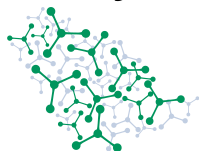


Общие указания

- Данный тур состоит из **9 задач**, которые разделены на два буклета. Буклет с задачами (**на 29 страницах**) содержит условия задач с пронумерованными вопросами, переведенными на русский язык. Буклет ответов (**на 28 страницах**) содержит пронумерованные поля, соответствующие вопросам в буклете с задачами. Буклет ответов заполняйте только символами и формулами без использования текста на каком-либо языке.
- Начинайте выполнять задания после команды **"СТАРТ"**. Вам дано **5 часов** на выполнение работы.
- Все ответы должны быть вписаны ручкой в соответствующие поля ответов в **буклете ответов**. При необходимости написать что-либо вне поля ответов, **сделайте соответствующую пометку** в поле ответа. При этом ответ, выходящий за поле, должен оставаться на той же странице.
- Обратите внимание, что **вы сдаете только буклет ответов**. **Не разделяйте** скрепленные страницы буклета ответов.
- Не пишите на оборотных сторонах листов ответов! Жюри проверяет только лицевые стороны листов ответов. В качестве черновика вы можете использовать оборотные стороны листов заданий. **Не пишите** что-либо на QR-кодах или непосредственно рядом с ними.
- Записывайте необходимые расчеты в соответствующие поля. Полные оценки за правильные ответы на расчетные вопросы выставляются только при наличии расчетов.
- В вопросах с множественным выбором, **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 англоязычную версию комплекта заданий.
- Поднимите руку, если вам нужно выйти в туалет или потребовалась какая-либо помощь, или необходимо ознакомиться с англоязычной версией заданий.
- Преподаватели предупредят вас за **30 минут** до окончания тура. Вы **должны прекратить** писать сразу после команды **"СТОП"**. В противном случае результат теоретического тура будет аннулирован.
- Положите в конверт **буклет ответов** только после того, как преподаватель скажет вам это сделать. Буклет с заданиями вы можете забрать с собой. **Не запечатывайте** конверт.

УДАЧИ!

Theory

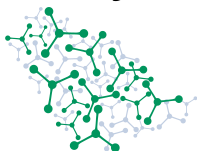
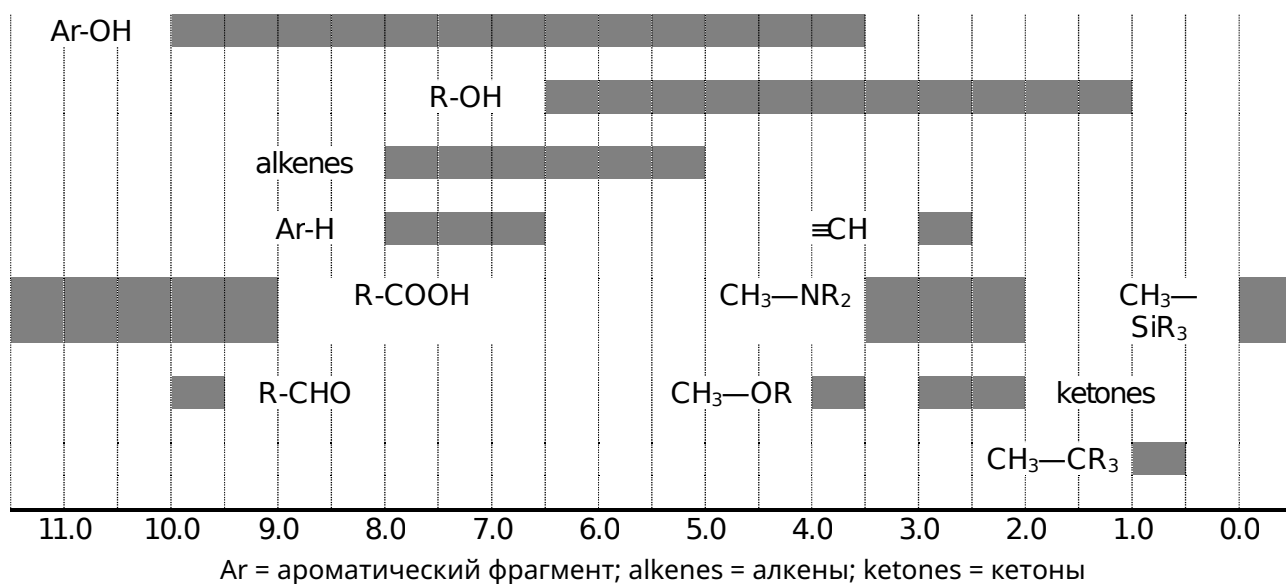


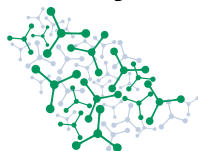
56th IChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

GO-2

Russian (QMC)

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹	Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314$ Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Ионное произведение воды при 298.15 К:	$K_w = 10^{-14}$	Ноль по шкале Цельсия:	0° C = 273.15 K
Постоянная Фарадея:	$F = 96485$ Кл моль ⁻¹	Постоянная Планка:	$h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж с
Скорость света:	$c = 2.998 \cdot 10^8$ м с ⁻¹	Стандартное давление:	$p^\circ = 1 \cdot 10^5$ Па = 1 бар
Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$	Уравнение Бугера-Ламберта-Бера:	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot c$
Энтальпия:	$H = U + pV$	Энергия Гиббса:	$G = H - TS$
$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ$		Уравнение Гендерсона-Хассельбаха	$\text{pH} = \text{pK}_a + \lg\left(\frac{[A^-]}{[HA]}\right)$
Уравнение Аррениуса:	$k = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$	Интегральное кинетическое уравнение для реакции 0-го порядка:	$[A] = [A]_0 - kt$
Площадь поверхности сферы радиуса R :	$A = 4\pi R^2$	Интегральное кинетическое уравнение для реакции 1-го порядка:	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$
Объем шара радиуса R :	$V = \frac{4\pi}{3} R^3$	$\sum_{k=0}^{\infty} ar^k = \frac{a}{1-r}$ for $ r < 1$	

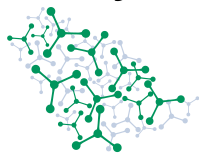
Химические сдвиги ¹H ЯМР (м.д./TMC)



Периодическая система

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	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 -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

**Задачи и система оценивания**

	Название	Число страниц задания	Число страниц ответов	Очки	Баллы
1	Аммиак	3	5	24	7.5
2	Электронный нос	3	2	12	6
3	Тирозиназа	4	4	31	7.5
4	Калий	2	3	21	6
5	Угадайка	2	3	44	6
6	Пенициллин	3	2	38	6
7	SABIC	5	3	23	7.5
8	Сафлор	3	2	38	6
9	Порфириновые комплексы	4	4	35	7.5
				Всего	60



Задача 1. Аммиак

Процесс Габера-Боша по производству аммиака из азота и водорода - один из самых важных промышленных процессов в истории. Процесс обычно протекает при постоянной температуре и давлении, 400 °C и 100 бар, соответственно. Равновесие между реагентами и продуктом устанавливается в реакторе в присутствии катализаторов на основе Fe.

Ниже приведены стандартные термодинамические данные для N₂, H₂, и NH₃ в газовой фазе. Примите, что энтальпия и энтропия реакции не зависят от температуры.

	N ₂ (г)	H ₂ (г)	NH ₃ (г)
$\Delta_f H^\circ / (\text{кДж моль}^{-1})$	0	0	-45.9
$S^\circ / (\text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1})$	191.6	130.7	192.8

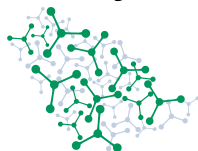
- 1.1** **Рассчитайте** степень превращения (в процентах) азота в аммиак в условиях производства из стехиометрической смеси азота и водорода. Приведите расчеты. Если вы не сильны в физхимии и не смогли получить результат, используйте значение 66% в последующих расчетах. 7 pt

Водород для процесса Габера-Боша получают, главным образом, путем паровой конверсии метана. Двухступенчатый процесс начинается с того, что CH₄ реагирует с парами воды с образованием H₂ и CO. На следующей стадии CO реагирует с парами воды с образованием CO₂ и дополнительного водорода.

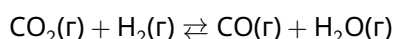
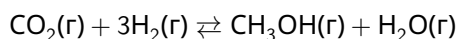
- 1.2** **Напишите** суммарное уравнение реакции для комбинированного процесса. **Рассчитайте** массу CO₂, образовавшегося в результате этой реакции из 1.0 кг H₂ (m_{CO_2}). 2 pt

В реальности, при производстве 1.0 кг водорода паровой конверсией метана образуется 7.0 кг углекислого газа. Образующийся аммиак классифицируют в зависимости от способа утилизации CO₂. При получении "серого" аммиака CO₂ просто выбрасывают в атмосферу; в случае "голубого" аммиака он улавливается и хранится. "Зеленый" аммиак производится из водорода без выбросов углерода.

- 1.3** **Рассчитайте** массу углекислого газа ($m_{\text{CO}_2, \text{blue}}$), который необходимо уловить для производства 40 000 кг "голубого" аммиака. Примите, что углекислый газ образуется только в реальном процессе паровой конверсии. Примите также, что аммиак выделяют из равновесной смеси, полученной из стехиометрической смеси азота и водорода. 3 pt



Используя дешевый возобновляемый водород, собранный CO₂ можно превратить в метанол. Однако в этом методе есть параллельная реакция, в результате которой образуется CO(г):



В реактор, в котором поддерживаются температура 250 °С и давление 50 бар, подается смесь, содержащая CO₂ : H₂ в мольном соотношении 1 : 4. В условиях, когда в каждой реакции установилось равновесие, степень превращения CO₂ составляет 30%, а степень превращения H₂ равна 18.5%. Другие процессы не протекают.

1.4 **Рассчитайте** значения термодинамических констант равновесия (при 250 °С) для каждой реакции. 5 pt

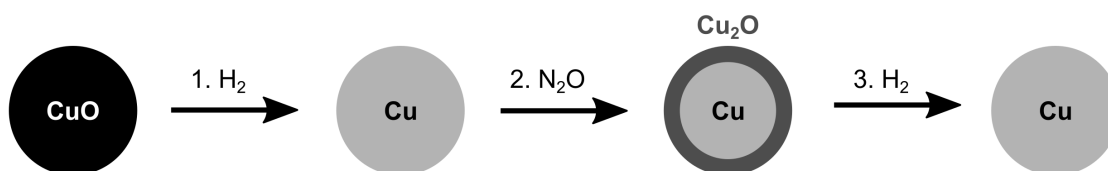
Для гидрирования CO₂ обычно используют гетерогенные медьсодержащие катализаторы. Рассмотрим два конкретных Cu-содержащих катализатора (A и B) для превращения CO₂ в метанол. Эти катализаторы различаются не только по активности, но и по площади поверхности, содержанию Cu и дисперсности Cu (отношению числа атомов Cu на поверхности к общему числу атомов Cu в катализаторе).

Дисперсность Cu имеет большое значение, поскольку только атомы Cu на поверхности активны в гидрировании CO₂. При таком предположении 1 моль активных центров соответствует 1 молю атомов Cu на поверхности. Активность каталитических центров характеризуют частотой оборотов (TOF), которая равна отношению числа молей образовавшегося в единицу времени продукта к числу молей активных центров.



В **таблице** ниже приведены данные по производительности (отношение массы образовавшегося в единицу времени метанола к массе катализатора) и удельной поверхности обоих катализаторов. Там же приведены данные, позволяющие определить содержание Cu и дисперсность катализаторов, учитывая способ их получения:

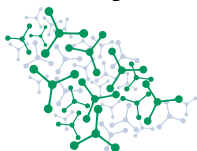
1. Вначале вся медь в обоих катализаторах (предварительно окисленная) присутствует в виде Cu(II); затем она полностью восстанавливается до Cu(0) водородом. Только оксид меди в составе катализаторов реагирует с водородом.
2. Восстановленные образцы обработали N₂O при комнатной температуре. При этих условиях N₂O окисляет активные центры на поверхности только до Cu(I).
3. Атомы Cu(I) на поверхности были снова восстановлены водородом до Cu(0).



	Производительность катализатора ($\Gamma_{\text{MeOH}} \text{ ч}^{-1} \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$)	Удельная поверхность ($\text{M}^2 \Gamma_{\text{кат}}^{-1}$)	Потребление H ₂ на стадии 1 (ммоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$)	Потребление H ₂ на стадии 3 (ммоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$)
Катализатор А	0.80	100	5.0	0.30
Катализатор В	0.90	120	4.0	0.70

1.5 **Найдите** скорость производства метанола в расчете на единицу общей массы Cu (в $\Gamma_{\text{MeOH}} \text{ ч}^{-1} \Gamma_{\text{Cu}}^{-1}$) для катализаторов А и В. 3 pt

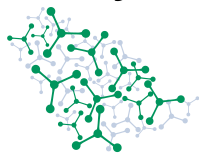
1.6 **Найдите** TOF (в ч^{-1}) для катализаторов А и В. 3 pt
Если вы слабы в катализе и не смогли это посчитать, используйте значения $\text{TOF}_A = 100 \text{ ч}^{-1}$ и $\text{TOF}_B = 1 \text{ ч}^{-1}$ в следующем вопросе.



1.7 **Выберите** правильное утверждение в листе ответов.

1 pt

- a. Катализатор *A* имеет более эффективные активные центры.
- b. Катализатор *B* имеет более эффективные активные центры.
- c. Активные центры катализаторов имеют равную эффективность.



Задача 2. Электронный нос

Резистивные газовые сенсоры, особенно те, в которых используются полупроводниковые оксиды металлов (SMOX), становятся все более популярными. Они способны обнаруживать ничтожные количества примесей, имеют небольшие размеры и высокую стабильность, а также просты в изготовлении и использовании.

Смешанный оксид **X**, имеющий кристаллическую структуру нормальной шпинели, $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$, является примером одного из таких SMOX-материалов. **X** может быть получен при разложении кристаллогидрата оксалата $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$ металла **Z** на воздухе. При нагревании до 140 °С кристаллогидрат теряет 19.7% своей массы. Дальнейшее нагревание на воздухе приводит к образованию 2.407 г черного вещества **X** и углекислого газа, объем которого составляет 3.8 дм³ при 101325 Па и 500 °С.

2.1 Определите формулу **X** и значение **k** в формуле $ZC_2O_4 \cdot kH_2O$.

4 pt

В структуре шпинели атомы кислорода образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. В нормальных шпинелях катионы A^{2+} занимают часть тетраэдрических, а катионы B^{3+} - часть октаэдрических пустот решетки.

2.2 Рассчитайте долю (в %) занятых тетраэдрических пустот в нормальной шпинели $A^{2+}B_2^{3+}O_4^{2-}$.

2 pt

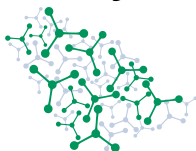
Помимо нормальных шпинелей, общая формула MM'_2O_4 описывает также обращенные и смешанные шпинели. В нормальной шпинели **M** - тетраэдрически координированные, а **M'** - октаэдрически координированные катионы. В других типах шпинелей распределение катионов по пустотам иное. Характерной особенностью обращенных шпинелей является то, что электронная конфигурация катионов **M'** - d^0 , d^5 или d^{10} .

2.3 Выберите в листе ответов две из приведенных формул, которые соответствуют структуре обращенной шпинели: Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$, Mn_3O_4 , $FeCr_2O_4$.

1 pt

Полупроводники - это материалы, орбитали которых содержат небольшой избыток или недостаток электронов, что приводит к образованию отрицательных или положительных зарядов (дырок), соответственно. Эти заряды могут перемещаться по полупроводнику и позволяют ему проводить электрический ток. Химические реакции могут увеличивать или уменьшать количество подвижных зарядов в полупроводнике, изменяя его проводимость.

X - пример полупроводника, в котором ток переносится положительными зарядами (дырками). У резистивного газового сенсора на основе **X** сопротивление R измеряется в течение времени t при пропускании газа над сенсором. При этом между газом и поверхностью полупроводника про-



исходят окислительно-восстановительные реакции, которые изменяют сопротивление сенсора в зависимости от донорно-акцепторных свойств газа. На **рисунке 1** показаны два разных типа сигнала, получаемые таким образом.

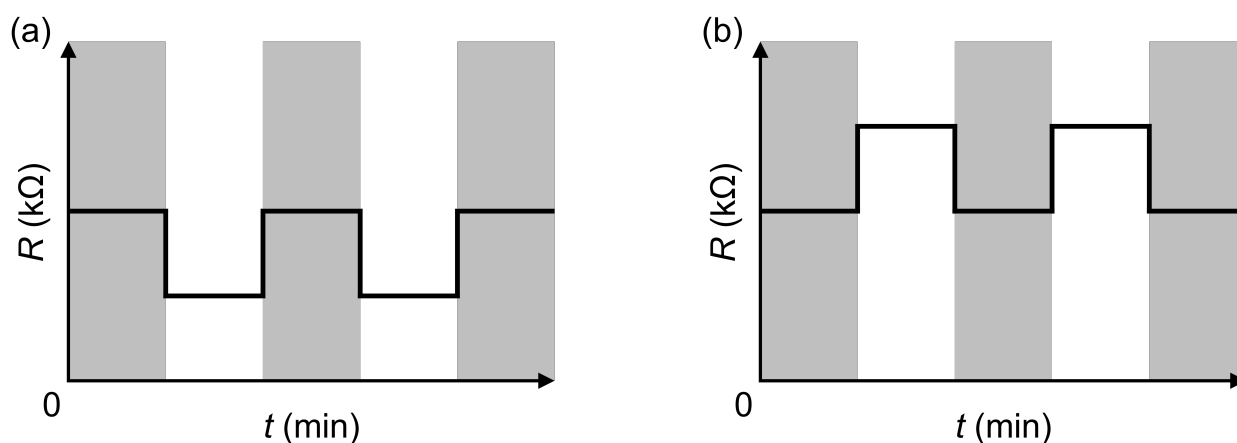


Рисунок 1. График зависимости сопротивления от времени для двух типов сигнала, (a) и (b)

Серые полосы = пропускают воздух, белые полосы = воздух + анализируемый газ.

2.4 **Соотнесите** тип сигнала (a или b), измеряемого сенсором на основе **X**, с анализируемым газом (H_2S , O_3 , NO_2 , NH_3) при его обнаружении в низких концентрациях. 2 pt

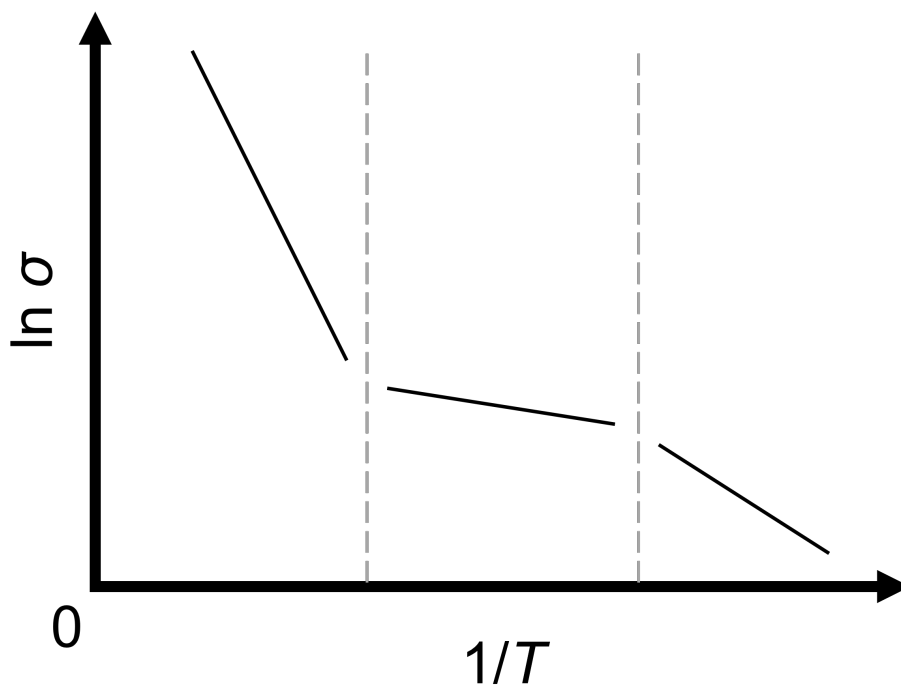
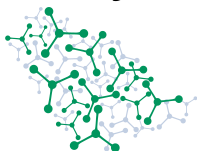
Зависимость удельной электропроводности (σ) **X** от температуры описывается уравнением Аррениуса: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/(RT))$, где E_a - энергия активации проводимости. В различных температурных интервалах можно выделить три типа проводимости:

Ионизационная (I): 444–570 K

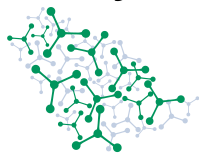
Примесная (II): 585–765 K

Собственная (III): 800–905 K.

На рисунке ниже показана зависимость электропроводности от температуры для трех температурных диапазонов.

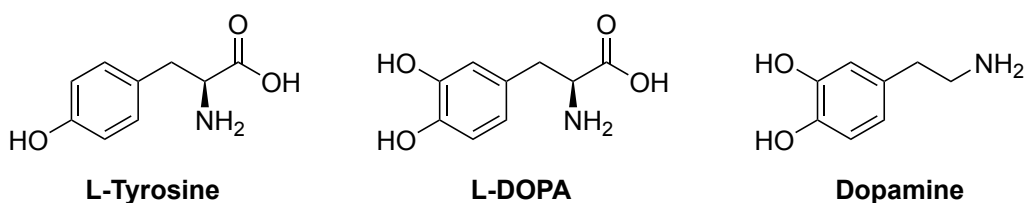


- 2.5 На основе вышеприведенного рисунка, **расположите** в порядке убывания энергии активации (от наибольшей к наименьшей), соответствующие различным типам проводимости, $E_a(I)$, $E_a(II)$ и $E_a(III)$. 3 pt



Задача 3. Тирозиназа

Фермент тирозин-3-монооксигеназа (тирози́наза) играет важную биологическую роль, поскольку катализирует начальную, лимитирующую стадию биосинтеза нейромедиатора дофамина (dopamine). На этой стадии L-DOPA образуется из аминокислоты L-тирозина (Tyr) в присутствии растворенного кислорода, тетрагидрофолиевой кислоты и ионов железа. На следующей стадии другой фермент превращает L-DOPA в дофамин.



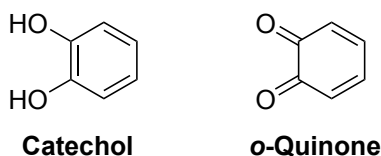
Активность фермента тирозин-3-монооксигеназы хорошо описывается уравнением Михаэлиса-Ментен. Оно дает скорость образования (r) L-DOPA в зависимости от концентрации фермента (E) и субстрата Tyr (S) следующим образом:

$$r = \frac{k[E][S]}{K_M + [S]}$$

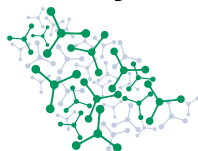
В этой задаче можно использовать следующие параметры фермента:

частота оборотов $k = 250 \text{ мин}^{-1}$, константа Михаэлиса $K_M = 0.49 \text{ ммоль дм}^{-3}$.

Пирокатехин (catechol, 1,2-дигидроксibenзол) необратимо инактивирует фермент тирозин-3-монооксигеназу, переводя его в неактивную форму. Когда тщательно очищенный пирокатехин смешивают с ферментом в отсутствие растворенного кислорода, никаких изменений не наблюдается. Таким образом, реакция пирокатехина с растворенным кислородом, в результате которой образуется *o*-хинон (*o*-quinone), играет важную роль.



Этот процесс можно изучать в отсутствие фермента. Тестовый эксперимент проводили без контакта с окружающим воздухом при температуре $37 \text{ }^\circ\text{C}$ и pH 7.5. Получены следующие кинетические



данные:

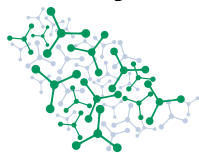
время (мин)	концентрация пирокатехина (ммоль дм ⁻³)	концентрация кислорода (ммоль дм ⁻³)	концентрация <i>o</i> -хинона (мкмоль дм ⁻³)
0	2.00	0.200	0
20.0	1.97	0.170	30
40.0	1.94	0.140	60
60.0	1.91	0.111	89
80.0	1.88	0.083	117
100.0	1.85	0.054	146

3.1 **Определите** единственный побочный продукт (который не является одной из молекул, указанных в таблице выше) и, на основе кинетических данных, **напишите** уравнение реакции, используя молекулярные формулы. 5.0 pt

3.2 **Рассчитайте** начальную скорость (r_0) образования *o*-хинона в этом эксперименте, указав единицы измерения. 2.0 pt

Зависимость скорости процесса от концентраций (кинетическое уравнение) была определена путем варьирования начальных концентраций реагентов. Изменение концентрации кислорода не влияет на начальную скорость процесса. При различных концентрациях пирокатехина были получены следующие начальные скорости образования *o*-хинона:

концентрация пирокатехина (ммоль дм ⁻³)	начальная скорость образования <i>o</i> -хинона (мкмоль дм ⁻³ мин ⁻¹)
1.0	0.75
4.0	3.0
6.0	4.5
8.0	6.0
10.0	7.5



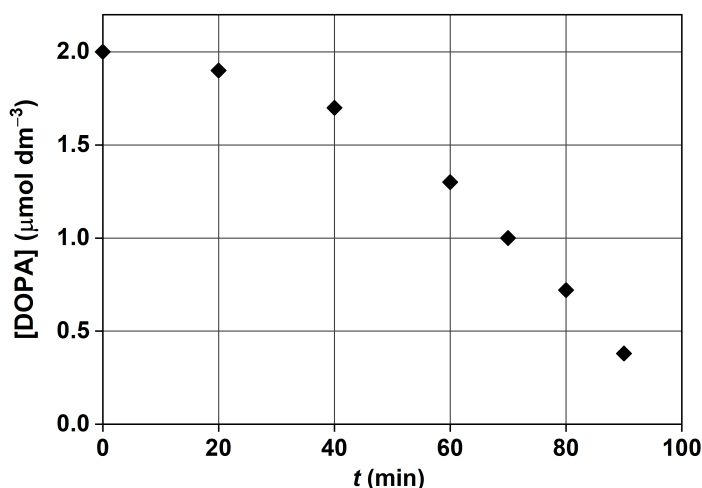
3.3 **Установите** кинетическое уравнение для реакции между пирокатехином и кислородом с образованием *o*-хинона. **Рассчитайте** константу скорости этого процесса (k_{catechol}) с указанием единиц измерения. 5.0 pt

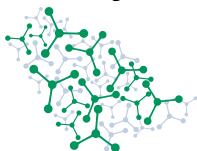
В отдельных экспериментах было показано, что ни *o*-хинон, ни побочный продукт не инактивируют фермент ни по отдельности, ни в комбинации.

Однако, инактивация наблюдалась в эксперименте, в котором фермент реагировал с пирокатехином в присутствии растворенного кислорода.

Эксперимент проводился в открытом сосуде, поэтому потребляемый кислород сразу восполнялся из воздуха. Начальная концентрация фермента составляла $4.2 \text{ нмоль дм}^{-3}$, начальная концентрация пирокатехина была равна $2.00 \text{ ммоль дм}^{-3}$ при 37°C и pH 7.5.

Из реакционной смеси фермента и пирокатехина регулярно отбирали пробы и определяли активность фермента путем добавления L-тирозина, тетрагидрофолиевой кислоты и иона железа. Во время измерения активности фермента концентрация добавленного L-тирозина составляла $10.0 \text{ ммоль дм}^{-3}$, а концентрация L-DOPA в каждом образце измерялась через 2.0 мин. Были получены следующие результаты:





Время реакции инактивации t (мин)	Концентрация L-DOPA через 2.0 мин после начала анализа [DOPA] (мкмоль дм ⁻³)
0	2.0
20.0	1.9
40.0	1.7
60.0	1.3
70.0	1.00
80.0	0.72
90.0	0.38

- 3.4 Выведите** формулу, которая позволяет выразить текущую концентрацию активного фермента ($[E]$) по данным этих экспериментов через k ($= 250 \text{ мин}^{-1}$), K_M ($= 0.49 \text{ ммоль дм}^{-3}$) и/или концентрациями реагентов. 4.0 pt

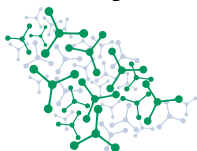
Зависимость концентрации активного фермента от времени хорошо описывается параболой ($[E] = [E]_0 - k_{\text{obs}}t^2$), где k_{obs} - наблюдаемая константа скорости (т.е. та, которая может быть записана позже как комбинация констант скорости элементарных стадий и начальных концентраций), а $[E]_0$ - начальная концентрация фермента.

- 3.5 Рассчитайте** значение k_{obs} с единицей измерения. 3.0 pt

- 3.6 Определите** период полупревращения в реакции инактивации фермента. **Выведите** уравнение, которое описывает зависимость периода полупревращения от начальной концентрации фермента и k_{obs} . 3.0 pt

Периоды полупревращения для инактивации фермента были определены при других начальных концентрациях пирокатехина. Зависимости текущей концентрации фермента от времени в этих случаях также очень хорошо описывались параболой.

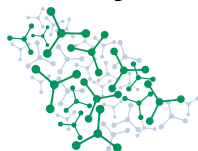
концентрация пирокатехина (ммоль дм ⁻³)	период полупревращения (мин)
1.0	140
4.0	35
6.0	23
8.0	17.5
10.0	14



3.7 **Выведите** кинетическое уравнение для зависимости скорости инактивации фермента от концентраций, согласующееся со всеми экспериментальными наблюдениями. 6.0 pt

3.8 Какие вещества являются реагентами в стадии, лимитирующей инактивацию фермента? **Выберите** ЕДИНСТВЕННЫЙ правильный вариант в листе ответов. 3.0 pt

A) пирокатехин + $O_2 \rightarrow \dots$
B) пирокатехин + *o*-хинон $\rightarrow \dots$
C) *o*-хинон + $O_2 \rightarrow \dots$
D) фермент + 2 пирокатехин $\rightarrow \dots$
E) фермент + $O_2 \rightarrow \dots$
F) 2 пирокатехин + $O_2 \rightarrow \dots$
G) фермент + пирокатехин $\rightarrow \dots$
H) фермент + побочный продукт $\rightarrow \dots$



Задача 4. Калий

Впервые калий в виде простого вещества был синтезирован в 1807 г. путем электролиза. Гемфри Дэви использовал для этого батареи, к которым были подключены электроды, помещенные в расплав KOH.

4.1 Приведите уравнения, описывающие химические процессы, протекающие на катоде (1) и аноде (2). 2 pt

Спустя год после Дэви французские химики синтезировали металлический калий по реакции химического восстановления. Они использовали смесь карбоната калия и тонкоизмельченного угля. Данную смесь нагревали до очень высоких температур в орудийном стволе. В результате образовывались монооксид углерода и пары металлического калия, а на выходе из ствола калий конденсировался в виде твердого вещества.

4.2 Напишите уравнение реакции, приводящее к получению только этих двух веществ в качестве продуктов. 1 pt

Химический способ получения калия характеризуется невысоким выходом продукта. В ряде случаев в стволе оставалось значительное количество красноватой пасты. Из этого остатка Гмелин в 1825 году смог выделить необычное соединение **X** путем перекристаллизации его из воды. Точную структуру **X** удалось установить лишь полтора века спустя.

Кристаллогидрат **X** (2 моль воды на 1 моль соли) представляет собой кристаллы золотисто-желтого цвета. Циклический плоский анион **X** является чрезвычайно симметричным (исходя из данных колебательной спектроскопии) и стабильным.

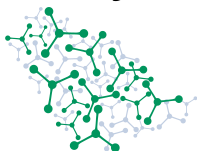
Двухосновная кислота **Y**, которая может быть получена из данной соли, имеет на удивление низкие значения pK_a : 0.8 и 2.2.

4.3 Укажите значение pH, при котором 95% всей растворенной в воде кислоты **Y** будет находиться в нейтральной форме. 3 pt

4.4 Рассчитайте значение pH 0.01 М водного раствора соли **X**. 4 pt

Ключевым этапом в установлении структуры вещества **X** была реакция взаимодействия безводной соли с метилиодидом. Так, один эквивалент соли вступал в реакцию с двумя эквивалентами метилиодида. Образующееся при этом летучее соединение имело молярную массу 170.12 г/моль (по данным масс-спектрометрии).

Theory



56th IChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

Q4-2

Russian (QMC)

Также в данной смеси был обнаружен ряд других аналогичных солей, но в меньших количествах. Обработка этих калиевых солей MeI позволила получить производные со следующими молярными массами: 142.11 г/моль, 114.10 г/моль и 198.13 г/моль.

4.5 Приведите эмпирическую формулу соединения X.

4 pt

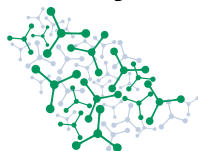
4.6 Нарисуйте структурную формулу кислоты Y.

3 pt

Удивительно высокая стабильность данных анионов может быть объяснена делокализацией электронной плотности.

4.7 Для каждой из четырех солей приведите по одной резонансной структуре аниона, вносящей существенный вклад в его строение.

4 pt



Задача 5. Угадайка

Металлсодержащая соль **A** может быть получена посредством простой обменной реакции между имеющими характерную окраску холодными насыщенными водными растворами соединений **B** и **C**, взятыми в стехиометрическом соотношении. Раствор, содержащий 10.00 г вещества **B**, смешали с раствором, содержащим 12.86 г вещества **C**, после чего полученную смесь быстро охладили до 2 °С, в результате чего получили осадок вещества **A** массой 4.90 г. Выход вещества **A** составил 32.6%.

Для установления состава вещества **A** использовали иодометрию. Точную навеску вещества **A** поместили в колбу для титрования, добавили серную кислоту для создания кислой среды, а затем избыток KI, что привело к образованию осадка. Спустя несколько минут к раствору добавили раствор цитрата натрия до полного растворения осадка. Цитрат-ионы образуют устойчивый комплекс с ионами металла, присутствующими в реакционной смеси, обращая таким образом реакцию образования осадка. Полученную смесь оттитровали раствором тиосульфата натрия (Титрование I по реакции 1). Далее к оттитрованному раствору синего цвета добавили новую порцию серной кислоты (в значительно большем количестве, чем в первом случае) для протонирования цитрат-ионов. Это привело к повторному образованию того же осадка, что и в первом случае [реакция 2]. Смесь повторно оттитровали тем же раствором тиосульфата (Титрование II по реакции 1).

В среднем на титрование 100.0 мг вещества **A** расходовалось 54.12 см³ раствора тиосульфата с концентрацией $5.000 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ в Титровании I и 5.41 см³ этого же раствора в Титровании II.

При нагревании водного раствора **A** наблюдается образование голубого осадка вещества **D** [реакция 3]. Из жидкости, находящейся над осадком **D**, можно выделить в кристаллическом виде вещество **E**. Для получения вещества **A** без примеси **E** реакцию необходимо проводить при низкой температуре.

5.1 **Запишите** уравнения реакций [1] и [2].

4.0 pt

Процесс термического разложения **A** был подробно изучен. При медленном нагревании чистого **A** оно взрывается уже при 75 °С. При нагревании дисперсии данного вещества в оксиде алюминия разложения со взрывом можно избежать благодаря поглощению избытка теплоты оксидной матрицей. В данном случае разложение протекает в две стадии. Первая стадия (при 65 °С) сопровождается уменьшением массы на 14.1% с образованием твердого остатка, содержащего два компонента [реакция 4]. Компоненты данного остатка могут быть легко разделены, так как вещество **F** хорошо растворимо в воде, а вещество **G** нерастворимо. Массовое соотношение **F** : **G** составляет 1.00 : 2.97. При дальнейшем нагревании происходит разложение вещества **F**, в результате которого не остается твердого остатка [реакция 5]. Таким образом, вещество **G** представляет собой конечный продукт разложения **A**. Помимо кислорода (27.0 масс. %), **G** содержит еще два элемента. Один из двух компонентов газовой смеси, образующейся при первом разложении, может быть количественно определен путем поглощения раствором кислоты.



Официальные подсказки

- Соединение **A** разлагается без выделения кислорода.
- Соединение **A** содержит два разных металла.
- Соединения **A** и **B** содержат комплексный ион.
- **C** - хорошо известное каждому юному химику соединение.
- Соединение **F** не содержит металлов.

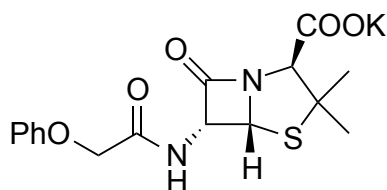
5.2 Приведите формулы соединений A–G. Вы не обязаны приводить расчеты, но вы сможете за них получить частичные баллы, если структуры указанных вами соединений окажутся неверными. 28.0 pt

5.3 Приведите уравнения реакций [3]–[5]. 12.0 pt



Задача 6. Пенициллин

Пенициллины - это группа антибиотиков, играющая важнейшую роль в медицине с момента их открытия.



Penicillin VK

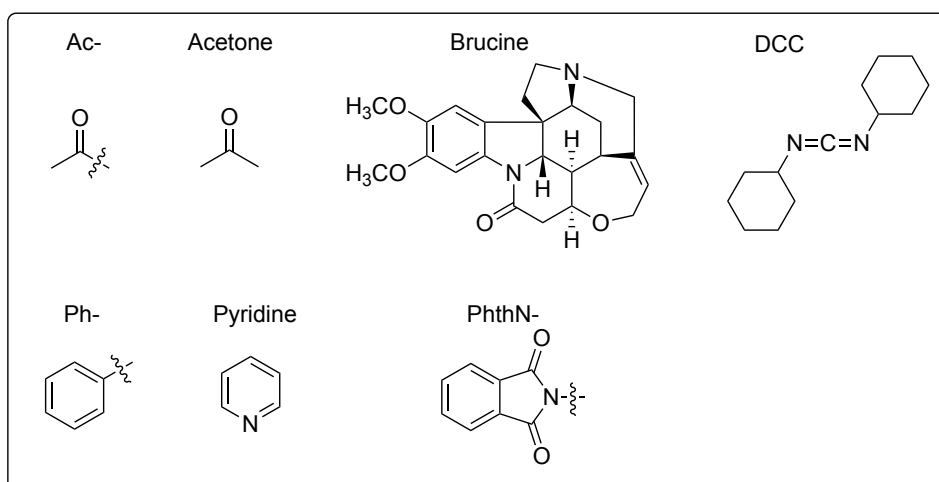
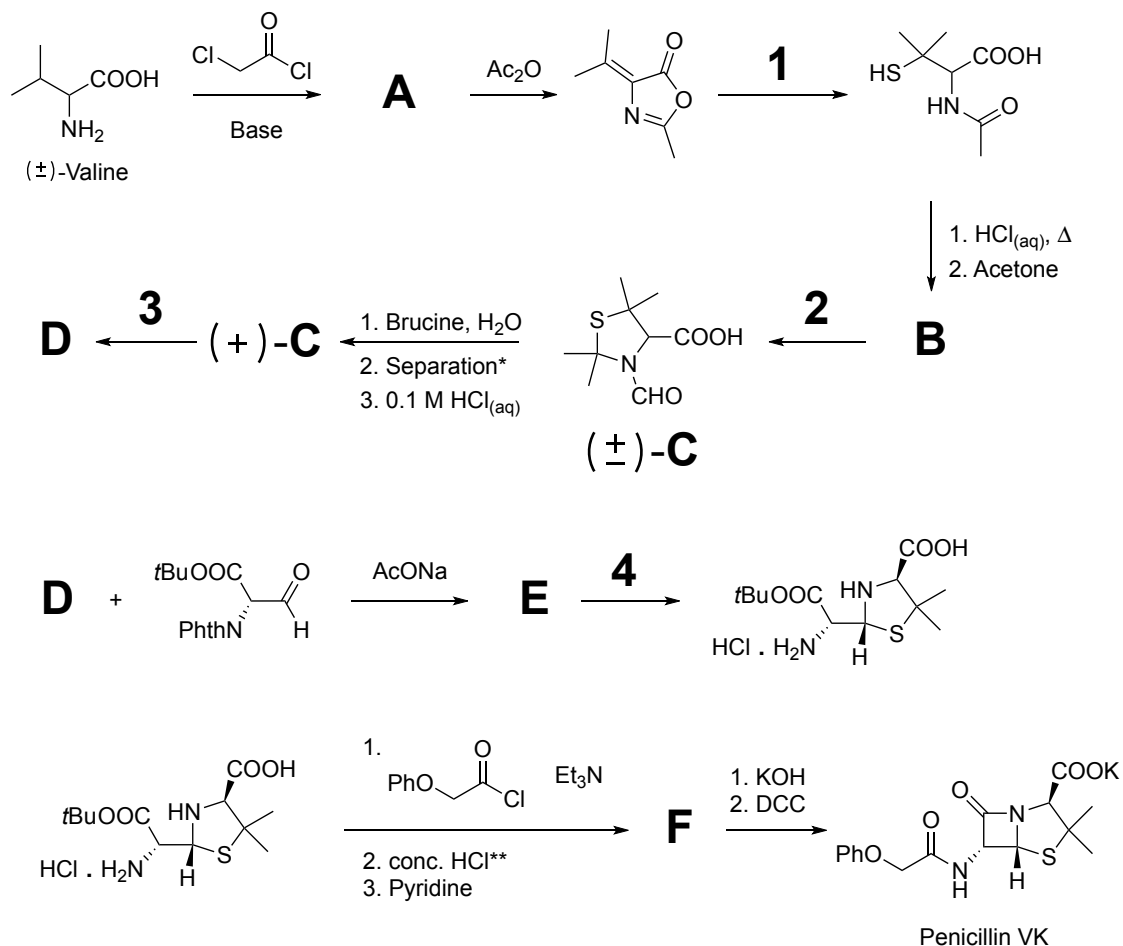
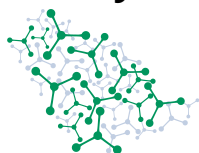
6.1. **Отметьте** углеродные стереоцентры на структуре пенициллина VK в листе ответов. **Подпишите** соответствующие *R/S* обозначения рядом со стереоцентрами в листе ответов. 6 pt

6.2. **Укажите** общее число возможных стереоизомеров пенициллина VK. 2 pt

Один из методов получения пенициллина VK начинается с аминокислоты валина, как показано на схеме на следующей странице.

Подсказки:

- В ^1H ЯМР спектре соединения **A** среди прочих сигналов присутствуют два сигнала с интегральной интенсивностью 3H каждый. Оба сигнала являются дублетами.
- **A** и **D** представляют собой ациклические соединения, а **B** и **E** имеют по пятичленному кольцу (в дополнение к любым кольцам в PhthN-группе).
- Brucine используется для разделения энантиомеров.



*Обратите внимание, что в стадии получения **(+)-C** слово "Separation" означает разделение.

**Конс. HCl означает концентрированная HCl.



6.3. Выберите в листе ответов подходящий реагент для каждой из стадий, обозначенных номерами (1- 4). 8 pt

- a) $2 \text{M HCl}_{(\text{aq})}$
- b) $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$
- c) $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$
- d) $\text{HCO}_2\text{H}, \text{Ac}_2\text{O}$
- e) i) N_2H_4 ii) $\text{HCl}_{(\text{aq})}, \text{AcOH}$
- f) i) $\text{H}_2\text{S}, \text{Na}, \text{CH}_3\text{OH}$ ii) H_2O

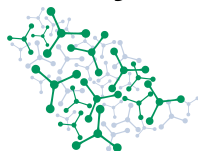
6.4. Нарисуйте в листе ответов структурные формулы **A, B, (+)-C, D, E** и **F**. **Указывайте** стереохимию с помощью клиновидных проекций (▶; |||.....), где это необходимо. 18 pt

6.5. Выберите в листе ответов роль ацетона на стадии получения **B**. 2 pt

- a) растворитель
- b) катализатор
- c) электрофил
- d) нуклеофил

6.6. Выберите в листе ответов роль DCC на стадии превращения **F** в пенициллин VK. 2 pt

- a) окислитель
- b) катализатор
- c) сшивающий реагент
- d) радикальный инициатор



Задача 7. SABIC

Компания Saudi Basic Industries Corporation (SABIC) была создана в середине 1970-х годов в рамках программы Саудовской Аравии по диверсификации экономики. Сегодня SABIC — мировой химический гигант, производящий 69 миллионов тонн продукции ежегодно.

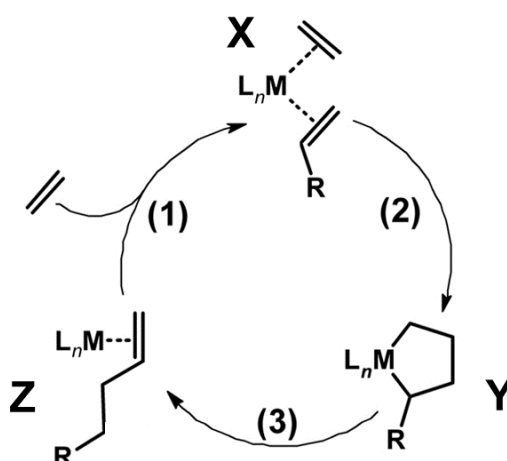
Часть А

Уникальная технология олигомеризации этилена компании SABIC (олигомеры - это полимеры с небольшим количеством мономерных звеньев) позволяет получить линейные альфа-олефины (1-алкены), которые используются во многих отраслях промышленности.

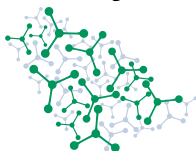
Линейные альфа-олефины производят каталитической олигомеризацией этилена, которая приводит к продукту с распределением по длине цепи в определенном диапазоне. Различные катализаторы могут давать разные распределения.

В геометрическом распределении (распределении Шульца-Флори) каждая фракция олигомера связана с предыдущей фракцией уравнением $T_{n+1} = \alpha T_n$, где T_n - число молей олигомера с n этиленовыми звеньями, а α - константа, называемая вероятностью роста цепи. Мономер этилен не учитывается в распределении ($n \geq 2$).

Один каталитический цикл процесса олигомеризации может быть описан относительно простой схемой:



Хотя этот механизм не соответствует классической цепной реакции, поскольку в цикле не образуется конечный продукт, схему можно анализировать в рамках традиционного описания кинетики цепных реакций. Все три приведенных процесса (1–3) являются стадиями роста цепи. R удлинится в каждом цикле.



Все три реакции имеют первый порядок по носителям цепи. Для этилена используйте неизвестный порядок ρ , который надо будет определить в дальнейшем.

- 7.1** **Запишите** кинетические уравнения для реакций **1–3**, обозначая соответствующие константы скорости k_1 , k_2 и k_3 . Примите, что они не зависят от длины углеродной цепи. 1 pt

Стадия обрыва цепи, приводящая к образованию олигомеров, представляет собой реакцию первого порядка, конкурирующую с реакцией **1**.

- 7.2** **Запишите** i) уравнение реакции и ii) кинетическое уравнение для обрыва цепи. Соответствующую константу скорости обозначьте k_t . 2 pt

- 7.3** **Найдите** значение ρ , которое обеспечивает в смеси полученных олефинов соотношение продуктов, подчиняющееся распределению Шульца-Флори, при проведении реакции в закрытой системе. Для данного случая **выведите** формулу, выражающую α через константы скорости. 4 pt

Алкилы алюминия используются в качестве сокатализаторов в процессе олигомеризации этилена. Было обнаружено, что они также катализируют алкилирование по Фриделю-Крафтсу ароматических растворителей, используемых для олигомеризации.

В типичной реакции олигомеризации алкилированное ароматическое соединение **Q** было выделено из сложной реакционной смеси при олигомеризации этилена в толуоле в качестве растворителя. **Q** имеет молекулярную формулу $C_{11}H_{16}$, а в его 1H ЯМР спектре присутствуют следующие сигналы:

1H ЯМР **Q**: δ 0.9 (*t*, 3H); 1.35 (*m*, 2H); 1.59 (*m*, 2H); 2.34 (*s*, 3H), 2.60 (*t*, 2H); 7.18 (*d*, 2H); 7.22 (*d*, 2H).

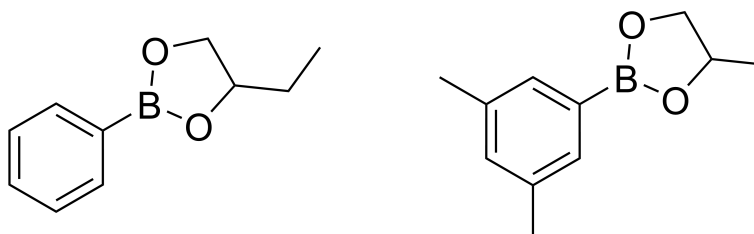
- 7.4** **Изобразите** структуру **Q**. 3 pt



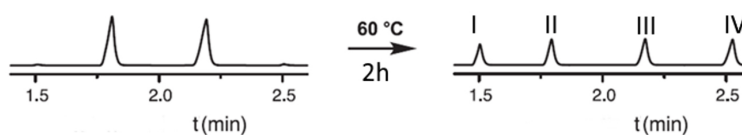
Часть В

Витримеры — это адаптивные полимеры с «обратимыми» ковалентными связями, что позволяет полимерам изменять форму и самовосстанавливаться при определенных условиях. В этой части задачи исследуются принципы химии витримеров, что очень важно для SABIC.

Недавно открытая быстрая и обратимая реакция с участием диоксабороланов может служить химической основой для такой адаптируемой полимерной сетки. Два приведенных ниже диоксаборолана были получены реакцией фенолбороновой кислоты с бутандиолом-1,2 и 3,5-диметилфенолбороновой кислоты с пропандиолом-1,2, соответственно.



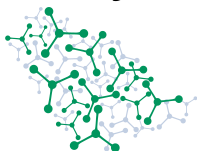
Эти вещества вступили в модельную реакцию метатезиса (обмена). Два тщательно очищенных соединения смешали в отсутствие растворителя, и смесь выдерживали при 60 °С в течение двух часов. На газовых хроматограммах смеси в начале и в конце выдерживания наблюдались только приведенные ниже пики, соответствующие эквимольным количествам компонентов. Пики в этой системе разделяются в соответствии с молярной массой: соединения с **меньшей** массой появляются при **меньшем** времени элюирования.



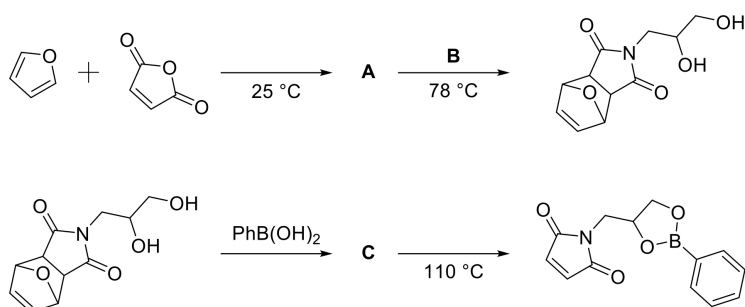
В смеси не было обнаружено ни катализатора, ни воды, ни диола, ни кислоты.

7.5 Изобразите соединения, соответствующие пикам I-IV на хроматограмме. 2 pt

Присоединение функциональных звеньев к полимерной цепи называют прививкой, а функциональные единицы - прививочными реагентами. В нашем случае диоксаборолановые звенья связаны с полимерными цепями малеимидными группами посредством радикального процесса, при котором одна малеимидная группа присоединяется к полимерной цепи по случайному атому углерода. На рисунке ниже приведена схема синтеза прививочного агента малеимид-диоксаборолана,



используемого в витримерах.

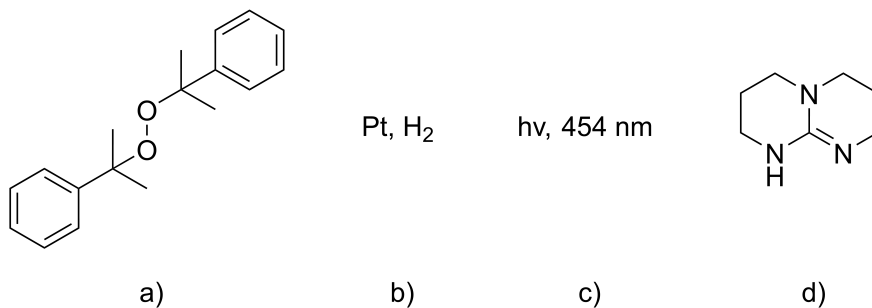


7.6 Изобразите структуры А-С.

3 pt

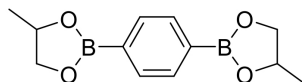
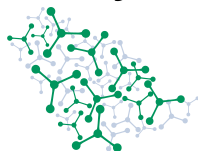
7.7 Выберите в листе ответов, какой(ие) реагент(ы) и/или условия подходит(ят) для присоединения звеньев малеимид-диоксиборолана к **полиэтилену**.

1 pt



Витример был приготовлен следующим образом:

- К полиэтилену привит малеимид-диоксиборолана. Считайте, что между малеимид-диоксибороланами нет побочных реакций.
- Реагенты отделили от макромолекул.
- Приведенный ниже бис-диоксиборолан, функционализированный пропандиолом, добавлен для обеспечения сшивки.



- Смесь осторожно нагревают, чтобы прошла реакция метатезиса (обмена).

Для определения степеней прививки и сшивки витримера использовали инфракрасную (ИК) спектроскопию при комнатной температуре, при которой реакция метатезиса протекает чрезвычайно медленно. Предположите, что витример однороден.

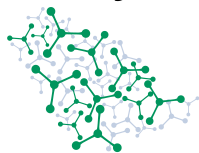
- Все низкомолекулярные вещества удалены из полимера.
- ИК-спектр зарегистрирован для тонкой пленки полимера.
- ИК-спектр содержит пики поглощения, соответствующие конкретным функциональным группам.
- Закон Бугера-Ламберта-Бера можно использовать для количественной оценки концентрации этих функциональных групп.

В таблице для характеристических пиков функциональных групп указаны волновые числа, соответствующие им молярные коэффициенты экстинкции, а также значения оптической плотности образца витримера.

Волновое число с указанием функциональной группы	Молярный коэффициент экстинкции, ϵ ($\text{дм}^3 \text{моль}^{-1} \text{мкм}^{-1}$)	Оптическая плотность образца при данном волновом числе, A
Полоса имидной группы при 1710 см^{-1}	2.67	0.451
Полоса монозамещенного бензольного кольца при 1600 см^{-1}	0.28	0.022
Полоса дизамещенного бензольного кольца при 1520 см^{-1}	0.68	0.042
Полоса групп CH_2 в полиэтилене при 1470 см^{-1}	0.021	0.904

7.8 На основании этих измерений **рассчитайте** степень прививки (X_g) полиэтилена, то есть отношение привитых групп к этиленовым звеньям. 3 pt

Theory



56th IChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

Q7-6

Russian (QMC)

7.9 **Рассчитайте** долю привитых групп, которые не являются частью сшивки (p_{nc}). 4 pt

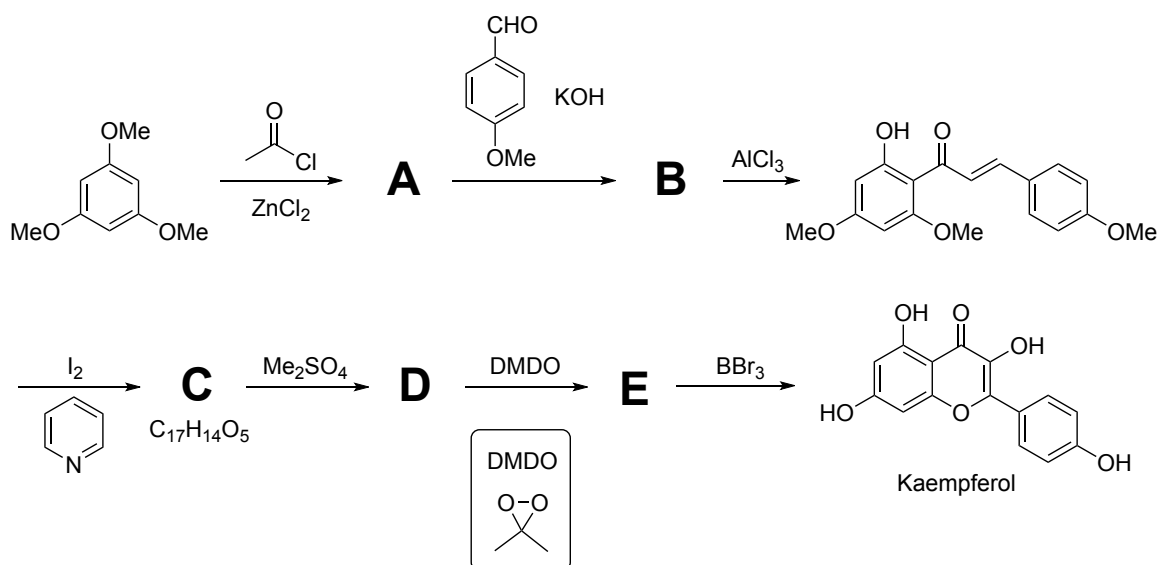


Задача 8. Сафлор

В саудовской культуре напиток из цветков сафлора является традиционным успокоительным средством.

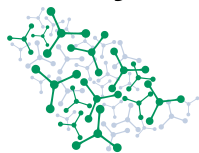


Каемпферол является одним из лекарственных компонентов. Его полный синтез показан на схеме ниже.



Подсказки:

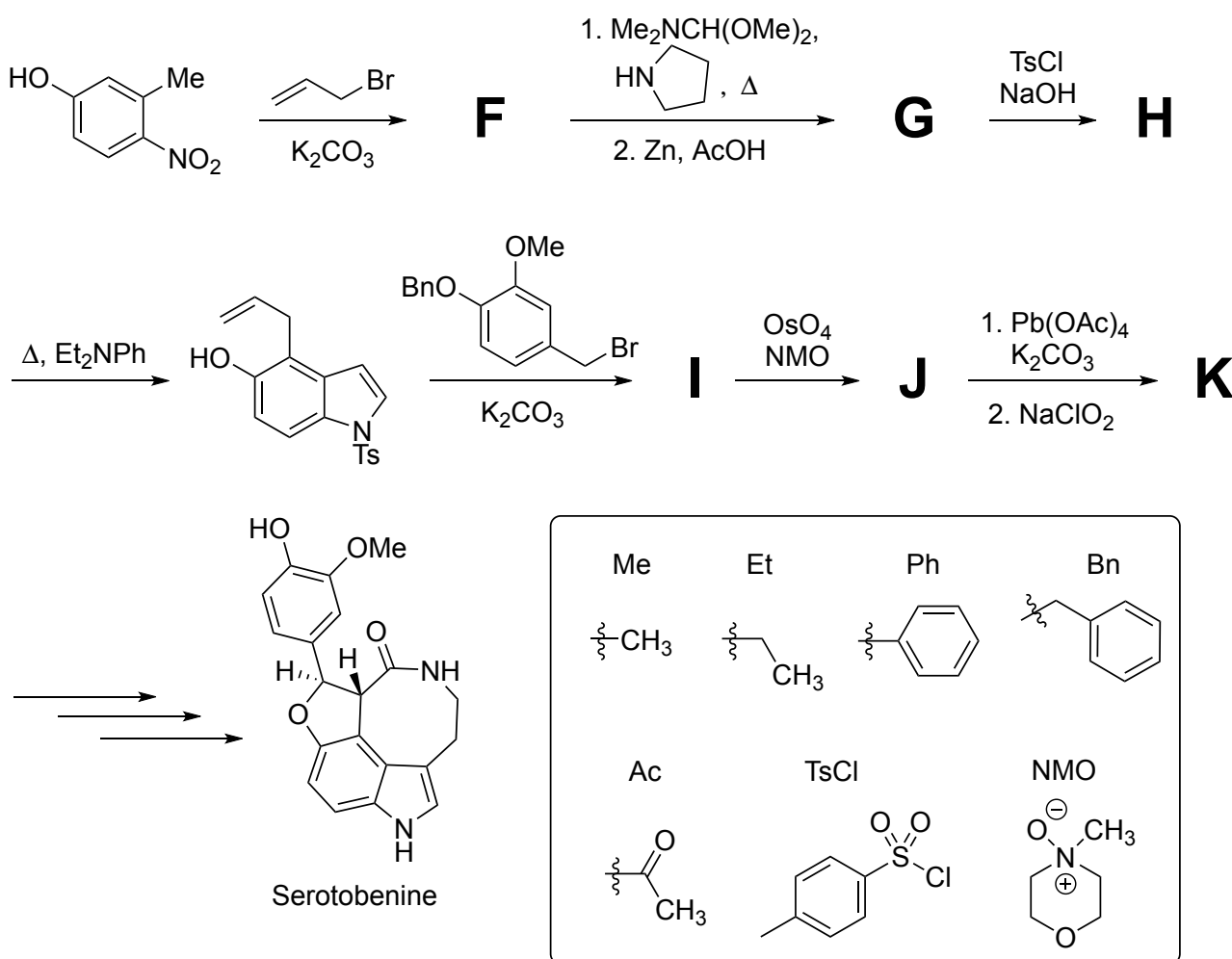
- **C** содержит три цикла. Кроме того, в нем столько же гидроксильных групп, сколько и в предшествующем ему соединении.
- Стадия превращения **C** в **D** необходима, чтобы избежать побочных реакций с DMDO.
- DMDO является гидроксилирующим агентом.



8.1. Нарисуйте структурные формулы соединений А–Е.

15 pt

Пентациклический индольный алкалоид Serotobanine, содержащийся в сафлоре, обладает анти-микробными свойствами. Его полный синтез показан ниже:



Подсказки:

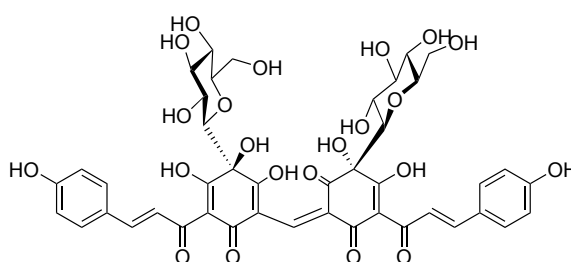
- **G** – бициклическое соединение, одно из колец которого является гетероциклом.
- **H** изомеризуется при нагревании в присутствии аминного основания.
- **K** является продуктом окислительного расщепления функциональной группы, образовавшейся при получении **J**. В ¹H ЯМР спектре **K** есть сигнал при 12 м.д.



8.2. Нарисуйте структурные формулы соединений F–K.

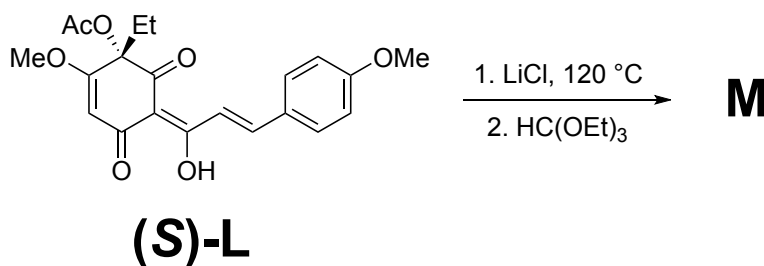
18 pt

Carthamin придает сафлору красный цвет.

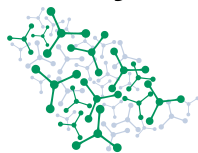


Carthamin

Стадия сборки в полном синтезе Carthamin была сперва протестирована на модельном субстрате L. Обратите внимание, что структура M напоминает структуру ядра Carthamin.



8.3. Нарисуйте структурную формулу соединения M, указывая стереохимию. 5 pt
(Подсказка: в ¹H ЯМР спектре в метаноле-d₄ L имеет 11, а M – 10 различных сигналов протонов).

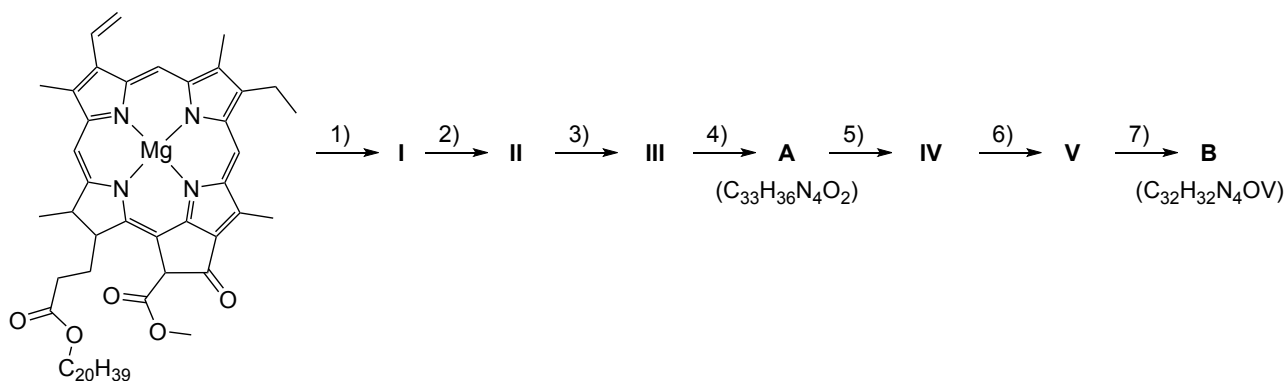


Задача 9. Порфириновые комплексы

Часть А. Металлы в нефти

Помимо углеводородов, в нефти Саудовской Аравии содержатся порфириновые комплексы, что указывает на ее биологическое происхождение.

Ванадиевый комплекс **В** предположительно образуется в нефти из хлорофилла по следующей схеме:

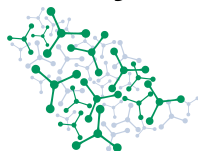


Стадия	Название
1)	Деметаллизация
2)	Гидролиз
3)	Декарбометоксилирование
4)	Восстановление
5)	Ароматизация
6)	Декарбоксилирование
7)	Хелатирование металла

9.1 Поставьте в соответствие молекулярным формулам **а-е** (приведены в листе ответов) промежуточные соединения **I-V**. 4.0 pt

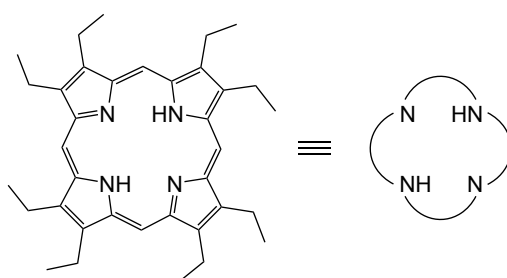
9.2 Нарисуйте структуры интермедиата **А** и ванадиевого комплекса **В**, используя приведенные шаблоны структуры порфирина. (Если вам нужен новый шаблон, чтобы перерисовать структуру(ы), обратитесь к ассистенту). 7.0 pt

9.3 Укажите степень окисления ванадия в **В**. 1.0 pt

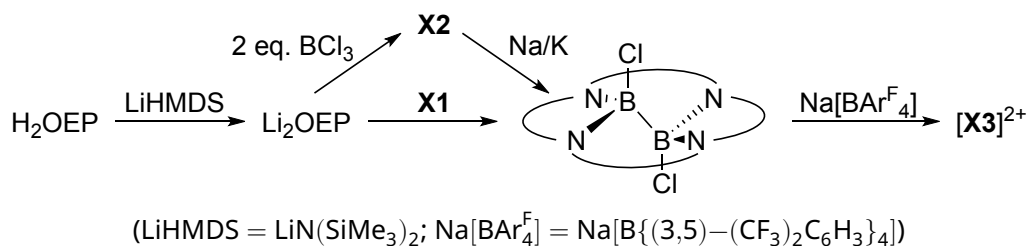


Часть В. Порфириновые комплексы неметаллов

Известно, что порфирины образуют хелатные комплексы не только с металлами, но и с некоторыми неметаллами, например, с бором и фосфором. Октаэтилпорфирин (H_2OEP) часто используется для моделирования природных порфиринов и изучения порфириновых комплексов. Он имеет следующую структуру и может быть изображен как:

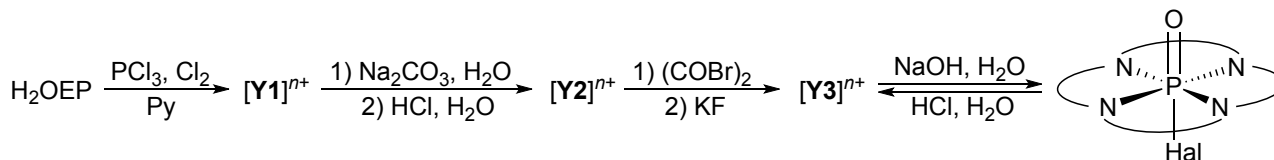
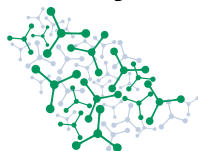


Для получения двухзарядного катионного плоского порфиринового комплекса бора $[X3]^{2+}$ в качестве исходного вещества можно использовать либо BCl_3 , либо другое бинарное соединение $X1$:



9.4 Нарисуйте структуры **X1**, промежуточного комплекса **X2** и продукта $[X3]^{2+}$. 3.0 pt

Фосфор образует порфириновые катионные комплексы $[Y1]^{n+}$, $[Y2]^{n+}$ и $[Y3]^{n+}$. Комплекс $[Y3]^{n+}$ имеет на одну плоскость симметрии меньше по сравнению с $[Y1]^{n+}$ и $[Y2]^{n+}$ (при рассмотрении симметрии игнорируйте этильные заместители в лиганде OEP). Пиридин (Py) используется в качестве основного растворителя, "Hal" - один из галогенов: F, Cl или Br:



9.5 **Укажите:** а) заряд " n " порфириновых комплексов фосфора; б) количество плоскостей симметрии $N(\sigma)$, которые имеет комплекс $[\text{Y1}]^{n+}$. 2.0 pt

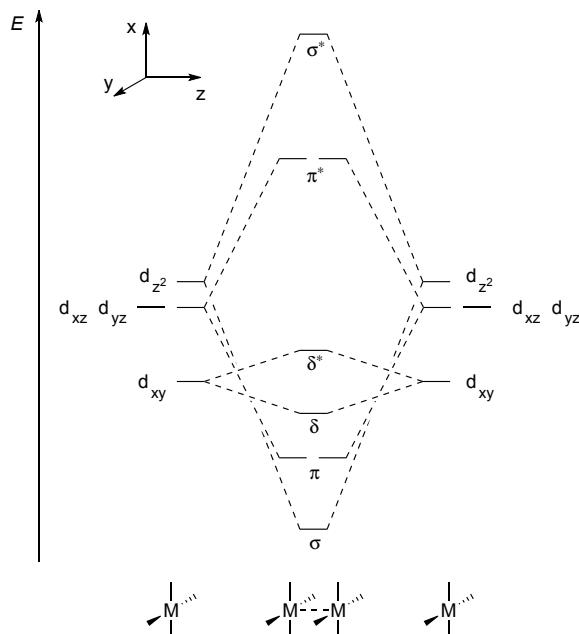
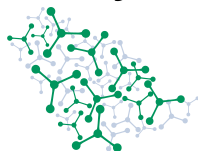
9.6 **Нарисуйте** структуры $[\text{Y1}]^{n+}$, $[\text{Y2}]^{n+}$ и $[\text{Y3}]^{n+}$. 4.0 pt

Часть С. Порфириновые сэндвичи

Порфириновые комплексы сэндвичевого типа образуются, когда в структуре присутствует несколько порфириновых колец, выровненных относительно друг друга. Примерами служат комплексы $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$, $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$, каждый из которых имеет не менее 3 плоскостей симметрии. Учтите, что размер полости в лиганде ОЕР порядка 4.0 Å, а средние расстояния металл-N в этих комплексах составляют 2.4, 2.5, 2.3 Å, соответственно.

9.7 **Предложите** структуры $\text{Zr}(\text{OEP})_2$, $\text{Eu}_2(\text{OEP})_3$, и $\text{Bi}_2(\text{OEP})_2\text{Cl}_2$. Вы можете использовать упрощенное изображение лиганда ОЕР. 3.0 pt

Другим типом порфириновых сэндвичей являются металл-порфириновые димеры, содержащие одинарные или кратные связи металл-металл. Например, $[\text{Ru}(\text{OEP})]_2$ содержит двойную связь Ru—Ru (учитываются только d-электроны). Ниже приведена диаграмма молекулярных орбиталей для заслоненной конформации димера типа $[\text{M}(\text{porphyrin})]_2$ (взаимодействие между $d_{x^2-y^2}$ не учитывается, поскольку эти орбитали лежат очень высоко по энергии):



9.8 Нарисуйте связывающие орбитали $\sigma(d_{z^2} + d_{z^2})$, $\pi(d_{xz} + d_{xz})$, $\pi(d_{yz} + d_{yz})$ и $\delta(d_{xy} + d_{xy})$ в соответствии с приведенной системой координат. 4.0 pt

9.9 Рассчитайте порядок связи металл–металл в следующих комплексах в заслоненной конформации: $[\text{Mo}(\text{OEP})]_2$, $[\text{Ir}(\text{OEP})]_2$, $[\text{Re}(\text{OEP})]_2^+$. 3.0 pt

Заслоненная конформация обычно предпочтительна для металл-порфириновых димеров с 7, 8 и 9 d-электронами. В противном случае эти комплексы более устойчивы в заторможенной конформации, где порфириновые кольца повернуты относительно друг друга на 45° .

9.10 Выберите, как изменяется расщепление (т.е. разность энергий между разрыхляющими и связывающими орбиталями) для каждого типа орбитального взаимодействия при переходе от заслоненной конформации к заторможенной:

- увеличивается;
- остается неизменным;
- уменьшается (не до нуля);
- уменьшается до нуля.