XY** в хлорной кислоте выделяется газ с резким неприятным запахом, имеющий плотность 3.31 г/л при давлении 1 атм и температуре 298 К.

Существует множество способов синтеза **XY**, некоторые из которых представлены на схеме (TMS – тетраметилсилан):



2. а) Определите вещества **C** – **G**. б) Напишите уравнения реакций 1 – 8.

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

Ширина запрещенной зоны квантовых точек (E_g^{nano}) определяется формулой

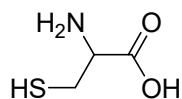
$$E_g^{\text{nano}} = E_g^{\text{bulk}} + \frac{h^2}{8r^2\mu} - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r},$$

где E_g^{bulk} – ширина запрещенной зоны для объемного материала, h – постоянная Планка, r – радиус квантовой точки, μ – приведенная масса электронов и дырок, e – элементарный заряд, ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость.

3. Определите, в области какого цвета будут люминесцировать квантовые точки радиуса 3.3 нм, если максимум люминесценции наночастиц с $r = 2.0$ нм приходится на $\lambda = 446$ нм в области синего цвета. $\epsilon(\text{XY}) = 10.6$, $1/\mu = 1.37 \cdot 10^{31} \text{ кг}^{-1}$.

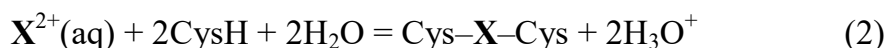
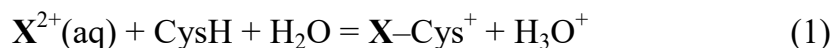
Цвет:	синий	зеленый	желтый	оранжевый
λ , нм:	435 – 480	500 – 560	580 – 600	600 – 615

Квантовые точки на основе **XY** обладают интенсивными узкими полосами спектров люминесценции в области видимого света, практически не перекрывающимися со спектрами поглощения, что позволяет получать дисплеи с высоким качеством цветопередачи. Однако из-за токсичности **X** и всех его соединений их применение в электронике строго ограничено в большинстве стран. Одна из главных причин токсичности X^{2+} – способность связываться с серосодержащими белками, подавляя активность ферментных систем. Самой простой серосодержащей аминокислотой является цистеин $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$:



4. а) Определите изоэлектрическую точку (pI) цистеина, если $pK_a(-\text{COOH}) = 1.9$, $pK_a(-\text{NH}_3^+) = 10.4$, $pK_a(-\text{SH}) = 8.2$; б) Определите заряд цистеина при $\text{pH} = 8.5$; в) К какому электроду, аноду (+) или катоду (–), будет двигаться цистеин при проведении электрофореза в данной среде?

Для определения термодинамически предпочтительного соотношения Cd/Cys при образовании металлорганического комплекса были изучены зависимости констант равновесия реакций



от температуры. В результате для зависимостей $\ln K$ от $1/T$ получены уравнения: $y_1 = -2.93 + 29348/T$ и $y_2 = -3.50 + 37400/T$ для реакций (1) и (2) соответственно.

5. На основании приведенных данных рассчитайте $\Delta_r G^\circ_{298}$ для обеих реакций.

6. Изобразите возможные структуры комплексов X^{2+} и цистеина, предпочтительно образующихся в растворе при а) $\text{pH} = 8.5$; б) $\text{pH} = 11$.

Физические константы:

$h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$, $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$, $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$, $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К} = 0.082 \text{ л}\cdot\text{атм/моль}\cdot\text{К}$.

Задача 3

Элемент **X** в виде простого вещества существует в виде нескольких аллотропных модификаций, в том числе, **X**₁ и **X**₂, сильно различающихся своей реакционной способностью. Для **X** известны соединения с большинством металлов и неметаллов. Рассмотрим два сходных класса бинарных соединений, образованных элементом **X**.

Вещество **A**₁ ($\omega(\text{X}) = 56.34\%$) образуется при сопропорционировании веществ: простого **X**₁ с **A**₅. Окислением **A**₁ при температуре 190–210°C малыми количествами бесцветного газа **G**, получают **A**₂ ($\omega(\text{X}) = 52.54\%$). Если эту же реакцию проводить при более высокой температуре – в диапазоне 280–320°C, то образуется смесь бинарных веществ **A**₂, **A**₃, **A**₄ и **A**₅. Степень окисления элемента **X** возрастает в этом ряду. Газ **G** получают разложением черно-коричневого бинарного соединения **D**, вторым продуктом реакции разложения является простое вещество **D**₁. Вещество **A**₆ ($\omega(\text{X}) = 30.10\%$) недавно получено взаимодействием **A**₁ с голубым газом **G**₁, полученным из **G**, при –78°C в растворе CH₂Cl₂.

Вещества ряда **B** в большинстве случаев можно синтезировать прямым взаимодействием простых веществ. Вещество **B**₁ образуется при 180°C в инертной атмосфере в результате взаимодействия **X**₂ с простым веществом **Y**. Молярная масса **B**₁ и **A**₁ одинакова. Вещество **B**₁ может быть дальше окислено веществом **Y** в растворе CS₂ со следовыми количествами I₂, как катализатора, при этом образуется вещество **B**₂. Молярная масса **B**₂ равна молярной массе **A**₅. Вещества **B**₅ и **B**₃ получают взаимодействием простых веществ **X**₁ или **X**₂, соответственно, с **Y**. Вещество **B**₄ ($\omega(\text{X}) = 30.10\%$) является продуктом сопропорционирования **B**₅ и **B**₃.

1. Расшифруйте вещества и напишите уравнения реакций.
2. Изобразите структуры веществ **A**₁ и **A**₆, **B**₁ – **B**₅. В **A**₆ можно выделить в структуре молекулы такой же фрагмент, как и в **A**₁, можно выделить фрагменты из атомов **G**, подобные **G**₁. Данные для **B**₁ – **B**₅ представлены в таблице. Вещество **B**₂ имеет два изомера. У **B**₁ есть поворотная ось симметрии 3 порядка.

Тип связи	B ₁	B ₂ (1)	B ₂ (2)	B ₃	B ₄	B ₅
X – X	3	1	2	1	–	–
X – Y	6	10	8	10	12	12
X – Y терминал.	–	–	1	2	3	4

Задача 4

Перегруппировка Коупа представляет собой [3,3]-сигматропную перегруппировку 1,5-диенов, механизм которой для простейшего гекса-1,5-диена изображен на Рис.1. Реакция проходит как бл-электронный синхронный процесс и следует правилам орбитальной симметрии.

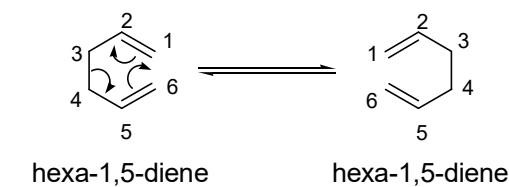


Рис 1. Механизм перегруппировки Коупа.

1. Предложите структуру двух диастереомерных углеводородов C₈H₁₄, чье поведение при перегруппировке Коупа доказывает синхронный механизм реакции. Также приведите структуру полученных продуктов в каждом конкретном случае.

Перегруппировка Коупа может быть распространена на субстраты, содержащие гетероатомы и заместители с гетероатомами. В таких случаях перегруппировку называют окси-Коупа или Кляйзена, в зависимости от того, является ли гетероатом частью перегруппировывающейся системы или проявляет свои свойства после перегруппировки системы с последующей кето-енольной таутомеризацией.

2. Определите продукты следующих реакций. (Примечание: все приведенные ниже реакции относятся к одному и тому же классу, упомянутому в вопросе № 1)

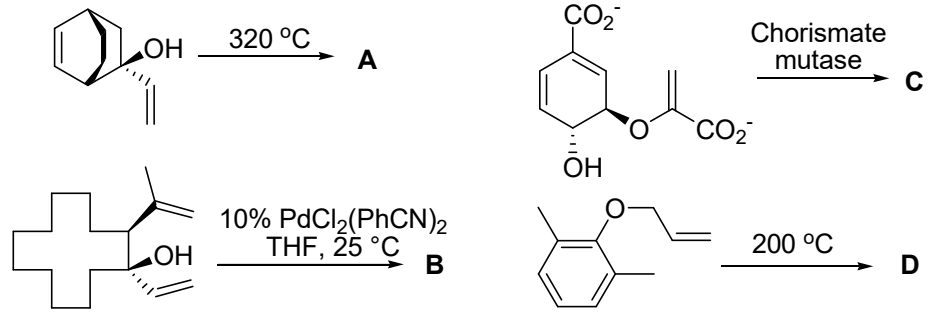


Схема 1. Примеры перегруппировок окси-Коупа и Кляйзена.

Другой интересной особенностью перегруппировки Коупа является ее вырожденный вариант, когда продукт структурно идентичен исходному соединению, как в простейшем гекса-1,5-диене. Этот факт был предметом большого количества теоретических исследований. В 60-х годах был разработан и синтезирован углеводород - барбаралан (C_9H_{10}). Соединение было названо в честь профессора Барбары М. Ферье. Это соединение претерпевает вырожденную перегруппировку при комнатной температуре, которая останавливается лишь при $-110^\circ C$. Схема 2 изображает оптимизированный синтез барбаралана 1983 года.

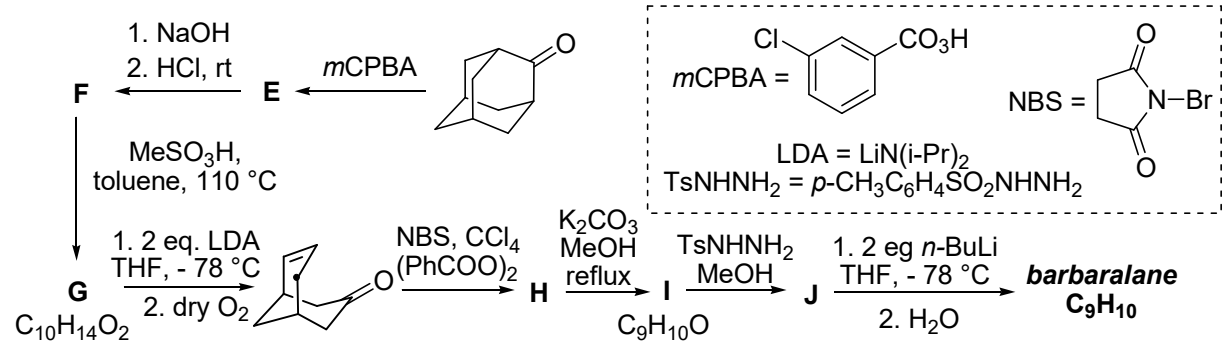


Схема 2. Синтез барбаралана.

3. Расшифруйте схему 2 и приведите структуру соединений E – H и барбаралана.
4. Сколько сигналов наблюдается в спектрах ЯМР ^{13}C барбаралана при комнатной температуре и при $-110^\circ C$?

Задача 5

В 1884 году А. Е. Фаворским было открыто, что нагревание углеводорода I ($w_C = 88.89\%$) со спиртовым раствором KOH при $170^\circ C$ приводит к его изомеризации в продукт Ia. При встряхивании Ia в запаянной ампуле со смесью воды и серной кислоты (1:3) выделяются кристаллы углеводорода A ($C_{12}H_{18}$, $T_{пл} = 164^\circ C$), имеющего в ЯМР 1H спектре только один синглет ($\delta = 2.2$ м.д.).

1. *Расшифруйте структуры I, Ia и A, если I и Ia – изомеры положения кратной связи.* В 1951 г. был исследован механизм этой изомеризации на примере гомолога I – углеводорода II. Было обнаружено, что при действии KOH в спирте (175°C, 3 ч) II превращается в изомерное соединение IIIa, причем изомеризация является обратимым процессом, протекающим с промежуточным образованием изомера IIIb.

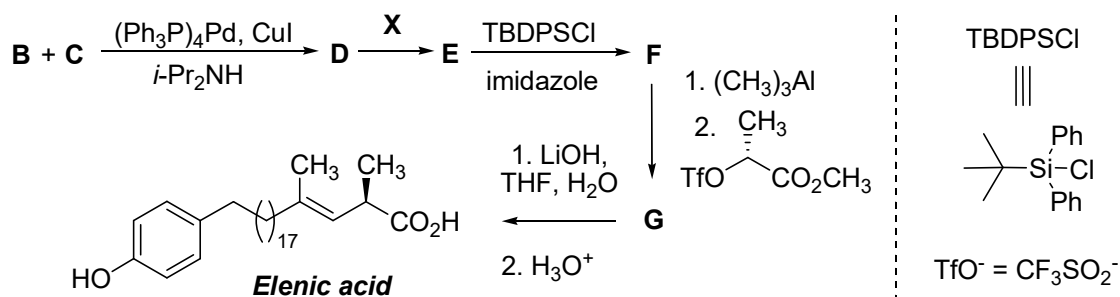
2. Установите строение II, IIIa и IIIb, если в II и IIIa количество атомов в sp-гибридизации одинаково, а в IIIb – в 2 раза меньше. При окислении равновесной смеси KMnO₄/H⁺ в качестве углеродсодержащих продуктов образуются только CO₂, CH₃COOH, CH₃CH₂COOH и CH₃CH₂CH₂COOH.

3. Приведите уравнения окисления II, IIIa и IIIb KMnO₄ в кислой среде.

На практике можно осуществить также обратное превращение IIIa в II. Для этого IIIa обычно обрабатывают основанием X с дальнейшим гидролизом полученной реакционной массы. X получают при реакции эквимолярного количества KN с жидкостью C₃H₁₀N₂.

4. Установите структурные формулы C₃H₁₀N₂ и X, если в спектре ЯМР ¹H C₃H₁₀N₂ содержатся квинтет, синглет и триплет с соотношением интенсивностей 1:2:2, и синглетные сигналы обмениваются с D₂O. В листе ответов укажите роль оснований KOH и X при трансформациях II → IIIa и IIIa → II.

Перегруппировка типа IIIa → II в присутствии X может протекать внутри молекулы многократно – т.н. zipper-реакция (от англ. zipper – молния). Она использована на одной из стадий синтеза природной еленовой кислоты (Elenic acid):



5. Расшифруйте структуры B – G, если в ЯМР ¹H спектре B (w_C = 32.73%, w_H = 2.27%) содержит синглет при 4.9 м.д. (1H) и два дублета при 6.6 м.д. (2H) и 7.5 м.д. (2H), а C – неразветвленный гомолог I (w_C = 86.33%).

Задача 6

Свинцовый аккумулятор изобретён французским химиком Луи Гастоном Планте в 1859 г. В заряженном состоянии левый электрод аккумулятора (с более отрицательным потенциалом) состоит из металлического свинца, а правый – из оксида свинца PbO₂. Электролитом служит раствор серной кислоты (20 – 30 вес %). При погружении в кислоту двух свинцовых пластин (незаряженное состояние) на электродах образуется тонкий слой PbSO₄ и раствор насыщается этой же солью. При заряде аккумулятора на его электроде, соединенном с положительным полюсом источника, свинец окисляется до PbO₂, а второй электрод превращается в чистый свинец. Концентрация серной кислоты при этом увеличивается.

1. Изобразите простейшую схему электрической цепи свинцового аккумулятора с указанием полярности электродов и поверхностей раздела (вертикальная черта).

Ниже приведены полуреакции 1 и 2, протекающие на электродах:

	Полуреакция	E^0 , В
1	$\text{PbSO}_4 + 2e^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.359
2	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.682
3	$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0.126

2. а) Напишите суммарную реакцию, выражающую конечные продукты химических превращений в аккумуляторе; б) Найдите стандартную ЭДС электрохимической ячейки; в) Рассчитайте стандартную энергию Гиббса суммарной реакции; г) Вычислите константу равновесия этой реакции при температуре 25°C.

На поверхности раздела $\text{Pb} | \text{электролит}$ должно иметь место химическое взаимодействие с образованием PbSO_4 .

3. Напишите соответствующее уравнение реакции.

На поверхности раздела $\text{PbO}_2 | \text{электролит}$ сначала образуется соль $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, но из-за её нестойкости, чрезвычайно малой растворимости и способности разлагаться с выделением кислорода поверхность электрода PbO_2 тоже оказывается покрытой тонким слоем PbSO_4 .

4. Напишите реакции а) образования $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ и б) разложения $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$.

В полностью заряженном аккумуляторе при 25°C концентрация ионов Pb^{2+} в растворе равна $0.93 \cdot 10^{-6}$ М.

5. Определите потенциал свинцового электрода $\text{Pb} | \text{H}_2\text{SO}_4$ в данном состоянии.

В некотором рабочем состоянии при 25°C электролит содержит 376 г H_2SO_4 на 1000 г воды. Коэффициент активности кислоты в таком растворе $\gamma(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.165$, а активность воды $a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.7$.

6. Рассчитайте ЭДС электрохимической ячейки аккумулятора с таким электролитом.

Дополнительные сведения:

I. Газовая постоянная $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

II. Константа Фарадея $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$;

III. Связь энергии Гиббса реакции с ЭДС: $\Delta_r G = -nFE$;

IV. В концентрированных растворах моляльности компонентов m_i (моль/1000 г растворителя) заменяют активностями a_i . Связь между этими величинами $a_i = \gamma_i m_i$, где γ_i – коэффициент активности. В предельно разбавленных растворах активности переходят в концентрации ($a_i \rightarrow \gamma_i m_i$ при $m_i \rightarrow 0$)

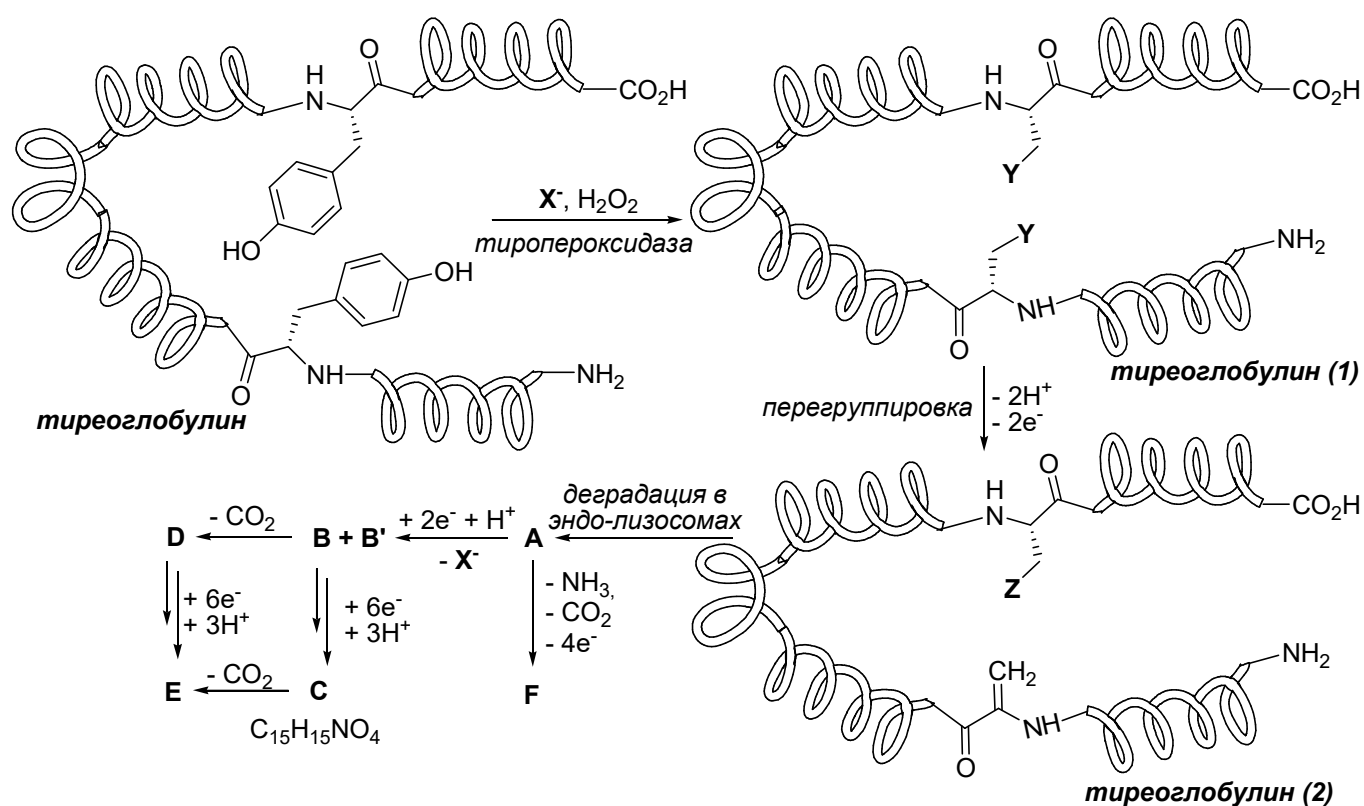
V. Формула Нернста для электродного потенциала

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{Ox})}{a(\text{Red})},$$

где a – активности окисленной и восстановленной форм, n – число электронов в полуреакции.

Задача 7

Биосинтез одного из важных гормонов начинается с продуцируемого в щитовидной железе белка тироглобулина, который обогащен остатками α -аминокислоты тирозина. В результате пероксидного окисления в присутствии аниона X^- ароматические ядра тирозина превращаются во фрагменты Y , в результате дальнейшего окисления которых происходит внутрибелковая перегруппировка, приводящая к остатку дегидроаланина и другой аминокислоты (см. схему). Образовавшийся прогормон, по мере необходимости, подвергается гидролизу с высвобождением соединения A (65.34% элемента W), которое превращается в более эффективное соединение B (58.48% W). Побочно синтезируется неактивный изомер B' . Деактивация A и B происходит несколькими путями с образованием метаболитов $C - E$. В определенных случаях деактивация A приводит к образованию соединения F (67.88% W), обладающего противораковым действием.



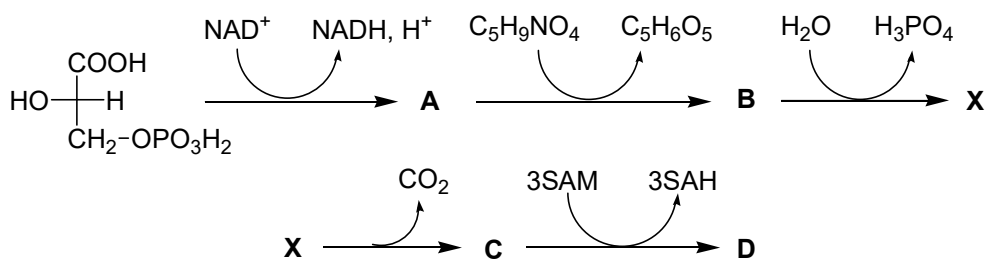
1. Определите анион X^- , фрагменты Y и Z , соединения $A - F$. Известно, что соединение E имеет 10 сигналов в ^{13}C ЯМР спектре и 8 сигналов в 1H ЯМР спектре, два из которых обмениваются с D_2O .

Задача 8

Глицерофосфолипиды – важные компоненты клеточной мембраны. На первой стадии их биосинтеза гидроксильная группа глицерина модифицируется фосфатной группой, при этом молекула становится хиральной.

1. В листе ответов приведен R -изомер 3-фосфоглицерина. Изобразите это соединение в проекции Фишера, располагая сверху свободную OH -группу, и укажите его относительную конфигурацию (D или L).

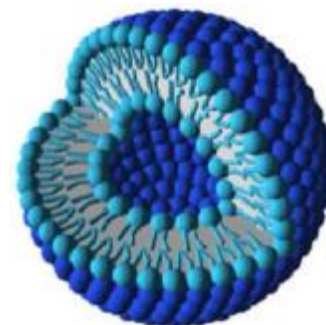
Фосфатная группа фосфоглицерина образует сложные эфиры со спиртами, например, с соединением **D**, образующимся в организме из канонической аминокислоты **X**. Биосинтез **X** начинается с 3-фосфоглицерата, являющегося промежуточным продуктом гликолиза. Уравнения реакций представлены на схеме.



SAM – S-аденозилметионин, SAH – деметилированный продукт S-аденозилгомоцистеин; NAD^+ и NADH – окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотида, соответственно.

2. Изобразите структуры **A** – **D** и **X**, если еще одно представленное на схеме вещество, помимо **X**, является канонической аминокислотой.

Свободные OH-группы фосфоглицерина этерифицируются остатками жирных кислот с образованием фосфолипида, содержащего гидрофобные и гидрофильный фрагменты. В водных растворах фосфолипиды самопроизвольно образуют бислоиные структуры, которые замыкаются, образуя сферическую липосому.



3. Оцените объем внутренней полости липосомы с внешним диаметром 100 нм, построенной из липидов на основе 3-фосфоглицерина, модифицированного веществом **D** и двумя остатками пальмитиновой (гексадекановой) кислоты – DPPC. При оценке длины молекулы липида учитывайте валентные углы и длину связи C–C (0.154 нм); размером гидрофильного фрагмента пренебрегите. За начало гидрофобного фрагмента примите карбонильный углерод.

Для приготовления липосом взяли 0.02 мл раствора DPPC в хлороформе (концентрация 25 мг/мл), а после упаривания растворителя добавили 5 мл воды и обработали ультразвуком.

4. а) Рассчитайте концентрацию полученных липосом (диаметр 100 нм). Примите, что площадь поверхности, занимаемая одной молекулой DPPC как на внешней, так и на внутренней стороне липидного бислоя, составляет 0.44 нм^2 ; все липиды находятся в составе липосом, а сами липосомы содержат одинаковое количество молекул DPPC.

б) Рассчитайте суммарный внутренний объем липосом в полученной системе.

Примечание. Если Вы не смогли ответить на п. 3, то вместо значения объема внутренней полости липосомы используйте её собственный объем.

Липосомы применяют в медицине для адресной доставки лекарств, для чего препарат помещают в их внутреннюю полость. Преимуществом таких систем доставки является увеличение времени циркуляции лекарства в крови.

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

5. Рассчитайте времена полувыведения из организма свободного доксорубина (Dox) и липосом с Dox , если известно, что процесс выведения описывается кинетикой первого порядка. Оба препарата вводят пациентам в концентрации 75.0 мг/м^2 в расчете на площадь поверхности тела, а через 4 часа концентрация Dox составляет 66.8 мг/м^2 , липосом – 67.4 мг/м^2 .

6. Рассчитайте количество свободного Dox и Dox внутри липосом через 2 ч после введения препаратов. Концентрация Dox внутри липосом составляет 25 мг/мл , пациенту вводят 5 мл суспензии липосом из п. 4. Начальная масса введенного Dox в обоих препаратах совпадает.

Примечание. Если Вы не смогли ответить на п. 5, примите следующие времена полувыведения из организма: для свободного Dox – 1 ч, для липосом с Dox – 2 ч.