



# 50<sup>th</sup> IChO 2018

International Chemistry Olympiad  
SLOVAKIA & CZECH REPUBLIC

BACK TO WHERE IT ALL BEGAN

## ТРЕНИРОВОЧНЫЕ СБОРЫ КАНДИДАТОВ В КОМАНДУ РОССИИ

## ОТБОРОЧНАЯ ОЛИМПИАДА. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

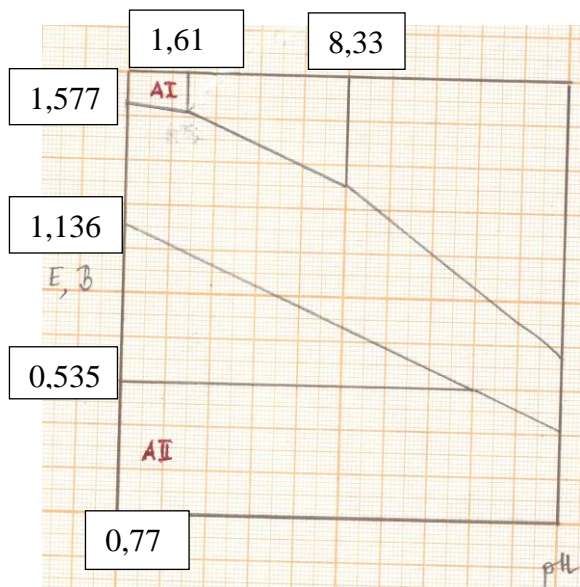
Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

22 июня 2018 г.

Фамилия \_\_\_\_\_

### Задача 1. Неорганическая химия (8 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего:
Очки	2	1	2	4	3	2	2	3	1	20
Оценка										



На рисунке в виде схемы представлена диаграмма Пурбе для иода.

1. Подпишите поля, если известно, что  $A^{II}$  – это наиболее восстановленная форма иода.
2. Определите, какое вещество зашифровано, как  $A^I$ .

3. Рассчитайте две первые константы кислотности для кислоты  $A^I$ .

Расчет

$K_1 =$   $K_2 =$

4. Рассчитайте значения стандартных электродных потенциалов для указанных Вами форм, считая, что в области pH 0 – 0,77 новых форм не появляется.

Фамилия

5. Изобразите диаграмму Латимера и рассчитайте значение стандартного электродного потенциала  $E^\circ(A^I/A^{II})$ .

Диаграмма:

$$E^\circ(A^I/A^{II}) =$$

6. Каким окислителем при  $pH = 1$  можно  $A^{II}$  окислить в  $A^I$ : хлором, бромом или ферратом натрия, если  $E^\circ(Cl_2/Cl^-) = 1.538$  В,  $E^\circ(Br_2/Br^-) = 1.065$  В,  $E^\circ(FeO_4^{2-}/Fe^{3+}) = 1.9$  В? Возможно ли провести такое окисление каждым из перечисленных окислителей, может быть при других условиях ( $pH$ )?

	$Cl_2$	$Br_2$	$FeO_4^{2-}$
$pH = 1$			
Другие $pH$			

7. Действие персульфата натрия на гидроксид меди(II) в присутствии аниона кислоты  $A^I$  при  $pH = 10$  приводит к образованию моноядерного комплекса, в котором центральный атом окружен двумя бидентатными лигандами. Представьте структуру комплексного аниона и изобразите диаграмму расщепления орбиталей.

Фамилия \_\_\_\_\_

Структура:

Диаграмма:

8. Приведите пример комплексного аниона кобальта(+2), который лабилен, термодинамически устойчив, но обладает сильными восстановительными свойствами по отношению к растворителю (воде). Запишите выражения для расчета энергии стабилизации кристаллическим полем для данного комплекса. Запишите уравнение реакции его взаимодействия с водой.

Формула:

Расчет ЭСКП:

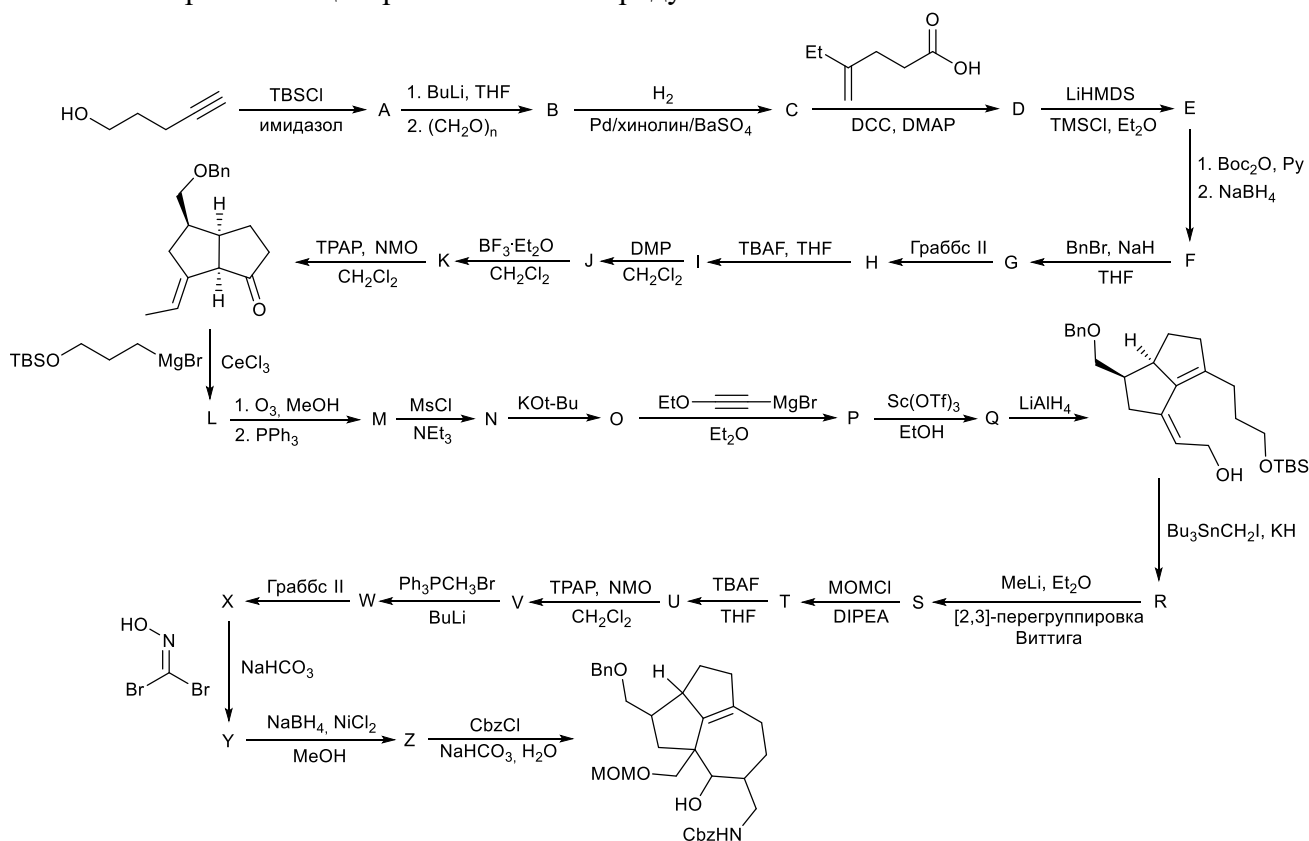
Реакция с водой:

9. Приведите пример устойчивого в водном растворе при  $\text{pH} = 0$  диамагнитного гексаакваиона переходного металла, который при действии избытка водного раствора аммиака не способен образовывать аммиакат.

**Задача 2. Органический синтез (9 баллов)**

	Структуры A–Z	Стереохимия	Всего:
Очки	26	4	<b>30</b>
Оценка			

В 2018 году группой японских ученых из университета Нагойи был осуществлен полный синтез трициклического ядра, являющегося фрагментом целого семейства алкалоидов, выделяемых из растений рода *Daphniphyllum*. Приведите структурные формулы веществ A–Z, указывая стереохимию асимметрических центров, опираясь на конфигурацию промежуточных продуктов, формулы которых приведены. Отдельно укажите стереохимию всех асимметрических центров в конечном продукте.



**Список сокращений:**

TBS	<i>трет</i> -бутилдиметилсилил	DMP	периодинан Десса-Мартина
DCC	N,N'-дициклогексилкарбодиимид	TPAP	перрутенат тетрапропиламмония (окисляет спирты до карбонильных соединений)
DMAP	4-диметиламинопиридин	NMO	N-метилморфолин оксид
LiHMDS	гексаметилдисилазид лития	Ms	метансульфонил
TMS	триметилсилил	MOM	метоксиметил
Boc	<i>трет</i> -бутоксикарбонил	DIPEA	диизопропилэтиламин
Bn	бензил	Cbz	бензилоксикарбонил
TBAF	фторид тетрабутиламмония		

Фамилия \_\_\_\_\_

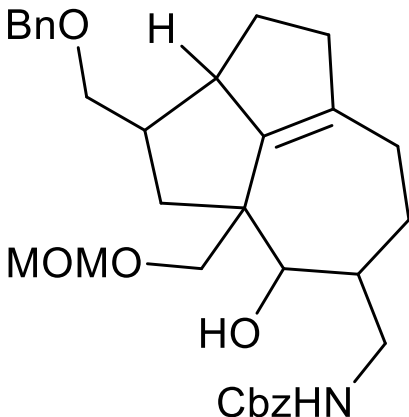
Формулы соединений:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>

Фамилия \_\_\_\_\_

<b>J</b>	<b>K</b>	<b>L</b>
<b>M</b>	<b>N</b>	<b>O</b>
<b>P</b>	<b>Q</b>	<b>R</b>

Фамилия \_\_\_\_\_

S	T	U
V	W	X
Y	Z	Конфигурации центров
		 <p>The chemical structure shows a complex bicyclic system. It features a benzyl ether group (BnO), a hydrogen atom (H), a methoxymethyl group (MOMO), a hydroxyl group (HO), and a carbobenzyloxy amine group (CbzHN) attached to the ring system.</p>



Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 3. Состав «Колокольчика» (7 баллов)**

Вопрос №	1	2	3	4	Всего:
Очки	20	15	15	50	<b>100</b>
Оценка					

Газированную воду «Колокольчик» получают, насыщая воду углекислотой под давлением 10 атм. В качестве подкислителя и усилителя вкуса добавляют моногидрат лимонной кислоты  $C_3H_4OH(COOH)_3 \cdot H_2O$  до концентрации 6.30 г/л и вводят консервант – бензоат натрия, до 0.1% по массе. Константы кислотности составляют:

для угольной кислоты  $K_1 = 10^{-6.4}$ ,  $K_2 = 10^{-10.3}$

для лимонной кислоты  $K_1 = 10^{-3.1}$ ,  $K_2 = 10^{-4.8}$ ,  $K_3 = 10^{-6.4}$

для бензойной кислоты  $K = 10^{-4.2}$ .

1. Оцените концентрацию (моль/л) углекислого газа в газированной воде в неоткупоренной бутылке, а также в бутылке, которую уже открыли (примите  $p(CO_2) = 1$  атм). Константа Генри для углекислого газа составляет  $K_H = 1.26 \cdot 10^6$  мм рт.ст.

Расчет

$C_{закр}(CO_2) =$

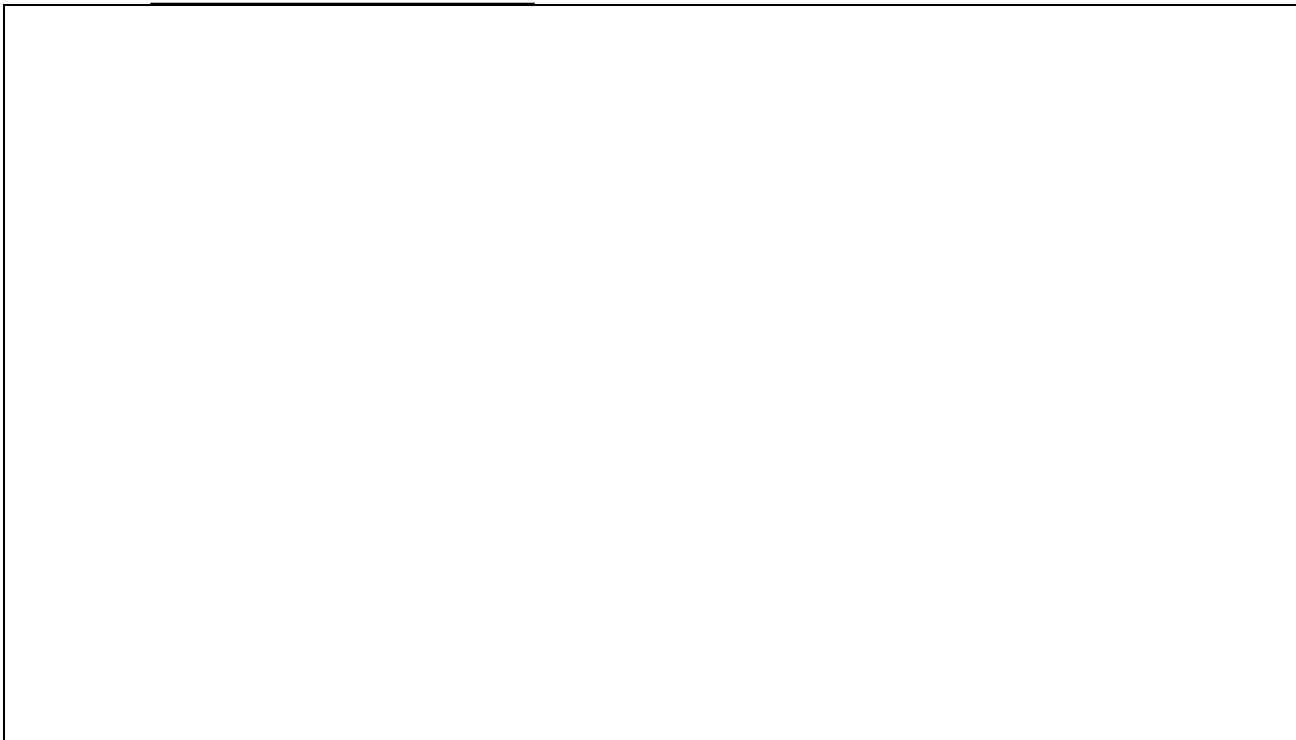
$C_{откр}(CO_2) =$

2. Запишите уравнения основных протолитических равновесий, имеющих место в данной системе, и выражения для констант этих равновесий.

Равновесие:

Константа равновесия:

Фамилия



3. Изобразите для всех кислот (лимонной, бензойной и угольной) распределительные диаграммы (графики зависимости мольной доли  $\alpha$  каждой формы, имеющейся в растворе, от pH раствора).

Лимонная кислота:

Бензойная кислота:

Фамилия

Угольная кислота:

4. Сделав различные разумные предположения (какие именно?), выведите выражение для оценки величины pH «Колокольчика» в открытой бутылке ( $p(\text{CO}_2) = 1 \text{ атм}$ ). Используйте при выводе выражения уравнения электронейтральности и материального баланса, а также данные распределительных диаграмм, построенных в п. 3.

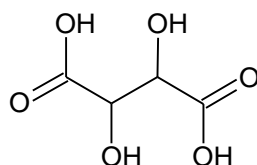
Расчет

pH =

**Задача 4. Энантиселективное эпоксидирование (8 баллов)**

Вопрос №	1	2	3	4	5	Всего:
Очки	1.5	3	4	1.5	2	12
Оценка						

Эпоксидирование по Шарплессу – пример энантиселективной реакции с участием хирального катализатора. За открытие этой реакции в частности, Шарплесс (Sharpless) получил Нобелевскую премию по химии 2001 года совместно с Нойори (Noyori) и Ноулзом (Knowles). Суть реакции – эпоксидирование аллиловых спиртов перекисью трет-бутилового спирта в присутствии катализатора – комплекса титана. Оказалось, что если комплекс содержит *хиральный лиганд*, энантимеры образуются в неравных количествах. Классическим лигандом, используемым в синтезе, является диэтиловый эфир винной кислоты – DET. В этой задаче катализатор на основе, например, (+)-DET будет обозначен как Ti-(+)-DET. Порядок по катализатору первый.



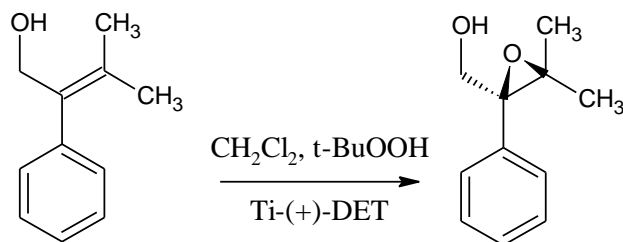
Структура винной кислоты

При попытке приготовить (+)-диэтилтарtrat из чистой (+)-винной кислоты синтетик не уследил за количеством выделяющейся в ходе синтеза кислоты, в результате чего продукт претерпел частичную рацемизацию (с образованием (-)- и *мезо*-форм). Раствор выделенного диэфира в этаноле концентрации 3.28 моль/л в кювете 6 см имеет вращение 2.3°. Удельное вращение (1.00 г/мл, EtOH) (+)-DET составляет 7.5°.

1. Нарисуйте структурные стереохимические формулы форм DET, присутствующих в выделенной смеси, и подпишите абсолютные конфигурации хиральных центров.

Фамилия \_\_\_\_\_

Катализатор Ti-(+)-DET участвует в реакции ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $ee = 0.92$  при  $0^\circ\text{C}$ ):



2. Энергия активации образования R-изомера при катализе Ti-(+)-DET ( $E_{R+}$ ) составляет 110.5 кДж/моль. Считая предэкспоненциальный множитель неизменным, определите энергию активации образования R-изомера при катализе Ti-(-)-DET ( $E_{R-}$ ) и рассчитайте температуру, при которой можно достичь  $ee = 0.95$ .

Расчет

$E_{R+} =$  \_\_\_\_\_

$T_{0.95} =$  \_\_\_\_\_

Из синтезированного DET (смесь, описанная перед п.1) приготовили катализатор Шарплесса, который использовали для эпоксидирования приведённого выше соединения при  $0^\circ\text{C}$ . Выяснилось, что смесь продуктов имеет энантиомерный избыток 0,72. Примите, что при катализе Ti-*мезо*-DET S-эпоксид образуется в 9 раз быстрее, чем с Ti-(-)-DET в тех же условиях.

3. Рассчитайте состав (мольные доли) синтезированного DET и энантиомерный избыток в нём (считайте, что состав катализатора отвечает составу DET).

Расчет

Фамилия

Состав DET: \_\_\_\_\_

$ee =$  \_\_\_\_\_

4. 20.0 г синтезированной смеси DET было очищено перекристаллизацией, в результате чего удалось отделить 2.2 г смеси с нулевым удельным вращением. Рассчитайте, какое вращение будет иметь оставшаяся фракция в описанных ранее условиях (3.28 моль/л в этаноле, кювета 6 см).

Расчет

$\alpha =$  \_\_\_\_\_

5. Равновесие D-, L- и мезо-форм винной кислоты в водном растворе HCl было изучено релаксационными методами. Считая  $x = [M] - [M]_{eq} = [D]_{eq} + [L]_{eq} - [D] - [L]$ , запишите уравнение, связывающее  $\frac{dx}{dt}$  и  $x$ . Время релаксации оказалось в этих условиях равным 84 минуты. Рассчитайте константы скорости превращения мезо-формы в оптически активные и обратно. ( $M$  – мезо-форма)

Расчет

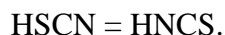
$k_{M \rightarrow D} = k_{M \rightarrow L} =$  \_\_\_\_\_  $k_{D \rightarrow M} = k_{L \rightarrow M} =$  \_\_\_\_\_

Фамилия \_\_\_\_\_

### Задача 5. Изотопный эффект (7 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	5	6	Всего:
Очки	2	4	2	4	2	1	15
Оценка							

Роданистоводородная кислота может существовать в двух таутомерных формах:



Однако константа равновесия приведенной реакции  $K = 60400$  при комнатной температуре, поэтому в действительности она находится исключительно в виде HNCS. Частоты колебаний связи H–S в HSCN и H–N в HNCS составляют  $2650 \text{ см}^{-1}$  и  $3528 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

1. Рассчитайте, как изменятся частоты этих колебаний при замене изотопа протия на дейтерий. Считайте, что в колебаниях участвуют только два атома.

Расчет

$$\omega(\text{D-S}) =$$

$$\omega(\text{D-N}) =$$

2. Как изменится энергия Гиббса реакции, при замене протия на дейтерий? Чему будет равна константа равновесия реакции для дейтерированных форм? Какова величина термодинамического изотопного эффекта? При ответе считайте, что молекулы находятся в основном колебательном состоянии и при изотопозамещении меняется только одна частота.

Расчет

$$\Delta G(\text{D}) - \Delta G(\text{H}) =$$

$$K(\text{D}) =$$

$$K(\text{D}) / K(\text{H}) =$$





**Справочная информация:**

Энергия  $n$ -го колебательного уровня квантового гармонического осциллятора:

$$E_n = \omega \left( n + \frac{1}{2} \right), \text{ где } \omega - \text{ частота соответствующего колебания.}$$

В случае двухатомной молекулы АВ или колебаний связи А–В:

$$\omega \sim \sqrt{\frac{k}{\mu_{AB}}}, \text{ где } \mu_{AB} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} - \text{ приведенная масса, } k - \text{ константа жесткости.}$$

**Массы изотопов:**

$$m(^{32}\text{S}) = 31.972 \text{ а.е.м.};$$

$$m(^{14}\text{N}) = 14.003 \text{ а.е.м.};$$

$$m(^2\text{D}) = 2.0141 \text{ а.е.м.};$$

$$m(^1\text{H}) = 1.0078 \text{ а.е.м.}$$

**Задача 6. Биохимия (8 баллов)**

Вопрос №	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	10	10	20	15	15	15	15	100
Оценка								

Подсказка. Рисуйте структуры аккуратно. Это поможет Вам решить задачу.

Хугстиновские пары — альтернативный вариант связывания главных азотистых оснований, предложенный К. Хугстиным через 10 лет после опубликования Дж. Уотсоном и Ф. Криком модели двойной спирали. Для образования Хугстиновских пар пурины поворачиваются на 180°, в результате чего в образовании водородной связи обязательно участвует не вовлеченный в N-гликозидную связь азот пятичленного кольца пурина.

- Изобразите Уотсон-Криковские пары А-Т и G-C с водородными связями. Примечания:
  - во всех вопросах данной задачи пара считается существующей, если между основаниями образуется не менее 2 водородных связей;
  - здесь и далее рассматривайте только структуры оснований, содержащие экзоциклические группы в форме  $-C=O$  и  $-NH_2$ ;
  - здесь и далее обозначайте углеводную часть нуклеозида как R.

А-Т	G-C

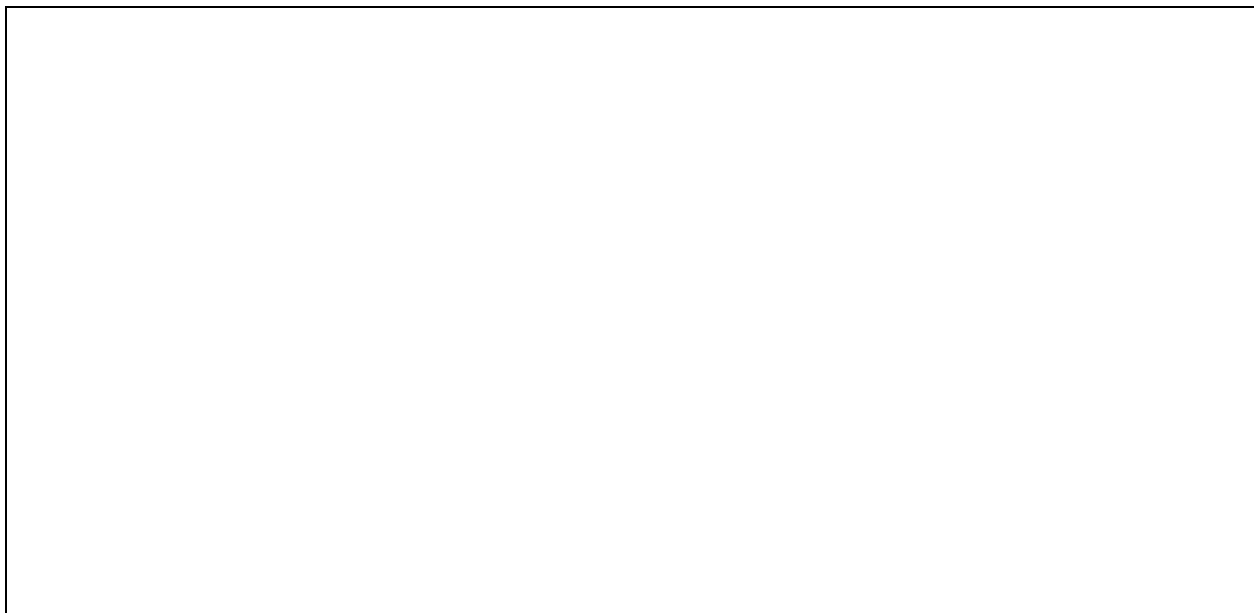
- Изобразите все возможные (рассмотрите не только А-Т и G-C) Хугстиновские пары главных азотистых оснований ДНК. Учтите, что в Хугстиновской паре обязательно присутствуют одно пуриновое и одно пиримидиновое основание;

--

Фамилия \_\_\_\_\_

Как в Уотсон-Криковских, так и в Хугстиновских парах азотистые основания внутри пары могут быть ориентированы друг относительно друга двумя разными способами. Соответственно, различают прямые и обратные пары. В первом случае угол между двумя N-гликозильными связями составляет чуть менее  $90^\circ$ , а во втором – близок к  $180^\circ$ , что достигается за счет поворота пиримидинового основания.

3. Изобразите все возможные обратные Уотсон-Криковские и Хугстиновские пары, каждая из которых состоит из одного главного пуринового и одного главного пиримидинового оснований.



В генетическом коде возможно 64 разных кодона. 3 из них являются стоп-кодонами, а 61 комбинация кодирует аминокислоты. В процессе трансляции каждому кодону должна соответствовать индивидуальная тРНК. Однако в реальности вариантов тРНК существенно меньше, следовательно, некоторые тРНК должны спариваться с несколькими кодонами. Для объяснения этого феномена Ф. Крик выдвинул гипотезу качания (Wobble), которая гласит, что 5'-концевое основание антикодона не столь существенно, как два других, и оно может участвовать в образовании так называемых неоднозначных пар оснований, тем самым компенсируя недостаток вариантов тРНК.

В нестандартных парах действительно наблюдается «качание», то есть отклонение геометрических параметров пары от канонических. Наиболее часто встречающимися нестандартными парами являются Уотсон-Криковские прямые пары G-U, I-C, I-U, I-A (I – гипоксантин).

4. Изобразите нестандартные пары из перечисленных выше, в которых реализуется отклонения вверх и вправо от стандартной пары G-C. За точку отсчета примите 1'-углеродный атом рибозы, связанный с основанием, указанным в паре слева (G или I).

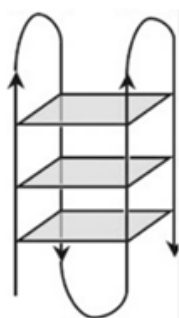
Фамилия

Отклонение вверх	Отклонение вправо
------------------	-------------------

Наряду с общеизвестной двойной спиралью ДНК, ученые обнаружили и куда менее распространенные и загадочные тройные спирали, в которых дополнительная нить ДНК присоединяется за счет Хугстиновского спаривания (обозначено ниже «\*») к традиционному дуплексу.

5. Изобразите фрагменты тройной спирали ТА\*Т и ТА\*А.

ТА*Т	ТА*А
------	------



Обнаруженные относительно недавно фрагменты четырехцепочечной ДНК (квадруплексы) возникают в участке гена, содержащем повторяющиеся гексануклеотидные последовательности, образованные только двумя главными азотистыми основаниями. Молекулярная масса соответствующего гексануклеотида с полностью протонированными фосфатными группами составляет 1913 Да.

6. Определите молекулярную формулу искомого гексануклеотида.

Расчеты:

Формула: \_\_\_\_\_

Фамилия \_\_\_\_\_

7. Изобразите квадруплекс ДНК, формирующийся в гене за счет восьми водородных связей в любой воображаемой плоскости, изображенной на рисунке.

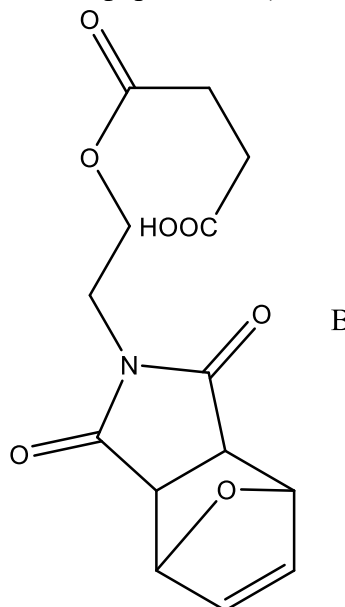
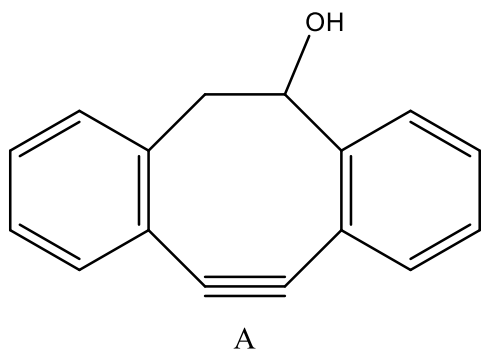


**Задача 7. Синтез и модификация полимера (6 баллов)**

Вопрос №	1	2	3	4	Всего
Очки	5	3	1.5	1.5	<b>11</b>
Оценка					

Полимер **P** был получен по следующей методике. К раствору 9-хлорметилантрацена (0.25 г), 2-этил-2-оксазолина (1.203 г) и 2-(дец-9-енил)-2-оксазолина (0.461 г) в 3.15 г дихлорметана прибавили 0.165 г иодида натрия. Реакционную смесь нагревали до 140°C в микроволновой печи в течение 20 мин. После охлаждения добавили пятикратный мольный избыток (по отношению к инициатору) азида натрия и перемешивали при комнатной температуре 12 ч. Полученный белый осадок был отделен фильтрованием, а раствор полимера промыт водой и высушен над MgSO<sub>4</sub>. После упаривания растворителя при пониженном давлении полимерный продукт был высажен ледяным диэтиловым эфиром.

После выделения полимер **P** был последовательно модифицирован тремя способами:  
 а) перемешивание с дибензоциклооктинолом (**A**) в хлороформе при комнатной температуре,  
 б) облучение (356 нм) в смеси с тиолом (RSH) и 2,2-диметокси-2-фенилацетофеноном в тетрагидрофуране, в) нагревание с малеимидом (**B**) в диметилформамиде (120°C, 48 ч).



1. Считая все протекающие реакции количественными, изобразите структуру полимера **P**, включая концевые группы. Укажите тип распределения звеньев в цепи полимера.

Расчет

Фамилия

Структура полимера

Тип распределения:

2. Приведите схемы реакций модификации (допустимо не перерисовывать сохраняющиеся неизменными фрагменты молекул).

а)

б)

в)

Фамилия \_\_\_\_\_

3. Укажите, в каком порядке оптимально осуществлять перечисленные в условии модификации полимера **R**. Ответ мотивируйте.

Ответ и объяснение

4. Приведите примеры заместителей **R** в структуре тиола, использованного для модификации, позволяющих затем включить в структуру модифицированного полимера меченые атомы а) калия, б) иода, в) меди.

а)

б)

в)

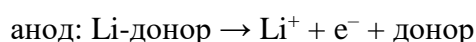
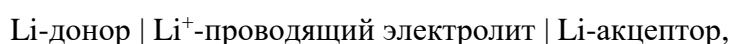


Фамилия \_\_\_\_\_

**Задача 8. Литий-ионные аккумуляторы: катодные и анодные материалы**  
**(7 баллов)**

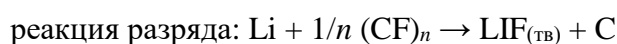
Вопрос №	1а	1б	1в	1г	2а	2б	2в	Всего
Очки	1	1	3	3	3	2	3	16
Оценка								

Устройство любого литий-ионного гальванического элемента и происходящие в нем реакции на первый взгляд весьма просты и могут быть представлены следующей схемой:



Однако выбор конкретного катодного и анодного материалов и электролита – это, что определяет такие параметры элемента как емкость, э.д.с., максимальный ток, число циклов разрядки-зарядки, температурный интервал использования, безопасность, цену, и в конечном итоге, пригодность элемента для тех или иных приложений. В данной задаче речь пойдет о некоторых катодных и анодных материалах, используемых в этих элементах.

Одним из интересных катодных материалов является монофторид углерода  $(\text{CF})_n$  – бесцветное кристаллическое вещество, получаемое прямым фторированием графита. Как и графит, оно имеет слоистую структуру (ни одна ковалентная связь С-С не рвется в процессе его образования из графита), однако не проводит электрический ток – из-за этого к нему добавляют химически инертные электропроводящие добавки. Примером гальванического элемента с таким катодом может быть такой элемент:



Э.д.с., развиваемая таким элементом, равна 3.2 В при 25°C.

1а. Определите тип гибридизации орбиталей в графите и монофториде углерода

С	$(\text{CF})_n$

1б. Одним из важных параметров гальванического элемента является его внутреннее электрическое сопротивление, которое возникает из-за ограниченной проводимости электролита (ионной) и электродов (электронной). Как будет меняться внутреннее сопротивление вышеприведенного Li- $(\text{CF})_n$  элемента по мере разряда? Кратко поясните свой ответ.

Фамилия \_\_\_\_\_

Известно, что при 25°C:

- а) Стандартная э.д.с. элемента  $\text{Li} \mid \text{Li}^+$  - твердый электролит  $\mid \text{F}_2$  равна 6.10 В;
- б) Стандартные электродные потенциалы пар  $\text{Li}^+_{(\text{aq})}/\text{Li}$  и  $\text{F}_2/\text{F}^-_{(\text{aq})}$  равны  $-3.04$  и  $+2.87$  В, соответственно;
- в) Стандартные энтальпия и энтропия образования газообразного  $\text{CF}_4$  равны  $-930$  кДж/моль и  $-148$  Дж/моль/К, соответственно.

1в. Рассчитайте равновесное давление пара  $\text{CF}_4$  над монофторидом углерода при 25°C.

Расчет

$p =$

Фамилия \_\_\_\_\_

1г. Рассчитайте произведение растворимости LiF в воде при 25°C.

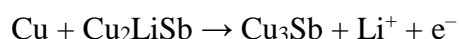
Расчет

ПР =

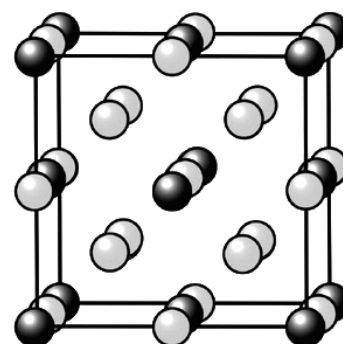
Любопытным типом анодных материалов являются Li-содержащие интерметаллиды, которые в ходе разряда гальванического элемента высвобождают ионы лития по схеме



Недостатком таких материалов является то, что в результате заряда/разряда происходит значительное изменение объема анодного материала, что негативно сказывается на механических свойствах батареи. По этой причине большое число работ посвящено исследованию пар металл/интерметаллид, в которых другой металл способен вытеснять литий из интерметаллида. Примером такой пары является система Cu/Cu<sub>2</sub>LiSb, электродная полуреакция разряда в которой может быть представлена следующей схемой:



Элементарная ячейка Cu<sub>3</sub>Sb представлена на рисунке справа и может быть описана так: атомы сурьмы занимают узлы ГЦК-решетки, а атомы меди занимают центры всех ребер, центр ячейки и центры всех октантов (малых кубов). Замещение меди на литий в этом интерметаллиде не приводит к изменению кристаллической структуры во всем диапазоне составов вплоть до Li<sub>3</sub>Sb, хотя, конечно, при этом изменяется параметр кристаллической решетки.



2а. Как известно, ГЦК-решетка появляется в результате трехслойной плотнейшей упаковки шаров, и в этой упаковке имеются пустоты. Определите, какая доля атомов меди в интерметаллиде Cu<sub>3</sub>Sb приходится на пустоты каждого типа в ПШУ, образованной атомами сурьмы.

