



# 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<sup>-1</sup>

Постоянная Больцмана,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>

Универсальная газовая постоянная,  $R = 8.3145$  Дж·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> = 0.08205 атм·л·К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>

Скорость света,  $c = 2.9979 \times 10^8$  м·с<sup>-1</sup>

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 = 10<sup>5</sup> 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<sup>-9</sup> м

1 пикометр (пм) = 10<sup>-12</sup> м

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

Площадь круга,  $\pi r^2$

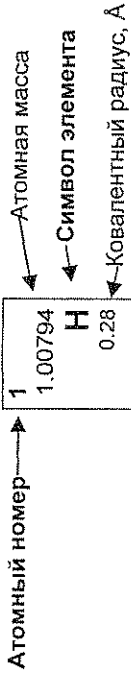
Длина окружности,  $2\pi r$

Объем шара,  $4\pi r^3/3$

Площадь сферы,  $4\pi r^2$

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

1	1.00794 <b>H</b> 0.28											18																									
2											2	4.00260 <b>He</b> 1.40																									
3	6.941 <b>Li</b>	4	9.01218 <b>Be</b>											10	20.1797 <b>Ne</b> 1.50																						
11	22.9898 <b>Na</b>	12	24.3050 <b>Mg</b>											17	15.9994 <b>O</b> 0.66																						
19	39.0983 <b>K</b>	20	40.078 <b>Ca</b>	21	44.9559 <b>Sc</b>	22	47.867 <b>Ti</b>	23	50.9415 <b>V</b>	24	51.9961 <b>Cr</b>	25	54.9381 <b>Mn</b>	26	55.845 <b>Fe</b>	27	58.9332 <b>Co</b>	28	58.6934 <b>Ni</b>	29	63.546 <b>Cu</b>	30	65.39 <b>Zn</b>	31	69.723 <b>Ga</b>	32	72.61 <b>Ge</b>	33	74.9216 <b>As</b>	34	78.96 <b>Se</b>	35	79.904 <b>Br</b>	36	83.80 <b>Kr</b>		
37	85.4678 <b>Rb</b>	38	87.62 <b>Sr</b>	39	88.9059 <b>Y</b>	40	91.224 <b>Zr</b>	41	92.9064 <b>Nb</b>	42	95.94 <b>Mo</b>	43	(97.905) <b>Tc</b>	44	101.07 <b>Ru</b>	45	102.906 <b>Rh</b>	46	106.42 <b>Pd</b>	47	107.868 <b>Ag</b>	48	112.41 <b>Cd</b>	49	114.818 <b>In</b>	50	118.710 <b>Sn</b>	51	121.760 <b>Sb</b>	52	127.60 <b>Te</b>	53	126.904 <b>I</b>	54	131.29 <b>Xe</b>		
55	132.905 <b>Cs</b>	56	137.327 <b>Ba</b>	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
(223.02) <b>Fr</b>	(226.03) <b>Ra</b> 2.25	La-Lu	Hf 1.59	Ta 1.43	W 1.37	Re 1.37	Os 1.35	Ir 1.36	Pt 1.38	Au 1.44	Hg 1.50	Tl 1.70	Pb 1.76	Bi 1.55	Po 1.67	At 2.20	(209.99) <b>Rn</b>	(222.02) <b>Rn</b>	(222.02) <b>Rn</b>	(223.02) <b>Fr</b>	(226.03) <b>Ra</b> 2.25	Ac-Lr	Rf (261.11)	Db (262.11)	Sg (263.12)	Bh (262.12)	Hs (265)	Mt (266)	Ds (271)	Rg (272)	Cn (285)	Uut (284)	Fl (289)	Uup (288)	Lv (292)	Uus (294)	Uuo (294)



57	138.906 <b>La</b> 1.87	58	140.115 <b>Ce</b>	59	140.908 <b>Pr</b>	60	144.24 <b>Nd</b>	61	144.91 <b>Pm</b>	62	150.36 <b>Sm</b>	63	151.965 <b>Eu</b>	64	157.25 <b>Gd</b>	65	158.925 <b>Tb</b>	66	162.50 <b>Dy</b>	67	164.930 <b>Ho</b>	68	167.26 <b>Er</b>	69	168.934 <b>Tm</b>	70	173.04 <b>Yb</b>	71	174.04 <b>Lu</b>
89	(227.03) <b>Ac</b> 1.88	90	232.038 <b>Th</b> 1.80	91	231.036 <b>Pa</b> 1.56	92	238.029 <b>U</b> 1.38	93	(237.05) <b>Np</b> 1.55	94	(244.06 <b>Am</b> ) 1.73	95	(243.06) <b>Cm</b> 1.74	96	(247.07) <b>Bk</b> 1.72	97	(247.07) <b>Cf</b> 1.99	98	(251.08) <b>Es</b> 2.03	99	(252.08) <b>Fm</b> 2.03	100	(257.10) <b>No</b> 2.03	101	(258.10) <b>Md</b>	102	(259.1) <b>Lr</b>	103	(260.1) <b>Lr</b>

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: MOL

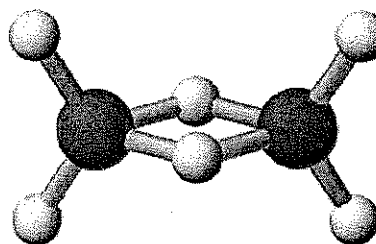
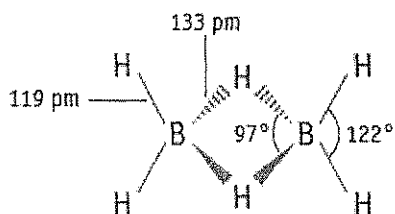
**ЗАДАЧА 1**

**7.5 балла**

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

**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.

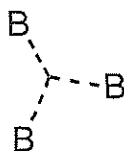
Вещество	Агрегатное состояние (25 °С, 1 бар)	Массовая доля бора, %	Молярная масса (г/моль)
А	жидкость	83.1	65.1
В	твердое вещество	88.5	122.2

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 ВН<sub>2</sub> в молекуле.

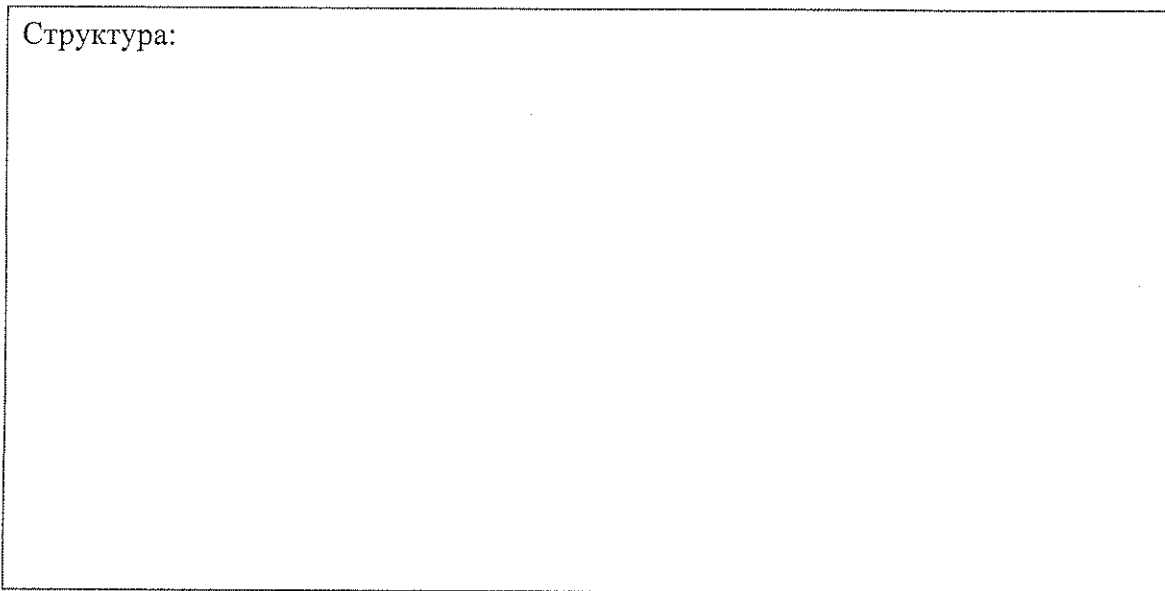
Число  $stux$  для В<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> равно 2002. Изобразите структурную формулу тетраборана В<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>, для которого число  $stux$  равно 4012.

Фамилия:

Код: MOL

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

Структура:



Фамилия:

Код: MOL

**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

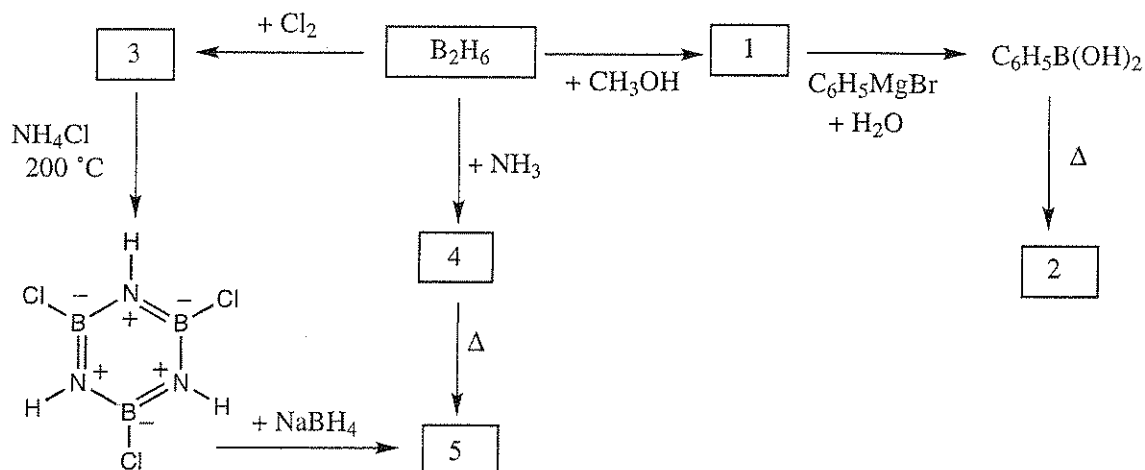
Соединение	$\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)
$BCl_3$ (г)	-403
$B_2Cl_4$ (г)	-489

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

Фамилия:

Код: MOL

Номер	Структурная формула соединения
1	
2	
3	
4	
5	

**ЗАДАЧА 2**

**7.8 баллов**

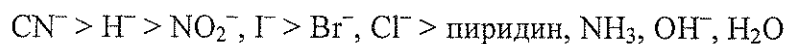
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	очки	баллы
4	4	6	1	5	20	7.8

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

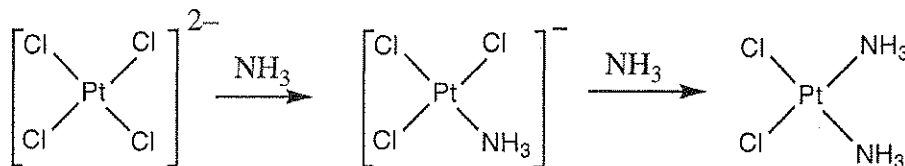
Платина и другие платиновые металлы образуют плоскочетырёхугольные комплексы; механизмы реакций с участием таких комплексов хорошо изучены. Например, известно, что реакции замещения в таких комплексах проходят с сохранением стереохимической конфигурации.



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.



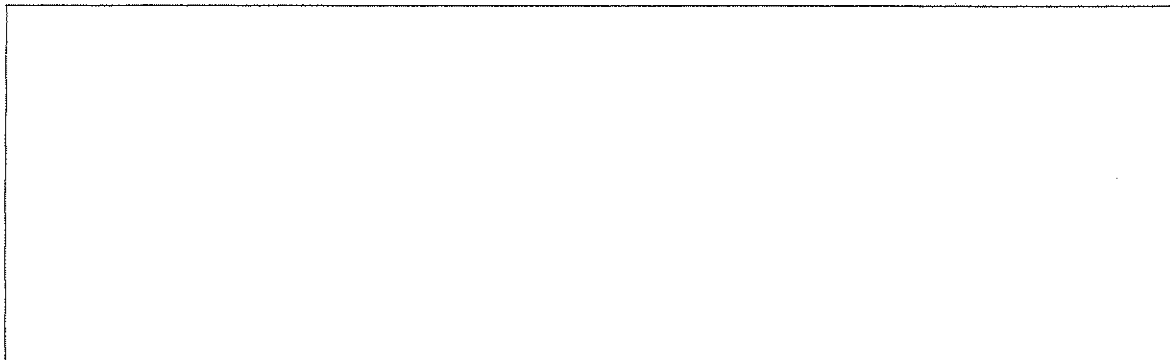
При синтезе *цис*- и *транс*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> следует учитывать *транс*-влияние. Синтез *цис*-изомера, который используется в химиотерапии рака и имеет тривиальное название *цисплатин*, включает реакцию K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> с аммиаком.



Фамилия: \_\_\_\_\_

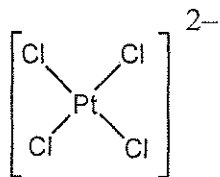
Код: MOL

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

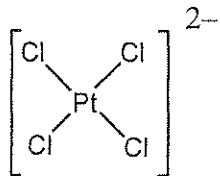


ii. Для каждого из стереоизомеров  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  укажите способ его получения в водном растворе, используя в качестве реагентов  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2^-$ . В каждом случае запишите схему синтеза с указанием промежуточной частицы. Учтите, что реакции контролируются *транс*-влиянием.

*цис*-изомер:



*транс*-изомер:



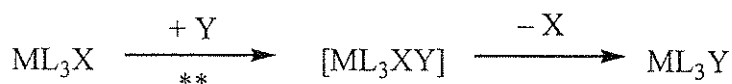
**в. Изучение кинетики реакций замещения с участием плоскоквдратных комплексов**

Замещение лиганда X лигандом Y в плоскоквдратных комплексах



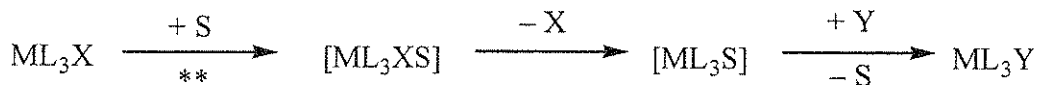
может проходить по любому из двух описанных ниже механизмов или параллельно по обоим механизмам:

- *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  $k_S$

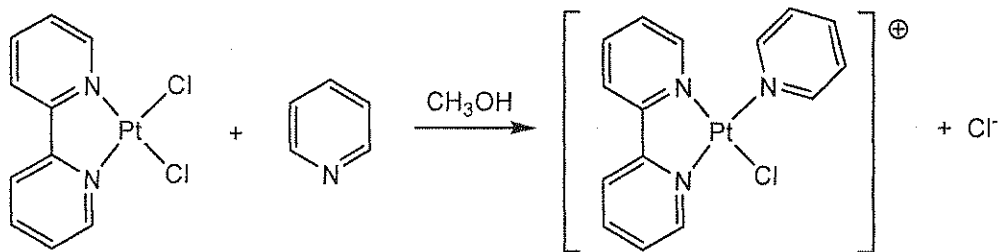
Общее кинетическое уравнение всех реакций замещения такого типа имеет вид:

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

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 плоскоквдратном 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:

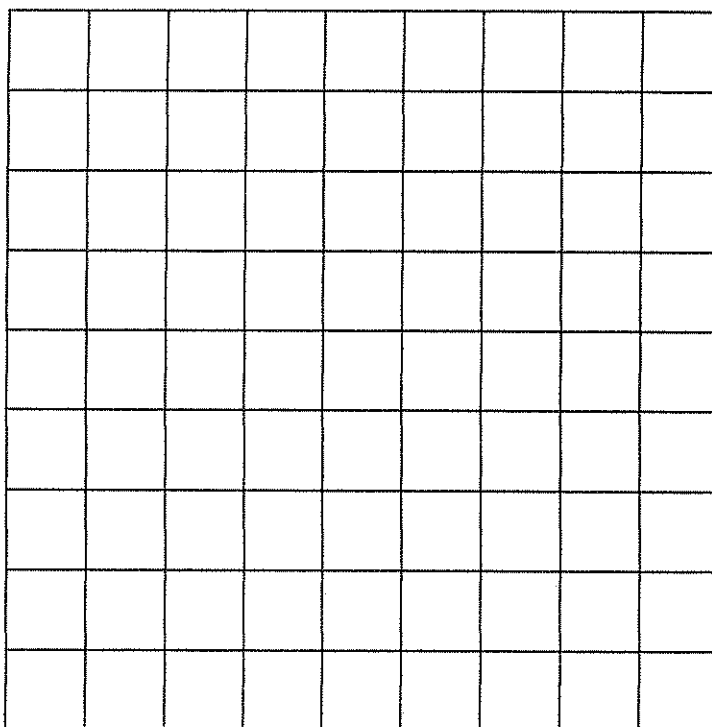
Код: MOL

пиридина  $\gg$  концентрации комплекса платины, приведены в таблице.

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

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

При желании можете воспользоваться сеткой.



$k_S =$  \_\_\_\_\_

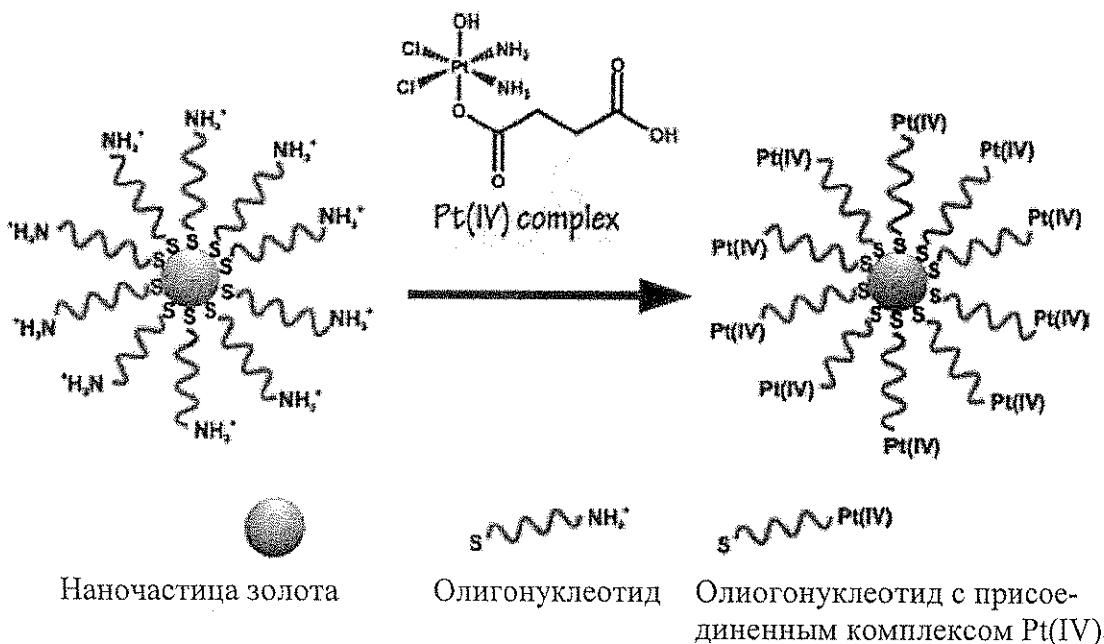
$k_Y =$  \_\_\_\_\_

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

<input type="checkbox"/>	Большая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется по механизму «замещение с участием растворителя» ( $k_S$ ).
<input type="checkbox"/>	Большая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется путем прямого замещения ( $k_Y$ )
<input type="checkbox"/>	Сравнимые количества продукта образуются по каждому из механизмов.
<input type="checkbox"/>	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  $1.0 \times 10^{-6}$  М. **Рассчитайте массы золота и платины в этом растворе.** (Плотность золота  $19.3 \text{ г/см}^3$ )

Фамилия:

Код: MOL

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

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



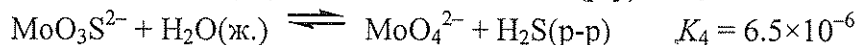
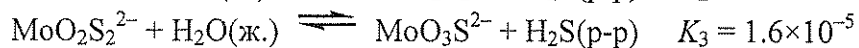
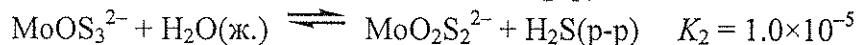
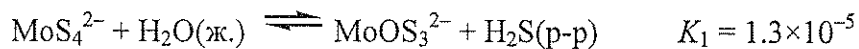
## Задача 3

7.5 балла

а	б	с-і	с-ii	очки	баллы
4	12	6	12	34	7.5

Тиомолибдат-ионы получают из молибдат-иона  $\text{MoO}_4^{2-}$  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  $\text{MoO}_4^{2-}$  равна  $1 \times 10^{-7}$  М, а равновесная концентрация растворенного  $\text{H}_2\text{S}$  равна  $1 \times 10^{-6}$  М. Вычислите равновесную концентрацию  $\text{MoS}_4^{2-}$ .

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

Растворы, содержащие  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoS}_4^{2-}$ , поглощают в видимой области при 395 и 468 нм. Остальные ионы и сероводород в видимой области практически не поглощают. Молярные коэффициенты экстинкции ( $\epsilon$ ) даны в таблице:

	$\epsilon$ при 468 нм, л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	$\epsilon$ при 395 нм, л моль <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

**в.** В растворе, не находящемся в равновесии, из молибденсодержащих частиц есть только  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ . Общая концентрация Мо в этом растворе равна  $6.0 \times 10^{-6}$  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.

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

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

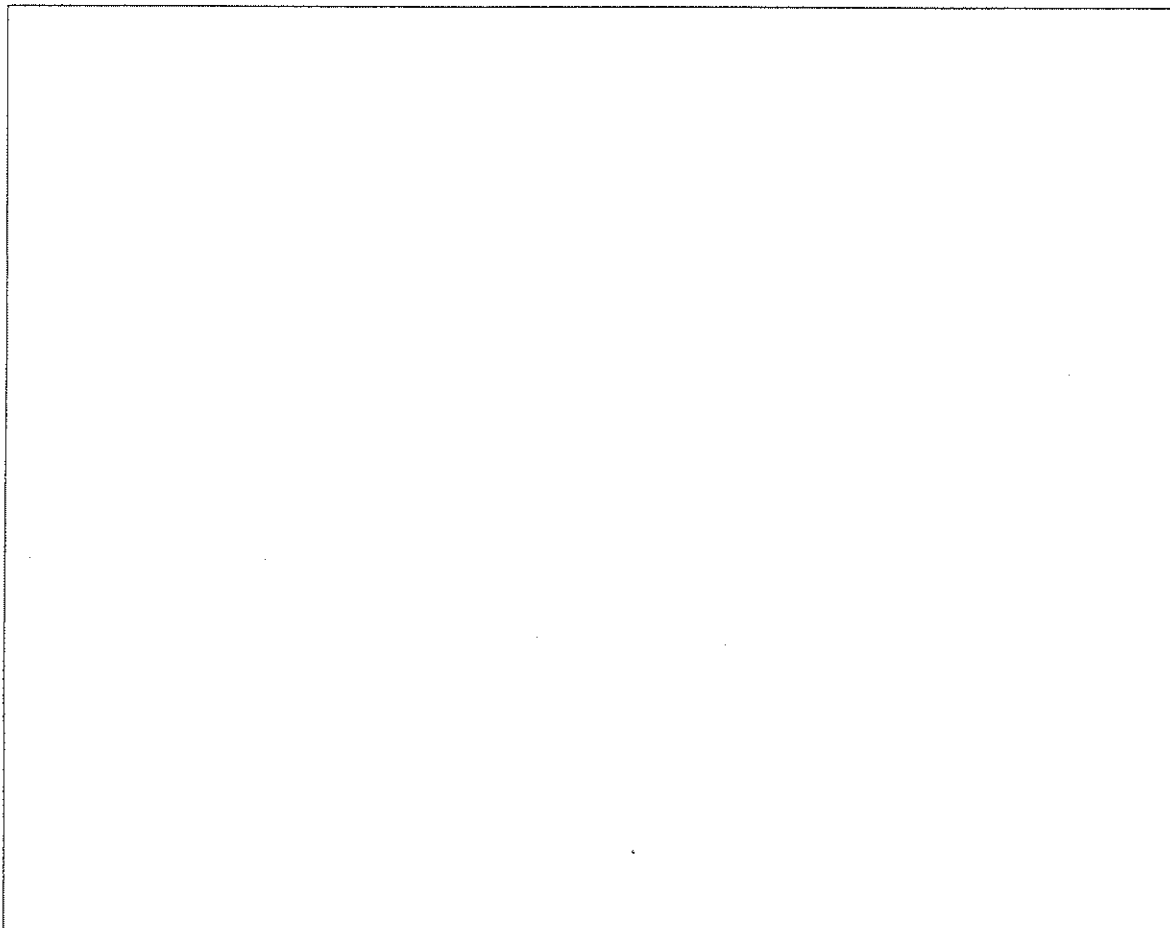
$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Фамилия:

Код: MOL

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

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



Фамилия:

Код: MOL

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

$\text{H}_2\text{S}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoO}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

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

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

$\text{MoOS}_3^{2-}$  \_\_\_\_\_

$\text{MoS}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

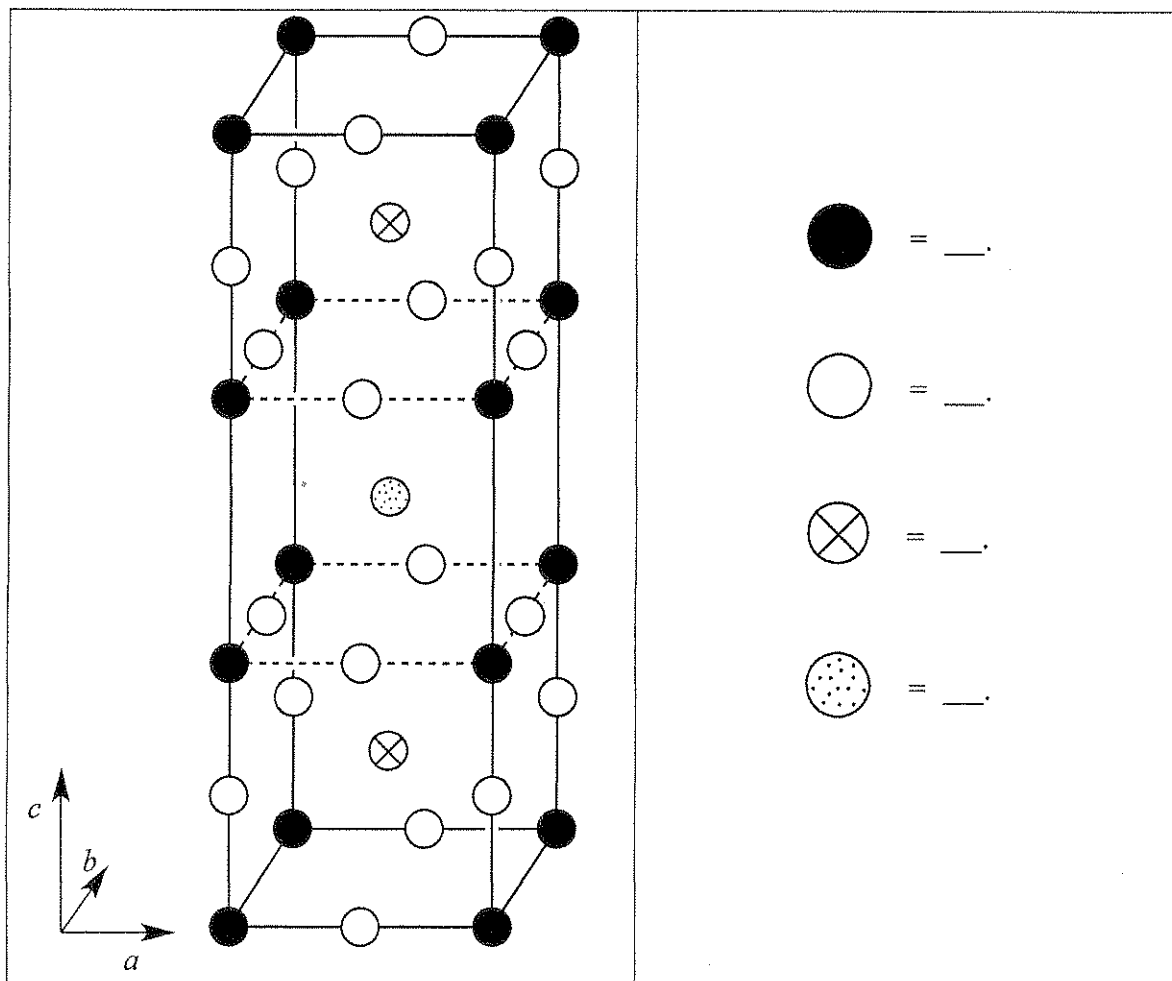
**ЗАДАЧА 4**

**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.



Фамилия:

Код: MOL

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  $a \approx b \approx (c/3)$ .

в. Образец YBCO с  $\delta = 0.25$  исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием  $\text{CuK}\alpha$  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 (в), используйте следующие величины:  $a = 500$  пм,  $c = 1500$  пм.

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

Фамилия:

Код: MOL

d. При растворении образца YBCO в водном растворе HCl с концентрацией 1.0 M наблюдается выделение O<sub>2</sub>. 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 наблюдаются.

i. Запишите в **ионном** виде уравнение реакции с коэффициентами, протекающей при растворении твердого YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> в водном растворе HCl с выделением O<sub>2</sub>.

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: MOL.

- 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  $\delta$ . 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.

$n(\text{Cu}) = \underline{\hspace{2cm}}$  моль.

ii. Рассчитайте значение  $\delta$  в этих образцах YBCO.

$\delta = \underline{\hspace{2cm}}$ .

**ЗАДАЧА 5**

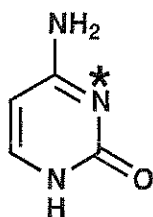
**7.0 баллов**

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

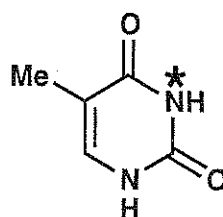
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – одна из важнейших молекул жизни. В этой задаче рассматриваются пути модификации структуры ДНК, происходящие как в природе, так и придуманные человеком.

**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

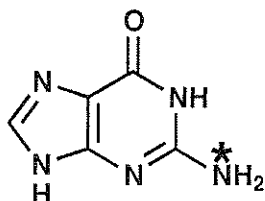
**ii.** Приведите две резонансные структуры молекулы, выбранной вами в ответе на вопрос **i**, которые обосновывают ваш выбор. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах в этих структурах.

(ii)

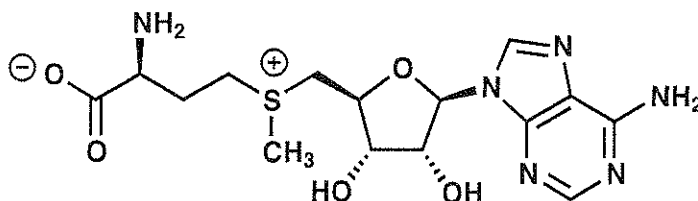
Фамилия:

Код: MOL

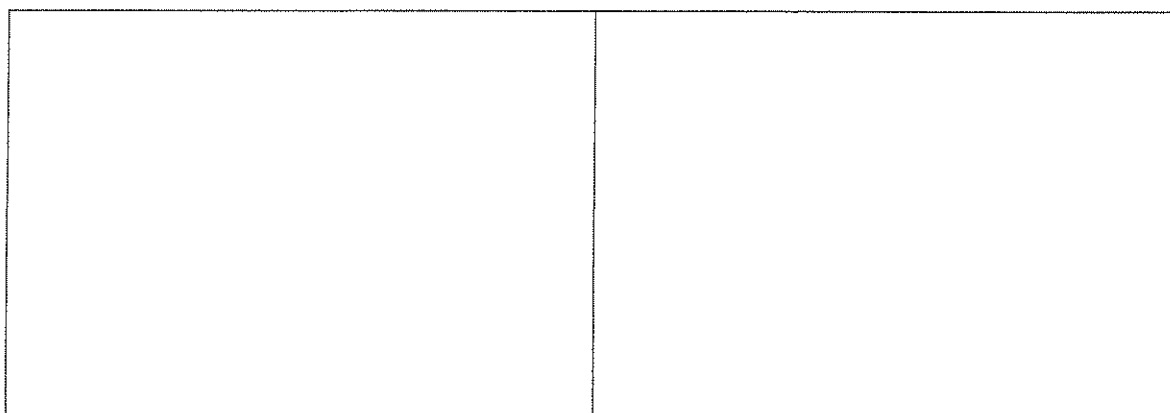
б. Один из основных путей модификации ДНК в природе – метилирование гуанина (G) по атому азота (помечен \*) S-аденозилметионином (SAM). Изобразите структурные формулы обоих продуктов реакции между гуанином и SAM.



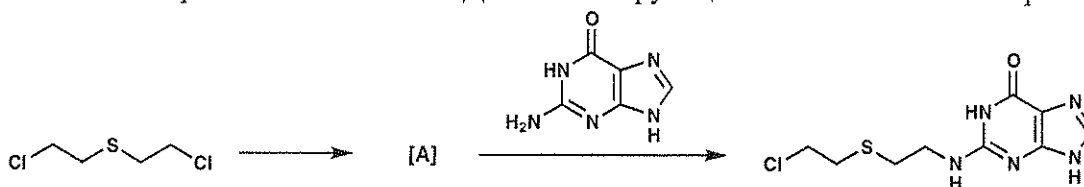
G



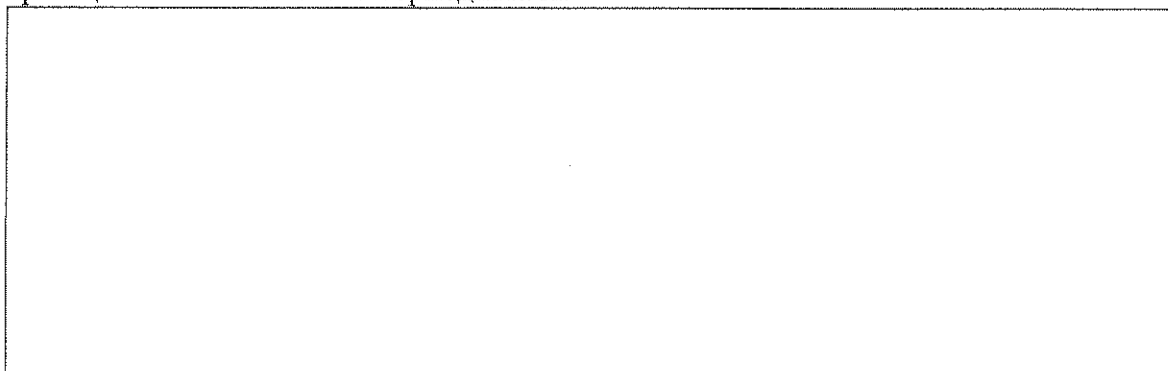
SAM



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



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

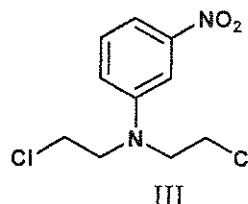
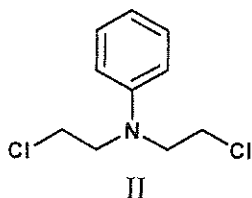
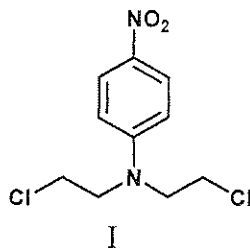


Фамилия:

Код: MOL

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

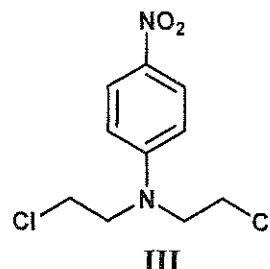
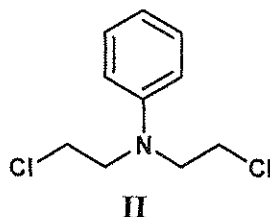
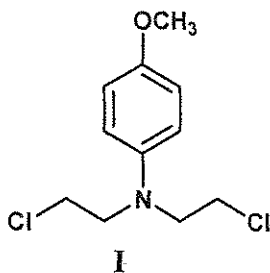
i.



Наиболее активный:

Наименее активный:

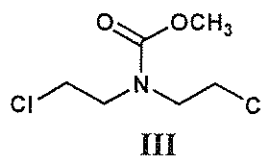
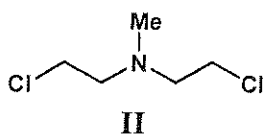
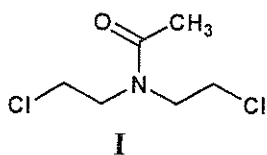
ii.



Наиболее активный:

Наименее активный:

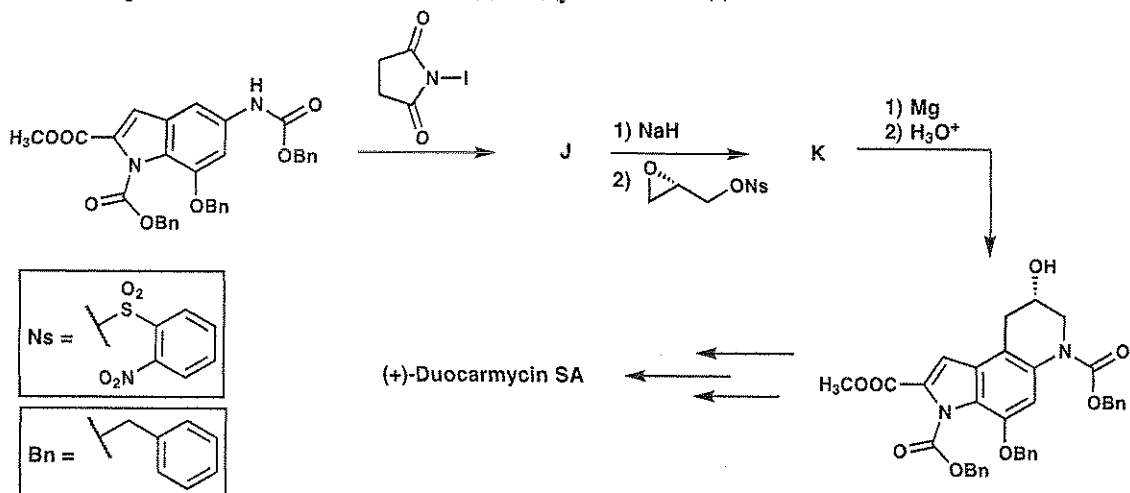
iii.



Наиболее активный:

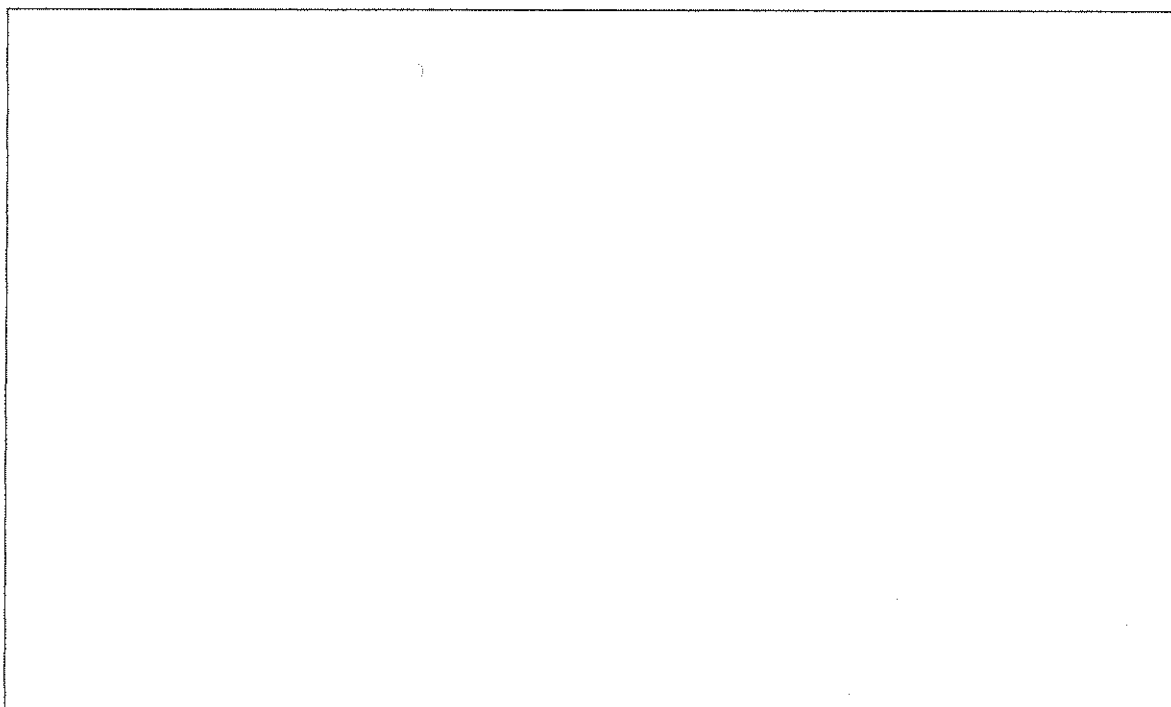
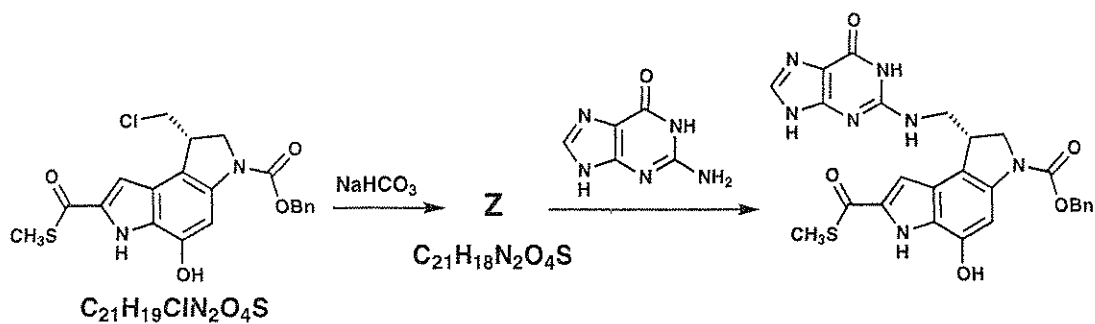
Наименее активный:

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.



<b>J</b>	<b>K</b>
----------	----------

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**.

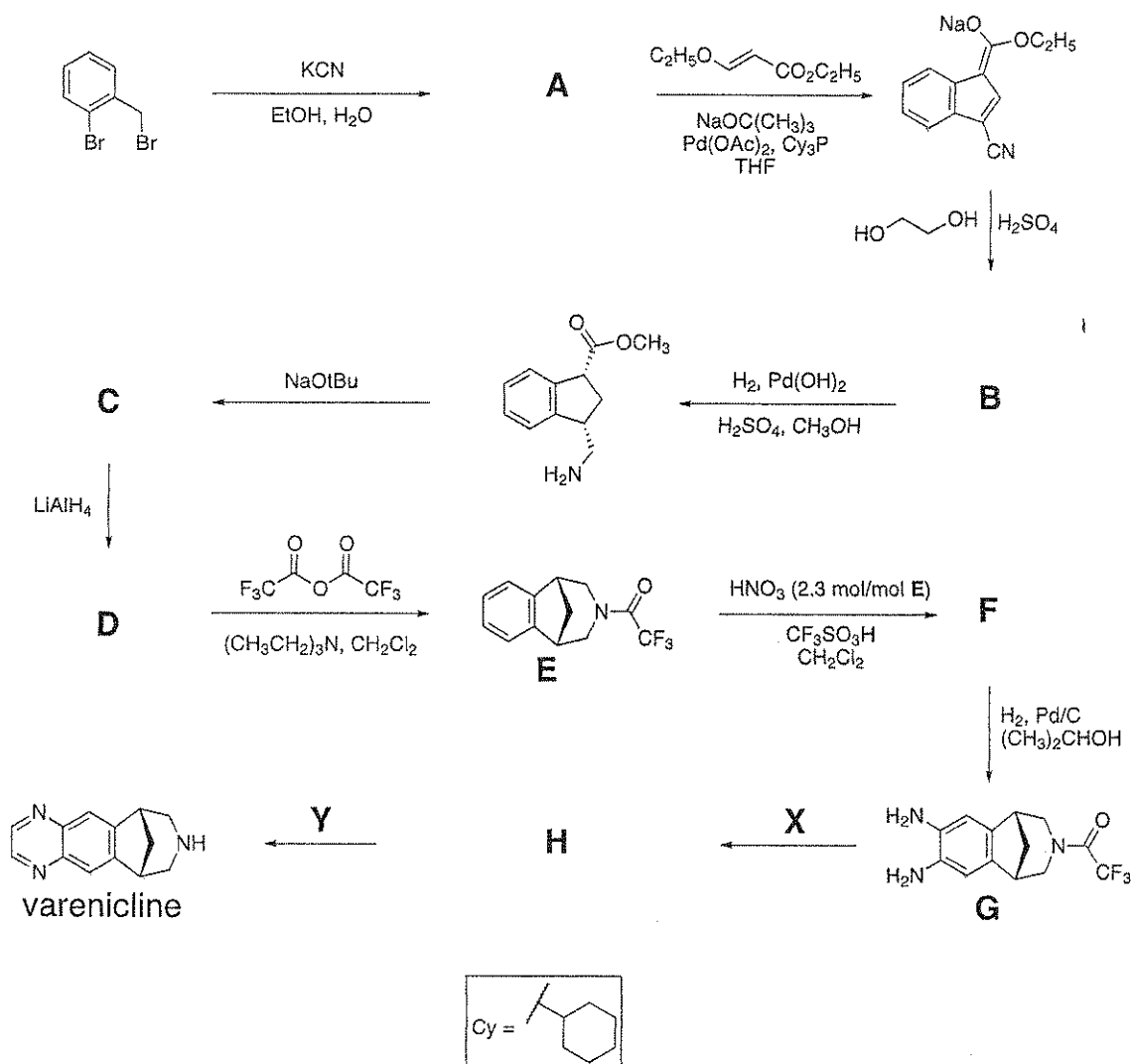


**ЗАДАЧА 6**

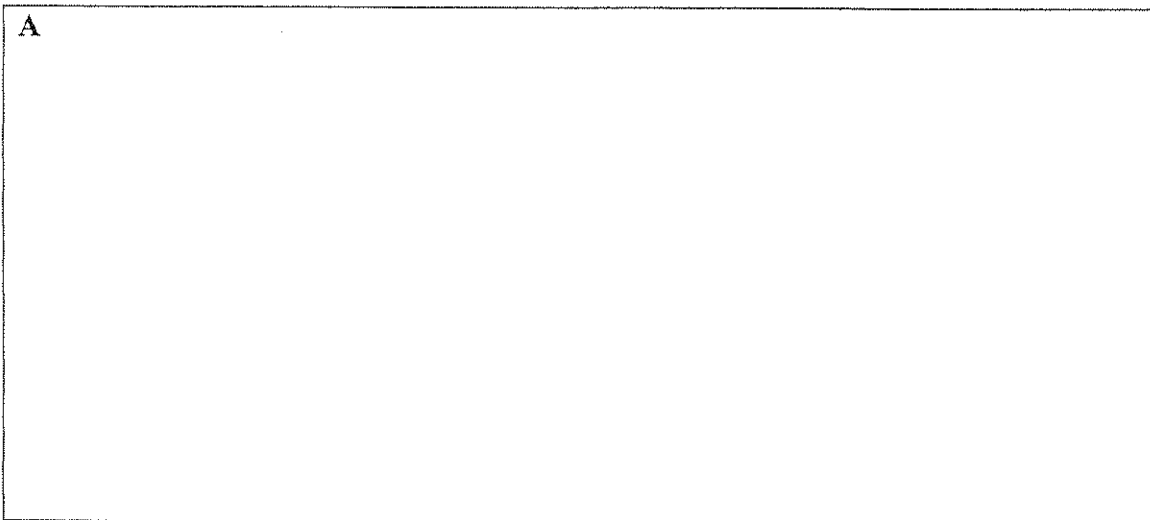
**6.6 балла**

a	b	c	d	Очки	Баллы
2	4	6	8	20	6.6

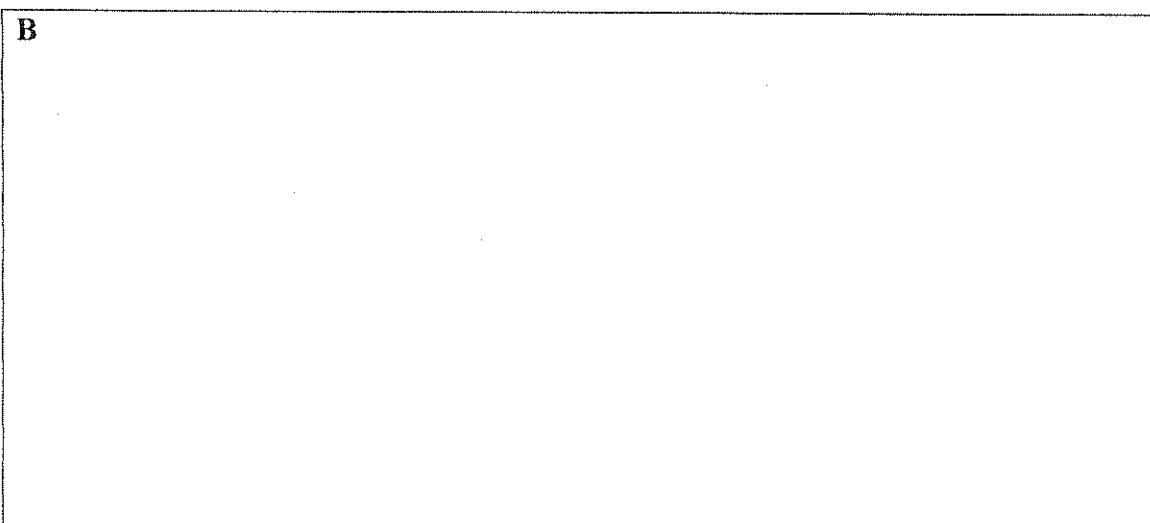
Препарат «Varenicline» разработан как средство борьбы с никотинозависимостью. Его можно синтезировать по схеме, представленной ниже. Все соединения, обозначенные буквами (A – H), являются нейтральными веществами, и их можно выделить в индивидуальном виде:



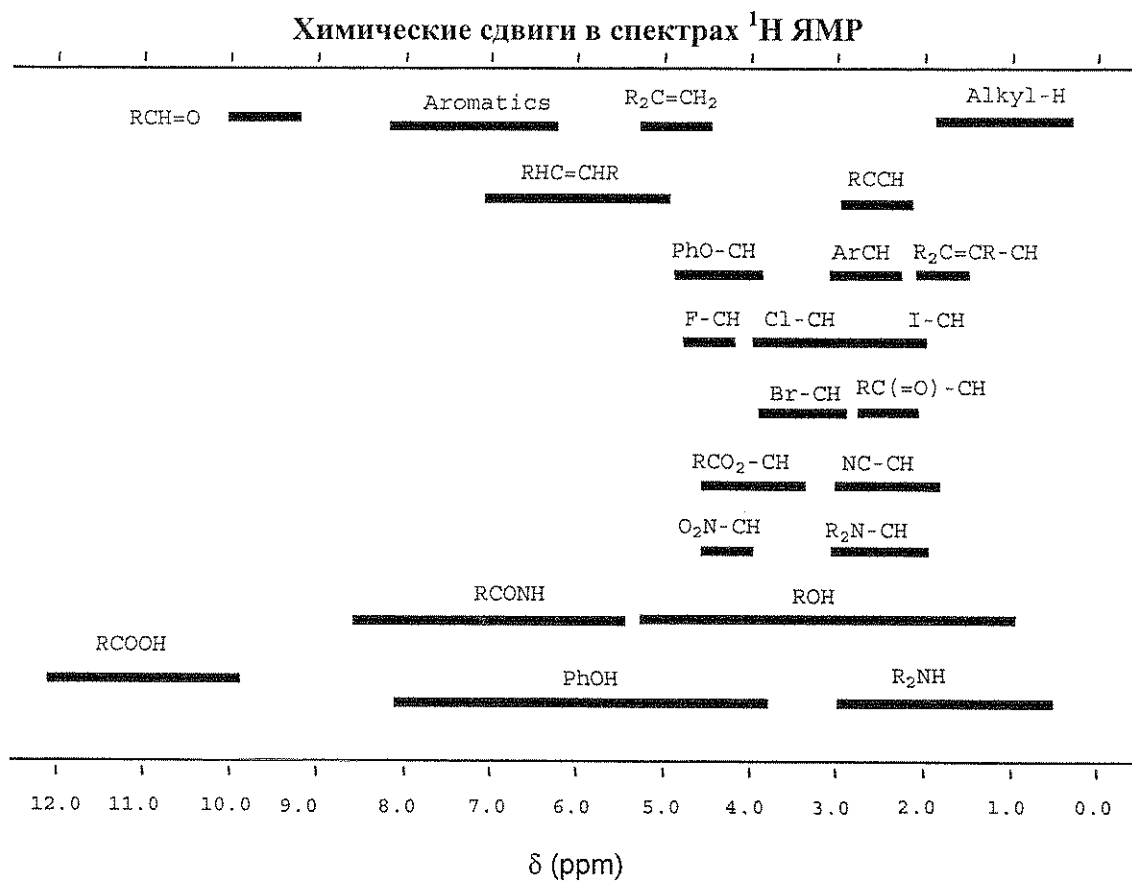
а. Нарисуйте структурную формулу соединения А.



б. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР соединения В присутствуют такие сигналы:  
 $\delta$  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.







Фамилия: .....

Код: MOL

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

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

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

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

**ЗАДАЧА 7**

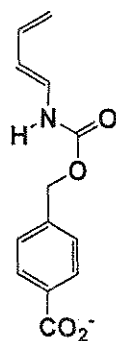
**7.5 баллов**

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

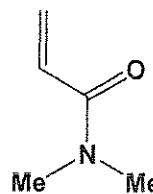
Недавно был получен искусственный фермент, связывающий два субстрата, показанных ниже, и катализирующий реакцию Дильса-Альдера между ними.

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

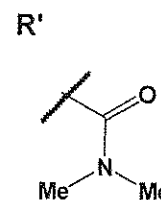
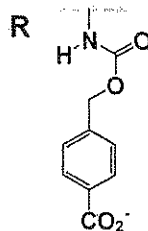
**i.** Изобразите структурные формулы **любых** двух продуктов, являющих **региоизомерами** по отношению друг к другу. Используйте клинья (—) и штрихи (.....) для указания стереохимии обоих продуктов. Используйте **R** и **R'** для обозначения приведенных ниже фрагментов, которые не изменяются в ходе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



Диен



Диенофил



--	--

Фамилия:

Код: MOL

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

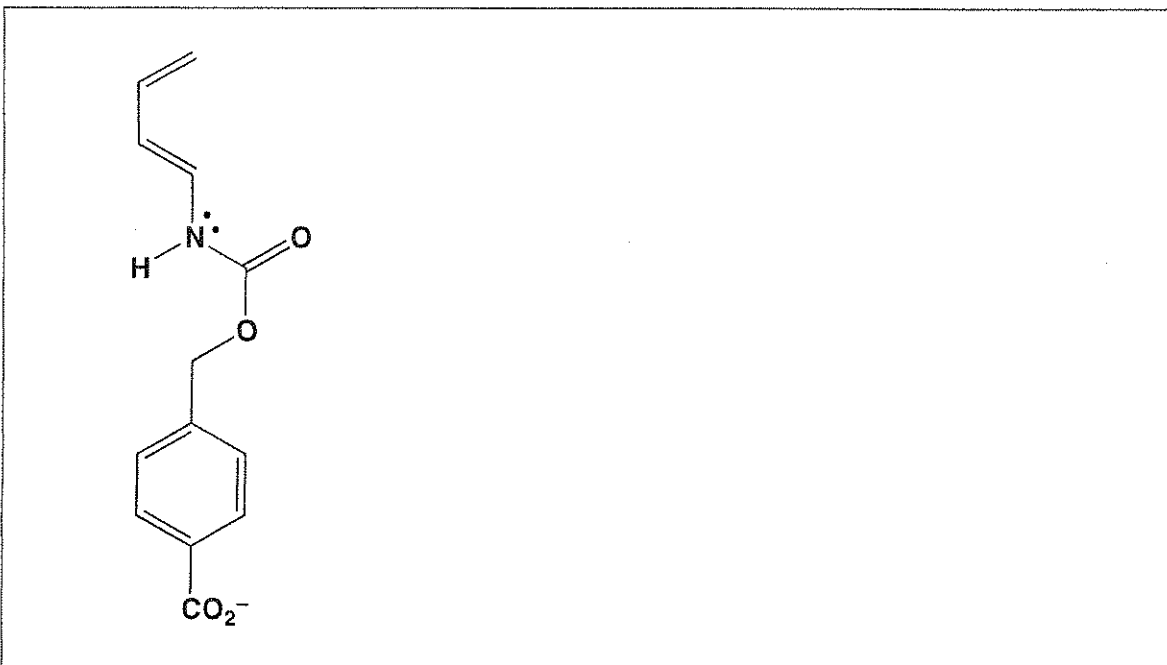
--	--

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

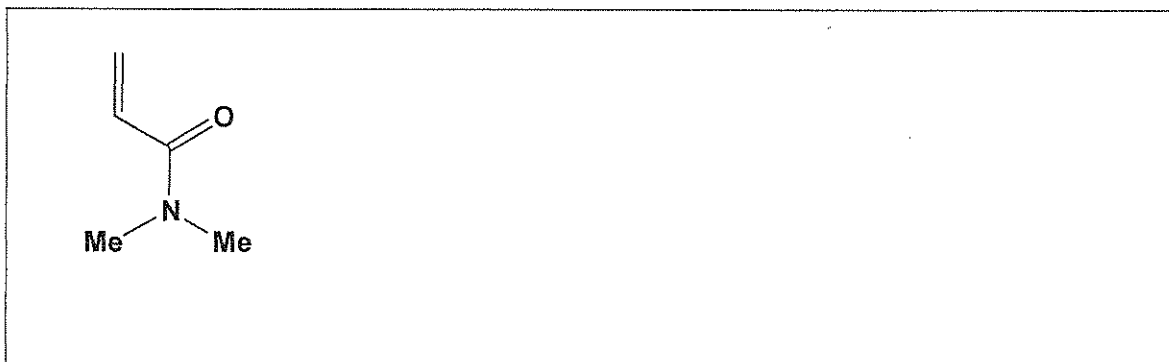
--	--

**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).

**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.



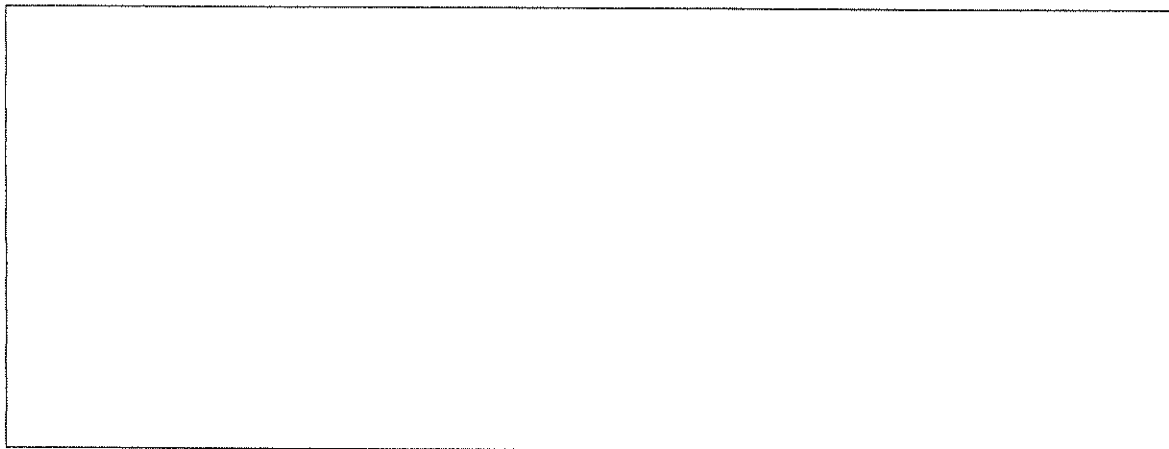
**іі.** Обведите кружком атом углерода диенофила, обладающий пониженной электронной плотностью. Рядом с диенофилом изобразите одну его резонансную структуру, подтверждающую ваш ответ. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах изображенной вами резонансной структуры.



Фамилия:

Код: MO1

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))

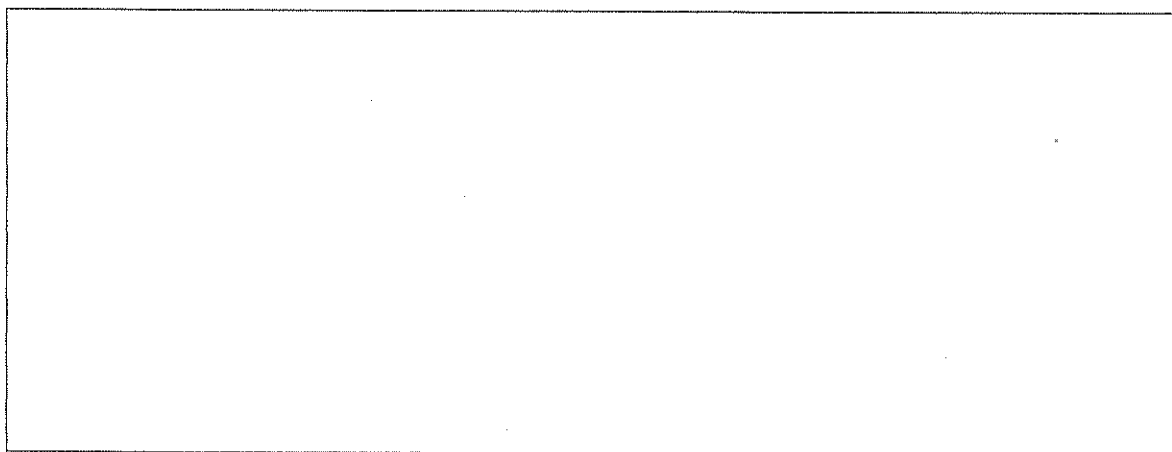
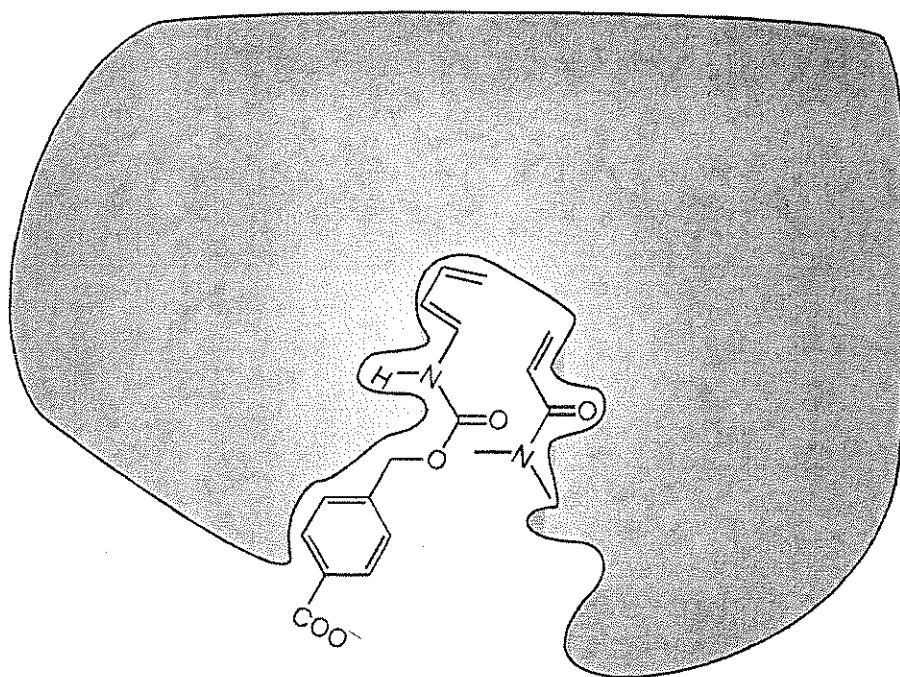


Фамилия:

Код: MOI

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).



Фамилия:

Код: MOL

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**

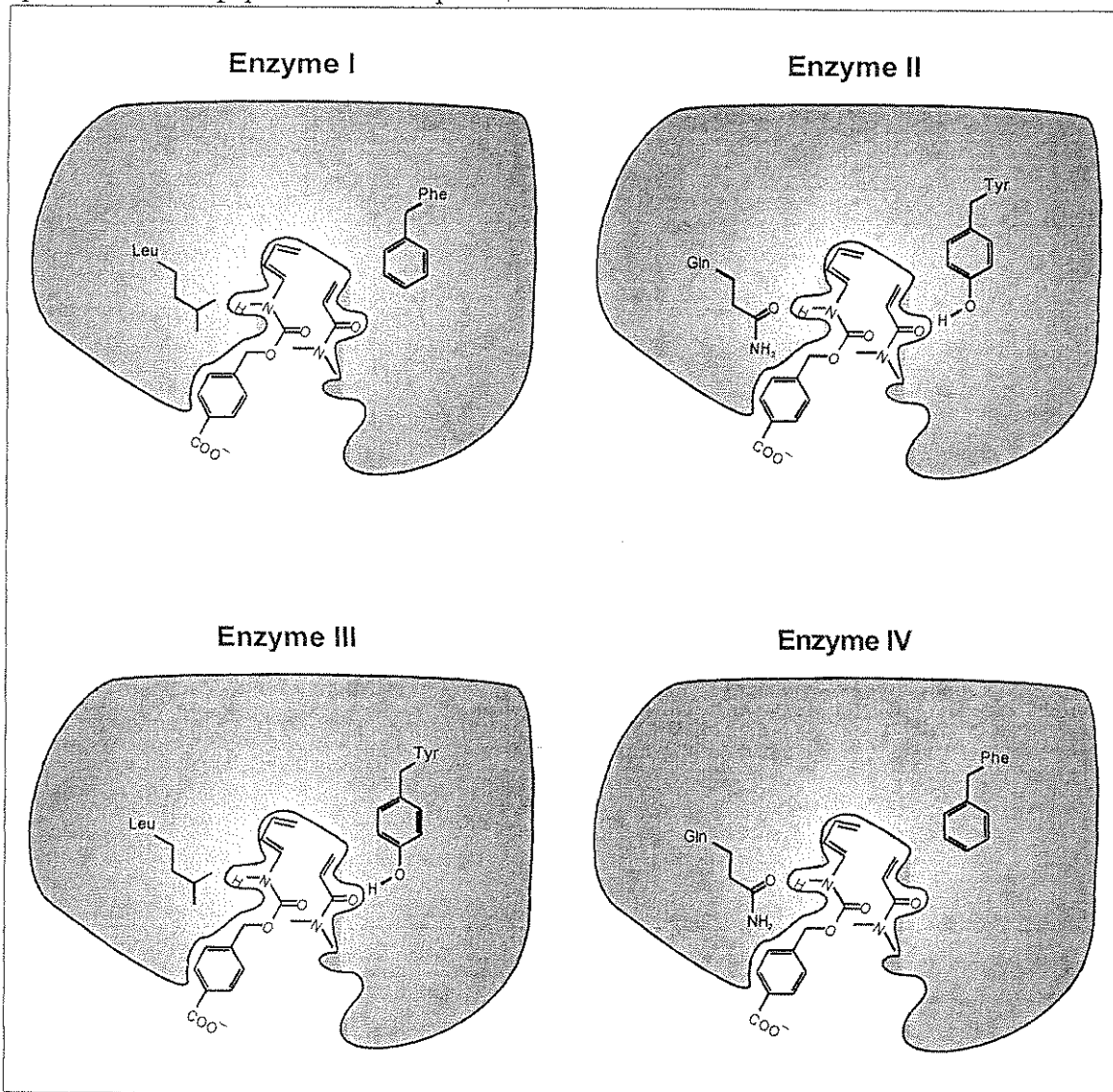


Фамилия:

Код: MOL

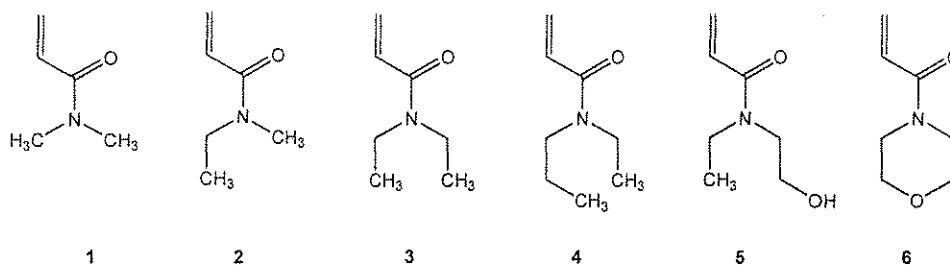
е. В лаборатории была получена серия искусственных ферментов, различающихся каталитической активностью (ферменты (**Enzyme**) I, II, III и IV, см. ниже). На рисунках указаны аминокислоты, варьирующиеся в разных ферментах. Считайте, что изображенные на рисунке функциональные группы аминокислот располагаются 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 реакций.



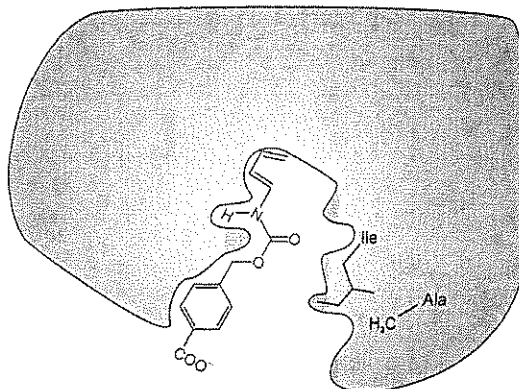
Номер фермента

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

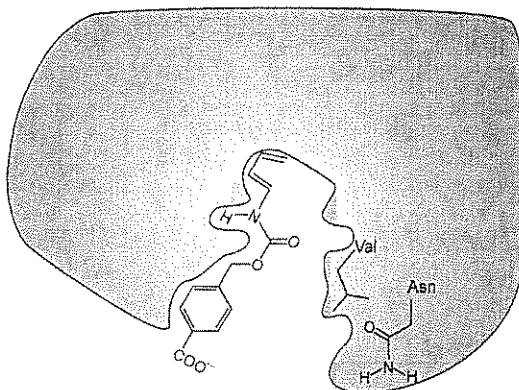


Диенофил 1 реагировал наиболее быстро в случае фермента V. В то же время, наибольшая скорость реакции в случае фермента VI наблюдалась для другого диенофила. Из шести приведенных выше диенофилов выберите тот (запишите номер), реакция Дильса-Альдера с которым будет протекать наиболее быстро в случае катализа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

Enzyme V



Enzyme VI



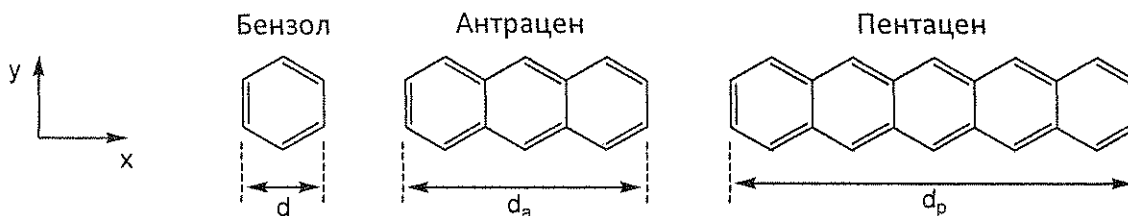
Номер диенофила

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

Для  $\pi$ -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  $\infty$ ),  $h$  – постоянная Планка,  $m_e$  – масса электрона,  $L_x$  и  $L_y$  – размеры ящика. Эту модель можно использовать для описания  $\pi$ -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  $\pi$ -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

Фамилия:

Код: MOL

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

Антрацен:

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )    \_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

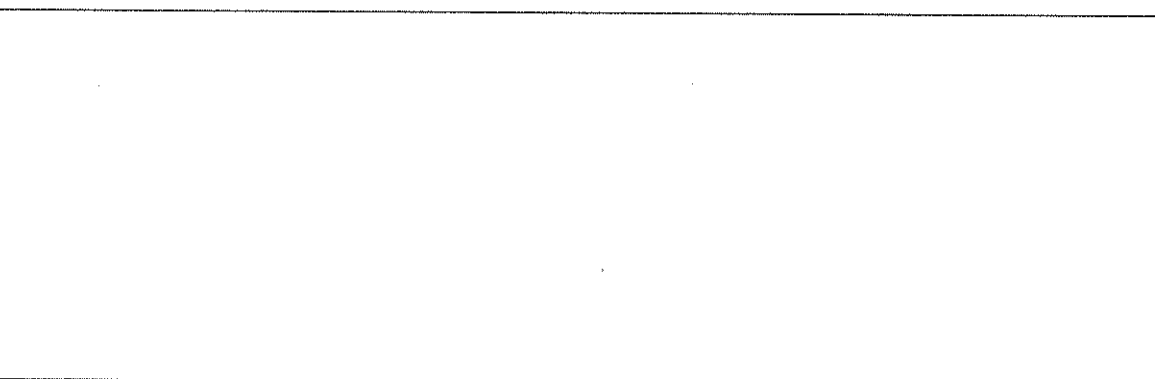
\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

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  $\pi$ -электронами. (Имейте в виду, что эта модель не дает точного описания всех уровней энергии бензола.)



iv. Реакционная способность многих ПАУ обратно пропорциональна разности энергий  $\Delta E$  между высшим занятым и низшим свободным уровнями энергии  $\pi$ -электронов. Рассчитайте значения  $\Delta E$  (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: MOL

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

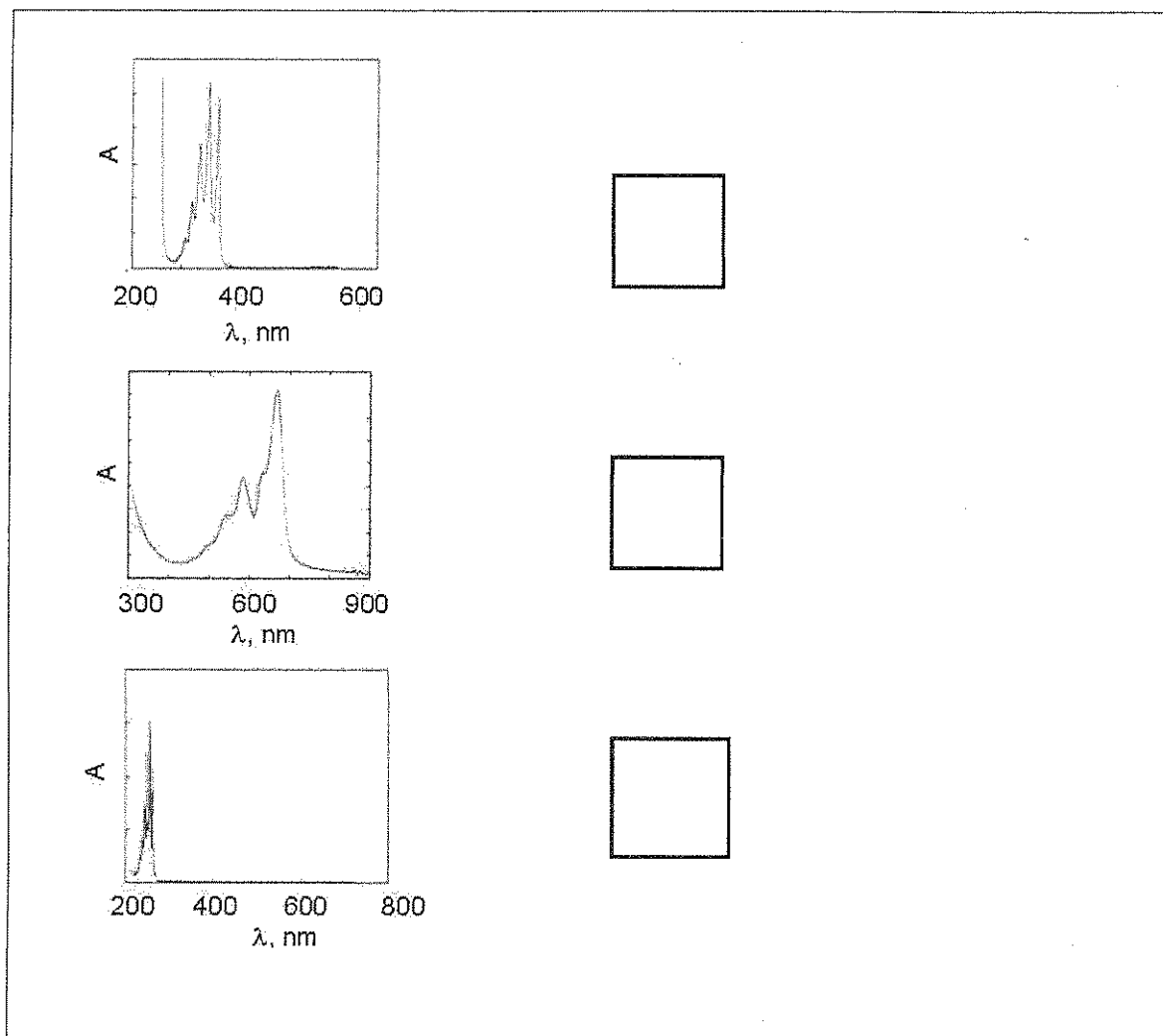
Пентацен

$\Delta E =$  \_\_\_\_\_ Дж

Расставьте бензол (**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 пентацена (P). Основываясь на качественном понимании модели «частица в ящике», укажите какой спектр к какой молекуле относится. В каждый квадратик впишите соответствующую букву.

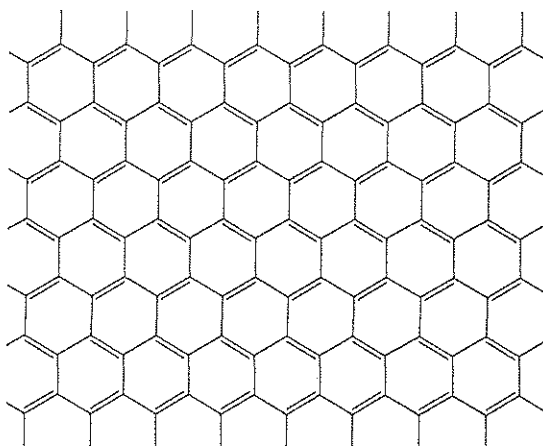


с. Графен – это двумерная решетка, состоящая из атомов углерода, соединенных в шестиугольники. Его можно рассматривать как предельный случай ПАУ с очень большими размерами в обоих измерениях. За открытие графена Нобелевскую премию в 2010 году получили Андрей Гейм и Константин Новоселов.

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

Фамилия:

Код: MOL



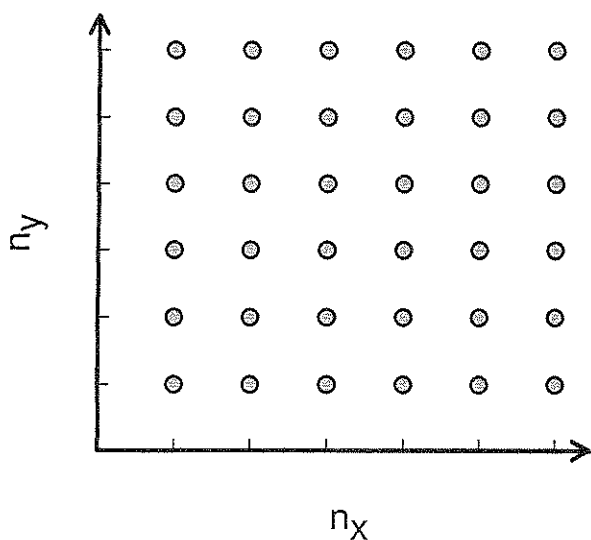
i. Площадь углеродного шестиугольника примерно равна  $52400 \text{ пм}^2$ . Рассчитайте общее число  $\pi$ -электронов в листе графена ( $25 \text{ нм} \times 25 \text{ нм}$ ). Числом электронов на краях листа можно пренебречь.

Число  $\pi$ -электронов = \_\_\_\_\_



ii.  $\pi$ -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).



Фамилия:

Код: MOL

Энергия уровня Ферми = \_\_\_\_\_

iii. Электропроводность графеноподобных материалов обратно пропорциональна разности энергий  $\Delta E$  между высшим занятым и низшим свободным уровнями энергии  $\pi$ -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