

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

Задача 1

Органические производные неорганических кислот обычно становятся известными много позже, чем соответствующие неорганические соли, однако встречаются и исключения. Так, в 1956 году Хьюсен и Уги получили соединение PhX (**A**), структура которого была однозначно доказана спустя 27 лет методом рентгеноструктурного анализа. Напротив, изучение кислоты HX и ее неорганических производных вплоть до начала 21 века проводили только квантово-химическими методами. Так, в 2001 году было предсказано существование молекулы FeX₂ (**B**), причем энергия связывания образующих ее ионов Fe²⁺ и 2X⁻ лишь немного уступала энергии связи ионов в изоэлектронной молекуле FeY₂ (**C**), открытой еще в 1951 году. Соединение **C** светло-оранжевого цвета, имеющее температуру плавления 173°C и температуру кипения 249°C, стабильное при нагревании примерно до 450°C, растворимое в органических растворителях, включая бензол, и нерастворимое в воде, положило начало новой области химии и вошло в студенческие учебники как по неорганической, так и по органической химии.

Позже по методу Хьюсена и Уги из 4-метоксианилина с использованием соли NaQ было получено производное **A**. При его окислении гексанитратоцератом(IV) аммония (CAN) при -40°C в присутствии нитрата цинка было зафиксировано образование смешанной соли Zn(X)NO₃ (**D**). При выдерживании при -20°C эта соль разлагается с выделением газа и образованием другой соли, Zn(Q)NO₃ (**E**), содержащей те же элементы, что и **D**, в том числе 38.59% цинка.

В 1999 году был получен изомер **B** – соединение **F**, изоэлектронное другому известному соединению железа **G**, светло-желтой жидкости, не смешивающейся с холодной водой, но растворяющейся в этаноле, бензоле, уксусной кислоте и используемой в основном для получения порошка высокочистого железа. Согласно расчетам, соединение **F** на 260 ккал/моль стабильнее **B**, но энергия связи компонентов в нем не превышает 33.7 ккал/моль.

В 2017 году при окислении *мета*-хлорпербензойной кислотой другого соединения типа арил-X в присутствии бис(глицината)железа удалось получить стабильную соль **H**, которую после очистки методом колоночной хроматографии охарактеризовали рентгеноструктурным анализом. Оказалось, что эта соль имеет сложный состав: в ней присутствуют анионы X, хлорид-ион, катионы аммония и гидроксония (H₃O⁺), причем содержание в ней водорода, азота и хлора равно 4.31%, 81.42% и 6.06%, соответственно. Из этой соли обменной реакцией получены другие соли кислоты HX с самыми разными катионами.

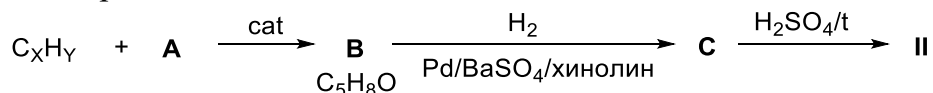
1. Напишите молекулярные формулы HX, **D** и **E** и изобразите структуры **A–C**.
2. Напишите уравнения реакций, по которым Хьюсен и Уги получили PhX.
3. Изобразите структуры **F** и **G**.
4. Рассчитайте молекулярную формулу **H**.

Задача 2

В 1951 г. из *Pinus albicaulis* (Сосна белокорая) были выделены кристаллы оптически активного терпенового углеводорода, названного впоследствии «цембреном» (**I**). Этот углеводород – первое природное соединение, в молекуле которого обнаружили

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

карбоцикл необычного размера. Все терпены обычно рассматривают как продукты полимеризации углеводорода **II**. По числу звеньев (n) углеводорода **II** терпены подразделяют на монотерпены ($n = 2$), сесквитерпены ($n = 3$), дитерпены ($n = 4$), тритерпены ($n = 6$) и политерпены. Ниже представлен один из промышленных синтезов углеводорода **II**:



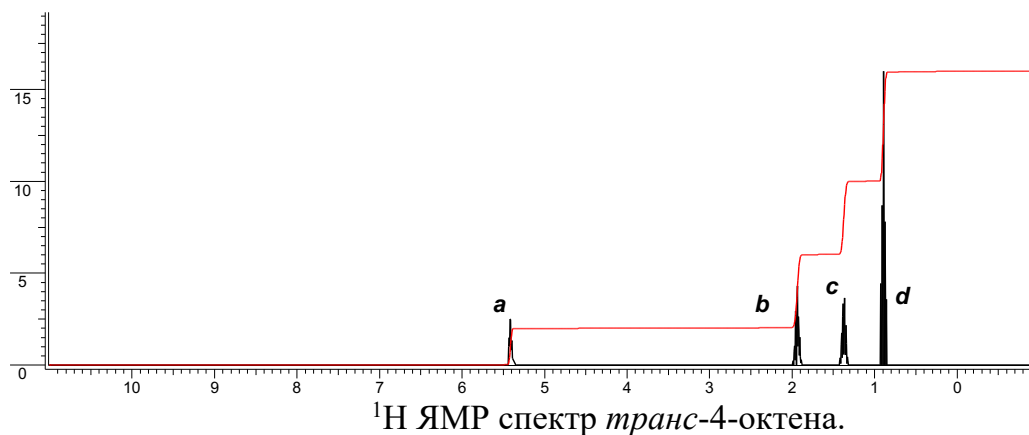
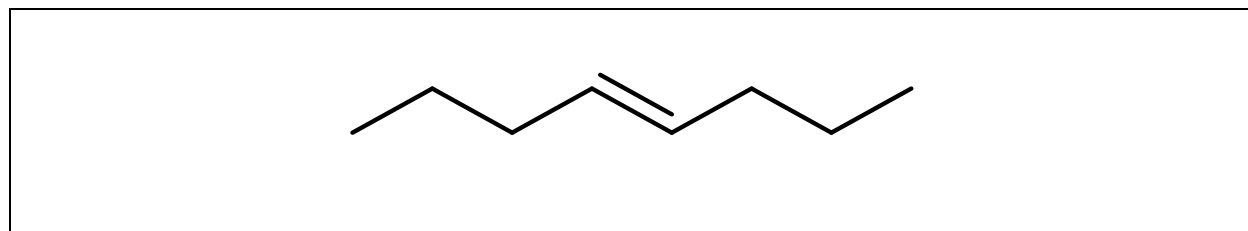
1. Установите структуры C_xH_y , **A–C** и **II**, если C_xH_y дает осадок с аммиачным раствором оксида серебра, а карбонильное соединение **A** с ним не реагирует.
2. Выберите катализатор для проведения первой стадии из списка: а) Al_2O_3 ; б) H_2SO_4 ; в) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$; г) $[(i\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]\text{Li}$; е) KOH .

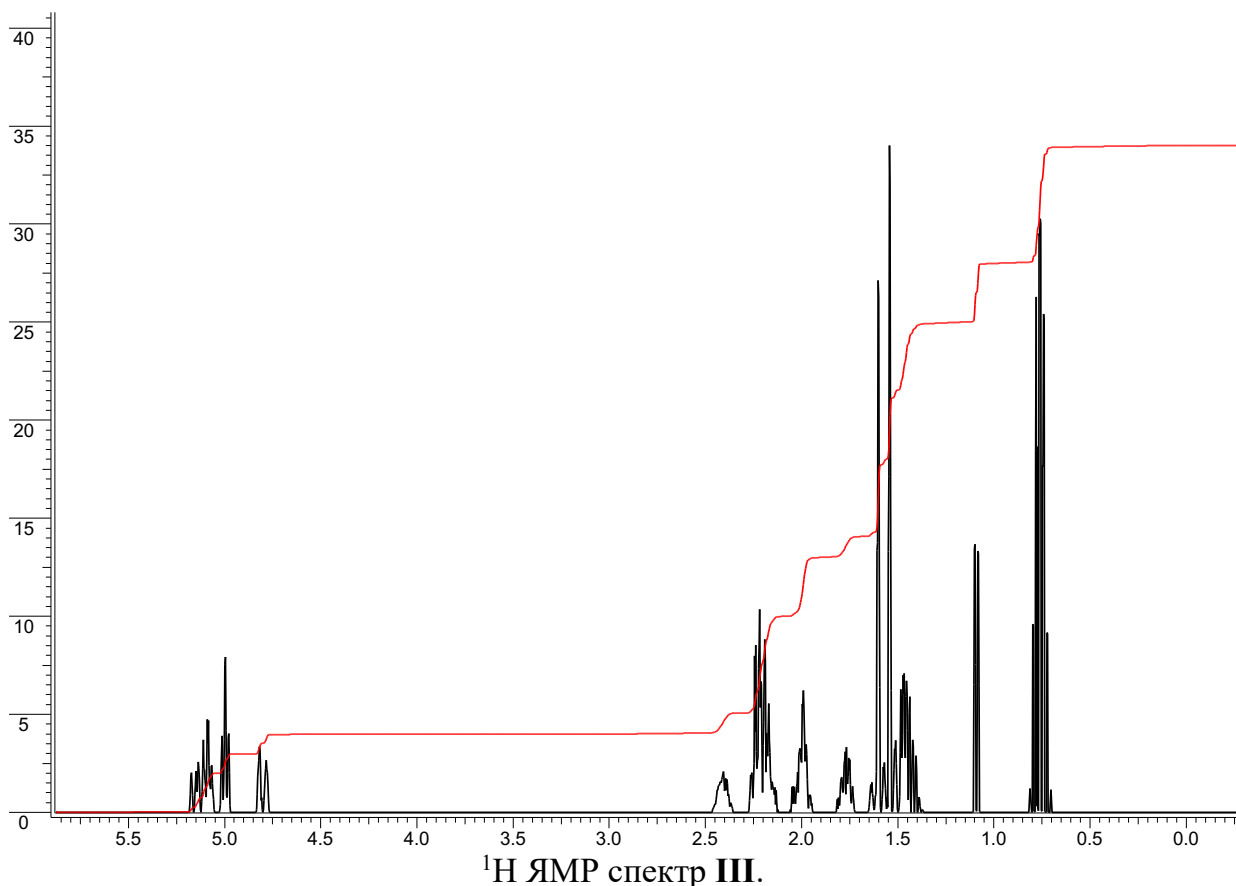
Строение цембрена было установлено в 1962 г. Согласно данным масс-спектра, молекулярная масса **I** составляет 272 а.е.м. 16.32 г **I** способны полностью присоединить 2764 мл H_2 (50°C , 2.3 атм) в присутствии Pd/C .

3. Определите молекулярную формулу **I**. К какому классу терпенов (монотерпен, сесквитерпен, дитерпен, тритерпен, политерпен) он относится?
4. Рассчитайте количество циклов (n_{ring}) и двойных связей ($n_{\text{C}=\text{C}}$) в молекуле **I**.

Восстановление **I** под действием Li/NH_3 приводит к образованию дигидроцембрена (**III**). Ниже представлены ^1H ЯМР спектры *транс*-4-октена и **III**.

5. В структуре *транс*-4-октена подпишите буквами **a–d** группы, которые дают соответствующие сигналы в спектре. Для молекулы **III** вычислите общее количество атомов H при двойных ($n_{\text{H-sp}^2}$) и одинарных ($n_{\text{H-sp}^3}$) связях.





Озонолиз **III** с дальнейшей обработкой H_2O_2 дал эквимольную смесь 2-изопропил-5-оксгексановой кислоты, 2-метилпентандиовой кислоты и термически устойчивого бифункционального соединения **X**; других углеродсодержащих продуктов не обнаружено.

6. Рассчитайте молекулярную формулу **X** и установите его структуру.

7. Определите размер цикла в цембрене.

Задача 3

Не переживай из-за своих проблем с математикой. Поверь, мои – намного серьезнее.

Альберт Эйнштейн

Обитатели пограничных областей биосферы вынуждены эволюционно приспосабливаться к чрезвычайно неблагоприятным условиям существования. Их так и называют – экстремофилы. В частности, барофилы, например, некоторые виды рыб, адаптированы к жизни в условиях огромного гидростатического давления океанических глубин, при том, что оно обычно вызывает повреждение структуры белков. Для того чтобы минимизировать действие подобного пресса, барофилы вырабатывают специальные низкомолекулярные органические кислородсодержащие вещества – осмолиты (например, глицерин или глицин), которые за счет формирования водородных связей стабилизируют структуру белков.

Соединение **X** – основной осмолит глубоководных организмов – имеет массовое соотношение углерода и азота 2.57:1. Число атомов любого из четырех элементов в молекуле **X** можно представить как степень тройки (3^m , где m – целое число).

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

1. Докажите, приведя соответствующее математическое выражение (уравнение), что молекулярная масса любого **X**, формула которого соответствует условию, приведенному выше, всегда является нечетным числом (при условии, что A_r округлены до целого).

X ферментативно разрушается в соответствии с уравнением реакции:



X1 и **X2** – газообразные при стандартных условиях (25°C, 1 атм) вещества, токсичные для человека, плотности которых при использовании атомных масс элементов, округленных до целого, строго соотносятся как 3:2.

2. Установите молекулярные формулы **X**, **X1** и **X2**, учитывая, что целочисленность значений молекулярных масс является ключевой идеей решения. Приведите расчеты.

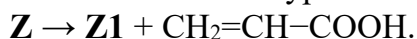
3. Установите структуру **X**, если все атомы углерода в ней являются эквивалентными.

Доступное в качестве лабораторного реагента белое кристаллическое вещество **Y** ($M = 111$ г/моль) также обладает свойствами осмолита, но используется, в первую очередь, при изучении фолдинга белков для уменьшения денатурирующего эффекта мочевины. Вещества **X** и **Y** идентичны по следующим признакам: элементный состав (1), массовое соотношение углерода и азота (2), эквивалентность атомов углерода (3).

4. Изобразите структуру **Y**, обращая внимание на углы между связями.

Еще одним осмолитом морских организмов является соединение **Z**. Функционирование **X** и **Z** обусловлено схожим структурным мотивом. Известно, что число атомов водорода ($N_H \leq 10$) в молекуле **Z** есть произведение чисел (различных между собой) всех остальных атомов (например, для произвольного вещества $C_aH_bO_cN_d$: $b = a \cdot c \cdot d$ при $a \neq c \neq d$).

Z ферментативно разрушается в соответствии с уравнением реакции:



5. Для теоретической структурной формулы **Z**, лишенной формальных внутримолекулярных зарядов на атомах, докажите, приведя соответствующую молекулярную формулу, что из четырех элементов, ее образующих, только один проявляет нечетную валентность (неизвестный элемент обозначьте **E**). Укажите, какие коэффициенты в формуле обосновывают доказательство.

Z1 неферментативно окисляется молекулярным кислородом, растворенным в морской воде, до единственного продукта – соединения **Z2** ($M = 78$ г/моль), в молекуле которого содержатся по одному типу атомов каждого элемента.

6. Определите молекулярные и структурные формулы **Z**, **Z1** и **Z2**. Ответ подтвердите расчетом.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024		
I теоретический тур		Задания

Задача 4

Метаболизм парадоксален: структура и функции ферментов исключительно сложны, а большинство субстратов, интермедиатов и продуктов обманчиво просты.

Некоторые виды могут расти и развиваться в отсутствие углеводов, образующихся в результате фотосинтеза или поступающих с пищей. Такие организмы могут использовать C-2 соединения (молекулы, содержащие 2 атома углерода) как ресурс для роста. В 1957 г. Кребс и Кронберг одновременно открыли процесс, основывающийся на глиоксилате (рис. 1) и решающий указанную выше проблему в растениях, прокариотах и археях.

В водных растворах глиоксиловая кислота существует в виде моногидрата (рис. 2). Спектральный анализ показал установление равновесия с симметричным полуацеталем **X**, образующимся при взаимодействии моногидрата с негидратированным глиоксилатом в мольном соотношении 1:1.

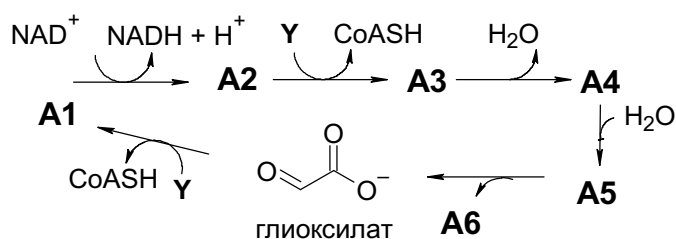


Рис 1. Глиоксилатный цикл.

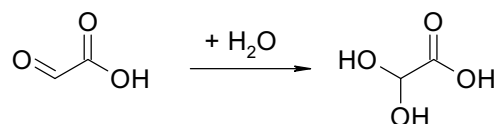


Рис. 2. Образование моногидрата.

1. Изобразите структуру **X**.

2. Расшифруйте рис. 1, если известно, что все метаболиты в цикле состоят из одних и тех же трех элементов и что элементный состав, приведенный в таблице ниже, относится к формам метаболитов, преобладающим при физиологических условиях (рН 7.4). Все метаболиты – ациклические молекулы, у **A4** есть *E-Z* изомеры.

3. Запишите общее уравнение (с коэффициентами) глиоксилатного цикла. При необходимости обозначайте остаток кофермента А как –SCoA.

Метаболит	Общий заряд (абсолютное значение)	$\omega(\text{C})$ (%)
A1	2	36.37
A2	2	36.94
A3	3	38.11
A4	3	42.12
A5	3	38.11
A6	2	41.39

В 1959 году студент Кребса Харольд Кронберг установил, что глиоксилат образуется в организме из C-2 предшественников **X1**, **X2** и **X3**.

4. Изобразите структуры **X1**, **X2** и **X3** с учетом данных, приведенных в таблице ниже.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

M преобладающей формы при pH 7.4 (г/моль)	$n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})$ при полном сгорании твердого X(N)	Общий заряд в водном растворе (абсолютное значение)
X3 = X1 (округленные до целого)	1 (X1)	1 (X1)
X2 – X1 = 13	2 (X2)	2 (X2)
	4/5 (X3)	0 (X3)

В некоторых растениях обнаружена последовательность реакций **X1** → глиоксилат → **X3**.

5. Из списка (амидаза, оксидаза, редуктаза, трансаминаза) выберите ферменты, которые катализируют превращения **X1** → глиоксилат и глиоксилат → **X3**.

В клетках млекопитающих глиоксилат и пируват могут также образовываться в митохондриях из неканонической аминокислоты 4-гидроксипролина, входящей в виде остатков в коллаген (рис. 3).

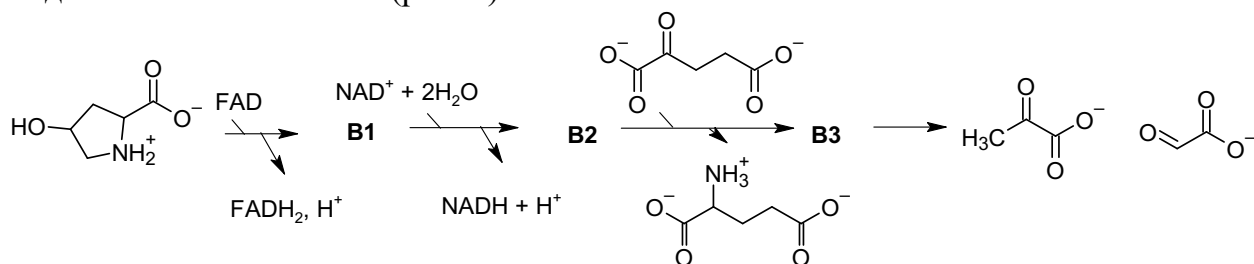


Рис. 3. Биосинтез глиоксилата из 4-гидроксипролина.

6. Изобразите структуры **B1**, **B2** и **B3**. Учтите, что последняя стадия катализируется альдолазой.

7. Предложите схему пути, приводящего от пирувата к глиоксилату в организме.

Задача 5

Зависимость растворимости c твердого вещества от размера его частиц r подчиняется уравнению Гиббса–Фрейндлиха–Оствальда:

$$c(r) = c_0 e^{\frac{2\sigma V_m}{rRT}}$$

(c_0 , σ и V_m – растворимость макроскопической фазы, удельная поверхностная энергия, и молярный объем вещества, соответственно; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура). Для малорастворимого галогенида **X** растворимость наночастиц с $r = 100$ нм на 9.3% выше по сравнению с макрофазой при температуре 25°C, $\sigma = 450$ мДж/м², плотность 3.18 г/см³.

1. Рассчитайте молярный объем галогенида **X**. Если Вы не смогли рассчитать V_m , используйте в дальнейших расчетах значение $V_m = 2.95 \cdot 10^{-5}$ м³/моль.
2. Рассчитайте молярную массу и определите формулу галогенида **X**.

Зависимость растворимости от размера частиц вещества – причина оствальдовского созревания осадков. Так как растворимость повышается с уменьшением размера частиц, то раствор, насыщенный по отношению к меньшим частицам, является

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

пересыщенным по отношению к частицам большего размера, что приводит к постепенному переносу вещества от малых частиц к более крупным и, соответственно, укрупнению частиц осадка в целом.

3. Образец осадка **X** содержит по 10 г частиц размером 40, 60 и 80 нм. Рассчитайте средний размер частиц в этом образце. Здесь и далее примите, что частицы кубической формы, а их размер r равен длине ребра куба.

4. Рассчитайте растворимость каждой из фракций, если произведение растворимости макрофазы равно $K_{sp} = 3 \cdot 10^{-11}$.

5. Рассчитайте средний размер частиц в осадке после окончания остwaldовского созревания. Считайте, что созревание возможно, если растворимость более мелких (растворяющихся) частиц превышает 10^{-5} моль/л, а разница растворимостей растворяющихся и растущих частиц превышает 5%. Примите, что в течение всего процесса созревания скорость роста частиц пропорциональна их начальной площади поверхности.

Задача 6

При 0°C соль **X** представляет собой бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Нагревание смеси **X** как с избытком **A** (твердое при 0°C, $w(O) = 43\%$ по массе), так и с избытком **B** (твердое при 0°C, $w(O) = 65\%$ по массе), может служить лабораторными способами получения небольших количеств газообразных (при 0°C и 100 кПа), хорошо растворимых в воде бинарных веществ **C** и **D**, соответственно.

Если при 0°C и 100 кПа в герметичный реактор, заполненный **C**, ввести эквимольное количество **D**, то давление в реакторе падает практически до нуля. Осмотическое давление раствора, приготовленного из 677 мг **B** и 15.3 см³ воды, при 25°C примерно равно 1075 кПа.

Насыщенный (при 20°C) водный раствор **D** остается практически бесцветным при хранении на воздухе. Для определения концентрации **D** в таком растворе его аликвоту объемом 1.00 см³ оттитровали предварительно стандартизированным раствором NaOH, на что было затрачено 26.13 см³ раствора щелочи. Для стандартизации раствора щелочи использовали соляную кислоту, приготовленную следующим образом. Аликвоту насыщенного при 20°C раствора HCl (41.8% по массе, плотность 1.202 г/см³) объемом 10.00 см³ поместили в мерную колбу на 250 см³ и разбавили водой до метки. При стандартизации аликвоты щелочи объемом 10.00 см³ было израсходовано 10.00 см³ приготовленной соляной кислоты.

1. Установите состав и приведите формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D** и **X**. Приведите Ваши расчеты.
2. Приведите уравнения всех описанных реакций.
3. Предложите лабораторный способ получения **D**, отличный от описанного в задаче.
4. Подогретый концентрированный водный раствор **X** реагирует с магнием. Приведите уравнение этой реакции.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

Задача 7

Взаимодействия между молекулами, атомами и ионами называются межмолекулярными. Они значительно слабее сил ковалентного и ионного взаимодействия, но их роль огромна. Энергию (E_1) взаимодействия двух атомов, расстояние между центрами которых равно R , можно рассчитать по уравнению:

$$u(R) = E_1 = b \exp(-aR) - \frac{d}{R^6}.$$

Первый член уравнения отвечает за отталкивание, приводящему к повышению энергии системы, второй – за притяжение между мгновенно наведенными диполями, приводящему к понижению энергии системы. На малых расстояниях преобладает отталкивание, а на больших – притяжение. Константы a , b и d зависят от электронного строения частиц. Ниже приведены значения этих констант (в атомных единицах, а. е.) для некоторых пар атомов, полученные из экспериментальных данных.

	He–He	He–Ne	He–Ar	He–Kr	He–Xe
a	2.10	2.27	2.01	1.85	1.83
b	6.55	33.0	47.9	26.1	42.4
d	2.39	4.65	15.5	21.85	33.95

При расчете следует подставлять величину R в атомных единицах (а. е.). Потенциальная энергия также получается в а. е. Отрицательное значение E_1 означает, что энергия системы при этом расстоянии на величину, равную абсолютному значению E_1 , меньше, чем энергия при бесконечном расстоянии между частицами.

1. Рассчитайте E_1 для системы из двух атомов He для расстояний R , равных 5.00 а. е. и 7.00 а. е.

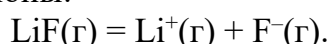
2. С помощью метода последовательных приближений оцените, на какую максимальную величину может понизиться энергия системы из двух атомов He за счет межмолекулярного взаимодействия.

Если взаимодействующие частицы заряжены, то между ними дополнительно возникает кулоновское взаимодействие, потенциальную энергию которого (E_2 , в а. е.) можно рассчитать по формуле:

$$E_2 = \frac{q_1 q_2}{R},$$

где q_1 и q_2 – заряды частиц в а. е. (1 а. е. заряда равна модулю заряда электрона), R – расстояние в а. е.

3. Рассмотрим молекулу LiF, связь в которой будем считать на 100% ионной. Расстояние между центрами ядер в ней равно 152 пм. Рассчитайте энергию диссоциации молекулы LiF на ионы:



Примечание: константы в уравнении для E_1 одинаковы для изоэлектронных частиц. (Если Вы не смогли рассчитать энергию диссоциации LiF, то для дальнейших расчетов примите ее равной $20.0 \cdot 10^{-19}$ Дж).

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

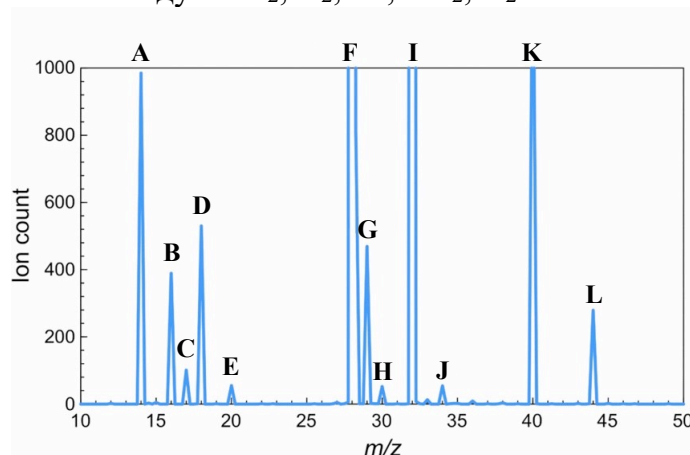
4. Энергия ионизации атома лития равна 5.39 эВ, а энергия сродства к электрону атома фтора равна 3.45 эВ. Рассчитайте молярную энергию связи LiF.

Справочные материалы: 1 а. е. длины = 52.9 пм; 1 а. е. энергии = 27.21 эВ.

Задача 8

Масс-спектрометрия – один из важнейших методов аналитической химии, который позволяет определять состав и структуру неизвестных веществ. В данной задаче Вам предстоит проанализировать результаты двух независимых экспериментов.

Эксперимент 1. Ниже представлен масс-спектр осушенного воздуха с зашифрованными сигналами А–L. Масс-спектр показывает зависимость интенсивности сигнала (Ion count) от величины m/z (m – молекулярная масса частицы, z – заряд частицы, в данной задаче, катиона). Все сигналы А–L образованы пятью основными компонентами воздуха: N_2 , O_2 , Ar, CO_2 , H_2O .



1. Для каждого сигнала А–L приведите соответствующую(ие) частицу(ы) с указанием заряда частицы и массовых чисел элементов.

Эксперимент 2. По соотношению интенсивностей (I) сигналов в масс-спектре можно оценить состав образца. В эксперименте провели пять опытов в среде воздуха в закрытой системе: 1) 4 вдоха–выдоха человека; 2) фотосинтез растения (1 день); 3) ржавление железа (30 мин); 4) горение октана (5 мин); 5) разложение перекиси водорода под действием хлебопекарных дрожжей (5 мин).

2. Приведите уравнения реакций, протекающих в описанных опытах.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
I теоретический тур	Задания

Затем воздух по окончании каждого опыта проанализировали с помощью масс-спектрометрии. Результаты эксперимента представлены в таблице:

Проба	$I(\text{O}_2)/I(\text{N}_2)$	$I(\text{O}_2)/I(\text{Ar})$	$I(\text{CO}_2)/I(\text{Ar})$	$I(\text{H}_2\text{O})/I(\text{Ar})$
Воздух (исходный)	0.214	14.4	0.23	3.2
Образец I	0.179	12.1	0.35	3.6
Образец II	1.97	130	2.9	5.1
Образец III	0.181	11.6	12.2	3.7
Образец IV	0.226	16.1	0	3.7
Образец V	0.054	3.3	35	5.35

3. Рассчитайте содержание (мол.%) всех компонентов в исходном воздухе.
4. Соотнесите образцы I–V с пятью проведёнными опытами. Ответ подтвердите расчетами или сравнением использованных Вами численных значений.
5. Приведите уравнение реакции, которая может объяснить повышенное содержание CO_2 в образце II.