

Общие указания

- В комплекте **10 задач**.
- Каждый сигнал дается звонком колокольчика.
- Начинайте выполнять задания после команды **START**. Вам дано **5 часов** на выполнение работы.
- Все результаты и ответы надо записать ручкой в соответствующие места на **листах ответов**. Используйте обратную сторону листов с вопросами в качестве черновика. Ответы, записанные вне отведенных для них мест, оцениваться не будут.
- Записывайте необходимые расчеты в соответствующие поля. Полные оценки за правильные ответы выставляются только при наличии расчетов.
- В вопросах с выбором ответа, **если вы хотите изменить свой ответ**, полностью закрасьте квадратик с неправильным ответом, а затем нарисуйте **новый квадратик рядом с ним** и отметьте новый вариант.
- Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Для уточнения формулировок Вы можете попросить английскую версию комплекта.
- Наблюдатели предупредят Вас за **30 минут** до окончания тура.
- Вы **должны прекратить** работу сразу после команды **STOP**. В противном случае результат теоретического тура будет аннулирован.
- Положите **все листы вместе с титульным листом** в конверт, когда наблюдатель скажет Вам это сделать. **Не запечатывайте** конверт.
- Вы не имеете права покидать рабочее место без разрешения. Если вам нужна помощь, поднимите соответствующую карточку (см. ниже).
- **Не рисуйте** ничего на QR-кодах или рядом с ними.

		
Мне нужно сходить в туалет, перекусить или сделать перерыв.	Мне нужно заполнить мою бутылку водой	Мне нужна официальная английская версия для уточнения

Значения карточек для коммуникации.

Удачи!

DELEGATION PRINT

Задачи и баллы

	Название	Число страниц задания	Число листов ответов	Очки	Баллы
1	Молекулярная визуализация	3	4	22	5
2	Электрохимическое восстановление CO ₂	4	6	33	5
3	Искусственный фотосинтез	4	6	29	6
4	Фторированные и гипервалентные соединения	6	4	34	6
5	Гидродесульфуризация	3	4	34.5	7
6	Прямая конверсия метана в метанол	3	5	32	7
7	Ферментативная кинетика	3	5	34	7
8	Реакция Назарова	3	3	31	5
9	Электролиз в органическом синтезе	6	5	29	6
10	Швейцария - страна фармацевтики	6	4	39	6
Всего					60

Физические константы и уравнения

Константы

Постоянная Планка	$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж с
Постоянная Больцмана	$k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ кг м ² с ⁻² К ⁻¹
Скорость света	$c = 2.998 \cdot 10^8$ м с ⁻¹
Элементарный заряд	$e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл
Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Постоянная Фарадея	$F = 96485$ Кл моль ⁻¹
Стандартное давление	$p_0 = 1 \cdot 10^5$ Па = 1 бар
СВЭ:	Стандартный водородный электрод ($p = 1$ бар)
Электронвольт	1 эВ = $1.602 \cdot 10^{-19}$ Дж
Электрический заряд / ток	1 Кл = 1 А · 1 с
Абсолютный ноль температуры	0 К = -273.15 °С
Ангстрем	1 Å = 10^{-10} м
пико (п)	10^{-12}
нано (н)	10^{-9}
микро (мк)	10^{-6}
милли (м)	10^{-3}
сантиметры (с)	10^{-2}
деци (д)	10^{-1}
кило (к)	10^3
мега (М)	10^6
гига (Г)	10^9
тера (Т)	10^{12}
Пи (π)	$\pi = 3.141592 \dots$
Число Эйлера	$e = 2.718281 \dots$

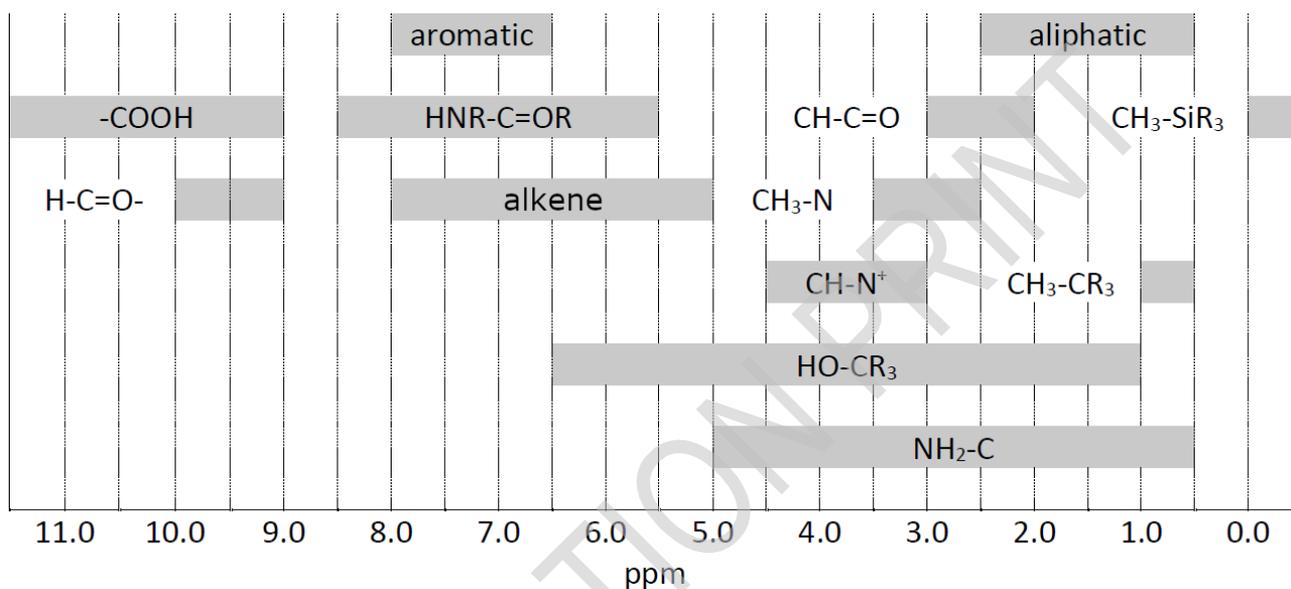
Уравнения

Уравнение идеального газа	$pV = nRT = Nk_B T$
Энергия Гиббса	$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -nFE_{cell}^\circ$ где n - число электронов
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Реакционное отношение Q для реакции: $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$	$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$
Уравнение Нернста	$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln Q$
Электрический ток	$I = Q/t$
Уравнение Фарадея	$I \cdot t = n \cdot z \cdot F$
Энергия заряда q в электрическом поле	$E = k \frac{q_1 q_2}{d}$
Уравнение Аррениуса	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$
Уравнение Бугера-Ламберта-Бера	$A = \lg(I_0/I_1) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Уравнение Гендерсона-Хассельбальха	$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Энергия фотона	$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$
Интегральные кинетические уравнения для реакций ...	
... нулевого порядка	$[A] = [A]_0 - kt$
... первого порядка	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
... второго порядка	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Период полупревращения для реакции первого порядка	$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$
Период полупревращения для реакции второго порядка	$t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 k}$
Радиоактивность	$A = k \cdot N$
Площадь поверхности сферы радиуса R	$A = 4\pi R^2$
Объем шара радиуса R	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$

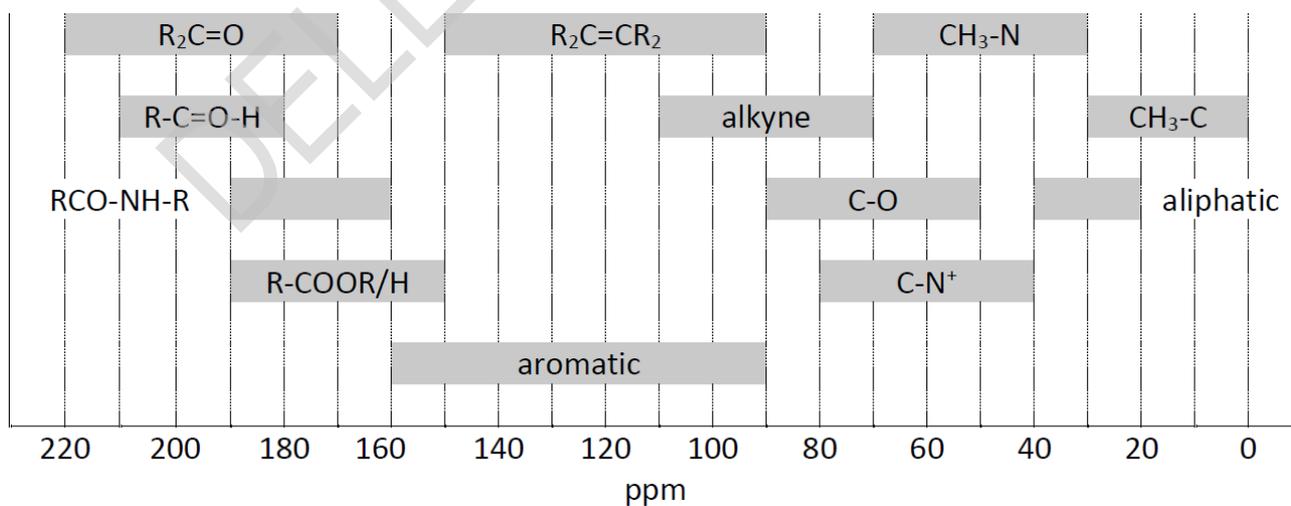
Периодическая система

1 H 1.008																	2 He 4.003			
3 Li 6.94	4 Be 9.01															9 F 19.00	10 Ne 20.18			
11 Na 22.99	12 Mg 24.31																		17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80			
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29			
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [212]			
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103	104 Rf [267]	105 Db [268]	106 Sg [269]	107 Bh [270]	108 Hs [270]	109 Mt [278]	110 Ds [281]	111 Rg [282]	112 Cn [285]	113 Nh [286]	114 Fl [289]	115 Mc [290]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]			
57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 140.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97						
89 Ac [227]	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [266]						

Таблица химических сдвигов ЯМР

Химические сдвиги ^1H ЯМР

aromatic = ароматический; aliphatic = алифатический; alkene = алкены

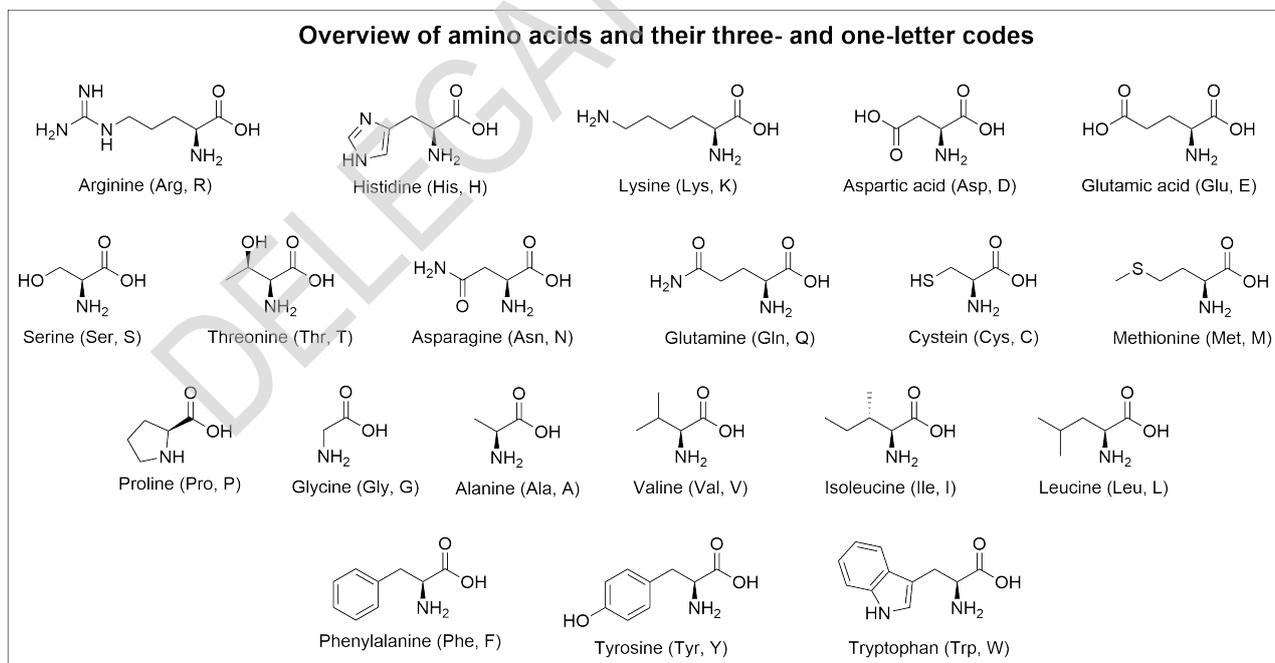
Химические сдвиги ^{13}C ЯМР

aromatic = ароматический; aliphatic = алифатический; alkyne = алкины

Константы спин-спинового взаимодействия ¹H ЯМР

Тип атома водорода	J _{ab} (Гц)
R ₂ CH _a H _b	4-20
R ₂ CH _a -CR ₂ H _b	2-12
R ₂ CH _a -CR ₂ -CR ₂ H _b	При свободном вращении: < 0.1; В противном случае (фиксированные): 1-8
RH _a C=CRH _b .	<i>цис</i> : 7-12; <i>транс</i> : 12-18
R ₂ C=CH _a H _b	0.5-3
RH _a C=CR-CR ₂ H _b .	0.5-2.5

Структуры аминокислот и их трёх- и однобуквенные обозначения



Молекулярная визуализация

5 баллов											
Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Всего
Очки	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Результат											

Молекулярная визуализация является мощным методом в медицинской диагностике. Ядерный изомер ^{99m}Tc изотопа ^{99g}Tc (m = метастабильный, g = основное состояние) характеризуется замечательными для медицинской визуализации радиоактивными свойствами (является источником γ -излучения, $t_{1/2} = 6.015$ ч). ^{99m}Tc получают в форме ^{99m}Tc -пертехнетата $[\text{}^{99m}\text{TcO}_4]^-$ в результате β^- распада исходного нуклида в так называемом генераторе технеция.

- 1.1** Установите исходный нуклид (**A**), используемый для получения ^{99m}Tc , и образующуюся частицу (**B**). 1.0pt



1.2 **Укажите в листе ответов** степени окисления технеция в следующих частях. 2.0pt
стицах.

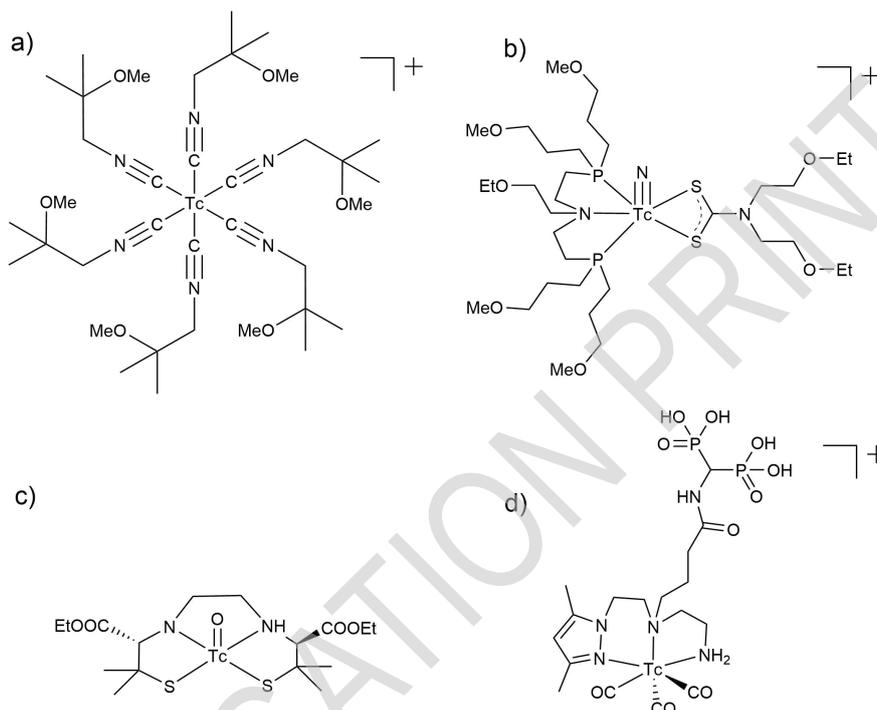


Рисунок 1. a) ^{99m}Tc -Sestamibi (Cardiolite) – для исследования сердца, b) ^{99m}Tc -DBODC5 – для исследования сердца, c) Neurolite® – для исследования мозга, d) для исследования костей

Изменение значений окислительно-восстановительных потенциалов элементов седьмой группы – марганца (**Mn**), технеция (**Tc**) и рения (**Re**) – подчиняется общей тенденции для периодической таблицы (см. **Рисунок 2** ниже).

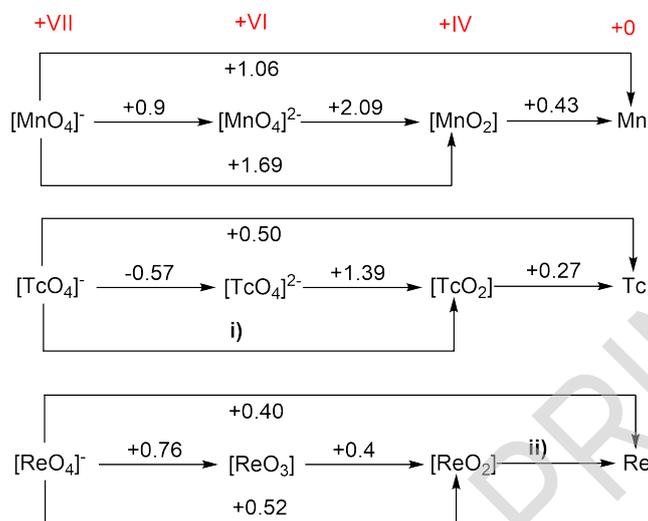


Рисунок 2. Диаграммы Латимера элементов подгруппы марганца в кислой среде относительно стандартного водородного электрода; потенциалы приведены в вольтах.

1.3 **Рассчитайте** значения двух пропущенных окислительно-восстановительных потенциалов **i)** и **ii)**. 2.0pt

1.4 Сравните $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ и $[\text{ReO}_4]^-$. **Выберите** самый сильный окислитель и поставьте галочку в соответствующем квадратике в **листе ответов**. 1.0pt

1.5 Основываясь на значениях, приведенных на **Рисунке 2**, **выберите**, будет ли TcO_2 диспропорционировать в кислой среде на Tc и TcO_4^{2-} . 1.0pt

Комплексы Tc и Re в степени окисления +5 (d^2 -конфигурация), содержащие терминальные оксо ($\text{O}=\text{O}$) или нитридо-лиганды ($\text{N}\equiv\text{N}$), являются диамагнитными. В листе ответов на схеме указаны три возможные энергетические диаграммы молекулярных орбиталей.

1.6 **Выберите**, какая диаграмма молекулярных орбиталей объясняет наблюдаемый диамагнетизм, и поставьте галочку в соответствующем квадратике в **листе ответов**. **Изобразите** соответствующую электронную конфигурацию на правильной диаграмме в **листе ответов**. 2.0pt

$((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{TcO}_4]^{99\text{g}}$ представляет собой бесцветный порошок. Если к этому соединению добавить концентрированную HCl , оно превратится в зеленый комплекс $((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})[\text{TcOCl}_4]^{99\text{g}}$.

1.7 **Запишите** полуреакции восстановления и окисления, используя формулы ионов или нейтральных молекул, а также суммарную окислительно-восстановительную реакцию. 4.0pt

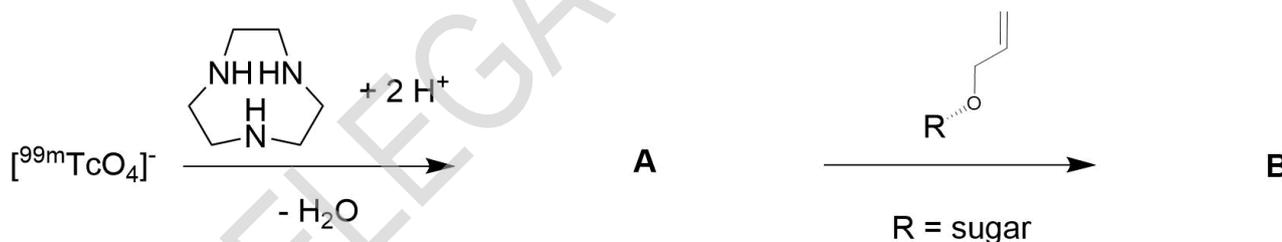
Все изотопные метки, содержащие ^{99m}Tc , в клиниках готовят в одном реакторе ("one pot" reactions), используя коммерческие наборы (^{99m}Tc , $t_{1/2}=6.015$ ч). Обычно, раствор генератора ^{99m}Tc характеризуется активностью 12.5 ГБк (ГБк = гигабеккерель = 10^9 распадов в секунду).

1.8 Рассчитайте, сколько молей ^{99m}Tc присутствует в таком образце. 4.0pt

Для проведения обычной медицинской визуализации пациенту вводится ^{99m}Tc с активностью около 200 МБк.

1.9 Рассчитайте, сколько часов нужно подождать пациенту до тех пор, пока активность введенного ему препарата не снизится до 1% от начальной активности. Считайте, что активность не снижается за счет выведения препарата из организма. 2.0pt

Биоконъюгация радиометаллов представляет собой сложную химическую задачу. Одним из недавних примеров в этой области является (3+2) циклоприсоединение $[\text{}^{99m}\text{TcO}_3(\text{tacn})]^+$ (**A**) ($\text{tacn} = 1,4,7$ -триазабициклононан) к алкенам. В данном контексте подразумевается, что (3 + 2) относится к числу атомов, вовлеченных в процесс, и не относится к количеству электронов. На схеме ниже представлен пример такой реакции: присоединение метки к защищенному углеводу (**R** = углевод).



1.10 Нарисуйте структуры соединений **A** и **B** в листе ответов. Укажите степени окисления технеция в этих соединениях. 3.0pt

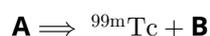


Молекулярная визуализация - Лист ответов

5 баллов											
Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10	Всего
Очки	1	2	2	1	1	2	4	4	2	3	22
Результат											

1.1 (1.0 pt)

Установите исходный нуклид (**A**) для получения ^{99m}Tc , и образующуюся частицу (**B**).



A =

B =

1.2 (2.0 pt)

Укажите степени окисления технеция в частицах, указанных в **задании**.

a)

b)

c)

d)

1.3 (2.0 pt)

Рассчитайте значения окислительно-восстановительных потенциалов **i)** и **ii)**.

i)

ii)



1.4 (1.0 pt)

Сравните $[\text{MnO}_4]^-$, $[\text{TcO}_4]^-$ и $[\text{ReO}_4]^-$. **Выберите** самый сильный окислитель и **поставьте** галочку в соответствующем квадратике.

$[\text{MnO}_4]^-$

$[\text{TcO}_4]^-$

$[\text{ReO}_4]^-$

1.5 (1.0 pt)

Основываясь на значениях, приведенных на **Рисунке 2**, **выберите**, будет ли TcO_2 диспропорционировать в кислой среде на Tc и TcO_4^{2-} , и поставьте галочку в соответствующем квадратике.

да

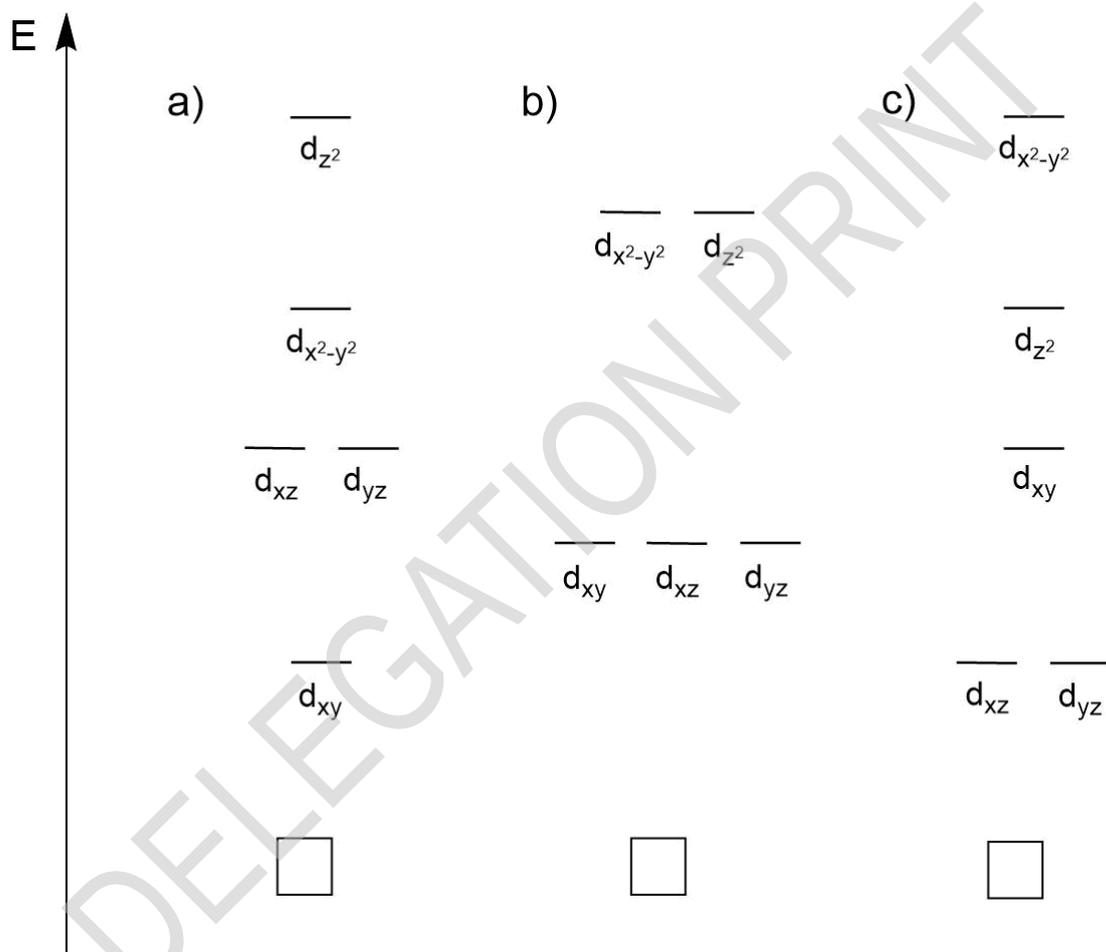
нет

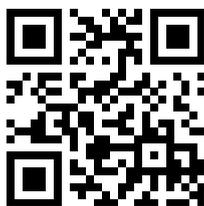
DELEGATION PRINT



1.6 (2.0 pt)

Выберите, какая диаграмма молекулярных орбиталей объясняет наблюдаемый диамагнетизм, и **поставьте галочку** в соответствующем квадратике. **Изобразите** соответствующую электронную конфигурацию на правильной диаграмме.





1.7 (4.0 pt)

Запишите полуреакции восстановления и окисления, используя формулы ионов или нейтральных молекул, а также суммарную окислительно-восстановительную реакцию.

Полуреакция восстановления:

Полуреакция окисления:

Суммарная окислительно-восстановительная реакция:

1.8 (4.0 pt)

Рассчитайте, сколько молей ^{99m}Tc присутствует в образце.

_____ mol



1.9 (2.0 pt)

Рассчитайте, сколько часов (h) нужно подождать пациенту до тех пор, пока активность введенного ему препарата не снизится до 1% от начальной активности. Считайте, что активность не снижается за счет выведения препарата из организма.

$t =$ _____ h

1.10 (3.0 pt)

Нарисуйте структуры соединений **A** и **B**.

Укажите степени окисления технеция в этих соединениях.

Oxidation state A:

Oxidation state B:

Электрохимическое восстановление CO₂

5 баллов								
Вопрос	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего
Очки	2	8	3	3	5	8	4	33
Результат								

В последние годы электрохимическая конверсия CO₂ в более ценные продукты стала перспективным подходом к снижению его содержания в атмосфере. Один из таких методов - электрохимическое восстановление CO₂ (CO₂RR) - привлекает особое внимание благодаря возможности использовать возобновляемые источники энергии. Электрокатализаторы необходимы для того, чтобы не только ускорить медленный процесс CO₂RR, но и направить электролиз в сторону желаемых продуктов. Продукты CO₂RR зависят не только от химической природы катализатора, но и от его морфологии (формы и структуры частиц) на разных масштабах. Новый подход к дизайну катализаторов CO₂RR состоит в электроосаждении пеноподобных веществ с развитой поверхностью, доступной реагентам (например, H₂O, H₂ и CO₂). Известен только один тип металлических катализаторов CO₂RR, в присутствии которых электролиз CO₂ приводит к образованию углеводов и спиртов, - это материалы на основе меди. Ниже приведены термодинамические данные:

Вещество	$\Delta_f H^\ominus$, кДж моль ⁻¹	S^\ominus , Дж моль ⁻¹ K ⁻¹
H ₂ O (ж)	-285.83	69.95
O ₂ (г)	0	205.15
H ₂ (г)	0	130.68
CO ₂ (г)	-393.52	213.79
этанол (ж)	-276.00	159.86
пропанол-1 (ж)	-302.54	192.80

Таблица 1. Стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^\ominus$ и стандартная энтропия S^\ominus некоторых веществ ($T = 298.15$ K, $p = 1$ бар).

Полуреакция	E, В, относительно СВЭ
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00

Таблица 2. Стандартные электродные потенциалы для некоторых полуреакций.

2.1 **Составьте и уравняйте** следующие полуреакции восстановления в кислой среде: (i) CO_2 до этанола; (ii) CO_2 до пропанола-1. 2pt

2.2 **Напишите** уравнения процессов для ячейки, в которой CO_2 восстанавливается в **этанол**, а на аноде происходит полуреакция $\text{H}_2/2\text{H}^+$. **Рассчитайте** для этой ячейки значение стандартной электродвижущей силы. 8pt

Процесс электроосаждения пеноподобной Cu (см. **Рис. 1**) проводили в 1.5 М серной кислоте, содержащей 0.2 М сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Медный диск (1 cm^2) служил катодом, а Pt фольга - анодом.

2.3 **Запишите** уравнения всех полуреакций восстановления и окисления, протекающих, соответственно, на катоде и аноде. 3pt

На рис. 1 показан принцип динамического осаждения металлов с помощью пузырьков водорода.

На рис. 2 показаны три микрофотографии медных пен, полученных при разных временах электролиза: 5 с, 20 с и 80 с

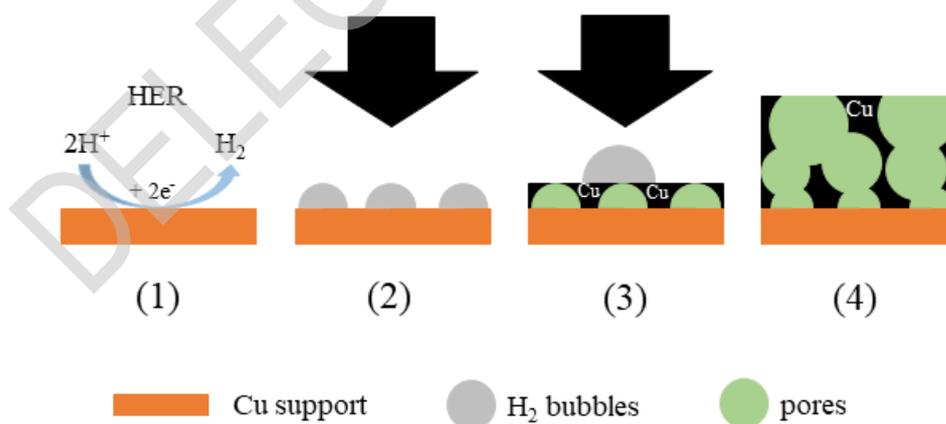


Рисунок 1. Схема электроосаждения материалов пенного типа. В процессе электрохимического осаждения металлов (черные стрелки) при высоких плотностях тока в водной среде происходит выделение водорода на металлической (Cu) подложке (1). При этом поверхность частично покрывается пузырьками H_2 (2). Пузырьки H_2 служат темплатом для осаждения металла (3). В результате образуется высокопористая металлическая пена (4).

- 2.4** Учитывая этот механизм, **запишите** правильное время осаждения каждой пены Cu, изображенной на **Рисунке 2 (белые вставки в левом верхнем углу) в листе ответов.** 3pt

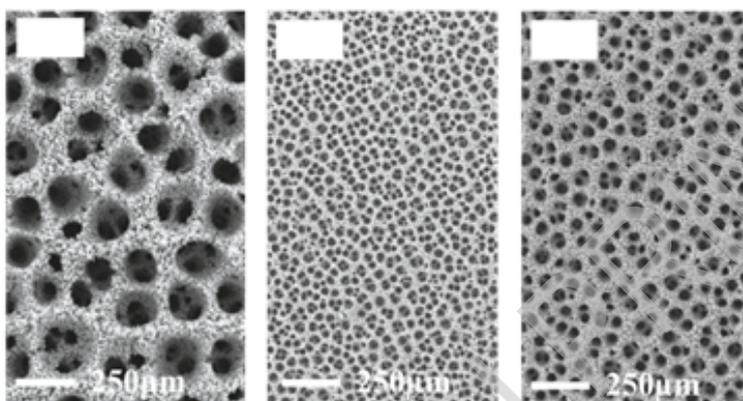


Рисунок 2. Медные пены, полученные гальваностатическим электроосаждением Cu при плотности тока $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$. Осаждение проводилось в течение разного времени: 5 с, 20 с и 80 с. Масштаб на всех изображениях один и тот же

Биметаллические системы Cu-Ag являются прекрасными катализаторами электросинтеза спиртов из CO_2 . 5.4 мг биметаллического Cu-Ag катализатора в виде пены (90 масс.% Cu ($M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ г моль}^{-1}$), 10 масс.% Ag ($M_{\text{Ag}} = 107.868 \text{ г моль}^{-1}$)) гальваностатически осаждали на медную фольгу (1 cm^2) при плотности тока $j = -3 \text{ A cm}^{-2}$ в течение 20 с (знак минус означает, что происходил восстановительный/катодный процесс).

- 2.5** **Рассчитайте** общий выход по току (FE, в %) данного процесса осаждения металлов. FE определяется как $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$, где Q - заряд. 5pt

Эксперимент по электролизу CO_2 проводили в 35 мл 0.5 М раствора KHCO_3 , насыщенного CO_2 , над пенным биметаллическим Cu-Ag катализатором (90 масс.% Cu, 10 масс.% Ag). Электролиз CO_2 проводился при постоянной (общей) плотности тока $j(\text{tot}) = -30 \text{ mA cm}^{-2}$ в течение 3600 с (знак минус означает, что происходил восстановительный/катодный процесс). После электролиза в растворе содержалось 41.3 мг л^{-1} этанола и 7.4 мг л^{-1} пропанола-1, соответственно. Оба спирта являются жидкими продуктами и накапливаются в электролите. Считаем, что единственным побочным продуктом является газообразный водород (H_2).

- 2.6** **Рассчитайте** плотности тока, необходимые для образования данных концентраций: а) этанола ($M_{\text{этанол}} = 46.08 \text{ г моль}^{-1}$) и б) пропанола-1 ($M_{\text{пропанол-1}} = 60.10 \text{ г моль}^{-1}$) в предположении, что плотность тока остается постоянной в течение всего времени электролиза. 8pt

- 2.7** **Рассчитайте** объем водорода, образовавшегося на 1 см² катализатора при 298.15 К и давлении 1 бар, считая, что водород полностью перешел в газовую фазу. 4pt
- Если вы в силу малого знания физхимии не смогли получить ответ в **вопросе 2.5**, примите следующие выходы по току: $FE_{(EtOH)} = 45.1\%$ и $FE_{(PrOH)} = 4.8\%$.*

DELEGATION PRINT



Электрохимическое восстановление CO₂ - листы ответов

5 баллов								
Вопрос	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	Всего
Очки	2	8	3	3	5	8	4	33
Результат								

2.1 (2 pt)

Составьте и **уравняйте** следующие полуреакции восстановления в кислой среде (i) CO₂ до этанола; (ii) CO₂ до пропанола-1.

(i)

(ii)

2.2 (8 pt)

Напишите уравнения процессов для ячейки, в которой CO₂ восстанавливается в **этанол**, а на аноде происходит полуреакция H₂/2H⁺. **Рассчитайте** для этой ячейки значение стандартной электродвижущей силы.

$$E_{(\text{CO}_2 \text{ to ethanol})} = \text{_____} \text{ V}$$

**2.3** (3 pt)

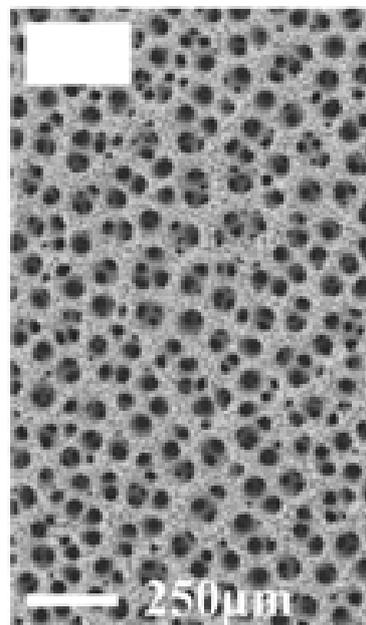
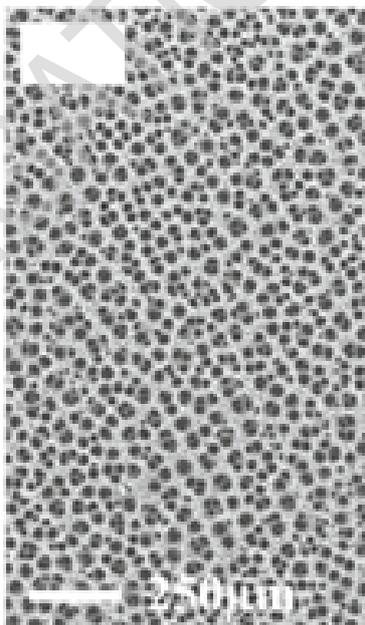
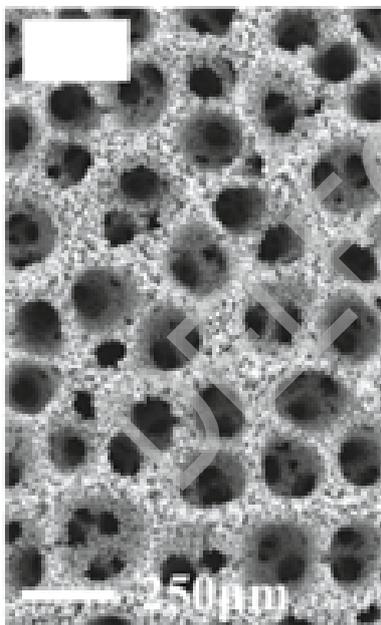
Запишите уравнения всех полуреакций восстановления и окисления, протекающих, соответственно, на катоде и аноде.

Анодная(ые) полуреакция(и):

Катодная(ые) полуреакция(и):

2.4 (3 pt)

Учитывая механизм, описанный в задании, **запишите** правильное время осаждения каждой пены Cu, изображенной на рисунке ниже (белые вставки в левом верхнем углу).



Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-2 A-3

A2-3
Russian (QMP)

2.5 (5 pt)

Рассчитайте общий выход по току (FE, в %) данного процесса осаждения металлов. FE определяется как $Q_{\text{product}}/Q_{\text{total}} \cdot 100\%$, где Q - заряд.

DELEGATION PRINT

**2.6** (8 pt)

Рассчитайте плотности тока, необходимые для образования данных концентраций: а) этанола ($M_{\text{этанол}} = 46.08 \text{ г моль}^{-1}$) и (b) пропанола-1 ($M_{\text{пропанол-1}} = 60.10 \text{ г моль}^{-1}$) в предположении, что плотность тока остается постоянной в течение всего времени электролиза.

(a) $j(\text{ethanol}) =$ _____ A cm^{-2}

(b) $j(n\text{-propanol}) =$ _____ A cm^{-2}



2.7 (4 pt)

Рассчитайте объем образовавшегося водорода на 1 см² катализатора при 298.15 К и давлении 1 бар, считая, что водород полностью перешел в газовую фазу.

Если вы в силу малого знания физхимии не смогли получить ответ в **вопросе 2.5**, примите следующие выходы по току: $FE_{(EtOH)} = 45.1\%$ и $FE_{(PrOH)} = 4.8\%$.

$V_{H_2} =$ _____ cm^3

Искусственный фотосинтез

6 баллов									
Вопрос	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего
Очки	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Результат									

Предназначение искусственного фотосинтеза - запасание солнечной энергии в виде энергии химических связей. Поглощаемые фотоны возбуждают фотосенсибилизатор, приводя к разделению заряда в нем. Возбужденный электрон переносится на катализатор (водородвыделяющий катализатор, ВВК), который после двукратного восстановления образует молекулу H_2 . В качестве фотосенсибилизатора и светопоглотителя часто используют $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($bpy=2,2'$ -бипиридил), а ВВК часто служат комплексы кобальта.

Энергетические характеристики разложения воды

3.1 **Рассчитайте** энтальпию реакции $H_2(g) \rightarrow 2H^+(aq) + 2e^-$. 3pt

Энтальпия сольватации протона: $\Delta H_{aq}(H^+) = -1190$ кДж/моль

Энергия ионизации атомарного водорода: $IE_1 = 13.6$ эВ

Энтальпия диссоциации H_2 : $\Delta H_{diss}(H_2) = 432$ кДж/моль.

В идеале электрохимическое разложение воды на O_2 и H_2 происходит при напряжении 1.23 В при 25 °С. Поскольку для этого процесса $T\Delta S > 0$, необходим подвод теплоты из окружающей среды. Если увеличить напряжение так, что выделяющаяся за счет этого увеличения теплота компенсирует тепловые затраты, процесс называют **термонеutralным**.

Энтальпия образования $H_2O(ж)$ при 25 °С, $\Delta H_{H_2O}^\circ$, равна -285 кДж/моль

3.2 **Рассчитайте** (а) энтропию реакции разложения воды ΔS_R° при 25 °С в расчете на 1 моль H_2O и (б) напряжение, при котором разложение воды является термонеutralным. 4pt

Катализаторы

Комплексы типа кобальт-salen (салькомин) - потенциальные катализаторы образования H_2 из протонов и электронов. Структура салькомина приведена ниже:

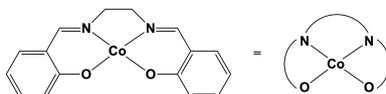


Рисунок 1. Структура салькомина

- 3.3
- **Определите** степень окисления атома кобальта в салькоmine. 3pt
 - **Выберите** геометрию окружения атома кобальта в салькоmine из трех вариантов: тетраэдр, плоский квадрат или октаэдр. **Поставьте** галочку в соответствующую ячейку в **листе ответов**.

В растворе салькомин способен связывать O_2 , который соединяет два фрагмента салькомина за счет координации к кобальтовым центрам. Степень окисления обоих атомов Co при этом становится равной +3.

- 3.4 **Нарисуйте** структуру образующейся частицы. 2pt

Образование H_2 происходит исключительно на кобальтовых центрах. Реакция может быть представлена как 4-стадийный каталитический цикл, начинающийся с Co^{2+} и расходующий $2 H^+$ и 2 электрона. На одной из стадий образуется гидридный комплекс за счет внутримолекулярного электронного переноса.

- 3.5 **Нарисуйте** два возможных варианта каталитического цикла с указанием заряда комплекса и степени окисления кобальтового центра. Степень окисления Co не должна быть больше +3. **Пометьте** стадию с образованием гидридного комплекса звездочкой; стадию расходования H^+ **обозначьте** буквой **C** (химическая реакция), стадию расходования электрона **обозначьте** буквой **E** (электрохимическая реакция); в качестве примера см. **рисунок 2** ниже. $[Co^{II}]$ означает комплекс кобальта с salen. 6pt

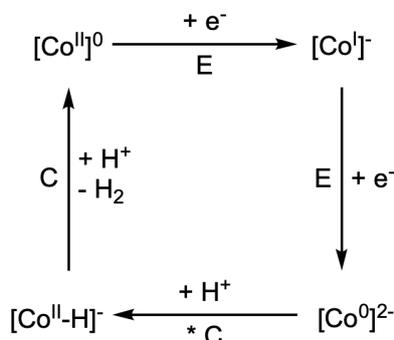


Рисунок 2. Пример цикла для вопроса 3.5.

- 3.6** 6pt
- Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов для различных комплексов кобальта, приведенные в **таблице 1**, **напишите**, какой комплекс подходит для **а)** окисления воды при нейтральном pH, **б)** восстановления воды при нейтральном pH.
 - Напишите** суммарные уравнения реакций для обоих процессов (только для комплексов, способных их осуществлять) и **рассчитайте** электродвижущую силу при нейтральном pH.
 - Потенциал полуреакции восстановления протонов при pH = 7, T = 298 K равен -0.41 В.

Со(III/II) редокс-пара	E° относительно стандартного водородного электрода
[Co(H ₂ O) ₆] ^{3+/2+}	+1.92 В
[Co(C ₂ O ₄) ₃] ^{3-/4-}	+0.55 В
[Co(EDTA)] ^{1-/2-}	+0.38 В
[Co(NH ₃) ₆] ^{3+/2+}	+0.06 В
[Co(en) ₃] ^{3+/2+}	-0.18 В
[Co(CN) ₅] ^{2-/3-}	-0.6 В

Таблица 1. Возможные редокс-пары для **вопроса 3.6**.
[C₂O₄]²⁻ = оксалат, en = 1,2-этилендиамин.

Взгляд на природный процесс

Хранилищем H₂-эквивалентов в живой природе служит НАДФН, образующийся из НАДФ⁺ при формальном присоединении гидрид-иона. Структура НАДФН приведена на **рисунке 3**.

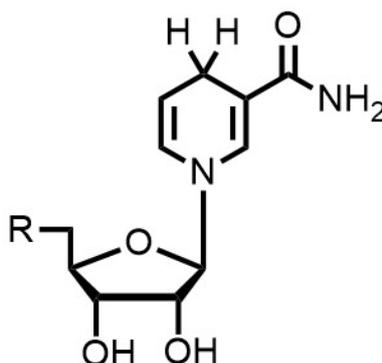


Рисунок 3. Структура НАДФН

3.7 Нарисуйте структуру НАДФ⁺.

1pt

Молярный коэффициент экстинкции хлорофилла равен $\varepsilon = 8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ при длине волны 680 нм.

3.8 Предполагая, что квантовый выход (фотонов в атомы Н) равен $\phi = 20\%$ при длине волны 680 нм, а поток фотонов равен 100 нЭ cm^{-2} (1 Э = 1 моль фотонов), рассчитайте а) количество фотонов в секунду, б) концентрацию хлорофилла в кювете размером 1x1x1 см, необходимую для достижения частоты оборотов 1 нмоль Н₂ в секунду. 4pt

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-3 A-1

A3-1

Russian (QMP)

Искусственный фотосинтез - лист ответов

6 баллов									
Вопрос	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8	Всего
Очки	3	4	3	2	6	6	1	4	29
Результат									

3.1 (3 pt)

Рассчитайте энтальпию реакции $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$.

DELEGATION PRINT

**3.2** (4 pt)

Рассчитайте (a) энтропию реакции разложения воды ΔS_R° при 25 °C в расчете на 1 моль H_2O и (b) напряжение, при котором разложение воды является термонеutralным.

(a) $\Delta S_R^\circ =$ _____ J mol⁻¹ K⁻¹

(b) _____ V

3.3 (3 pt)

- **Определите** степень окисления атома кобальта в салькомине.
- **Выберите** геометрию окружения атома кобальта в салькомине из трех вариантов: тетраэдр, плоский квадрат или октаэдр. **Поставьте** галочку в соответствующую ячейку

Степень окисления:

Геометрия (**поставьте** галочку в соответствующую ячейку):

- тетраэдр
- плоский квадрат
- октаэдр

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-3 A-3

A3-3
Russian (QMP)

3.4 (2 pt)

Нарисуйте структуру образующейся частицы

DELEGATION PRINT

**3.5** (6 pt)

Нарисуйте два возможных варианта каталитического цикла с указанием заряда комплекса и степени окисления кобальтового центра. Степень окисления Co не должна быть больше +3.

Пометьте стадию с образованием гидридного комплекса звездочкой; стадию расщепления H^+ **обозначьте** буквой **C** (химическая реакция), стадию расщепления электрона - буквой **E** (электрохимическая реакция); в качестве примера см. **рисунок 2** в задании. $[Co^{II}]$ означает комплекс кобальта с salen.

DELEGATION PRINT

**3.6** (6 pt)

- Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов для различных комплексов кобальта, приведенные в **таблице 1**, напишите, какой комплекс подходит для **a)** окисления воды при нейтральном pH **b)** восстановления воды при нейтральном pH.
- Потенциал полуреакции восстановления протонов при pH = 7, T = 298 K равен -0.41 В.

a)

b)

- **Напишите** суммарные уравнения реакций для обоих процессов (только для комплексов, способных их осуществлять) и **рассчитайте** электродвижущую силу при нейтральном pH.

a)

b)

3.7 (1 pt)**Нарисуйте** структуру НАДФ⁺

**3.8** (4 pt)

Предполагая, что квантовый выход (фотонов в атомы Н) равен $\phi = 20\%$ при длине волны 680 нм, а поток фотонов равен $100 \text{ нЭ с}^{-1} \text{ см}^{-2}$ (1 Э = 1 моль фотонов), **рассчитайте** а) количество фотонов в секунду б) концентрацию хлорофилла в кювете размером $1 \times 1 \times 1 \text{ см}$, необходимую для достижения частоты оборотов **1 нмоль H_2 в секунду**.

а)

 $n(\text{фотонов}) =$

б)

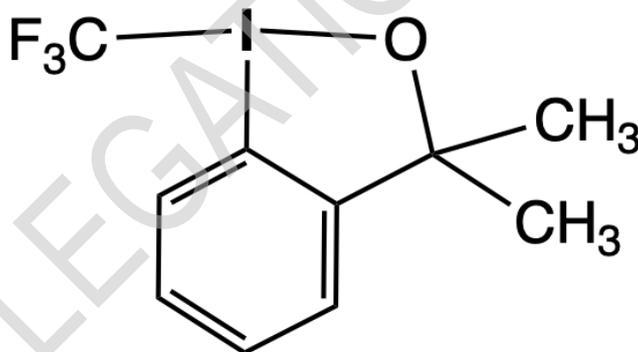
_____ М

Фторсодержащие и гипервалентные соединения

6 баллов										
Вопрос	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Всего
Очки	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
Результат										

Введение - фтор образует стабильные соединения практически со всеми элементами, включая благородные газы Kr и Xe. Фторсодержащие молекулы часто имеют необычные структуры. Так, фтор образует большое количество соединений с элементами 14-18 групп, которые относят к гипервалентным. В настоящее время синтез фторсодержащих органических соединений основан на использовании специальных реагентов, например соединения **4**.

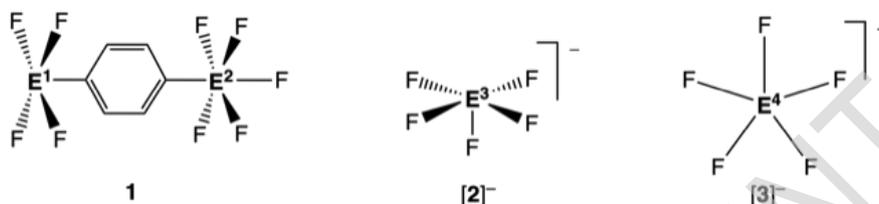
Подсказка: Любой элемент E в ряду E¹-E⁸ может встретиться более одного раза.



4

I Геометрия молекул

- 4.1 **Определите** элементы E^1 , E^2 , E^3 и E^4 в частицах **1**, $[2]^-$, и $[3]^-$. **Запишите** 4.0pt
ответ в соответствующую ячейку в листе ответов.



1: нейтральная молекула, не цвиттер-ион, E^1 - квадратно-пирамидальное окружение; E^2 - октаэдрическое окружение, средн. $d(E^1-F)=1.91\text{\AA}$; средн. $d(E^2-F)=1.58\text{\AA}$

$[2]^-$: анион, квадратно-пирамидальное окружение средн. $d(E^3-F)=1.96\text{\AA}$

$[3]^-$: анион, пентагонально-планарное окружение средн. $d(E^4-F)=1.98\text{\AA}$

15	16	17	18
$d(P-F)$, 1.50-1.68 Å	$d(S-F)$ 1.52-1.60 Å	$d(Cl-F)$, 1.63-1.85 Å	
$d(As-F)$, 1.68-1.72 Å	$d(Se-F)$, 1.75-1.80 Å	$d(Br-F)$, 1.77-1.97 Å	$d(Kr-F)$, 1.77-1.89 Å
$d(Sb-F)$, 1.85-2.05 Å	$d(Te-F)$, 1.80-2.00 Å	$d(I-F)$, 1.90-2.00 Å	$d(Xe-F)$, 1.77-2.00 Å

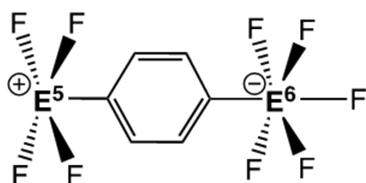
Таблица 1. Типовые длины связей E-F для ряда элементов 15 - 18 групп

Подсказки:

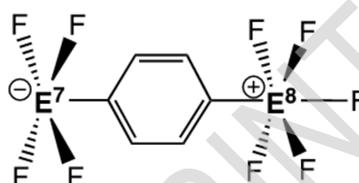
- Указанные геометрии окружения относятся к атомам, связанным с атомами элементов E^1 - E^4
- Массовая доля углерода в соединении **1** равна 17.75%

Представьте, что молекула **1** стала цвиттер-ионом, с единичными формальными зарядами на атомах E^1 и E^2 , приобретя таким образом структуру **1'** или **1''**, приведенные ниже.

- 4.2 **Определите**, с какими элементами E^5 / E^6 и E^7 / E^8 , соответственно, эти молекулы имели бы геометрии, изображенные ниже, и длины E-F связей, близкие к таковым в молекуле **1** (см. таблицу 1). **Запишите** ответ в соответствующие ячейки в листе ответов. 4.0pt



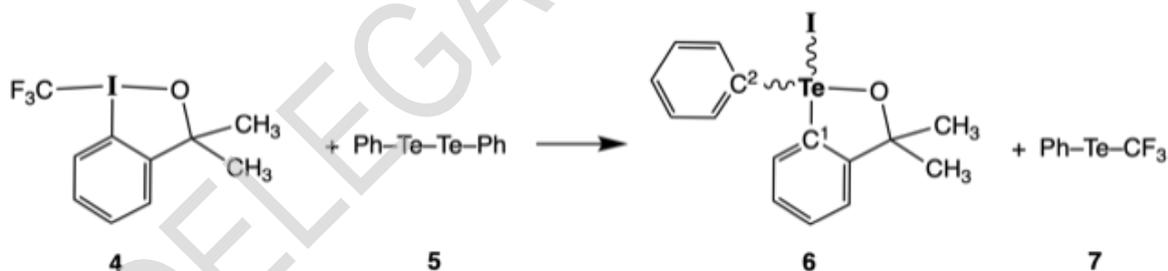
1'



1''

II Реакционная способность и структура

Рассмотрим нижеприведенную реакцию:



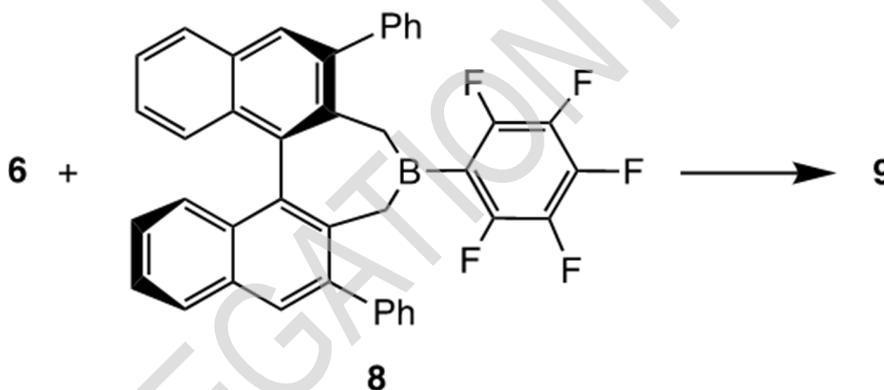
- 4.3 • **Определите** идеализированную геометрию взаимного расположения всех электронных пар атома Te в молекуле **6**. **Поставьте галочку** в подходящую ячейку в листе ответов. 4.0pt
• **Определите** идеализированные валентные углы C^1 -Te-I, C^2 -Te-I, I-Te-O и C^1 -Te- C^2 . **Запишите** ответ в соответствующую ячейку в листе ответов.

- 4.4 В листе ответов **запишите** количество сигналов в спектре 1H ЯМР от двух метильных групп в соединениях **4** и **6**, соответственно. 2.0pt

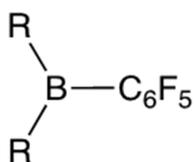
- 4.5** Вещество **6** последовательно взаимодействует с AgF и $(\text{H}_3\text{C})_3\text{SiCF}_3$ (TMSCF_3). **6.0pt**
Определите формулы Te-содержащего интермедиата **A** и конечного продукта **B**, включая их геометрии, а также побочных продуктов **C** и **D**. **Нарисуйте** структуры **A** и **B** и **запишите** формулы побочных продуктов **C** и **D** в листе ответов.

*Подсказка: молярная масса **D** равна 92.08 г/моль.*

Предположим, что соединение **6** реагирует со стерически затрудненной хиральной энантиомерно чистой боросодержащей кислотой Льюиса **8**, показанной ниже. Эта реакция приводит к образованию продукта **9**, формула которого является суммой **6** и **8**. Далее предполагайте, что **9** - соль, в которой катион образован из **6**, а анион - из **8**.



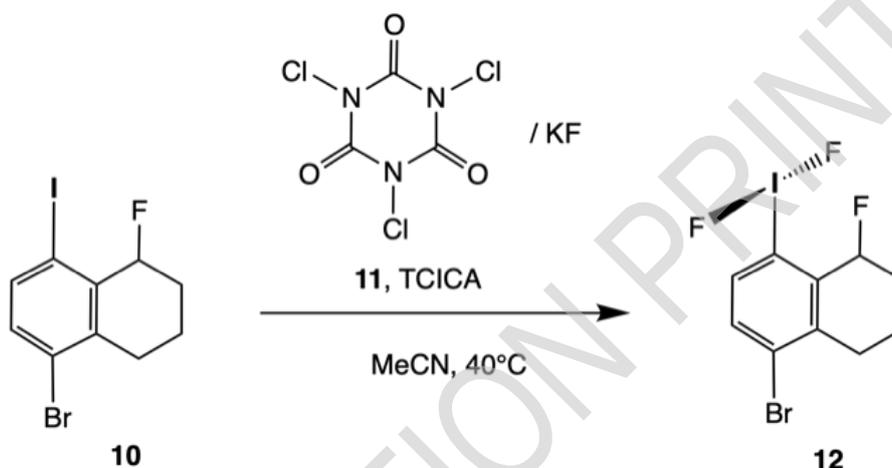
- 4.6** **Нарисуйте** структуры Te-содержащего катиона и боросодержащего аниона и **поставьте** галочку в ячейку, соответствующую идеализированной геометрии расположения **всех** электронных пар вокруг атома Te в катионе. **4.0pt**
*Указание: для соединения **8** (хиральное, энантиомерно чистое) используйте следующую схематичную формулу:*



- 4.7** **Запишите** в листе ответов количество возможных стереохимически различных солей **9**. **1.0pt**

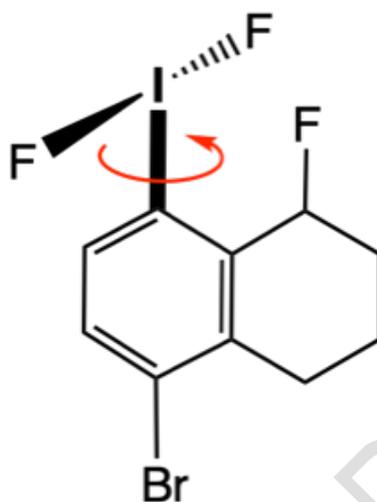
III Синтез λ^3 -дифториодана и вращение вокруг одинарной связи

Соединение **12** получено окислением соединения **10** трихлоризоциануровой кислотой (TCICA, **11**) в присутствии избытка KF в сухом ацетонитриле как показано ниже.



- 4.8** **Запишите** уравнения полуреакций окисления и восстановления и суммарное уравнение реакции в лист ответов. 4.0пт
*Подсказка: Сокращайте **10** как R-I, **12** как R-IF₂ и TCICA как C₃Cl₃N₃O₃. Шестичленное кольцо в TCICA сохраняется в ходе восстановления.*

Группа IF₂ в **12** может вращаться вокруг связи I-C. Соответствующий барьер вращения был измерен экспериментально: $E_a = 30$ кДж/моль. Константа скорости реакции вращения равна $k = 2500$ с⁻¹ при 228 К.

**12**

- 4.9** **Рассчитайте** константу скорости вращения группы IF_2 при комнатной температуре (298 K), считая этот процесс химической реакцией. **5.0pt**
Приведите выкладки в листе ответов. Константа должна быть выражена в с^{-1} .



Фторсодержащие и гипервалентные соединения - лист ответов

6 баллов										
Вопрос	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	4.9	Всего
Очки	4	4	4	2	6	4	1	4	5	34
Очки										

4.1 (4.0 pt)

Определите элементы E^1 , E^2 , E^3 и E^4 в частицах **1**, $[2]^-$ и $[3]^-$.

$E^1 =$	$E^2 =$	$E^3 =$	$E^4 =$
---------	---------	---------	---------

4.2 (4.0 pt)

Определите, с какими элементами E^5 / E^6 и E^7 / E^8 , соответственно, эти молекулы имели бы геометрии, изображенные в задании, и длины E-F связей, близкие к таковым в молекуле **1**.

$E^5 =$	$E^6 =$	$E^7 =$	$E^8 =$
---------	---------	---------	---------

4.3 (4.0 pt)

Определите идеализированную геометрию взаимного расположения всех электронных пар атома Te в молекуле **6**. **Поставьте** галочку в одну из клеток:

- плоский квадрат
- тригональная бипирамида
- тетраэдр
- квадратная пирамида
- октаэдр

Определите идеализированные валентные углы C^1 -Te-I, C^2 -Te-I, I-Te-O и C^1 -Te- C^2 .

C^1 -Te-I = °	C^2 -Te-I = °	I-Te-O = °	C^1 -Te- C^2 = °
--------------------	--------------------	---------------	-------------------------



4.4 (2.0 pt)

Запишите количество сигналов в спектре ^1H ЯМР от двух метильных групп в соединениях **4** и **6**, соответственно.

Соединение **4**:

сигнал(а/ов)

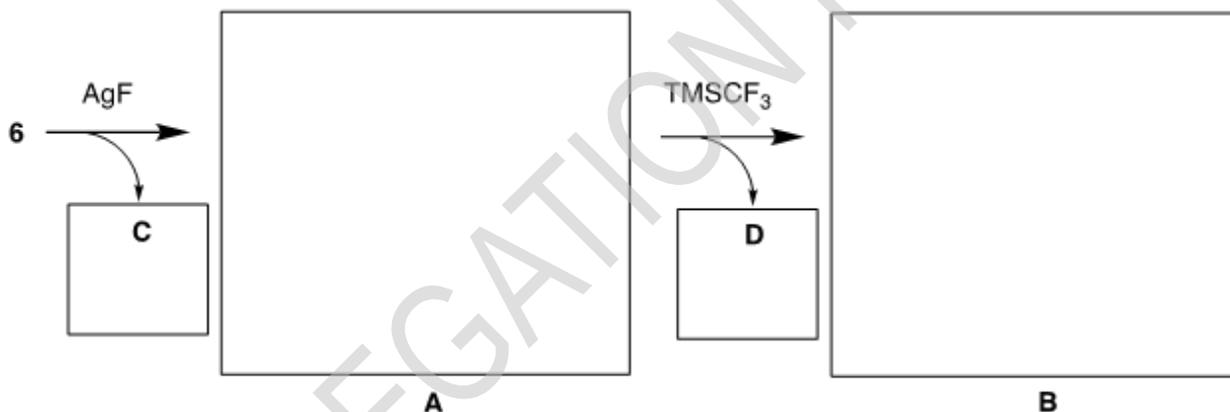
Соединение **6**:

сигнал(а/ов)

4.5 (6.0 pt)

Определите формулы Те-содержащего интермедиата **A** и конечного продукта **B**, включая их геометрии, а также побочных продуктов **C** и **D**. **Нарисуйте** структуры интермедиатов и **запишите** формулы продуктов.

Подсказка: молярная масса **D** равна 92.08 г/моль.



**4.6** (4.0 pt)

Нарисуйте структуры Те-содержащего катиона и борсодержащего аниона и **поставьте** галочку в ячейку, соответствующую идеализированной геометрии расположения всех электронных пар вокруг атома Те в катионе.

Указание: для соединения 8 (хиральное, энантиомерно чистое) используйте схематичную формулу, приведенную в задании.

катион	анион

Поставьте галочку в ячейку, соответствующую идеализированной структуре молекулы

- плоский квадрат
- плоский треугольник
- тетраэдр
- тригональная пирамида
- тригональная бипирамида

4.7 (1.0 pt)

Запишите количество возможных стереохимически различных солей 9.

**4.8** (4.0 pt)

Запишите уравнения полуреакций окисления и восстановления и суммарное уравнение реакции.

*Подсказка: Сокращайте **10** как R-I, **12** как R-IF₂ и TCICA как C₃Cl₃N₃O₃. Шестичленное кольцо в TCICA сохраняется в ходе восстановления.*

4.9 (5.0 pt)

Рассчитайте константу скорости вращения группы IF₂ при комнатной температуре (298 K), считая этот процесс химической реакцией. Приведите выкладки в листе ответов. Константа должна быть выражена в с⁻¹.

Гидродесульфуризация

7 баллов							
Вопрос	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всего
Очки	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34,5
Результат							

Производство бессерных топлив необходимо для снижения выбросов токсичных серосодержащих соединений. Для удаления серы на нефтеперерабатывающих заводах используют процесс гидродесульфуризации с помощью водорода.

- 5.1** Изобразите структуры продуктов **A - E** гидродесульфуризации тиофена, если известно, что **A** и **B** являются циклическими региоизомерами, а **C** - циклическое соединение. 2.5pt

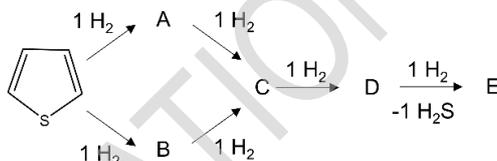


Рисунок 1. Процесс гидродесульфуризации тиофена

Сера имеет два наиболее распространенных природных стабильных изотопа - ^{32}S и ^{34}S , молярные доли которых $\chi(^{32}\text{S}) = 94.8\%$ и $\chi(^{34}\text{S}) = 4.37\%$, соответственно. Для водорода стабильными природными изотопами являются ^1H и $^2\text{H}(\text{D})$ с молярными долями $\chi(^1\text{H}) = 99.986\%$ и $\chi(^2\text{H}) = 0.014\%$, соответственно.

- 5.2** Учитывая только описанные выше изотопы, перечислите все изотопологи H_2S . 3pt

- 5.3** Перечислите все изотопологи H_2S , содержащие одновременно ядра D и ^{34}S , и для каждого из них рассчитайте молярную долю в % в природном сероводороде. 3.5pt

Десульфуризация - каталитический процесс, обычно осуществляемый на катализаторе MoS_2 , осажденном на подложке SiO_2 ($\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$). Для изучения поверхности катализатора используют методы изотопного обмена. Реакция изотопного обмена происходит на границе раздела газ-твердое вещество, в результате чего обмениваются исключительно поверхностные атомы. В первом приближении, атомы в объеме катализатора в обмене не участвуют (**рис. 2**).

В эксперименте изотопный обмен между катализатором $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ (массовая доля Mo $w_{\text{Mo}} = 4.280$ масс.%), изначально содержащим только ^{32}S , и газообразным изотопно-меченым H_2^{34}S исследовался в проточном реакторе (рис. 2). Катализатор $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ ($m_{\text{кат}} = 1.2350$ г) находился в потоке ($p = 1.00$ бар, $v = 20.0$ мл мин⁻¹, $T = 23$ °C) газовой смеси, содержащей H_2^{34}S , разбавленный аргоном (объемная доля $\phi_{\text{H}_2^{34}\text{S}} = 1.00$ об.%, изотопная чистота ^{34}S равна $\alpha = 99.95$ мол.%). Продолжительность эксперимента составила $t = 10.0$ мин, а сбор газа из выходного отверстия производился в течение всего эксперимента. Измеренная доля изотопа ^{34}S среди атомов серы (γ) в собранной газовой фазе составила $\gamma = 87.3$ мол.%. Считаем, что газ - идеальный, элементный (не изотопный!) состав MoS_2 на поверхности и в объеме идентичен, а к концу эксперимента все атомы серы с поверхности заменены на изотопы из газовой фазы.

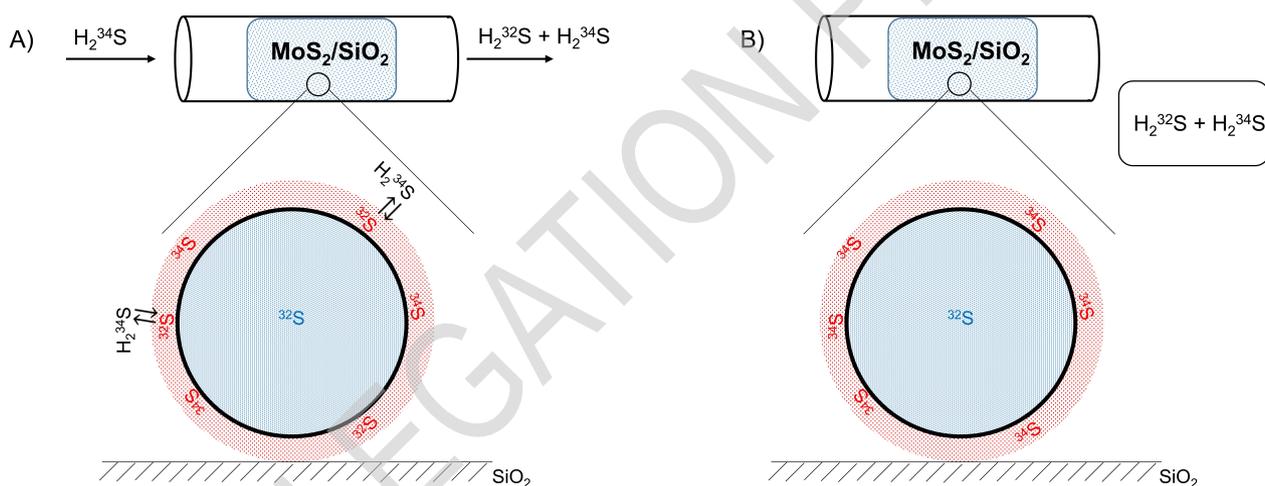


Рисунок 2. Схематическое изображение эксперимента в ходе его (A) и по окончании (B). Атомы серы на поверхности показаны красным цветом, атомы серы в объеме - синим. Атомы молибдена вообще не показаны

5.4 **Рассчитайте** число атомов серы, которые подверглись изотопному обмену на поверхности, $n(S)_{\text{surface}}$, ответ укажите в молях. 5pt

Если вы затупили и не смогли получить ответ, используйте значение $1.53 \cdot 10^{-5}$ моль во всех последующих расчетах.

Предположим, что фаза MoS_2 состоит из однородных сферических частиц, и в конце эксперимента все атомы серы, находящиеся на поверхности, были обменены, а атомы в объеме не участвовали в реакции обмена. Плотность MoS_2 составляет $\rho = 5.06$ г см⁻³, средняя площадь, занимаемая одним атомом S и одним атомом Mo на поверхности, равна $A_S = 3.00 \cdot 10^{-19}$ м² и $A_{\text{Mo}} = 5.00 \cdot 10^{-19}$ м², соответственно. Площадь сферы радиуса R равна $S = 4\pi R^2$, а объем шара радиуса R равен $V = \frac{4}{3}\pi R^3$. Считаем, что изотопный состав не влияет на плотность MoS_2 .

5.5 Рассчитайте радиус R частиц MoS_2 , ответ дайте в нм.

8pt

В реальности изотопно-меченые атомы с поверхности диффундируют в объем, а немеченые атомы из объема перемещаются к поверхности, осуществляя постепенный обмен (**рис. 3А**). Поэтому в любой конкретный момент времени доля меченых атомов внутри частицы уменьшается от поверхности частицы к ее центру. С увеличением времени доля меченых атомов в объеме растет, как показано на **рис. 3В**.

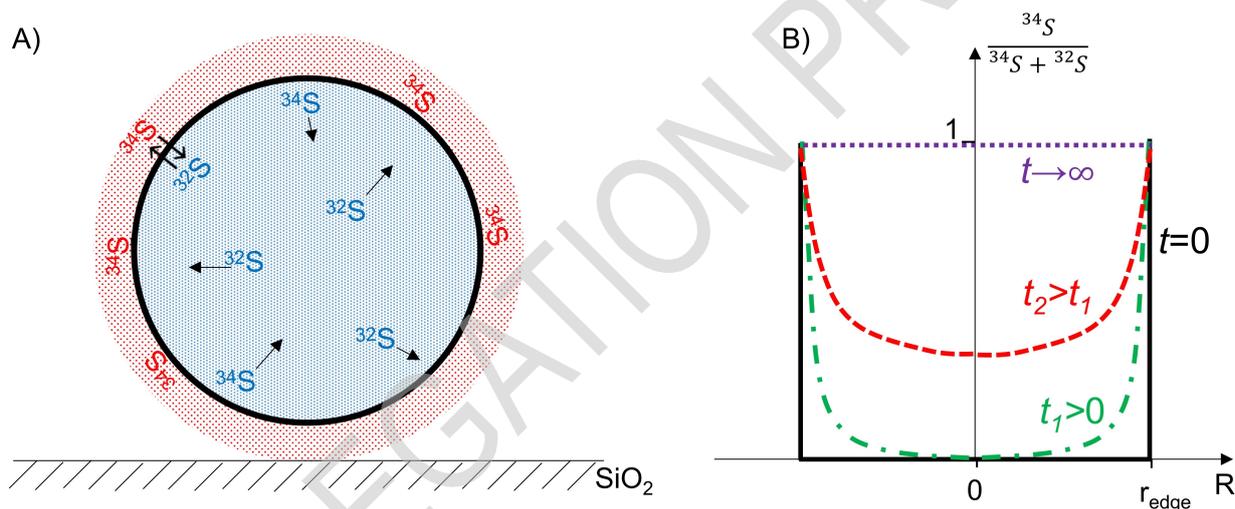


Рисунок 3. А) Схематическое изображение диффузии изотопов серы от поверхности в объем и обратно в частице MoS_2 . Атомы серы на поверхности показаны красным цветом, атомы серы в объеме - синим. Атомы молибдена вообще не показаны. **В)** Доля атомов ^{34}S в объеме в зависимости от времени и расстояния R от центра частицы. r_{edge} соответствует радиусу частицы MoS_2

В конце эксперимента все поверхностные атомы полностью подвергаются изотопному обмену, и плюс к этому за счет диффузии в обмене участвует часть атомов в объеме (bulk). Долю F объемных атомов ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}$), подвергшихся изотопному обмену, от общего количества атомов серы в объеме ($n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}}$) можно рассчитать следующим образом: $F = n(S)_{\text{bulk}}^{\text{ex}}/n(S)_{\text{bulk}}^{\text{total}} = 1 - e^{-\frac{D \cdot t}{R^2}}$, где t - время эксперимента (описано выше), R - размер частиц (радиус для частиц сферической формы) и D - коэффициент диффузии. Описанный выше катализатор был исследован методом электронной микроскопии, который показал, что частицы MoS_2 представляют собой шары радиуса 35.0 нм.

5.6 Используя значение $R = 35.0$ нм и данные описанного выше эксперимента по изотопному обмену, **рассчитайте** коэффициент диффузии D для атомов серы в MoS_2 , ответ приведите в $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$. В расчетах используйте следующее приближение: $e^x \approx 1 + x$ для $|x| \ll 1$. 12.5pt



Гидродесульфуризация - Лист ответов

7 баллов							
Вопрос	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	Всего
Очки	2.5	3	3.5	5	8	12.5	34.5
Результат							

5.1 (2.5 pt)

Изобразите структуры продуктов **A - E** гидродесульфуризации тиофена, если известно, что **A** и **B** являются циклическими региоизомерами, а **C** - циклическое соединение.

A	B	C	D	E

5.2 (3 pt)

Учитывая только изотопы, указанные в тексте задания, перечислите все изотопологи H_2S .



5.3 (3.5 pt)

Перечислите все изотопологи H_2S , содержащие одновременно ядра D и ^{34}S , и для каждого из них **рассчитайте** мольную долю в % в природном сероводороде.

_____ %
_____ %

5.4 (5 pt)

Рассчитайте число атомов серы, которые подверглись изотопному обмену, $n(S)_{\text{surface}}$, ответ укажите в молях.

$n(S)_{\text{surface}} =$ _____ mol

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-5 A-3

A5-3
Russian (QMP)

5.5 (8 pt)

Рассчитайте радиус R частиц MoS_2 , ответ укажите в нм.

5.5 (cont.)

DELEGATION PRINT

$R =$ _____ nm

**5.6** (12.5 pt)

Используя значение радиуса частиц $R = 35.0$ нм и данные описанного в тексте заданий по изотопному обмену, **рассчитайте** коэффициент диффузии D для атомов серы в MoS_2 , ответ приведите в $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. В расчетах используйте следующее приближение: $e^x \approx 1 + x$ для $|x| \ll 1$.

DELEGATION PRINT

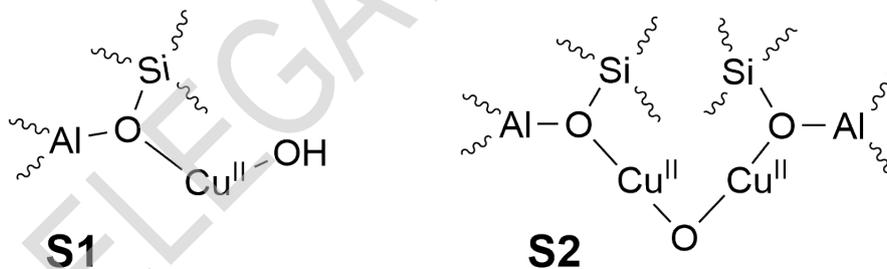
$D =$ _____ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Прямая конверсия метана в метанол

7 баллов											
Вопрос	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Всего
Очки	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Результат											

Метан широко распространен в природе, что делает его привлекательным сырьем для химической промышленности, и, в частности, для производства метанола. Контроль условий такого процесса представляет сложную задачу, так как метанол окисляется легче, чем исходный метан.

Избыточного окисления удастся избежать при использовании циклического химического процесса, в котором активные центры медь-содержащих цеолитных катализаторов выступают источниками только одного атома кислорода, необходимого для окисления метана до метанола. На следующем этапе проводят регенерацию катализатора с использованием кислорода, но в отсутствие метана. На схеме ниже представлены 2 возможных варианта строения медь-содержащих каталитических центров.



В процессе реакции Cu(II) восстанавливается до Cu(I).

- 6.1** Укажите число центров **S1** и **S2**, необходимых для окисления одной молекулы метана до метанола. 2pt

В отсутствие кислорода образующийся метанол не десорбируется с цеолита. Если реакция протекает в емкости с постоянными объемом и температурой (в автоклаве), то падение давления происходит только из-за вступающего в реакцию метана, который можно считать идеальным газом. В автоклаве объемом **1 л**, содержащем **200 мг** цеолита, в котором массовая доля меди составляет **4,3 %**, начальное давление метана $p_0 = 933 \text{ Па}$ снизилось до $p_\infty = 925 \text{ Па}$ после завершения реакции при **528 К**.

6.2 **Рассчитайте** долю прореагировавшей меди в процентах.

4pt

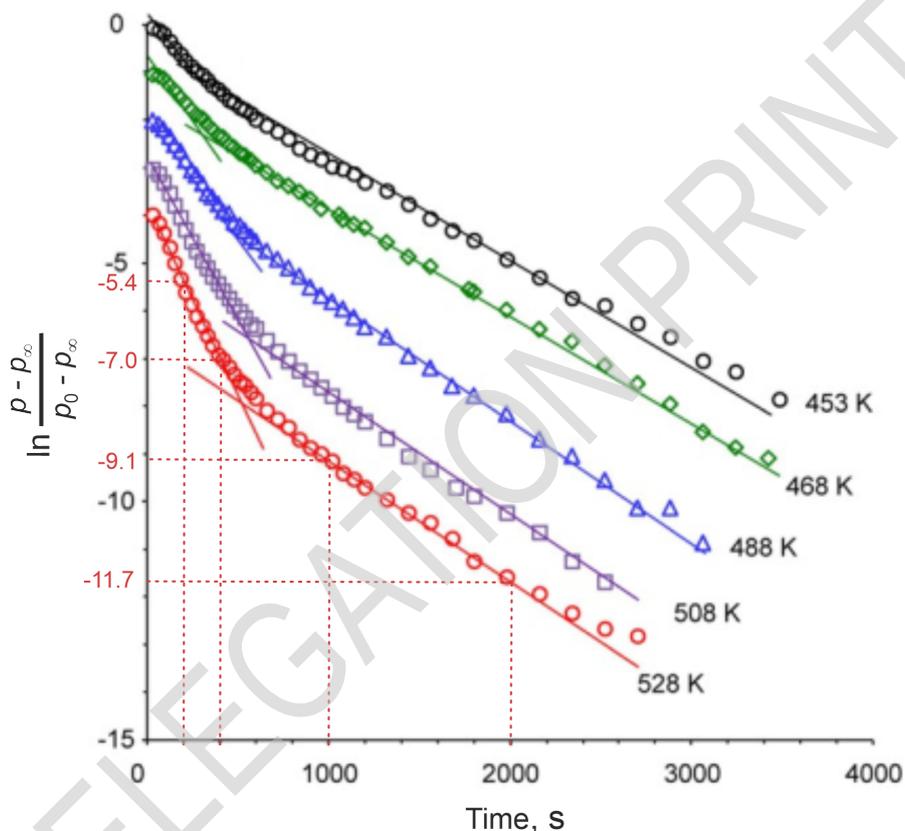


Рисунок 1: Полулогарифмический график зависимости нормализованного давления метана p от времени для реакции с медь-содержащим цеолитом, в составе которого имеются центры **S1** и **S2**, в автоклаве при различных температурах. Сплошные линии представляют линии тренда. Пунктирные линии приведены для удобства.

6.3 Экспериментальные данные представлены на **рисунке 1**. Основываясь на них, **установите** кажущийся порядок реакции окисления CH_4 . **Поставьте галочку** в квадратике рядом с правильным утверждением в **листе ответов**. 1pt

6.4 **Запишите** кажущееся кинетическое уравнение реакции окисления CH_4 , согласующееся с экспериментальными данными в заданных условиях. Обратите внимание на то, что его вид может зависеть от концентраций CH_4 , концентрации центров **S1** и **S2** или от констант скорости. 2pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

QMP-1 T-6 Q-3

Q6-3

Russian (QMP)

6.5 **Поставьте галочки** в квадратиках рядом с правильными утверждениями 4pt
в листе ответов.

DELEGATION PRINT

Парамагнитные центры **S1** можно наблюдать с помощью спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в то время как диамагнитные сайты **S2** не дают сигналов в ЭПР. В спектроскопии ЭПР измеряется число неспаренных электронов. Таким образом, число центров **S1** пропорционально интегральной интенсивности I_2 в спектре ЭПР, т.е. $[S1] \sim I_2$. Регистрацию спектров проводили при различных температурах T , а также в различные моменты времени t после начала реакции в случае каждой из температур.

6.6 Линеаризуйте зависимость $I_2(t)$. Полученное выражение должно включать константу скорости потери центров **S1**. 3pt

6.7 Отметьте галочками на листе ответов каждое измерение, которое необходимо откалибровать по известному стандарту Cu(II). 3pt

Из ЭПР-измерений известно, что константа скорости реакции с **S1**-центрами при 528 К составляет $2,604 \times 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

6.8 С учетом рисунка 1 и на основании расчета укажите в листе ответов, быстрее или медленнее метан реагирует с центрами **S2**, чем с центрами **S1**. 3pt

Метанол может быть подвергнут дальнейшей конверсии в олефины с использованием различных цеолитных катализаторов. В этом процессе наблюдается образование промежуточного продукта с молярной массой $86.09 \text{ г моль}^{-1}$; результаты элементного анализа – 55.8 масс.% С, 7.0 масс. % Н; ^1H ЯМР спектр содержит четыре сигнала с различными химическими сдвигами: **a**: 12.2 м.д. (1H, синглет), широкий, исчезает при добавлении D_2O ; **b**: 6.3 м.д. (1H, дублет); **c**: 5.7 м.д. (1H, дублет); **d**: 2.0 м.д. (3H, синглет).

6.9 Нарисуйте структуру промежуточного продукта и укажите протоны **a** и **d** в листе ответов. 4pt

Министерство энергетики США определило 12 химических соединений, содержащих только С, Н и О, в качестве соединений-платформ. Данные вещества легко получить из возобновляемого сырья, а также на их основе можно синтезировать множество различных производных.

Одним из них является соединение **A**, которое может быть либо подвергнуто дальнейшим превращениям, либо использовано, например, в медицинских целях или как мощное средство.

- ^1H ЯМР в ДМСО: 7.81 м.д. (**a**, синглет), 13.0 м.д. (**b**, синглет, широкий, исчезает при добавлении D_2O), оба сигнала имеют одинаковую интегральную интенсивность.
- ^{13}C ЯМР: 165.1 м.д. (**1**), 150.6 м.д. (**2**) и 120.6 м.д. (**3**).
- Молярная масса: $156.03 \text{ г-моль}^{-1}$.

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

QMP-1 T-6 Q-5

Q6-5

Russian (QMP)

- Элементный анализ: 46.15 масс. % С, 2.56 масс. % Н.

6.10 **Приведите** возможную структуру **A**, **соотнесите (подпишите)** все протоны и углерод **1**. 6pt

DELEGATION PRINT



Прямая конверсия метана в метанол – лист ответов

7 баллов											
Вопросы	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	6.9	6.10	Всего
Очки	2	4	1	2	4	3	3	3	4	6	32
Результат											

6.1 (2 pt)

Укажите число центров **S1** и число центров **S2**, необходимых для окисления одной молекулы метана до метанола.

6.2 (4 pt)

Рассчитайте долю прореагировавшей меди в процентах.

_____ %

**6.3** (1 pt)

Экспериментальные данные представлены на **рисунке 1**. Основываясь на них **установите** кажущийся порядок реакции окисления CH_4 . **Поставьте галочку** в квадратике рядом с правильным утверждением.

- Реакция имеет кажущийся нулевой порядок.
- Реакция имеет кажущийся первый порядок.
- Реакция имеет кажущийся второй порядок.

6.4 (2 pt)

Запишите кажущееся кинетическое уравнение реакции окисления CH_4 , согласующийся с экспериментальными данными в заданных условиях. Обратите внимание на то, что его вид может зависеть от концентраций CH_4 , концентрации центров **S1** и **S2** или от констант скорости.

6.5 (4 pt)

Поставьте галочки в квадратиках рядом с правильными утверждениями:

- В реакцию вступают как минимум два типа медьсодержащих центров, каждый из которых характеризуется своей константой скорости.
- Общее окисление метана на медьсодержащем цеолите происходит быстрее при более высокой температуре.
- При более высокой температуре большая часть медьсодержащих центров прореагирует с метаном к моменту окончания реакции.
- При более высокой температуре одна из реакций замедляется.



6.6 (3 pt)

Линеаризуйте зависимость $I_2(t)$. Полученное выражение должно включать константу скорости потери центров **S1**.

6.7 (3 pt)

Отметьте галочками каждое измерение, которое необходимо откалибровать по известному стандарту Cu(II).

- Общее количество парамагнитных центров Cu(II) в образце
- Концентрация парамагнитных центров Cu(II) в образце
- Константа скорости
- Виды различных парамагнитных Cu(II) частиц в образце

6.8 (3 pt)

С учетом **рисунка 1** и на **основании расчета укажите**, быстрее или медленнее метан реагирует с центрами **S2**, чем с центрами **S1**.

- Метан быстрее реагирует с **S1**
- Скорость обеих реакций одинакова
- Метан быстрее реагирует с **S2**

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-6 A-4

A6-4
Russian (QMP)

6.9 (4 pt)

Нарисуйте структуру промежуточного продукта и **укажите** протоны **a** и **d**.

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-6 A-5

A6-5
Russian (QMP)

6.10 (6 pt)

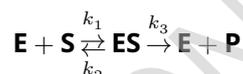
Приведите возможную структуру **A**, **соотнесите (подпишите)** все протоны и углерод **1**.

DELEGATION PRINT

Ферментативная кинетика

7 баллов						
Вопрос	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Всего
Очки	3	4	2	8	17	34
Результат						

Механизм Михаэлиса-Ментен (ММ) был предложен в 1913 году для описания кинетики ферментативного катализа. Согласно этому механизму, фермент **E** катализирует превращение субстрата **S** в продукт **P**:



Начальная скорость ферментативной реакции, подчиняющейся механизму ММ, задается как:

$$v_0 = \frac{v_{\max}[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M} \quad (1)$$

при условии, что начальная концентрация **E** значительно меньше начальной концентрации **S** ($[\mathbf{E}]_0 \ll [\mathbf{S}]_0$). Константа Михаэлиса определяется как $K_M = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$. Начальная скорость также может быть выражена как произведение относительного потока j и $[\mathbf{E}]_0$:

$$v_0 = j[\mathbf{E}]_0 \quad (2)$$

Примечание: вопросы 7.1 и 7.2 могут иметь один, несколько или ни одного правильного ответа(ов).

7.1 Выберите в листе ответов правильную(ые) преобразованную(ые) форму(ы) выражений (1) и (2) для начальной скорости (v_0) · $[\mathbf{ES}]_{\max}$ - максимально возможная концентрация комплекса **ES**. 3pt

7.2 Выберите в листе ответов пару (пары) осей (y от x), график в которой(ых) должен быть линейным. 4pt

Многие ферменты катализируют не односубстратные, а многосубстратные превращения. Однако ММ-кинетика остается справедливой, если концентрация одного из субстратов значительно вы-

ше концентрации другого субстрата или поддерживается постоянной. Здесь мы рассмотрим две независимые ферментативные системы, которые подчиняются кинетике ММ.

Ферментативная система I

Фермент **E** преобразует субстраты **A** и **B** в продукты **P_A** и **P_B**, соответственно. При быстром установлении равновесия между свободным ферментом и всеми фермент-субстратными комплексами справедливо следующее выражение для v_0 :

$$v_0 = \frac{k[E]_0[A]_0[B]_0}{(K + [A]_0)(K + [B]_0)} \quad (3)$$

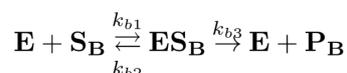
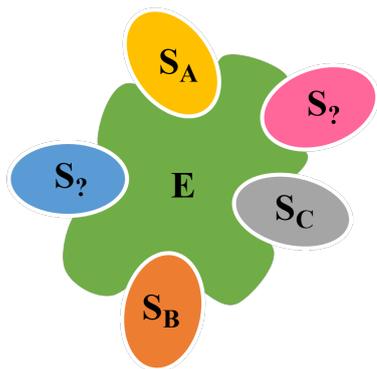
k - константа скорости одной из реакций. Одна и та же константа равновесия K характеризует диссоциацию любого из субстратов из соответствующего активного центра **E**.

7.3 **Докажите**, что уравнение (3) принимает ММ вид (1), если концентрация субстрата **B** поддерживается постоянной и равной c_0 . **Запишите** выражение для v_{\max} для данного случая. 2pt

7.4 **Предложите** кинетическую схему для ферментативной системы I, соответствующую уравнению (3), с указанием всех интермедиатов и продуктов. **Укажите** стадию, которой соответствует константа скорости k . 8pt

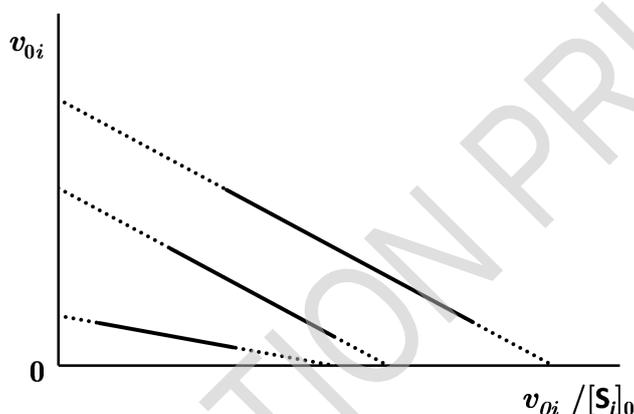
Ферментативная система II

Фермент **E** имеет пять активных центров, каждый из которых специфичен к одному из субстратов **S_A**, **S_B** или **S_C**, которые селективно превращаются в продукты **P_A**, **P_B** или **P_C**, соответственно. Для каждого субстрата существует по крайней мере один активный центр. Каждый активный центр не зависит от других активных центров.



Для **E**, известно, что:

- Его сродство к **S_C** выше, чем к **S_B**.
- Ниже приведен график v_{0i} от $v_{0i}/[S_i]_0$, известный как график Иди-Хофсти, для **S_A**, **S_B**, **S_C** (скорости (v_{0i}) даны в расчете на 1 активный центр). Масштаб и подписи прямых не указаны.



- Когда **E** насыщен **S_A**, **S_B**, **S_C**, каталитическое число оборотов (TON) для **S_C** в расчете на активный центр составляет 10200 мин⁻¹, а за секунду суммарно синтезируется 2023 молекулы продуктов **P_A**, **P_B** и **P_C**. При этом за час синтезируется не более $5.94 \cdot 10^6$ молекул **P_A** и **P_B**.
- При эквимоллярных концентрациях **S_A**, **S_B**, **S_C**, которые как минимум в 1000 раз меньше, чем соответствующие значения K_M , концентрации **P_A**, **P_B**, **P_C** становятся пропорциональными каталитической эффективности ($\varepsilon_i = \frac{k_{i3}}{K_{M,i}}$), а их отношение становится равным 3 : 2 : 5, соответственно.
- Два комплекса **ES_j** имеют равные константы скорости диссоциации на **E** и **S_j**. Активационный барьер для реакции превращения **ES_C** в исходные соединения на 1266 Дж моль⁻¹ выше, чем для реакции, дающей конечные продукты. Примите, что предэкспоненциальные множители равны для обеих реакций, а $T = 25^\circ\text{C}$.
- Для реакции **E + S_j**: $k_{c1} = 1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ и $k_{a1} = k_{b1}$.

7.5 **Заполните** таблицу в листе ответов и **приведите** ваши расчеты.

17pt

Подсказки:

- Используйте информацию из пунктов 1. и 2., чтобы найти соотношение между $K_{M,A}$, $K_{M,B}$ и $K_{M,C}$ (<, >, =).
- Информация из пунктов 3. и 5. позволяет заполнить первый столбец (количество активных центров для каждого субстрата) и последнюю строку (все константы для субстрата **S_C**) таблицы. Проверьте, что сумма активных центров равна 5.



Ферментативная кинетика - ЛИСТ ОТВЕТОВ

7 баллов						
Вопрос	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Всего
Очки	3	4	2	8	17	34
Результат						

7.1 (3 pt)

Выберите правильную(ые) преобразованную(ые) формулу(ы) выражений (1) и (2) для начальной скорости (v_0):

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{S}]_0}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$

$v_0 = j[\mathbf{ES}]_{\max}$

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0[\mathbf{ES}]_{\max}}{[\mathbf{S}]_0 + K_M}$

$v_0 = \frac{k_3[\mathbf{E}]_0}{1 + K_M/[\mathbf{S}]_0}$

$v_0 = \frac{j[\mathbf{E}]_0}{K_M + [\mathbf{S}]_0}$

7.2 (4 pt)

Выберите пару (пары) осей (y от x), график в которой(ых) должен быть линейным:

v_0 от $1/[\mathbf{S}]_0$

v_0 от v_0/K_M

v_0 от K_M/v_0

$1/v_0$ от $v_0/[\mathbf{S}]_0$

$1/v_0$ от v_0/K_M

$[\mathbf{S}]_0/v_0$ от $[\mathbf{S}]_0$



7.3 (2 pt)

Докажите, что уравнение (3) принимает ММ вид (1), если концентрация субстрата **B** поддерживается постоянной и равной c_0 .

Запишите выражение для v_{\max} для данного случая.:

$$v_{\max} = \underline{\hspace{10cm}}$$



7.4 (8 pt)

Предложите кинетическую схему для ферментативной системы I, соответствующую уравнению (3), с указанием всех интермедиатов и продуктов. **Укажите** стадию, которой соответствует константа скорости k .

DELEGATION PRINT



7.5 (17 pt)

Заполните таблицу:

	Количество активных центров	k_1	k_2	k_3	K_M
S_A					
S_B					
S_C		$1.57 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$			

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-7 A-5

A7-5
Russian (QMP)

7.5 (cont.)

Приведите ваши расчеты:

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-7 A-6

A7-6
Russian (QMP)

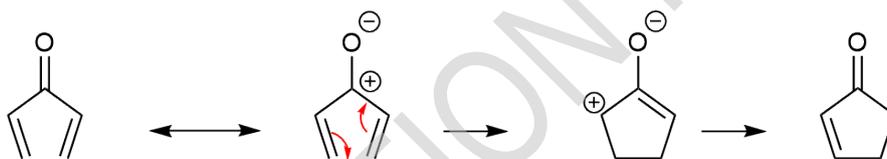
7.5 (cont.)

DELEGATION PRINT

Реакция Назарова

7 баллов							
Вопрос	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Всего
Очки	5	2	6	2	8	8	31
Результат							

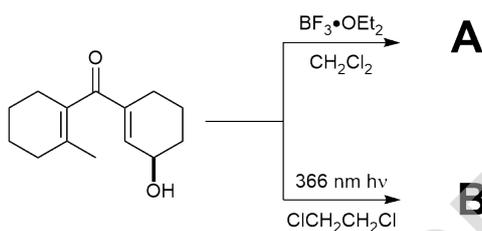
Реакция Назарова позволяет превратить дивинилкетоны в циклопентеноны. Реакция протекает как фотохимическая или кислотнo-катализируемая электроциклизация с последующим переносом протона.



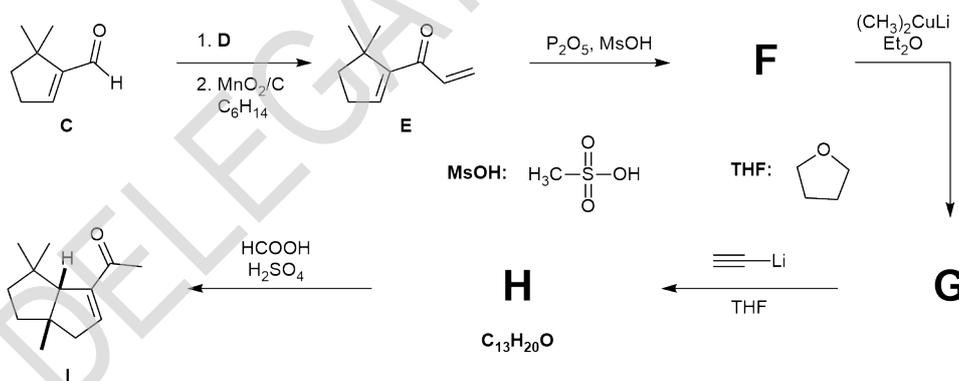
- 8.1** Нарисуйте молекулярные орбитали π -системы для описания реакции Назарова. Заполните энергетические уровни электронами. Отметьте крестиком в соответствующем квадратике **i**) ВЗМО (высшую занятую молекулярную орбиталь) и **ii**) НСМО (низшую свободную молекулярную орбиталь). В этом задании дивинилкетон можно рассматривать как пентадиенильный катион с пятью p -орбиталями. 5pt

- 8.2** Исходя из молекулярных орбиталей π -системы, полученных в задании 8.1, предскажите, при каких условиях реакция Назарова с дивинилкетонem будет протекать дисротаторно или конротаторно. В **таблице на листе ответов отметьте** крестиком те условия, при которых реакция разрешена. 2pt

- 8.3** Реакция Назарова использовалась на ключевой стадии синтеза фарнезина (Farnesin). Для обоих условий, приведенных ниже, **нарисуйте** по одной возможной структуре **A** и **B**, указывая стереохимию. Обратите внимание, что оба продукта имеют сигнал при 6.70-6.73 м.д. в ¹H ЯМР. 6pt



Синтез капнеллена (Carnellene) начинается с ненасыщенного альдегида **C**. Взаимодействие с реагентом **D** и последующая реакция с MnO_2 на углеводе дают дивинилкетон **E**. Взаимодействие полученного дивинилкетона со смесью P_2O_5 и MsOH дало **F**, который через последовательность стадий был превращен в ненасыщенный кетон **I**.



- 8.4** Выберите реагент(ы) из списка в листе ответов, который(ые) можно использовать в качестве **D**. 2pt

- 8.5** Изобразите структурные формулы промежуточных продуктов **F**, **G** и **H**, указывая стереохимию. 8pt

Енон **I** обработали $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$ в присутствии CuI с получением промежуточного соединения **J**. Затем провели озонлиз и получили промежуточное соединение **K**, которое имеет в ¹H ЯМР спектре сигнал при 9.61 м.д. Обработка **K** 5% KOH в смеси THF (ТГФ) и эфира дала промежуточное соединение **L**. Гидрирование **L** на Pt -катализаторе дало **M**, который был превращен в целевой капнеллен (Carnellene).

Theory

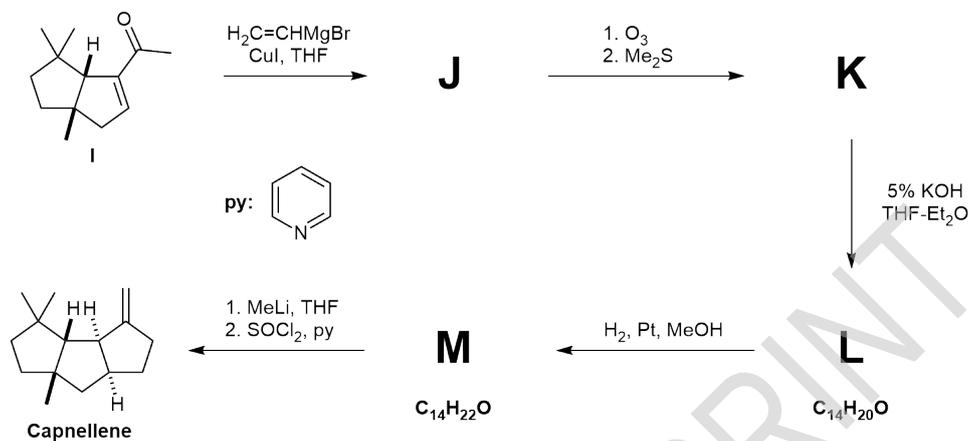


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

QMP-1 T-8 Q-3

Q8-3

Russian (QMP)



8.6 Изобразите структурные формулы **J**, **K**, **L** и **M**, указывая стереохимию.

8pt



Реакция Назарова - лист ответов

5 баллов							
Вопрос	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	Всего
Очки	5	2	6	2	8	8	31
Результат							

8.1 (5 pt)

Нарисуйте молекулярные орбитали пи-системы для описания реакции Назарова. **Заполните** энергетические уровни электронами. **Отметьте** крестиком в соответствующем квадратике **i)** ВЗМО (высшую занятую молекулярную орбиталь) и **ii)** НСМО (низшую свободную молекулярную орбиталь).

		i)	ii)
ψ_5	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_4	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_3	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_2	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
ψ_1	_____	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

8.2 (2 pt)

Исходя из молекулярных орбиталей пи-системы, полученных в задании 8.1, **предскажите**, при каких условиях реакция Назарова с дивинилкетонем будет протекать дисротаторно или конротаторно. В приведенной ниже **таблице отметьте крестиком** те условия, при которых реакция разрешена.

	дисротаторно	конротаторно
термически		
фотохимически		

**8.3** (6 pt)**Нарисуйте** по одной возможной структуре **A** и **B**, указывая стереохимию.**A****B****8.4** (2 pt)**Выберите** реагент(ы), который(ые) можно использовать в качестве **D**.

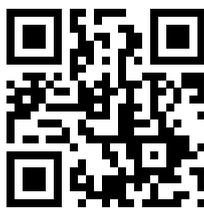
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$
1. NaBH_4 2. $\text{H}_2\text{C}=\text{CHLi}$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHBr}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$
- $\text{H}_2\text{C}=\text{CHMgBr}$, CuI

8.5 (8 pt)**Изобразите** структурные формулы промежуточных продуктов **F**, **G** и **H**, указывая стереохимию.**F****G****H**

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-8 A-3

A8-3
Russian (QMP)

8.6 (8 pt)

Изобразите структурные формулы **J**, **K**, **L** и **M**, указывая стереохимию.

J

K

L

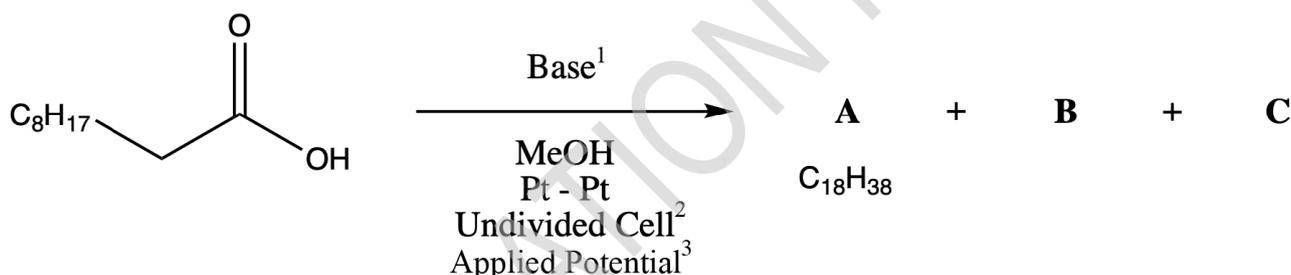
M

DELEGATION PRINT

Электролиз в органическом синтезе

6 баллов								
Вопрос	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Всего
Очки	3	3	2	5	5	2	9	29
Результат								

Электролиз по Кольте включает декарбоксилирование и димеризацию двух карбоновых кислот и протекает только в том случае, если кислота депротонирована. Схема реакции без коэффициентов показана ниже.



Перевод:

1: основание

2: бездиафрагменная ячейка

3: приложенное напряжение

В ходе реакции образуются два газа (**B** и **C**). Известно, что **B** реагирует с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а **C** легко воспламеняется.

9.1 Изобразите структурные формулы **A**, **B** и **C**.

3pt

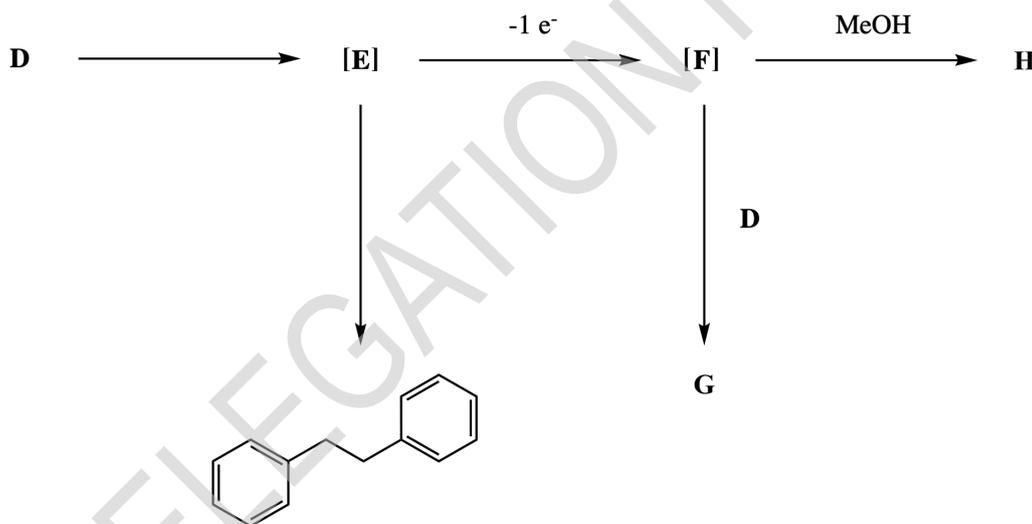
9.2 Данный синтез формально представляет собой окислительно-восстановительную реакцию, в которой карбоксилат-ион окисляется, а растворитель восстанавливается. Запишите полуреакции окисления и восстановления, а также суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

3pt

9.3 Изобразите структуры интермедиатов в механизме окислительного декарбоксилирования и образования продукта. 2pt

Электролиз по Кольбе обычно эффективен только для насыщенных карбоновых кислот с длинной цепью, но неэффективен для других карбоновых кислот, например **D**. В данном случае происходит переокисление промежуточного радикала **E** до положительно заряженной частицы **F**.

Интермедиат **F** может реагировать с нуклеофилами с образованием различных побочных продуктов, например, он реагирует с **D** с образованием сложного эфира **G**, а с MeOH - с образованием продукта **H**.



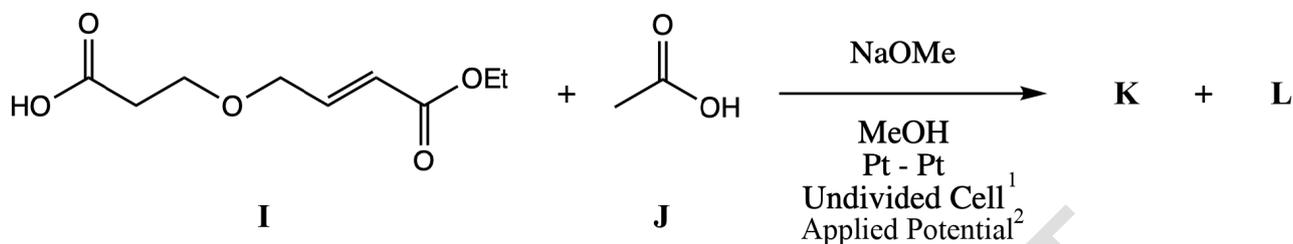
9.4 Изобразите структурные формулы **D-H**. 5pt

Электролиз карбоновой кислоты **I** в присутствии избытка второй кислоты **J** дает два основных продукта (по данным ¹H ЯМР-анализа), которые не разделяются на силикагеле. Их спектральные данные практически идентичны. В спектре ¹H ЯМР эти два продукта можно различить по двум сигналам в области малых химических сдвигов. Спектр смеси продуктов (1:1) представлен ниже:

¹H ЯМР (**K** и **L**): 4.18 - 4.08 (м, 4H), 3.95 - 3.60 (м, 6H), 3.43 (дт, 2H, $J = 7.8, 2.2$ Гц), 2.55 - 2.25 (м, 4H), 2.20 - 1.95 (м, 2H), 1.65 - 1.50 (м, 2H).

Специфические сигналы для **K**: 1.26 (т, 3H, $J = 7.2$ Гц), 1.20 (д, 3H, $J = 6.6$ Гц).

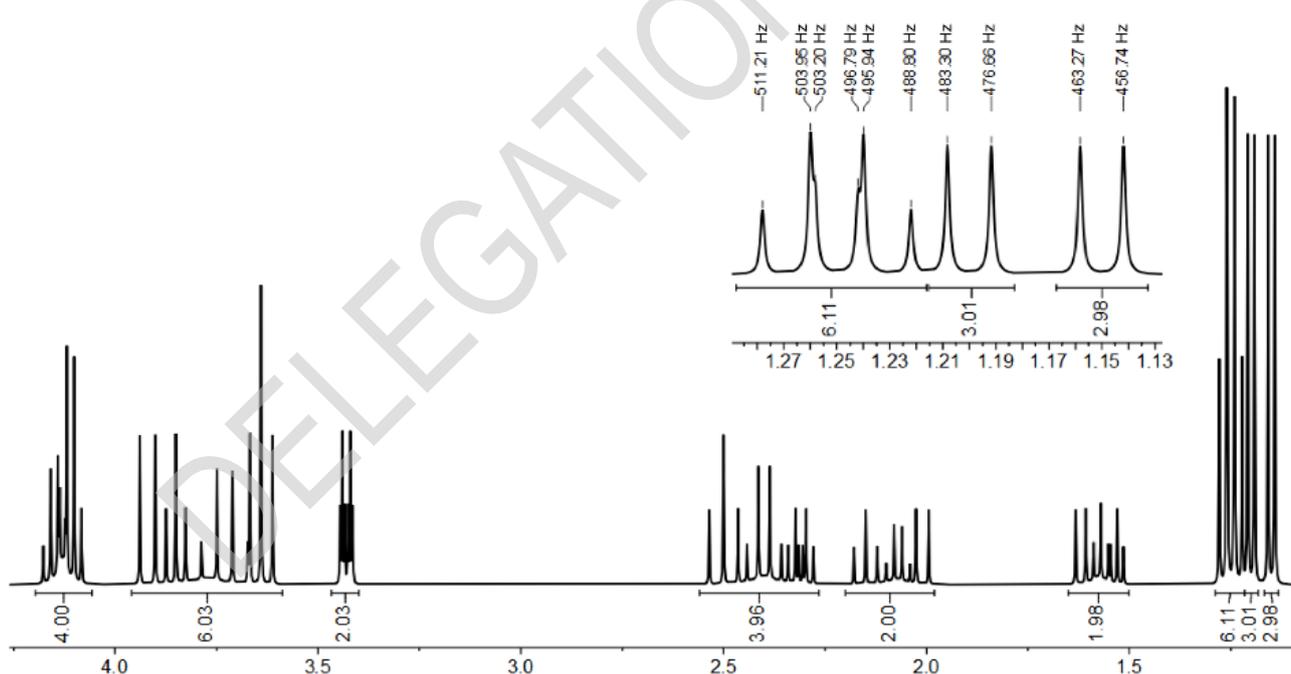
Специфические сигналы для **L**: 1.24 (т, 3H, $J = 7.2$ Гц), 1.15 (д, 3H, $J = 6.6$ Гц).



Перевод:

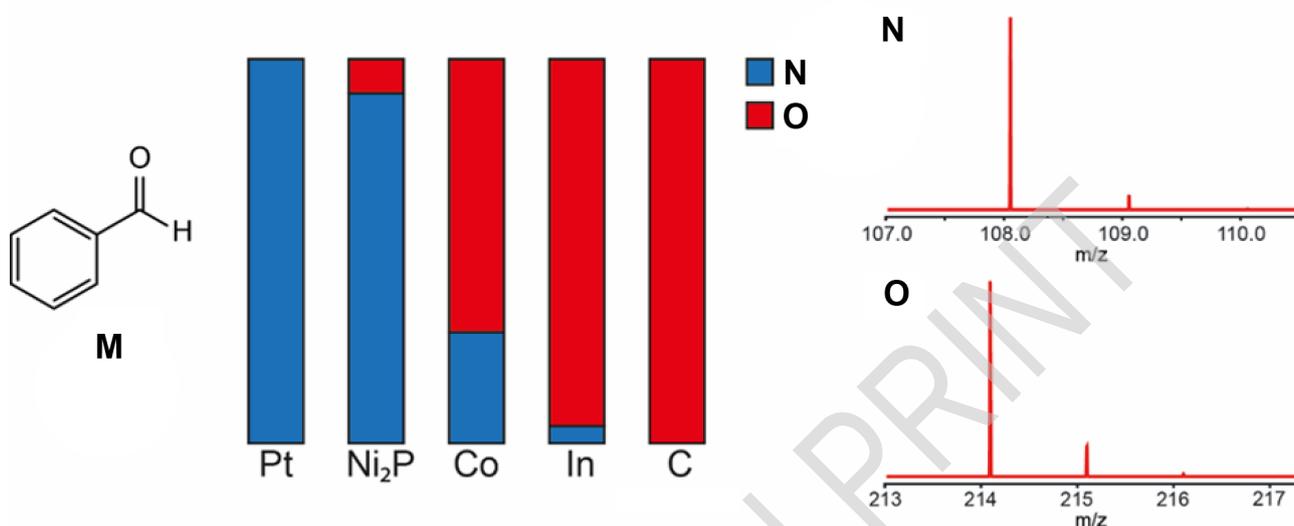
1: бездиафрагменная ячейка

2: приложенное напряжение



9.5 Изобразите структурные формулы продуктов **K** и **L**. Укажите, как эти два продукта соотносятся между собой. 5pt

Материал электрода влияет на селективность реакций органического электролиза. Восстановительный электролиз бензальдегида (**M**) (16 мМ в 1М водном КОН, Pt анод, -1.3В относительно Ag/AgCl) дает различные продукты в зависимости от используемого материала катода. Сильное связывание с поверхностью способствует протеканию межмолекулярных реакций. На рисунке ниже показаны соотношения продуктов для различных катодов и масс-спектры продуктов.



9.6 Изобразите структурные формулы N и O.

2pt

Алкены, например, эфиры енолов, могут вступать в окислительное сочетание. При этом обычно происходит анодное окисление алкенового фрагмента с образованием катион-радикала, который затем перехватывается нуклеофилом.

Theory

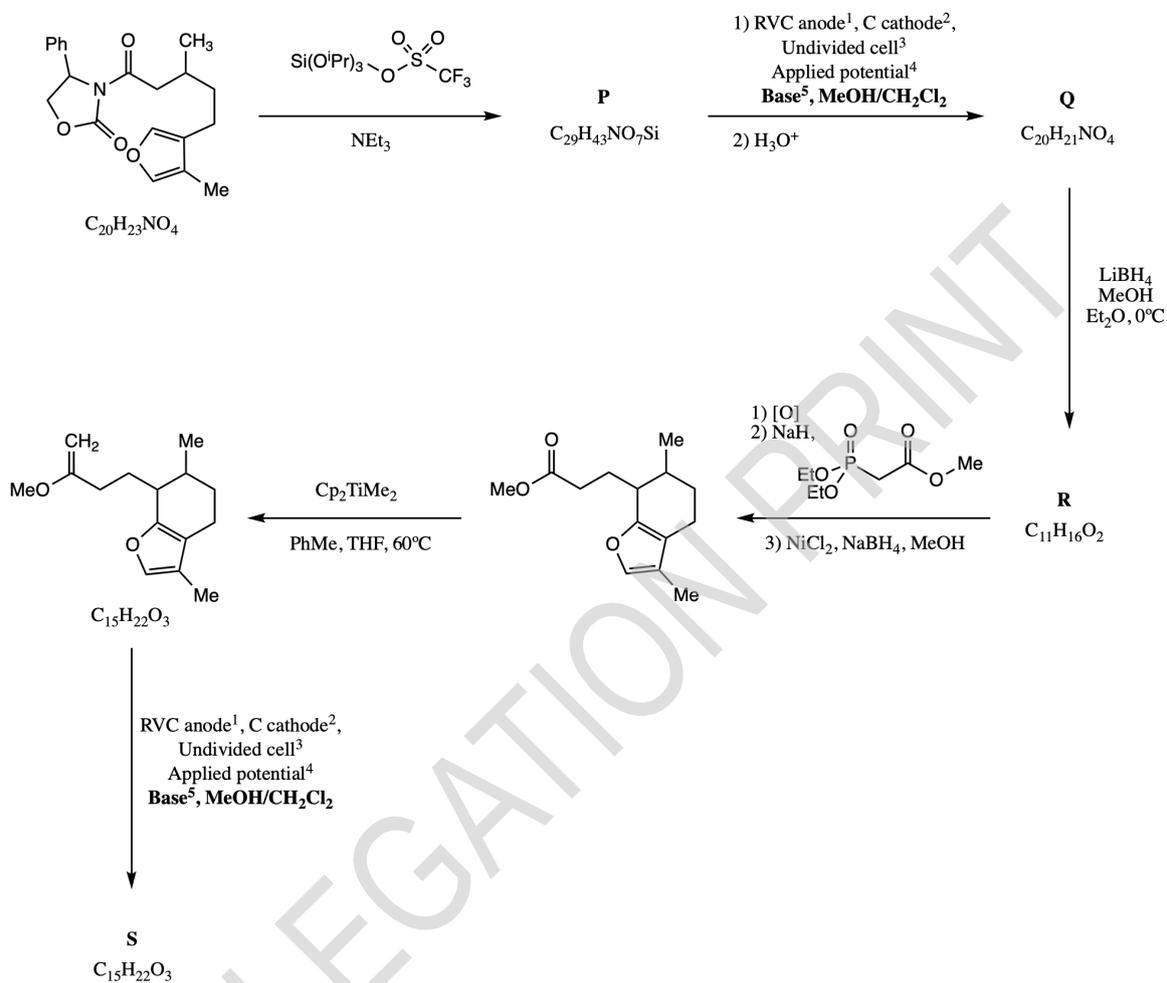


55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023

QMP-1 T-9 Q-5

Q9-5

Russian (QMP)



Перевод:

1: RVC = стеклоуглеродный анод

2: графитовый катод

3: бездиафрагменная ячейка

4: приложенное напряжение

5: основание

Cr = циклопентадиенил

- 9.7 **Изобразите** структурные формулы соединений **P**, **Q**, **R** и **S**, не указывая стереохимию. 9pt
Подсказка: S является трициклическим соединением.

DELEGATION PRINT

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-9 A-1

A9-1

Russian (QMP)

Электролиз в органическом синтезе - лист ответов

6 баллов								
Вопрос	9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	9.7	Всего
Очки	3	3	2	5	5	2	9	29
Результат								

9.1 (3 pt)

Изобразите структурные формулы **A**, **B** и **C**.

A

B

C

DELEGATION PRINT



9.2 (3 pt)

Запишите полуреакции окисления и восстановления, а также суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции.

Полуреакция восстановления:

Полуреакция окисления:

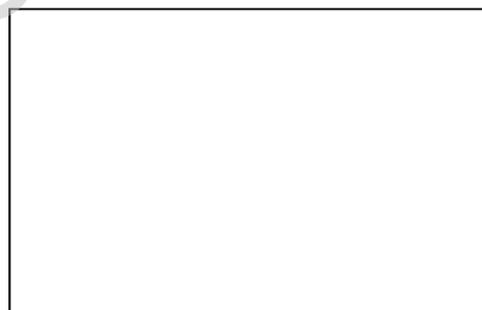
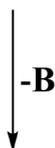
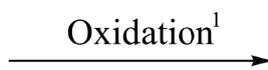
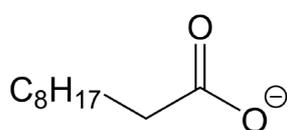
Суммарное уравнение окислительно-восстановительной реакции:

DELEGATION PRINT



9.3 (2 pt)

Изобразите структуры интермедиатов в механизме окислительного декарбоксилирования и образования продукта.



A

Перевод:

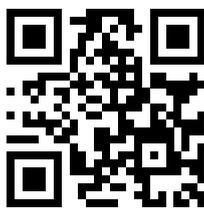
1: окисление

2: димеризация

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-9 A-4

A9-4
Russian (QMP)

9.4 (5 pt)

Изобразите структурные формулы **D-H**.

D

E

F

G

H

DELEGATION PRINT

**9.5** (5 pt)

Изобразите структурные формулы продуктов **K** и **L**. **Укажите**, как эти два продукта соотносятся между собой.

K**L**

- Эпимеры
- Диастереомеры
- Энантиомеры
- Структурные изомеры

9.6 (2 pt)

Изобразите структурные формулы **N** и **O**.

N**O**



9.7 (9 pt)

Изобразите структурные формулы соединений **P**, **Q**, **R** и **S**, не указывая стереохимию.

Подсказка: S является трициклическим соединением

P

Q

R

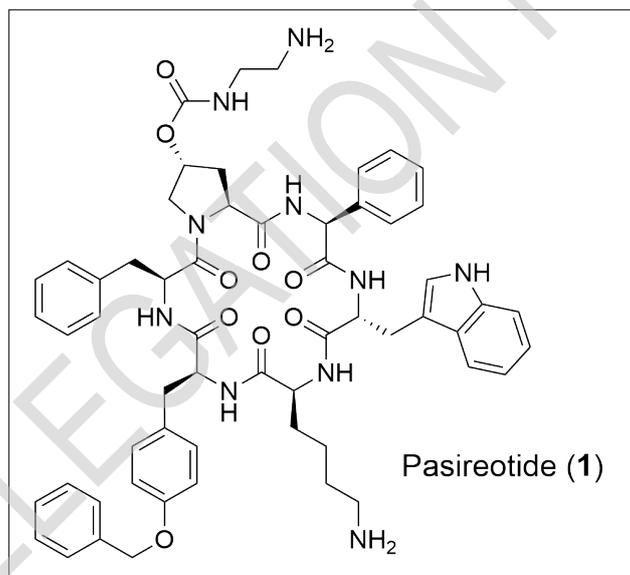
S

DELEGATION PRINT

Швейцария - страна фармацевтики

6 баллов								
Вопрос	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Всего
Очки	2	11	6	6	6	6	2	39
Результат								

Пасиреотид (**1**) - препарат на основе пептида, разработанный швейцарской фармацевтической компанией Novartis для лечения болезни Кушинга.



- 10.1** Определите количество хиральных центров (n) в пасиреотиде (**1**). 2pt
Рассчитайте общее число всех возможных стереоизомеров (t) пасиреотида (**1**).

Пасиреотид (**1**) представляет собой циклический пептид. Интермедиат для его синтеза (линейный пептид **2**) может быть получен методом твердофазного пептидного синтеза (SPPS) с использованием стратегии Fmoc/^tBu, как показано на **Схеме 1**.

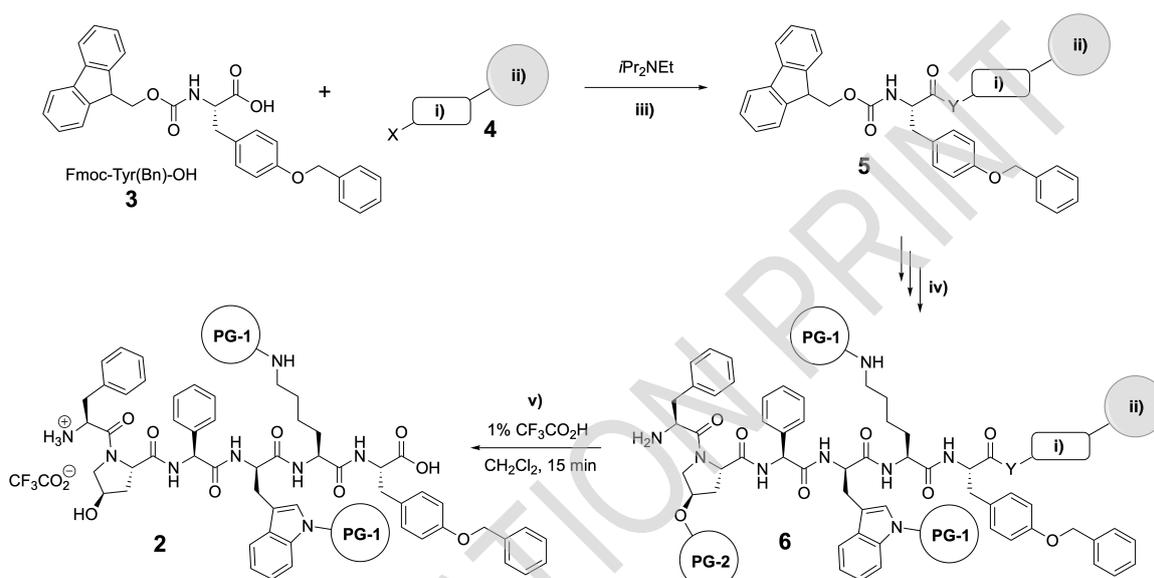
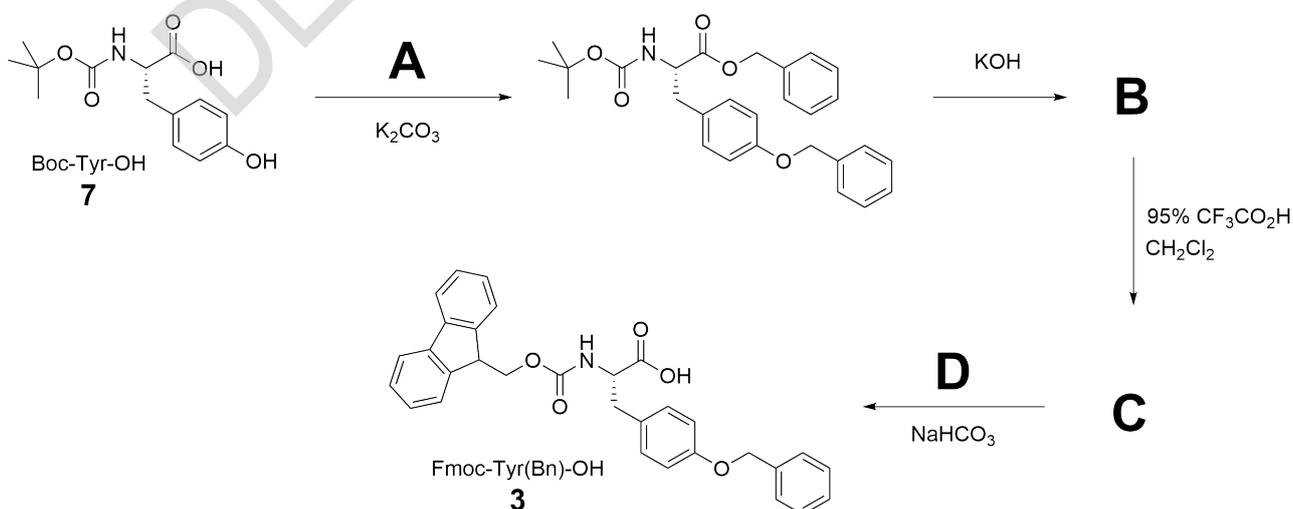


Схема 1. SPPS пептида **2**. i) линкер; ii) смола; iii) загрузка смолы; iv) SPPS: повторение: 1. снятие защиты Fmoc 2. образование связи между аминокислотами + финальное снятие защиты Fmoc; v) отщепление пептида от смолы и снятие защиты **PG-2**.

Синтез начинается с получения Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) из Boc-Tyr-OH (**7**).



10.2 Изобразите реагенты **A** и **D** и интермедиаты **B** и **C** синтеза Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) (см. схему выше). 11 pt

Получение интермедиата **2** методом SPPS начинается с присоединения Fmoc-Tyr(Bn)-OH (**3**) к подходящему линкеру, связанному со смолой.

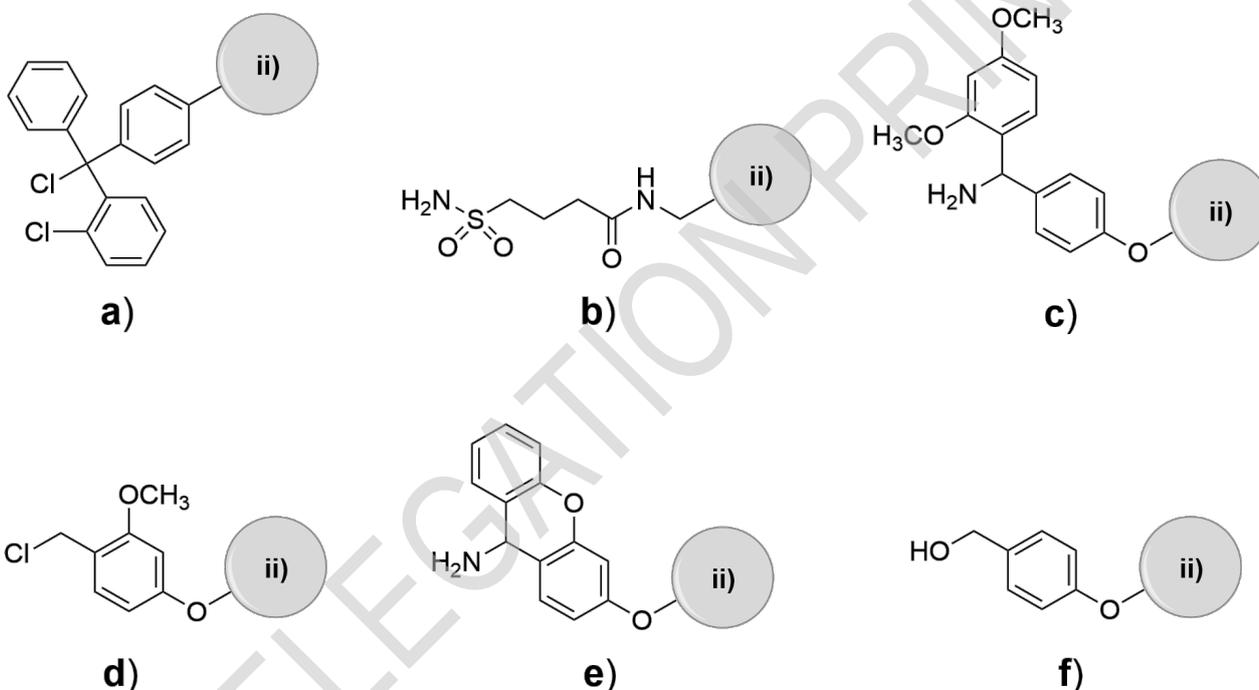


Схема 2. Варианты структур линкера **4**. ii) Смола; а) 2-хлортритил-хлоридный линкер; б) предохранительный линкер; с) амидный линкер Ринка; д) хлоридный линкер SASRIN; е) амидный линкер Зибера; ф) линкер Ванга.

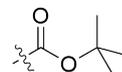
10.3 Выберите вариант(ы) линкера(ов) **4**, который(ые) подходит(ят) для SPPS пептида **2** в соответствии со **схемой 1**. За неправильные ответы будут сниматься очки. 6 pt



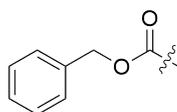
g



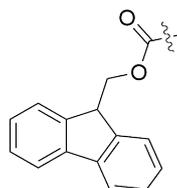
h



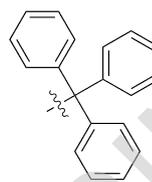
i



j



k



l

- 10.4** Выберите наиболее подходящие защитные группы боковой цепи **PG-1** и **PG-2** для SPPS **2** согласно **Схеме 1**, которые могут быть ортогонально удалены в присутствии всех остальных функциональных групп в пасиреотиде (**1**). Для каждой из защитных групп верен только один ответ.

Далее линейный пептид **2** подвергается реакции внутримолекулярного сочетания с образованием циклического пептида **8** по следующей схеме:

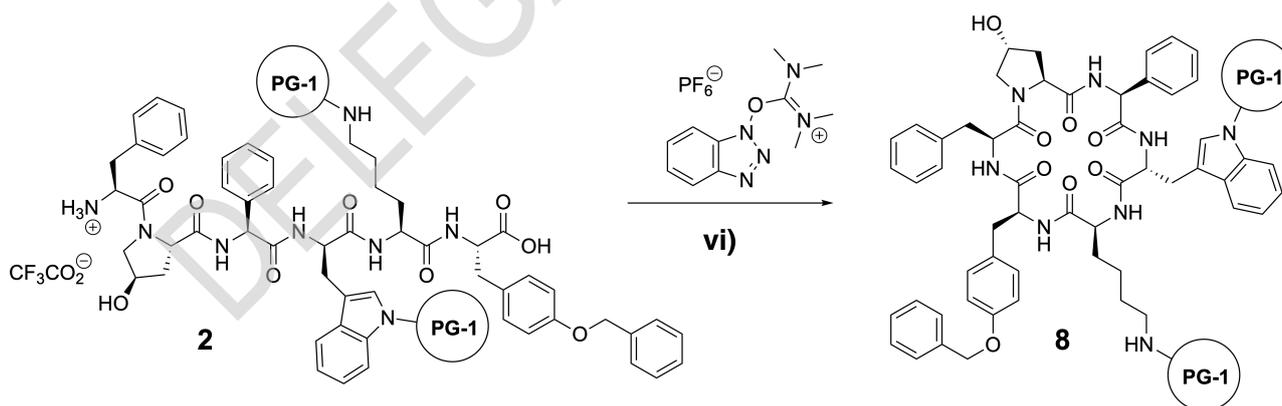
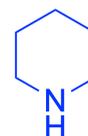
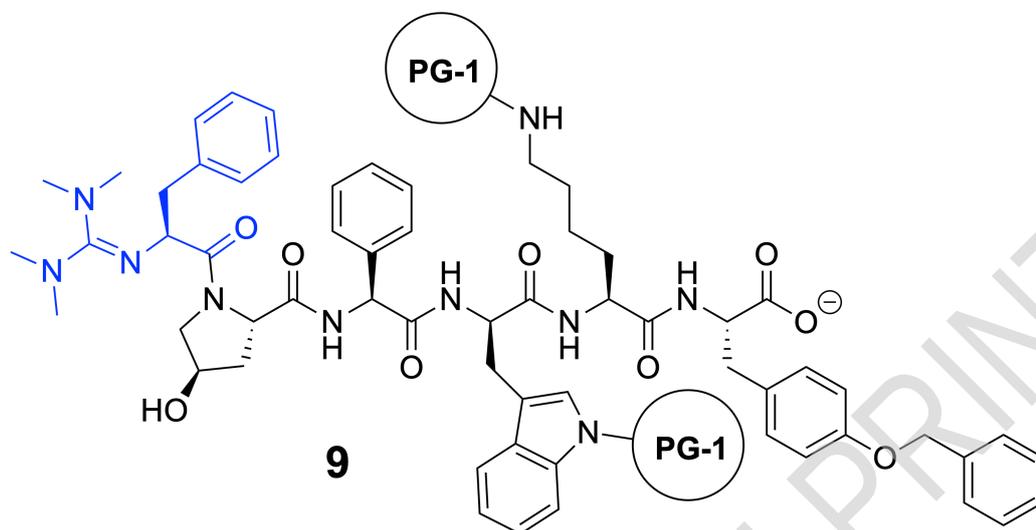


Схема 3. vi) Основание.

- 10.5** Выберите правильное(ые) утверждение(я) в листе ответов о показанной выше циклизации пептида **2** в **8**. Соответствующие структуры приведены на **Схеме 4** ниже. За неправильные ответы будут сниматься очки.



11

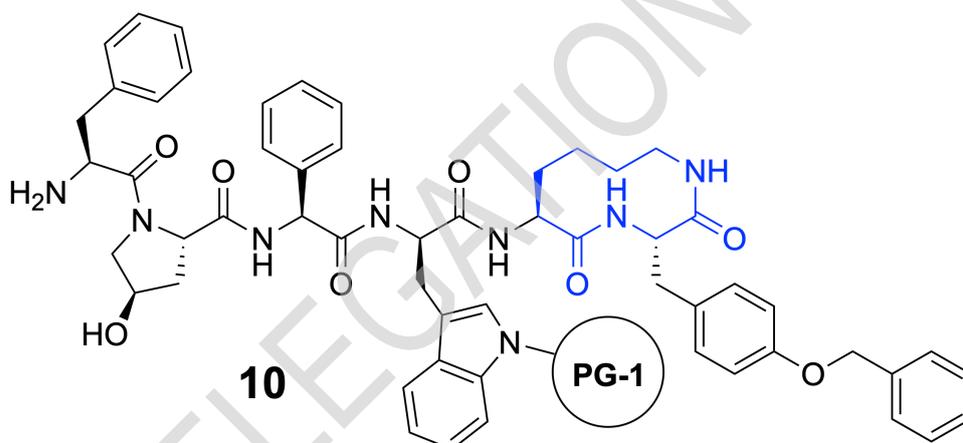


Схема 4. Структуры для вопроса 10.5.

На последних этапах синтеза происходит функционализация ОН-группы остатка 4-гидроксипролина в **8** с последующим отщеплением всех защитных групп с получением пасиреотида (**1**).

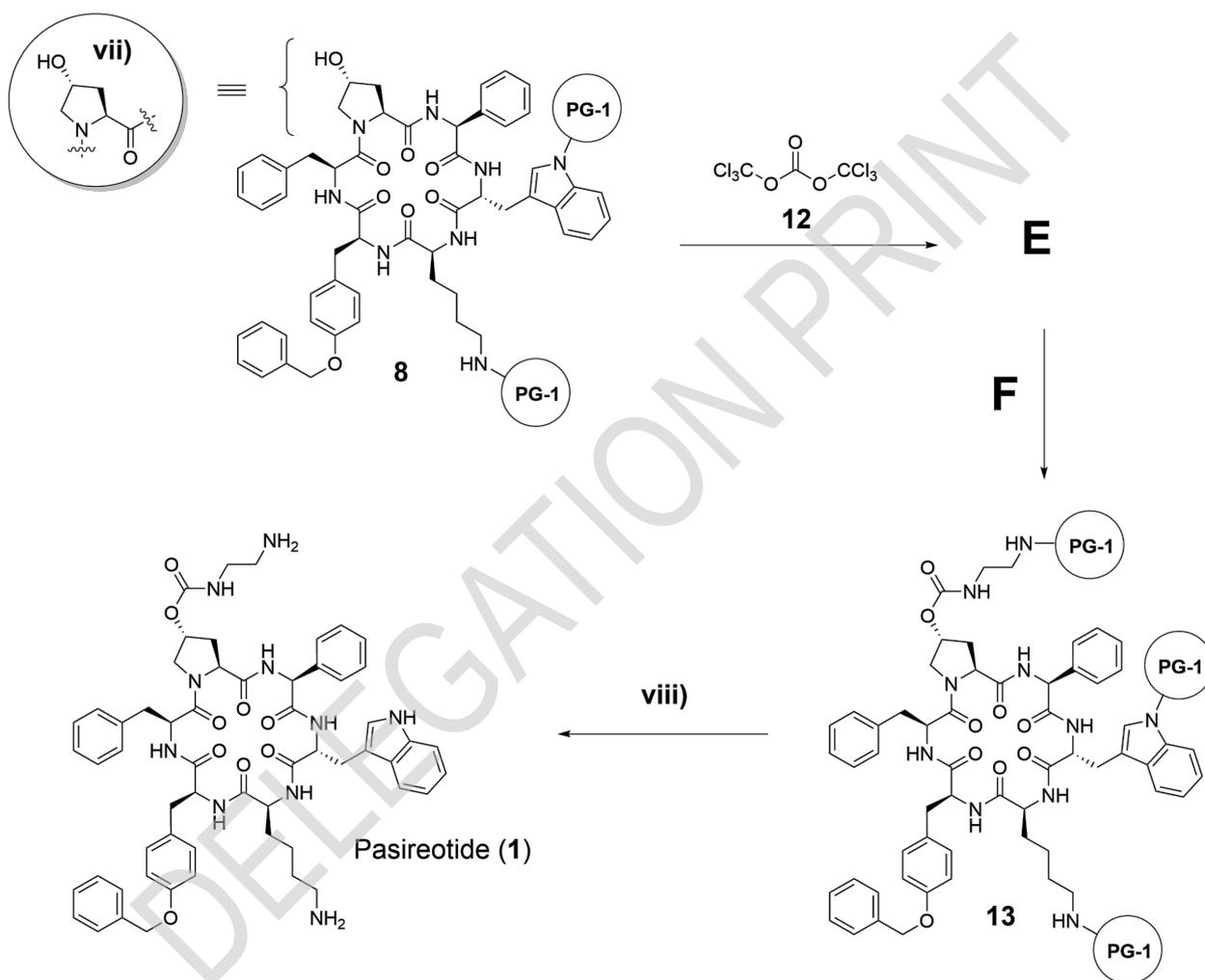


Схема 5. Изобразите **8** как **vii**);

viii) Отщепление защитных групп.

10.6 **Изобразите** структуры интермедиата **E** (включая стереохимию) и реагента **F**. В структурах **E** и **F**, представленных на **Схеме 5**, обозначьте интермедиат **8** как **(vii)**, а защитную группу - как **PG-1**. 6pt

10.7 **Определите** минимальное значение мольных эквивалентов соединения **12**, необходимое для полного превращения **8** в **13**. 2pt

Theory



55TH INTERNATIONAL
CHEMISTRY OLYMPIAD
SWITZERLAND 2023



QMP-1 T-10 A-1

A10-1

Russian (QMP)

Швейцария - страна фармацевтики - лист ответов

6 баллов								
Вопрос	10.1	10.2	10.3	10.4	10.5	10.6	10.7	Всего
Очки	2	11	6	6	6	6	2	39
Результат								

10.1 (2 pt)

Определите количество хиральных центров (n) в пасиреотиде (1).

Рассчитайте общее число всех возможных стереоизомеров (t) пасиреотида (1).

$n =$ _____

$t =$ _____

**10.2** (11 pt)**Изобразите** реагенты **A** и **D** и интермедиаты **B** и **C** синтеза Fmoc-Tyr(Bn)-OH.**A****B****C****D**

DELEGATION PRINT

**10.3** (6 pt)

Выберите вариант(ы) линкера(ов) **4**, который(ые) подходит(ят) для SPPS пептида **2** в соответствии со **схемой 1**. За неправильные ответы будут сниматься очки.

- 2-Хлортритил-хлоридный линкер (**a**)
- Предохранительный линкер (**b**)
- Амидный линкер Ринка (**c**)
- Хлоридный линкер SASRIN (**d**)
- Амидный линкер Зибера (**e**)
- Линкер Ванга (**f**)

10.4 (6 pt)

Выберите наиболее подходящие защитные группы боковой цепи **PG-1** и **PG-2** для SPPS **2** согласно **Схеме 1**, которые могут быть ортогонально удалены в присутствии всех остальных функциональных групп в пасиреотиде. Для каждой из защитных групп верен только один ответ.

PG-1

- **g**
- **h**
- **i**
- **j**
- **k**
- **l**

PG-2

- **g**
- **h**
- **i**
- **j**
- **k**
- **l**

10.5 (6 pt)

Выберите правильное(ые) утверждение(я) о циклизации пептида **2** в **8**. За неправильные ответы будут сниматься очки.

- Возможный побочный продукт реакции образуется в результате тетраметилгуанидирования N-концевого остатка фенилаланина, что приводит к соединению **9**.
- Возможный побочный продукт реакции образуется в результате отщепления защитной группы **PG-1** и циклизации по аминогруппе остатка лизина с получением соединения **10**.
- Реакцию необходимо проводить при высокой концентрации пептида для достижения достаточной скорости реакции.
- Реакция должна проводиться при низкой концентрации пептида для предотвращения поликонденсации.
- Пиперидин (**11**) является подходящим основанием для реакции.



10.6 (6 pt)

Изобразите структуры интермедиата **E** (включая стереохимию) и реагента **F**. В структурах **E** и **F**, представленных на **Схеме 5** в тексте задания, обозначьте интермедиат **8** как (vii), а защитную группу - как **PG-1**.

E

F

10.7 (2 pt)

Определите минимальное значение мольных эквивалентов соединения **12**, необходимое для полного превращения **8** в **13**.