



Theoretical Problems

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

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 (пм) = 10⁻¹² м

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

Площадь круга, πr^2

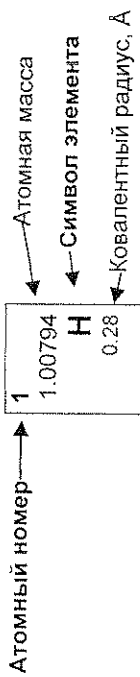
Длина окружности, $2\pi r$

Объем шара, $4\pi r^3/3$

Площадь сферы, $4\pi r^2$

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

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1.00794 H 0.28																	2 4.00260 He 1.40
2	3 6.941 Li	4 9.01218 Be											5 10.811 B 0.89	6 12.011 C 0.77	7 14.0067 N 0.70	8 15.9994 O 0.66	9 18.9984 F 0.64	10 20.1797 Ne 1.50
3	11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg											13 26.9815 Al	14 28.0855 Si 1.17	15 30.9738 P 1.10	16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80
4	19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V 1.33	24 51.9961 Cr 1.25	25 54.9381 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.9332 Co 1.25	28 58.6934 Ni 1.24	29 63.546 Cu 1.28	30 65.39 Zn 1.33	31 69.723 Ga 1.35	32 72.61 Ge 1.22	33 74.9216 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90
5	37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.9064 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 97.905 Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.906 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.868 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.818 In 1.67	50 118.710 Sn 1.40	51 121.760 Sb 1.45	52 127.60 Te 1.37	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10
6	55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf 1.59	73 180.948 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.207 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.217 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.967 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.383 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.980 Bi 1.55	84 208.98 Po 1.67	85 209.99 At (209.99)	86 222.02 Rn (222.02)
7	87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (266) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Ff	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo
	57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 144.91 Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72	72 (227.03) Ac 1.88	73 231.036 Th 1.80	74 231.038 Pa 1.56
	89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244.06) Pu 1.59	95 243.06 Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm (257.10)	101 (258.10) Md (258.10)	102 (259.1) No (259.1)	103 (260.1) Lr (260.1)	104 268.107 Bh	105 271.103 Hb	106 274.114 Hg
	107 288.107 Bh	108 291.106 Hb	109 293.106 Hs	110 295.106 Mt	111 298.106 Lr	112 301.106 Ts	113 304.106 Uu	114 307.106 Uub	115 310.106 Uuc	116 313.106 Uud	117 316.106 Uue	118 319.106 Uuq	119 322.106 Uur	120 325.106 Uus	121 328.106 Uut	122 331.106 Uuq	123 334.106 Uuz	124 337.106 Uuv



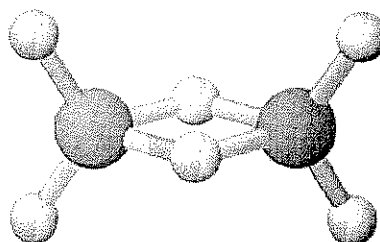
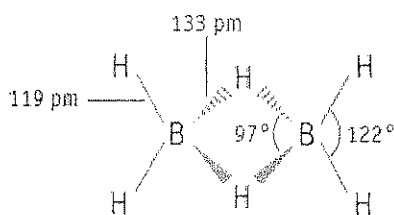
ЗАДАЧА 1

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 .



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

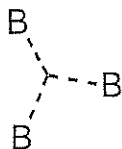
Вещество	Агрегатное состояние (25 °С, 1 бар)	Массовая доля бора, %	Молярная масса (г/моль)
А	жидкость	83.1	65.1
В	твердое вещество	88.5	122.2

А: _____ В: _____

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 *stux*, 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 ВН₂ в молекуле.

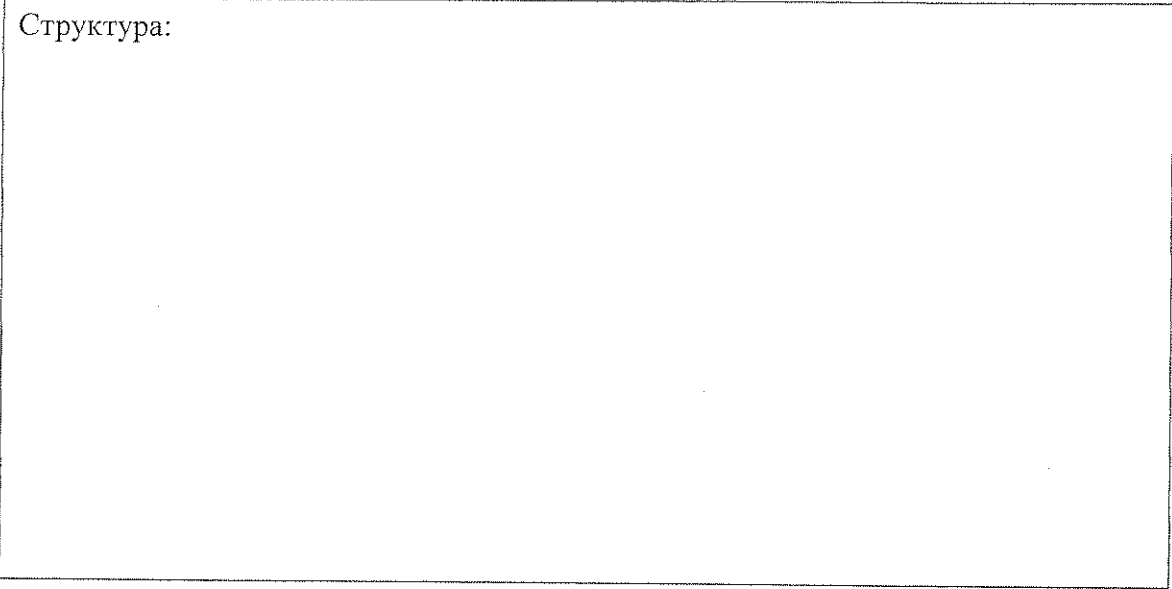
Число *stux* для В₂Н₆ равно 2002. Изобразите структурную формулу тетраборана В₄Н₁₀, для которого число *stux* равно 4012.

Фамилия:

Код: KGZ-

iii. Известное 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 $C\equiv O$. Изобразите структурную формулу этого соединения.

Структура:



в. Термохимия соединений бора

Вычислите энтальпию диссоциации одинарной связи В-В в B_2Cl_4 (г), используя следующую информацию:

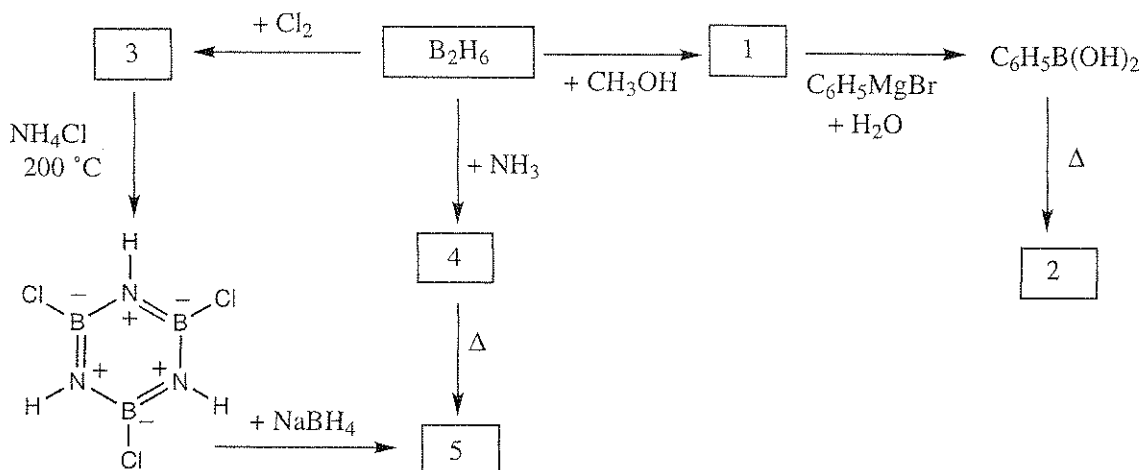
Связь	Энтальпия диссоциации связи (кДж/моль)
B–Cl	443
Cl–Cl	242

Соединение	$\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)
BCl_3 (г)	–403
B_2Cl_4 (г)	–489

Энтальпия 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 $55^\circ C$.
- Во всех реакциях использовались избытки реагентов.
- Понижение температуры замерзания раствора, содержащего 0.312 г вещества 2 в 25.0 г бензола равно $0.205^\circ C$. Криоскопическая константа для бензола равна $5.12^\circ C \cdot kg/mol$.

Фамилия:

Код: KGZ-

Номер	Структурная формула соединения
1	
2	
3	
4	
5	

ЗАДАЧА 2

7.8 баллов

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	очки	баллы
4	4	6	1	5	20	7.8

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

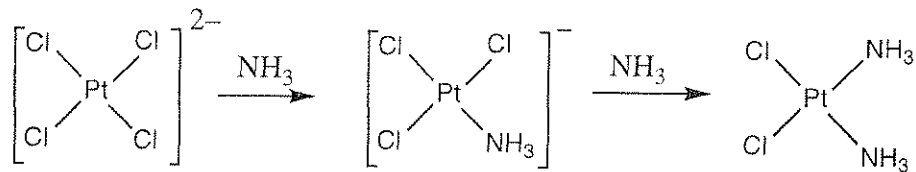
Платина и другие платиновые металлы образуют плоскоквадратные комплексы; механизмы реакций с участием таких комплексов хорошо изучены. Например, известно, что реакции замещения в таких комплексах проходят с сохранением стереохимической конфигурации.



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.



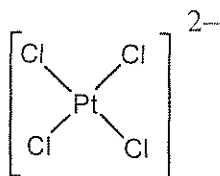
При синтезе *цис*- и *транс*-Pt(NH₃)₂Cl₂ следует учитывать *транс*-влияние. Синтез *цис*-изомера, который используется в химиотерапии рака и имеет тривиальное название *цисплатин*, включает реакцию K₂PtCl₄ с аммиаком.



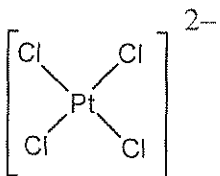
i. Изобразите структурные формулы всех возможных изомеров плоскоквадратных комплексов платины(II), имеющих состав $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (где py = пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

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:



транс-изомер:



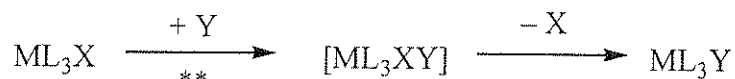
в. Изучение кинетики реакций замещения с участием плоскоквадратных комплексов

Замещение лиганда X лигандом Y в плоскоквадратных комплексах



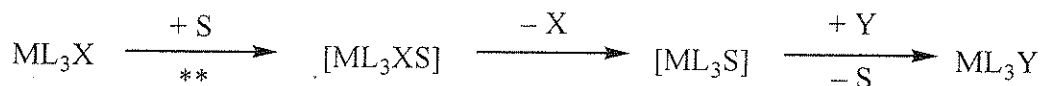
может проходить по любому из двух описанных ниже механизмов или параллельно по обоим механизмам:

- *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 .



** = 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 .



** = скорость-лимитирующая стадия; константа скорости k_S

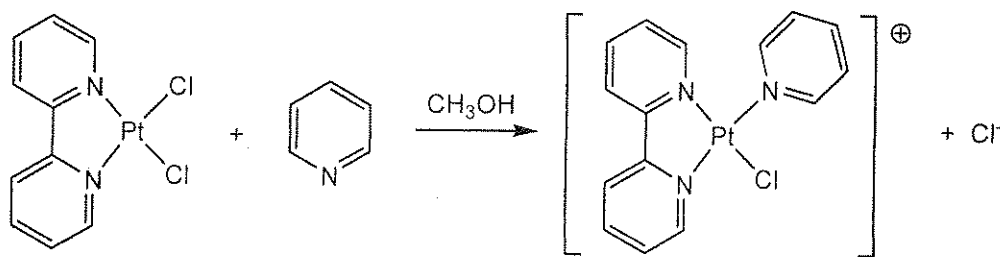
Общее кинетическое уравнение всех реакций замещения такого типа имеет вид:

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

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

Фамилия:

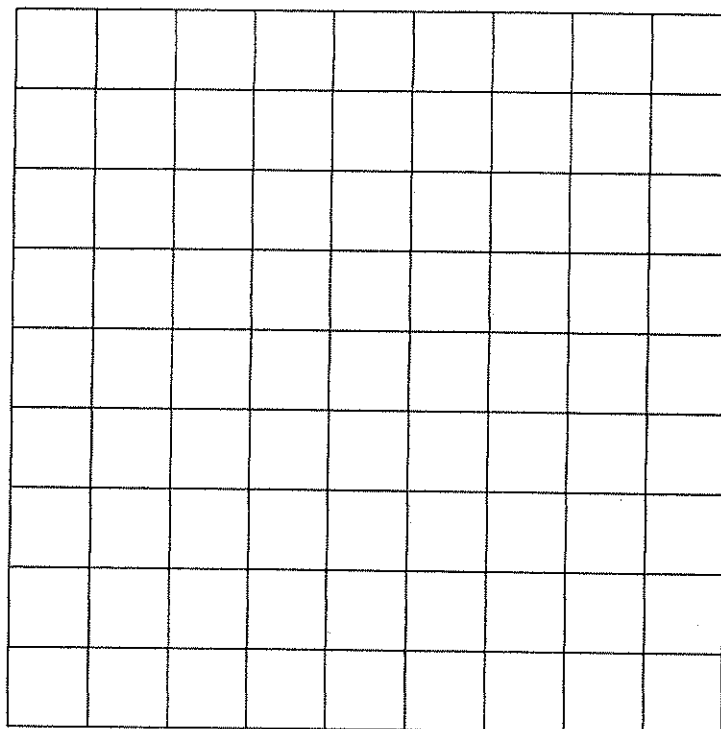
Код: KGZ-

пиридина \gg концентрации комплекса платины, приведены в таблице.

Концентрация пиридина (моль/л)	k_{obs} (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.



$k_S =$ _____

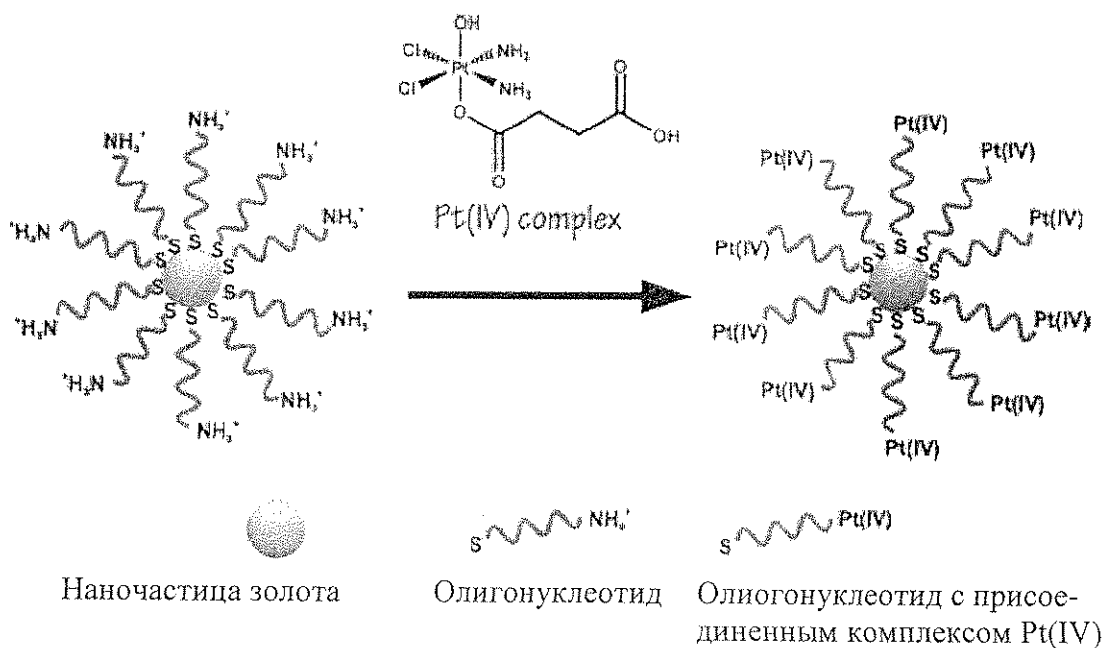
$k_Y =$ _____

ii. Если концентрация пиридина равна 0.10^7 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/см^3)

Фамилия:

Код: KGZ-

$m_{Pt} =$ _____

$m_{Au} =$ _____

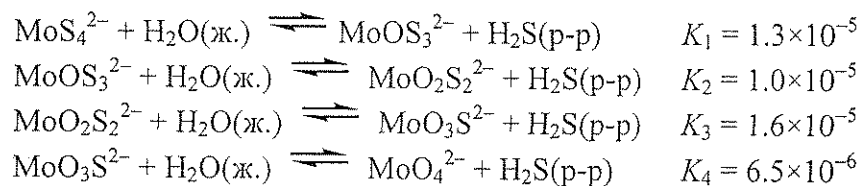
Задача 3

7.5 балла

a	b	c-i	c-ii	очки	баллы
4	12	6	12	34	7.5

Тиомолибдат-ионы получают 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 1×10^{-7} М, а равновесная концентрация растворенного H_2S равна 1×10^{-6} М. Вычислите равновесную концентрацию MoS_4^{2-} .

$$[\text{MoS}_4^{2-}] = \underline{\hspace{2cm}}$$

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

в. 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.

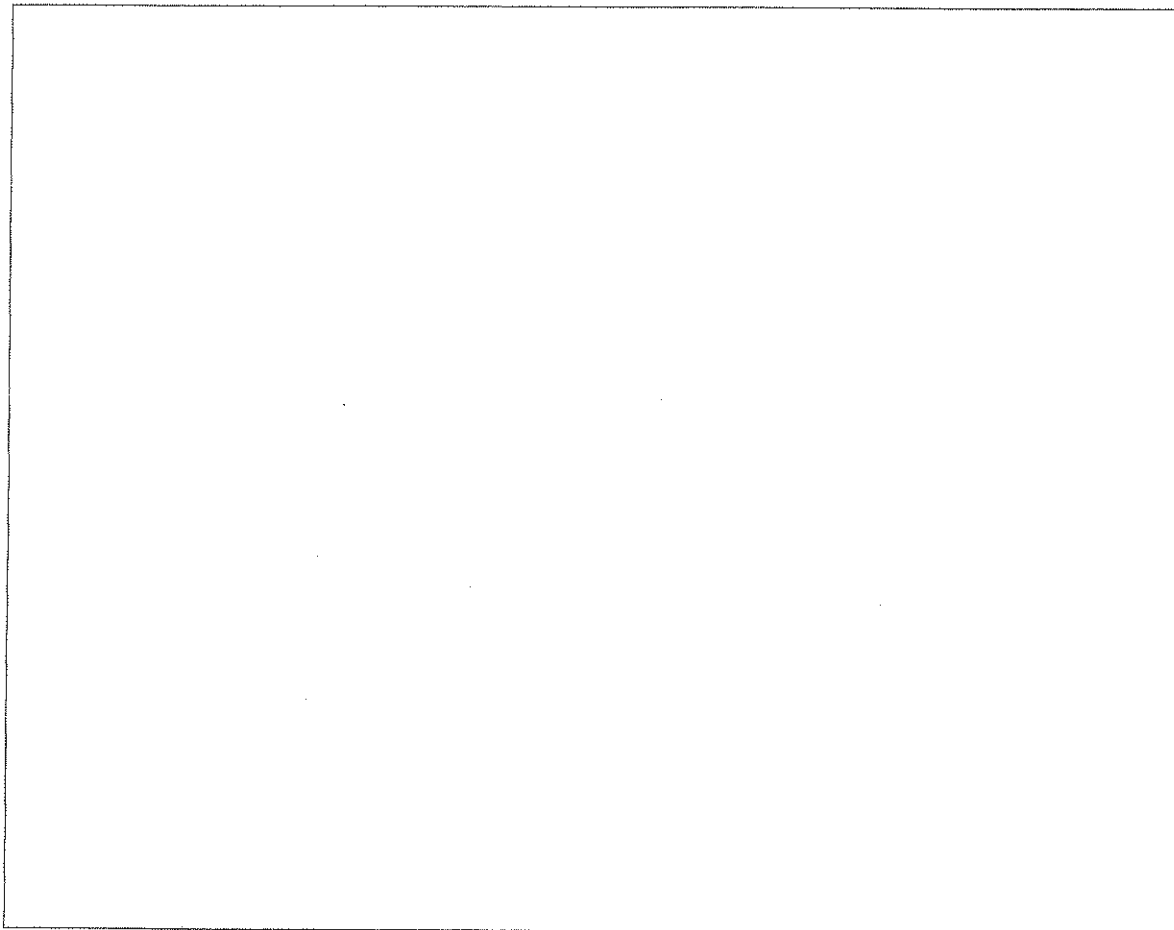
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

с. В растворе с начальной концентрацией MoS_4^{2-} 2.0×10^{-7} М, происходит гидролиз. Образующийся H_2S остается в растворе. Рассчитайте равновесные концентрации H_2S (р-р) 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.

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



Фамилия:

Код: KGZ-

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-} _____

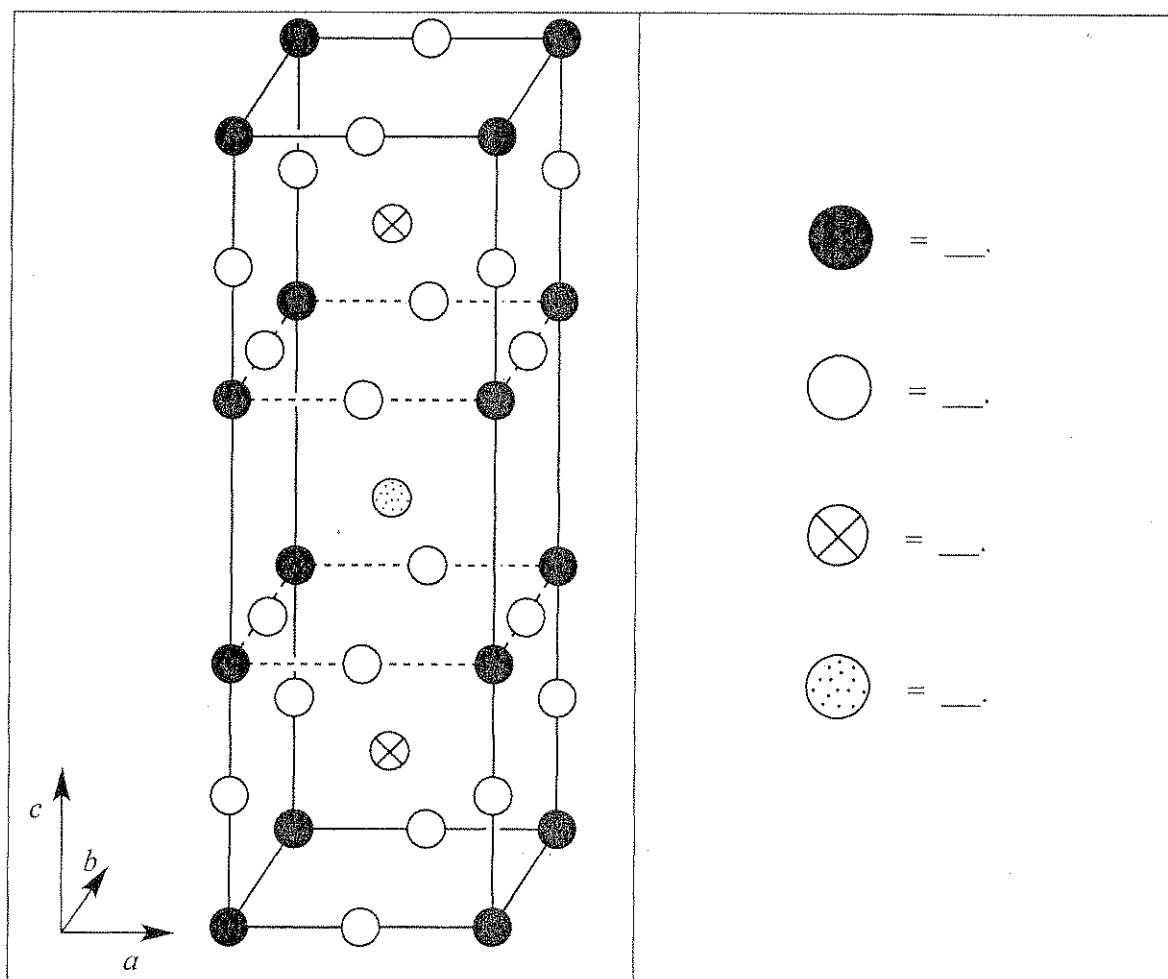
ЗАДАЧА 4

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 $YBa_2Cu_3O_7$, но реальный состав может изменяться в соответствии с формулой $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (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 $a = b = (c/3)$.

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

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

в. 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.

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

d. При растворении образца YBCO в водном растворе HCl с концентрацией 1.0 M 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 M) 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.

- 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.

е. 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 O_2 . 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.

$n(\text{Cu}) =$ _____ моль.

ii. Рассчитайте значение δ в этих образцах YBCO.

$\delta =$ _____.

ЗАДАЧА 5

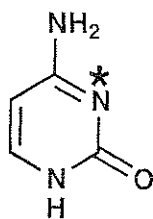
7.0 баллов

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Очки	Баллы
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0

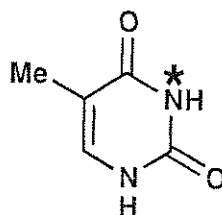
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – одна из важнейших молекул жизни. В этой задаче рассматриваются пути модификации структуры ДНК, происходящие как в природе, так и придуманные человеком.

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.

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



С



Т

(i)

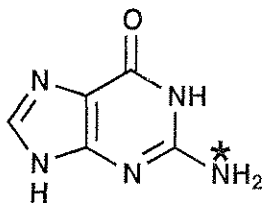
С

Т

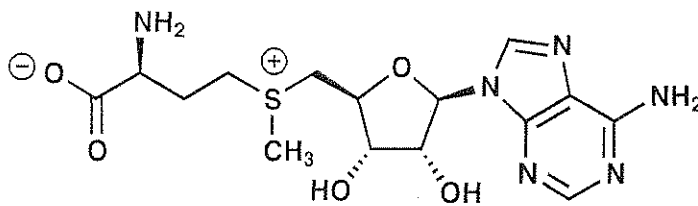
ii. **Приведите** две резонансные структуры молекулы, выбранной вами в ответе на вопрос i, которые обосновывают ваш выбор. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах в этих структурах.

(ii)

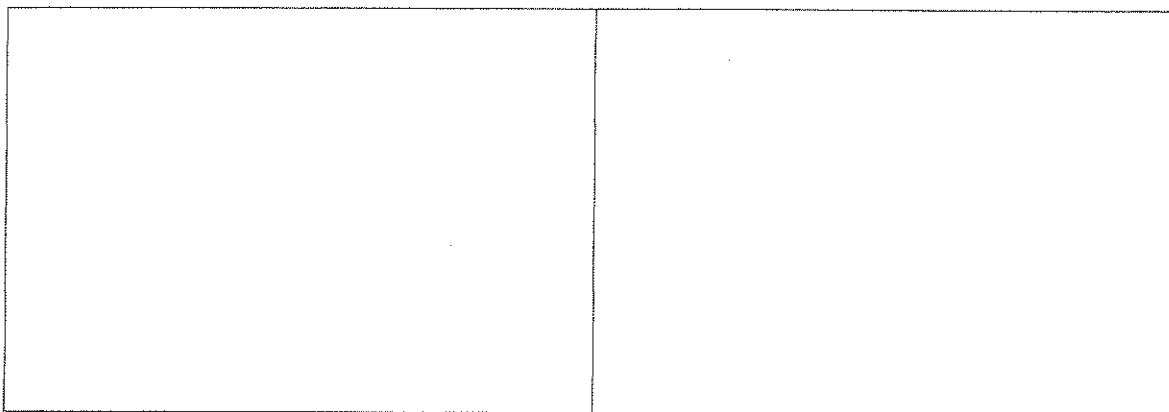
б. Один из основных путей модификации ДНК в природе – метилирование гуанина (**G**) по атому азота (помечен *) S-аденозилметионином (SAM). Изобразите структурные формулы обоих продуктов реакции между гуанином и SAM.



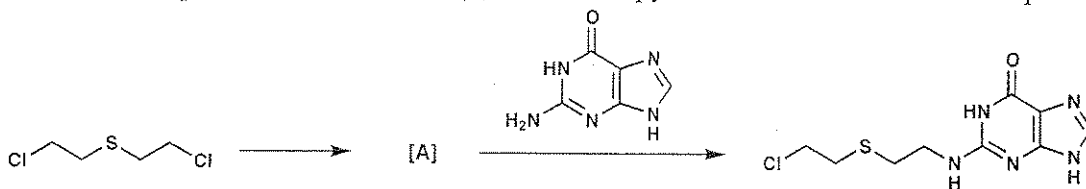
G



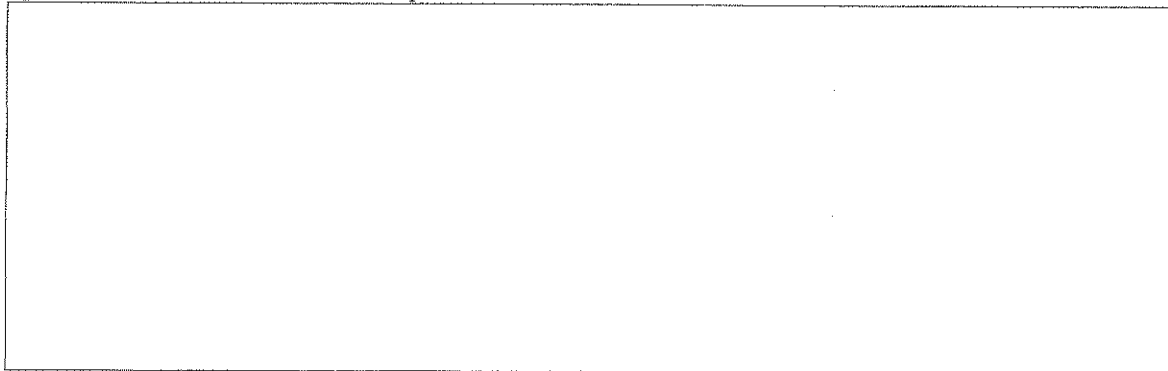
SAM



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

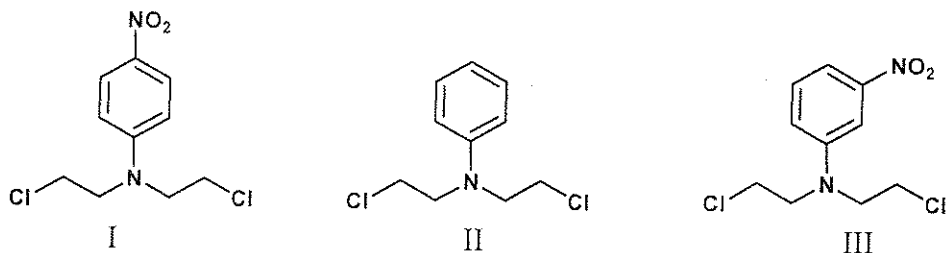


Сначала иприт во внутримолекулярной реакции образует высокореакционный интермедиат **A**, который непосредственно алкилирует ДНК с образованием продукта, указанного на схеме выше. Нарисуйте структурную формулу реакционноспособного интермедиата **A**.



d. Азотистые аналоги иприта реагируют с ДНК (смотри схему в пункте e). 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.

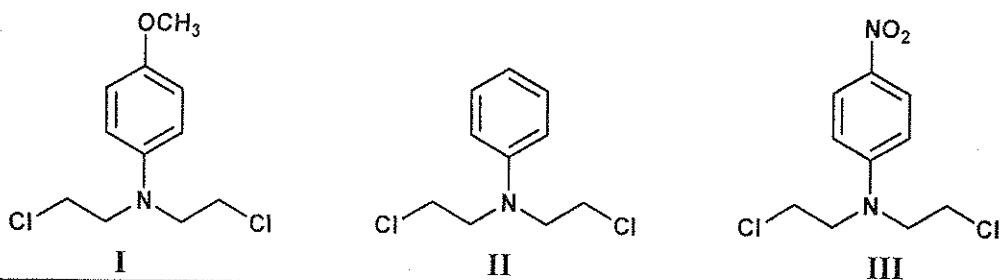
i.



Наиболее активный:

Наименее активный:

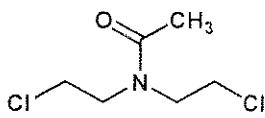
ii.



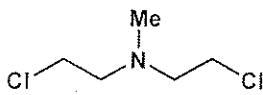
Наиболее активный:

Наименее активный:

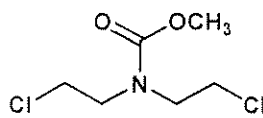
iii.



I



II

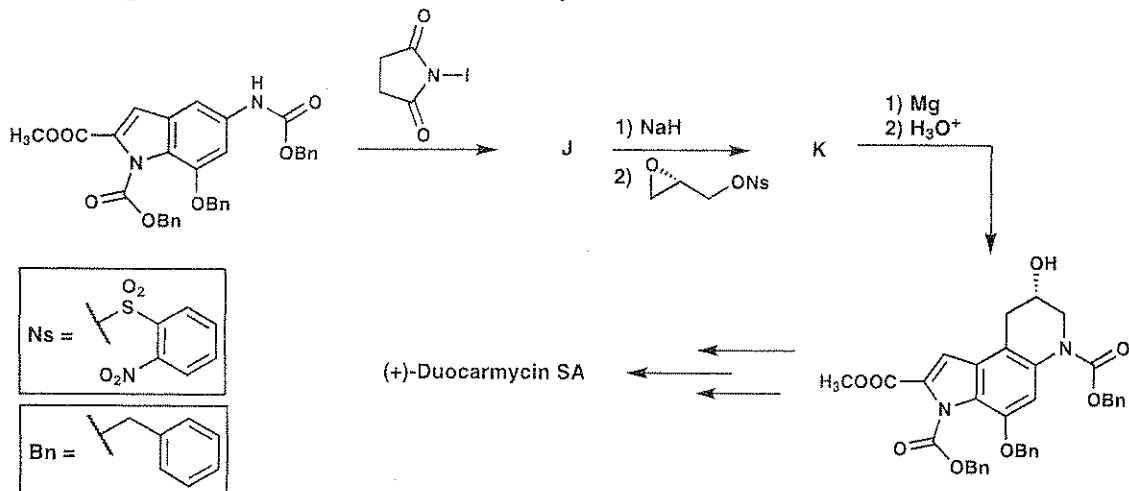


III

Наиболее активный:

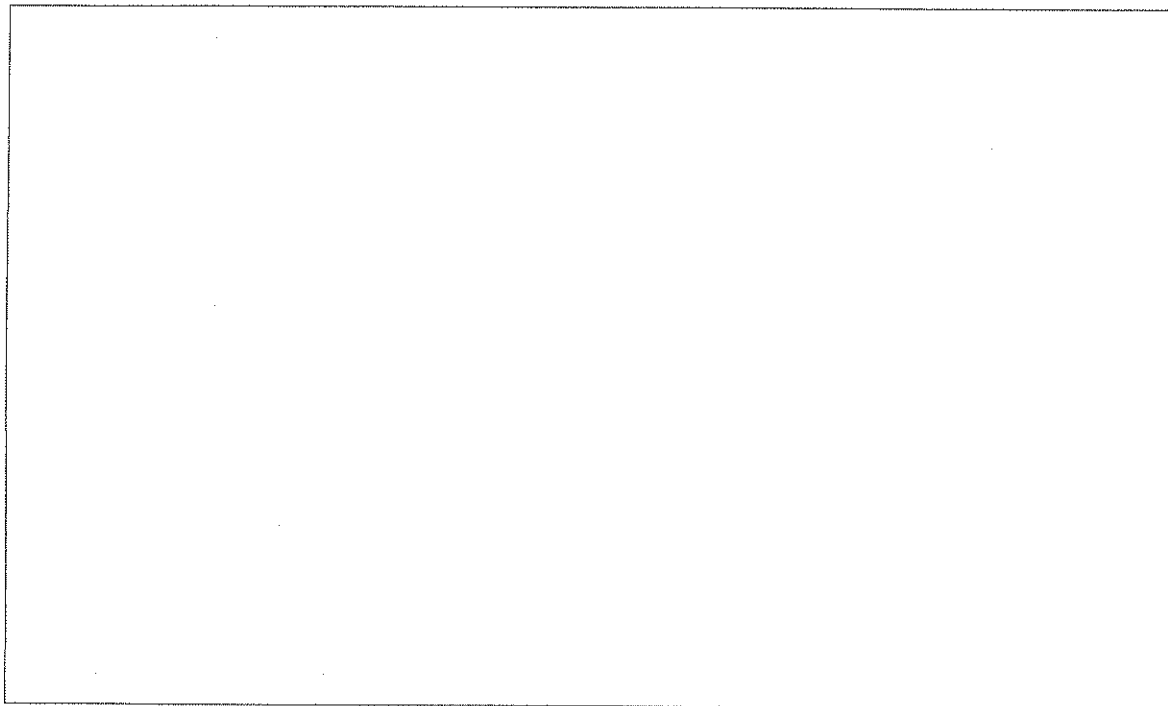
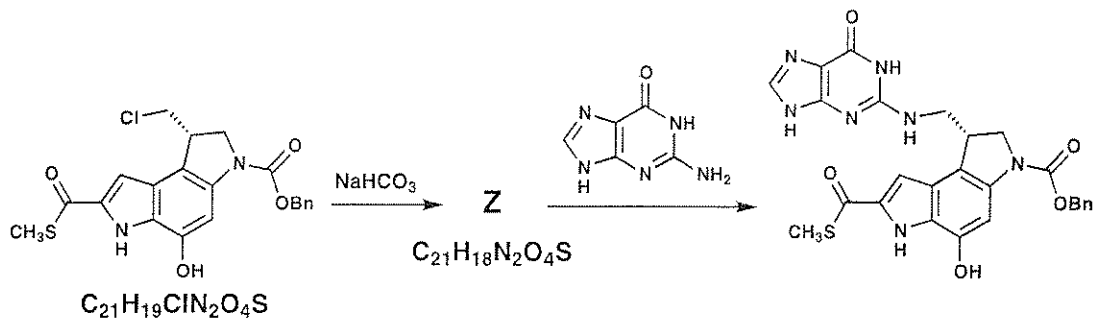
Наименее активный:

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 тиозфир. **Нарисуйте** структурную формулу реакционноспособного вещества **Z**.

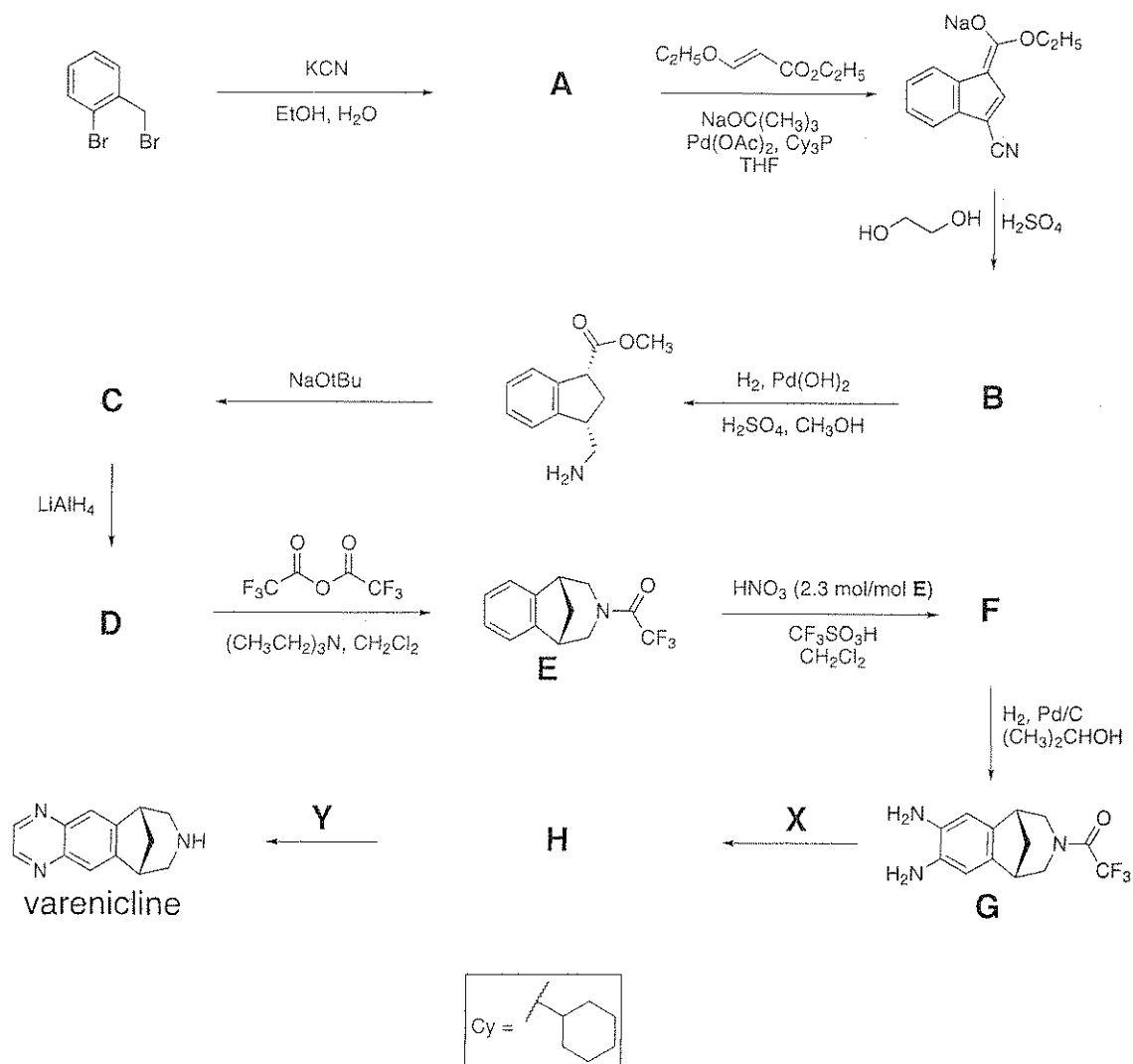


ЗАДАЧА 6

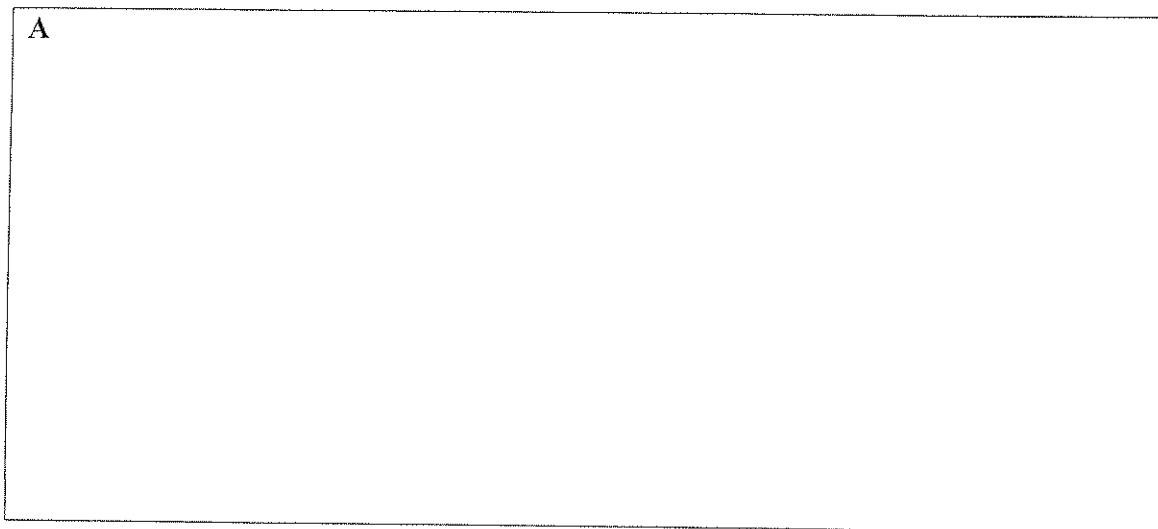
6.6 балла

a	b	c	d	Очки	Баллы
2	4	6	8	20	6.6

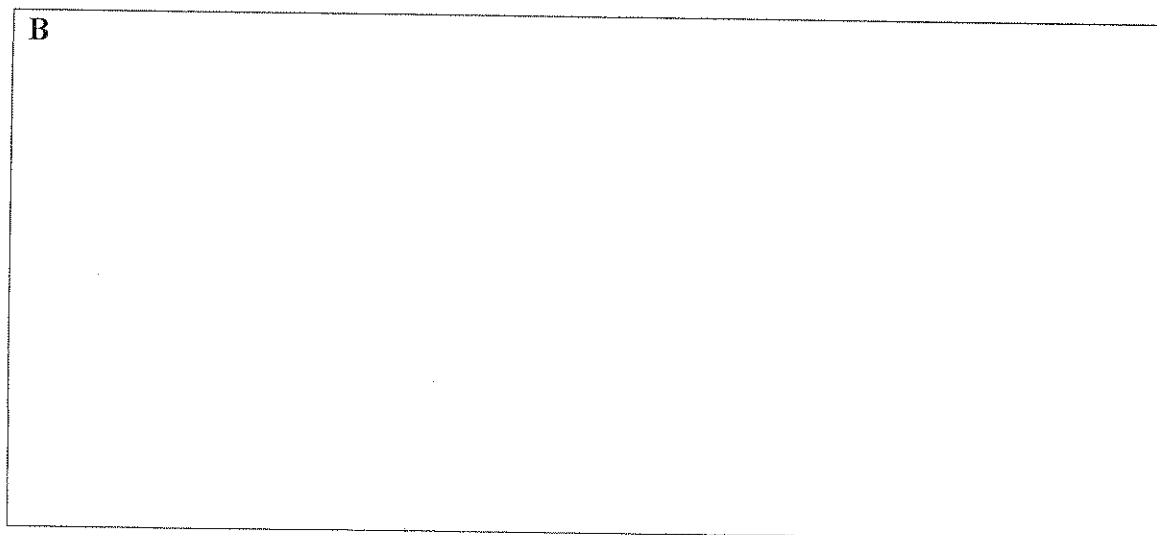
Препарат «Varenicline» разработан как средство борьбы с никотиновой зависимостью. Его можно синтезировать по схеме, представленной ниже. Все соединения, обозначенные буквами (A – H), являются нейтральными веществами, и их можно выделить в индивидуальном виде.



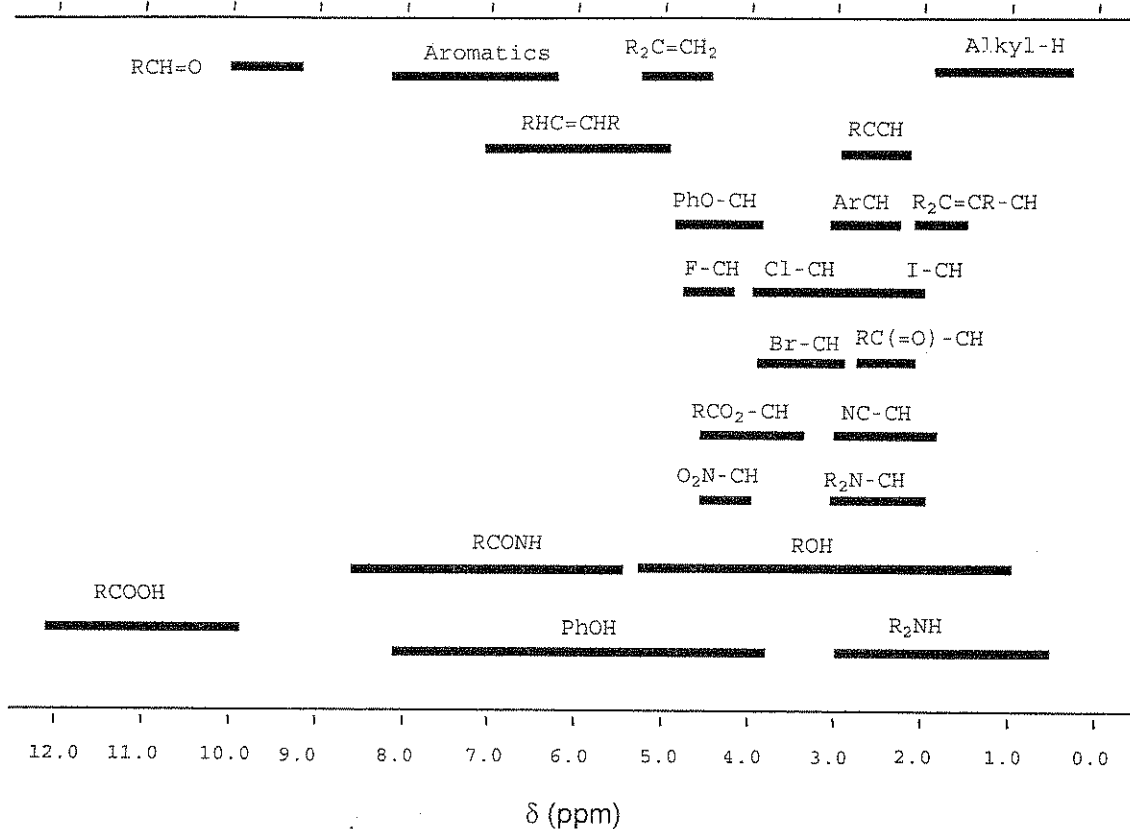
а. Нарисуйте структурную формулу соединения А.



б. В спектре ^1H -ЯМР соединения В 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 В, согласующуюся с этими данными.



Химические сдвиги в спектрах ^1H ЯМР



Фамилия:

Код: KGZ-1

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

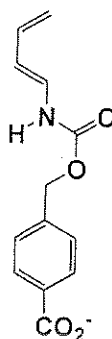
7.5 баллов

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

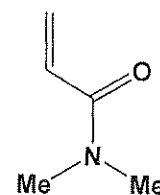
Недавно был получен искусственный фермент, связывающий два субстрата, показанных ниже, и катализирующий реакцию Дильса-Альдера между ними.

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

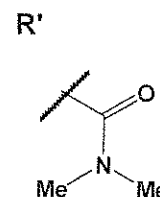
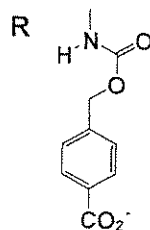
i. Изобразите структурные формулы **любых** двух продуктов, являющихся **региоизомерами** по отношению друг к другу. Используйте клинья (—) и штрихи (.....) для указания стереохимии обоих продуктов. Используйте **R** и **R'** для обозначения приведенных ниже фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции.



Диен



Диенофил



--	--

ii. Изобразите структурные формулы **любоx** двух продуктов, являющих **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))

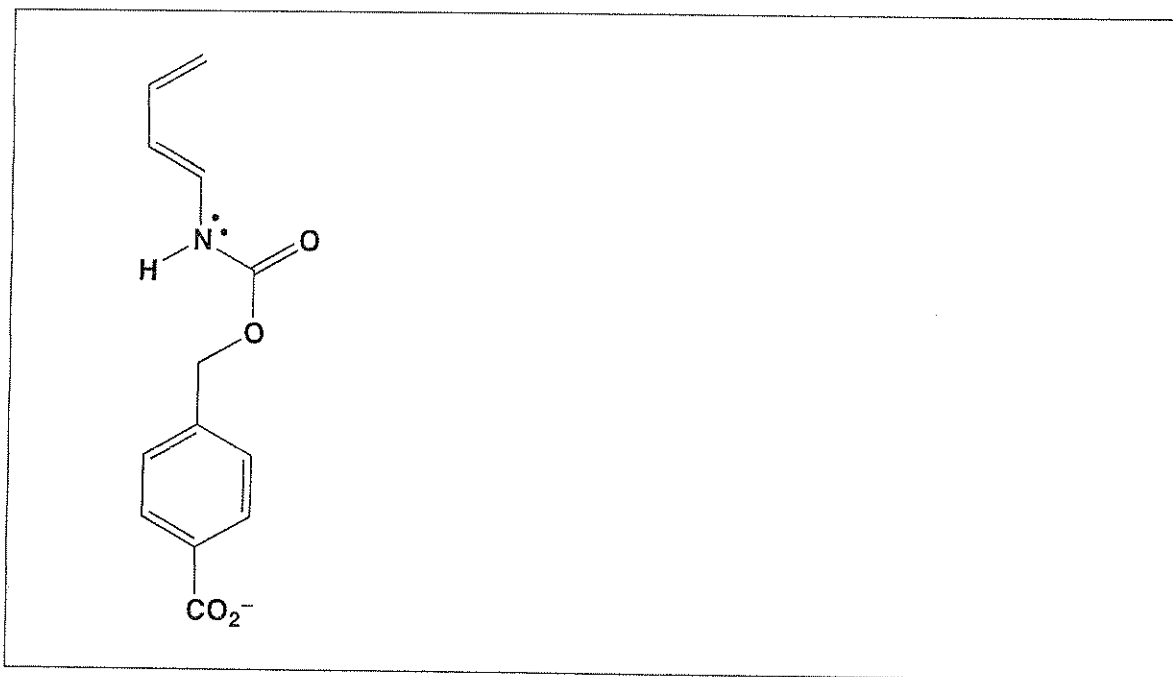
--	--

iii. Изобразите структурные формулы **любоx** двух продуктов, являющих **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))

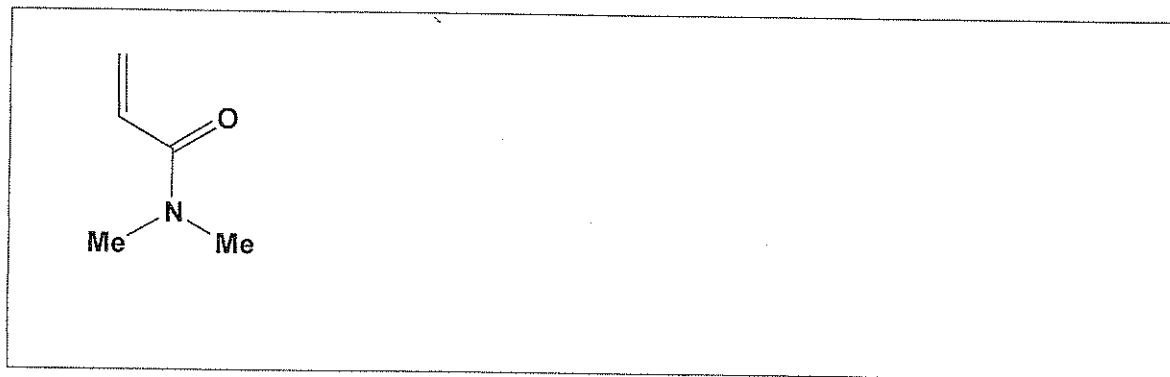
--	--

в. 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).

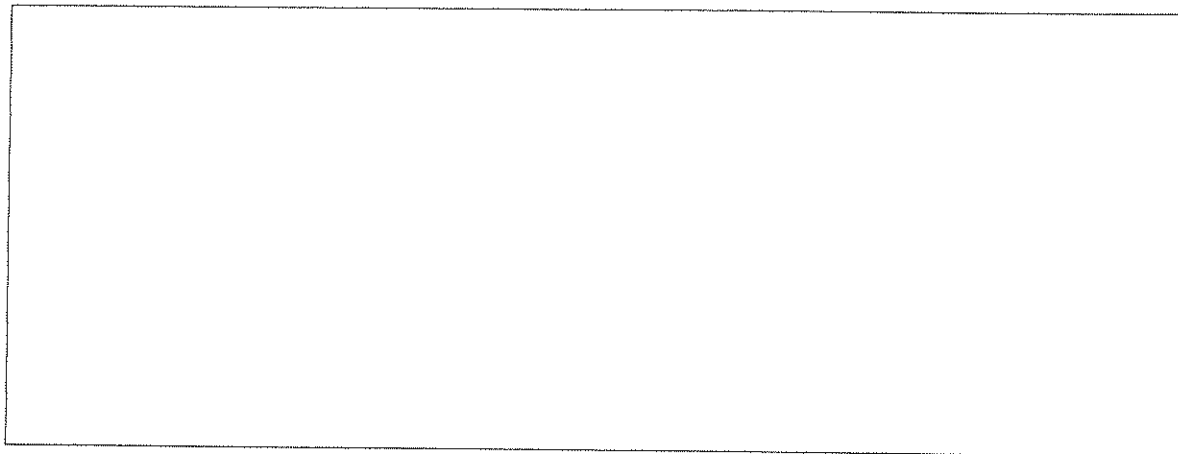
і. Обведите кружком атом углерода диена, обладающий повышенной электронной плотностью. Рядом с диеном изобразите одну его резонансную структуру, подтверждающую ваш ответ. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах изображенной вами резонансной структуры.



іі. 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.

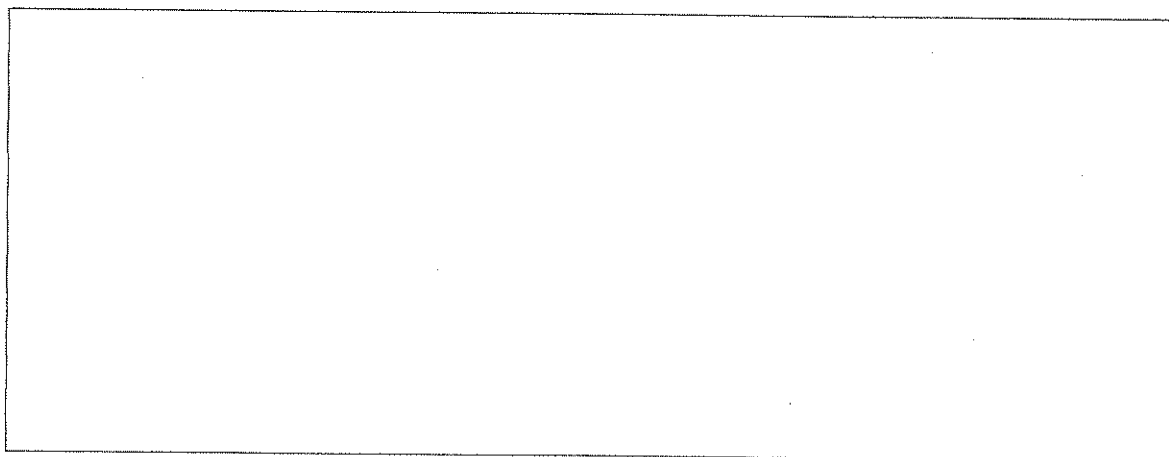
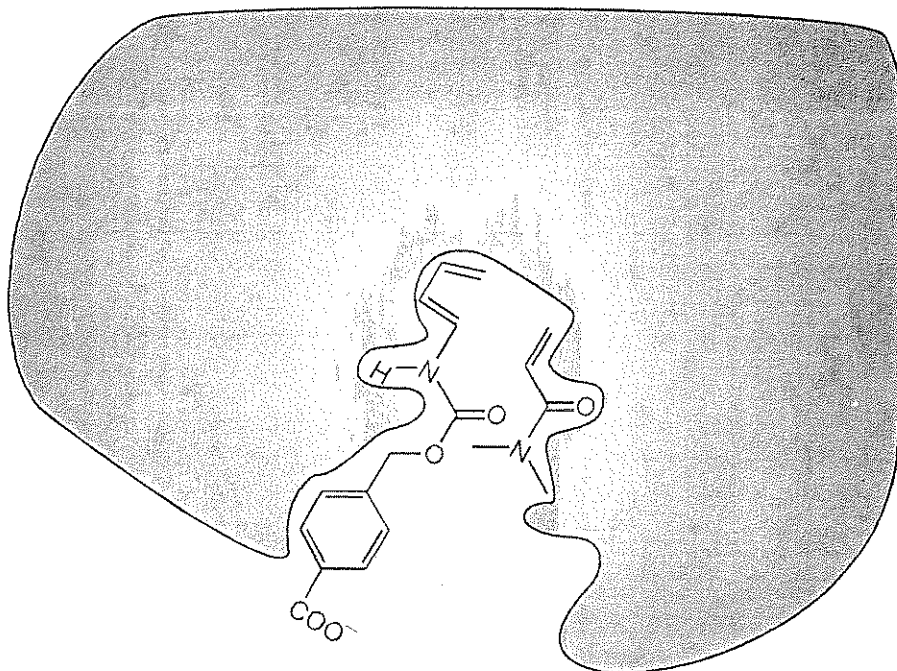


iii. Основываясь на выводах, сделанных вами в пунктах (i) и (ii), предскажите региохимию продукта неферментативной реакции Дильса-Альдера между диеном и диенофилом. Изобразите этот продукт без учета стереохимии. Используйте **R** и **R'** для обозначения фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции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



d. 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 более прочно связан с интермедиатом в переходном состоянии (фермент-субстратный комплекс), чем с исходными реагентами и продуктом реакции.

Истина

Ложь

ii. Ферменты сдвигают положение равновесия в сторону продуктов.

Истина

Ложь

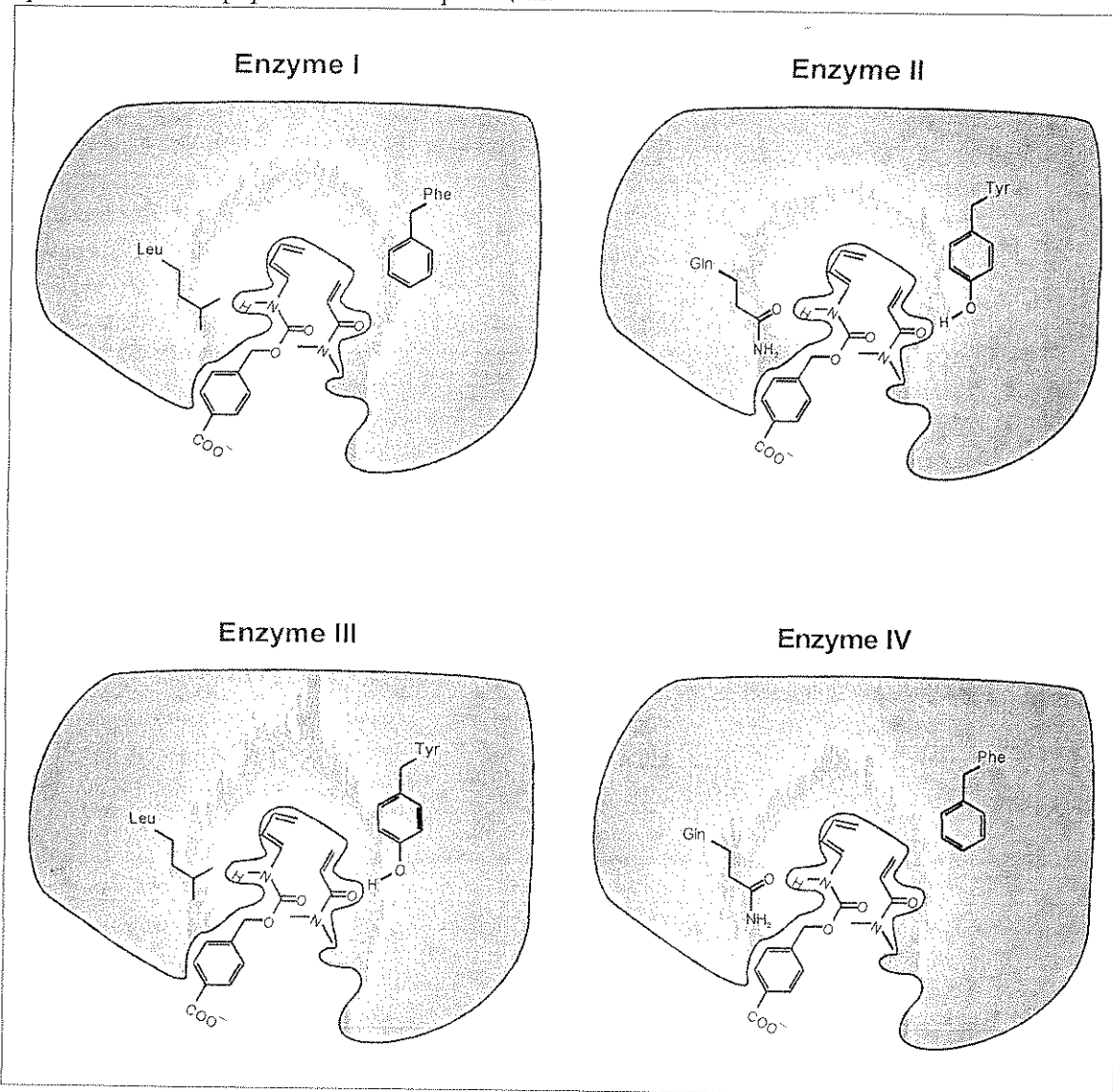
iii. При ферментативном катализе энтропия активации реакции всегда выше по сравнению с аналогичной неферментативной реакцией.

Истина

Ложь

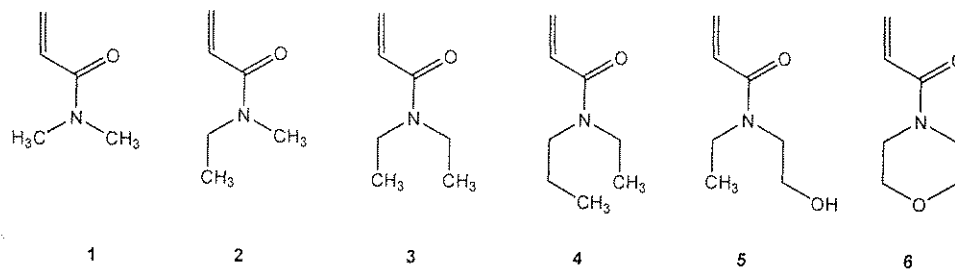
е. В лаборатории была получена серия искусственных ферментов, различающихся каталитической активностью (ферменты (**Enzyme**) I, II, III и IV, см. ниже). На рисунках указаны аминокислоты, варьирующиеся в разных ферментах. Считайте, что изображенные на рисунке функциональные группы аминокислот располагаются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

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



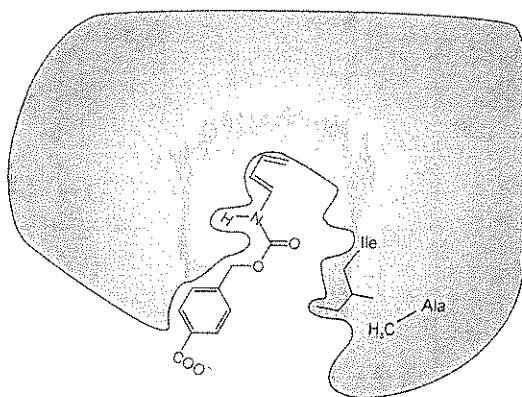
Номер фермента

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

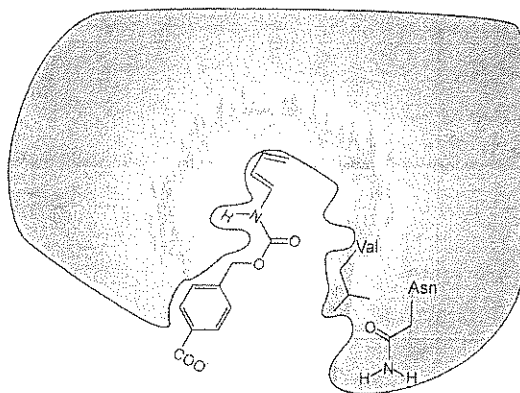


Диенофил 1 реагировал наиболее быстро в случае фермента V. В то же время, наибольшая скорость реакции в случае фермента VI наблюдалась для другого диенофила. Из шести приведенных выше диенофилов выберите тот (запишите номер), реакция Дильса-Альдера с которым будет протекать наиболее быстро в случае катализа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

Enzyme V



Enzyme VI



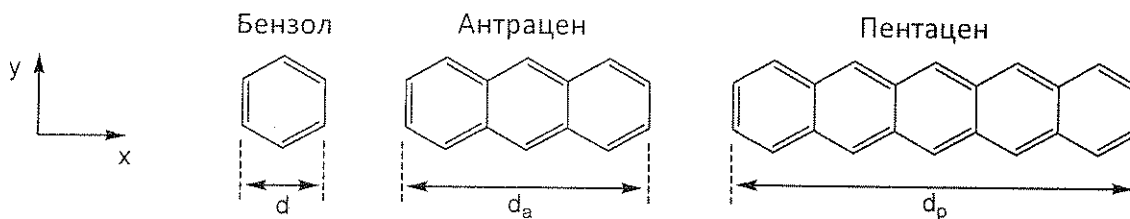
Номер диенофила

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 ∞), h – 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 сочлененных 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:

— (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 пентацена. Для этого используйте ответы на вопросы ii) и iii) для антрацена и бензола, соответственно. Если вы не смогли ответить на них, примите значение (2,

Фамилия:

Код: KGZ

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

Бензол

$\Delta E =$ _____ Дж

Антрацен

$\Delta E =$ _____ Дж

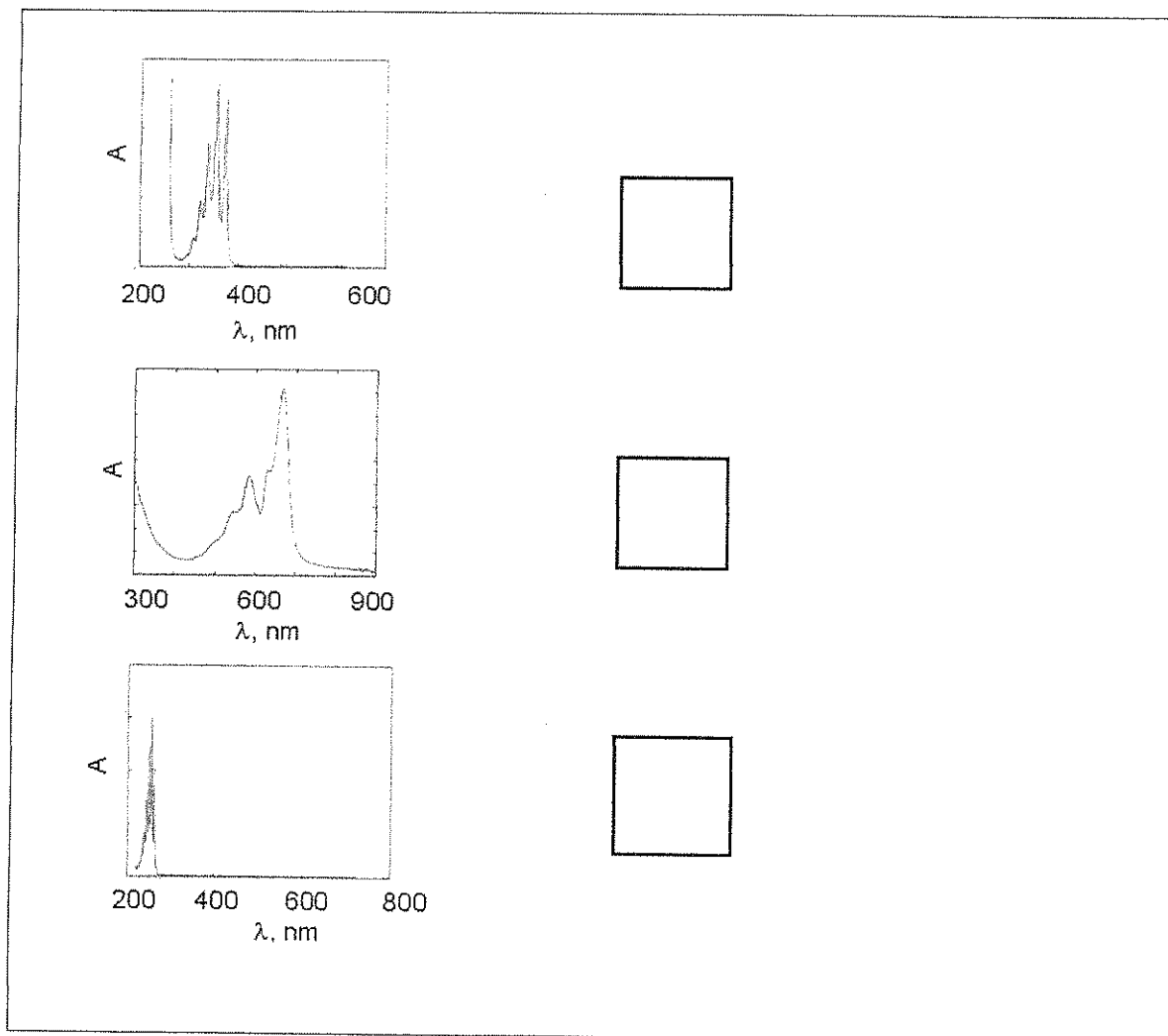
Пентацен

$\Delta E =$ _____ Дж

Расставьте бензол (В), антрацен (А) и пентацен (Р) в порядке увеличения реакционной способности.

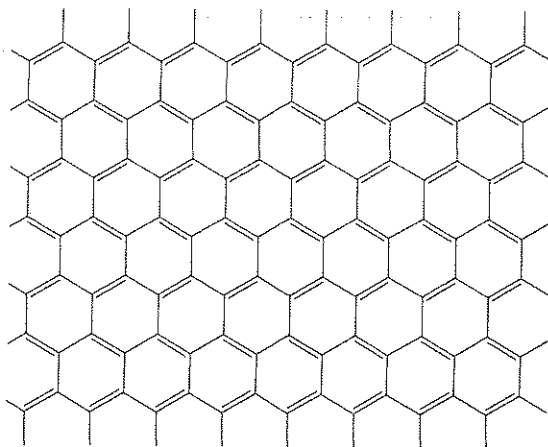
Наименее активный -----> Самый активный

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



с. 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 $L_x = 25$ нм и $L_y = 25$ нм. Фрагмент листа приведен ниже.

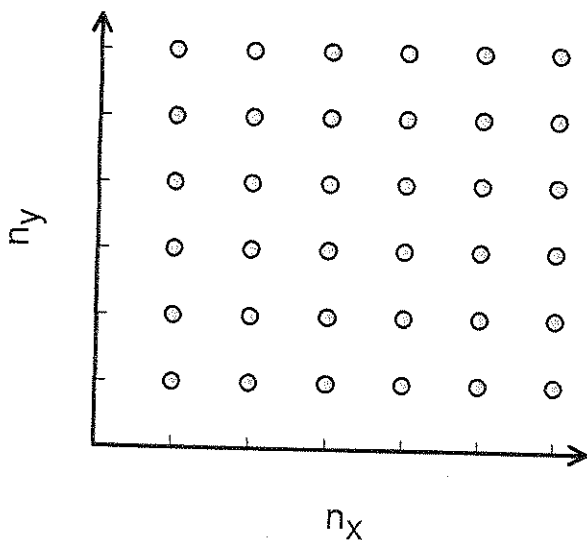


i. Площадь углеродного шестиугольника примерно равна 52400 пм^2 . Рассчитайте общее число π -электронов в листе графена ($25 \text{ нм} \times 25 \text{ нм}$). Числом электронов на краях листа можно пренебречь.

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 обязательно быть верным).



Энергия уровня Ферми = _____

iii. Электропроводность графеноподобных материалов обратно пропорциональна разности энергий ΔE между высшим занятым и низшим свободным уровнями энергии π -электронов. Укажите, больше, меньше или равна электропроводность квадратного листа графена размером $25 \text{ нм} \times 25 \text{ нм}$ электропроводности листа графена $1 \text{ м} \times 1 \text{ м}$ при одной и той же температуре. Обведите правильный ответ.

меньше

равна

больше