

51 Международная олимпиада школьников по химии



51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019

Отборочная олимпиада

Теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

19 июня 2019 г.

Фамилия _____

Задача 1. Разноцветный минерал (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего:
Очки	3	2	1	2	3	2	2	2	1	18
Оценка										

Природный минерал X встречается в природе в виде кристаллов, окрашенных в желтый, зеленый, синий, красный и фиолетовый цвета. Бесцветные кристаллы редки.

1. Определите формулу вещества X, если известно, что взвесь, полученная при обработке порошка X серной кислотой, способна растворять оконное стекло, а массовые доли двух элементов, входящих в состав X, различаются меньше, чем на 5%.

2. В природном минерале X в катионной подрешетке позиции металла могут занять атомы хрома. Запишите электронную конфигурацию атома хрома, находящегося в той же степени окисления, что и металл, входящий в состав минерала.

3. Назовите координационные полиэдры катиона и аниона, входящих в состав X.

4. Представьте диаграмму расщепления иона хрома в кристаллическом поле, создаваемом кристаллической структурой X.

Фамилия _____

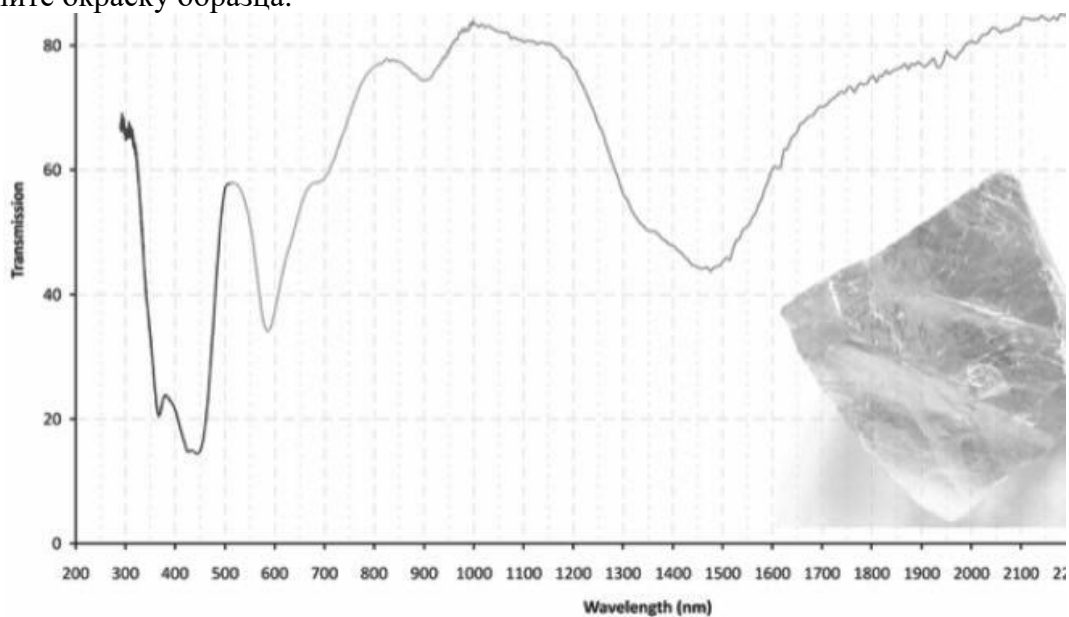
5. Рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем и магнитный момент.

$\text{ЭСКП} = \underline{\hspace{2cm}}$	$\mu = \underline{\hspace{2cm}}$
--	----------------------------------

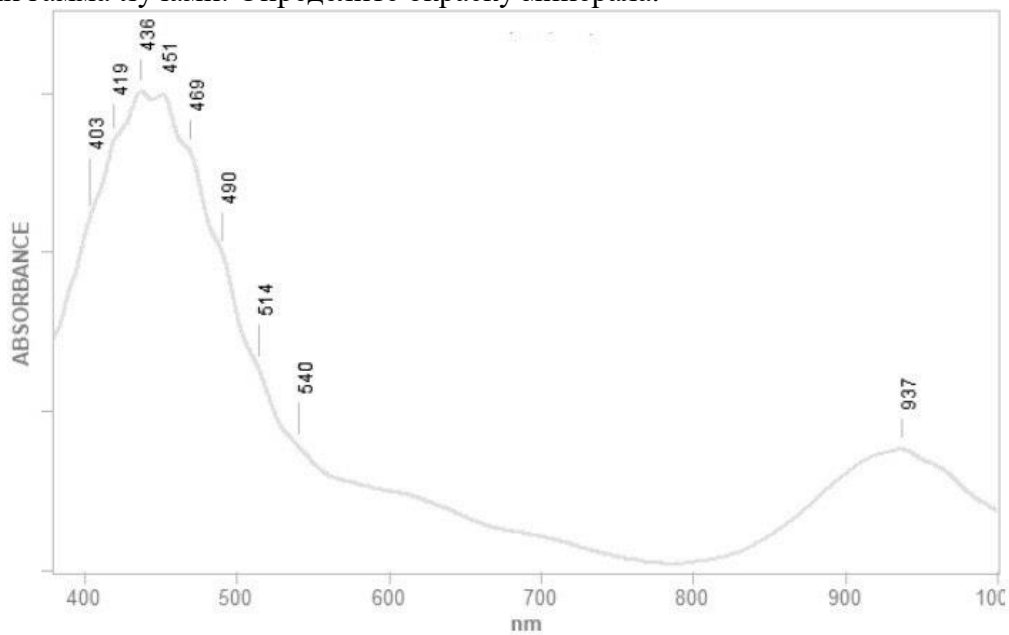
6. Мелкий порошок X растворяется при обработке его горячим раствором ДТРА – диэтилтриаминпентауксусной кислоты $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$. Изобразите строение комплексного аниона, зная, что координационное число металла в нем такое же, как в X.

Фамилия _____

7. На рисунке приведен спектр **пропускания** одного из природных камней X. Определите окраску образца.



8. На рисунке ниже представлен спектр **поглощения** бесцветного минерала X после его обработки гамма-лучами. Определите окраску минерала.

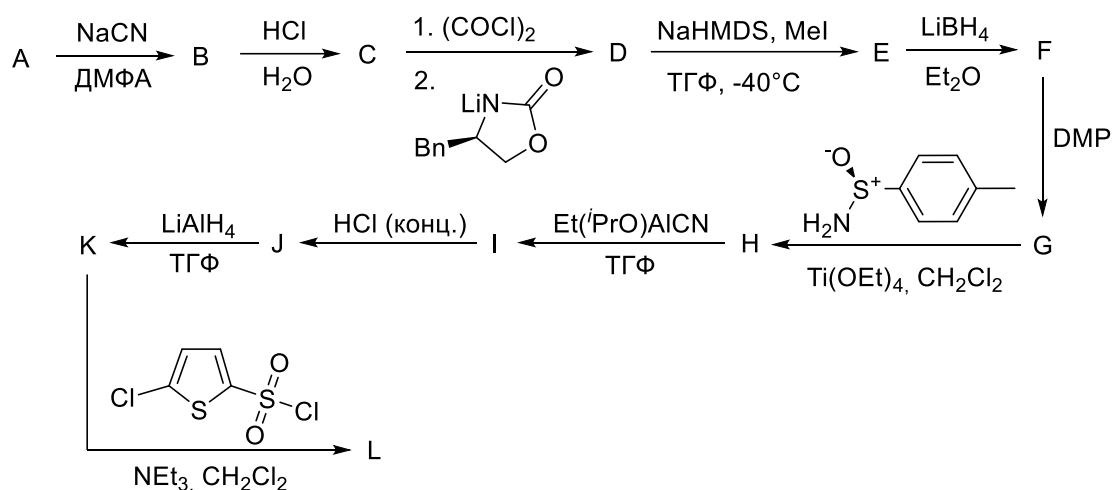


9. Чем может быть вызвана окраска образца, возникшая после облучения?

Задача 2. Органический синтез (10 баллов)

Вопрос	А	Б	В	Г	Д	Е	Сумма
Очки	18	3	4	2	18	5	50
Оценка							

1. Создание асимметрических центров является важнейшей задачей в синтезе биологически-активных соединений. Одним из наиболее эффективных методов создания асимметрических центров является использование хиральных вспомогательных групп. Ниже приведен асимметрический синтез соединения **L**, являющегося потенциальным лекарством от болезни Альцгеймера (после каждой стадии подразумевается водная обработка реакционной смеси):



DMFA = *N,N*-диметилформамид, *ТГФ* = тетрагидрофуран, *NaHMDS* = гексаметилдисилазид натрия, *DMP* = периодинан Десса-Мартина

Спектральные данные:

В масс-спектре вещества **A** наблюдается молекулярный ион с $m/z = 223,931$.

^1H ЯМР спектр вещества **C** (м.д.): 11.0 (уш. синглет, 1H), 2.30 (триплет, 2H), 2.08 (триплет кватетов, 2H).

^{13}C ЯМР спектр вещества **C** с подавлением спин-спинового взаимодействия ^1H - ^{13}C (м.д.): 178.4, 126.5 (кватет, $KCCB = 232$ Гц), 35.3 (кватет, $KCCB = 32$ Гц), 17.9.

В масс-спектре вещества **C** наблюдается молекулярный ион с $m/z = 142.024$.

А. Приведите структурные формулы соединений **A-L** (12 баллов). Для веществ **E, H, I** укажите стереохимию асимметрических центров с использованием клиновидных проекций (6 баллов).

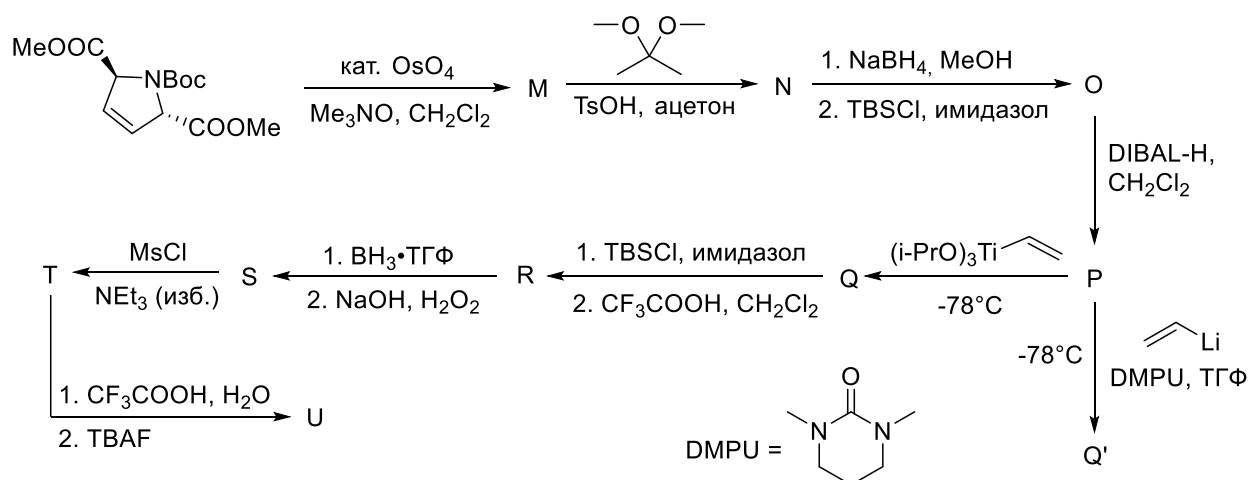
Б. Проведите отнесение сигналов в ^1H ЯМР спектре вещества **C**, изобразив его структурную формулу и подписав химический сдвиг рядом с каждой группой протонов (3 балла).

Фамилия _____

В. Проведите отнесение сигналов в ^{13}C ЯМР спектре вещества **С**, изобразив его структурную формулу и подписав химический сдвиг рядом с каждым углеродом (2 балла). Почему в ^{13}C ЯМР спектре вещества **С** наблюдается спин-спиновое взаимодействие, несмотря на подавление взаимодействия с протонами (2 балла)?

Г. Замещенным аналогом какого природного соединения является вещество **Ж**? Приведите его тривиальное название (2 балла).

2. Иногда хиральные вещества получают в виде рацемической смеси, однако относительная конфигурация стереоцентров должна быть жестко задана. Для этой цели используют диастереоселективные реакции. Ниже приведен диастереоселективный синтез ингибитора α -глюкозидазы **U**:



TBS = трет-бутилдиметилсилил, *DIBAL-H* = диизобутилалюминийгидрид, *Ms* = метансульфонил, *TBAF* = фторид тетрабутиламмония

Д. Приведите структурные формулы веществ **М-U**, указывая конфигурацию стереоцентров с помощью клиновидных проекций (18 баллов).

Е. Приведите структуру вещества **Q'** (с указанием конфигурации стереоцентров), селективно образующегося при замене титанового реагента на литиевый (3 балла). Какую роль выполняет **DMPU** (2 балла)?

Фамилия _____

Бланк ответов

А. Структурные формулы веществ **A-L**. Для веществ **E, H, I** укажите стереохимию.

A	B	C
D	E	F
G	H	I
J	K	L

Б. Изобразите структурную формулу **C** и проведите отнесение сигналов в спектре ^1H ЯМР (11.0, 2.30, 2.08 м.д.).

--

Фамилия _____

В. Изобразите структурную формулу **С** и проведите отнесение сигналов в спектре ^{13}C ЯМР (178.4, 126.5, 35.3, 17.9. м.д.).

--

Почему наблюдается ССВ в спектре ^{13}C ЯМР?

--

Г. Тривиальное название природного аналога **Ж**: _____

Д. Структурные формулы веществ **М-U**, с указанием стереохимии:

М	Н	О
Р	Q	R
S	T	U

Фамилия _____

Е.

Структура Q'

Роль DMPU:

Фамилия _____

Задача 3. Определение рутения (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего:
Очки	5	15	20	15	5	20	20	100
Оценка								

А. К 60 мл водного раствора трихлорида рутения приливают 3 мл 2%-го раствора 8-Ох, рН доводят до значения 4-6.5 при помощи буферного раствора. Полученную смесь нагревают в течение 30 мин при 85°C для образования комплекса. После охлаждения до комнатной температуры комплекс экстрагируют хлороформом. Полученный экстракт фотометрируют при длине волны 430 нм.

1. Приведите структурную формулу 8-гидроксихинолина.

2. Для установления состава комплекса Ru(III) – 8-Ох была проанализирована серия растворов с общей суммарной концентрацией $C_{Ru} + C_{8-Ох} = 7.92 \cdot 10^{-6}$ моль/л. На основании полученных данных из таблицы определите состав образовавшегося комплекса и рассчитайте коэффициент молярного поглощения (ϵ).

$C_{Ru} \cdot 10^6$, моль/л	A ($\lambda = 430$ нм, $l = 10$ см)
0.40	0.601
1.19	0.658
1.98	0.823
2.77	0.576
3.56	0.494
4.36	0.412
5.15	0.329
5.94	0.247
6.73	0.165

Фамилия _____

3. Комплекс рутения экстрагировали из 60 мл водного раствора хлороформом общим объемом 25 мл. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения (%) рутения, при условии, что в водной фазе его исходная концентрация равна 90 мкг/мл, а концентрация после экстракции – 0.22 мкг/мл. За сколько последовательных экстракций можно перевести рутений из водной фазы в слой хлороформа порциями по 1 мл при такой степени извлечения?

Б. Ru(IV) определяли методом окислительно-восстановительного титрования. Точку эквивалентности регистрировали потенциометрически относительно каломельного электрода. Титрант генерировали электрохимически из раствора 0.04 М CuSO₄ в 0.25 М HCl.

4. Запишите уравнение генерации титранта на Pt электроде.

5. В этом процессе Pt электрод является

анодом

катодом

В одном опыте на титрование 20.00 мл 1.720 мМ раствора [RuCl₆]²⁻ потребовалось проводить генерацию титранта при токе 9.685 мА в течение 5 мин 43 с.

6. Определите, до какой степени окисления восстанавливается рутений (IV). Подтвердите ответ расчетом.

Фамилия _____

7. Рассчитайте скачок титрования в указанной системе (общая концентрация рутения – 1.720 мМ, общая концентрация меди – 0.04 М, концентрация несвязанного с рутением хлорида – 0.25 М), приняв его как разность между потенциалами в системе при степенях оттитрованности 99% и 101%.

Учтите, что восстановленная форма рутения в данной системе также является хлоридным комплексом – $[\text{RuCl}_6]^{n-}$. Гидролизом и образованием хлоридных комплексов меди (II) при расчетах пренебрегите.

Стандартные потенциалы редокс-пар, константы устойчивости комплексов и произведение растворимости CuCl приведены ниже.

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ В},$$

$$K_s(\text{CuCl}) = 1.2 \cdot 10^{-6},$$

$$\beta_1([\text{CuCl}]) = 7.4 \cdot 10^4,$$

$$\beta_2([\text{CuCl}_2]^-) = 3 \cdot 10^5,$$

$$\beta_3([\text{CuCl}_3]^{2-}) = 5 \cdot 10^6,$$

$$E^0(\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{n+}) = 0.249 \text{ В},$$

$$\lg \beta_6([\text{RuCl}_6]^{2-}) = 25.3,$$

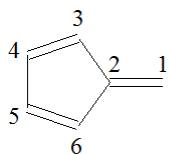
$$\lg \beta_6([\text{RuCl}_6]^{n-}) = 18.7.$$

Фамилия _____

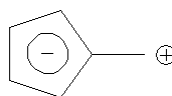
Задача 4. Фульвен (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	Всего:
Очки	4	4	3	11
Оценка				

Фульвен (лат. *fulvus* – рыжий) – углеводород, примечательный поглощением света в видимой области спектра ($\lambda_{\max} = 370$ нм), что нехарактерно для столь малых органических молекул, а также наличием заметного дипольного момента. Последнее обстоятельство может быть объяснено наличием двух резонансных структур фульвена: неполярной и ионной.



неполярная



ионная

1. В таблице ниже приведены энергии орбиталей фульвена и коэффициенты в разложении молекулярных орбиталей по атомным (см. нумерацию атомов выше). Рассчитайте недостающие коэффициенты.

ϵ	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
$\alpha+2.11491\beta$	0.247276	0.522966	0.429374	0.385121	0.385121	0.429374
$\alpha+\beta$	0.5	0.5	0	-0.5	-0.5	0
$\alpha+0.618034\beta$	0	0	-0.601501	-0.371748	0.371748	0.601501
$\alpha-0.254102\beta$	XXX	XXX	-0.350542	0.279516	0.279516	-0.350542
$\alpha-1.61803\beta$	0	0	0.371748	-0.601501	0.601501	-0.371748
$\alpha-1.86081\beta$	0.356568	-0.663504	XXX	-0.153468	-0.153468	XXX

недостающий C_1 : _____ недостающий C_2 : _____

недостающий C_3 : _____ недостающий C_6 : _____

2. Допустим, что волновая функция фульвена представима в виде линейной комбинации волновых функций двух его резонансных форм: $\Psi = C_{\text{нп}}\Psi_{\text{нп}} + C_{\text{ион}}\Psi_{\text{ион}}$. Рассчитайте модули коэффициентов $C_{\text{нп}}$ и $C_{\text{ион}}$ основываясь на рассчитанных вами по методу Хюккеля зарядах, которые локализованы на метиленовом остатке и на пятичленном кольце.

$|C_{\text{нп}}|$: _____

$|C_{\text{ион}}|$: _____

Фамилия _____

3. Рассчитайте $\Delta_r H^\circ$ реакции изомеризации фульвена в бензол. Считайте, что: а) при поглощении фульвеном света с длиной волны 370 нм электрон переходит с высшей занятой на низшую свободную орбиталь; б) тепловой эффект реакции изомеризации обусловлен только изменением энергии π -системы; в) величины α и β одинаковы для бензола и фульвена.

Расчет

$\Delta_r H^\circ =$ _____ кДж/моль

Примечание: во всей задаче ответы считаются правильными при ошибке не более 3%.

Справочная информация

$$h = 2\pi\hbar = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Фамилия _____

Задача 5. Электрохимия (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего:
Очки	1	2	6	1	1	2	7	20
Оценка								

1. В настоящее время широко используется хингидронный электрод. В этом электроде в качестве окисленной формы выступает хинон (Q), а в качестве восстановленной – гидрохинон (QH₂). Запишите уравнение реакции, протекающей в системе, состоящей из хингидронного и стандартного водородного электродов.

2. Для реакции окисления гидрохинона перекисью водорода стандартное изменение энергии Гиббса составляет $\Delta G^\circ = -220.65$ кДж/моль при комнатной температуре. Запишите уравнение соответствующей реакции и рассчитайте стандартное значение ЭДС, возникающей в данной цепи.

Уравнение:

 $\varepsilon^\circ = \text{_____ В}$

3. Пользуясь данными, приведёнными в таблице, рассчитайте стандартный потенциал хингидронного электрода.

Фамилия _____

$$E^\circ(Q/QH_2) = \text{_____ В}$$

4. Одно из преимуществ хингидронного электрода состоит в том, что его окислительно-восстановительный потенциал можно варьировать, вводя различные заместители в бензольное кольцо. Например, если вместо хинона использовать нитропроизводные (QNO_2/QH_2NO_2), стандартный потенциал станет равен 0.744 В; а в случае тиопроизводных (QSM_e/QH_2SM_e) потенциал равен 0.605В. Объясните, почему заместители влияют таким образом?

5. Какую максимальную работу можно извлечь в цепи, работа которой основана на реакции между QNO_2 и QH_2SM_e ?

$$W = \text{_____ кДж/моль}$$

Хинон-гидрохинонная пара встречается в дыхательных системах. В данный момент ученые работают над созданием искусственных аналогов. В одном из подобных элементов используется сочетание хингидронного электрода и кобальтово-медных оксидных катализаторов. В каталитической части элемента гидрохинон окисляется кислородом воздуха до хинона, затем хинон переносится во вторую часть топливного элемента. Там хингидронный элемент выступает в роли катода, а в качестве анода служит водородный электрод.

Фамилия _____

6. Запишите уравнения полуреакций, протекающих при работе этого элемента, и суммарное уравнение.

В одном из экспериментов тестировали работу элемента в следующем режиме. Через элемент при температуре 40 °С и атмосферном давлении пропускали поток воздуха (считайте, что в воздухе 21% кислорода и 78% азота) со скоростью 60 мл/мин, а также поток водорода со скоростью 20 мл/мин (температура и давление те же).

7. Рассчитайте стандартную ЭДС, которая возникала в топливном элементе в ходе эксперимента, максимальную мощность, вырабатываемую элементом при этих условиях, и КПД.

$\varepsilon^\circ = \text{_____ В}$ $P = \text{_____ Вт}$ $\text{КПД} = \text{_____ \%}$

Термодинамические данные.

	H ₂ O ₂	H ₂ O	H ₂	O ₂
$\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	-187.36	-285.84	0	0
S° , Дж/моль/К	105.86	69.96	130.52	205.03

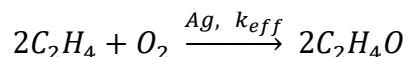
Фамилия _____

Задача 6. Кинетика и катализ (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	1	2	2	2	2,5	3	1	13,5
Оценка								

Указание: используйте закон действующих масс, записанный через концентрации.

Промышленно важный процесс получения окиси этилена из C_2H_4 и кислорода проводят при температуре $298^\circ C$ на серебряном катализаторе.



1. Запишите уравнения элементного баланса для этой реакции и выразите парциальное давление продукта через начальное и текущее парциальное давление кислорода.

C:
H:
O:
$p(C_2H_4O) =$

Был приготовлен катализатор – сферические частицы Ag среднего диаметра 40 нм. Каждая частица в среднем содержит 192 активных центра. В условиях данной задачи порядок по этилену первый, по кислороду – нулевой. Все реакторы имеют одинаковый объём (80 мл) и постоянную загрузку катализатора (1.5 г Ag).

Сперва реакция была изучена в закрытом реакторе. Использовали смесь аргона (90 об. %), этилена и кислорода в соотношении 1:1 при общем давлении 2.0 МПа. Через 10 минут в реакторе стало на 0.3 ммоль вещества меньше.

2. Рассчитайте k_{eff} с указанием единиц измерения.

Расчёт
$k_{eff} =$ _____

Фамилия _____

3. Рассчитайте начальный TOF катализатора с указанием единиц измерения.

Расчёт

TOF = _____

Реакция была изучена в проточном режиме в реакторе идеального смешения с двумя входами: через один с объёмной скоростью U_1 поступает этилен-аргоновая смесь с массовым содержанием C_2H_4 4.0%, а через другой – чистый кислород (U_2). В стационарном режиме давление в потоках и в реакторе составило 2.0 МПа. Температура потоков одинакова.

4. Вычислите соотношение объёмных потоков U_1 и U_2 , при котором этилен и кислород поступают в реактор в стехиометрическом количестве.

Расчёт

$U_1/U_2 =$ _____

5. Запишите выражения для скорости изменения концентрации всех участников реакции в проточном режиме и выразите из них глубину протекания реакции.

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} =$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} =$$

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} =$$

$$[C_2H_4O]_{ст}/[C_2H_4]_0 =$$

Фамилия _____

6. При фиксированном потоке кислорода 0.14 мл/с и при варьировании потока этилена максимальная достижимая конверсия этилена составляет 8.727%. Вычислите по этим данным соотношение объёмных потоков на входе, обеспечивающее эту оптимальную конверсию.

Расчёт

$U_1/U_2 =$ _____

7. При повышенной температуре катализируется конкурирующий процесс с образованием газа X. Изобразите структурную формулу X, если известно, что массовая доля углерода в нём лежит в интервале от 27 до 30%.

Фамилия _____

Задача 7. Химия полимеров (8 баллов)

Вопрос	1	2	3.1	3.2	3.3	Всего
Очки	7	4	9	6	4	30
Оценка						

Радикальная полимеризация метилметакрилата инициирована α, α' -азобисизобутиронитрилом при 80°C.

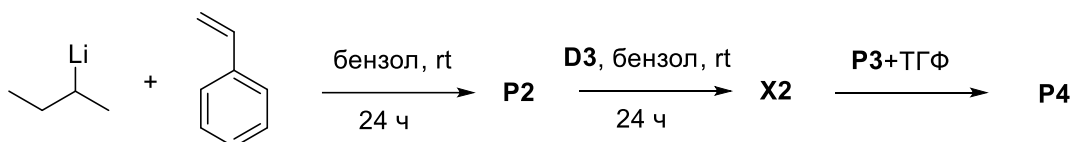
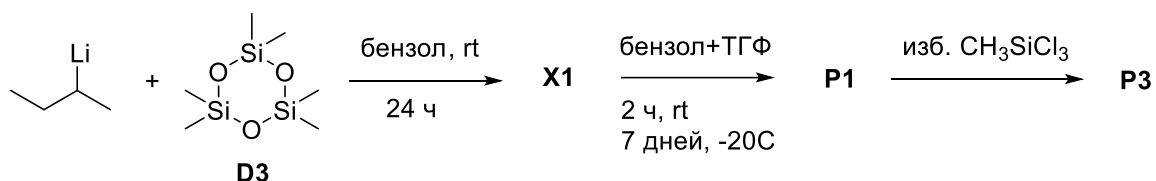
1. Изобразите схемы химических реакций, запишите соответствующие кинетические уравнения и выведите выражение для скорости полимеризации (расходования мономера), которые могут объяснить отклонение наблюдаемого порядка скорости полимеризации по инициатору от $\frac{1}{2}$.

2. Определите константу скорости k_t обрыва цепи на радикале TEMPO, если полимеризация 10 г стирола (плотность 0.89 г/см³) была проведена в присутствии $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л α, α' -азобисизобутиронитрила и $1.3 \cdot 10^{-5}$ моль/л TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-N-оксид). Степень полимеризации полученного продукта $P_n = 26$, константа скорости роста цепи $k_p = 311$ л/(моль·с).

Расчет.

$k_T =$ _____

Полимерный продукт **P4** был синтезирован по следующей схеме:



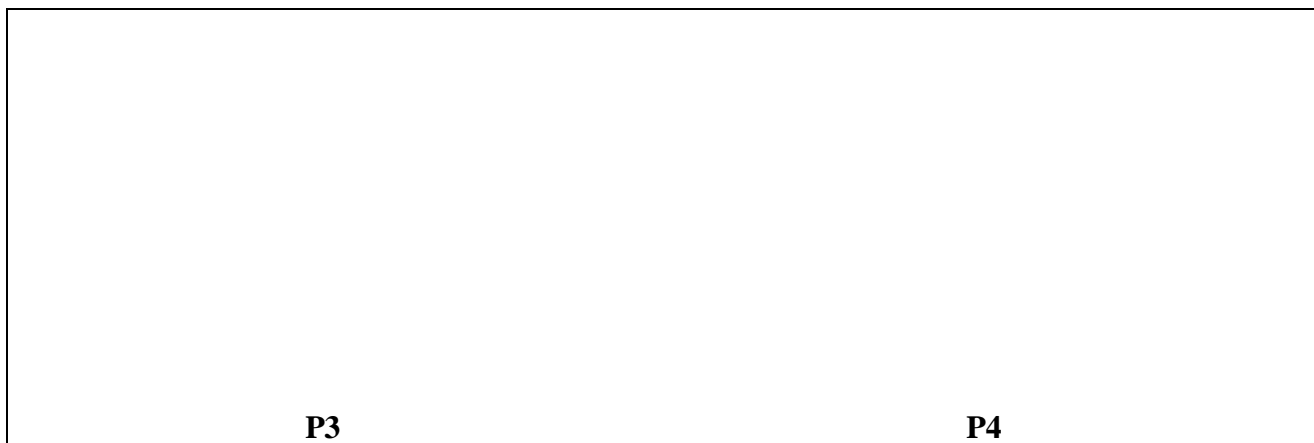
При ответах на вопросы ниже учтите, что соединение **D3** крайне медленно вступает в описанные реакции в среде чистого бензола и сравнительно быстро – в смеси бензола с ТГФ.

3.1. Изобразите структуры полимерных продуктов **P1–P4**.

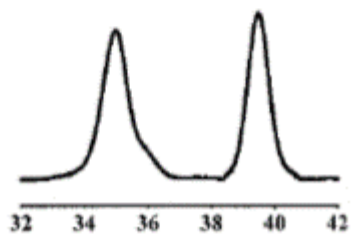
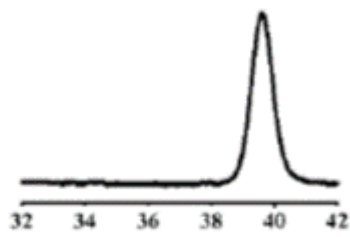
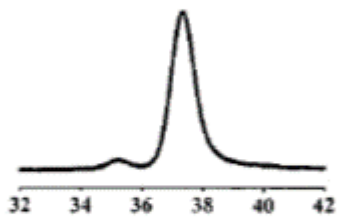
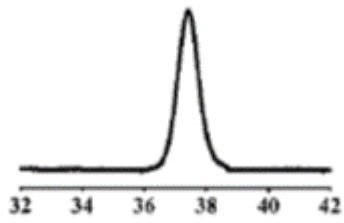
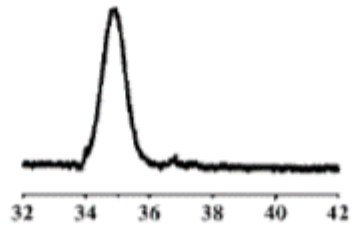
P1

P2

Фамилия _____



3.2. Ниже приведены хроматограммы (зависимость дифференциального показателя преломления от удерживаемого объема). Поставьте в соответствие каждой хроматограмме один из продуктов **P1–P4** (при необходимости укажите, были ли эти продукты фракционированы перед регистрацией хроматограммы). Для хроматограмм, содержащих дополнительные пики помимо соответствующих целевых продуктов, объясните появление дополнительных пиков (приведите структуры соответствующих побочных продуктов).



Фамилия _____

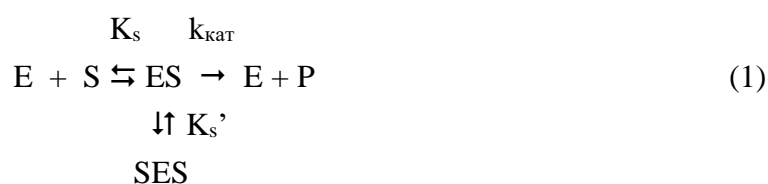
3.3. Для продукта **P4** перечислите сигналы в ^1H ЯМР спектре. Обозначьте каждый сигнал латинской буквой и укажите: а) положение соответствующего протона в структуре (допустимо использовать, не перерисовывая, структуру из вопроса 3.1), б) тип расщепления и в) относительную интегральную интенсивность (для сигналов, для которых это возможно).

Фамилия _____

Задача 8. Ингибирование субстратом (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	6	3	6	2	4	2	2	25
Оценка								

В ряде случаев при увеличении концентрации субстрата начальная скорость ферментативной реакции проходит через максимум и затем уменьшается. Чаще всего такой тип зависимости можно количественно описать, исходя из предположения об образовании тройного комплекса SES, не обладающего ферментативной активностью (смеха 1):



Примите следующие допущения:

- $[S]_0 \gg [E]_0$
- все равновесия в системе установились
- рассматриваются начальные условия, $[S] = [S]_0$.

1. Выведите выражение для начальной скорости ферментативной реакции v_0 .

$v_0 =$

Фамилия _____

2. Постройте схематически графики зависимости v_0 от $[E]_0$ и v_0 от $[S]_0$.

v_0 от $[E]_0$	v_0 от $[S]_0$
------------------	------------------

3. Проанализируйте полученное выражение для начальной скорости при высоких и низких концентрациях субстрата. Запишите выражения для этих условий и соответствующие упрощенные выражения для v_0 .

Низкая $[S]_0$	Высокая $[S]_0$
$v_0 =$	$v_0 =$

4. Совпадает ли какая-нибудь часть построенного графика зависимости v_0 от $[S]_0$ с таковой для двухстадийной схемы Михаэлиса-Ментен в отсутствии ингибирования субстратом?

Да Нет

Если да, то укажите, при каком условии _____

5. Предложите способ определения $k_{кат}$, K_s и K_s' из экспериментальных данных.

--

Фамилия _____

Ингибирование субстратом при высоких его концентрациях будет также наблюдаться, если тройной комплекс SES сохранит активность, но меньшую, чем фермент-субстратный комплекс ES ($\beta < 1$).

6. Запишите кинетическую схему для указанного случая.

7. Можно ли различить случаи полного и частичного отсутствия активности SES графически? Да Нет

Если да, то как?