

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

44th International Chemistry Olympiad

## Инструкции

• В выданном вам комплекте объемом 49 страниц вы найдете 8 задач и периодическую таблицу.

- 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 оборотную сторону выданных листов как черновик.
- Приводите вычисления, предшествовавшие получению ответа, только в этом случае вы получите полный балл.
- Закончив работу, положите свои бумаги в конверт, не заклеивая 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.

# Физические константы, формулы и уравнения

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

Постоянная Больцмана,  $k_{\rm B} = 1.3807 \times 10^{-23} \; \rm Дж \cdot K^{-1}$ 

Универсальная газовая постоянная,  $R = 8.3145 \, \text{Дж} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} = 0.08205 \, \text{атм} \cdot \text{л} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ 

Скорость света,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{c}^{-1}$ 

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 =  $10^5$  Па

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

Ноль шкалы Цельсия, 273.15 К

1 нанометр ( $\mu_M$ ) =  $10^{-9}$  м

1 пикометр  $(nM) = 10^{-12} \text{ м}$ 

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:  $\sin \theta = n\lambda/2d$ 

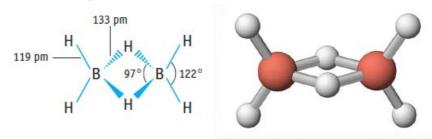
1	1 1 1.00794 H 0.28	2											13	14	15	16	17	18 2 4.00260 <b>He</b> 1.40
2	-	9.01218 <b>Be</b>		Атомный номер——▶				1 1.00794					5 10.811 <b>B</b> 0.89	6 12.011 <b>C</b> 0.77	7 14.0067 <b>N</b> 0.70	8 15.9994 <b>O</b> 0.66	9 18.9984 <b>F</b> 0.64	10 20.1797 <b>Ne</b> 1.50
3	11 22.9898 <b>Na</b>	12 24.3050 <b>Mg</b>	3	26.9815   28.0855   30.9738   32.066   35.4527   3   Al   Si   P   S   Cl   1.17   1.10   1.04   0.99							18 39.948 <b>Ar</b> 1.80							
4	39.0983 <b>K</b>	Ca	21 44.9559 <b>Sc</b>	<b>Ti</b> 1.46		<b>Cr</b> 1.25	<b>Mn</b> 1.37	55.845 <b>Fe</b> 1.24	27 58.9332 <b>Co</b> 1.25	28 58.6934 <b>Ni</b> 1.24	63.546 <b>Cu</b> 1.28	65.39 <b>Zn</b> 1.33	<b>31</b> 69.723 <b>Ga</b> 1.35	<b>Ge</b> 1.22	<b>33</b> 74.9216 <b>As</b> 1.20	78.96 <b>Se</b> 1.18	79.904 <b>Br</b> 1.14	
5	37 85.4678 <b>Rb</b>	87.62 <b>Sr</b>	<b>39</b> 88.9059 <b>Y</b>	91.224 <b>Zr</b> 1.60	92.9064 <b>Nb</b> 1.43	95.94 <b>Mo</b> 1.37	43 (97.905) <b>Tc</b> 1.36		45 102.906 <b>Rh</b> 1.34	46 106.42 <b>Pd</b> 1.37	47 107.868 <b>Ag</b> 1.44	48 112.41 <b>Cd</b> 1.49	49 114.818 <b>In</b> 1.67	<b>50</b> 118.710 <b>Sn</b> 1.40	<b>51</b> 121.760 <b>Sb</b> 1.45	127.60 <b>Te</b> 1.37	<b>53</b> 126.904 <b>I</b> 1.33	131.29 <b>Xe</b> 2.10
6		56 137.327 <b>Ba</b>	57-71 <b>La-Lu</b>		73 180.948 <b>Ta</b> 1.43				77 192.217 <b>Ir</b> 1.36	<b>78</b> 195.08 <b>Pt</b> 1.38			81 204.383 <b>TI</b> 1.70	207.2 <b>Pb</b> 1.76	83 208.980 <b>Bi</b> 1.55	84 (208.98) <b>Po</b> 1.67	85 (209.99) <b>At</b>	86 (222.02) <b>Rn</b> 2.20
7	87 (223.02) <b>Fr</b>	88 (226.03) <b>Ra</b> 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) <b>Rf</b>	105 (262.11) <b>Db</b>	106 (263.12) <b>Sg</b>		108 (265) <b>Hs</b>	109 (266) <b>Mt</b>	110 (271) <b>Ds</b>	111 (272) <b>Rg</b>	(285) Cn	113 (284) <b>Uut</b>	114 (289) <b>FI</b>	115 (288) <b>Uup</b>	116 (292) <b>Lv</b>	117 (294) <b>Uus</b>	118 (294) <b>UUo</b>
		57 138.906 <b>La</b>	Ce	Pr	Nd		Sm		Gd		Dy		Er	Tm	Yb	Lu Lu	ı	
		<b>89</b> (227.03) <b>AC</b> 1.88	90 232.038 Th	91 231.036 <b>Pa</b>	92 238.029 <b>U</b>	93 (237.05) <b>Np</b>	94 (244.06) Pu	95 (243.06) <b>Am</b>	96 (247.07) Cm	97 (247.07) <b>Bk</b>	98 (251.08) Cf	99 (252.08) <b>Es</b>	100 (257.10) Fm	<b>101</b> (258.10)	<b>102</b> (259.1)	<b>103</b> (260.1)		

**ЗАДАЧА 1** 7.5 балла

a	ı–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 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, A и B.

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

<b>A</b> :	B:

**іі.** 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 бора образует обычную двухэлектронную связь хотя бы с одним атомом водорода (связь В–Н). Однако встречаются и связи нескольких иных типов, и 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 BBB в молекуле



у = число двухцентровых связей В-В в молекуле,

 $x = число группировок <math>BH_2$  в молекуле.

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

NT	Codo
Name:	Code:

**ііі.** Некоторое соединение имеет молекулярную формулу  $B_4CCl_6O$ . Спектроскопические исследования показали, что в молекулу входят два вида атомов бора: с тетраэдрической геометрией и плоской тригональной геометрией. Отношение числа «тетраэдрических» атомов бора числу «плоских тригональных» атомов бора составляет 1:3. Спектральные данные указывают на наличие в молекуле тройной связи  $C \equiv O$ . Изобразите структурную формулу  $B_4CCl_6O$ .

Структурная формула:		

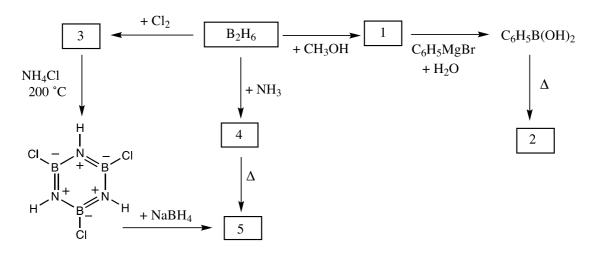
b. Термохимия соединений бора										
Вычислите энтальпию диссо следующую информацию:										
Связь	Энтальпия диссоциации связи (кДж/моль)									
B-Cl	443									
Cl–Cl	242									
Соединение	$\Delta_{\mathrm{f}}H^{\circ}$ (кДж/моль)									
$BCl_3(\Gamma)$	-403									
$B_2Cl_4(\Gamma)$	-489									
Энтальпия диссоциации связі	м =									

Code:

Name:

#### с. Химия диборана

Приведите структуры каждого из веществ 1–5, зашифрованных на приведенной ниже схеме. Каждое из этих веществ является борсодержащим соединением.



#### ПРИМЕЧАНИЯ:

- а. Температура кипения вещества **5** равна 55 °C.
- b. Во всех реакциях использовались избытки реагентов.
- с. Понижение температуры замерзания раствора, содержащего  $0.312~\rm r$  вещества **2** в  $25.0~\rm r$  бензола равно  $0.205~\rm ^{\circ}C$ . Криоскопическая константа для бензола равна  $5.12~\rm ^{\circ}C$ -кг растворителя / моль.

Номер	Структурная формула соединения
1	
2	
3	
4	
5	

**ЗАДАЧА 2** 7.8 балла

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 *танс*-положении по отношению к X, то есть от лиганда T. Этот эффект называется **танс**-влиянием. Ниже приведен ряд лигандов T. В этом ряду скорость реакции замещения лиганда, находящегося в *танс*-положении к T, убывает слева направо:

$$CN^- > H^- > NO_2^-$$
,  $I^- > Br^-$ ,  $Cl^- > пиридин, NH3, OH^-, H2O$ 

При синтезе *цис*- и *транс*- $Pt(NH_3)_2Cl_2$  следует учитывать *транс*-влияние. Синтез *цис*-изомера, который используется в химиотерапии рака и имеет тривиальное название цисплатин, включает реакцию  $K_2PtCl_4$  с аммиаком.

$$\begin{bmatrix} CI & CI \\ Pt & CI \end{bmatrix}^{2-} \xrightarrow{NH_3} \begin{bmatrix} CI & CI \\ Pt & NH_3 \end{bmatrix}^{-} \xrightarrow{NH_3} CI \xrightarrow{NH_3} CI \xrightarrow{NH_3}$$

**і.** Изобразите структурные формулы всех возможных изомеров плоскоквадратных комплексов платины(II), имеющих состав  $Pt(py)(NH_3)BrCl$  (где  $py = пиридин, C_5H_5N$ ).

**іі.** Запишите схемы реакций, в том числе с промежуточными частицами (частицей), с помощью которых можно получить в водном растворе каждый из стереоизомеров  $[Pt(NH_3)(NO_2)Cl_2]^-$ , используя в качестве реагентов  $PtCl_4^{2-}$ ,  $NH_3$  и  $NO_2^-$ . Реакции кинетически контролируются *транс*-влиянием.

Получение иис-изомера:

Получение транс-изомера:

### b. Изучение кинетики реакций замещения с участием плоскоквадратных комплексов

Замещение лиганда X лигандом Y в плоскоквадратном комплексе

$$ML_3X + Y \rightarrow ML_3Y + X$$

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

• *Прямое замещение*: Входящий лиганд Y присоединяется к центральному атому металла, образуя пяти-координационный комплекс, который затем быстро отщепляет лиганд X с образованием продукта  $ML_3Y$ :

$$ML_3X \xrightarrow{+Y} [ML_3XY] \xrightarrow{-X} ML_3Y$$

\*\* = скорость-лимитирующая стадия; константа скорости =  $k_{\rm Y}$ 

• Замещение с участием растворителя: Молекула растворителя S присоединяется к центральному атому с образованием  $ML_3XS$ , от которого затем отщепляется X с образованием  $ML_3S$ . А затем лиганд Y быстро замещает S с образованием  $ML_3Y$ .

$$ML_3X$$
  $\xrightarrow{**}$   $[ML_3XS]$   $\xrightarrow{-X}$   $[ML_3S]$   $\xrightarrow{+Y}$   $ML_3Y$ 

\*\* = скорость-лимитирующая стадия; константа скорости =  $k_{\rm S}$ 

Общее кинетическое уравнение:

Скорость = 
$$k_s[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Если [Y] >> [ML<sub>3</sub>X], то скорость =  $k_{obs} \cdot [ML_3X]$ .

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 ( $C_5H_5N$ ). Учтите, что все, сказанное выше о механизмах для  $ML_3X$ , справедливо и для реакций замещения лигандов в  $ML_2X_2$ .

В таблице приведены данные для проходящей в метаноле при 25 °C реакции в условиях, когда концентрация пиридина намного превышает концентрацию исходного комплекса платины.

Концентрация пиридина, моль/л	$k_{\rm obs},{ m c}^{-1}$
0.122	$7.20 \times 10^{-4}$
0.061	$3.45 \times 10^{-4}$
0.030	$1.75 \times 10^{-4}$

**і.** Рассчитайте значения  $k_{\rm s}$  и  $k_{\rm Y}$ . Приведите правильные размерности для каждой из констант скорости.

Если хотите, можете воспользоваться помещенной ниже сеткой.

_					

$k_S =$	 -	
,		
$k_Y =$	 -	

**іі.** Какое из приведенных ниже утверждений является правильным, если концентрация пиридина равна 0.10 моль/л? Поставьте галочку в соответствующей ячейке.

Бо́льшая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется по механизму «замещение с участием растворителя» $(k_{\rm s})$ .
Бо́льшая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется путем прямого замещения $(k_{\rm Y})$
Вклад обоих механизмов сопоставим.
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 некотором эксперименте использовали 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. Концентрация платины в
нем составляет 1.0·10 <sup>-6</sup> М. Рассчитайте массы золота и платины в этом
<b>растворе</b> . (Плотность золота $19.3 \text{ г/см}^3$ ).
Масса платины
Масса запата

Code:

Name:

Задача 3 7.5 балла

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

Тиомолибдат-ион получается из молибдат-иона  ${\rm MoO_4}^{2^-}$  заменой атомов кислорода на серу. В природе тиомолибдат-ионы можно найти в глубинах Черного моря, где много сероводорода.

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

$$MoS_4^{2-} + H_2O(1)$$
  $\longrightarrow$   $MoOS_3^{2-} + H_2S(aq)$   $K_1 = 1.3 \times 10^{-5}$   $MoOS_3^{2-} + H_2O(1)$   $\longrightarrow$   $MoO_2S_2^{2-} + H_2S(aq)$   $K_2 = 1.0 \times 10^{-5}$   $MoO_2S_2^{2-} + H_2O(1)$   $\longrightarrow$   $MoO_3S^{2-} + H_2S(aq)$   $K_3 = 1.6 \times 10^{-5}$   $MoO_3S^{2-} + H_2O(1)$   $\longrightarrow$   $MoO_4^{2-} + H_2S(aq)$   $K_4 = 6.5 \times 10^{-6}$   $1$  – жидкость,  $aq$  – находится в водном растворе

**а.** Равновесная концентрация ионов  $MoO_4^{2-}$  равна  $1\times 10^{-7}$  M, равновесная концентрация растворенного  $H_2S(aq)$  равна  $1\times 10^{-6}$  M. Рассчитайте равновесную концентрацию  $MoS_4^{2-}$ .

$[MoS_4^{2-}] =$
------------------

Растворы, содержащие  ${\rm MoO_2S_2}^{2^-}$ ,  ${\rm MoOS_3}^{2^-}$  и  ${\rm MoS_4}^{2^-}$  имеют полосы поглощения с максимумами в видимой области при 395 нм и 468 нм. Остальные ионы и сероводород в видимой области свет не поглощают. Молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon$ ) даны в таблице:

	ε при 468 нм,	ε при 395 нм,		
	л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	$\pi$ ·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>		
$MoS_4^{2-}$	11870	120		
$MoOS_3^{2-}$	0	9030		
$MoO_2S_2^{2-}$	0	3230		

**b.** *Неравновесный* раствор из молибденсодержащих частиц содержит только ионы  $MoS_4^{2-}$ ,  $MoOS_3^{2-}$  и  $MoO_2S_2^{2-}$ . Общая концентрация  $MoS_4^{2-}$  в растворе равна  $6.0\times10^{-6}$  M. Оптическая плотность этого раствора в кювете с длиной оптического пути 10 см составляет 0.365 при 468 нм и 0.213 при 395 нм. Рассчитайте концентрации всех трех молибденсодержащих частиц в этом растворе.

 $MoO_2S_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

MoOS<sub>3</sub><sup>2-</sup>: \_\_\_\_\_

MoS<sub>4</sub><sup>2-</sup>: \_\_\_\_\_\_

Name:	Code:				
устанавливаются гидролитическ остается в растворе. Рассчита молибденсодержащих ионов ( $N$ Диссоциацией $H_2S$ на ионы прен	алгебраических уравнений, необходимых для				

Name:	Code:

**іі.** Сделав разумные допущения, рассчитайте равновесные концентрации указанных выше частиц. Ответ запишите с двумя значащими цифрами.

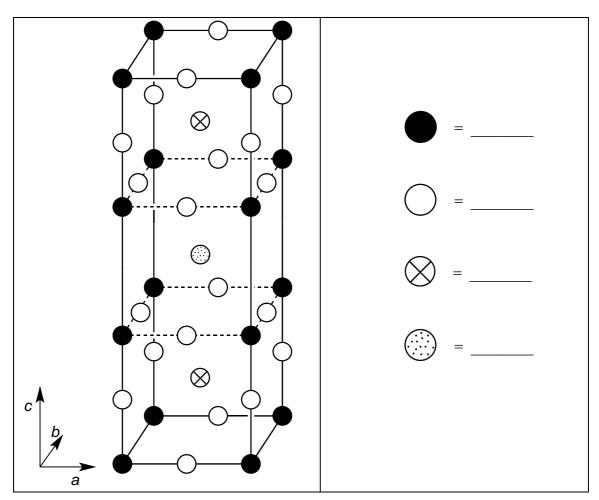
H <sub>2</sub> S	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MoO <sub>3</sub> S <sup>2-</sup>
MoO <sub>2</sub> S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	MoOS <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	MoS <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

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 80-х годах прошлого века был открыт класс керамических материалов, которые проявляют сверхпроводящие свойства при необычно высоких температурах (90К 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 с достаточно хорошим приближением можно считать, что оно имеет тетрагональную сингонию с параметрами элементарной ячейки  $a \approx b \approx (c/3)$ .

**b.** Образец YBCO с  $\delta=0.25$  исследовали методом рентгеновской дифракции с использованием  $\mathrm{Cu}_{K\alpha}$  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 данного образца YBCO. Примите, что a=b=(c/3).

a =
c =

**c.** Рассчитайте плотность данного образца YBCO ( $\delta = 0.25$ ) в г·см<sup>-3</sup>. Если вы не смогли рассчитать значения параметров ячейки a и c в пункте (b), используйте следующие значения: a = 500.0 пм. c = 1500.0 пм.

следующие значения: $a = 500.0$ пм, $c = 1500.0$ г	IM.	
	Плотность =	<u>гсм<sup>-3</sup>.</u>

**d.** При растворении YBCO в водном растворе HCl с концентрацией  $1.0\,$  М выделяется  $O_2$ . 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 можно оттитровать раствором тиосульфата, используя крахмал в качестве индикатора. Если точно такой же образец YBCO растворять в атмосфере аргона в водном растворе, содержащем одновременно KI и HCl (оба в концентрации  $1\,$  M), то окраска раствора также изменяется на желто-коричневую, однако выделения газа при этом не наблюдается.

i.	Запишите в ионном виде уравнение реакции (с коэффициентами) растворения							
	твердого выделени	_	и <sub>3</sub> О <sub>7-δ</sub> в	водном	растворе	НСІ, п	ри котором	происходит
	выделени	ic 0 <sub>2</sub> .						
i	про	исходящ	ей при ,		избытка І		ми, уравнені глой среде на	

Name:	Co	ode:
<b>ііі.</b> Запишите в происходящей при тиосульфата $(S_2O_3^{2-})$ .	<b>ионном</b> виде уравнение реакции титровании раствора, полученного	
	<b>ионном</b> виде уравнение реакции растворении твердого $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в $\kappa$ KI, в атмосфере аргона.	

е. Взяли два абсолютно идентичных образца YBCO с неизвестным значением  $\delta$ . Один образец растворили в 5 мл водного раствора HCl (1.0 M). При этом выделялся  $O_2$ . Полученный раствор прокипятили для удаления растворенных газов, охладили и добавили к нему в атмосфере аргона 10 мл 0.7 М раствора KI. На титрование полученного раствора с крахмалом в качестве индикатора было израсходовано  $1.542 \cdot 10^{-4}$  моля тиосульфата.

Второй образец YBCO растворили в атмосфере аргона в 7 мл раствора, в котором одновременно находились KI (1.0 M) и HCl (0.7 M), и оттитровали раствором тиосульфата. Для достижения конечной точки титрования потребовалось  $1.696 \cdot 10^{-4}$  моля тиосульфата.

i.	Рассчитайте	количество	вещества	Cu	(в	молях)	В	каждом	ИЗ	исследуемых
Ωĺ	inaziior VRCC	)								

n(Cu) =	_МОЛЬ.	

<b>і.</b> Рассчитайте значение $\delta$ в этих образцах YBCO.	
S =	

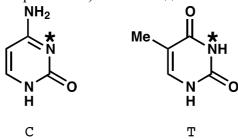
#### ЗАДАЧА 5

7.0 баллов

a-i	a-ii	b	С	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, как осуществляемые в природе, так и придуманные человеком.

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



**і.** <u>Обведите кружком</u> обозначение того основания (C или T), атом азота N-3 которого является более нуклеофильным и подвергается алкилированию.

(i)		
	C	T

**іі.** <u>Приведите</u> две резонансные структуры молекулы, выбранной вами ответе на вопрос **і**, которые обосновывают ваш выбор. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах в этих структурах.

(ii)		

**b.** Один из основных путей модификации ДНК в природе — метилирование S-аденозил метионином (SAM) гуанина (G) по атому азота, помеченному знаком \*. Изобразите структурные формулы обоих продуктов реакции между гуанином и SAM.

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

$$CI \xrightarrow{S} CI \xrightarrow{H_2N \xrightarrow{N} \stackrel{N}{N} \stackrel{N}{N}} CI \xrightarrow{S} \stackrel{N}{N} \stackrel{N}{N} \stackrel{N}{N} \stackrel{N}{N}$$

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

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

i.

$$CI \longrightarrow NO_2$$
 $CI \longrightarrow NO_2$ 
 $CI \longrightarrow NO_2$ 

Наиболее активный:

Наименее активный:

ii.

$$CI \longrightarrow N \longrightarrow CI$$
  $CI \longrightarrow N \longrightarrow CI$   $CI \longrightarrow N \longrightarrow CI$   $III$ 

Наиболее активный:

Наименее активный:

iii.

Наиболее активный:

Наименее активный:

**е.** Некоторые классы природных соединений также могут выступать как ДНК-алкилирующие агенты. Одним из таких классов являются дуокармицины (**duocarmycins**). Ниже приведен фрагмент асимметрического синтеза природного соединения (+)-**Duocarmycin SA**. <u>Нарисуйте</u> структурные формулы соединений **J** и **K**, которые можно выделить в индивидуальном виде.

$$H_{3}COOC \longrightarrow H_{3}OOC \longrightarrow H_{3}OOC$$

J	K

**f.** Для того чтобы изучить, каким образом действуют дуокармицины, синтезировали их аналоги. Одним из них является изображенный ниже тиоэфир. <u>Нарисуйте</u> структурную формулу реакционноспособного вещества **Z**.

$$CI \xrightarrow{N} OBn \xrightarrow{NaHCO_3} Z \xrightarrow{N} OH OH OH OH$$

$$C_{21}H_{19}CIN_2O_4S$$

$$C_{21}H_{19}CIN_2O_4S$$

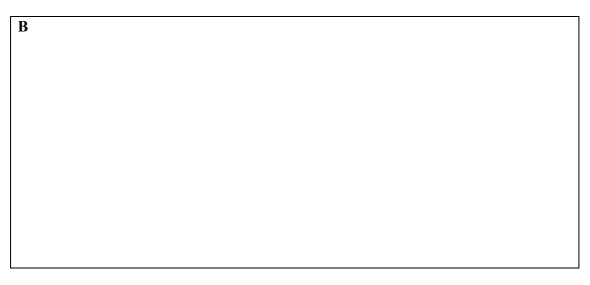
ЗАДАЧА 6 6.6 балла

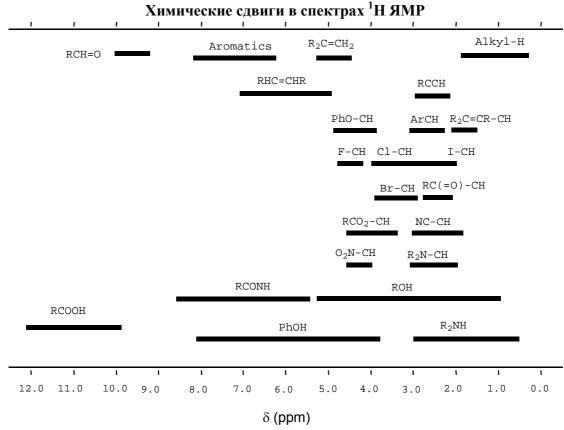
a	b	С	d	Очки	Баллы
2	4	6	8	20	6.6

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.

Name:	Code:
а. Нарисуйте структурную формулу соединения А.	
A	

**b.** В спектре <sup>1</sup>Н-ЯМР соединения **B** присутствуют такие сигналы:  $\delta$  7.75 (синглет, 1H), 7.74 (дублет, 1H, J = 7.9  $\Gamma$ ц), 7.50 (дублет, 1H, J = 7.1  $\Gamma$ ц), 7.22 (мультиплет, 2 неэквивалентных H), 4.97 (триплет, 2H, J = 7.8  $\Gamma$ ц), 4.85 (триплет, 2H, J = 7.8  $\Gamma$ ц). Изобразите структурную формулу **B**, согласующуюся с этими данными.





Name:	Code:
-------	-------

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

С	D
F	

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

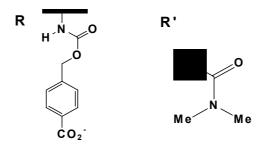
X	Y
Н	

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 (диен и диенофил), показанных ниже, и катализирующий реакцию Дильса-Альдера между ними.

- **а.** В случае неферментативной реакции Дильса-Альдера между данными веществами (субстратами) возможно образование 8 продуктов.
- і. Изобразите структурные формулы **любых** двух продуктов, являющихся **региоизомерами** по отношению друг к другу. Используйте клинья (—) и штрихи (——) для указания стереохимии обоих продуктов. Используйте  $\mathbf{R}$  и  $\mathbf{R'}$  для обозначения приведенных ниже фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции.



Name:	Code:
энантиомерами по отношению друг к ду () для указания стереохимии обоих	любых двух продуктов, являющихся ругу. Используйте клинья (—) и штрихи к продуктов. Используйте <b>R</b> и <b>R'</b> для меняются в ходе реакции (так же, как в
ііі. Изобразите структурные формулы	любых двух продуктов, являющихся
	другу. Используйте клинья (—) и штрихи
	к продуктов. Используйте $\mathbf{R}$ и $\mathbf{R'}$ для
	меняются в ходе реакции (так же, как в
п. ( <b>i</b> )).	Г

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

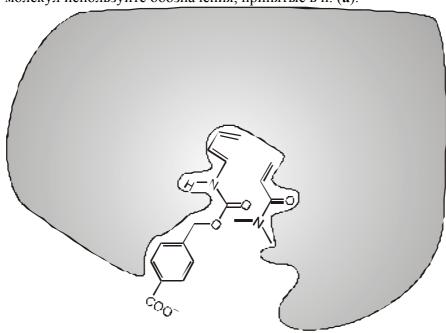
**і.** Обведите кружком атом углерода диена, обладающий повышенной электронной плотностью. Рядом с диеном изобразите одну его резонансную структуру, подтверждающую ваш ответ. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах изображенной вами резонансной структуры.

**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.

Name:	Code:
региохимию продукта нефермент диенофилом. Изобразите стру	целанных вами в пунктах (i) и (ii), предскажите гативной реакции Дильса-Альдера между диеном и ктурную формулу этого продукта без учета и <b>R'</b> для обозначения фрагментов, которые не 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 **по**д плоскостью сечения, а связанный диен — **на**д плоскостью сечения фермента.

Изобразите структурную формулу 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").

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

Истина Ложь

іі. Ферменты сдвигают положение равновесия в сторону продуктов.

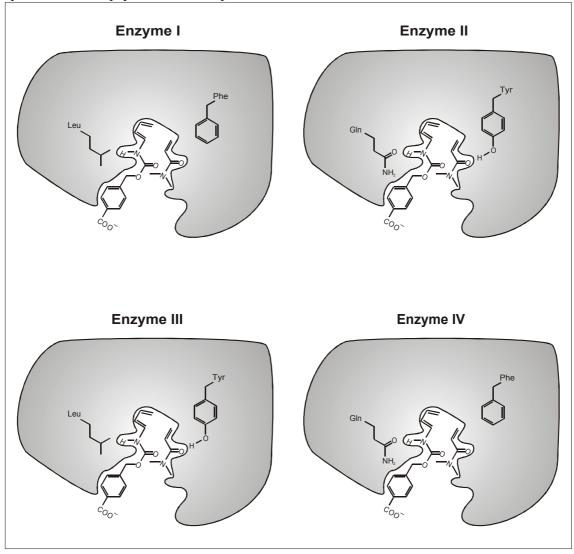
Истина Ложь

ііі. 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 выберете тот (запишите номер), каталитическое действие которого приведет к наибольшему ускорению по сравнению с неферментативной реакцией.

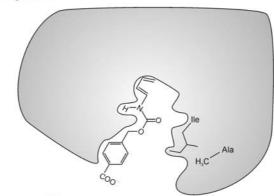


Номер фермента:

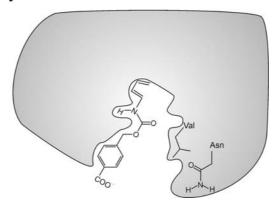
**f.** Субстратная специфичность искусственных ферментов V и VI (см. ниже) была изучена с использованием диенофилов I - 6, приведенных ниже.

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 выберете 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,  $d_{\rm a}$  и  $d_{\rm p}$ , соответственно.

Антрацен,  $d_{\rm a}$  =  $\Pi$ ентацен,  $d_{\rm p}$  =

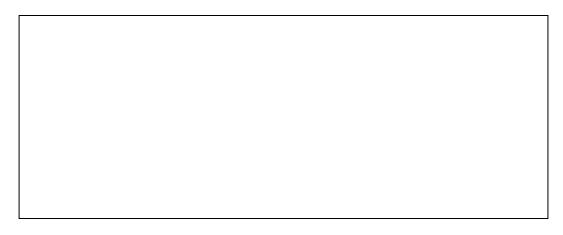
**b.** Предположим, что  $\pi$ -электроны в бензоле описываются моделью «частица в двумерном ящике». В этой модели сопряженные  $\pi$ -электроны в ПАУ рассматриваются как свободные частицы в бесконечно высокой прямоугольной яме (основание ямы лежит в плоскости x-y).

Для 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,  $m_{\rm e}$  — масса электрона,  $L_x$  и  $L_y$  — размеры ящика. Эту модель можно использовать для описания  $\pi$ -электронов в 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.



**іі.** Приведенная ниже диаграмма качественно правильно показывает распределение 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:

 $\begin{array}{c} (3;2) \\ \uparrow \downarrow (9;1) \\ \uparrow \downarrow (2;2) \\ \uparrow \downarrow (1;2) \\ \uparrow \downarrow (7;1) \\ \uparrow \downarrow (6;1) \\ \uparrow \downarrow (5;1) \\ \uparrow \downarrow (4;1) \\ \uparrow \downarrow (3;1) \\ \uparrow \downarrow (2;1) \\ \uparrow \downarrow (1;1) \end{array}$ 

Ниже приведена схема энергетических уровней  $\pi$ -электронов 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:	
_(_;_)	
_(_;_)(_;_)	
(;)	
(;)	
_(_;_)	
_(_;_)	
_(_;_)	
_(_;_)	
_(_;_)	

**ііі**. Используйте модель двумерного ящика для молекулы бензола. Составьте диаграмму энергетических уровней (всех занятых и низшего свободного), обозначьте уровни квантовыми числами  $n_x$ ,  $n_y$  и заполните диаграмму 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 $(2,2)$ для высшего занятого уровня и значение $(3,2)$ для низшего вакантного уровня этих двух молекул (эти значения не обязательно совпадают с истинными).
Бензол
$\Delta E$ для бензола:
Антрацен
Типридел
$\Delta E$ для антрацена:
Пентацен

Name:

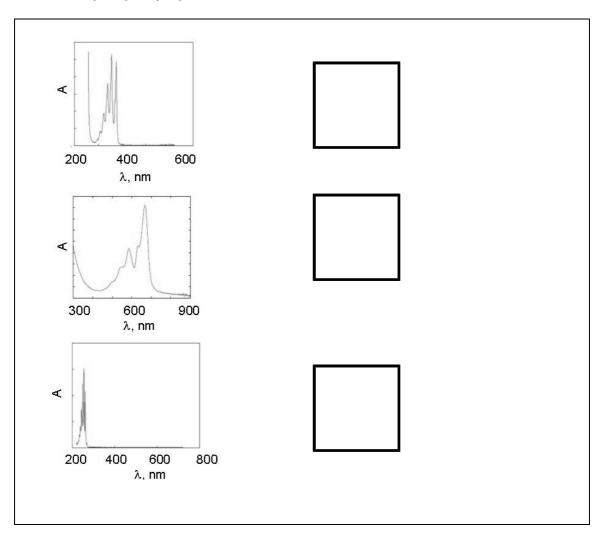
Code:

 $\Delta E$  для пентацена:

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

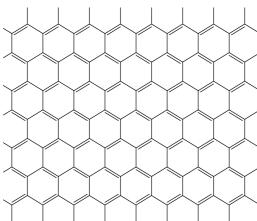
Цан	именее активный	> Co	MIN OKTUDIJI IŠ

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



 ${f c.}$  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.

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

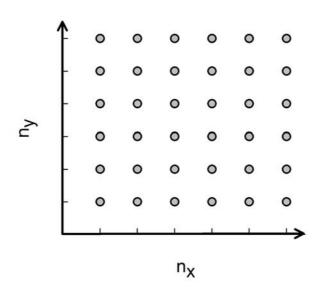


**і.** Площадь одного углеродного шестиугольника примерно равна  $52400~\text{пм}^2$ . Рассчитайте общее число  $\pi$ -электронов в листе графена ( $25~\text{нм} \times 25~\text{нм}$ ). Числом электронов на краях листа можно пренебречь.

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 состоит из большого набора различных комбинаций квантовых чисел ( $n_x$ ;  $n_y$ ).

Определите энергию уровня Ферми листа графена размером 25 нм × 25 нм. Учтите, что низший заполненный уровень имеет практически нулевую энергию по сравнению с уровнем Ферми. Для ответа на вопрос полезно рассмотреть наборы квантовых чисел  $(n_x, n_y)$  как точки на двумерной решетке (см. ниже) и определить область, в которую попадают точки, соответствующие занятым уровням. Число электронов в листе графене возьмите из ответа на вопрос (i) или, если вы не смогли его определить, используйте значение 1000 (которое отнюдь не обязано быть верным).



Name:		Code:	
Энергия уровня Ферми	=		
эпергия уровия терми			
<b>ііі.</b> 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 нм $\times$ 25 нм по сравнению с электропроводностью листа графена 1 м $\times$ 1 м при одинаковой температуре. Обведите правильный ответ.			
меньше	равна	больше	