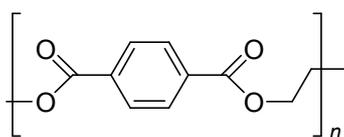


Задача 1

“I’ll be back”
Terminator T-800

Моему постоянному соавтору посвящается

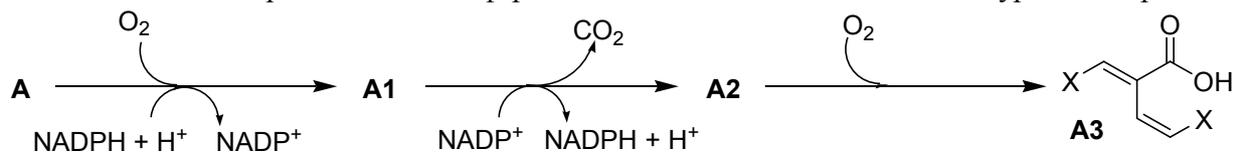
Проблема пластикового загрязнения – накопления продуктов из пластмасс в окружающей среде, которое отрицательно сказывается на среде обитания диких животных и людей, одна из самых актуальных задач, стоящих перед человечеством в настоящее время. В ряде случаев помощь в решении данной проблемы приходит от самой природы (биоремедиация): например, как недавно выяснили японские ученые, один из самых устойчивых к биодegradации полимеров – полиэтилентерефталат (PET) может служить основным источником углерода и энергии для бактерии *Ideonella sakaiensis*.



Биодegradация PET протекает посредством двух ферментов, относящихся к классу гидролаз, с преимущественным образованием трех низкомолекулярных ($M < 600$ г/моль) ароматических продуктов **A**, **B** и **C**, число типов атомов водорода в которых составляет 2, 4 и 6, соответственно. Соединение **C**, транспортируемое *Ideonella sakaiensis* внутрь клетки, метаболизируется в вещество **A** – единственный источник углерода для бактерии.

1. Укажите на формуле PET химические связи, которые разрушаются в процессе его биодegradации в условиях катализа гидролазой.
2. Установите все возможные структуры соединений **A**, **B** и **C**, удовлетворяющие условию.

На схеме ниже приведены этапы ферментативного метаболизма **A** в виде уравнений реакций:



X в структуре **A3** – функциональная группа, NADP^+ и $\text{NADPH} + \text{H}^+$ – окисленная и восстановленная формы кофермента соответственно.

3. Установите структурную формулу **A3**, если для него мольные доли кислорода и водорода совпадают, но по значению они меньше, чем мольная доля углерода.
4. Изобразите структурные формулы соединений **A1** и **A2**.
5. В листе ответов выберите правильное утверждение относительно бактерии *Ideonella sakaiensis*.

В указанном исследовании было установлено, что скорость биодegradации пленки на основе PET сформировавшейся бактериальной колонией (с постоянным количеством клеток) составляет $0.13 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сутки}^{-1}$.

51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
I теоретический тур	Задания

6. Установите, сколько дней потребуется данной колонии для деградации 1% массы PET-гранулята, если он состоит из частиц сферической формы диаметром 1 см и плотностью $1.45 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

Ранее возможность гидролиза PET была продемонстрирована для фермента кутиназы, который в природе отвечает за схожий процесс – деградацию биополимера кутина, являющегося главным компонентом кутикулы, покрывающей листья растений. Основным мономером в биосинтезе кутина выступает соединение **D**, содержащее 70.54% C, 11.84% H и 17.62% O по массе.

7. Установите структуру **D** ($M < 300 \text{ г/моль}$), если оно является неразветвленным соединением, не содержащим хиральных атомов углерода.

8. Изобразите мономерное звено полимера, состоящего исключительно из **D**.

Задача 2

Белки построены из остатков α -аминокислот, соединённых пептидными связями между карбоксильной и аминогруппами. Наряду с этими каноническими (кодируемыми) α -аминокислотами существуют природные соединения, которые содержат амино- и кислотную группы, участвуют в метаболических процессах, но в состав белков не входят. Так, соединение **A** (молярная масса 125 г/моль), используемое в качестве лекарства и пищевой добавки, обладает существенно более сильными кислотными свойствами, чем α -аминокислоты.

1. Приведите по одному примеру оптически неактивной и оптически активной канонических α -аминокислот. Для последней изобразите в проекции Фишера тот изомер, который включается в состав белков при их биосинтезе. Укажите абсолютную (*R/S*) конфигурацию асимметрического центра.

A представляет собой белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде и плохо – в большинстве органических растворителей. pK_a (константы кислотности) кислотной и аммонийной групп для **A** равны 1.50 и 8.74, соответственно, а других ионогенных групп в **A** нет.

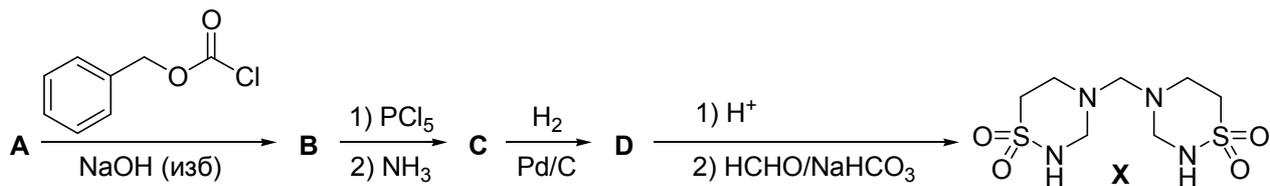
2. Приведите выражения для констант кислотности, приняв условное обозначение нейтральной формы **A** – **HA**, а значения констант кислотности $K_1 = K_a(\text{H}_2\text{A}^+)$ и $K_2 = K_a(\text{HA})$.

3. На примере аланина (2-аминопропановой кислоты) покажите, в какой форме преимущественно находятся аминокислоты в изоэлектрической точке (суммарный заряд всех форм аминокислоты равен нулю).

4. Рассчитайте pH раствора **A** в изоэлектрической точке.

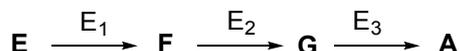
5. Какова мольная доля полностью незаряженной формы **A** в растворе, указанном в п. 4, в предположении, что ионизация ионогенных групп в **A** протекает независимо?

Вещество **X**, обладающее антимикробными свойствами, было впервые синтезировано из **A** по приведенной ниже схеме:



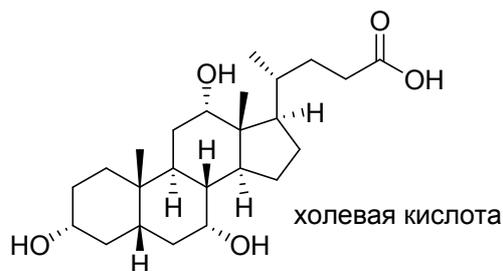
6. Изобразите структурные формулы **A** – **D**.

A играет важную роль для млекопитающих, большинство из которых способны к его биосинтезу из α -аминокислоты **E** в три последовательные ферментативные стадии (ферменты E_1 – E_3), приведенные ниже. Этот процесс включает только стадии декарбоксилирования и двухэлектронного окисления. Для некоторых млекопитающих **A** является незаменимым веществом ввиду низкой активности декарбоксилазы, что блокирует синтез на второй стадии и делает обязательным присутствие **A** в рационе.



7. Приведите трехстадийную схему биосинтеза **A** с указанием структур промежуточных продуктов и исходной аминокислоты **E**.

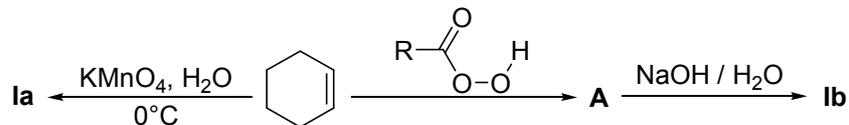
A в виде натриевой соли было впервые выделено из бычьей желчи. **A** входит в состав конъюгатов с желчными кислотами (в частности, холевой), при этом конъюгаты выполняют функцию поверхностно-активных веществ и способствуют эмульгированию жиров в кишечнике. В печени холевая кислота связывается с глицином или **A** с образованием конъюгатов **H** или **I**, соответственно.



8. Изобразите структурные формулы **H** и **I**. Какое из этих веществ является более сильным эмульгатором жиров? Обведите в выбранной молекуле функциональную группу, ответственную за бóльшую эмульгирующую способность.

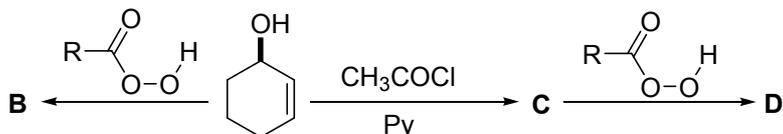
Задача 3

Реакции окисления алкенов являются одним из наиболее распространенных способов функционализации двойной связи в органическом синтезе:



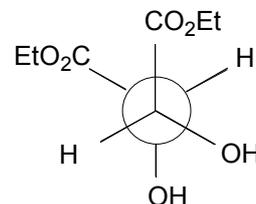
1. Напишите структурные формулы **A** и стереоизомеров **Ia** и **Ib**, учитывая, что молекулы **Ia** и **A** имеют плоскость симметрии, а **Ib** – нет.

Стереоселективность эпоксицирования циклогексенов, содержащих заместитель в аллильном положении, зависит от природы заместителя в цикле:



2. Напишите структурные формулы **B – D**, если направление эпоксицирования в одном из случаев контролируется стерическим фактором, а в другом – образованием межмолекулярной водородной связи, в которой донором водорода является заместитель в циклогексеновом фрагменте.

Шарплесс разработал энантиоселективный вариант реакции эпоксицирования аллиловых спиртов, основанный на использовании в качестве окислителя *t*-BuOOH и катализатора **Me(OR)_n** (**Me** – переходный металл) с хиральным лигандом – (+) или (–)-диэтилтарtratом ((+)-DET и (–)-DET, соответственно). Стереформула (–)-DET в виде проекции Ньюмена приведена справа.

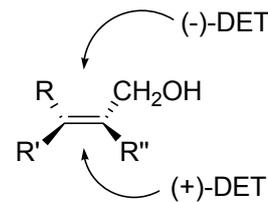


3. Изобразите структуру (–)-DET в виде проекции Фишера. Укажите, к *D*- или *L*-ряду он относится.

Рацемат (+)- и (–)-DET синтезируют из бут-2-ендиовой кислоты (**II**) действием RCO_3H с дальнейшей обработкой продукта $\text{NaOH} / \text{H}_2\text{O}$.

4. Напишите структурную формулу соединения **II**.
5. Определите алкоголь **Me(OR)_n**, если в спектре ЯМР ^1H имеется два сигнала (дублет и септет с относительной интенсивностью 6 : 1), а $\omega_{\text{C}} = 50.7\%$.

Для установления преобладающего энантиомера оксирана в этой реакции используют так называемое правило Шарплесса: молекулу производного аллилового спирта изображают в представленном справа виде. При использовании (–)-DET эпоксидный цикл образуется выше плоскости алкена, а при использовании (+)-DET цикл образуется ниже этой плоскости.



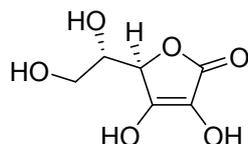
Окисление (*Z*)-тридец-2-ен-1-ола (**E**) системой *t*-BuOOH / **Me(OR)_n** / (–)-DET в эпоксид **F** – одна из стадий синтеза диспарлора (феромон непарного шелкопряда).

51-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2017	Астана
I теоретический тур	Задания

6. Напишите структуры **E** и **F**. Укажите конфигурацию (R/S) хиральных центров в **F**.

Задача 4

Окисление йодид-иона пероксидом водорода в кислой среде протекает медленно. Если же добавить вещество, быстро связывающее образующийся молекулярный иод, то окраска в течение некоторого времени вообще не появляется (индукционный период). Так, когда при pH 4.5 смешали H_2O_2 , KI (конечные концентрации 0.125 М и 0.05 М, соответственно) и аскорбиновую кислоту (АК, см. рисунок; конечные концентрации $1.25 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-4}$ и $1.25 \cdot 10^{-3}$ М), то окраска йода появилась через $\tau = 4, 16$ и 40 с, соответственно.



1. Запишите:

- медленную реакцию (1) окисления йодид-иона пероксидом водорода в кислой среде;
- быструю реакцию (2), замедляющую появление окраски молекулярного йода (дегидроаскорбиновую кислоту записывайте как $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$);
- уравнение, связывающее время появления окраски τ с концентрацией аскорбиновой кислоты в растворе (рассчитайте численное значение константы связи);
- кинетическое уравнение скорости расщедования H_2O_2 по реакции (1) при постоянном значении pH, учитывая, что она имеет первый порядок по йодид-иону (обозначьте константу скорости как k_1).

2. Учитывая, что скорости расщедования АК и реакции 1 равны, рассчитайте:

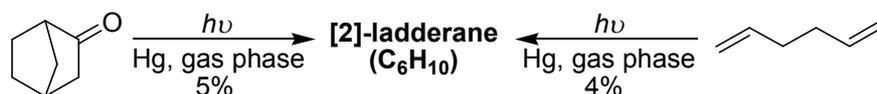
- скорость расщедования АК по реакции (2) в единицах моль/(л·с);
- константу скорости k_1 реакции (1), считая текущие концентрации компонентов равными исходным;
- продолжительность индукционного периода τ для 0.05 М H_2O_2 , 0.05 М KI и $1.25 \cdot 10^{-3}$ М АК при pH 4.5, считая текущие концентрации компонентов равными исходным.

3. Молибдат-ион катализирует окисление йодида пероксидом, поскольку надмолибденовая кислота H_2MoO_5 и ее анионы окисляют йодид быстрее, чем H_2O_2 .

- Считая, что молибдат целиком связан в H_2MoO_5 , запишите кинетическое уравнение для реакции окисления йодида пероксидом водорода в присутствии молибдата (константу скорости процесса с участием молибдата обозначайте k_{Mo}).
- Оцените значение константы k_{Mo} в присутствии $1 \cdot 10^{-4}$ М MoO_4^{2-} , если для условий, указанных в п. 2 с, индукционный период составил 50 с.
- Рассчитайте продолжительность индукционного периода для $3 \cdot 10^{-4}$ М молибдата.

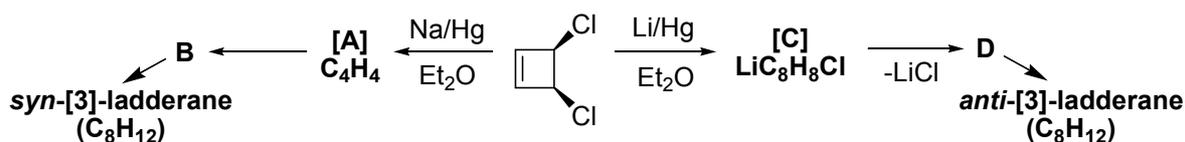
Задача 5

Ладдераны – это интересный класс углеводородов, структурный фрагмент которых, несмотря на необычность структуры, присутствует в природе в составе липидов планктомицетов, осуществляющих анаммокс — процесс анаэробного окисления аммиака. Простейший [2]-ладдеран имеет брутто-формулу C_6H_{10} и может быть получен с низким выходом при фотолизе норборнан-2-она или 1,5-гексадиена.



1. Расшифруйте структуру [2]-ладдерана, если известно, что он имеет 3 сигнала в 1H ЯМР спектре и 2 сигнала в спектре ^{13}C ЯМР, а также не имеет свободновращающихся связей. Назовите его по номенклатуре ИЮПАК.

[3]-Ладдеран имеет брутто-формулу C_8H_{12} , и может существовать в виде 2-х стерео-изомеров: *анти*-[3]-ладдерана, который имеет плоскость симметрии и ось симметрии 2-го порядка, и *син*-[3]-ладдеран, который имеет две плоскости симметрии соответственно. Оба изомера были синтезированы из *цис*-3,4-дихлорциклобут-1-ена. При обработке этого соединения амальгамой натрия генерируется высокоактивный интермедиат **A** (C_4H_4), который тут же димеризуется с образованием соединения **B**. Каталитическое гидрирование **B** приводит к *син*-[3]-ладдерану. В случае обработки *цис*-3,4-дихлорциклобут-1-ена амальгамой лития образуется промежуточное металлорганическое соединение **C** (LiC_8H_8Cl), которое спонтанно элиминирует хлорид лития с образованием углеводорода **D**, каталитическое гидрирование которого приводит к *анти*-[3]-ладдерану.



2. Расшифруйте структуру [3]-ладдеранов, соединений **B**, **D**, а также интермедиатов **A** и **C**.
3. Приведите общую структурную формулу $[n]$ -ладдерана без учета стереохимии.

Анаэробная бактерия *Candidatus Brocadia anammoxidans* использует превращения NO_2^- и NH_4^+ в N_2 и H_2O как источник энергии для жизнедеятельности. Органелла, в которой происходит этот процесс, окружена крайне необычной мембраной, 90% липидной компоненты которой состоит из кислоты $C_{20}H_{30}O_2$, названной *пентациклоанаммоксовой*. Известно, что: а) структурным элементом этой кислоты является [5]-ладдеран, который содержит только *анти*-сочленение; б) в структуре этой кислоты содержится 9 третичных атомов углерода и не содержится четвертичных; в) атом углерода ладдеранового скелета, содержащий заместитель, имеет абсолютную *S*-конфигурацию.

4. Расшифруйте структуру **пентациклоанаммоксовой кислоты**.

Задача 6

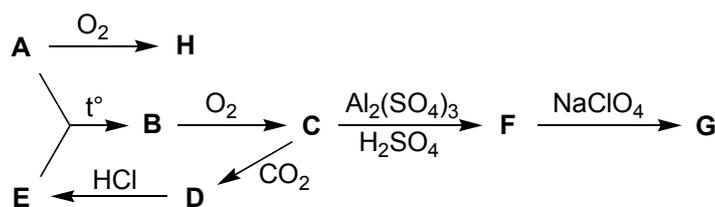
С открытием электричества произошел серьезный рывок в химии: рождение электрохимии, открытие новых элементов и т.д. В 1807 году Гемфри Дэви получил металлы **A** и **B** путем электролиза расплавов их соединений. Реакционная способность этих элементов не знает себе равных, поэтому находясь на воздухе, они быстро превращаются в смесь из оксидов, пероксидов, нитридов, карбонатов и пр.



Г. Дэви (1778 – 1829)

При горении **B** на воздухе образуется оранжевое вещество **C** ($\omega(\text{O}) = 45\%$), а горение **A** вызывает образование другого кислородного соединения светло-жёлтого цвета **H** ($\omega(\text{O}) = 41\%$). Оба соединения **C** и **H** используются для регенерации кислорода на подводных лодках и космических кораблях. В основе такого процесса лежит взаимодействие **C** с углекислым газом, приводящее к образованию **D** и выделению кислорода. Упаривая раствор, полученный взаимодействием **D** с соляной кислотой, можно получить вещество **E** – исходное вещество из которого в промышленности получают **B** взаимодействием с **A**, даже чаще, чем электролизом. Этот процесс происходит в колонне из нержавеющей стали: сверху вниз движется расплав **E**, а снизу вверх пары **A**. Пары **B** возгоняются и конденсируются в холодильнике. При охлаждении раствора, полученного добавлением вещества **C** к подкисленному серной кислотой раствору сульфата алюминия, выделяются бесцветные хорошо ограненные кристаллы **F**. При действии на раствор вещества **F** раствором перхлората натрия, выпадает белый осадок **G** – одно из немногих малорастворимых соединений металла **B**.

1. Назовите все вещества **A** – **H**, и напишите уравнения реакций, согласно схеме:



2. С чем связан сдвиг равновесия в сторону продуктов в реакции получения металла **B** взаимодействием расплава **E** с парами **A**? В листе ответов укажите верное.

Как правило, **A** и **B** во всех соединениях проявляют положительную степень окисления, однако, существуют примеры комплексных соединений, в которых эти металлы присутствуют в отрицательной степени окисления.

3. Среди приведенных в листе ответов лигандов, укажите те, в комплексных соединениях которых существует **A** с отрицательной степенью окисления.

Известно образование интерметаллического соединения между **A** и **B**, причем мольная доля **B** в нем составляет 33.3%.

4. Определите состав интерметаллида.

Задача 7

Существует много видов цемента, но наиболее распространенным является портландцемент. Более чем на 90% он состоит из молотого клинкера, примерный состав которого приведен в таблице. Свойства портландцемента в основном определяются содержанием в клинкере силикатов кальция **X** и **Y**, в которых его массовая доля соответственно равна 52.66% и 46.54%. В первой строчке таблицы приведены также принятые международные обозначения (в химии цемента) указанных компонентов клинкера. В действительности в клинкере содержится около 2–3% по массе минорных компонентов (оксиды калия, натрия, фосфора, марганца, серы, водорода и др. в связанном состоянии, попадающие из исходных природных минералов), однако в наших расчетах мы их учитывать не будем.

Обозначение			C₄AF	C₃A	M
Состав	X	Y	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	Ca ₃ Al ₂ O ₆	MgO
ω, %	62.0	16.0	8.50	12.0	1.50

В качестве сырья используют природные минералы: известняк, глину (каолинит Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), периклаз (MgO), железную (Fe₂O₃) руду и кварцевый песок. Учтите, что все указанные природные минералы в качестве примеси содержат (по массе) 8.50 % SiO₂, кроме того железная руда – 4.10% Al₂O₃ и глина – 4.60% Fe₂O₃. Исходные компоненты смешивают в нужной пропорции и подвергают обжигу при 1500°C на воздухе в специальных вращающихся печах и получают клинкер. После охлаждения и размалывания клинкер смешивают с гипсом (в условиях процесса он обезвоживается, превращаясь в алебастр) и получают портландцемент. Количество добавляемого гипса должно быть таким, чтобы в конечном продукте его содержание в пересчете на оксид серы(VI) составляло 3.00% по массе.

Поскольку состав поступающего природного минерального сырья изменяется, то в процессе получения клинкера необходимо постоянно корректировать исходную смесь, изменяя соотношение между компонентами. Сильнее всего на свойства портландцемента влияет количественное соотношение между **X** и **Y**, которое зависит от соотношения CaO, SiO₂, Al₂O₃ и Fe₂O₃ в клинкере. Для контроля за этим соотношением используют коэффициент LSF (*англ. Lime Saturation Factor*), величину которого рассчитывают на основе массовых долей указанных оксидов, входящих в состав только соединений, из которых состоит клинкер:

$$LSF = \frac{\omega(\text{CaO})}{2.80 \cdot \omega(\text{SiO}_2) + 1.18 \cdot \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.650 \cdot \omega(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

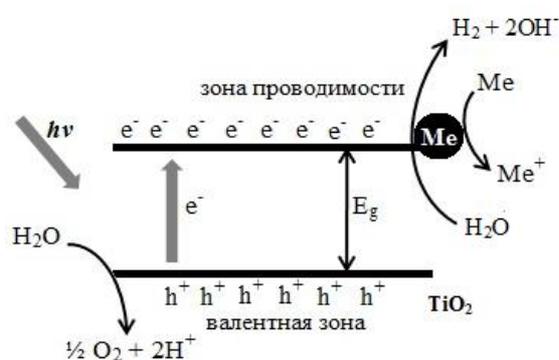
LSF характеризует соотношение между количествами **X** и **Y**, а также степень связанности CaO в клинкере. Если LSF = 1, то это означает, что присутствует только **X** и нет **Y**, а если LSF > 1, то к тому же в клинкере присутствует несвязанный CaO. По величине LSF также судят о соответствии состава цемента некоторому «стандартному составу», что позволяет ожидать от него предсказуемых свойств.

1. Установите формулы **X** и **Y**, а также приведите их международные обозначения.
2. Вычислите массы всех компонентов, необходимых для производства 100 т портландцемента.
3. Рассчитайте массовые доли всех оксидов в портландцементе.
4. Рассчитайте LSF для портландцемента указанного состава. Приведите ваши расчеты.

При расчетах используйте округленные до целых значения относительных атомных масс элементов, в конечных численных результатах должно быть не менее трех значащих цифр.

Задача 8

Водород – перспективный возобновляемый энергоноситель. Одним из способов получения водорода, является фотокаталитическое разложение воды. Механизм процесса изображен на рисунке. В качестве примера катализатора процесса можно привести диоксид титана. При возбуждении светом с энергией фотонов больше ширины запрещенной зоны полупроводника (E_g), электроны переходят в зону проводимости, а на их месте в валентной зоне остаются дырки (h^+). Эффективность процесса снижается ввиду быстрой рекомбинации пар e^-h^+ . Для разделения зарядов катализатор допируют переходными металлами.



1. Выпишите из таблицы металлы, добавление которых может повысить эффективность фотокаталитического разложения воды.

Ион	$E^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}), \text{В}$
Fe^{3+}	-0.037
Mn^{2+}	-1.19
Co^{2+}	-0.28
Ce^{3+}	-2.34

Ион	$E^0(\text{Me}^{n+}/\text{Me}), \text{В}$
Pt^{2+}	1.12
Ru^{2+}	0.445
Cu^{2+}	0.521
Ag^+	0.7996

В системах, состоящих из частиц размером меньше 100 нм, часто наблюдаются размерные эффекты – зависимость физико-химических свойств вещества от размера его частиц. Для ширины запрещенной зоны эта зависимость для полупроводникового оксида выражается формулой

$$E_g(R) = E_{g0} + \frac{a}{R^2} - \frac{b}{R},$$

где E_{g0} – ширина запрещенной зоны объемной фазы, $\mu = m_e^* \cdot m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ – приведенная масса эффективных масс электрона (m_e^*) и дырки (m_h^*), ϵ_0 – электрическая постоянная, ϵ – диэлектрическая проницаемость, e – заряд электрона, R – радиус частицы, $a = h^2/8\mu$, $b = 1.8e^2/4\pi\epsilon\epsilon_0$.

2. а) Рассчитайте E_g для наночастицы TiO_2 радиусом $R = 2$ нм, если $E_{g0} = 3.0$ эВ, $\varepsilon = 184$, $\mu = 0.74 m_e$; б) В какую сторону для наночастицы сдвигается длина волны излучения, инициирующего проводимость, по сравнению с объёмной фазой? с) Рассчитайте эффективные массы электрона и дырки, если $m_e^* = 12.5 m_h^*$.

Эффективность фотокаталитического получения водорода можно оценить с помощью квантового выхода ϕ – отношения количества «эффективных» электронов (n_e) к количеству фотонов (n_p), генерируемых источником света в единицу времени.

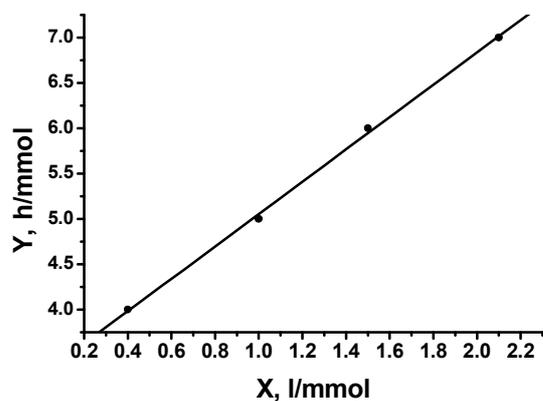
3. Рассчитайте квантовый выход n_e/n_p (%). Максимальная скорость образования водорода для данного катализатора $V_{\text{макс}} = 5.6$ мкмоль/мин, мощность источника света $P = 67$ мВт, длина волны света 421 нм.

Кинетику реакции, протекающей на поверхности фотокатализатора, можно описать с помощью модели Ленгмюра – Хиншельвуда:



где Z – центры адсорбции, A – некоторый органический субстрат, P – продукт реакции, K_A – константа адсорбции, k – константа скорости реакции. Скорость выделения водорода в такой реакции определяется как

$W(\text{H}_2) = kn_A$, где $n_A = \frac{K_A C_{0A}}{1 + K_A C_{0A}}$ – степень покрытия поверхности. При линеаризации кривой $W(\text{H}_2)$ было получено уравнение $y = 3.27 + 1.78x$ (см. рисунок).



4. а) Определите, каким переменным на графике соответствуют оси x и y ; б) Вычислите значения константы скорости и адсорбции.

Физические константы: $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^8$ м·с $^{-1}$,
 1 эВ = $1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж, $m_e = 9.1 \cdot 10^{-31}$ кг, $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл.