

Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Instructions

- Write your name and code on each page.
- This examination has 8 problems and Periodic Table on 49 pages.
- You have 5 hours to work on the exam problems. **Begin** only when the **START** command is given.
- Use only the pen and the calculator provided.
- All results must be written in the appropriate boxes. Anything written elsewhere will not be graded. Use the back side of the exam sheets if you need scratch paper.
- Write relevant calculations in the appropriate boxes when necessary. Full marks will be given for correct answers only when your work is shown.
- When you have finished the examination, put your papers into the envelope provided. Do not seal the envelope.
- You must **stop** working when the **STOP** command is given.
- Do not leave your seat until permitted by the supervisors.
- The official English version of this examination is available on request only for clarification.

Physical Constants, Formulas and Equations

Avogadro's constant, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmann constant, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Universal gas constant, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Speed of light, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planck's constant, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Mass of electron, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standard pressure, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Atmospheric pressure, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Zero of the Celsius scale, 273.15 K

1 nanometer (nm) = 10^{-9} m

1 picometer (pm) = 10^{-12} m

Equation of a circle, $x^2 + y^2 = r^2$

Area of a circle, πr^2

Perimeter of a circle, $2\pi r$

Volume of a sphere, $4\pi r^3/3$

Area of a sphere, $4\pi r^2$

Bragg's Law of Diffraction: $\sin \theta = n\lambda/2d$

		Atomic number →																		
		Atomic weight ↓																		
		Atomic symbol ←																		
		Covalent radius, Å																		
1	1.00794 0.28	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	
1	H	1.00794 0.28	1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
2	Li	6.941 9.01218	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
2	Be	9.01218 0.28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
3	Mg	22.9898 24.3050	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
3	Na	22.9898 24.3050	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
4	Ca	39.0883 40.078	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Sc	44.9559 47.867	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Cr	51.9961 54.9381	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Mn	55.845 58.9332	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Fe	58.6934 63.546	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Ni	63.546 65.39	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Co	65.39 69.723	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Zn	69.723 72.61	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
4	Al	72.61 74.9216	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
5	Si	26.9815 28.0855	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5	P	30.9738 32.0866	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5	Cl	35.4527 39.948	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
5	Ar	39.948 4.00260	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
6	Ca	39.095 40.078	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Sc	44.9559 47.867	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Ti	51.9961 54.9381	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	V	54.9381 58.9332	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Cr	58.9332 63.546	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Mn	63.546 65.39	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Fe	65.39 69.723	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Ni	69.723 72.61	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Co	72.61 74.9216	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Zn	74.9216 77.96	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Al	77.96 80.9804	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Si	80.9804 83.80	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	P	83.80 86.934	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Cl	86.934 90.1797	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
6	Ar	90.1797 94.00260	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37
7	La	138.906 140.115	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Ce	140.115 144.24	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Pr	144.24 149.91	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Nd	149.91 150.36	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Pm	150.36 154.04	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Sm	154.04 158.925	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Gd	158.925 162.50	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Tb	162.50 167.26	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Ho	167.26 168.934	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Er	168.934 173.04	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Tm	173.04 177.04	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Yb	177.04 181.72	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
7	Lu	181.72 184.04	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
8	La	90 1.87	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107
8	Th	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106	107
8	Ac	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Pa	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Pu	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Cm	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Bk	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Cf	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Fm	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Md	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	No	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106
8	Lr	90 1.88	90 232.038	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	104	105	106

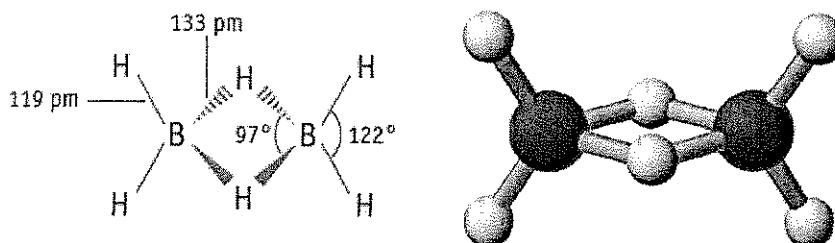
PROBLEM 1

7.5% of the total

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problem 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

a. Boron Hydrides and Other Boron Compounds

Boron hydride chemistry was first developed by Alfred Stock (1876-1946). More than 20 neutral molecular boron hydrides with the general formula B_xH_y have been characterized. The simplest boron hydride is B_2H_6 , diborane.



i. Using the data below derive the **molecular** formulae for two other members of this series of boron hydrides, A and B.

Substance	State (25 °C, 1 bar)	Mass Percent Boron	Molar mass (g/mol)
A	Liquid	83.1	65.1
B	Solid	88.5	122.2

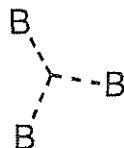
A = _____

B = _____

ii. William Lipscomb received the Nobel Prize in Chemistry in 1976 for “studies on the structures of boron hydrides illuminating the problems of chemical bonding.” Lipscomb recognized that, *in all boron hydrides, each B atom has a normal 2-electron bond to at least one H atom (B–H)*. However, additional bonds of several types occur, and he developed a scheme for describing the structure of a borane by giving it a *styx* number where:

s = number of B–H–B bridges in the molecule

t = the number of 3-center BBB bonds in the molecule



y = the number of two-center B–B bonds in the molecule

x = the number of BH_2 groups in the molecule

The *styx* number for B_2H_6 is 2002. Propose a structure for tetraborane, B_4H_{10} , with a *styx* number of 4012.

iii. A boron-based compound is composed of boron, carbon, chlorine, and oxygen (B_4CCl_6O). Spectral measurements indicate the molecule has two types of B atoms, with tetrahedral and trigonal planar geometry, in a 1:3 ratio, respectively. These spectra are also consistent with a CO triple bond. Given that the molecular formula of the compound is B_4CCl_6O , suggest a structure for the molecule.

Structure:

Name:

Code: AZE

b. Thermochemistry of Boron Compounds

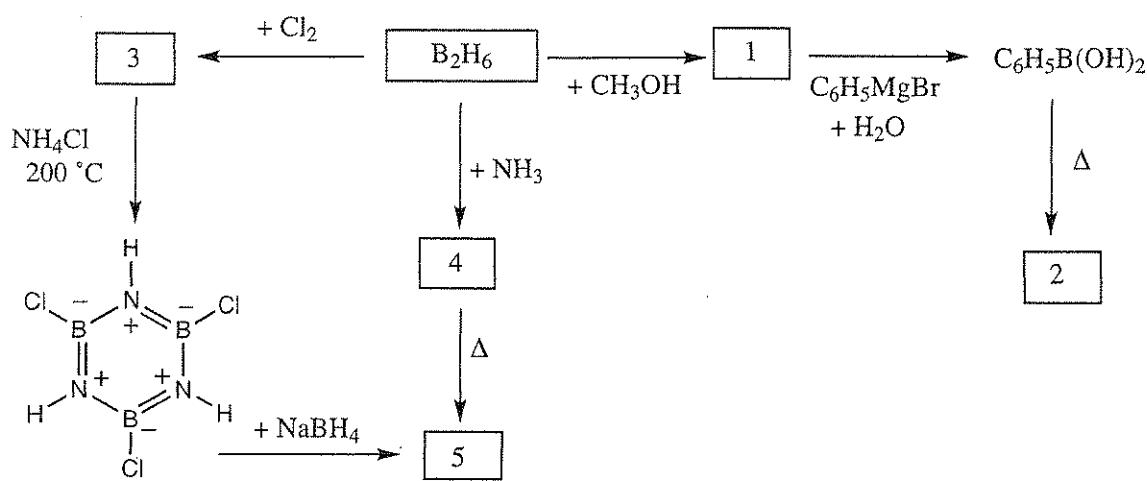
Estimate the B-B single bond dissociation enthalpy in $\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$ using the following information:

Bond	Bond Dissociation Enthalpy (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Compound	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$\text{BCl}_3(\text{g})$	-403
$\text{B}_2\text{Cl}_4(\text{g})$	-489

c. Chemistry of Diborane

Give the structure for each numbered compound in the scheme below. Each numbered compound is a boron-containing compound.



NOTES:

- The boiling point of compound 5 is 55 °C.
- Excess reagents used in all reactions.
- The freezing point depression for 0.312 g of compound 2 in 25.0 g of benzene is 0.205 °C. The freezing point depression constant for benzene is 5.12 °C/molal

Name:

Code: AZE

Number	Molecular Structure of Compound
1	
2	
3	
4	
5	

PROBLEM 2

7.8% of the total

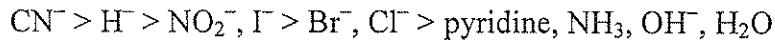
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Problem 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Platinum(II) Compounds, Isomers, and the *Trans* Effect.

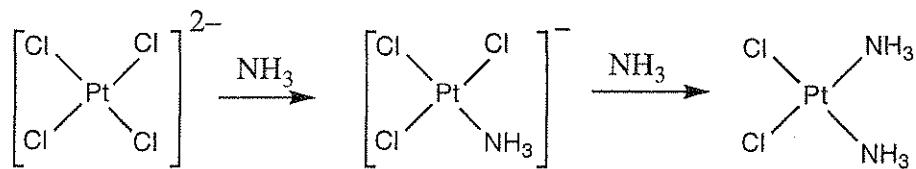
Platinum and other Group 10 metals form square planar complexes, and the mechanisms of their reactions have been studied extensively. For example, it is known that substitution reactions of these complexes proceed with retention of stereochemistry.



It is also known that the rate of substitution of ligand X by Y depends on the nature of the ligand *trans* to X, that is, on ligand T. This is known as the *trans effect*. When T is one of the molecules or ions in the following list, the rate of substitution at the trans position decreases from left to right.



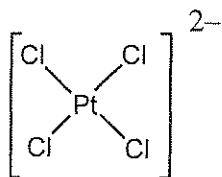
The preparations of *cis*- and *trans*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ depend on the *trans* effect. The preparation of the *cis* isomer, a cancer chemotherapy agent commonly called cisplatin, involves the reaction of K_2PtCl_4 with ammonia.



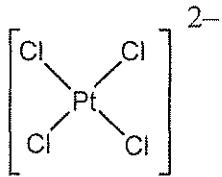
i. Draw all possible stereoisomers for square planar platinum(II) compounds with the formula $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (where py = pyridine, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

ii. Write reaction schemes including intermediate(s), if any, to show the preparation in aqueous solution for each of the stereoisomers of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^{2-}$ using, as reagents, PtCl_4^{2-} , NH_3 , and NO_2^- . The reactions are controlled kinetically by the *trans* effect.

cis-isomer:



trans-isomer:



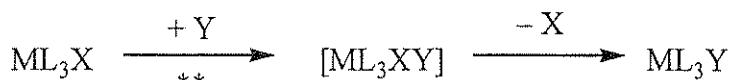
b. Kinetic Studies of Substitution Reactions of Square Planar Complexes

Substitutions of the ligand X by Y in square planar complexes



can occur in either or both of two ways:

- *Direct substitution:* The incoming ligand Y attaches to the central metal, forming a five-coordinate complex, which then rapidly eliminates a ligand, X, to give the product, ML_3Y .



$\ast\ast$ = rate determining step, Rate constant = k_Y

- *Solvent-assisted substitution:* A solvent molecule S attaches to the central metal to give ML_3XS , which eliminates the X to give ML_3S . Y rapidly displaces S to give ML_3Y .



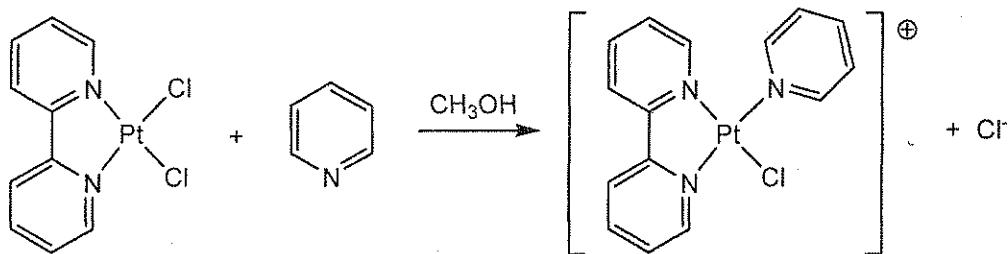
$\ast\ast$ = rate determining step, Rate constant = k_S

The overall rate law for such substitutions is

$$\text{Rate} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

When $[Y] \gg [ML_3X]$, then $\text{Rate} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$.

The values of k_S and k_Y depend on the reactants and solvent involved. One example is the displacement of the Cl^- ligand in a square planar platinum(II) complex, ML_2X_2 , by pyridine (C_5H_5N). (The ML_3X scheme above applies to ML_2X_2 .)



Data for reaction at 25 °C in methanol where [pyridine] >> the concentration of the platinum complex are given in the table below.

Concentration of pyridine (mol/L)	$k_{\text{obs}} (\text{s}^{-1})$
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. Calculate the values of k_s and k_y . Give the proper unit for each constant.

A grid is given if you wish to use it.

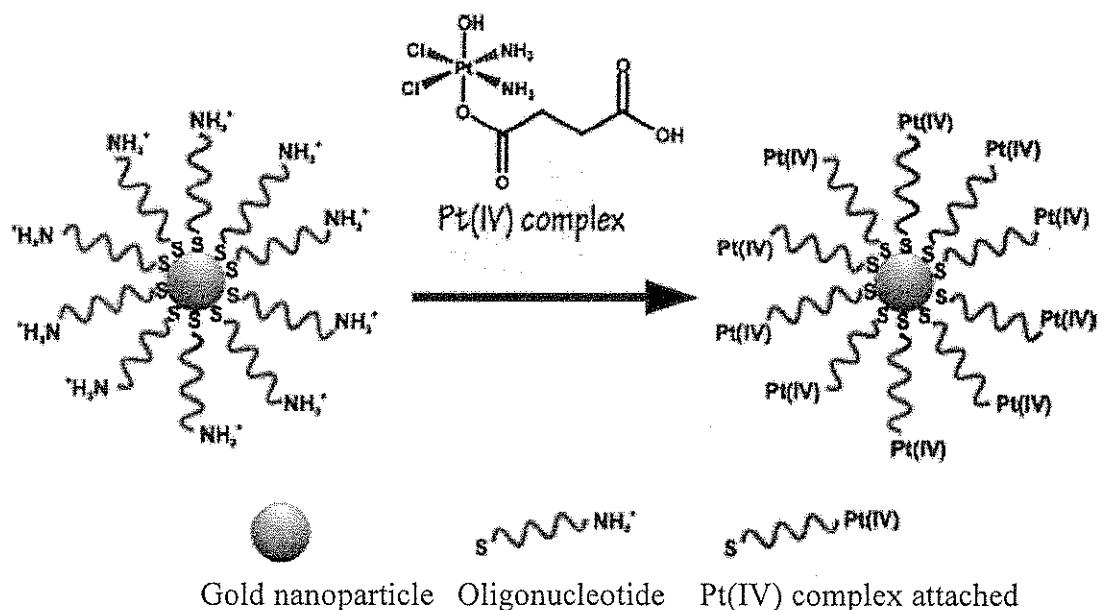
ii. When $[\text{pyridine}] = 0.10 \text{ mol/L}$, which of the following is true? (Tick the box next to the correct answer.)

	Most pyridine product is formed by the solvent-assisted (k_s) substitution pathway.
	Most pyridine product is formed by the direct substitution (k_Y) pathway
	Comparable amounts of product are formed by the two pathways.

No conclusions may be drawn regarding the relative amounts of product produced by the two pathways.

c. A chemotherapy agent

In an effort to better target cisplatin to cancer cells, Professor Lippard's group at MIT attached a platinum(IV) complex to oligonucleotides bound to gold nanoparticles.



The experiments use gold nanoparticles with a diameter of 13 nm. Attached to each nanoparticle are 90 oligonucleotide groups, with 98% of them being bound to a Pt(IV) complex. Suppose that the reaction vessel used for treating cells with the Pt(IV) nanoparticle reagent has a volume of 1.0 mL and that the solution is 1.0×10^{-6} M in Pt. **Calculate the mass of gold and of platinum used in this experiment.** (The density of gold is 19.3 g/cm³)

Name:

Code: AZE

Mass of platinum

Mass of gold

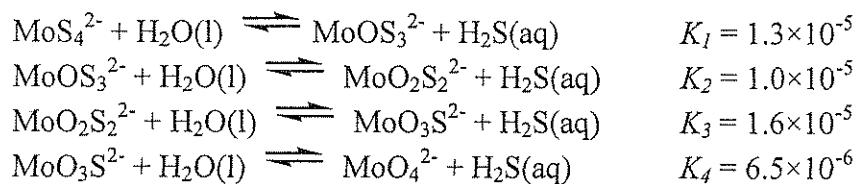
PROBLEM 3

7.5 % of the Total

a	b	c-i	c-ii	Problem 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Thiomolybdate ions are derived from molybdate ions, MoO_4^{2-} , by replacing oxygen atoms with sulfur atoms. In nature, thiomolybdate ions are found in such places as the deep waters of the Black Sea, where biological sulfate reduction generates H_2S . The molybdate to thiomolybdate transformation leads to rapid loss of dissolved Mo from seawater to underlying sediments, depleting the ocean in Mo, a trace element essential for life.

The following equilibria control the relative concentrations of molybdate and thiomolybdate ions in dilute aqueous solution.



a. If at equilibrium a solution contains 1×10^{-7} M MoO_4^{2-} and 1×10^{-6} M $\text{H}_2\text{S(aq)}$, what would be the concentration of MoS_4^{2-} ?

Solutions containing $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} and MoS_4^{2-} display absorption peaks in the visible wavelength range at 395 and 468 nm. The other ions, as well as H_2S , absorb negligibly in the visible wavelength range. The molar absorptivities (ϵ) at these two wavelengths are given in the following table:

	ϵ at 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ at 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. A solution *not* at equilibrium contains a mixture of MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} and $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ and no other Mo-containing species. The total concentration of all species containing Mo is 6.0×10^{-6} M. In a 10.0 cm absorption cell, the absorbance of the solution at 468 nm is 0.365 and at 395 nm is 0.213. Calculate the concentrations of all three Mo-containing anions in this mixture.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS₄²⁻: _____

c. A solution initially containing 2.0×10^{-7} M MoS₄²⁻ hydrolyzes in a closed system. The H₂S product accumulates until equilibrium is reached. Calculate the final equilibrium concentrations of H₂S(aq), and all five Mo-containing anions (that is, MoO₄²⁻, MoO₃S²⁻, MoO₂S₂²⁻, MoOS₃²⁻ and MoS₄²⁻). Ignore the possibility that H₂S might ionize to HS⁻ under certain pH conditions. (*One-third credit is given for writing the six independent equations that constrain the problem, and two-thirds credit is given for the correct concentrations.*)

i. Write the six independent equations that determine the system.

Name:

Code: AZE

ii. Calculate the six concentrations making reasonable approximations, giving your answers to two significant figures.

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____

MoOS_3^{2-} _____

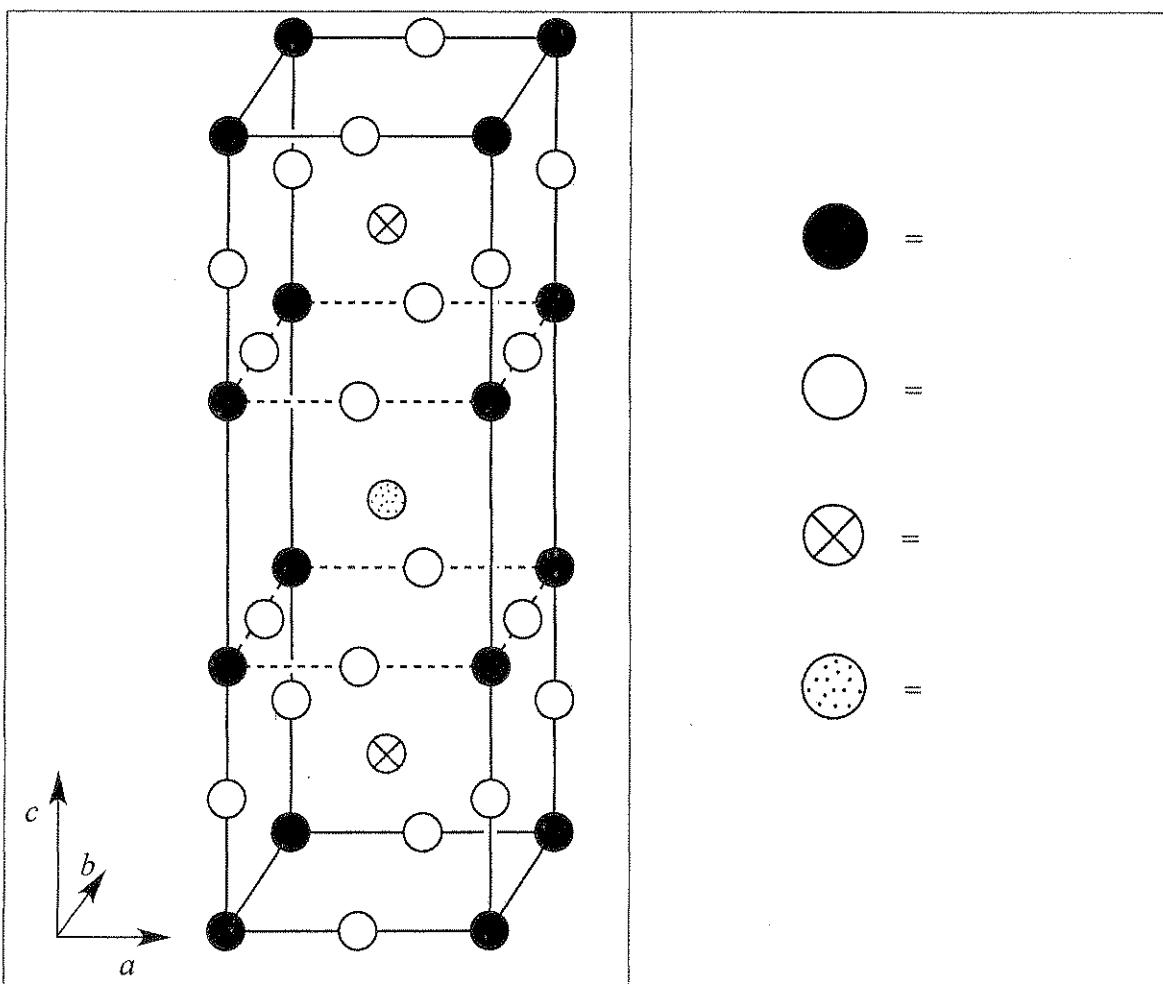
MoS_4^{2-} _____

PROBLEM 4

7.8% of the Total

In the 1980's a class of ceramic materials was discovered that exhibits superconductivity at the unusually high temperature of 90 K. One such material contains yttrium, barium, copper and oxygen and is called "YBCO". It has a nominal composition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, but its actual composition is variable according to the formula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0.5$).

a. One unit cell of the idealized crystal structure of YBCO is shown below. Identify which circles correspond to which elements in the structure.



The true structure is actually orthorhombic ($a \neq b \neq c$), but it is approximately tetragonal, with $a \approx b \approx (c/3)$.

b. A sample of YBCO with $\delta = 0.25$ was subjected to X-ray diffraction using Cu K α radiation ($\lambda = 154.2$ pm). The lowest-angle diffraction peak was observed at $2\theta = 7.450^\circ$. Assuming that $a = b = (c/3)$, calculate the values of a and c .

$a =$

$c =$

c. Estimate the density of this sample of YBCO (with $\delta = 0.25$) in g cm $^{-3}$. If you do not have the values for a and c from part (b), then use $a = 500$ pm, $c = 1500$ pm.

Density =

d. When YBCO is dissolved in 1.0 M aqueous HCl, bubbles of gas are observed (identified as O₂ by gas chromatography). After boiling for 10 min to expel the dissolved gases, the solution reacts with excess KI solution, turning yellow-brown. This solution can be titrated with thiosulfate solution to a starch endpoint. If YBCO is added directly to a solution that 1.0 M in both KI and HCl under Ar, the solution turns yellow-brown but no gas evolution is observed.

i. Write a balanced net ionic equation for the reaction when solid YBa₂Cu₃O_{7-δ} dissolves in aqueous HCl with evolution of O₂.

ii. Write a balanced net ionic equation for the reaction when the solution from (i) reacts with excess KI in acidic solution after the dissolved oxygen is expelled.

iii. Write a balanced net ionic equation for the reaction when the solution from (ii) is titrated with thiosulfate ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Write a balanced net ionic equation for the reaction when solid $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ dissolves in aqueous HCl containing excess KI in an Ar atmosphere.

e. Two identical samples of YBCO with an unknown value of δ were prepared. The first sample was dissolved in 5 mL of 1.0 M aqueous HCl, evolving O₂. After boiling to expel gases, cooling, and addition of 10 mL of 0.7 M KI solution under Ar, titration with thiosulfate to the starch endpoint required 1.542×10^{-4} mol thiosulfate. The second sample of YBCO was added directly to 7 mL of a solution that was 1.0 M in KI and 0.7 M in HCl under Ar; titration of this solution required 1.696×10^{-4} mol thiosulfate to reach the endpoint.

i. Calculate the number of moles of Cu in each of these samples of YBCO.

ii. Calculate the value of δ for these samples of YBCO.

 $\delta =$

PROBLEM 5

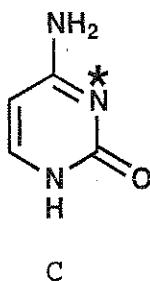
7.0 % of the Total

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Problem 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

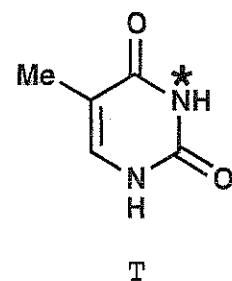
Deoxyribonucleic Acid (DNA) is one of the fundamental molecules of life. This question will consider ways that DNA's molecular structure may be modified, both naturally and in ways devised by humankind.

a. Consider the pyrimidine bases, cytosine (C) and thymine (T). The N-3 atom (indicated by *) of one of these bases is a common nucleophilic site in single strand DNA alkylation, while the other is not.

i. Select (circle) which base, C or T, has the more nucleophilic N-3 atom.



C



T

(i)

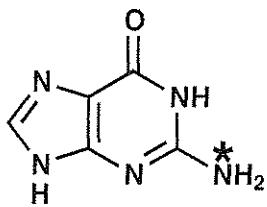
C

T

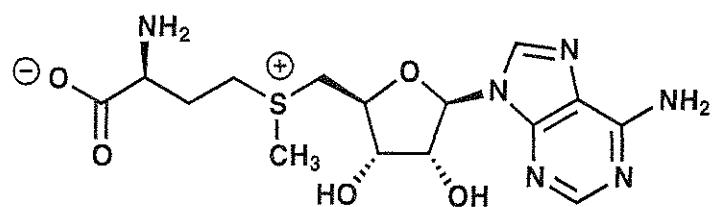
ii. Draw two complementary resonance structures of the molecule you select to justify your answer. Indicate all non-zero formal charges on the atoms in the resonance structures that you draw.

(ii)

b. One common modification of DNA in nature is methylation of the indicated (*) position of guanine (G) by S-adenosyl methionine (SAM). Draw the structures of both of the products of the reaction between guanine and SAM.



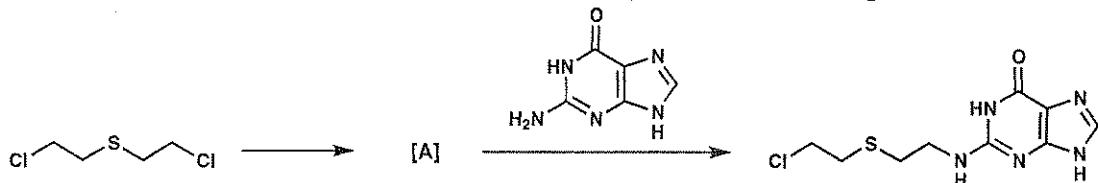
G



SAM

--	--

c. One of the earliest man-made DNA alkylating agents was mustard gas.

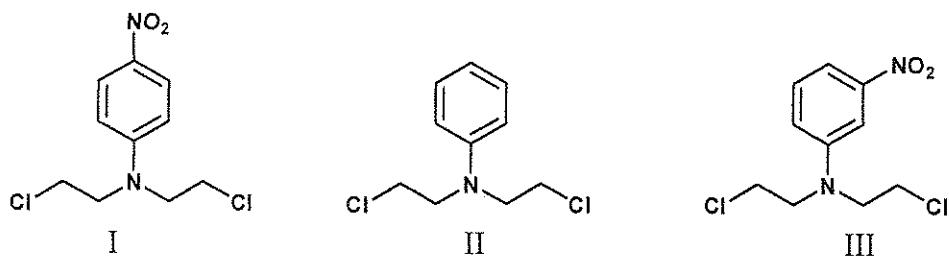


Mustard gas acts by first undergoing an intramolecular reaction to form intermediate A which directly alkylates DNA, to give a nucleic acid product such as that shown in the equation above. Draw a structure for reactive intermediate A.

--

d. The nitrogen mustards react via an analogous pathway to the sulfur mustard of part c. The reactivity of the compound may be modified depending on the third substituent on the nitrogen atom. The reactivity of nitrogen mustards increases with increasing nucleophilicity of the central nitrogen atom. Select the most and least reactive from each of following groups of nitrogen mustards.

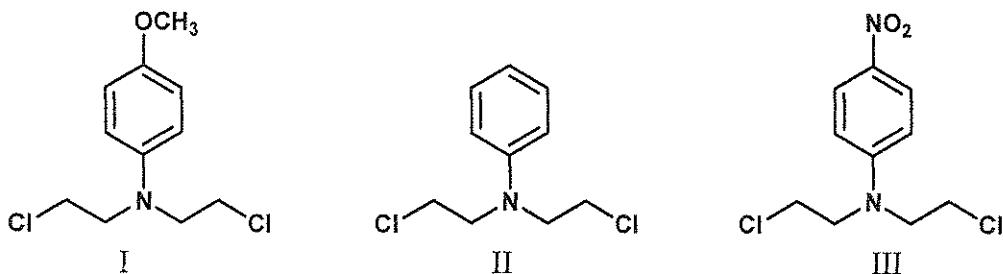
i.



MOST REACTIVE:

LEAST REACTIVE:

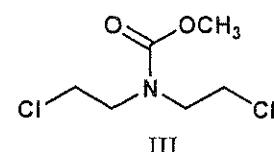
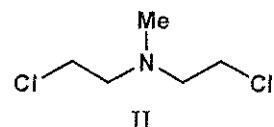
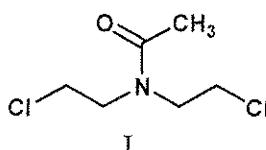
ii.



MOST REACTIVE:

LEAST REACTIVE:

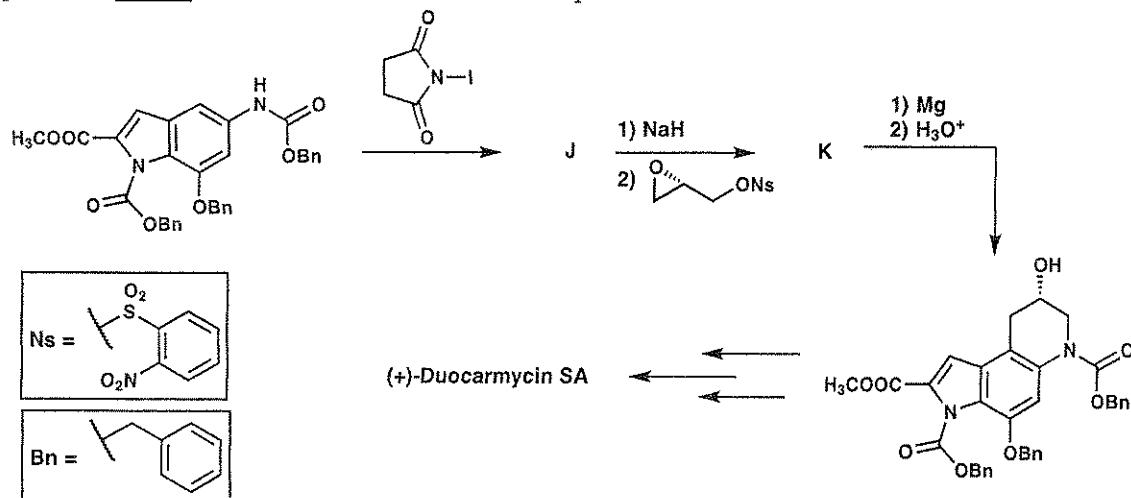
iii.



MOST REACTIVE:

LEAST REACTIVE:

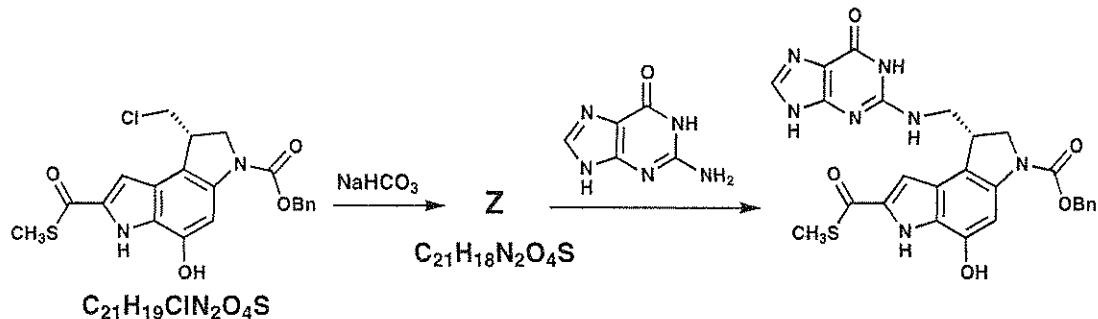
e. Some classes of natural products act as DNA alkylators, and in this way, they have the potential to serve as cancer therapies due to their antitumor activity. One such class is the duocarmycins. Shown below are steps from an asymmetric total synthesis of the natural product. Draw the structures of isolable compounds **J** and **K**.



J

K

f. Related small molecules were synthesized to study the way in which the duocarmycins work. One such example is the thioester shown below. Draw the structure of reactive intermediate Z.

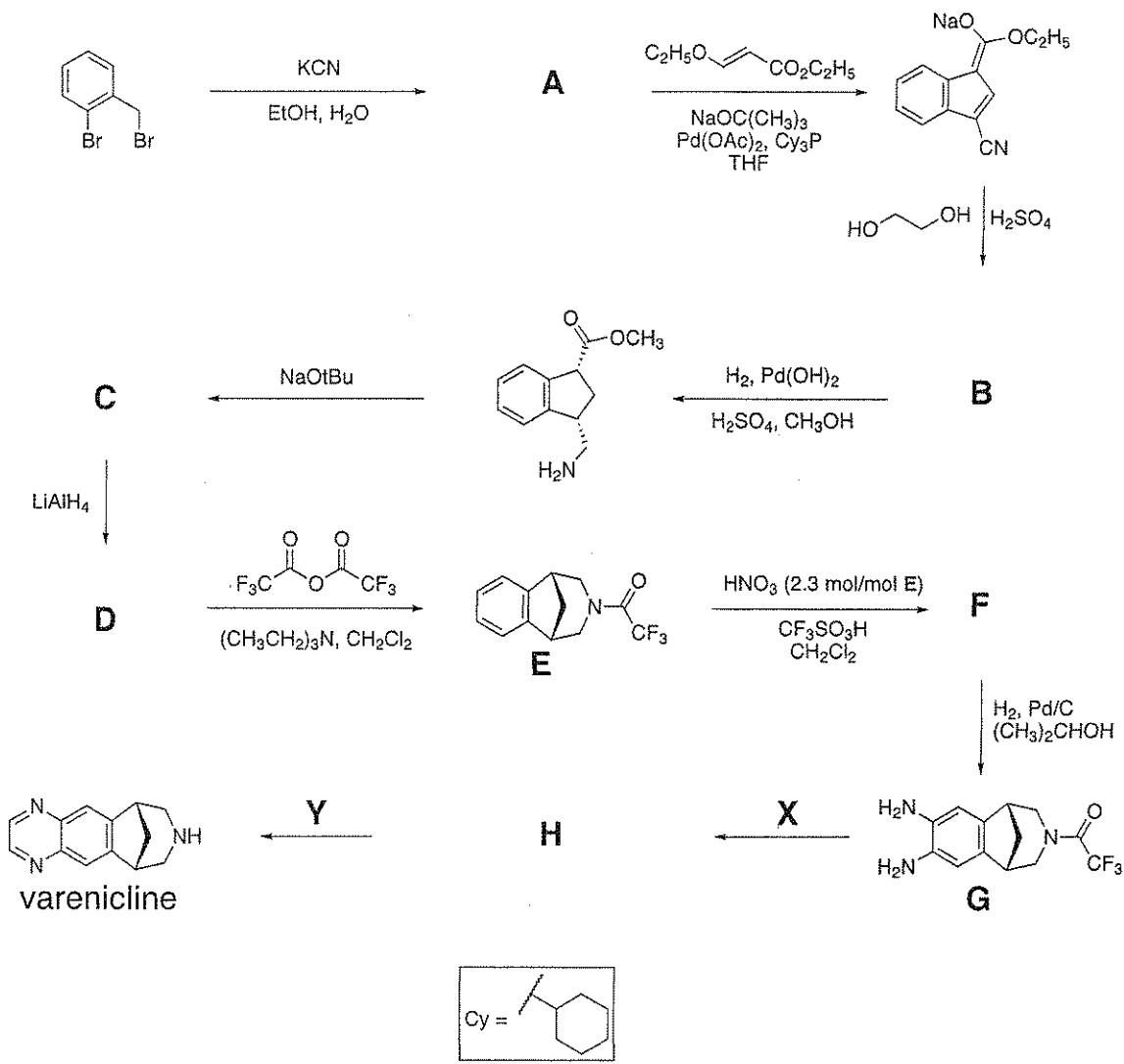


PROBLEM 6

6.6 % of the Total

a	b	c	d	Problem 6	
2	4	6	8	20	6.6%

Varenicline has been developed as an oral treatment for smoking addiction and can be synthesized by the route shown below. All compounds indicated by a letter (A – H) are uncharged, isolable species.



Name:

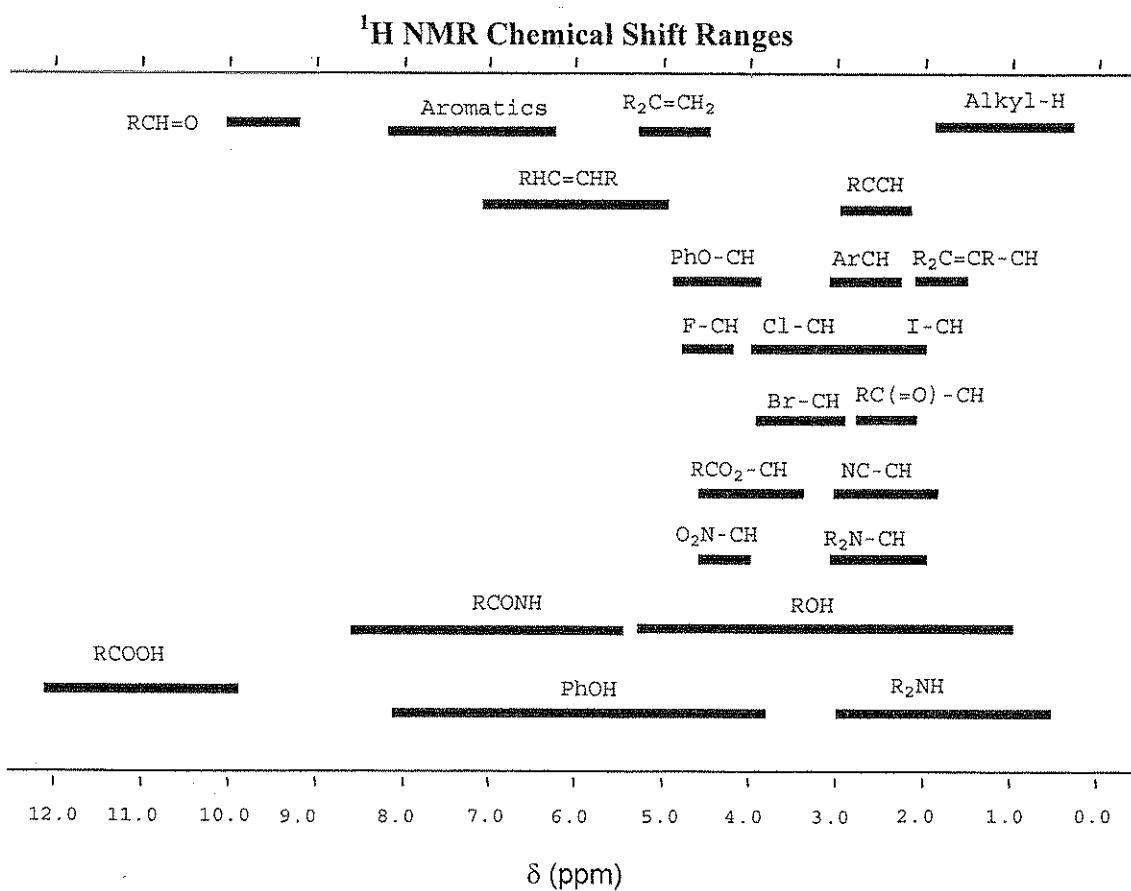
Code: AZE

a. Suggest a structure for compound A.

A

b. Suggest a structure for compound B consistent with the following ^1H -NMR data:
 δ 7.75 (singlet, 1H), 7.74 (doublet, 1H, $J = 7.9$ Hz), 7.50 (doublet, 1H, $J = 7.1$ Hz), 7.22 (multiplet, 2 nonequivalent H), 4.97 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz), 4.85 (triplet, 2H, $J = 7.8$ Hz)

B



Name:

Code: AZE

c. Suggest a structure for compounds **C**, **D**, and **F**.

C	D
F	

d. Suggest reagents **X** and **Y** to convert compound **G** into *varenicline*, and provide the isolable intermediate **H** along this route.

X	Y
H	

PROBLEM 7

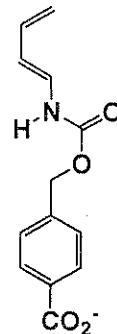
7.5 % of the Total

a	b	c	d	e	f	Problem 7	
9	15	8	6	8	6	52	
							7.5%

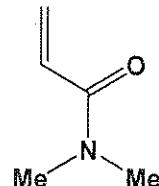
An artificial enzyme was designed to bind the two substrate molecules shown below (diene and dienophile) and catalyze a Diels-Alder reaction between them.

a. There are eight potential products from a Diels-Alder reaction involving these two molecules in the reaction without any enzyme.

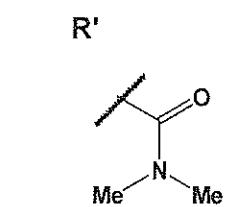
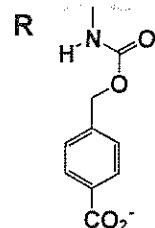
i. Draw the structures of **any** two of the potential products that are **regioisomers** of each other, in the boxes that are given below. Use wedges (—) and dashes (····) to show the stereochemistry of each product in your drawings. Use **R** and **R'** shown below to represent the substituents in the molecules that are not directly involved in the reaction.



diene



dienophile



--	--

ii. Draw the structures of **any** two of the potential products that are **enantiomers** of each other, in the boxes that are given below. Use wedges (—) and dashes (····) to show the stereochemistry of each product in your drawings. Use **R** and **R'** as in part (i).

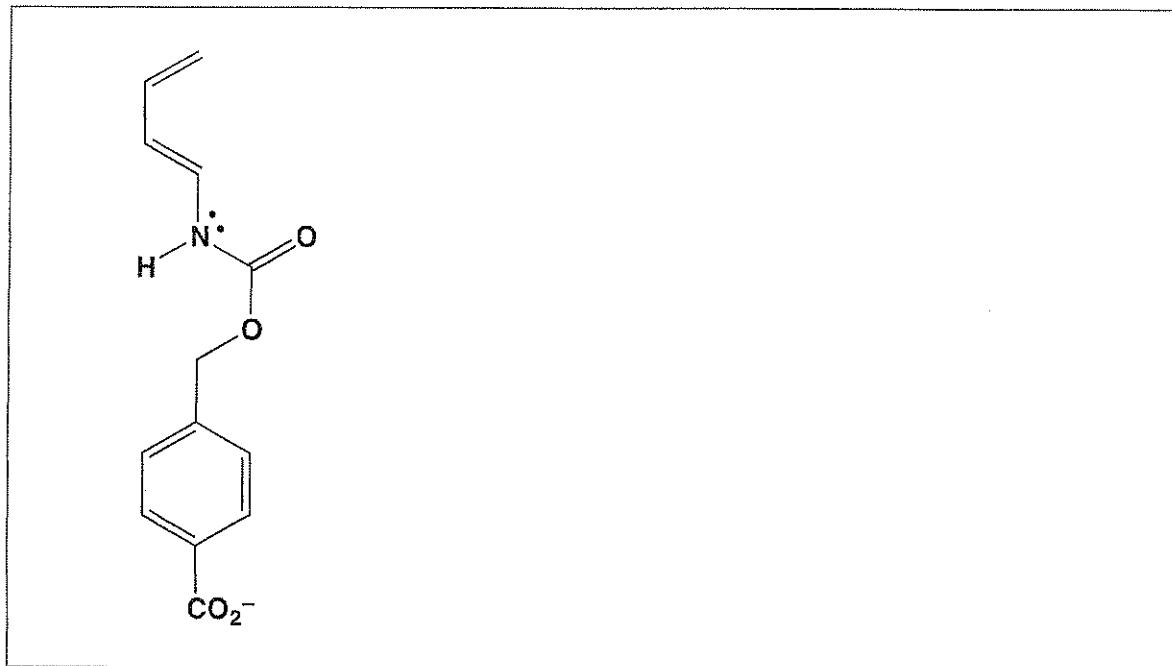
--	--

iii. Draw the structures of **any** two of the potential products that are **diastereomers** of each other, in the boxes that are given below. Use wedges (—) and dashes (····) to show the stereochemistry of each product in your drawings. Use **R** and **R'** as in part (i).

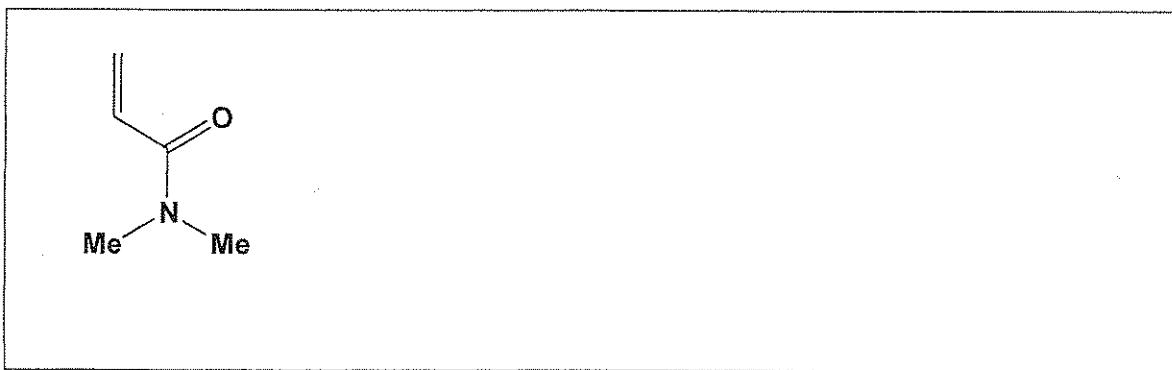
--	--

b. The rate and regioselectivity of a Diels-Alder reaction depend on the degree of electronic complementarity between the two reactants. The structures of the diene and the dienophile from part **a** are given below.

i. Circle the carbon atom in the diene that has increased electron density and therefore can act as an electron donor during the reaction. Draw one resonance structure of the diene in the box to support your answer. Indicate all non-zero formal charges on the atoms in the resonance structure that you draw.



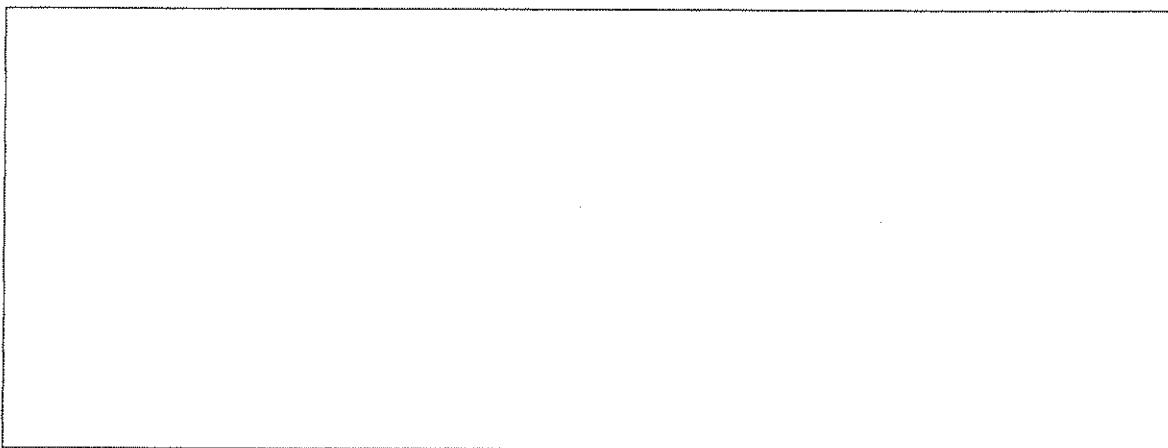
ii. Circle the carbon atom in the dienophile that has decreased electron density and therefore can act as an electron acceptor during the reaction. Draw one resonance structure of the dienophile in the box to support your answer. Indicate all non-zero formal charges on the atoms in the resonance structure that you draw.



Name:

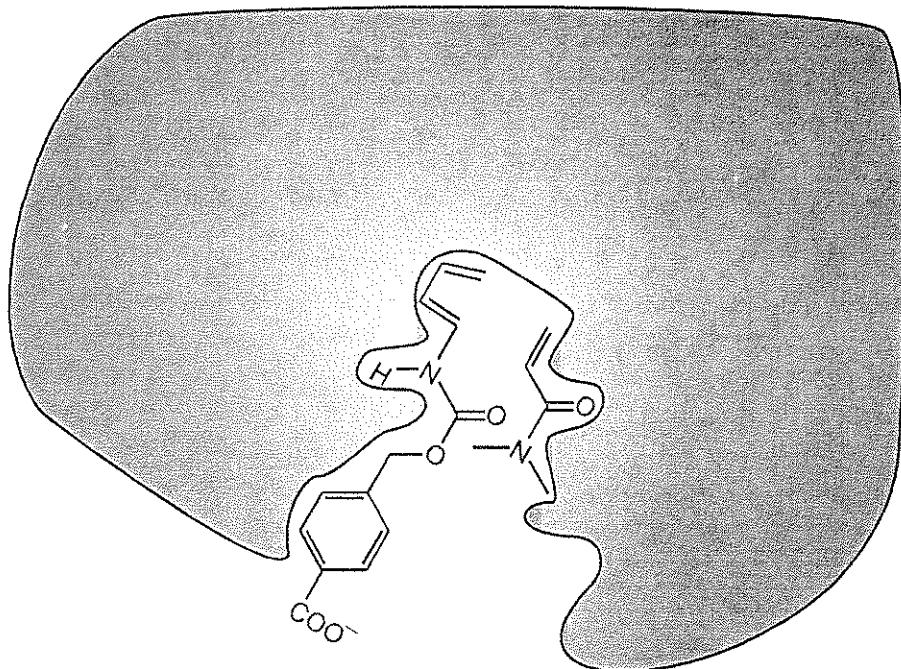
Code: AZF

iii. Based on your assignments in parts (i) and (ii), predict the regiochemistry of the uncatalyzed Diels-Alder reaction of the diene and dienophile by drawing the major product. You need not show the stereochemistry of the product in your drawing.



c. The figure below shows the Diels-Alder reactants as they are bound before they enter the transition state for product formation in the active site of the artificial enzyme. The gray area represents a cross-section through the enzyme. The dienophile is **below** the cross-section plane whereas the diene is **above** the cross-section plane, when the two molecules are bound in the active site that is shown.

Draw the structure of the product of the enzyme-catalyzed reaction in the box given below. Show the stereochemistry of the product in your drawing and use **R** and **R'** as you did for question a.



d. Consider the following statements about enzymes (artificial or natural). For each statement, indicate whether that statement is True or False (draw a circle around "True" or "False").

i. Enzymes bind more tightly to the transition state than to the reactants or products of the reaction.

True **False**

ii. Enzymes alter the equilibrium constant of the reaction to favor the product.

True **False**

iii. Enzymatic catalysis always increases the entropy of activation of the reaction compared to the uncatalyzed reaction.

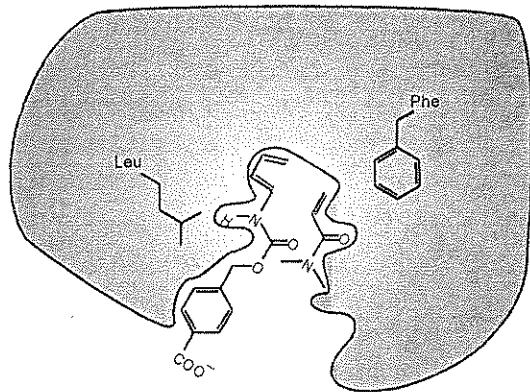
True **False**

e. Modified versions of the artificial enzymes with different catalytic activities were prepared (enzymes I, II, III, and IV, shown in the figure below). Two amino acid residues that differ among the different enzymes are shown. Assume that the enzyme functional groups shown are located in close proximity to the matching fragments of the reagents when they form the transition state in the enzyme active site.

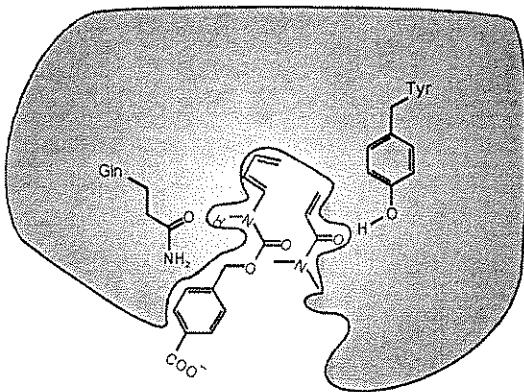
Of these four enzymes which one would cause the greatest increase in the rate of the Diels-Alder reaction compared to the uncatalyzed reaction?

Enzyme #

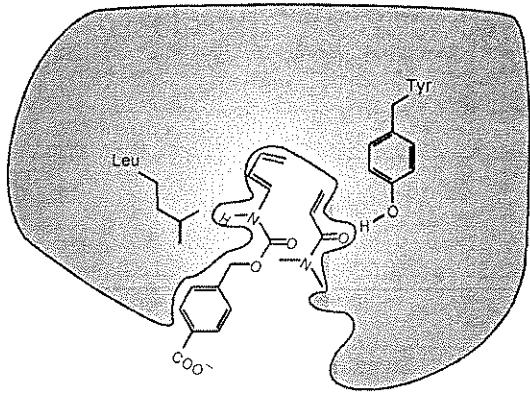
Enzyme I



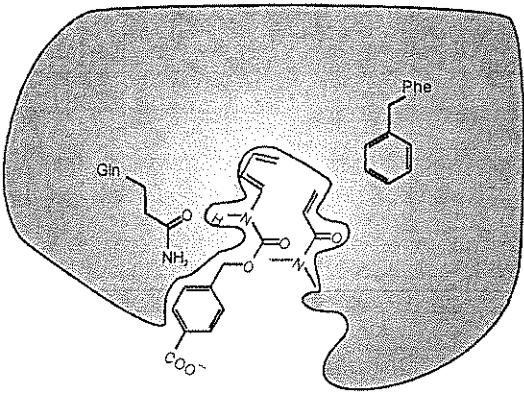
Enzyme II



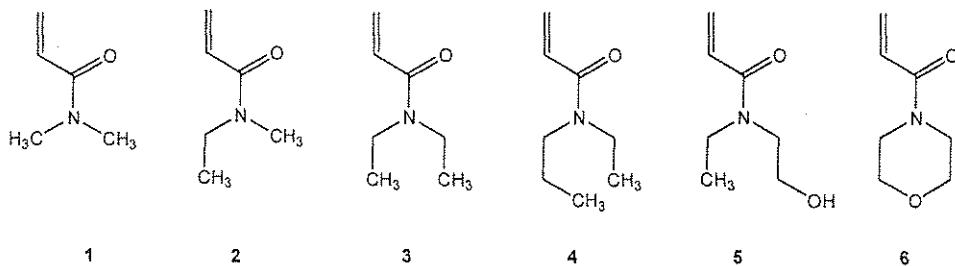
Enzyme III



Enzyme IV



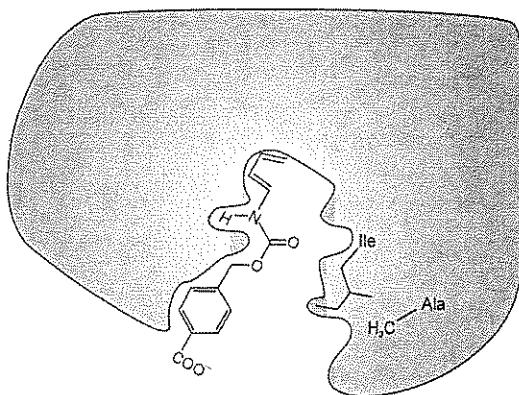
f. The substrate specificity of the artificial enzymes **V** and **VI** (see below) was tested by using the dienophile reactants **1** - **6**, shown below.



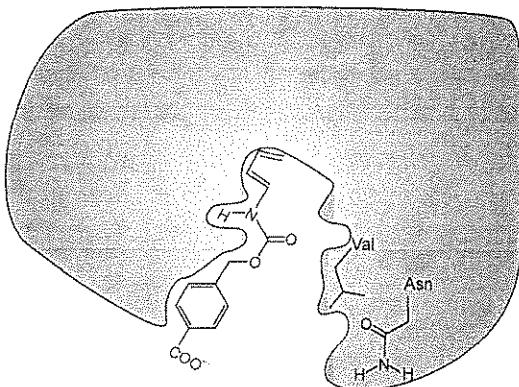
Dienophile #**1** reacted most rapidly in the reaction catalyzed by artificial **enzyme V** (see below). However, artificial **enzyme VI** catalyzed the reaction most rapidly with a different dienophile. Of the six dienophiles shown above, which one would react most rapidly in the Diels-Alder reaction catalyzed by **enzyme VI**?

Dienophile #

Enzyme V



Enzyme VI

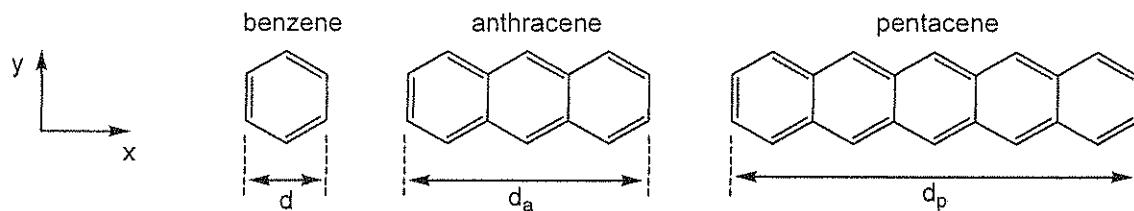


PROBLEM 8

8.3% of the Total

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Problem 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	
										8.3%

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are atmospheric pollutants, components of organic light emitting diodes and components of the interstellar medium. This problem deals with so-called linear PAHs, i.e., those being just one benzene ring wide whereas the length is varied. Specific examples are benzene, anthracene and pentacene whose structures are shown below. Their physical and chemical properties depend on the extent to which the π electron cloud is delocalized over the molecule.



a. The distance across the benzene ring is $d = 240$ pm. Use this information to estimate the distances along the horizontal (x) axis for anthracene and pentacene, d_a and d_p , respectively.

For anthracene, $d_a =$

For pentacene, $d_p =$

b. Assume for simplicity that the π electrons of benzene can be modeled as being confined to a square. Within this model, the conjugated π electrons of PAHs may be considered as free particles in a two dimensional rectangular box in the x - y plane.

For electrons in a two-dimensional box along the x - and y -axes, the quantized energy states of the electrons are given by

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

In this equation, n_x and n_y are the quantum numbers for the energy state and are integers between 1 and ∞ , h is Planck's constant, m_e is the mass of the electron and L_x and L_y are the dimensions of the box.

For this problem, treat the π electrons of the PAHs as particles in a two dimensional box. In this case, the quantum numbers n_x and n_y are **independent**.

i. For this problem, assume that the benzene unit has x and y dimensions that are each of length d . Derive a general formula for the quantized energies of linear PAHs as a function of quantum numbers n_x and n_y , the length d , the number of fused rings w , and the fundamental constants h and m_e .

ii. The energy level diagram below for pentacene shows qualitatively the energies and quantum numbers n_x , n_y , for all levels occupied by π -electrons and the lowest unoccupied energy level, with the electrons of opposite spins represented as the arrows pointing up or down. The levels are labeled with quantum numbers $(n_x; n_y)$.

Pentacene:

$\underline{\uparrow\downarrow}$ (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

The energy level diagram for anthracene is shown below. Note that some energy levels may have the same energy. Fill in the energy level diagram with the correct number of up and down arrows to represent the π electrons in anthracene. Also, the blanks in parentheses within this diagram are the quantum numbers n_x , n_y , which you need to determine. Fill these blanks with the pertinent values of n_x , n_y for each filled and the lowest unfilled energy level(s).

Anthracene:

____ (____; ____)

____ (____; ____)

____ (____; ____)

____ (____; ____)

____ (____; ____)

____ (____; ____)

____ (____; ____)

____ (____; ____)

____ (____; ____)

iii. Use this model to create an energy level diagram for benzene and fill the pertinent energy levels with electrons. Include energy levels up to and including the lowest unoccupied energy level. Label each energy level in your diagram with the corresponding n_x , n_y . Do not assume that the particle-in-a-square-box model used here gives the same energy levels as other models.

Name:

Code: AZE

iv. Often the reactivity of PAHs correlates inversely with the energy gap ΔE between the highest energy level occupied by π -electrons and the lowest unoccupied energy level. Calculate the energy gap ΔE (in Joules) between the highest occupied and lowest unoccupied energy levels for benzene, anthracene and pentacene. Use your result from parts ii) and iii) for anthracene or benzene, respectively, or use (2, 2) for the highest occupied energy level and (3, 2) for the lowest unoccupied energy level for these two molecules (these may not be the true values).

ΔE for benzene:

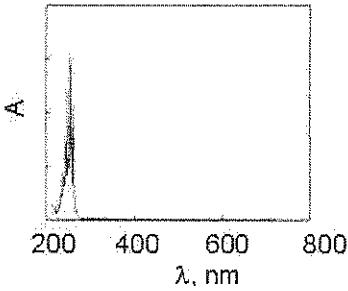
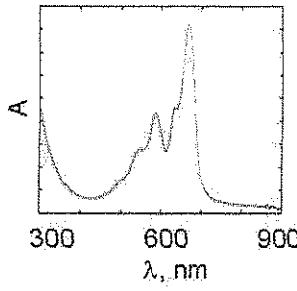
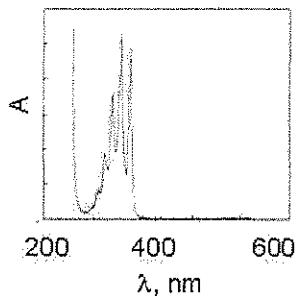
ΔE for anthracene:

ΔE for pentacene:

Rank benzene (B), anthracene (A), and pentacene (P) in order of increasing reactivity by placing the corresponding letters from left to right in the box below.

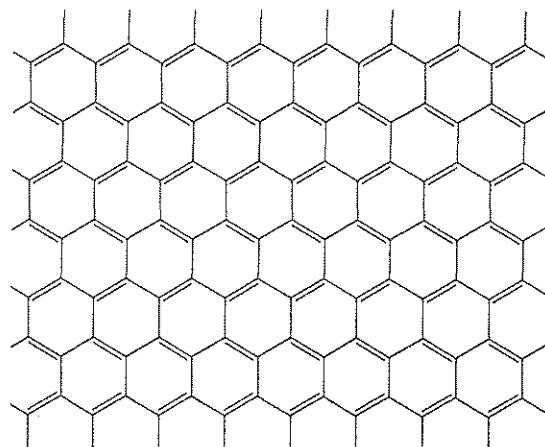
Least reactive -----> Most reactive

v. The electronic absorption spectra (molar absorptivity vs. wavelength) for benzene (B), anthracene (A), and pentacene (P) are shown below. Based on a qualitative understanding of the particle in the box model, indicate which molecule corresponds to which spectrum by writing the appropriate letter in the box to its right.



c. Graphene is a sheet of carbon atoms arranged in a two-dimensional honeycomb pattern. It can be considered as an extreme case of a polycyclic aromatic hydrocarbon with essentially infinite length in the two dimensions. The Nobel Prize for Physics was awarded in 2010 to Andrei Geim and Konstantin Novoselov for groundbreaking experiments on graphene.

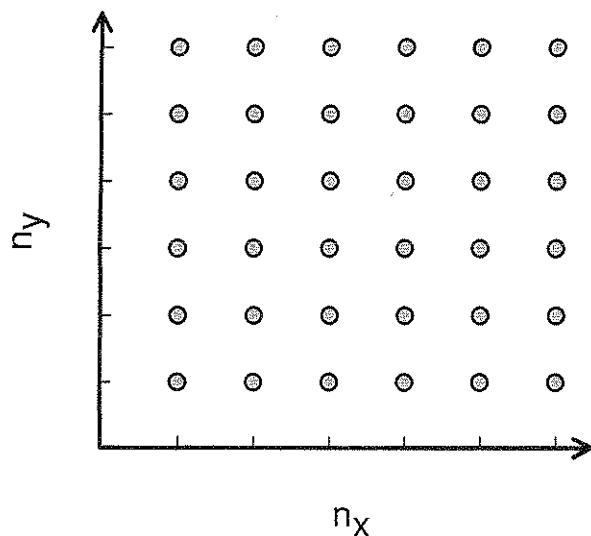
Consider a sheet of graphene with planar dimensions of $L_x=25$ nm by $L_y=25$ nm. A section of this sheet is shown below.



i. The area of one hexagonal 6-carbon unit is ~ 52400 pm 2 . Calculate the number of π electrons in a (25 nm \times 25 nm) sheet of graphene. For this problem you can ignore edge electrons (i.e., those outside the full hexagons in the picture).

ii. We can think about the π electrons in graphene as being free electrons in a 2-dimensional box.

In systems containing large numbers of electrons, there is no single highest occupied energy level. Instead, there are many states of nearly the same energy above which the remaining are empty. These highest occupied states determine the so-called Fermi level. The Fermi level in graphene consists of multiple combinations of n_x and n_y quantum numbers. Determine the energy of the Fermi level for the $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ square of graphene relative to the lowest filled level. The lowest filled level has a non-zero energy; however, it is negligible, and can be assumed to be zero. To solve this problem it might be helpful to represent the (n_x, n_y) quantum states as points on a 2-D grid (as shown below) and consider how the energy levels are filled with pairs of electrons. For the number of electrons use your result from part (i) or use a value of 1000 (this may not be the true value).



Name:

Code: AZE

--

iii. The conductivity of graphene-like materials correlates inversely with the energy gap between the lowest unoccupied and highest occupied energy levels. Use your analysis and understanding of π electrons in PAHs and graphene to predict whether the conductivity of a $25\text{ nm} \times 25\text{ nm}$ square of graphene, at a given temperature, is less than, equal to or greater than the conductivity of a $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ square of graphene (which is the largest obtained to date). Circle the correct answer:

less	equal	greater
------	-------	---------

Инструкции

- В выданном вам комплекте объемом **49** страниц имеются **8** задач и периодическая таблица.
- На выполнение работы отводится **5** часов. **Начинайте** работу только после команды **СТАРТ**.
- Пользуйтесь только выданными вам ручкой и калькулятором.
- Все решения записывайте в соответствующие поля для ответов. Записи вне полей ответов не проверяются и не оцениваются. Используйте обратную сторону выданных листов как черновик.
- Во всех расчетных вопросах приводите вычисления — только в этом случае вы получите полный балл.
- Закончив работу, положите свои бумаги в конверт и не заклеивайте его.
- Вы должны **прекратить** работу сразу после команды **СТОП**.
- Не покидайте свое рабочее место без разрешения преподавателя.
- В любой момент Вы можете попросить официальную английскую версию заданий для прояснения непонятных формулировок.

Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ моль⁻¹

Постоянная Больцмана, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ Дж·К⁻¹

Универсальная газовая постоянная, $R = 8.3145$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ = 0.08205 атм·л·К⁻¹·моль⁻¹

Скорость света, $c = 2.9979 \times 10^8$ м·с⁻¹

Постоянная Планка, $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ Дж·с

Масса электрона, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}$ кг

Стандартное давление, $P = 1$ бар = 10⁵ Па

Атмосферное давление, $P_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^5$ Па = 760 мм.рт.ст. = 760 Торр

Ноль шкалы Цельсия, 273.15 К

1 нанометр (нм) = 10⁻⁹ м

1 пикометр (нм) = 10⁻¹² м

Уравнение окружности, $x^2 + y^2 = r^2$

Площадь круга, πr^2

Длина окружности, $2\pi r$

Объем шара, $4\pi r^3/3$

Площадь сферы, $4\pi r^2$

Закон Брэгга-Бульфа: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Атомный номер	1	Атомная масса	1.00794
	H	Символ элемента	0.28

	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	138.906	140.115	140.908	144.24	(144.91)	150.36	151.965	157.25	158.925	162.50	164.930	167.26	168.934	173.04	174.04
Ce	1.83	1.83	1.82	1.81	Pm	1.83	1.80	2.04	1.79	1.76	1.75	1.74	1.72	1.94	1.72
Pr	1.82	1.82	1.81	1.81	Sm	1.80	1.80	1.80	1.79	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72	1.72
Nd	1.81	1.81	1.81	1.81	Eu	1.80	1.80	1.80	1.79	1.76	1.75	1.74	1.73	1.72	1.72
89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	103
(227.03)	232.038	231.036	238.029	(237.05)	(244.06)	(243.06)	(244.06)	(243.06)	(247.07)	(251.08)	(252.08)	(257.10)	(258.10)	(259.1)	(260.1)
Ac	1.88	1.88	1.88	1.88	Pa	1.56	1.38	1.55	1.73	1.74	1.72	1.99	2.03	No	Lr
Th	1.80	1.80	1.80	1.80	Pu	1.56	1.38	1.55	1.73	1.74	1.72	1.99	2.03	No	Lr

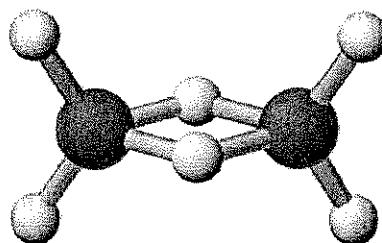
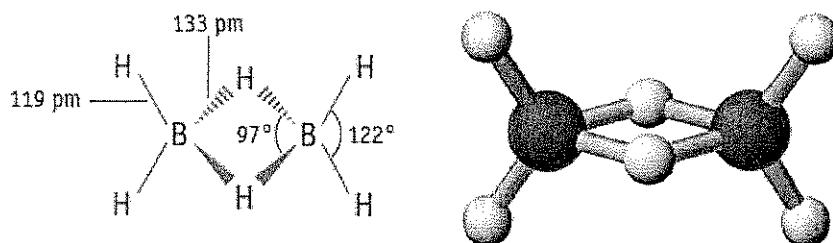
ЗАДАЧА 1

7.5 балла

a-i	a-ii	a-iii	b	c	очки	Баллы
4	2	2	2	10	20	7.5

а. Гидриды и другие соединения бора

Химию гидридов бора впервые исследовал Альфред Сток (1876-1946). Он охарактеризовал более двадцати нейтральных молекулярных гидридов бора (боранов) с общей формулой B_xH_y . Самым простым гидридом бора является диборан B_2H_6 .



и. Используя приведенные ниже данные, выведите молекулярные формулы двух других гидридов бора, А и В.

Вещество	Агрегатное состояние (25 °C, 1 бар)	Массовая доля бора, %	Молярная масса (г/моль)
А	жидкость	83.1	65.1
В	твердое вещество	88.5	122.2

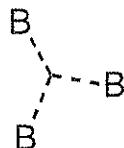
A: _____

B: _____

ii. Вильям Липскомб получил Нобелевскую премию по химии в 1976 г. за «изучение структуры гидридов бора, проясняющее некоторые проблемы химической связи». Липскомб установил, что *во всех гидридах бора каждый атом В образует обычную двухэлектронную связь хотя бы с одним атомом водорода* (связь В–Н). Однако, встречаются и связи других типов. Липскомб разработал схему для описания структуры любого борана, в которой она характеризуется так называемым числом *styx*, где:

s = число мостиков В–Н–В в молекуле,

t = число трехцентровых связей ВВВ в молекуле



y = число двухцентровых связей В–В в молекуле,

x = число группировок BH_2 в молекуле.

Число *styx* для B_2H_6 равно 2002. Изобразите структурную формулу тетраборана B_4H_{10} , для которого число *styx* равно 4012.

iii. Неизвестное соединение имеет молекулярную формулу B_4CCl_6O . Спектроскопические исследования показали, что в его молекуле имеются только два типа атомов В: с тетраэдрической и плоской тригональной геометрией, в соотношении 1:3, соответственно. Спектры также указывают на наличие тройной связи C≡O. Изобразите структурную формулу этого соединения.

Структура:

б. Термохимия соединений бора

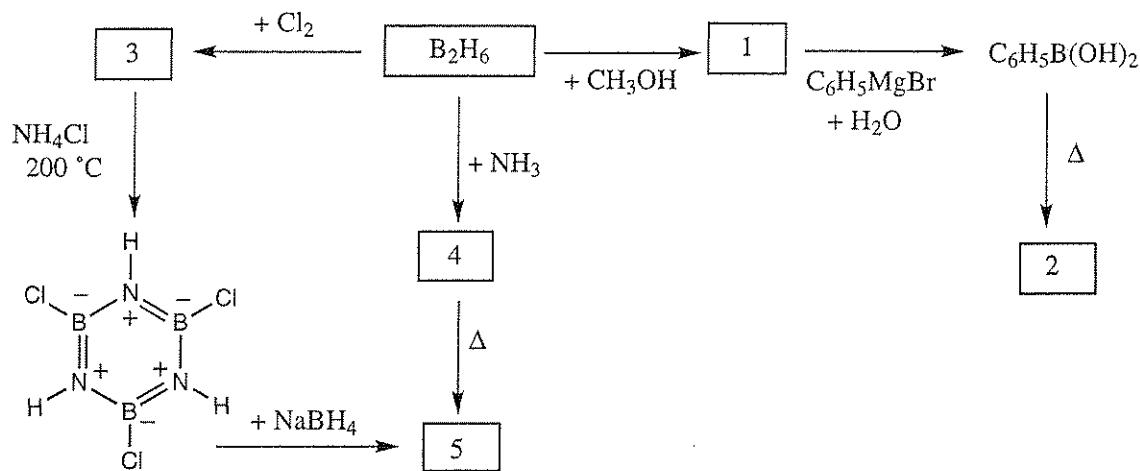
Вычислите энタルпию диссоциации одинарной связи B-B в $B_2Cl_4(g)$, используя следующую информацию:

Связь	Энталпия диссоциации связи (кДж/моль)
B-Cl	443
Cl-Cl	242
Соединение	Δ_fH° (кДж/моль)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489

Энталпия диссоциации =

с. Химия диборана

На схеме ниже имеются пять неизвестных веществ **1 – 5**, каждое из которых содержит бор.



Установите структуры этих соединений, если известно следующее:

- Температура кипения вещества **5** равна 55 °С.
- Во всех реакциях использовались избытки реагентов.
- Понижение температуры замерзания раствора, содержащего 0.312 г вещества **2** в 25.0 г бензола равно 0.205 °С. Криоскопическая константа для бензола равна 5.12 °С·кг/моль.

Номер	Структурная формула соединения
1	
2	
3	
4	
5	

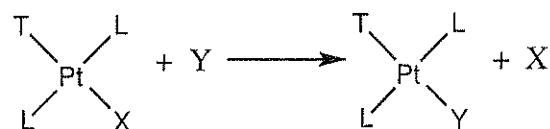
ЗАДАЧА 2

7.8 баллов

а-і	а-ii	б-і	б-ii	с	очки	баллы
4	4	6	1	5	20	7.8

Соединения платины(II), изомеры, *транс*-влияние.

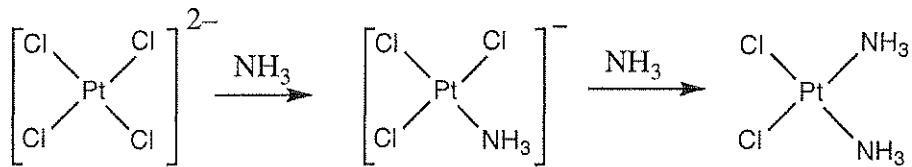
Платина и другие платиновые металлы образуют плоскоквадратные комплексы; механизмы реакций с участием таких комплексов хорошо изучены. Например, известно, что реакции замещения в таких комплексах проходят с сохранением стереохимической конфигурации.



Также известно, что скорость замещения лиганда X лигандом Y зависит от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении по отношению к X, то есть, от лиганда T. Это называется *транс*-влиянием. Ниже приведен ряд лигандов T; в этом ряду скорость реакции замещения лиганда, находящегося в *транс*-положении к T, убывает слева направо.



При синтезе *цис*- и *транс*-Pt(NH₃)₂Cl₂ следует учитывать *транс*-влияние. Синтез *цис*-изомера, который используется в химиотерапии рака и имеет тривиальное название цисплатин, включает реакцию K₂PtCl₄ с аммиаком.



i. Изобразите структурные формулы всех возможных изомеров плоскоквадратных комплексов платины(II), имеющих состав $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (где py = пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

ii. Для каждого из стереоизомеров $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ укажите способ его получения в водном растворе, используя в качестве реагентов PtCl_4^{2-} , NH_3 и NO_2^- . В каждом случае запишите схему синтеза с указанием промежуточной частицы. Учтите, что реакции контролируются *транс*-влиянием.

цис-изомер:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$$

транс-изомер:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} & & \text{Cl} \\ & \text{Pt} & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} \end{array} \right]^{2-}$$

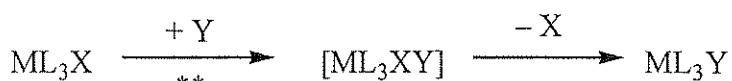
б. Изучение кинетики реакций замещения с участием плоскоквадратных комплексов

Замещение лиганда X лигандом Y в плоскоквадратных комплексах



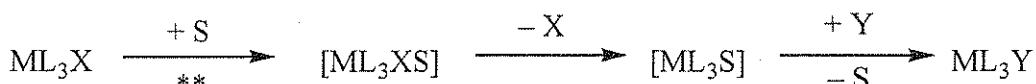
может проходить по любому из двух описанных ниже механизмов или параллельно по обоим механизмам:

- *Прямое замещение*: Входящий лиганд Y присоединяется к центральному атому металла, образуя пяти-координационный комплекс, который затем отщепляет лиганд X и переходит в продукт ML_3Y .



$\ast\ast$ = скорость-лимитирующая стадия; константа скорости k_Y

- *Замещение с участием растворителя*: Молекула растворителя S присоединяется к центральному атому с образованием ML_3XS , который затем отщепляет X с образованием ML_3S . Затем лиганд Y быстро замещает S с образованием ML_3Y .



$\ast\ast$ = скорость-лимитирующая стадия; константа скорости k_S

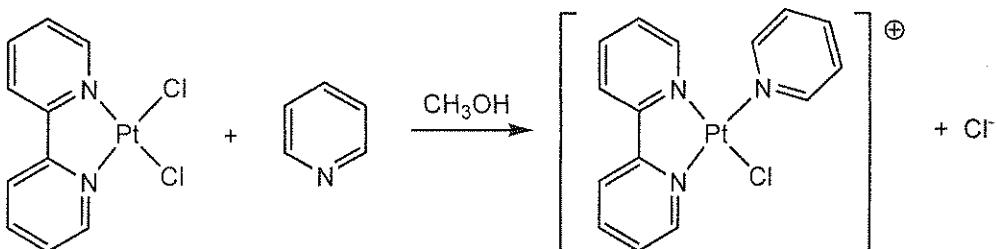
Общее кинетическое уравнение всех реакций замещения такого типа имеет вид:

$$r = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Если $[Y] \gg [ML_3X]$, то $r = k_{obs}[ML_3X]$.

Значения k_S и k_Y зависят от реагентов и растворителя. Одним из примеров является замещение лиганда Cl^- в плоскоквадратном комплексе платины(II), ML_2X_2 , пиридином (C_5H_5N).

(Все сказанное выше о механизмах для ML_3X , применимо и к ML_2X_2 .)



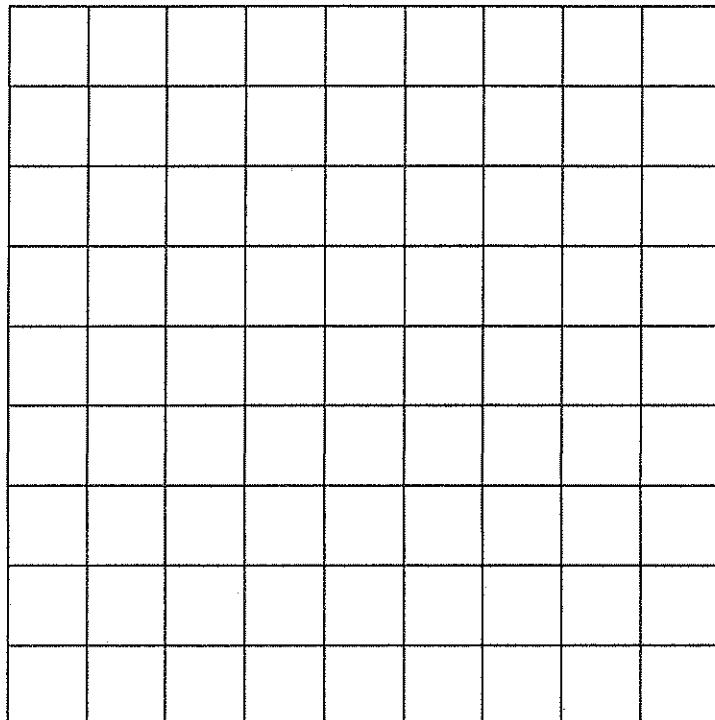
Кинетические данные для реакции при 25 °C в метаноле, где концентрация

пиридина >> концентрации комплекса платины, приведены в таблице.

Концентрация пиридина (моль/л)	$k_{\text{obs}} (\text{с}^{-1})$
0.122	7.20×10^{-4}
0.061	3.45×10^{-4}
0.030	1.75×10^{-4}

i. Рассчитайте значения k_S и k_Y , приведите размерности для каждой из констант скорости.

При желании можете воспользоваться сеткой.



$$k_S = \underline{\hspace{2cm}}$$

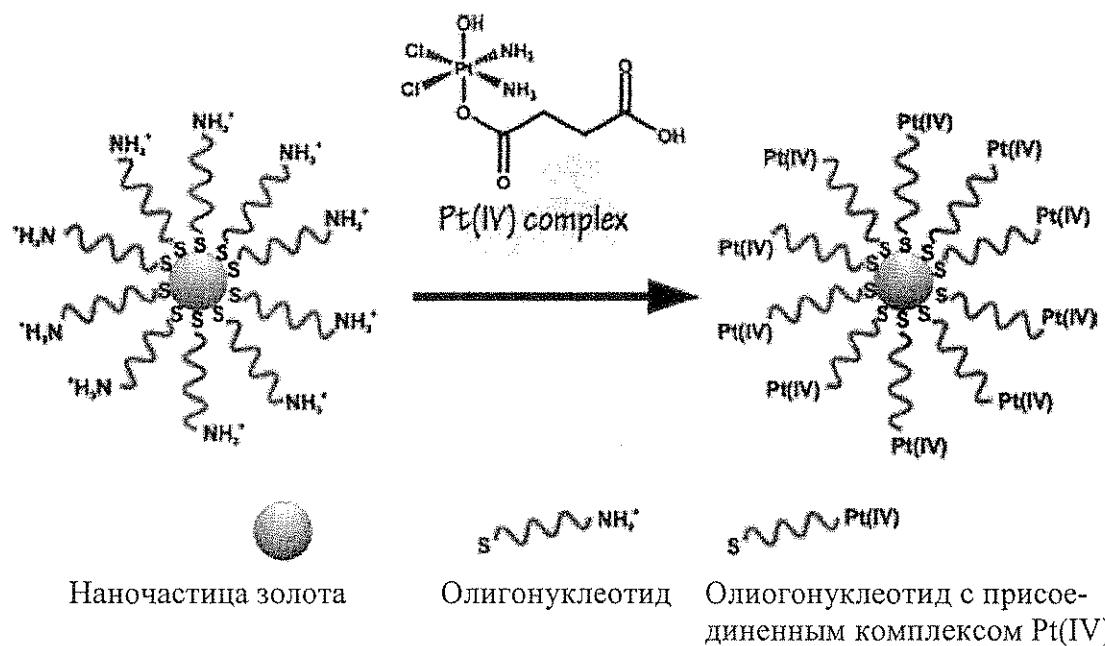
$$k_Y = \underline{\hspace{2cm}}$$

ii. Если концентрация пиридина равна 0.10 моль/л, то какое одно из указанных ниже утверждений справедливо? (Поставьте галочку в соответствующей ячейке.)

	Большая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется по механизму «замещение с участием растворителя» (k_S).
	Большая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется путем прямого замещения (k_Y)
	Сравнимые количества продукта образуются по каждому из механизмов.
	Нельзя сделать вывод об относительных количествах продукта, образуемых по каждому из механизмов.

с. Средство для химиотерапии рака

Для более эффективной доставки цисплатина в раковые клетки комплекс платины(IV) присоединили к олигонуклеотиду, который был привит к наночастицам золота.



В эксперименте использовались наночастицы золота диаметром 13 нм. К каждой наночастице присоединено 90 олигонуклеотидных групп, 98% которых связаны с комплексом Pt(IV). Наночастицы находятся в растворе объемом 1.0 мл, в котором общая концентрация платины составляет 1.0×10^{-6} М. **Рассчитайте массы золота и платины в этом растворе.** (Плотность золота 19.3 г/см³)

Фамилия:

Код: AZE

$m_{\text{Pt}} =$ _____

$m_{\text{Au}} =$ _____

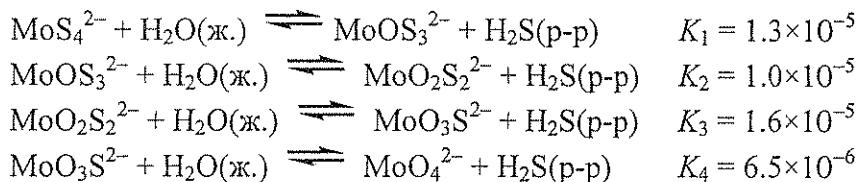
Задача 3

7.5 балла

a	b	с-і	с-іі	очки	баллы
4	12	6	12	34	7.5

Тиомолибдат-ионы получаются из молибдат-иона MoO_4^{2-} заменой атомов кислорода на серу. В природе тиомолибдаты можно найти, например, в глубоких водах Черного моря, где много сероводорода.

В разбавленных растворах, содержащих молибдат- и тиомолибдат-ионы, устанавливаются следующие равновесия:



а. Равновесная концентрация MoO_4^{2-} равна $1 \times 10^{-7} \text{ M}$, а равновесная концентрация растворенного H_2S равна $1 \times 10^{-6} \text{ M}$. Вычислите равновесную концентрацию MoS_4^{2-} .

$[\text{MoS}_4^{2-}] =$ _____

Растворы, содержащие $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} , поглощают в видимой области при 395 и 468 нм. Остальные ионы и сероводород в видимой области практически не поглощают. Молярные коэффициенты экстинкции (ϵ) даны в таблице:

	ϵ при 468 нм, л моль ⁻¹ см ⁻¹	ϵ при 395 нм, л моль ⁻¹ см ⁻¹
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

б. В растворе, *не находящемся в равновесии*, из молибденсодержащих частиц есть только MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} и $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$. Общая концентрация Mo в этом растворе равна 6.0×10^{-6} М. Оптическая плотность этого раствора в кювете с оптическим путем 10 см составляет 0.365 при 468 нм и 0.213 при 395 нм. Рассчитайте концентрации всех молибденсодержащих частиц.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

с. В растворе с начальной концентрацией $\text{MoS}_4^{2-} 2.0 \times 10^{-7} \text{ M}$, происходит гидролиз. Образующийся H_2S остается в растворе. Рассчитайте равновесные концентрации $\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})$ и всех ионов, содержащих молибден (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-}). Диссоциацией сероводорода на ионы пренебречь.

и. Запишите шесть независимых алгебраических уравнений, необходимых для расчета равновесных концентраций указанных выше частиц.

ii. Сделав разумные допущения, рассчитайте равновесные концентрации указанных выше частиц. Ответ запишите с точностью две значащие цифры.

H_2S _____

MoO_4^{2-} _____

$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____

MoOS_3^{2-} _____

MoS_4^{2-} _____

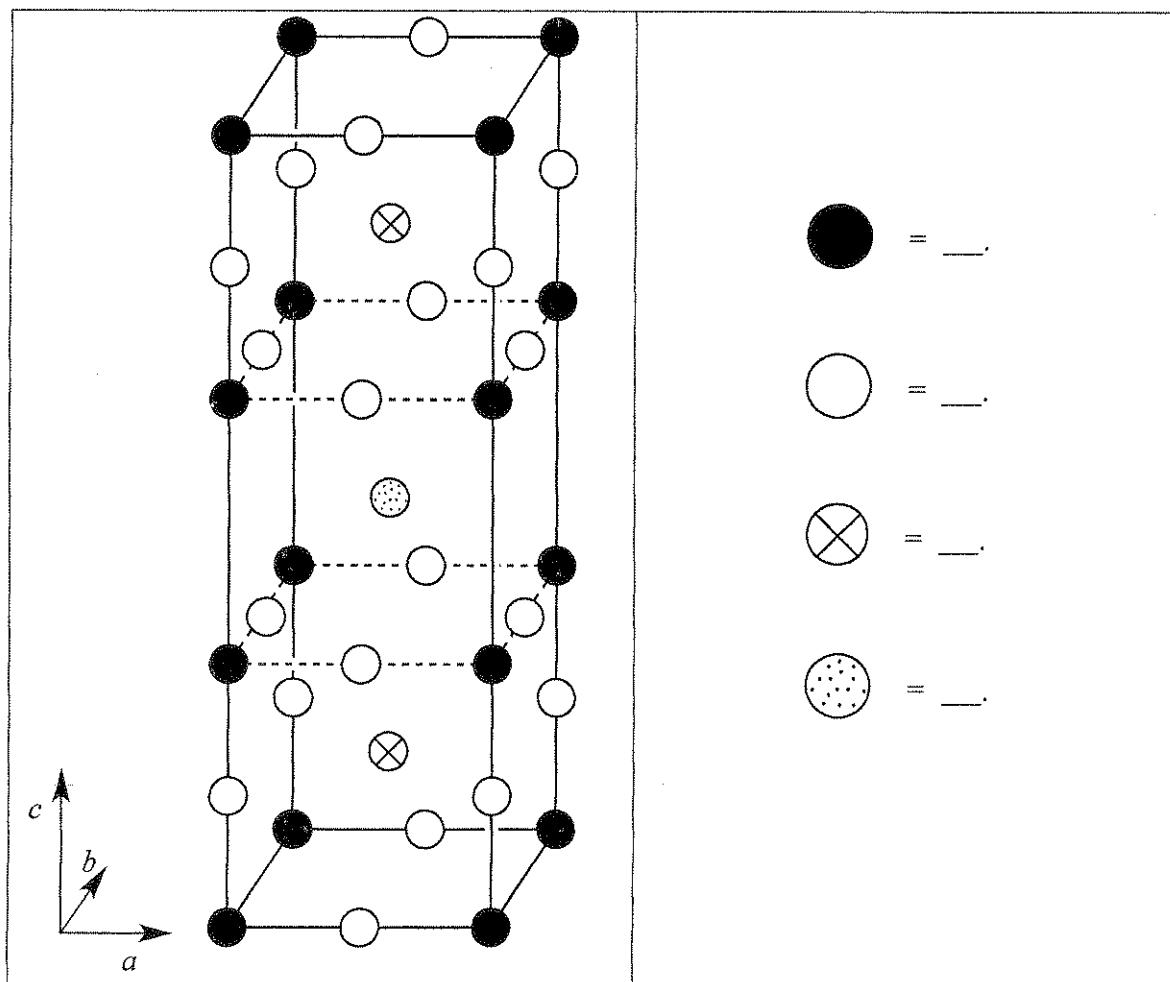
ЗАДАЧА 4

7.8 балла

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Очки	Баллы
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8

В 1980-х годах был открыт класс керамических материалов, которые проявляют сверхпроводящие свойства при необычно высоких температурах (90 К и выше). Одним из таких материалов (обозначается как "YBCO") является соединение, в состав которого входят иттрий, барий, медь и кислород. Его идеализированная брутто-формула $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, но реальный состав может изменяться в соответствии с формулой $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (где $0 < \delta < 0.5$).

а. Ниже приведена одна элементарная ячейка YBCO. Расшифруйте обозначение элементов в ячейке. Напротив каждого кружочка запишите символ элемента, которому он соответствует.



Это соединение имеет орторомбическую сингонию кристаллической решетки ($a \neq b \neq c$), однако в достаточно хорошем приближении можно считать, что оно имеет тетрагональную сингонию с параметрами элементарной ячейки $a \approx b \approx (c/3)$.

б. Образец YBCO с $\delta = 0.25$ исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием $\text{Cu}_K\alpha$ излучения (длина волны $\lambda = 154.2$ пм). Дифракционный пик с наименьшим значением угла отражения наблюдается при значении $2\theta = 7.450^\circ$. На основании этих данных рассчитайте значения параметров a и c элементарной ячейки, считая, что $a = b = (c/3)$.

$$a = \underline{\hspace{2cm}},$$

$$c = \underline{\hspace{2cm}},$$

с. Рассчитайте плотность данного образца YBCO в $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$. Если вы баран и не смогли рассчитать значения параметров ячейки в пункте (б), используйте следующие величины: $a = 500$ пм, $c = 1500$ пм.

$$\text{Плотность} = \underline{\hspace{2cm}} \text{г}\cdot\text{см}^{-3}.$$

d. При растворении образца YBCO в водном растворе HCl с концентрацией 1.0 М наблюдается выделение O₂. Этот раствор прокипятили в течение 10 минут для удаления растворенных в нем газов, а затем охладили и добавили избыток раствора KI. Раствор приобрел желто-коричневую окраску. Этот раствор может быть оттитрован тиосульфатом с крахмалом в качестве индикатора. При растворении точно такого же образца YBCO в водном растворе, который содержит одновременно KI и HCl (оба в концентрации 1 М) в атмосфере аргона, окраска раствора также изменяется на желто-коричневую, однако выделения газа при этом не наблюдается.

i. Запишите в **ионном** виде уравнение реакции с коэффициентами, протекающей при растворении твердого YBa₂Cu₃O_{7-δ} в водном растворе HCl с выделением O₂.

ii. Запишите в **ионном** виде уравнение реакции с коэффициентами, протекающей при реакции раствора из п. (i) с избытком KI в кислой среде после удаления кислорода.

Фамилия:

Код:

iii. Запишите в **ионном** виде уравнение реакции с коэффициентами, протекающей при титровании раствора, полученного в п. (ii), раствором тиосульфата ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Запишите в **ионном** виде уравнение реакции с коэффициентами, протекающей при растворении твердого $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в водном растворе HCl , содержащем избыток KI , в атмосфере аргона.

e. Было взято два идентичных образца YBCO с неизвестным значением δ . Один из них растворили в 5 мл водного раствора HCl (1.0 M), при этом происходило выделение O₂. После кипячения полученного раствора, для удаления растворенных газов с последующим охлаждением, к нему добавили 10 мл 0.7 M раствора KI в атмосфере аргона. На титрование полученного раствора было израсходовано $1.542 \cdot 10^{-4}$ моль тиосульфата.

Второй образец YBCO был растворен в 7 мл раствора, в котором одновременно находились KI (1.0 M) и HCl (0.7 M) в атмосфере аргона. На титрование полученного раствора было израсходовано $1.696 \cdot 10^{-4}$ моль тиосульфата.

i. Рассчитайте количество вещества Cu (в молях) в каждом из исследуемых образцов YBCO.

n(Cu) = _____ моль.

ii. Рассчитайте значение δ в этих образцах YBCO.

δ = _____

ЗАДАЧА 5

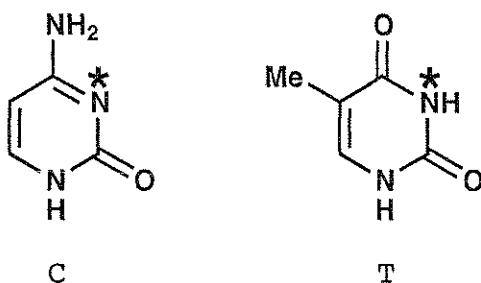
7.0 баллов

a-i	a-ii	б	с	д	е	ф	Очки	Баллы
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0

Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – одна из важнейших молекул жизни. В этой задаче рассматриваются пути модификации структуры ДНК, происходящие как в природе, так и придуманные человеком.

а. Рассмотрим пиримидиновые основания: цитозин (С) и тимин (Т). При модификации одноцепочечной молекулы ДНК алкилируются атомы азота N-3 (помечены звездочками на рис. ниже) только в одном из этих оснований.

и. Обведите кружком обозначение того основания (С или Т), атом азота N – 3 которого подвергается алкилированию.

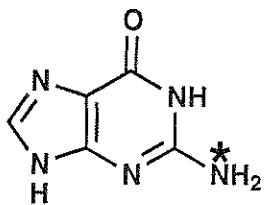


(i)	С	Т
-----	---	---

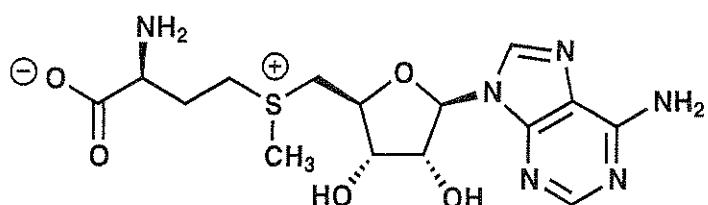
ii. Приведите две резонансные структуры молекулы, выбранной вами в ответе на вопрос i, которые обосновывают ваш выбор. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах в этих структурах.

(ii)

б. Один из основных путей модификации ДНК в природе – метилирование гуанина (**G**) по атому азота (помечен *) S-аденозилметионином (SAM). Изобразите структурные формулы обоих продуктов реакции между гуанином и SAM.



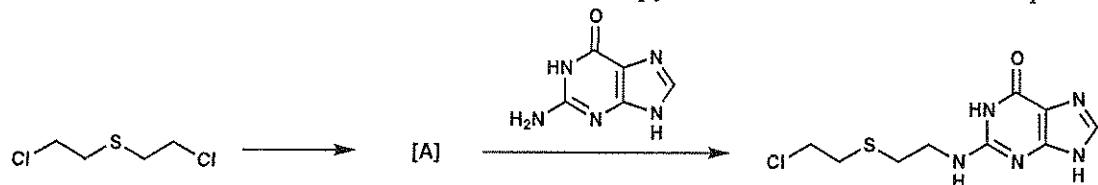
G



SAM

--	--

с. Одним из первых синтетических ДНК-алкилирующих агентов является иприт.

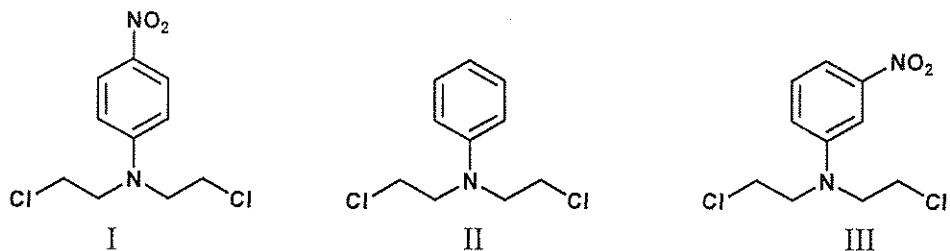


Сначала иприт во внутримолекулярной реакции образует высокореакционный интермедиат **A**, который непосредственно алкилирует ДНК с образованием продукта, указанного на схеме выше. Нарисуйте структурную формулу реакционноспособного интермедиата **A**.

--

d. Азотистые аналоги иприта реагируют с ДНК (смотри схему в пункте с). Активность азотистых аналогов иприта можно изменять, варьируя третий заместитель при атоме азота. *Активность азотистых ипритов возрастает с увеличением нуклеофильности «центрального» атома азота.* **Выберите** (укажите цифру) наиболее активный и наименее активный азотистый аналог иприта из каждой приведенной ниже серии.

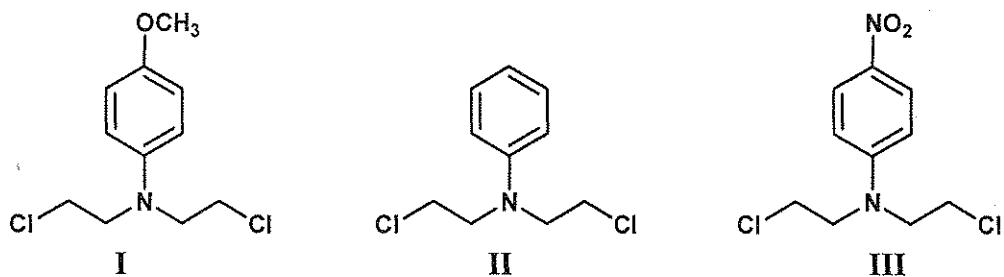
i.



Наиболее активный:

Наименее активный:

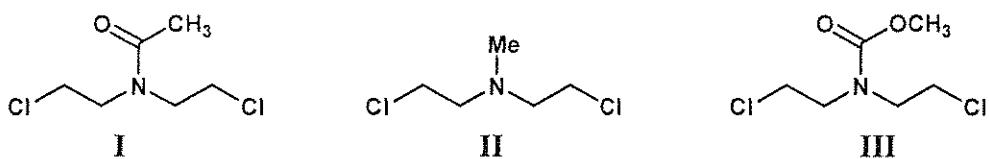
ii.



Наиболее активный:

Наименее активный:

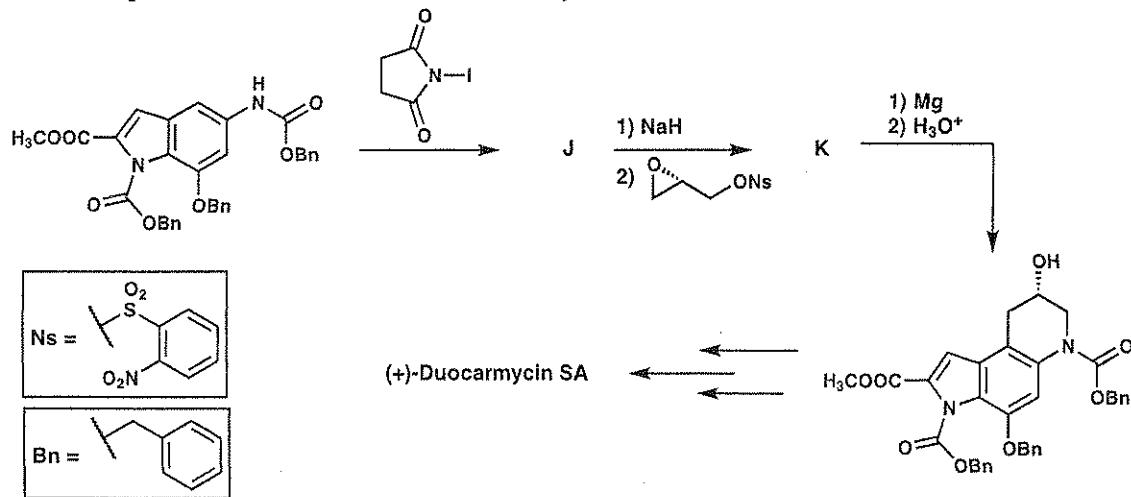
iii.



Наиболее активный:

Наименее активный:

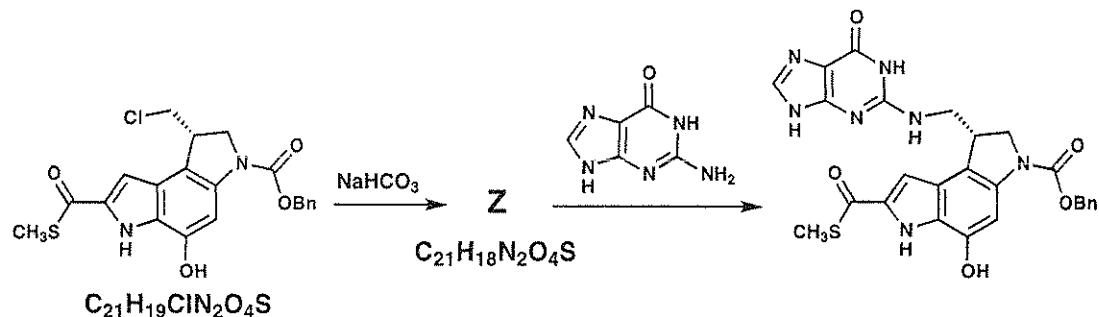
е. Природные соединения некоторых классов также могут выступать ДНК-алкилирующими агентами. Одним из таких классов являются дуокармицины (*duocarmycins*). Ниже приведен фрагмент асимметрического синтеза природного соединения (+)-*Duocarmycin SA*. Нарисуйте структурные формулы соединений **J** и **K**, которые можно выделить в индивидуальном виде.



J

K

f. Для того чтобы изучить, каким образом действуют дуокармицины, были синтезированы их аналоги. Одним из них является изображенный ниже тиоэфир. Нарисуйте структурную формулу реакционноспособного вещества Z.

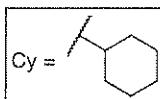
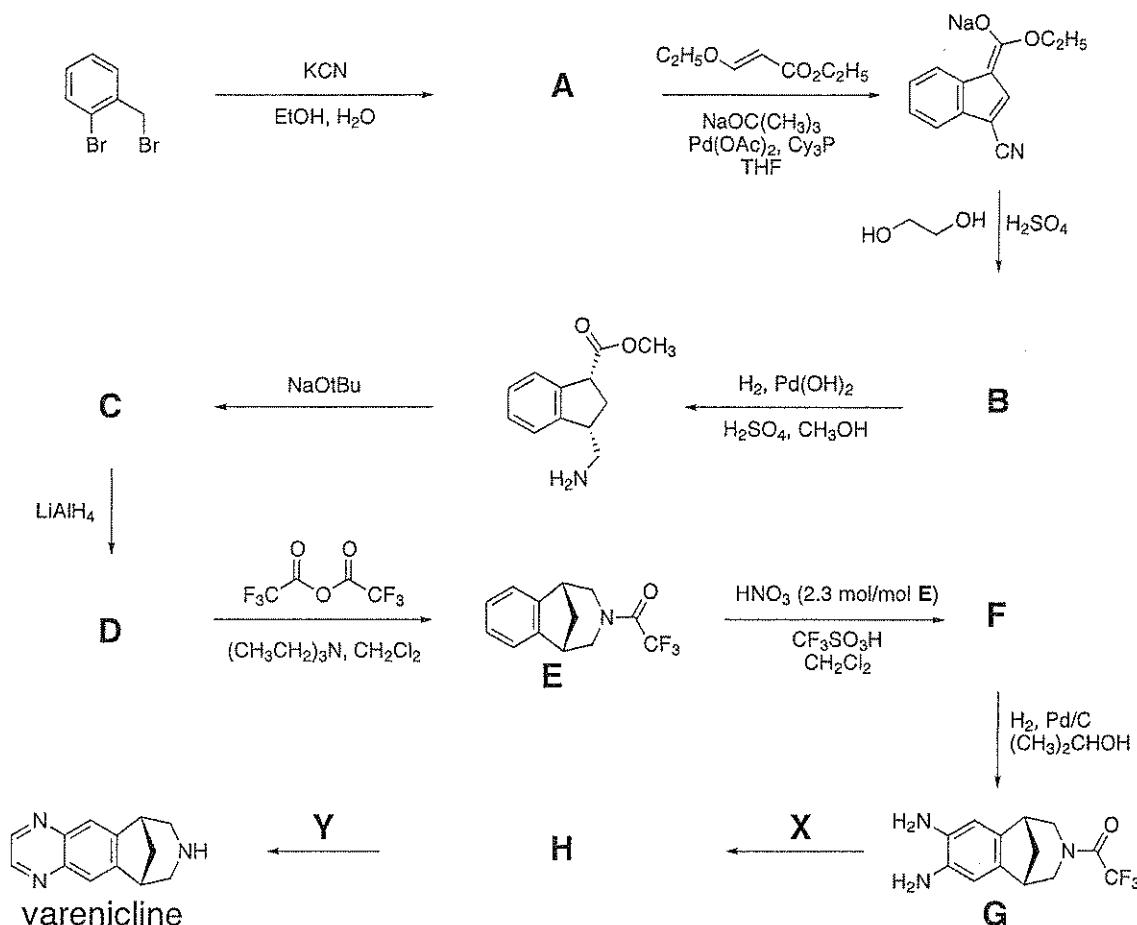


ЗАДАЧА 6

6.6 балла

a	b	c	d	Очки	Баллы
2	4	6	8	20	6.6

Препарат «Varenicline» разработан как средство борьбы с никотинозависимостью. Его можно синтезировать по схеме, представленной ниже. Все соединения, обозначенные буквами (A – H), являются нейтральными веществами, и их можно выделить в индивидуальном виде.



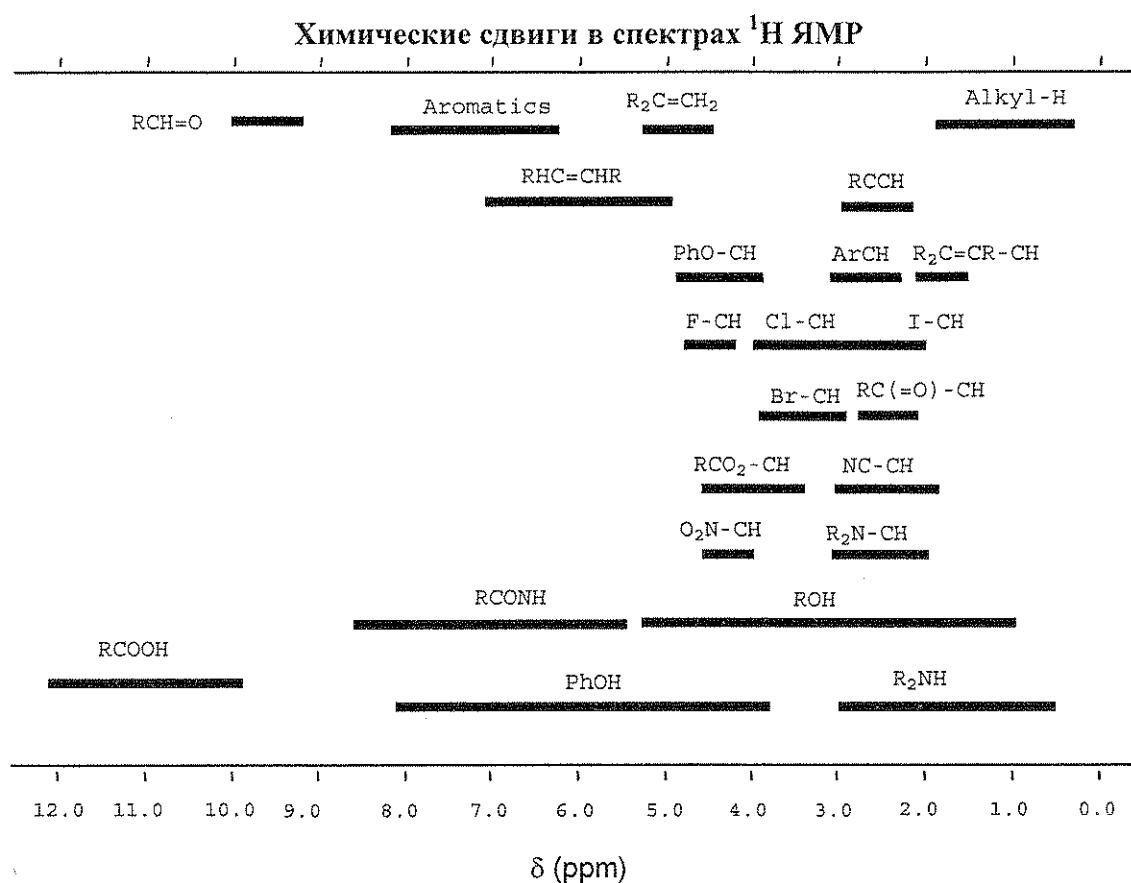
a. Нарисуйте структурную формулу соединения **A**.

A

b. В спектре ^1H -ЯМР соединения **B** присутствуют такие сигналы:

δ 7.75 (синглет, 1H), 7.74 (дублет, 1H, $J = 7.9$ Гц), 7.50 (дублет, 1H, $J = 7.1$ Гц), 7.22 (мультиплет, 2 неэквивалентных H), 4.97 (триплет, 2H, $J = 7.8$ Гц), 4.85 (триплет, 2H, $J = 7.8$ Гц). Изобразите структурную формулу **B**, согласующуюся с этими данными.

B



с. Изобразите структурные формулы соединений **C**, **D** и **F**.

C	D
F	

д. Изобразите структурные формулы реагентов **X** и **Y**, используемых для превращения вещества **G** в *varenicline* и промежуточного продукта **H**, который можно выделить в индивидуальном виде.

X	Y
H	

ЗАДАЧА 7

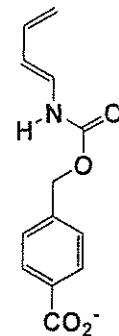
7.5 баллов

a	b	c	d	e	f	Очки	Баллы
9	15	8	6	8	6	52	7.5

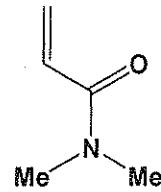
Недавно был получен искусственный фермент, связывающий два субстрата, показанных ниже, и катализирующий реакцию Дильса-Альдера между ними.

a. В случае неферментативной реакции Дильса-Альдера между данными веществами (субстратами) возможно образование 8 продуктов.

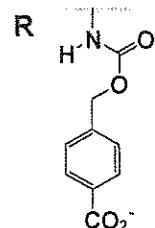
i. Изобразите структурные формулы любых двух продуктов, являющихся **региоизомерами** по отношению друг к другу. Используйте клинья (—) и штрихи (····) для указания стереохимии обоих продуктов. Используйте R и R' для обозначения приведенных ниже фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции.



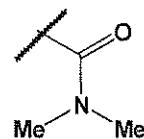
Диен



Диенофил



R



R'

--	--

ii. Изобразите структурные формулы **любых** двух продуктов, являющихся **энантиомерами** по отношению друг к другу. Используйте клинья (—) и штрихи (····) для указания стереохимии обоих продуктов. Используйте **R** и **R'** для обозначения фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции (также как в п. (i))

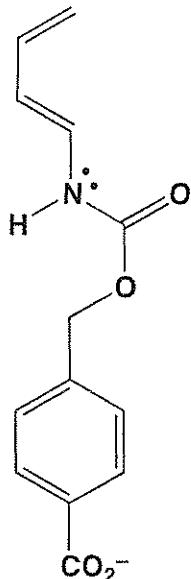
--	--

iii. Изобразите структурные формулы **любых** двух продуктов, являющихся **диастереомерами** по отношению друг к другу. Используйте клинья (—) и штрихи (····) для указания стереохимии обоих продуктов. Используйте **R** и **R'** для обозначения фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции (также как в п. (i))

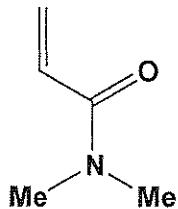
--	--

б. Скорость и региоселективность реакции Дильса-Альдера зависит от того насколько подходят друг другу с точки зрения распределения электронной плотности, два вступающих в реакцию вещества. Ниже в ячейках приведены структуры диена и диенофила, рассмотренные в части (а).

и. Обведите кружком атом углерода диена, обладающий повышенной электронной плотностью. Рядом с диеном изобразите одну его резонансную структуру, подтверждающую ваш ответ. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах изображенной вами резонансной структуры.



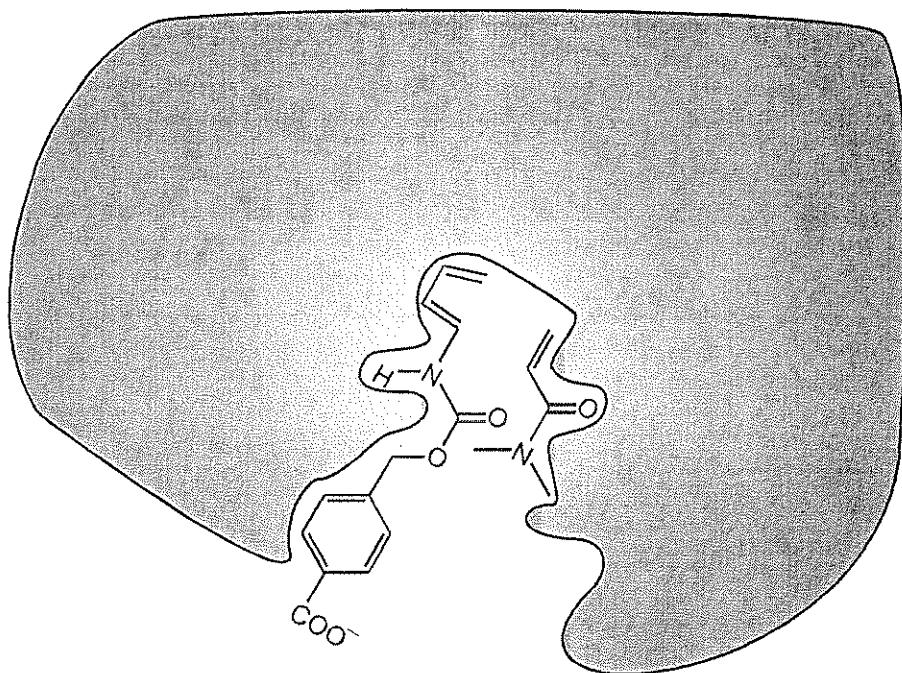
ii. Обведите кружком атом углерода диенофила, обладающий пониженной электронной плотностью. Рядом с диенофилом изобразите одну его резонансную структуру, подтверждающую ваш ответ. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах изображенной вами резонансной структуры.



iii. Основываясь на выводах, сделанных вами в пунктах (i) и (ii), предскажите региохимию продукта неферментативной реакции Дильтса-Альдера между диеном и диенофилом. Изобразите этот продукт без учета стереохимии. Используйте R и R' для обозначения фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции (см. п. (a))

с. На рисунке ниже представлены диен и диенофил, связанные с активным центром фермента до начала реакции. Серая область показывает сечение фермента. Связанный диенофил располагается **под** плоскостью сечения, а связанный диен – **над** плоскостью сечения фермента.

Изобразите структуру продукта катализируемой ферментом реакции Дильса-Альдера. Для указания стереохимии продукта и неизменяемых фрагментов молекул используйте обозначения, принятые в п. (а).



д. Проанализируйте каждое из приведенных ниже утверждений о ферментах. Для каждого из утверждений укажите, является оно истинным или ложным. (обведите кружком “Истина” или “Ложь”).

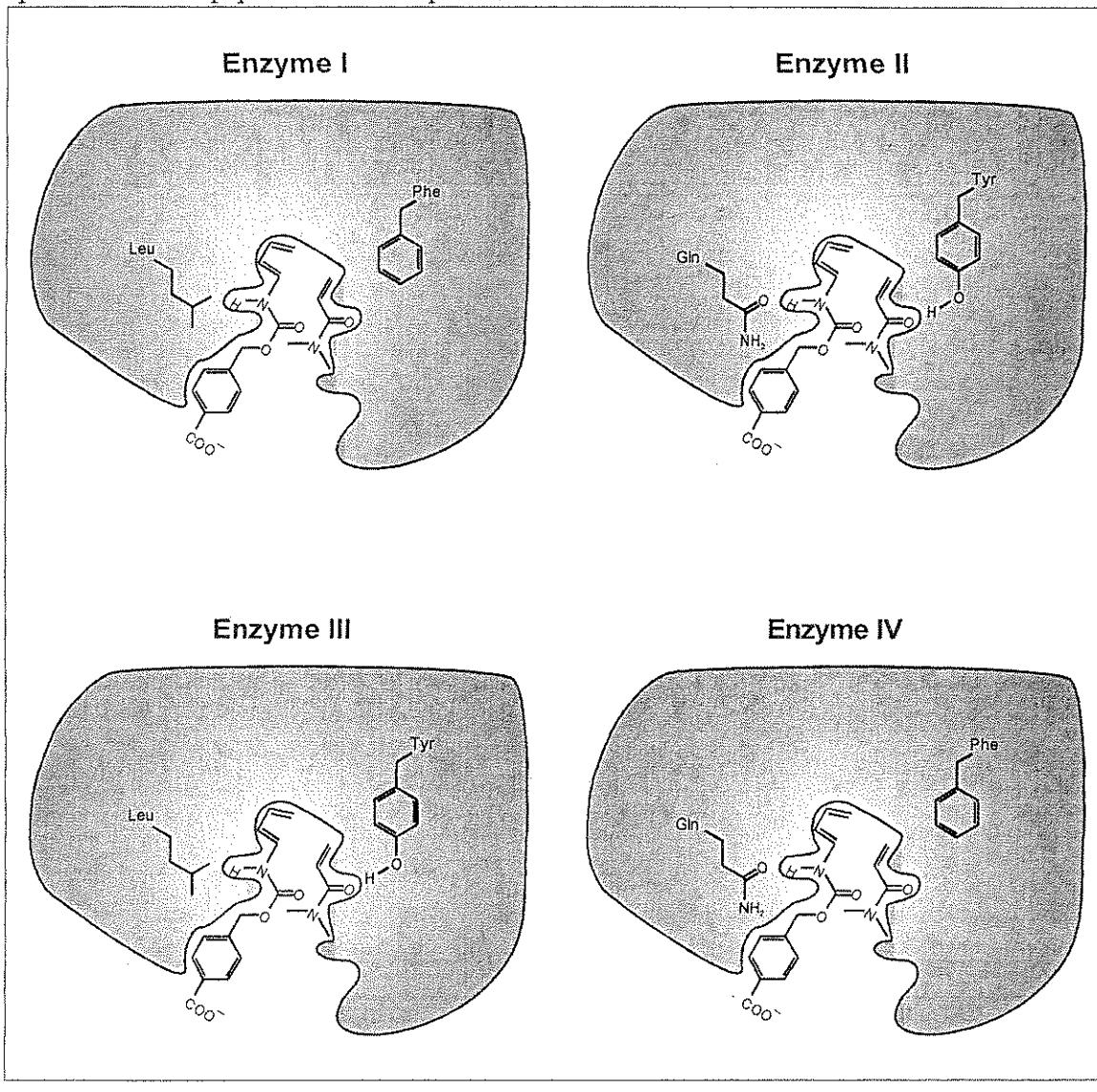
- i. Фермент болееочно связан с интермедиатом в переходном состоянии (фермент-субстратный комплекс), чем с исходными реагентами и продуктом реакции.

ii. Ферменты сдвигают положение равновесия в сторону продуктов.

iii. При ферментативном катализе энтропия активации реакции всегда выше по сравнению с аналогичной неферментативной реакцией.

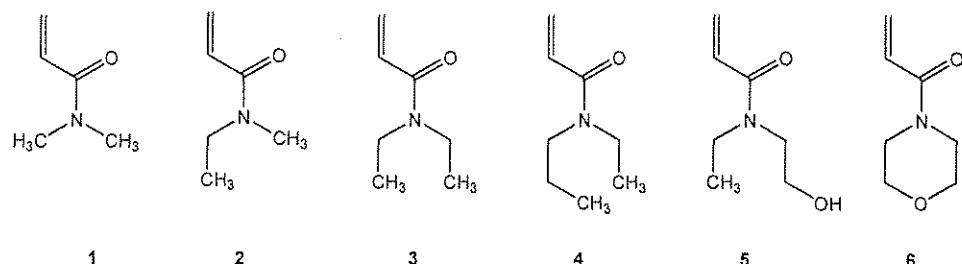
е. В лаборатории была получена серия искусственных ферментов, различающихся катализической активностью (ферменты (Enzyme) I, II, III и IV, см. ниже). На рисунках указаны аминокислоты, варьирующиеся в разных ферментах. Считайте, что изображенные на рисунке функциональные группы аминокислот располагаются в непосредственной близости от соответствующих фрагментов диена и диенофилла при образовании переходного состояния.

Из приведенных ниже ферментов выберете тот (запишите номер), катализическое действие которого приведет к наибольшему ускорению по сравнению с неферментативной реакцией.



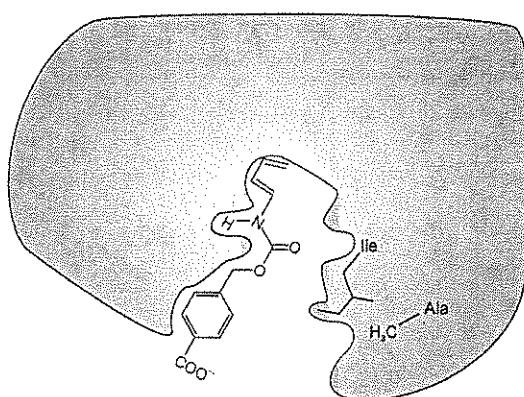
Номер фермента

f. Субстратная специфичность искусственных ферментов **V** и **VI** (см. ниже) была изучена с использованием диенофилов **1 - 6**, приведенных ниже.

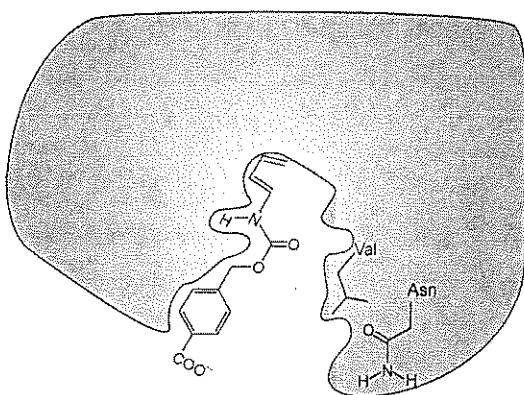


Диенофил **1** реагировал наиболее быстро в случае фермента **V**. В то же время, наибольшая скорость реакции в случае фермента **VI** наблюдалась для другого диенофилла. Из шести приведенных выше диенофилов выберете тот (запишите номер), реакция Дильса-Альдера с которым будет протекать наиболее быстро в случае катализа ферментом **VI**.

Enzyme V



Enzyme VI



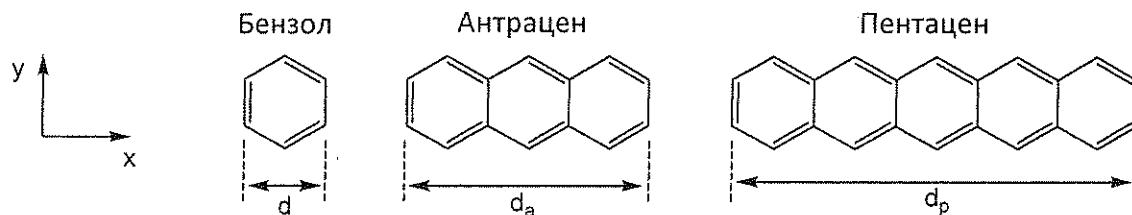
Номер диенофилла

Задача 8

8.3 балла

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Очки	Баллы
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3

В задаче рассматриваются полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). В линейных ПАУ центры бензольных колец находятся на одной прямой, а размер молекулы по одной из осей совпадает с размером бензольного кольца. Примерами таких углеводородов служат бензол, антрацен и пентацен. Их физические и химические свойства зависят от степени делокализации π -электронного облака в молекуле.



а. Ширина бензольного кольца составляет $d = 240$ пм. Рассчитайте ширину антрацена и пентацена, d_a и d_p , соответственно.

Антрацен, $d_a =$

Пентацен, $d_p =$

б. Предположим, что π -электроны в бензоле описываются моделью «частица в двумерном ящике». В этой модели сопряженные π -электроны рассматриваются как свободные частицы в бесконечно высокой прямоугольной яме (основание ямы лежит в плоскости $x-y$).

Для π -электронов в двумерном ящике с координатами x и y уровни энергии описываются формулой:

$$E_{n_x, n_y} = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

где n_x и n_y – квантовые числа (натуральные числа, которые независимо друг от друга могут принимать все значения от 1 до ∞), \hbar – постоянная Планка, m_e – масса электрона, L_x и L_y – размеры ящика. Эту модель можно использовать для описания π -электронов во всех ПАУ.

i. Предположим, что бензольное кольцо имеет размер d в каждом из двух измерений, x и y . Выведите и запишите общую формулу для уровней энергии с квантовыми числами n_x и n_y в линейном ПАУ, содержащем w соединенных бензольных колец размера d .

ii. Приведенная ниже диаграмма качественно правильно показывает расположение энергетических уровней π -электронов для пентацена. Приведены все заполненные уровни энергии и низший свободный. В скобках указаны значения квантовых чисел $(n_x; n_y)$.

Пентацен:

$\underline{\quad}$ (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Ниже приведена схема энергетических уровней для антрацена. Обратите внимание, что некоторые уровни имеют одно и то же значение энергии. Заполните эту диаграмму с помощью стрелок «вверх» и «вниз», обозначающих электроны. В

скобках укажите соответствующие значения квантовых чисел n_x , n_y для всех занятых уровней энергии и низшего свободного уровня.

Антрацен:

 ;

 ; ;

 ;

 ;

 ;

 ;

 ;

 ;

 ;

iii. Используйте модель двумерного ящика для молекулы бензола. Составьте диаграмму уровней энергии (всех занятых и низшего свободного), обозначьте уровни квантовыми числами n_x , n_y и заполните диаграмму π -электронами. (Имейте в виду, что эта модель не дает точного описания всех уровней энергии бензола.)

iv. Реакционная способность многих ПАУ обратно пропорциональна разности энергий ΔE между высшим занятым и низшим свободным уровнями энергии π -электронов. Рассчитайте значения ΔE (в Джоулях) для бензола, антрацена и пентана. Для этого используйте ответы на вопросы ii) и iii) для антрацена и бензола, соответственно. Если вы не смогли ответить на них, примите значение (2,

2) для высшего занятого уровня и (3, 2) для низшего вакантного уровня этих двух молекул (эти значения не обязательно совпадают с истинными).

Бензол

$\Delta E = \underline{\hspace{2cm}}$ Дж

Антрацен

$\Delta E = \underline{\hspace{2cm}}$ Дж

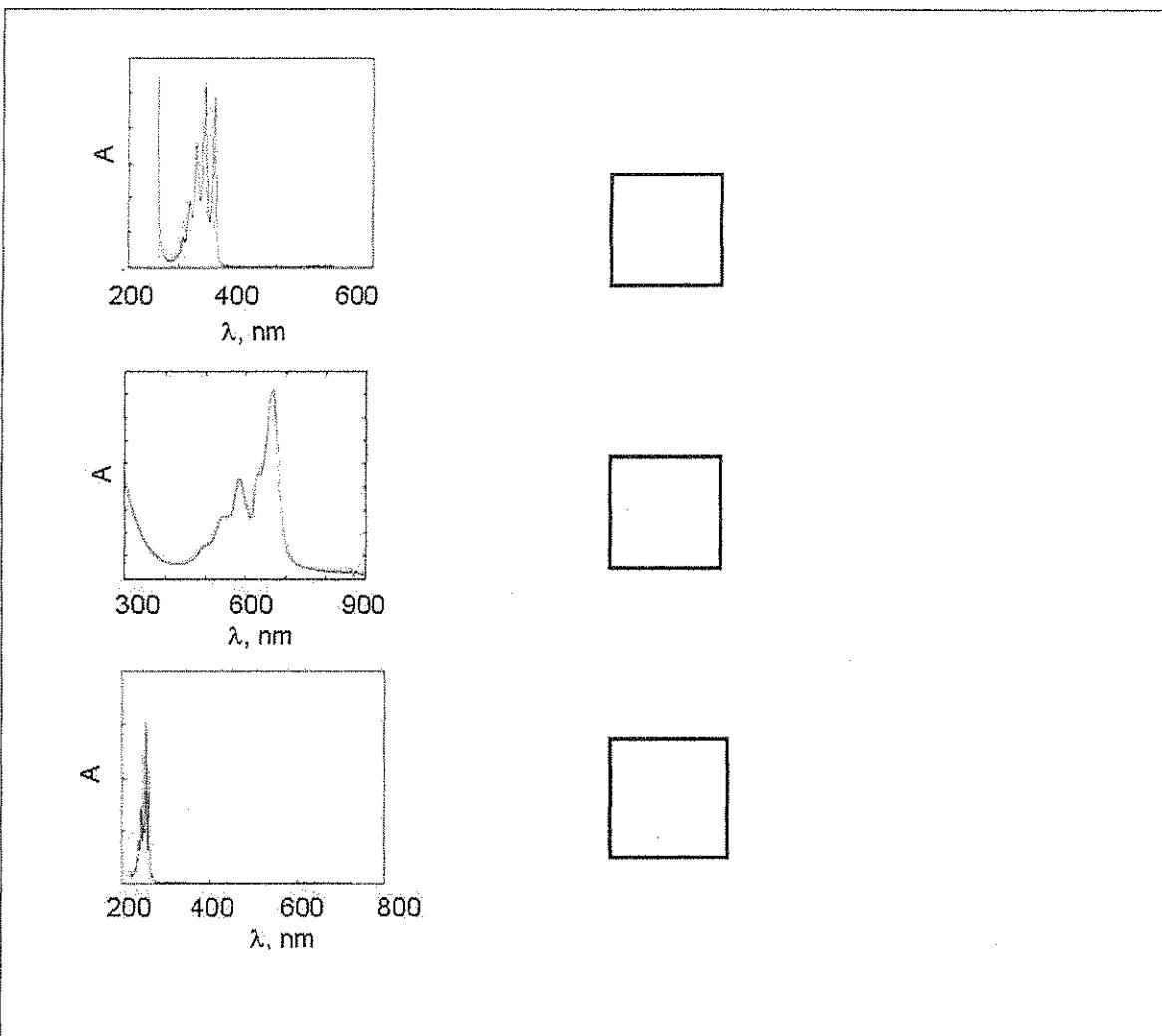
Пентацен

$\Delta E = \underline{\hspace{2cm}}$ Дж

Расставьте бензол (B), антрацен (A) и пентацен (P) в порядке увеличения реакционной способности.

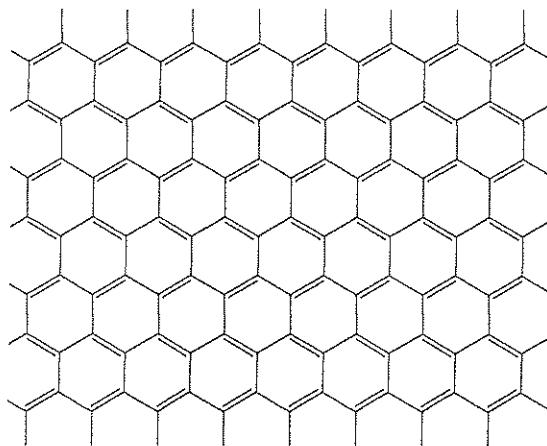
Наименее активный -----> Самый активный

v. На рисунке приведены электронные спектры (оптическая плотность как функция длины волны) для бензола (B), антрацена (A) и пентациена (P). Основываясь на качественном понимании модели «частица в ящике», укажите какой спектр к какой молекуле относится. В каждый квадратик впишите соответствующую букву.



c. Графен – это двумерная решетка, состоящая из атомов углерода, соединенных в шестиугольники. Его можно рассматривать как предельный случай ПАУ с очень большими размерами в обоих измерениях. За открытие графена Нобелевскую премию в 2010 году получили Андрей Гейм и Константин Новоселов.

Рассмотрим лист графена с размерами $L_x = 25 \text{ нм}$ и $L_y = 25 \text{ нм}$. Фрагмент листа приведен ниже.



i. Площадь углеродного шестиугольника примерно равна 52400 нм^2 . Рассчитайте общее число π -электронов в листе графена ($25 \text{ нм} \times 25 \text{ нм}$). Числом электронов на краях листа можно пренебречь.

Число π -электронов = _____

ii. π -электроны в графене можно описать, используя модель «частица в двумерном ящике».

В системах с большим числом электронов трудно указать единственный высший заполненный уровень, так как довольно много уровней имеют очень близкую энергию. Все заполненные уровни с наивысшей энергией образуют так называемый уровень Ферми. В графене уровень Ферми характеризуется большим набором квантовых чисел n_x и n_y . **Определите энергию уровня Ферми листа графена размером 25 нм \times 25 нм.** Учтите, что низший заполненный уровень имеет практически нулевую энергию по сравнению с уровнем Ферми. Для ответа на этот вопрос полезно рассмотреть квантовые состояния (n_x, n_y) как точки на двумерной решетке (см. ниже) и определить, какую область образуют точки, соответствующие занятым уровням. Число электронов в листе графене возьмите из ответа на вопрос (i) или используйте значение 1000 (которое отнюдь не обязано быть верным).

