

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

к энергии диссоциации. Таким образом, растяжение молекулы энергетически менее затратно, чем сжатие.

d) Благодаря соотношению неопределенностей Гейзенберга длина связи в молекуле постоянно изменяется.

Верно

Не верно

Соотношение неопределенностей Гейзенберга действительно говорит о том, что координаты атомов постоянно изменяются и, как следствие, меняется длина связи в молекуле. Но соотношение неопределенностей ничего не говорит о среднем значении, поэтому оно не объясняет, каково будет среднее значение длины связи, и какова будет вращательная постоянная.

(по 0.25 балла за каждый верный ответ, штраф 0.25 балла за каждый неверный ответ, без отрицательного итогового результата, всего **1 балл**).

6. Энергия колебательно-вращательного уровня с учётом ангармонизма:

$$E_{nJ} = \omega_e(n + 1/2) - \omega_e x_e(n + 1/2)^2 + [B_e - \alpha_e(n + 1/2)]J(J + 1).$$

Находим энергии нужных уровней:

$$\begin{aligned} E_{00} &= \omega_e/2 - \omega_e x_e/4, \\ E_{01} &= \omega_e/2 - \omega_e x_e/4 + 2B_e - \alpha_e, \\ E_{02} &= \omega_e/2 - \omega_e x_e/4 + 6B_e - 3\alpha_e, \\ E_{10} &= 3\omega_e/2 - 9\omega_e x_e/4, \\ E_{11} &= 3\omega_e/2 - 9\omega_e x_e/4 + 2B_e - 3\alpha_e, \\ E_{12} &= 3\omega_e/2 - 9\omega_e x_e/4 + 6B_e - 9\alpha_e, \\ E_{20} &= 5\omega_e/2 - 25\omega_e x_e/4, \\ E_{21} &= 5\omega_e/2 - 25\omega_e x_e/4 + 2B_e - 5\alpha_e, \\ E_{22} &= 5\omega_e/2 - 25\omega_e x_e/4 + 6B_e - 15\alpha_e. \end{aligned}$$

Таким образом, энергии переходов (см^{-1}) равны:

$$\begin{aligned} \Delta E(0, 0 \rightarrow 1, 1) &= \omega_e - 2\omega_e x_e + 2B_e - 3\alpha_e = 2759.77, \\ \Delta E(0, 1 \rightarrow 1, 2) &= \omega_e - 2\omega_e x_e + 4B_e - 8\alpha_e = 2785.97, \\ \Delta E(1, 0 \rightarrow 2, 1) &= \omega_e - 4\omega_e x_e + 2B_e - 5\alpha_e = 2632.66, \\ \Delta E(1, 1 \rightarrow 2, 2) &= \omega_e - 4\omega_e x_e + 4B_e - 12\alpha_e = 2657.79. \end{aligned}$$

Решая систему, получаем

$$\begin{aligned} \omega_e &= 2858.54 \text{ см}^{-1}, \\ \omega_e x_e &= 63.02 \text{ см}^{-1}, \\ B_e &= 14.4375 \text{ см}^{-1}, \\ \alpha_e &= 0.535 \text{ см}^{-1}. \end{aligned}$$

(по 0.5 балла за каждое уравнение и каждое искомое значение, всего **4 балла**).

7. Энергия диссоциации $E = (\omega_e^2 - \omega_e x_e^2)/4\omega_e x_e = 32399.55 \text{ см}^{-1}$, приближенное значение энергии диссоциации $E = \omega_e^2/4\omega_e x_e = 32415.31 \text{ см}^{-1}$. (всего **0.75 балла**).

8. По аналогии с пунктом 2 длина связи рассчитывается с использованием вращательной постоянной (всего **1.5 балла**):

$$r_e = \sqrt{\frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot (1.0078 + 12.0000) \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{8\pi^2 \cdot 0.1 \cdot 1.0078 \cdot 12.0000 \cdot 2.998 \cdot 10^5 \cdot 14.4375}} = 1.1207 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 1.1207 \text{ Å}.$$

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

Задача 2 (авторы Гулевич Д.Г., Борщевский А.Я.)

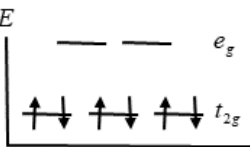
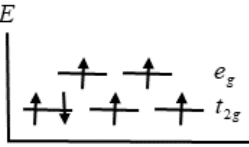
1. Орбитальное квантовое число l для d -состояний равно 2. Квантовое число проекции момента импульса пробегает значения 2, 1, 0, -1, -2. В поле сферической симметрии, которой обладает изолированный атом или ион, энергия не зависит от величины проекции, поэтому уровень пятикратно вырожден ($g = 5$).

(всего **2 балла**).

2. Ветви эквивалентных орбиталей d_{z^2} и $d_{x^2-y^2}$ (и плотность отрицательного заряда на них) вытянуты в сторону отрицательных зарядов лигандов. В случае лигандов H_2O заряд частично локализован на атомах кислорода. Напротив, орбитали d_{xy} , d_{yz} , и d_{xz} , будучи направлены под углом 45° к предыдущим, расположены дальше от зарядов лигандов. В результате энергия отталкивания в первом случае выше, чем во втором, и дважды вырожденные уровни имеют более высокую энергию, чем трижды вырожденные. Таким образом, пятикратно вырожденный уровень изолированного атома расщепляется на два уровня с кратностью вырождения 3 у нижнего (обозначение t_{2g}) и 2 у верхнего (обозначение e_g).

(2 балла за схему, 1.5 балла за символы термов, всего **3.5 балла**).

3. Правильные ответы содержатся в таблице:

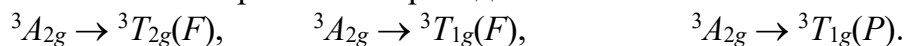
Конфигурация	LS	HS
$Fe^{2+}: d^6$		
Полный спин (S):	0	2
Тип магнетизма:	диамагнетик	парамагнетик

(1 балл за схему, 0.25 балла за спин, 0.25 балла за тип магнетизма, всего **1.5 балла**)

4. Величина P положительна, то есть спаривание электронов требует затраты энергии. $E_{LS} = -12/5\Delta_o + 3P$, $E_{HS} = -2/5\Delta_o + P$. Приравняв, получим условие $\Delta_o = P$ (всего **1 балл**)

5. Для $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ $\Delta_o < P$, а для $[Fe(CN)_6]^{4-}$ $\Delta_o > P$, следовательно, первый комплекс высокоспиновый, а второй – низкоспиновый (всего **0.5 балла**).

6. Оптические переходы разрешены только между состояниями одинаковой мультиплетности. Имеется три таких перехода:



Устанавливаем цену деления на осях, измеряем интервалы между уровнями энергии, отвечающими $\Delta_o = 10800 \text{ см}^{-1}$. Приблизительные значения частот (см^{-1}): 10750, 17600, 30400 (1.5 балла за число полос, 0.5 балла за каждую частоту, всего **3 балла**).

7. Число элементарных ячеек в 1 см^3 кристалла равно $(1/a)^3$. Вычислив предварительно молекулярную массу соли $M = 392 \text{ а. е. м.}$, найдём:

$$\rho = \frac{ZM}{a^3} = \frac{4 \cdot 392 \cdot 1.66 \cdot 10^{-24}}{(1.2318 \cdot 10^{-7})^3} = 1.393 \text{ г/см}^3.$$

Удельную восприимчивость вычисляем по формуле (2):

$$\chi_s = \frac{9.5 \cdot 10^{-3}}{298.15 + 1} = 3.18 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3/\text{г}.$$

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

Магнитная сила, действующая на образец, эквивалентна увеличению его веса на величину $\Delta m \cdot g$. Составив уравнение в соответствии с формулой (1), и решив его относительно χ_V , получим:

$$\chi_V = \frac{2\Delta m \cdot g}{\sigma H^2} = \frac{2 \cdot 0.868 \cdot 981}{1.54 \cdot 10^{-7} \cdot 5000^2} = 4.423 \cdot 10^{-5}.$$

Увеличение веса обусловлено тем, что образец втягивается в область более сильного поля (1 балл за плотность, 0.25 балла за χ_S , 0.5 балла за χ_V , всего **1.75 балла**).

8. Молярная восприимчивость $\chi_M = M \cdot \chi_S = 392 \cdot 3.176 \cdot 10^{-5} = 0.01245 \text{ см}^3/\text{моль}$. Подставив численные значения фундаментальных констант в формулу (3), получим (0.25 балла за χ_M , 0.5 балла за μ_{eff} , всего **0.75 балла**):

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{\chi_M \cdot T} = 2.84 \cdot \sqrt{0.01245 \cdot 298.15} = 5.47 \text{ мВ}.$$

9. Соотношение (4) представляет собой квадратное уравнение относительно числа n : $n^2 + 2n - \mu_{\text{eff}}^2 = 0$. Решая его, найдём:

$$n = \sqrt{\mu_{\text{eff}}^2 + 1} - 1 = \sqrt{5.47^2 + 1} - 1 = 4.56.$$

Значение μ_{eff} может быть слегка завышено, но в низкоспиновом комплексе неспаренные электроны должны отсутствовать полностью. Соль Мора – высокоспиновый комплекс (0.25 балла за n , 0.75 балла за ответ, всего **1 балл**).

Задача 3 (автор Шварцман В.Е.)

1. Гомолитическое расщепление связи Н–Н: $\text{Н:Н} \rightarrow 2\text{Н}^\cdot$ (0.5 балла)

Гетеролитическое расщепление связи Н–Н: $\text{Н:Н} \rightarrow \text{Н}^\cdot + \text{Н}^+$ (0.5 балла)

(всего **1 балл**)

2. Для вывода формул для расчета $\Delta_{\text{hom}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{het}}H^\circ$ воспользуемся энтальпией гидратации ($\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$) и стандартной энтальпией образования (Δ_fH°):

Гидратация, $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ$, кДж/моль		Образование, Δ_fH° , кДж/моль	
(1) $\text{H}^\cdot + \text{aq} = \text{H}^+(\text{aq})$	–1088	(5) $1/2\text{H}_2 = \text{H}$	218
(2) $\text{H}^\cdot + \text{aq} = \text{H}^-(\text{aq})$	–452	(6) $1/2\text{H}_2 + \text{e}^- = \text{H}^\cdot$	140
(3) $\text{H}_2^\cdot + \text{aq} = \text{H}_2(\text{aq})$	–9	(7) $1/2\text{H}_2 - \text{e}^- = \text{H}^+$	1536
(4) $\text{H}^\cdot + \text{aq} = \text{H}(\text{aq})$	–13		

Вычисление энтальпии гомолитического расщепления связи Н–Н, происходящего по схеме $\text{H}_2(\text{aq}) = 2\text{H}(\text{aq})$: $\Delta_{\text{hom}}H^\circ = 2\Delta_fH^\circ_4 - \Delta_fH^\circ_3 + 2\Delta_fH^\circ_5 = 2(-13 + 218) + 9 = 419 \text{ кДж/моль}$ (1 балл).

Вычисление энтальпии гетеролитического расщепления связи Н–Н, происходящего по схеме $\text{H}_2(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{H}^-(\text{aq})$: $\Delta_{\text{het}}H^\circ = \Delta_fH^\circ_1 + \Delta_fH^\circ_2 - \Delta_fH^\circ_3 + \Delta_fH^\circ_6 + \Delta_fH^\circ_7 = -1088 - 452 + 9 + 140 + 1536 = 145 \text{ кДж/моль}$ (1 балл) (всего **2 балла**).

3. Скорость реакции $r = k_2[(\text{Cu}^+\text{H})_2][\text{Cu}^{2+}]^2$. Исходя из стационарного приближения, $d[(\text{Cu}^+\text{H})_2]/dt = 0$, скорость образования димера $(\text{Cu}^+\text{H})_2$ равна скорости его распада: $k_1[\text{Cu}^+]^2[\text{H}_2] = k_{-1}[(\text{Cu}^+\text{H})_2] + k_2[(\text{Cu}^+\text{H})_2][\text{Cu}^{2+}]^2$. Концентрация димера равна $[(\text{Cu}^+\text{H})_2] = k_1[\text{Cu}^+]^2[\text{H}_2]/(k_{-1} + k_2[\text{Cu}^{2+}]^2)$, а уравнение скорости реакции $r = k_1k_2[\text{Cu}^+]^2[\text{H}_2][\text{Cu}^{2+}]^2/(k_{-1} + k_2[\text{Cu}^{2+}]^2)$. Учитывая скорость определяющую стадию $k_2[\text{Cu}^{2+}]^2 > k_{-1}$, имеем $r = k[\text{Cu}^+]^2[\text{H}_2]$ (1.5 балла за уравнение скорости, 0.5 балла за выражение для скорости, всего **2 балла**).

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

4. Скорость реакции $r = k_{\text{ox}}[(\text{Cr(VI)})][\text{Cu}^+]^2$. Стационарное приближение для $d[\text{Cu}^+]/d\tau = 0$. Скорость образования Cu^+ равна скорости его распада: $k_4[\text{CuH}^+][\text{Cu}^{2+}] = k_{\text{ox}}[(\text{Cr(VI)})][\text{Cu}^+]^2$ и $r = k_4[\text{CuH}^+][\text{Cu}^{2+}]$. Стационарное приближение для CuH^+ : $d[\text{CuH}^+]/d\tau = 0$; скорость образования CuH^+ равна скорости его распада: $k_3[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2] = k_{-3}[\text{CuH}^+][\text{H}^+] + k_4[\text{CuH}^+][\text{Cu}^{2+}]$; концентрация катиона CuH^+ : $[\text{CuH}^+] = k_3[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2]/(k_{-3}[\text{H}^+] + k_4[\text{Cu}^{2+}])$; после подстановки концентрации $[\text{CuH}^+]$ в уравнение скорости она станет равной:

$r = k_3k_4[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{H}_2]/(k_{-3}[\text{H}^+] + k_4[\text{Cu}^{2+}])$ (1.5 балла). Если $k_4[\text{Cu}^{2+}] > k_{-3}[\text{H}^+]$, то $r = k_3[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2]$, и порядок реакции второй (0.5 балла). Если $k_{-3}[\text{H}^+] > k_4[\text{Cu}^{2+}]$, то $r = k_3k_4[\text{Cu}^{2+}]^2[\text{H}_2]/k_{-3}[\text{H}^+]$, и порядок реакции третий (0.5 балла) (всего **2.5 балла**).

5. Первый член кинетического уравнения $r = k[\text{Ag}^+]^2[\text{H}_2]$ такой же, как уравнение скорости у Calvin при гомолитическом расщеплении связи Н–Н, а второй член как уравнение скорости при гетеролитическом расщепления связи Н–Н у Halpern и Peters. Следовательно, механизм двухпоточный и включает потоки:

С гомолитическим расщеплением связи Н–Н:

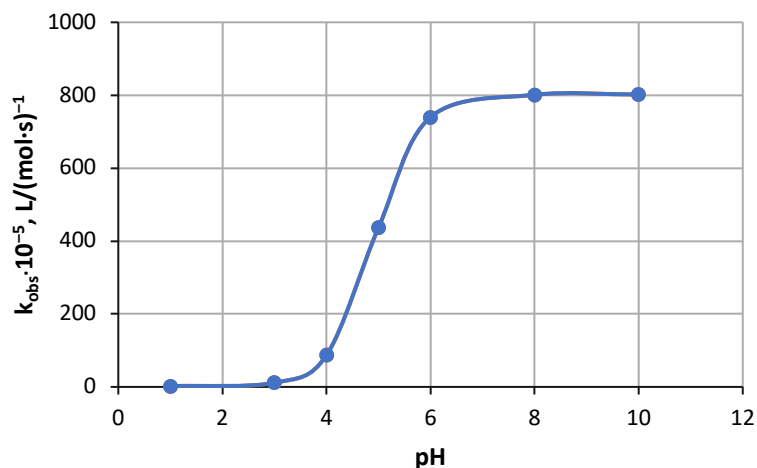
$2\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons (\text{Ag}^+\cdot\text{H})_2$ (k_7 ; k_{-7}) (0.5 балла); $(\text{Ag}^+\cdot\text{H})_2 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{H}^+$ (k_8) (вывод как в вопросе 3 даёт $r_1 = k[\text{Ag}^+]^2[\text{H}_2]$) (0.5 балла);

С гетеролитическим расщеплением связи Н–Н:

$\text{Ag}^+ + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{AgH} + \text{H}^+$ (k_5 ; k_{-5}) (0.5 балла); $\text{AgH} + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2\text{H}^+$ (k_6);

$\text{Ag}_2\text{H}^+ + \text{субстрат Cr(VI)} \rightarrow \text{продукты Cr(III)} + 2\text{Ag}^+$ (k_{ox} , быстро) (вывод как в вопросе 4 даёт $r_2 = k_5[\text{Ag}^+]^2[\text{H}_2]/([\text{Ag}^+] + k_{-5}/k_6[\text{H}^+])$. Суммарная скорость $r = r_1 + r_2$. Тогда $r = k[\text{Ag}^+]^2[\text{H}_2] + k_5[\text{Ag}^+]^2[\text{H}_2]/([\text{Ag}^+] + k_{-5}/k_6[\text{H}^+])$ (0.5 балла). Наблюдаемая константа скорости $k_{\text{obs}} = k + k_5/([\text{Ag}^+] + k_{-5}/k_6[\text{H}^+])$ (0.5 балла) (всего **2.5 балла**).

6. S-образный характер графика связан с двумя потоками (0.5 балла).



При высокой $[\text{H}^+]$ $r_1 > r_2$ ($\text{pH} < 4$), при низкой $[\text{H}^+]$ $r_2 > r_1$ ($\text{pH} > 6$) – участки, где скорость почти не зависит от pH (1 балл). В интервале $\text{pH} = 4\text{--}6$ $r_1 \approx r_2$, поэтому скорость сильно растёт (всего **1.5 балла**).

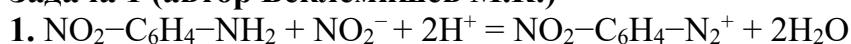
7. В уравнении для константы скорости $k_{\text{obs}} = k + k_5/([\text{Ag}^+] + k_{-5}/k_6[\text{H}^+])$. Обозначив $k_{-5}/k_6 = a$, получаем $k_{\text{obs}} - k = k_5/([\text{Ag}^+] + a[\text{H}^+])$. Линейная зависимость в координатах $1/(k_{\text{obs}} - k) = f(\text{pH})$ следует из уравнения $1/(k_{\text{obs}} - k) = [\text{Ag}^+]/k_5 + a[\text{H}^+]/k_5$ (0.5 балла). Отрезок на оси ординат равен $[\text{Ag}^+]/k_5$ (0.5 балла), а тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс равен a/k_5 (0.5 балла) (всего **1.5 балла**).

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

8. При $273 + 27 = 300$ К константа $k = 6.8 \cdot 10^7 e^{-14666/8.314 \cdot 300} = 1.90 \cdot 10^5$. Для нахождения k_5 и $a = k_{-5}/k_6$ можно решить систему уравнений $87.01 \cdot 10^5 = 1.90 \cdot 10^5 + k_5/(1 + 10^{-4}a)$ и $436.7 \cdot 10^5 = 1.90 \cdot 10^5 + k_5/(1 + 10^{-5}a)$. В результате $a = k_{-5}/k_6 = 8.40 \cdot 10^4$ (1 балл) и $k_5 = 8.00 \cdot 10^7$ (1 балл) (всего **2 балла**).

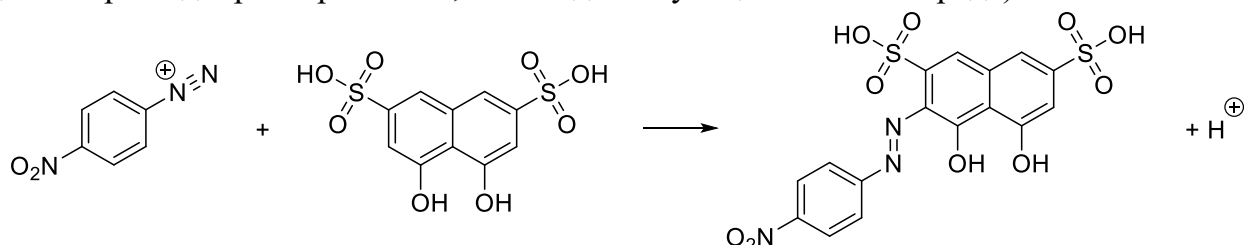
РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Беклемишев М.К.)

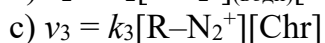
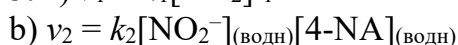
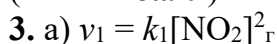


(всего **1 балл**).

2. Часто азосочетание протекает в щелочной среде, однако для создания химического дозиметра подобраны реагенты, взаимодействующие в кислой среде):



(всего **1 балл**)



(по 1 баллу за выражение, всего **3 балла**)

4. а) Для реакции образования нитрита (1): $v_1 = k_1[\text{NO}_2]^2_{\text{(г)}} = \frac{10^5 \text{ л} \cdot (0.005 \text{ г})^2 \text{ моль}^2}{\text{моль} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^6 (1000 \text{ л})^2 (46 \text{ г})^2} = 1.2 \cdot 10^{-9} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ (46 г/моль – молярная масса NO_2). Поскольку объем воздуха в цехе велик, исходная концентрация диоксида азота не меняется со временем за счет реакций с тест-системой, и найденная скорость реакции (1) будет оставаться неизменной в течение длительного времени (1.5 балла).

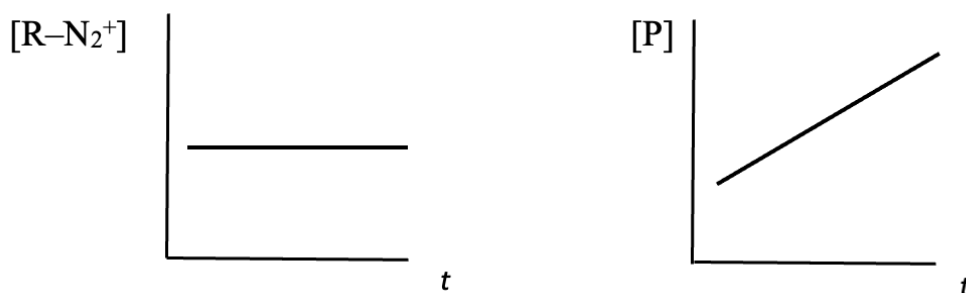
б) Из п. (а) видно, что при $v_1 = v_2$ выполняется равенство $k_1[\text{NO}_2]^2_{\text{(г)}} = k_2 \cdot k_1[\text{NO}_2]^2_{\text{(г)}} \cdot t \cdot [4\text{-NA}]$, откуда $t = 1 / (k_2 \cdot [4\text{-NA}]) = 1 / 1.0 \cdot 0.1 = 10 \text{ с}$ (1 балл).

в) Как следует из пункта (б), при больших временах протекания реакции (много больше 10 с, стационарный режим) $v_1 = v_2$, тогда как $v_2 = v_3$, т.е. скорости трех реакций одинаковые и равны скорости образования нитрита. То есть скорость образования кислотного красного v_3 равна $1.2 \cdot 10^{-9} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с})$ (1.5 балла).

г) В стационарном режиме соль диазония R-N_2^+ относительно медленно образуется и быстро расходуется, поэтому ее концентрация низкая и практически постоянная: $v_1 = v_2 = v_3 = k_3[\text{R-N}_2^+][\text{Chr}] = \text{const}$, и $[\text{R-N}_2^+] = \text{const}$.

Поскольку скорость образования Р v_3 постоянна, $[\text{P}]$ линейно растет со временем (2 балла):

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения



е) Как найдено в п. с, скорость образования кислотного красного v_3 равна $1.2 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с), а его концентрация в момент времени t равна $1.2 \cdot 10^{-9}t$ моль/л. Если $5 \cdot 10^{-11}$ моль кислотного красного содержатся в объеме 50 мкл, то его концентрация составит $1 \cdot 10^{-6}$ М. Приравнивая ее к $1.2 \cdot 10^{-9} \cdot t$, получим $t = 1 \cdot 10^{-6} / 1.2 \cdot 10^{-9} = 833$ с (14 мин) (2 балла).

(всего **8 баллов**)

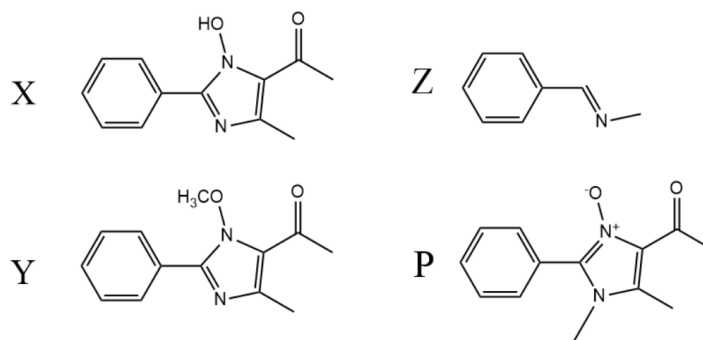
5. а) Если проведен один опыт, вероятность положительного ответа равна 90%. Во втором опыте вероятность положительного ответа также равна 90%, а вероятность того, что оба ответа положительные (то есть в данном случае правильные) – 81%. Таким образом, два опыта дают результат хуже, чем единичный опыт, так как возрастает неопределенность (1 балл).

б) Пусть проведено три параллельных опыта. Вероятность получить все три положительных результата (1, 1, 1) равна $0.9 \cdot 0.9 \cdot 0.9 = 72.9\%$. Если один опыт дал отрицательный результат, то два положительных опыта «перевесят», и мы признаем результат определения в целом положительным. Эти случаи: (1, 1, 0), (1, 0, 1), (0, 1, 1), а вероятность получить один из них составит $0.9 \cdot 0.9 \cdot 0.1 = 0.081$, тогда вероятность любого этих трех вариантов: $3 \cdot 8.1\% = 24.3\%$, что в сумме с вероятностью для (1, 1, 1) дает 97.2%. То есть трех опытов достаточно, чтоб обеспечить точность определения с более чем 95% вероятностью (1 балл).

(всего **2 балла**)

Задача 2 (автор Росляков С.Н.)

1. Судя по переходу из **X** в **Y**, это реакция метилирования, а значит каркас 1-гидроксиимидазола собирается на стадии образования **X**. Значит, на следующей стадии метилируется 1-гидроксигруппа. Реакция образования **Z** – простая конденсация метиламина с альдегидом, а на следующей стадии формируется каркас, схожий с **X**, но изомерный. В цепочке образования **Y** метилируется кислород, а в цепочке образования **P** – азот, значит кислород 1-гидроксигруппы остается немодифицированным. С учетом того, что **P** – цвиттер-ион, **Y** отличается от **P** расположением двойной связи в цикле и гетероатомом, с которым связана метильная группа. Структуры неизвестных соединений:



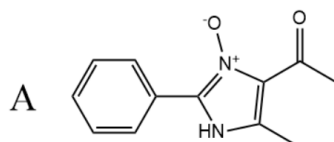
(по 0.75 балла за X–P, всего **3 балла**)

$$2. K_{AX} = \frac{[X]_{aq}}{[A]_{aq}} = 0.09 = \frac{\alpha_X}{1 - \alpha_X}$$

$$\alpha_X = 0.083 = 8.3\%$$

(Всего **1 балл**)

3.



(Всего **0.75 балла**)

4. Выразим $[A]_0^{aq}$ через $[A]$, используя материальный баланс по количеству вещества:

$$n_A^0 = n_A^{aq} + n_X^{aq} + n_A^{org} + n_X^{org} \quad (1 \text{ балл})$$

$$[A]_0^{aq} V_0^{aq} = [A] V^{aq} + [X] V^{aq} + [A_1] V^{org} + [X_1] V^{org}$$

Так как $V_0^{aq} = V^{aq} = 0.5 V^{org}$, то

$$[A]_0^{aq} = [A] + [X] + 2[A_1] + 2[X_1]$$

Приняв во внимание, что $K_{AX} = \frac{[X]}{[A]} = 0.09$; $K_{A_1X_1} = \frac{[X_1]}{[A_1]} = 0.09 \cdot 25 = 2.25$;

$K_{AA_1} = \frac{[A_1]}{[A]} = 1$ можно получить:

$$[A]_0^{aq} = [A] + [X] + 2[A_1] + 2[X_1] = [A] + K_{AX}[A] + 2K_{AA_1}[A] + 2K_{A_1X_1}K_{AA_1}[A] = 7.59[A] \quad (1 \text{ балл})$$

Теперь, выразив $[X_1]$ через $[A]$, получаем выход:

$$\eta_X^{org} = \frac{2[X_1]}{[A]_0^{aq}} = \frac{2K_{A_1X_1}K_{AA_1}[A]}{[A]_0^{aq}} = \frac{2 \cdot 2.25[A]}{7.59[A]} = 0.593 = 59.3\% \quad (1 \text{ балл})$$

(Всего **3 балла**)

5. По закону Гесса:

$$K_{XX_1} = \frac{[X_1]}{[X]} = \frac{K_{A_1X_1}K_{AA_1}[A]}{K_{AX}[A]} = 25 \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta_r G_{AX} = \Delta_r G_{AA_1} + \Delta_r G_{A_1A_2} + \Delta_r G_{A_2X_2} - \Delta_r G_{X_1X_2} - \Delta_r G_{XX_1}$$

$$-RT \ln K_{AX} = -RT \ln K_{AA_1} - RT \ln K_{A_1A_2} - RT \ln K_{A_2X_2} + RT \ln K_{X_1X_2} + RT \ln K_{XX_1}$$

$$\ln K_{AX} = \ln K_{AA_1} + \ln K_{A_1A_2} + \ln K_{A_2X_2} - \ln K_{X_1X_2} - \ln K_{XX_1}$$

$$K_{AX} = \frac{K_{AA_1}K_{A_1A_2}K_{A_2X_2}}{K_{XX_1}K_{X_1X_2}}$$

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

Можно заметить, что в числитель мы поставили константы, которые идут “по ходу” движения в цикле по часовой стрелке, а в знаменатель те, что идут против хода. Это красивая особенность подобных круговых равновесий.

$$K_{A_2X_2} = \frac{K_{AX}K_{X_1X_2}K_{XX_1}}{K_{AA_1}K_{A_1A_2}} = \frac{0.09 \cdot 16 \cdot 25}{1 \cdot 4} = 9 \text{ (1 балл)}$$

$$K_{A_1X_1} = 0.09 \cdot 25 = 2.25 \text{ (по условию) (1 балл)}$$

(Всего **3 балла**)

$$6. [A]_0^{aq} V_0^{aq} = [A]V^{aq} + [X]V^{aq} + [A_1]V_1^{org} + [X_1]V_1^{org} + [A_2]V_2^{org} + [X_2]V_2^{org}$$

Так как $V_0^{aq} = V^{aq} = V_1^{org} = V_2^{org}$, то

$$[A]_0^{aq} = [A] + [X] + [A_1] + [X_1] + [A_2] + [X_2] \text{ (1 балл)}$$

$$[A]_0^{aq} = [A] + K_{AX}[A] + K_{AA_1}[A] + K_{A_1X_1}K_{AA_1}[A] + K_{A_1A_2}K_{AA_1}[A] + K_{X_1X_2}K_{A_1X_1}K_{AA_1}[A] = 44.34[A]$$

$$\eta_X^{org} = \frac{[X_1] + [X_2]}{[A]_0^{aq}} = \frac{K_{A_1X_1}K_{AA_1}[A] + K_{X_1X_2}K_{A_1X_1}K_{AA_1}[A]}{44.34[A]} = \frac{2.25[A] + 36[A]}{44.34[A]} = 0.863 = 86.3\% \text{ (1 балл)}$$

(Всего **2 балла**)

7. При экстракции равным объёмом анилина выход будет меньше, чем при экстракции вдвое большим объёмом чего-либо из списка. При экстракции вдвое большим объёмом анилина выход будет меньше, чем при экстракции анилином и гексаном, так как, судя по константам, продукты гораздо эффективнее переходят именно в гексан. Кроме того, в гексане равновесие перехода **A** в **X** смещено вправо относительно аналогичного равновесия в анилине. Следуя такой же логике, можно прийти к тому, что наибольший выход будет при экстракции вдвое большим объёмом гексана: б)-д)-а)-с).

(0.75 балла за наименьший выход в б), 0.75 балла за наибольший выход в с), 0.75 балла за выход в д) меньше, чем в а), всего **2.25 балла**)

Задача 3 (автор Швед А.М.)

1. Летальный исход наступает при определенной концентрации алкоголя в крови, поэтому соответствующее значение ВАС одинаково для мужчины (м) и женщины (ж):

$$\frac{a_m}{m_m \cdot k_{d,m}} - \beta t = \frac{a_{ж}}{m_{ж} \cdot k_{d,ж}} - \beta t$$

Отсюда получаем соотношение летальных доз:

$$\frac{a_m}{a_{ж}} = \frac{k_{d,m} \cdot m_m}{k_{d,ж} \cdot m_{ж}} = \frac{0.71 \frac{\text{л}}{\text{кг}} \cdot 80 \text{ кг}}{0.58 \frac{\text{л}}{\text{кг}} \cdot 60 \text{ кг}} = 1.63$$

(всего **1 балл**)

2. ВАС 0.02% соответствует 0.2 г/л. Найдём предельную массу этанола, используя формулу Видмарка:

$$a = (\text{ВАС} + \beta t) \cdot m_m \cdot k_{d,m} = \left(0.2 \frac{\text{г}}{\text{л}} + 0.15 \frac{\text{г}}{\text{л} \cdot \text{ч}} \cdot 0.5 \text{ ч}\right) \cdot 80 \text{ кг} \cdot 0.71 \frac{\text{л}}{\text{кг}} = 15.62 \text{ г}$$

Объём чистого этанола:

$$V(\text{EtOH}) = \frac{a}{\rho} = \frac{15.62 \text{ г}}{0.789 \text{ г/мл}} = 19.8 \text{ мл}$$

Объём алкогольного напитка Хуанцзю:

$$V_{\text{max}} = \frac{V(\text{EtOH})}{\varphi(\text{EtOH})} = \frac{19.8 \text{ мл}}{0.10} = 198 \text{ мл}$$

(всего **2 балла**)

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

3. Уравнение реакции:



(всего **1 балл**)

4. Учитывая, что измерения проводились при такой длине волны, что продукты реакции не поглощают, значение оптической плотности связано скорее всего с количеством исходного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, имеющим интенсивную оранжевую окраску. Это подтверждается анализом таблицы, где оптическая плотность понижается, а затем перестает изменяться при повышении ВАС в связи с израсходованием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

По закону Бугера–Ламберта–Бера оптическая плотность линейно зависит от концентрации поглощающего вещества, т.е. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в данном случае. В свою очередь, концентрация $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ линейно связана с ВАС, что обуславливает линейную зависимость A от ВАС:

$$A = k \cdot \text{ВАС} + A_0$$

Эту же зависимость можно получить и при непосредственном анализе численных данных в таблице. Используя любые две точки из первых трех, можно найти уравнение прямой. Например:

$$\begin{cases} 0.898 = k \cdot 0.000\% + A_0 \\ 0.640 = k \cdot 0.030\% + A_0 \end{cases} \Rightarrow A = -8.60 \cdot \text{ВАС}(\%) + 0.898$$

Значение оптической плотности 0.150 соответствует ВАС, при котором весь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ израсходовался, то есть максимальному значению ВАС, которое можно определить при помощи данного алкотестера. Тогда:

$$\begin{aligned} 0.150 &= -8.60 \cdot \text{ВАС}_{\max}(\%) + 0.898 \\ \text{ВАС}_{\max} &= 0.087\% \end{aligned}$$

(всего **3 балла**)

5. Есть несколько способов нахождения концентрации $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: по рассчитанному значению $\text{ВАС}_{\max}$ (способ 1) или по исходным данным (способ 2).

Способ 1:

ВАС 0.087% соответствует 0.87 г/л.

$$n(\text{EtOH})_{\max} = \frac{m(\text{EtOH})_{\text{воздух}}}{M(\text{EtOH})} = \frac{\text{ВАС}}{2100} V_{\text{воздух}} = \frac{0.87 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 1 \text{ л}}{2100 \cdot 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 9.00 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_0 = n(\text{EtOH}) \cdot \frac{2}{3} = 9.00 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \frac{2}{3} = 6.00 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_0 = \frac{n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{6.00 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0.0030 \text{ л}} = 2.00 \cdot 10^{-3} \text{ М} = 2.00 \text{ мМ}$$

Способ 2:

По закону Бугера–Ламберта–Бера:

$$\begin{aligned} A &= \varepsilon l c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) + A_{\text{фон}} = \varepsilon l \left(c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_0 - c(\text{EtOH}) \cdot \frac{2}{3} \right) + A_{\text{фон}} \\ \begin{cases} 0.898 = \varepsilon l c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_0 + A_{\text{фон}} \\ 0.150 = \varepsilon l \cdot 0 + A_{\text{фон}} \end{cases} &\Rightarrow \varepsilon l c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_0 = 0.748 \end{aligned}$$

Далее либо в общем виде, либо с использованием одной из точек, находим εl . Например, при ВАС = 0.030% = 0.30 г/л:

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

$$n(\text{EtOH}) = \frac{m(\text{EtOH})_{\text{воздух}}}{M(\text{EtOH})} = \frac{\frac{\text{BAC}}{2100} V_{\text{воздух}}}{M(\text{EtOH})} = \frac{0.30 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 1 \text{ л}}{2100 \cdot 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 3.11 \cdot 10^{-6} \text{ моль}$$

$$c(\text{EtOH}) = \frac{n(\text{EtOH})}{V_{\text{р-ра}}} = \frac{3.11 \cdot 10^{-6} \text{ моль}}{0.0030 \text{ л}} = 1.04 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Используя значение оптической плотности:

$$A = 0.748 - \epsilon l \cdot c(\text{EtOH}) \cdot \frac{2}{3} + 0.150 = 0.640$$

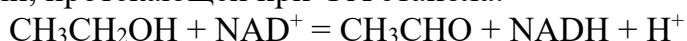
$$\epsilon l = 372 \frac{1}{\text{М}}$$

Тогда концентрация исходного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:

$$c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)_0 = \frac{0.748}{372 \frac{1}{\text{М}}} = 2.00 \cdot 10^{-3} \text{ М} = 2.00 \text{ мМ}$$

(всего 4 балла)

6. Уравнение реакции, протекающей при ФА этанола:



(всего 1 балл)

7. Оптимально проводить измерения при такой длине волны, при которой поглощение обусловлено только одной формой с как можно большим значением молярного коэффициента экстинкции. Тогда оптическая плотность будет линейно связана с концентрацией одного из компонентов, и анализ будет наиболее чувствительным. В данном случае это длина волны 340 нм, при которой поглощает только NADH.

(всего 1 балл)

8. По закону Бугера–Ламберта–Бера для оптической плотности:

$$A = \epsilon l c(\text{NADH}) = \epsilon l (c(\text{EtOH}) + c_{\text{add}}) = \epsilon l c_{\text{add}} + \epsilon l c(\text{EtOH}) =$$

$$= 6.20 \cdot 10^{-3} \cdot c_{\text{add}} + 0.155$$

Концентрация в калибровочных растворах:

$$c(\text{EtOH}) = \frac{0.155}{6.20 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{мкМ}}} = 25.0 \text{ мкМ}$$

Концентрация в исходной сыворотке крови:

$$c(\text{EtOH})_0 = \frac{25.0 \text{ мкМ} \cdot 1000 \text{ мкл}}{100 \text{ мкл}} = 250 \text{ мкМ}$$

(всего 2 балла)

РАЗДЕЛ III. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Для наиболее распространенных в природе изотопов трех из раскрытых в явном виде четырех элементов (^{12}C , ^{14}N и ^{16}O) соотношение атомной массы и числа протонов (идентично атомному номеру) одинаково и равно двум, то есть ядра этих изотопов состоят из равного количества протонов и нейтронов. Поэтому для них можно осуществить следующие преобразования, приводящее к равенству из условия ($m(\text{El})$ – это масса всех атомов конкретного элемента в молекуле):

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

$$\frac{\omega(\text{El}_1)}{\omega(\text{El}_2)} = \frac{m(\text{El}_1)}{m(\text{El}_2)} = \frac{2 \cdot N_p(\text{El}_1)}{2 \cdot N_p(\text{El}_2)} = \frac{N_p(\text{El}_1)}{N_p(\text{El}_2)}$$

(0.5 балла за одну пару элементов; всего **1 балл**)

2. При расчете соотношения количества атомов необходимо сделать дополнительные преобразования, которые представлены ниже на примере пары углерод–водород (N_a – число атомов данного элемента в молекуле **Y**):

$$\frac{N_p(\text{C})}{N_p(\text{H})} = \frac{6 \cdot N_a(\text{C})}{N_a(\text{H})} = \frac{15.93}{8.85} \Rightarrow \frac{N_a(\text{H})}{N_a(\text{C})} = \frac{8.85 \cdot 6}{15.93} = \frac{3.33}{1} = \frac{10}{3}$$

Аналогичный расчет для пары азот–водород приводит к молярному соотношению $\text{H} : \text{N} = 10 : 1$; суммируя, получаем, что фрагмент нетто-формулы **Y** имеет вид $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}$ (14 атомов, 35 протонов).

Если предположить, что простейшая формула совпадает с молекулярной, то тогда суммарное число протонов в молекуле **Y** составит: $3 \cdot 6 \cdot 100 / 15.93 = 113$, из которых на оставшиеся два элемента числом атомов 30 ($44 - 14$) приходится 78 ($113 - 35$) протонов. Видно, что среднее число протонов, приходящееся на одно атомное ядро, для двух элементов (один из которых точно кислород) составит 2.6. Отсюда пятым элементом в **Y** обязан быть водород, что невозможно, так как он уже был задействован в ранее проведенных расчетах и рассуждениях.

С другой стороны, если фрагмент молекулярной формулы **Y** имеет вид $\text{C}_9\text{H}_{30}\text{N}_3$ (42 атома, 105 протонов), то оставшиеся два элемента в его молекуле представлены только одним атомом каждый. При этом число типов атомов кислорода в **Y** равно двум, что противоречит только что сделанному заключению. Отсюда – часть молекулярной формулы **Y** (без двух элементов) имеет вид $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2$, а общее количество протонов в молекуле кислоты составляет $113 \cdot 2 = 226$.

(1 балл за расчет фрагмента нетто-формулы; всего **1.5 балла**)

3. Теперь мы знаем, как число атомов (16), так и суммарное количество протонов (156), приходящиеся на оставшиеся два элемента в **Y**, один из которых является кислородом. Запишем систему уравнений, приняв за x – число атомов кислорода, y – число атомов неизвестного пятого элемента, атомный номер которого обозначим как Z :

$$\begin{cases} x + y = 16 \\ 8 \cdot x + Z \cdot y = 156 \end{cases} \Rightarrow Z - 8 = \frac{28}{y}$$

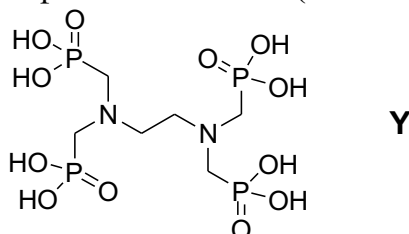
Осуществим перебор вариантов целочисленных значений y (проще говоря, проверим все натуральные делители числа 28 – смотри первый слева столбец):

y	Значение $(Z - 8)$	Z	элемент
28	1	9	$x < 0$
14	2	10	Ne
7	4	12	Mg
4	7	15	P
2	14	22	Ti
1	28	36	Kr

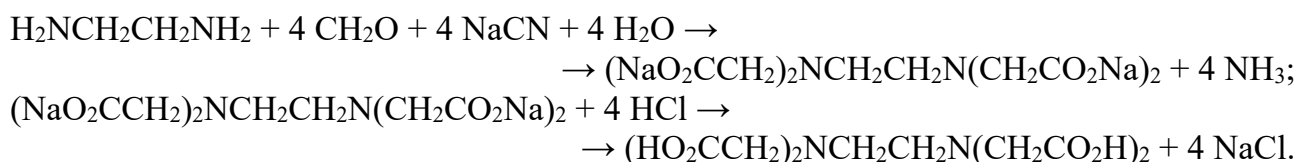
В состав органической кислоты из полученного перечня может входить только фосфор в количестве четырех атомов, отсюда молекулярная формула **Y** – $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{P}_4$.
(выведение формулы для перебора вариантов 2 балла; всего **3 балла**)

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

4. Молекулярную формулу **Y** можно представить ввиду ее симметрии – смотри число типов атомов элементов в условии – как $(C_3H_{10}NO_6P_2)_2$. Выстраивая структуру **Y** из отдельных блоков, необходимо разместить остаток этилендиамина по центру (один тип атомов N), а остатки неорганической кислоты А – скорее всего, ортофосфорной – сместить на периферию. Тогда структурная формула **Y**, соответствующая этилендиаминтетраметилефосфоновой кислоте (EDTMP):



Можно провести аналогию с реакцией, лежащей в основе промышленного синтеза этилендиаминтетрауксусной кислоты, ввиду структурной схожести молекул EDTA и EDTMP:



(всего 2 балла)

5. Так как соль **X** – средняя, то все восемь протонов (имеются в виду катионы H^+) в структуре **Y** должны быть замещены на катионы двух металлов (двойная соль), один из которых находится в I группе Периодической системы. Исходя из общего числа атомов, соль **X** содержит в формульной единице только один анион кислоты **Y**. Тогда на 6 ($42 - 36$) атомов двух металлов приходится $335 - 226 + 8 = 117$ протонов.

С учетом принципа электронейтральности возможны две комбинации:

Вариант	Число катионов щелочного металла (заряд +1)	Число катионов неизвестного элемента/его заряд
1	5	1/+3
2	4	2/+2

В рамках варианта 1 в поисках неизвестного элемента переберем щелочные металлы по формуле:

$$Z(\text{второй Me}) = 117 - 5 \cdot Z(\text{щелочной Me}).$$

Щелочной металл	Второй элемент
Li	No
Na	Sm
K	Ti
Rb	$M < 0$

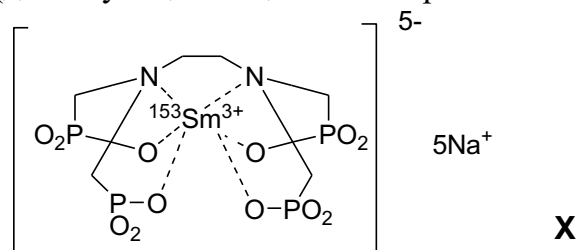
Для варианта 2 формула имеет вид:

$$Z(\text{второй Me}) = \frac{117 - 4 \cdot Z(\text{щелочной Me})}{2},$$

не имеющее целых решений, так как атомный номер щелочного металла – заведомо натуральное число.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

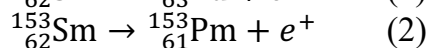
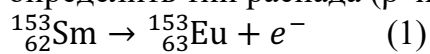
Осуществить выбор между самарием и титаном можно на основании молекулярной массы **X**: в случае самария это будет изотоп Sm-153, для титана – Ti-73. Изотоп титана с таким высоким содержанием нейтронов (смотри атомную массу титана в Периодической системе как отражение зоны стабильности для его изотопов) не может существовать, поэтому **X** содержит ион самария и имеет следующую структурную формулу (действующее вещество лекарственного препарата Quadramet):



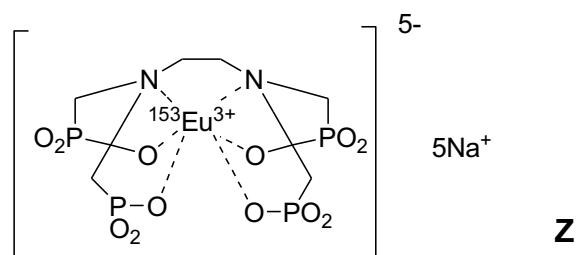
(определение каждого металла по 0.75 балла, структура в виде иона 1.5 балла; всего **3 балла**)

6. Достаточно проблематично предложить реакцию изомеризации **X** в **Z**, если мы пойдем по самому простому логическому пути, проистекающему из равенства молекулярных масс двух соединений. Также сложно предположить, как реакция изомеризации может повлиять на раковые клетки, формирующие костный метастаз.

Единственное разумное объяснение – изотоп самария-153 является радиоактивным и претерпевает бета-распад, в котором атомная масса дочернего изотопа совпадает с массой исходного. Осталось определить тип распада (β^- или β^+) в данном случае:

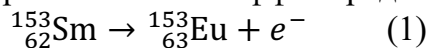


В случае эмиссии позитрона (вариант 2) формируется атом прометия, у которого, в соответствии с Периодической системой, нет ни одного стабильного изотопа (атомная масса заключена в скобки). Однако в условии сказано, что **Z** – стабильное вещество, поэтому продукт радиоактивного распада содержит нерадиоактивный изотоп Eu-153:



Для европия (типичного лантаноида) характерно состояние со степенью окисления +3. (определение наличия европия 1.5 балла; всего **2 балла**)

7. Изотоп Sm-153 выступает источником мягкого бета-излучения, направленного на опухолевые клетки, рядом с которыми скапливается лекарственный препарат (длина пробега бета-частиц в биологических тканях не превышает 1 см). Уравнение ядерной реакции, обуславливающей терапевтический эффект радиофармпрепарата:

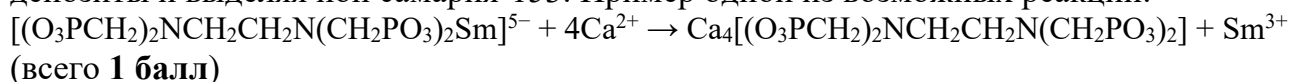


(всего **1 балл**)

8. За счет большого числа остатков фосфористой кислоты и низкой растворимости соответствующих солей **X** связывается с ионами кальция, присутствующими в участке

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

высокого опухолевого метаболизма в костной ткани, образуя малорастворимые депозиты и выделяя ион самария-153. Пример одной из возможных реакций:

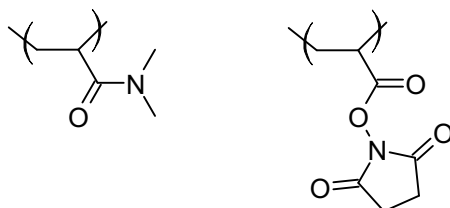


9. Единственный рациональный путь введения **X** в организм из предложенных – внутривенный. Он обеспечивает быструю доставку лекарственного препарата с кровотоком к месту действия (период полураспада изотопа радиофармпрепарата не может быть слишком большим), позволяя избежать проблем всасывания ионизированного соединения в кишечнике/легких и его взаимодействия с ионами кальция в просвете желудочно-кишечного тракта.

(всего **0.5 балла**)

Задача 2 (авторы Карпушкин Е.А., Беркович А.К.)

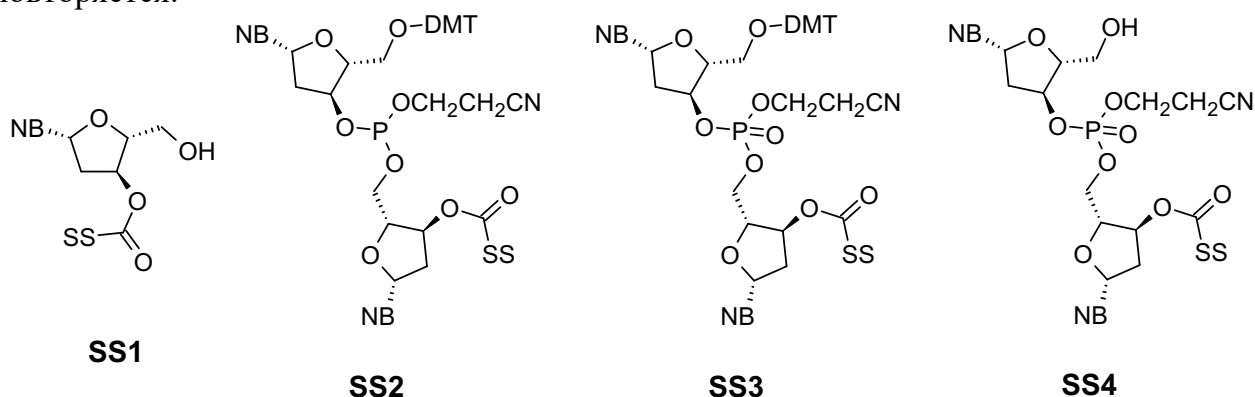
1. Радикальная полимеризация в присутствии AIBN приводит к раскрытию двойной связи C=C, при этом молярная масса звена полимера совпадает с молярной массой мономера.



Обозначим искомую мольную долю сукцинимидных звеньев за x , тогда в 2 г **P** содержится $x \cdot \{2 / [99.15 \cdot (1 - x) + 169.15 \cdot x]\}$ моль сукцинимидных звеньев (99.15 и 169.15 – молярные массы мономеров). Сукцинимидные звенья **P** были оттитрованы $1.6 \cdot 0.4 - 10 \cdot 0.1 = 0.36$ ммоль NaOH. Тогда $2x / [99.15 \cdot (1 - x) + 169.15 \cdot x] = 3.6 \cdot 10^{-4}$, откуда $x = 0.018$ (1.8%).

(по 0.5 балла за структуру звена, 1 балл за расчет; всего **2 балла**)

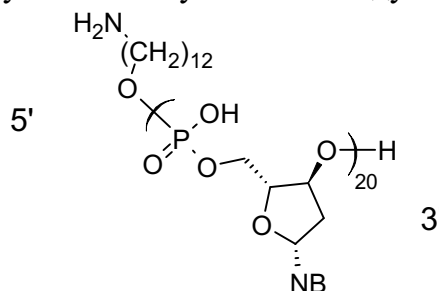
2. Ацилирование структуры **X** при образовании **SS1** происходит по свободной 3'-ОН группе, а затем **DMT** защита с 5'-ОН группы снимается на стадии 2. На стадиях 3–5 процесса происходит наращивание цепи (присоединение по освободившейся 5'-ОН группе), окисление фосфита до фосфата иодом и снятие **DMT** защиты, после чего цикл повторяется.



Таким образом, наращивание олигонуклеотидной последовательности происходит по направлению от 3'-конца (зафиксирован на поверхности **SS**) к 5'-концу, и после

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

присоединения **Z**, снятия защитных цианоэтиленовых групп и разрушения связи с твердым субстратом образуется молекула **ODN** следующего строения:



(по 0.5 балла **SS1–SS4**, 1 балл за **ODN**; всего **3 балла**)

3. Наиболее эффективное связывание между олигонуклеотидными фрагментами (с образованием двойной спирали) реализуется при антипараллельной ориентации их цепей. Рассмотрев пару молекул **ODN** в такой взаимной ориентации, можно восстановить недостающие комплементарные звенья последовательности:

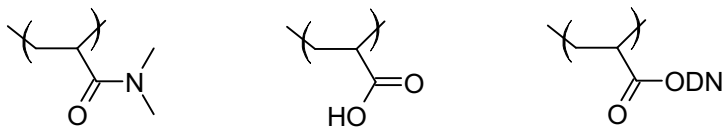


Отметим, что в случае параллельной ориентации не только не может образоваться двойная спираль, но и невозможно комплементарное связывание всех 20 нуклеотидов (как минимум, не реализуется связывание между первыми звеньями на 5'-конце последовательности: А–А).

При расчете молярной массы **ODN** учтем, что его нуклеотидный состав $A_5C_5G_5T_5$, брутто-состав концевых групп $C_{12}H_{27}NO$, а при образовании фосфодиэфирных связей отщепляются 20 молекул воды. $M = M(C_{12}H_{27}NO) + 5M(AMP) + 5M(CMP) + 5M(GMP) + 5M(TMP) - 20M(H_2O) = 6620.25$ г/моль. Для альтернативного нуклеотидного состава $A_4C_{10}T_6$ $M(ODN) = 6395.1$ г/моль.

(по 1 баллу за верную последовательность и молярную массу; всего **2 балла**)

4. При гидролизе сукцинимидных звеньев образуются звенья акриловой кислоты. Таким образом, в **P1** содержатся три вида звеньев: диметиламидные, карбоксильные и **ODN**-модифицированные:



Молярные массы первых двух типов звеньев равны, соответственно, 99.15 и 72.07 г/моль. Молярная масса **ODN**-модифицированного звена равна сумме молярных масс карбоксильного звена и **ODN** за вычетом молекулы воды, отщепляющейся при образовании амидной связи: $M = 72.07 + 6620.25 - 18.02 = 6674.3$ г/моль.

Пусть молярная доля **ODN**-модифицированных звеньев в **P1** равна a . Тогда средняя молярная масса звена **P1** $99.15 \cdot 0.982 + 72.07 \cdot (0.018 - a) + 6674.3a = 98.66 + 6602.2a$ (здесь учтено, что сумма молярных долей **ODN**-модифицированных и гидролизированных звеньев в **P1** равна молярной доле сукцинимидных звеньев в **P**, то есть 1.8%). Масса атомов фосфора, приходящаяся на «среднее» звено **P1** равна $30.97 \cdot 20 \cdot a = 619.4a$. С учетом массовой доли фосфора из условия $619.4a / (98.64 + 6602.2a) = 0.0219$ и $a = 4.55 \cdot 10^{-3}$; соотношение количеств **ODN**-модифицированных и гидролизированных

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

звеньев в **P1** равно $4.55 \cdot 10^{-3} : (0.018 - 4.55 \cdot 10^{-3})$ или $1 : 2.96$. Для альтернативного нуклеотидного состава $A_4C_{10}T_6$ $a = 4.50 \cdot 10^{-3}$ и соотношение звеньев $1:3.00$.

(по 0.5 балла за звено, 2 балла за расчет; всего **3.5 балла**)

5. Для объединения всех макромолекул **P1** в общую структуру необходимо, чтобы каждая макромолекула образовала хотя бы две нуклеотидные сшивки, то есть содержала хотя бы два **ODN**-модифицированных звена. С учетом мольной доли таких звеньев в полимере ($4.55 \cdot 10^{-3}$) степень полимеризации **P1** должна быть не менее $2 / 4.55 \cdot 10^{-3} = 440$, то есть средняя молярная масса должна превышать $440 \cdot 128.7 = 56600$ ($128.7 = 98.66 + 6602.2 \cdot 4.55 \cdot 10^{-3}$ – средняя молярная масса звена).

(всего **1 балл**)

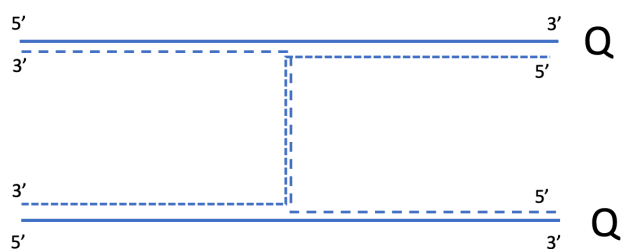
6. Комплементарное связывание нуклеотидов в двойную спираль малоэффективно при $pH < 4$ и $pH > 9$ из-за протонирования экзоциклической аминогруппы и депротонирования циклических атомов азота, соответственно (что нарушает оптимальную структуру водородных связей между комплементарными азотистыми основаниями). Разрушение комплементарных сшивок фрагментов **ODN** приводит к превращению геля в раствор полимера. Так как конкретные значения pK_a не даны, в качестве правильного ответа принимается разумный диапазон от умеренно кислого (pH 3–4) до умеренно щелочного (pH 9–10) раствора.

Так как по условию гидрогель непористый, количество воды, которое он поглощает в равновесии с водной фазой, зависит от гидратации его функциональных групп. В пределах интервала pH устойчивости гидрогеля при уменьшении кислотности происходит ионизация карбоксильных групп звеньев акриловой кислоты и фосфатных групп в **ODN** фрагменте. Так как пара ионов фосфат/натрий (и карбоксилат/натрий) гидратированы сильнее, чем соответствующие не диссоциированные кислотные группы, увеличение pH водной фазы повышает степень набухания гидрогеля. В качестве правильного ответа следует отметить крайнюю «щелочную» границу выбранного диапазона устойчивости геля.

(по 0.5 балла за указание каждой границы при разумном значении pH , 0.5 балла за pH максимального набухания; всего **1.5 балла**)

7. Приведем один из возможных подходов к построению целевой последовательности. Разобьем структуру **Q** на две равные части: $5'-CACAGTCGCGTT-AGGTAACGAAT-3'$. В искомой последовательности, начиная от 3'-конца, должна соблюдаться комплементарность с 5'-концом **Q**: $3'-GTGTCAGCGCAA$. Часть искомой последовательности, начиная с 5'-конца, выберем комплементарной второй части **Q**: $TCCATTTGCTTA-5'$. Построенные таким образом участки искомой последовательности полностью свяжут **Q** в двойную спираль. Поскольку длина линкера между макромолекулами **Q** равна 12 пар оснований, в искомую последовательность надо включить участок из 12 нуклеотидов, комплементарный самому себе при антипараллельной ориентации, например, $CCCCCGGGGG$. Тогда последовательность $3'-GTGTCAGCGCAA-CCCCCGGGGG-TCCATTTGCTTA-5'$ способна образовать с **Q** сетку, удовлетворяющую всем условиям:

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения



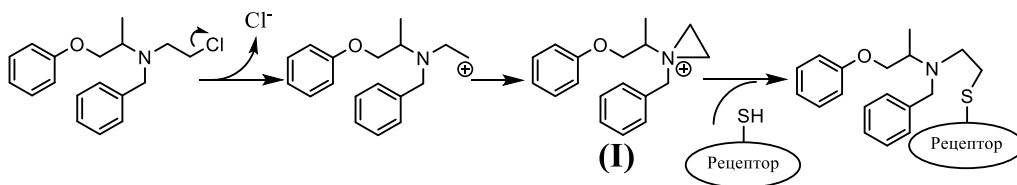
Возможны и другие решения, отличающиеся как составом самокомплементарной вставки, так и соотношением длин комплементарных **Q** концов последовательности, например:



(1 балл за последовательность, 1 балл за фрагмент структуры; всего **2 балла**)

Задача 3 (автор Ожималов И.Д.)

1. Феноксифенамин воздействует на рецептор по S_N1 механизму, поэтому на первой стадии происходит отщепление наиболее хорошо уходящей группы, Cl^-). Образующийся карбокатион, будучи не самой устойчивой формой интермедиата, претерпевает изомеризацию с циклизацией азиридинового фрагмента. Далее нуклеофильная сульфгидрильная группа цистеина атакует азиридиновый цикл, в ходе чего формируется ковалентная связь между феноксифенамином и рецептором, что приводит к конформационным изменениям последнего и его инактивации.



(по 0.5 балла за структуру **I** и продукта, всего **1 балл**)

2. Взаимодействие рецептора с гормоном описывается константой диссоциации

$$K_d = \frac{[L][R]}{[LR]}$$

Доля рецепторов, связанных с гормоном:

$$\theta = \frac{[LR]}{[R]_0}$$

Из уравнения материального баланса и выражения константы диссоциации получаем:

$$\theta = \frac{[LR]}{[R] + [LR]} = \frac{[LR]}{\frac{[L][R]}{K_d} + [LR]}; \quad \theta = \frac{[L]}{K_d + [L]}$$

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

(По 0.25 баллов за запись выражений для K_d и θ , 0.5 балла за вывод зависимости θ от концентрации лиганда; всего **1 балл**)

3. Возможность взаимодействия с несколькими лигандами повлияет на выражение K_d , однако выкладки, аналогичные таковым в п. 2, приведут к похожему выражению для доли рецепторов:

$$K_d = \frac{[L]^n[R]}{[LR]}; \quad \theta = \frac{[L]^n}{K_d + [L]^n}$$

(по 0.75 балла за запись выражений для K_d и вывод зависимости θ от концентрации лиганда; всего **1.5 балла**)

4. Линеаризация уравнения Хилла возможна при следующих преобразованиях:

$$[L]^n = \theta K_d + \theta [L]^n \Rightarrow [L]^n(1 - \theta) = \theta K_d$$

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = \frac{[L]^n}{K_d} \Rightarrow \lg\left(\frac{\theta}{(1 - \theta)}\right) = n \lg([L]) - \lg(K_d)$$

(всего **2 балла**)

5. Поскольку феноксибензамин является необратимым блокатором рецепторов, его воздействие на все молекулы рецептора приводят к снижению максимально возможного эффекта стимуляции. Графически это проявляется как сдвиг асимптоты вниз, причем эффективная доза гормона, вызывающая половину полного эффекта, остается постоянной (№ 3).

(всего **1 балл**)

6. Исходя из уравнения Хилла, полумаксимальный эффект возникает при связывании половины всех рецепторов, то есть при $\theta = 0.5$. В таком случае:

$$\frac{1}{2} = \frac{[L]^n}{K_d + [L]^n} \Rightarrow K_d = [L]^n \Rightarrow [L] = \sqrt[n]{K_d}$$

(всего **1 балл**)

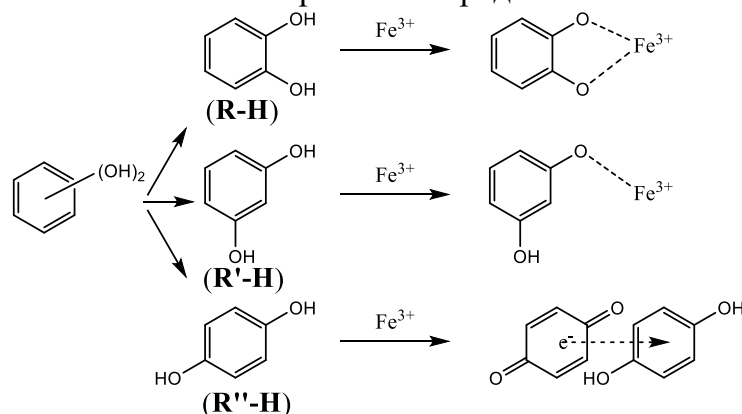
7. Помимо схемы метаболизма гормонов феохромоцитомы, необходимо принять во внимание схему органического синтеза **B**, согласно которой конечный метаболит гормонов феохромоцитомы представляет собой метилированное производное **R-H**, конденсированное с глиоксалем. Присоединяемый двухуглеродный скелет глиоксалия сходен с фрагментом этаноламина в структуре соединения, исходного для синтеза **M1** и **M2**. Тогда метаболический процесс с участием **X** аналогичен стадии органического синтеза с участием диметилкарбоната и представляет собой реакцию метилирования. Если масса исходного R-замещенного этаноламина составляет $R + 60.09$, то масса **M1** увеличивается на фрагмент CH_2 и составляет $R + 74.12$, а масса **M2** – $R + 88.15$. Поскольку **M1** – монометилированное, а **M2** – диметилированное производное, то количество атомов кислорода в них совпадает, а соотношение массовых долей кислорода будет соответствовать отношению молекулярных масс:

$$\frac{\omega(\text{O})_{\text{M1}}}{\omega(\text{O})_{\text{M2}}} = \frac{16x \cdot (R + 88.15)}{(R + 74.12) \cdot 16x} = 1.0767$$

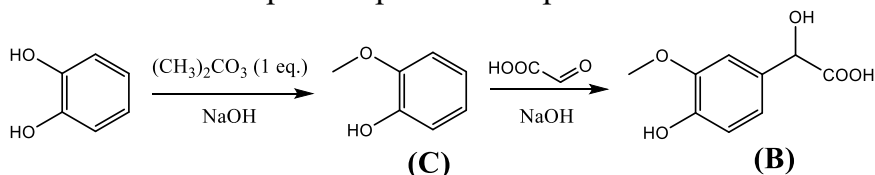
Масса заместителя $R = 109$ г/моль. Соединение **A**, содержащее R, способно образовывать изумрудно-зеленые комплексы с Fe(III), что свидетельствует о наличии ароматического фрагмента в R. Окрашивание **R'-H** Fe(III) в фиолетовый цвет говорит о том, что R'-H – фенол или его аналог. Для простейшего варианта каркаса (молекулы бензола) масса всех атомов, помимо углерода, составит $109 - 72 = 37$ г/моль. Учитывая

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

высокую вероятность наличия гидроксильной группы в R (исходя из цвета комплекса с железом(III)), остаток массы представлен 2 гидроксильными группами и 3 атомами водорода. Тогда R – дигидроксифенил. Взаимное расположение гидроксильных групп можно определить, исходя из того, что именно производные пирокатехина дают изумрудно-зеленую окраску с Fe(III), резорцин (**R'-H**) – темно-фиолетовую (аналогично фенолу, поскольку только одна OH-группа участвует в формировании комплекса), а гидрохинон (**R''-H**) буреет при окислении железом до бензохинона с формированием комплексов с переносом заряда.

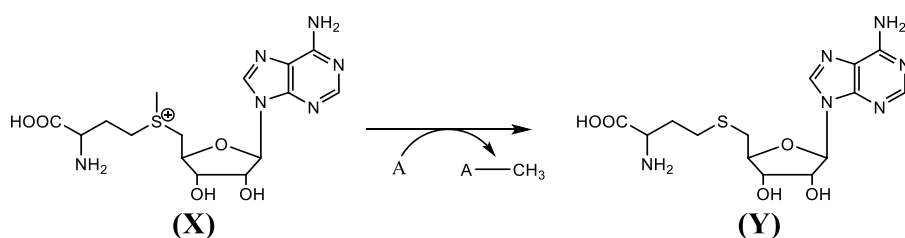


Исходное соединение для органического синтеза – пирокатехин. На первой стадии под действием диметилкарбоната образуется монометилированное производное пирокатехина – гвайкол (**C**). Далее происходит электрофильное замещение в ароматическом кольце, направление которого определяется положительным мезомерным эффектом образующейся в щелочной среде группы RO⁻ гвайкола (сильнее, чем эффект метоксигруппы). Наконец, молекула глиоксала присоединяется в *пара*-положение (относительно OH) с образованием ванилилминдалевой кислоты (**B**), из которой может быть синтезирован ароматизатор ванилин.



(По 0.75 балла за структуры **B**, **C**, по 0.5 балла за структуры **R-H**, **R'-H**, **R''-H**; всего **3 балла**)

8. X – универсальный метилирующий агент, который должен содержать легко отщепляемый метильный фрагмент. Наилучшим вариантом является S-аденозилметионин (SAM), продуктом деметилирования которого является S-аденозилгомоцистеин **Y** (SAHcy).

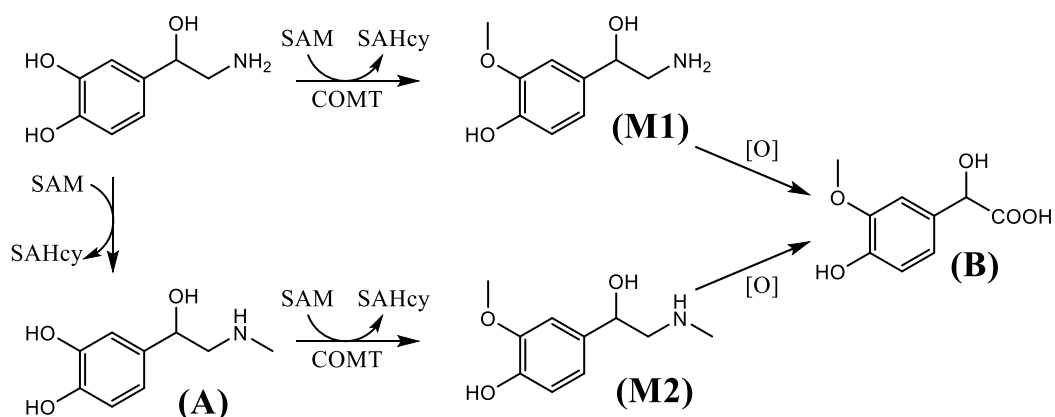


(1 балл за выбор **X**, 0.5 балла за структуру **Y**; всего **1.5 балла**)

9. Исходное вещество в метаболической цепочке – норадреналин, метилирование которого может происходить двумя способами. Под действием фермента катехоламин-

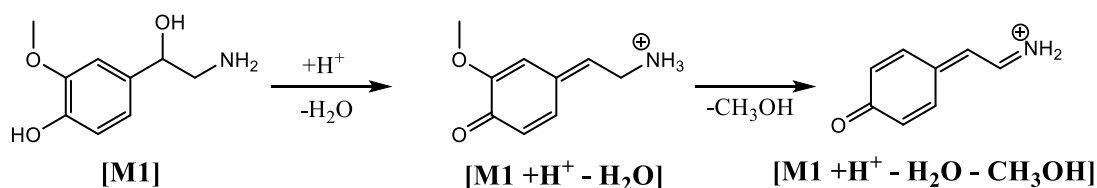
58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

О-метилтрансферазы (COMT) формируется его неактивное производное **M1** (норметанефрин), при этом метилирование происходит в пирокатехиновом кольце (исходя из конечного метаболита). Во втором случае метилирование происходит с образованием адреналина (**A**). Направление метилирования определяется исходя из того, что гидроксильная группа в алифатическом фрагменте адреналина остается свободной вплоть до соединения **B**, а пирокатехиновое кольцо метилируется только ферментом COMT. Тогда адреналин – N-метильное производное норадреналина.



(По 0.5 балла за структуры **A**, **M1**, **M2**; всего 1.5 балла)

10. При проведении ЖХ–МС в первом квадруполе происходит ионизация норметанефрина **M1** с образованием иона $[M1 + H^+ - H_2O]$. Присоединение протона наводит на мысль о протонировании основного центра в молекуле, а отщепление воды – о дегидратации алифатического спирта. В **M1** наиболее подходящим основным центром для протонирования является аминогруппа, а дегидратация осуществляется с переходом молекулы в хиноидную форму в силу нестабильности енамина. Во втором квадруполе происходит расщепление образованного иона, а в третьем квадруполе выделяется ион $[M1 + H^+ - H_2O - CH_3OH]$. Изменения в его структуре касаются потери гидроксиметильного заместителя в ароматическом кольце с образованием имида.



(По 0.75 балла за структуры ионов; всего 1.5 балла)

Для справки: феохромоцитома (ФХЦ) – опухоль мозгового вещества надпочечника, продуцирующая избыточное количество адреналина и норадреналина. Чаще всего ФХЦ является гистологически доброкачественным новообразованием, однако оно может представлять угрозу с точки зрения гормональной активности – выбрасываемые в кровь гормоны приводят к резкому увеличению артериального давления вплоть до развития гипертонических кризов. Такие кризы опасны тем, что они многократно увеличивают риски развития геморрагических инсультов, инфарктов разных органов, острого почечного повреждения и других жизнеугрожающих состояний. Диагностика ФХЦ сложна тем, что секреция гормонов происходит в пульсовом режиме, а время полувыведения составляет несколько минут, поэтому анализируют метаболиты

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

гормонов – метанефрин и норметанефрин. Диагностика и своевременное лечение ФХЦ является важной задачей врача-эндокринолога.

Литература:

Whiting MJ. Simultaneous measurement of urinary metanephrines and catecholamines by liquid chromatography with tandem mass spectrometric detection. *Annals of Clinical Biochemistry*. 2009;46(2):129–136. doi:10.1258/acb.2008.008180

РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Гулевич Д.Г., Карпова Е.В.)

1. Электрическое сопротивление металлов растет с ростом температуры, что связано с ростом тепловых колебаний атомов, препятствующих движению носителей заряда. Сверхпроводящий переход характеризуется падением сопротивления до нулевого значения, при этом выше критической температуры такие вещества характеризуются металлическим поведением. У полупроводников с повышением температуры увеличивается число носителей заряда, что приводит к понижению сопротивления с ростом температуры. Таким образом, 1 – вещества с металлическим характером проводимости, 2 – вещества, имеющие переход в сверхпроводящее состояние, 3 – вещества с полупроводниковым характером проводимости.

(по 0.25 балла за каждый правильный ответ, всего **0.75 балла**)

2. Для расчёта критического значения напряженности поля H_c при температуре $T = 3$ К, воспользуемся формулой: $H_c = H_{c0} \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2}\right) = 3.2627 \cdot \left(1 - \frac{3.00^2}{4.156^2}\right) = 1.5626$ кА/м. С повышением температуры выше 0 К критическая напряженность поля уменьшается. (расчет H_c **0.75 балла**)

3. Из соотношения: $\frac{T_c(\text{Hg})}{T_c(^{198}\text{Hg})} = \frac{M(^{198}\text{Hg})^\zeta}{M(\text{Hg})^\zeta}$, откуда $\zeta = \frac{\lg \frac{4.156}{4.177}}{\lg \frac{197.97}{200.59}} = 0.383$.

(расчет ζ **1 балл**)

4. Максимальное отличие в значениях T_c будет у изотопов с максимальным различием молярных масс.

$T_c(^{196}\text{Hg}) = 4.156 \cdot \frac{200.59^{0.383}}{195.97^{0.383}} = 4.193$ К, $T_c(^{204}\text{Hg}) = 4.156 \cdot \frac{200.59^{0.383}}{203.97^{0.383}} = 4.129$ К.

(выбор пары изотопов 0.5 балла, расчет диапазона T_c 1 балл, всего **1.5 балла**)

5. Фазовые переходы 2 рода, как указано в условии, характеризуются отсутствием скачка энтропии, т.е. $\Delta S = 0$. Это возможно только в случае, когда $H_c = 0$. Из формулы $H_c = H_{c0}(1 - T^2/T_c^2)$ следует, что критическое значение напряженности поля становится равным нулю при $T = T_c$. Только тогда ΔS тоже обращается в ноль. Таким образом, для сверхпроводников I рода переход 2 рода происходит при $T = T_c$.

(0.25 балла за значение ΔS , 0.25 балла за значение H_c , 0.5 балла за T , всего **1 балл**)

6. Равенство теплоемкостей в двух состояниях означает, что их разность $\Delta C = 0$. Используя выражение для ΔC , получаем уравнение: $\Delta C = \frac{H_{c0}^2 T}{\pi T_c^2} \left(3 \frac{T^2}{T_c^2} - 1\right) = 0$.

Равенство $\Delta C = 0$ возможно, если хотя бы один из множителей будет равен 0. Это возможно только для $(1 - 3T^2/T_c^2) = 0$, откуда $T = T_c/\sqrt{3} = 4.156/\sqrt{3} \approx 2.4$ К.

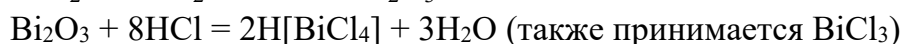
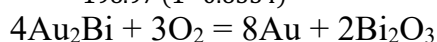
(0.25 балла за значение ΔC , 0.5 балла за значение T , всего **0.75 балла**)

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

7. Нагревание на воздухе, чаще всего, приводит к образованию оксида, а для наименее активных металлов (золото, платина и др.) металл не вступает в реакцию окисления. Наличие осадка окрашенного металла **В** после обжига на воздухе и взаимодействия с раствором кислоты позволяет сделать предположение, что **В** это золото, металл желтого цвета. Металл **А** при нагревании на воздухе дает оксид, который реагирует с раствором соляной кислоты с образованием хлорида или хлоридного комплекса. Добавление иодида цезия приводит к образованию комплексной соли $Cs_x[A_aI_y]$. Если $a = 1$, то $x(A) = \frac{1}{x+1+y} = 0.1667$; $x + y = 5$. Для $x = 1$ и $y = 4$ молярная масса **А**:

$$\omega(A) = \frac{M(A)}{M(A) + 132.91 + 4 \cdot 126.90} = 0.246; M(A) = 208.97 \text{ г/моль}, A = Bi. \text{ Интерметаллид } X \text{ является соединением висмута и золота } Au_bBi, \text{ определим его состав:}$$

$$b = \frac{208.98 \cdot 0.6534}{196.97 \cdot (1 - 0.6534)} = 2; X = Au_2Bi.$$



(2 балла за **А**, по 1 баллу за **В** и формулу **X**, по 0.5 балла за каждое уравнение реакции, всего **5.5 баллов**)

8. На рисунке элементарной ячейки **ТЗ** представлено бинарное соединение. Соотношение элементов **L** и **Q**, входящих в состав **ТЗ**:

$$N(L) \text{ в ячейке} = 8 \cdot \frac{1}{8} + 1 = 2, N(Q) \text{ в ячейке} = 12 \cdot \frac{1}{4} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 6;$$

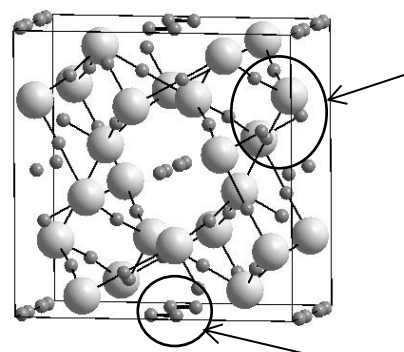
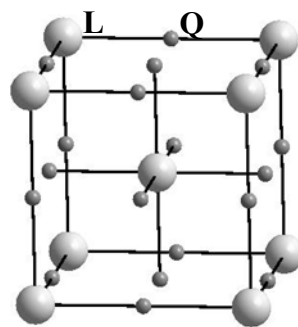
ТЗ = **LQ**₃, число формульных единиц в ячейке $Z = 2$. Рассчитаем молярную массу **ТЗ**. $M(ТЗ) = d \cdot V_M = d \cdot V(\text{ячейки}) \cdot N_A / Z = 4.388 \cdot 2.984^3 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / 2 = 35.09 \text{ г/моль}$.

Молярная масса небольшая для четырехатомной формульной единицы **LQ**₃. Логично предположить, что **Q** = H, тогда $M(L) = 35.09 - 3 \cdot 1.01 = 32.06 \text{ г/моль}$, что соответствует сере. **ТЗ** – H₃S. Вещество **Т1** претерпевает разложение при повышении давления, но устойчиво при обычных условиях; **Т1** – H₂S.

(соотношение атомов в **ТЗ** 0.25 балла, расчет молярной массы 0.5 балла, определение качественного состава **ТЗ** 0.5 балла, **Т1** 0.5 балла, всего **1.75 балла**)

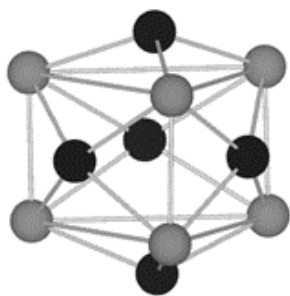
9. Соединение **Т2** имеет такой же количественный состав, как и **ТЗ**, соотношение атомов водорода и серы равно 3:1. В исходном соединении **Т1** соотношение атомов водорода и серы 2:1. **Т2** обогащено водородом, по сравнению с **Т1**. В структуре **Т2** можно увидеть молекулярные двухатомные фрагменты H₂ и молекулярные фрагменты H₂S, связанные между собой системой водородных связей. Соотношение H₂ и H₂S должно быть таким, чтобы соотношение атомов водорода и серы оказалось равным 3:1. Это возможно, если на два фрагмента H₂S будет приходиться один фрагмент H₂. Формула **Т2**, учитывающая структурные фрагменты, (H₂S)₂H₂. Реакция разложения **Т1** при высоких давлениях: $3H_2S = (H_2S)_2H_2 + S$.

(по 0.5 балла за каждый молекулярный фрагмент, по 0.5 балла за формулу **Т2** и реакцию, всего **2 балла**)



58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

Задача 2 (автор Лиханов М.)

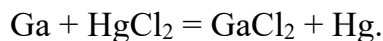


1. Исходя из мольной доли цезия, простейший состав **М** – Cs_8Y_{11} . Предположим, что кластер состоит из 11 атомов **Y**, тогда к тригональной призме Y_6 необходимо добавить еще 5 атомов **Y**. Это можно сделать, расположив атомы над пятью гранями тригональной призмы. При этом, если все атомы расположены строго над центрами граней, будет три атома **Y** с четырьмя одинаковыми расстояниями до атомов **Y**, которые формируют вершины прямоугольных граней призмы, а также два атома с тремя одинаковыми расстояниями до трех атомов, формирующих треугольные грани.

Таким образом, в структуре **М** формируется кластер Y_{11} , имеющий форму пятишапочной тригональной призмы, а его симметрия никак не будет отличаться от исходной симметрии тригональной призмы.

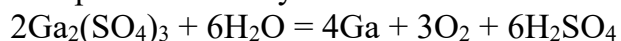
Серым цветом на рисунке показаны атомы **Y**, образующие тригональную призму, черным – атомы, расположенные над гранями призмы. (0.5 балла за состав **М**; 1 балл за строение; всего **1.5 балла**)

2. Определим состав бинарного галогенида **I**. Из известной массовой доли хлора получаем наилучший результат для формулы YCl_2 , тогда $M(\text{Y}) = 69.77$ г/моль, что соответствует металлу галлию. Таким образом, **I** – хлорид галлия GaCl_2 , **Y** – Ga. Реакция получения **I** сопровождается выделением ртути, которую можно легко удалить декантацией:

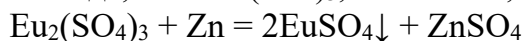


При растворении интерметаллида $\text{XY}_{a-\delta}\text{Z}_\delta$ в азотной кислоте образуются нитраты металлов. Далее при добавлении избытка концентрированного раствора щелочи образуется смесь осадков гидроксидов **X** и **Z**, а галлий переходит в раствор в виде гидроксокомплекса. Раствор **C1** – это $\text{Na}_3[\text{Ga}(\text{OH})_6] + \text{NaNO}_3$ (или $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4] + \text{NaNO}_3$).

При добавлении серной кислоты к раствору **C1** сначала выпадает белый осадок гидроксида галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$, который легко растворяется с образованием сульфата галлия. Так, раствор **C2** будет содержать следующие соли: $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 и NaNO_3 . Электролизом этого раствора можно получить металлический галлий:

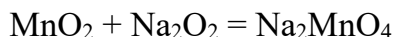


Смесь осадков гидроксидов **A** и **B** выделили и выдержали на воздухе, что может свидетельствовать об их окислении, после чего лишь один из осадков растворяется в разбавленной серной кислоте. Полученный таким образом раствор **D** – раствор сульфата металла **X**. При добавлении цинка к раствору **D** выпадает белый осадок. В таком процессе возможно восстановление **X** до более низкой степени окисления, либо до металлического состояния. Поскольку **F** – сложное вещество и содержит в своем составе **X**, то происходит первый процесс. Из нерастворимых белых сульфатов подходит сульфат европия. Тогда, **D** – $\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$, **F** – EuSO_4 , **X** – Eu.



E по описанию похож на оксид марганца MnO_2 , который может проявлять свойства окислителя и восстановителя. Действительно, при сплавлении оксида марганца(+4) с пероксидом натрия образуется зеленый манганат(+6) натрия:

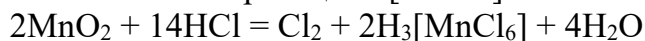
58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения



Манганат натрия неустойчив и разлагается в воде:



Концентрированную соляную кислоту манганат натрия окисляет с выделением хлора. При этом известно, что образуется комплекс марганца, в котором $\mu_{\text{эфф}} = 4.9 \mu\text{В}$, что соответствует 4 неспаренным электронам и степени окисления марганца +3. Таким образом, **Н** – хлоридный комплекс марганца $\text{H}_3[\text{MnCl}_6]$.



Е – MnO_2 – изначально выпадает в гидратированной форме $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, а после нагревания до 120°C полностью обезвоживается.

Таким образом, металл **З** – **Mn**. Смесь осадков **А** и **В** – это $\text{Eu}(\text{OH})_3$ и $\text{Mn}(\text{OH})_2$, причем последний окисляется на воздухе как раз до бурого $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

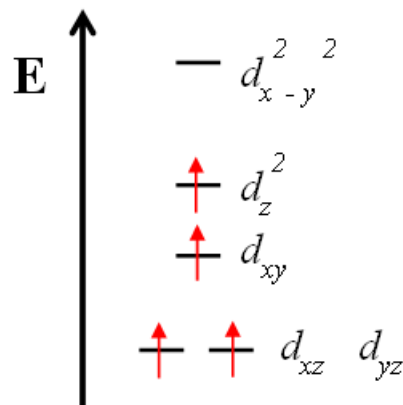
(по 0.5 балла за **А–И** и каждую реакцию; всего **8 баллов**)

3. В хлориде галлия GaCl_2 , галлий присутствует в двух степенях окисления +1 и +3, хлор имеет степень окисления –1, поэтому правильно записывать состав галогенида как Ga_2Cl_4 .

(всего **1 балл**)

4. В октаэдрическом комплексе $\text{H}_3[\text{MnCl}_6]$ марганец находится в степени окисления +3 и содержит 4 неспаренных электрона. Поскольку комплекс высокоспиновый, один из электронов должен располагаться на e_g -уровне, в результате чего будет проявляться эффект Яна–Теллера в виде растяжения октаэдра. Энергетическая диаграмма представлена на рисунке.

(по 0.5 балла за диаграмму, расположение электронов и подписи; всего **1.5 балла**)



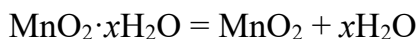
5. Анализ проекций элементарной ячейки **Н** дает следующее количество атомов.

Eu: 2 атома внутри ячейки и еще 4 атома на гранях bc , всего 4 атома в ячейке.

Ga/Mn: 4 атома внутри и 8 на гранях bc , всего 8 атомов в ячейке.

Таким образом, брутто-формула интерметаллида $\text{EuGa}_{2-\delta}\text{Mn}_\delta$. Установим точное значение δ .

Масса осадка $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ равна 8.545 г, при этом после обезвоживания потеря массы составила 23.67 мас. %.



Тогда $\nu(\text{MnO}_2) = 8.545(1 - 0.2367) / 86.94 = 0.075$ моль.

Интерметаллид $\text{EuGa}_{2-\delta}\text{Mn}_\delta$ массой 42.60 г содержит 0.075 моль марганца. Тогда $42.60 / (151.96 + 69.72 \cdot (2 - \delta) + 54.94 \cdot \delta) = 0.075/\delta$, откуда $\delta = 0.5$. Точный состав интерметаллида $\text{EuGa}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$.

(1 балл за расчет, 0.5 балла за состав; всего **1.5 балла**)

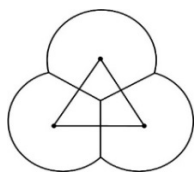
6. Известно, что плотность твердого раствора интерметаллида $\text{EuGa}_{2-\delta}\text{Mn}_\delta$ варьируется в диапазоне 6.847–7.118 г/см³. Плотность $\text{EuGa}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}$ равна $d = 6.864$ г/см³. Поскольку плотность — это отношение массы к объему, можно рассчитать молярные массы граничных составов твердого раствора.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

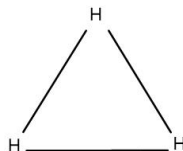
Плотности 6.847 г/см^3 соответствует $M = 280.315 \text{ г/моль}$, а плотности 7.118 г/см^3 – $M = 291.4 \text{ г/моль}$. Первая соответствует значению $\delta = 0.75$, а вторая $\delta = 0$. Таким образом, граничными являются составы $\text{EuGa}_{1.25}\text{Mn}_{0.75}$ и EuGa_2 .
(по 0.5 балла за расчет $\delta_{\min}$ и $\delta_{\max}$; всего **1.5 балла**)

Задача 3 (автор Шварцман В.Е.)

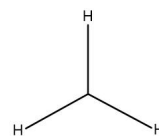
1. Если атомы водорода равноудалены друг от друга в катионе H_3^+ , то они находятся в вершинах равностороннего треугольника. Три s -орбитали H перекрываются в центре равностороннего треугольника. При этом два электрона делокализованы и связывают одновременно три атома водорода. Такая связь называется трехцентровой двухэлектронной связью (0.25 балла). Поэтому структурную формулу H_3^+ можно изображать либо в виде треугольника, либо в виде трехлучевой фигуры (0.25 балла).



Молекулярная орбиталь a_1 в H_3^+ (0.25 балла)

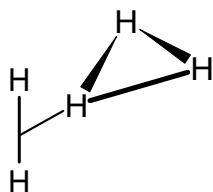


Треугольный ион H_3^+

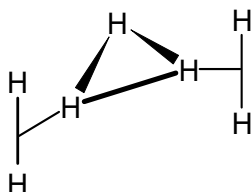


Трехлучевая фигура для трехцентровой двухэлектронной связи H_3^+

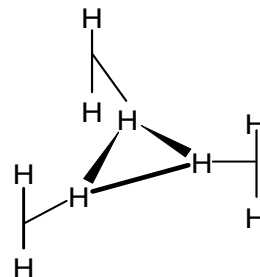
В структурах катионов H_n^+ молекулы H_2 присоединяются к H и расположены перпендикулярно плоскости, в которой находятся атомы катиона H_3^+ .



H_5^+ (0.5 балла)



H_7^+ (0.5 балла)



H_9^+ (0.5 балла)

(всего **2.25 балла**)

2. Несвязанные H^+ и H^- в водном растворе реагируют с молекулами H_2O по-разному. H^+ образует с H_2O ион гидроксония: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$ (0.5 балла) (кроме гидроксония за счет водородных связей могут образоваться H_5O_2^+ , H_7O_3^+ , H_9O_4^+). Анион H^- выступает как восстановитель: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$ (0.5 балла).

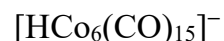
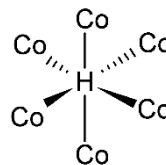
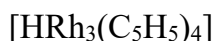
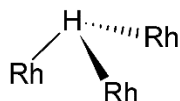
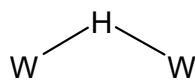
Чтобы подтвердить невозможность существования в растворе несвязанного H^- , можно сначала вычислить E° реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{H}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$:

$E^\circ = E^\circ_{\text{Ox}} - E^\circ_{\text{Red}} = E^\circ_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} - E^\circ_{\text{H}_2/\text{H}^-} = -0.83 + 2.23 = 1.40 \text{ В}$ (0.75 балла), а затем вычислить энергию Гиббса: $\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = -1 \cdot 96485 \cdot 1.40 = -135079 \text{ Дж/моль}$ (0.5 балла). Отрицательное значение $\Delta_r G^\circ$ указывает на самопроизвольное протекание реакции.

(всего **2.25 балла**)

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

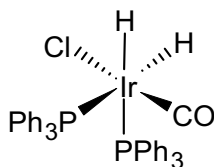
3. Структуры фрагментов HM_n в комплексах (по 0.5 балла за формулу):



(всего 1.5 балла)

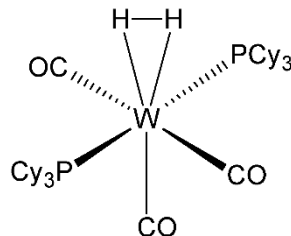
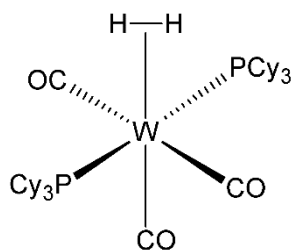
4. Формула образовавшегося комплекса **A** – $[\text{MClH}_{2n}\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$, содержание Cl^- в нем $\omega_{\text{Cl}} = M_{\text{Cl}} \cdot 100 / M_{\text{комплекса}}$; $4.53 = 35.45 \cdot 100 / (M_{\text{M}} + 2n \cdot 1.01 + 588.06)$; $M_{\text{M}} = 194.5 - 2n$. Соотношение между n_{Cl} и n_{H} равно: $4.53/35.45 : 4.13/1.01 = 1 : 32$. Атомы H также содержатся в Rh-группах. Значит $n = (32 - 3 \cdot 2 \cdot 5) : 2 = 1$ и $M_{\text{M}} = 194.5 - 2 \cdot 0.2 = 192.48$ г/моль (1 балл), тогда M – Ir, формула комплекса **A** – $[\text{MCl}(\text{H})_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$, а уравнение реакции $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2] + \text{H}_2 = [\text{IrCl}(\text{H})_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ (0.5 балла). У Ir 9 валентных электронов, Cl и H – одноэлектронные лиганды, CO и PPh_3 – двухэлектронные. Поэтому $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ – 16-ти, $[\text{IrCl}(\text{H})_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ – 18-ти электронные комплексы (по 0.25 балла для каждого соединения). Степень окисления Ir изменяется от +1 в $[\text{IrClCO}(\text{PPh}_3)_2]$ до +3 в $[\text{IrCl}(\text{H})_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$ (0.25 балла для каждого соединения).

Структура $[\text{IrCl}(\text{H})_2\text{CO}(\text{PPh}_3)_2]$, лиганды H^- в *цис*-положении (0.5 балла):



(всего 3 балла)

5. В комплексе **B** лиганд, судя по полосе в ИК спектре ($\nu = 2690 \text{ см}^{-1}$) и длине связи $r_{\text{H-H}} = 0.084 \text{ нм}$ – молекула H_2 (0.5 балла). Формулу **B** можно записать как $[\text{M}'(\text{H}_2)_x(\text{CO})_3(\text{PCy}_3)_2]$. Известна массовая доля металла M' в комплексе **B**: $\omega_{\text{M}'} = M / (M + 2x \cdot 1.01 + 644.99) = 0.2213$. При $x = 1$ $M = 183.87$ г/моль, M' – W (1 балл). Можно привести два варианта пространственного строения, учитывающих, что в комплексе лиганд $(\eta^2\text{-H}_2)$ – бидентатный (0.5 балла за любую формулу).



(всего 2 балла)

6. В составе E^+ есть одно расстояние $r_{\text{H-H}} = 0.087 \text{ нм}$, что соответствует лиганду H_2 , и одно $r_{\text{H-H}} = 0.180 \text{ нм}$, что указывает на наличие двух лигандов H^- . В этом случае формула E^+ может быть записана как $[\text{ReH}_2(\eta^2\text{-H}_2)(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ (0.5 балла).

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

В составе $\mathbf{D}^+$ есть только связи с $r_{\text{H-H}} = 0.176$ нм, такие, как у гидридов, поэтому формула $\mathbf{D}^+ - [\text{ReH}_4(\text{CO})(\text{PMe}_2\text{Ph})_3]^+$ (0.5 балла).

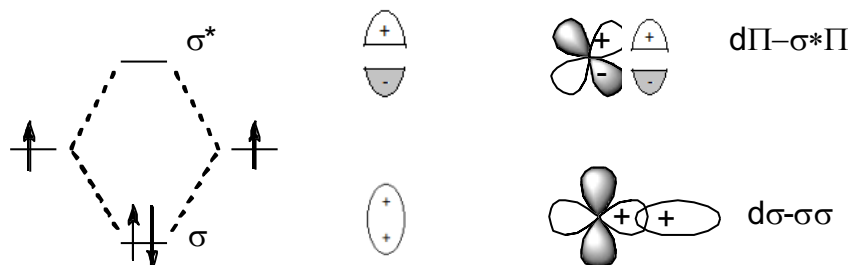
(всего 1 балл)

7. Константу равновесия $\mathbf{D}^+ \rightleftharpoons \mathbf{E}^+$ Luo и Harbtree вычисляли по линейной зависимости $\ln K = f(1/T)$, которая следует из уравнения $\ln K = \Delta_r S^\circ / R - \Delta_r H^\circ / RT$, полученного анализом уравнений $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$ и $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$, считая, что в узком интервале температур $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависят от температуры. Таким образом, $\ln K = -10 / 8.314 + 4600 / (8.314 \cdot 193.2)$, при $T = 193.2$ К; $K = 5.265$ (1 балл).

Константа равновесия $\mathbf{D}^+ \rightleftharpoons \mathbf{E}^+$; $K = [\mathbf{E}^+]/[\mathbf{D}^+] = \chi_{\mathbf{E}^+}/\chi_{\mathbf{D}^+}$ может быть выражена через молярные доли. Если обозначить молярную долю $\mathbf{E}^+$ за $\chi_{\mathbf{E}^+}$, то молярная доля $\mathbf{D}^+$ $\chi_{\mathbf{D}^+} = (1 - \chi_{\mathbf{E}^+})$. Тогда $5.265 = \chi_{\mathbf{E}^+}/(1 - \chi_{\mathbf{E}^+})$ и $\chi_{\mathbf{E}^+} = 0.16$ (16%), а $\chi_{\mathbf{D}^+} = 100 - 16 = 84\%$ (1 балл).

(всего 2 балла)

8. В диаграмме МО (0.5 балла) для лиганда H_2 кратность связи равна: $(2 - 0)/2 = 1$ (0.2 балла).



Передача электронов между π_d -орбиталями М и молекулярными орбиталями H_2 может осуществляться двумя способами $\sigma \rightarrow \pi_d$ и $\pi_d \rightarrow \sigma^*$ (по 0.15 балла для каждой схемы). (всего 1 балл)

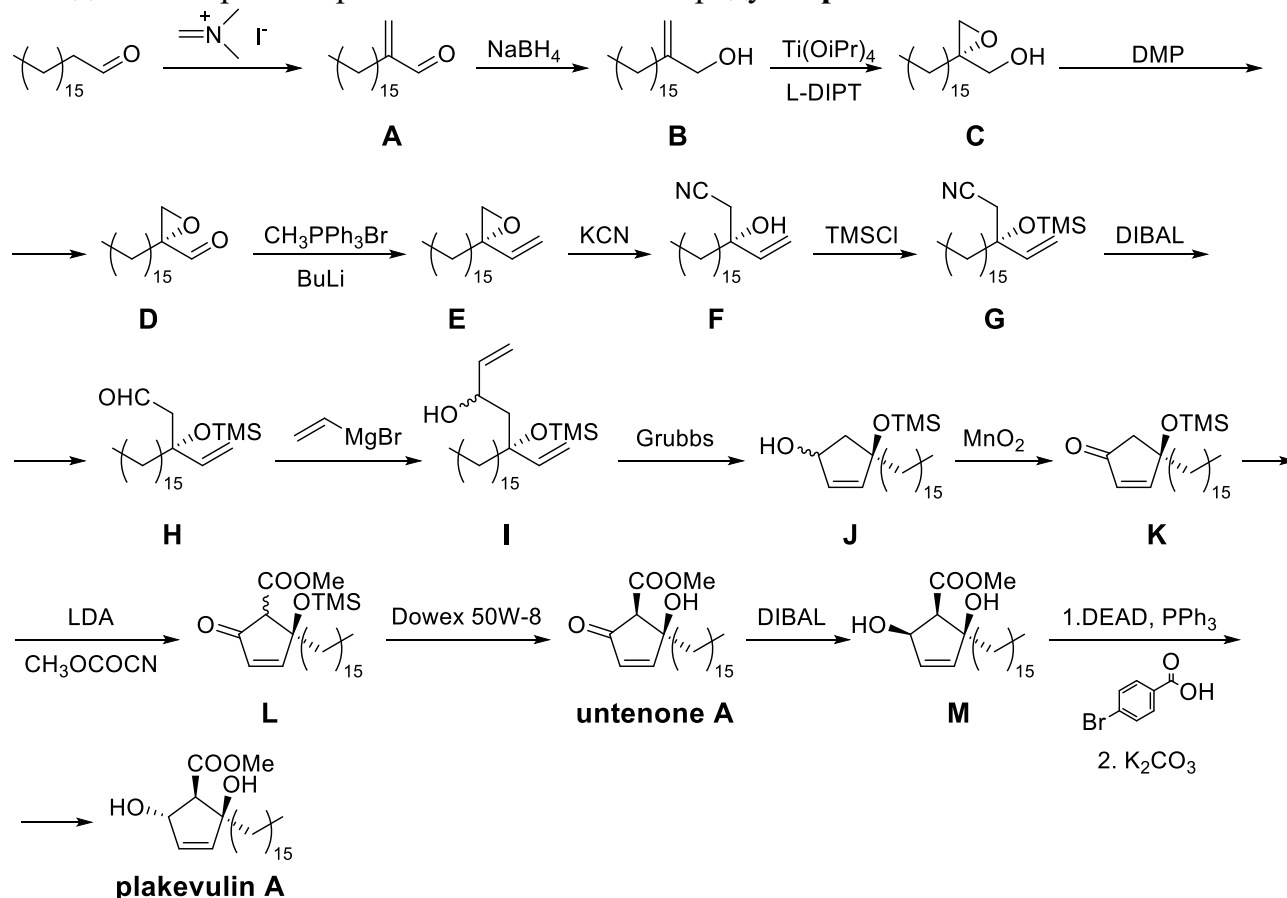
РАЗДЕЛ V. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Зима А.М.)

1. На первой стадии синтеза исходный октадеканаль взаимодействует с солью Эшенмозера с образованием ненасыщенного альдегида **A**, который затем восстанавливают боргидридом натрия до спирта **B**. Следующая стадия представляет собой асимметрическое эпоксицирование по Шарплессу. Полученный эпоксид **C** окисляется периодином Десса-Мартина, после чего продукт **D** вступает в реакцию Виттига с образованием винилэпоксида **E**. Региоселективное взаимодействие **E** с цианидом калия приводит к получению цианида **F** с последующим взаимодействием с триметилхлорсиланом и защитой третичной спиртовой группы. Силиловый эфир **G** восстанавливается гидридом диизобутилалюминия до альдегида **H**, который затем вступает в реакцию Гриньяра с образованием неразделяемой смеси диастереомерных аллильных спиртов (продукт **I**). Следующая стадия – реакция метатезиса с замыканием пятичленного цикла. Полученный продукт **J** окисляется диоксидом марганца с образованием ненасыщенного соединения **K**. Последующее нуклеофильное метоксикарбонилирование приводит к получению смеси диастереомеров **L**. Снятие защитной группы TMS и эпимеризация по положению C-5 на катионообменной смоле позволяет получить желаемый **untenone A**. Последующее восстановление продукта гидридом диизобутилалюминия позволяет получить аллильный спирт **M**, который

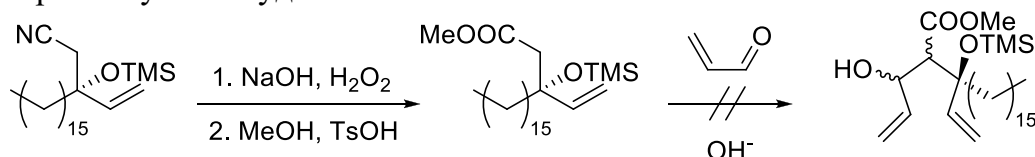
58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

затем вступает в реакцию Мицунобу, сопровождающуюся обращением конфигурации исходного спирта с образованием конечного продукта **plakevulin A**.

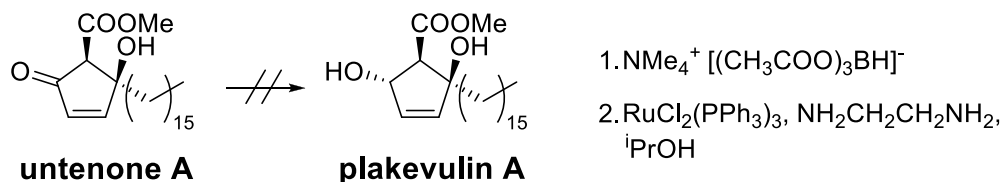


(по 0.75 балла за структуры **A–M** и **untenone A**, за каждую ошибку в стереохимии реакции штраф –0.25 балла; всего **10.5 баллов**)

2. Авторы статьи действительно пробовали получить **untenone A** по приведенной части схемы превращений из **G**. Для этого на первой стадии был проведен щелочной гидролиз цианогруппы **G** с последующим метилированием образующейся карбоксильной группы. Но провести ожидаемое присоединение полученного сложного эфира к акролеину им не удалось.



Также не удалось получить **plakevulin A** в одну стадию из **untenone A**. Авторы проверили условия 1,2-восстановления сопряженной системы **untenone A**, приведенные на схеме ниже.

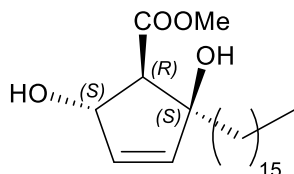


58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

Таким образом, засчитываются следующие варианты: **I** – щелочной гидролиз, **II** – образование метилового эфира, **III** – конденсация с акролеином в основных условиях, **IV** – восстановление гидридными восстановителями.

(по 0.75 балла за каждый верный реагент/условие **I–IV**; всего **3 балла**)

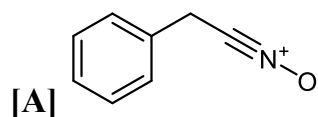
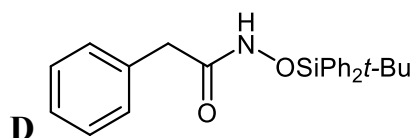
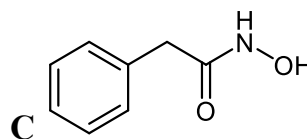
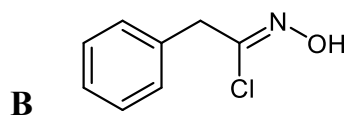
3.



(1.5 балла за определение всех конфигураций, штраф –1 балл за 1 ошибку, 0 баллов в случае 2 или 3 ошибок; всего **1.5 балла**)

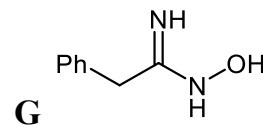
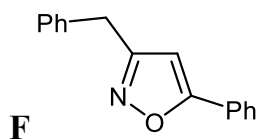
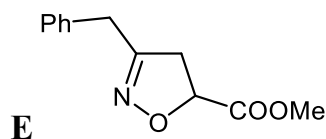
Задача 2 (автор Ромашов Л.В.)

1. Речь в задаче идет о нитрилоксидах. На первой схеме приведены три подхода к генерации нитрилоксидов: Хьюсгена (через хлорирование альдоксимов), Мукаймы (через дегидратацию нитроалканов) и Каррейры (через активацию О-силилгидроксамовых кислот).



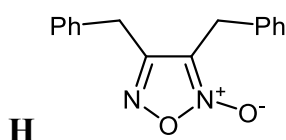
(по 0.25 балла за каждую структуру; всего **1 балл**)

2. Нитрилоксиды могут выступать как 1,3-диполи и как электрофилы.



(по 0.5 балла за каждую структуру, 0.25 балла при неправильной региоселективности циклоприсоединения; всего **1.5 балла**)

3. Нитрилоксиды способны димеризоваться путем [3+2]-циклоприсоединения с образованием фуроксанов.

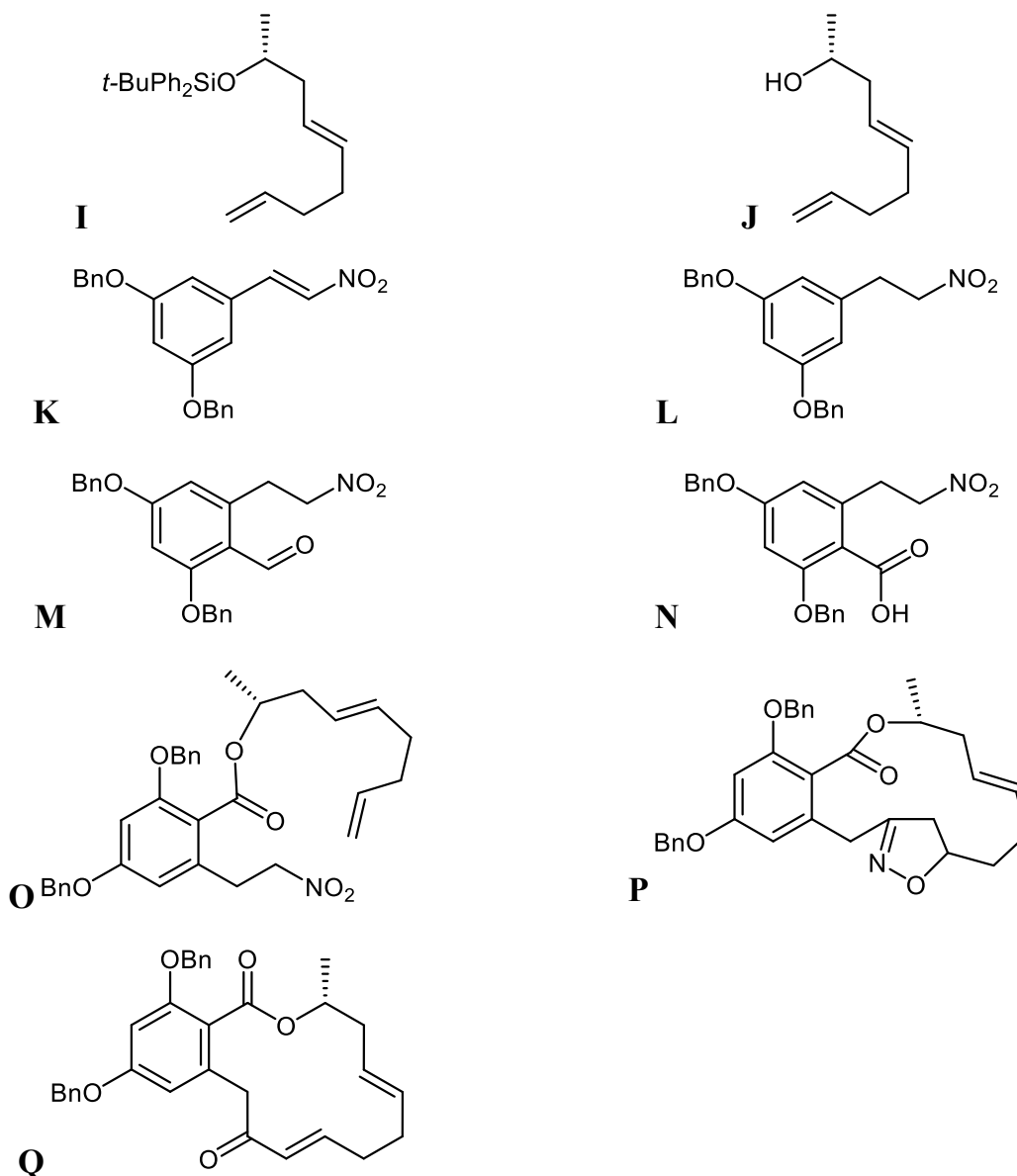


(всего **1 балл**, 0.5 балла при неправильной региоселективности циклоприсоединения)

4. В первой части синтеза моноциллина **II** происходит олефинирование альдегида по Жюлиа–Кочински с последующим снятием силильной защиты. Во втором фрагменте синтеза ароматический альдегид вступает в реакцию Анри с последующей дегидратацией с образованием нитроалкена **K**. Далее нитроалкен восстанавливают

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

боргидридом натрия до нитроалкана. Полученное соединение **L** формилируют по Вильсмайеру–Хааку, а затем окисляют по Пиннику до карбоновой кислоты **N**. Далее из кислоты **N** и спирта **J** получают сложный эфир **O**. Под действием фенилизоцианата происходит генерация нитрилоксида (протокол Мукаймы) и его внутримолекулярное циклоприсоединение к двойной связи. Под действием карбонила молибдена происходит раскрытие изоксазолина с образованием β -гидроксикетона, который затем дегидратируется системой MsCl/NEt_3 . На последней стадии происходит снятие бензильных групп с резорцинового фрагмента.

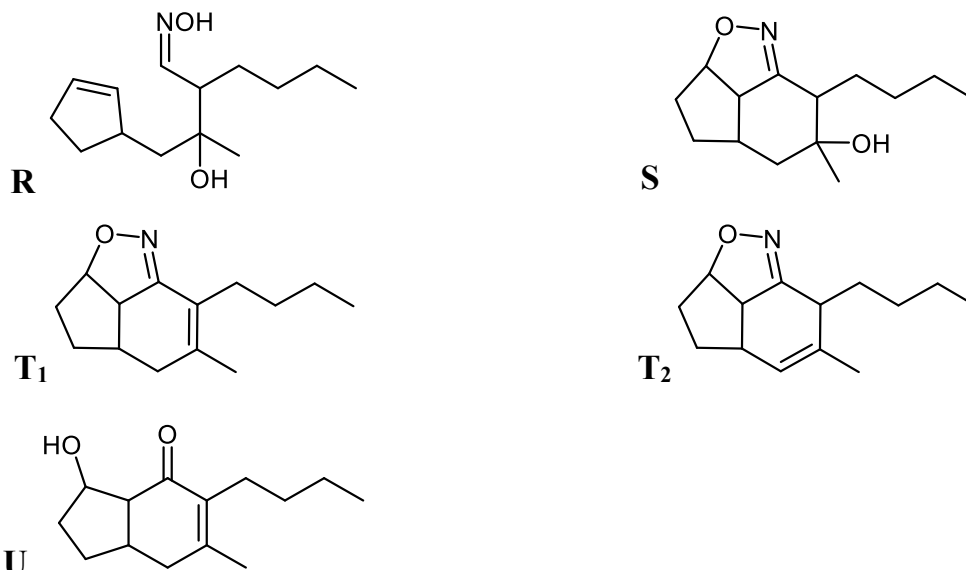


(по 1 баллу за каждую структуру; всего **9 баллов**)

5. На первой стадии происходит двойное депротонирование альдоксима с последующей атакой образовавшегося C-нуклеофила по карбонильной группе кетона. Под действием гипохлорита натрия альдоксим **R** хлорируется и тут же элиминирует HCl (раствор NaClO очень щелочной), давая нитрилоксид, который претерпевает внутримолекулярное $[3+2]$ -циклоприсоединение. Дегидратация под действием SOCl_2/Py протекает нерегиоселективно и дает два региоизомера **T₁** и **T₂**.

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

При гидрировании на никеле Реня происходит раскрытие изоксазолинового цикла и миграция двойной связи, что дает соединение U.



(по 0.5 балла за каждую структуру; всего **2.5 балла**)

Задача 3 (автор Ромашов Л.В.)

1. Скорость сольволиза увеличивается по мере увеличения полярности растворителя. Самым неполярным растворителем в указанном ряду является этанол, а самым полярным – вода: H₂O (335000) > HCOOH (12200) > CH₃OH (9) > C₂H₅OH (1).

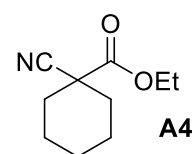
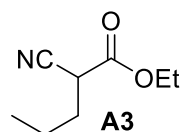
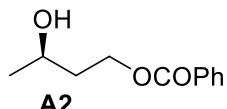
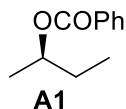
(по 0.25 балла за каждое верное соответствие; всего **1 балл**)

2. Для первичных производных характерны реакции бимолекулярного замещения, а для третичных – мономолекулярного. Гидроксильные группы в кислой среде протонируются и в реакцию замещения вступают соответствующие ионы алкилоксония. Галогенид и азид-ионы являются анионными нуклеофилами, а вода и аммиак – нейтральными. Получаем следующую картину распределения зарядов в переходном состоянии и влияния увеличения полярности растворителя:

Реакция	Механизм	Изменение распределения зарядов в переходном состоянии	Изменение скорости при увеличении полярности растворителя
1	S _N 2	Разделение зарядов	увеличение
2	S _N 2	Нейтрализация зарядов	уменьшение
3	S _N 1	Разделение зарядов	увеличение
4	S _N 1	Распределение заряда	уменьшение
5	S _N 2	Распределение заряда	уменьшение
6	S _N 2	Распределение заряда	уменьшение

(по 0.5 балла за каждую полностью верную строку, 0 баллов за любую ошибку в строке; всего **3 балла**)

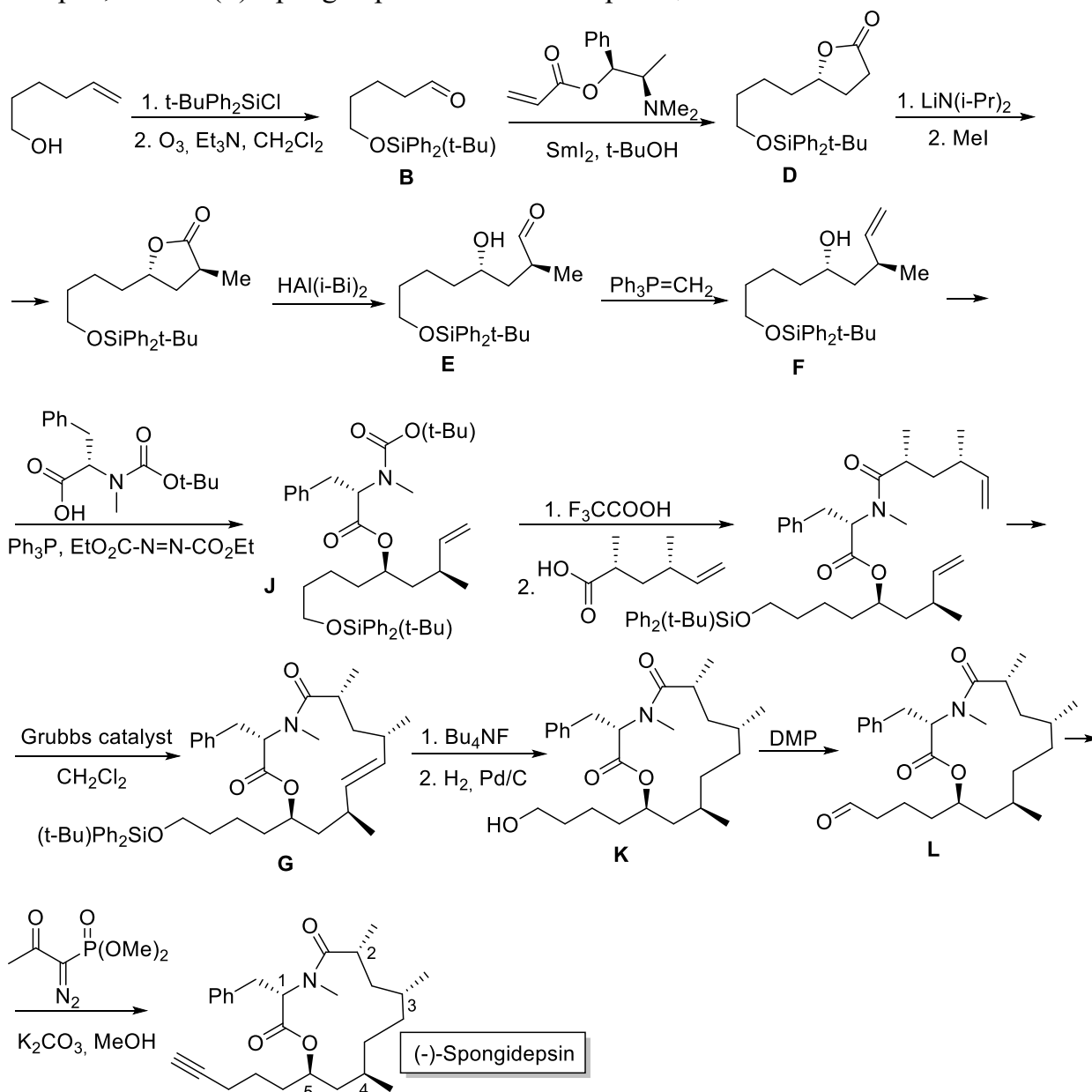
3. Исходя из стереохимии реакции Мицунобу и данных ^1H ЯМР спектров, продукты **A1–A4** имеют структуры:



Реакция 8) – региоселективна, реакция 7) – стереоселективна.

(по 0.25 балла за каждую структуру, региоселективность 8) и стереоселективность 7), штраф –0.25 балла за указание дополнительных реакций; всего **1.5 балла**)

4. Учитывая структуры реагентов, дополнительную информацию и данные ИК спектров, синтез (–)-Spongidepsin описывается реакциями:



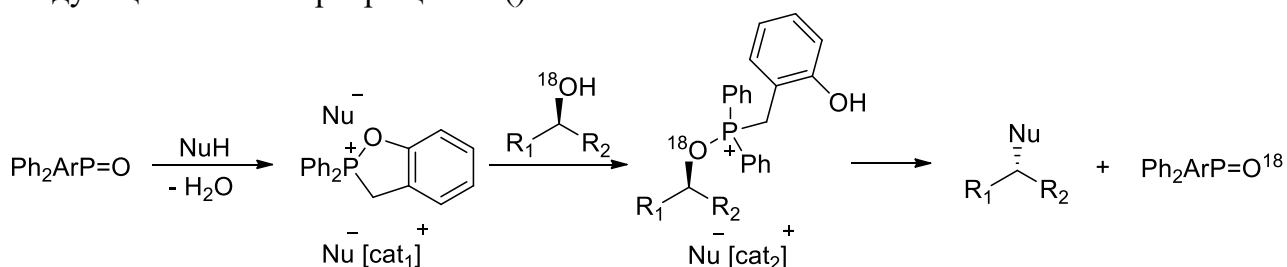
(по 0.75 балла за каждую структуру; всего **6 баллов**)

5. Конфигурации асимметрических центров: 1 – S, 2 – R, 3 – R, 4 – R, 5 – R.

(по 0.2 балла за каждый центр; всего **1 балл**)

58-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2024	
II теоретический тур	Решения

6. Так как каждая стадия относится к нуклеофильному замещению, а также с учетом данных ^1H ЯМР-спектров и стереоселективности реакции механизм можно описать следующей схемой превращений ()



Во втором каталитическом цикле изотопная метка окажется в H_2O , выделяющейся на первой стадии.

(по 1 баллу за структуру каждого катиона, 0.5 балла за метку; всего **2.5 балла**).