

# Theoretical Problems

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

# 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 обратную сторону выданных листов как черновик.
- Приводите ваши 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.

# 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>

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



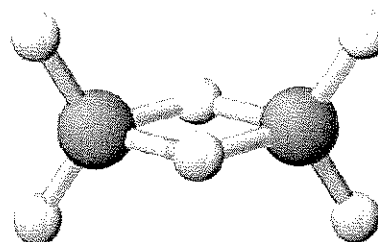
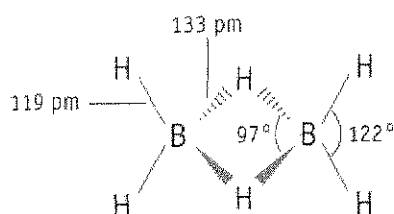
**ЗАДАЧА 1**

**7.5 балла**

a-i	a-ii	a-iii	b	c	очки	баллы
4	2	2	2	10	20	7,5

**а. Гидриды бора 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 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

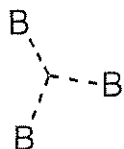
А: \_\_\_\_\_

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 с хотя бы с одним атомом Н* (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  $stux$ , где:

$s$  = число мостиков В–Н–В в молекуле,

$t$  = число трехцентровых связей ВВВ в молекуле



$u$  = 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. Нарисуйте структурную формулу тетраборана, В<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>, для которого число  $stux$  равно 4012.

Фамилия:

Код: BLR

iii. Известное соединение состоит из бора, углерода, хлора и кислорода ( $B_4CCl_6O$ ). Спектроскопические исследования показали, что в молекуле имеется только два вида атомов В в соотношении 1 : 3, имеющих тетраэдрическое и плоско-тригональное окружение, соответственно. Спектральные данные указывают на наличие тройной связи CO. Изобразите структурную формулу молекулы  $B_4CCl_6O$ .

Структурная формула:

Фамилия:

Код: BLF

**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

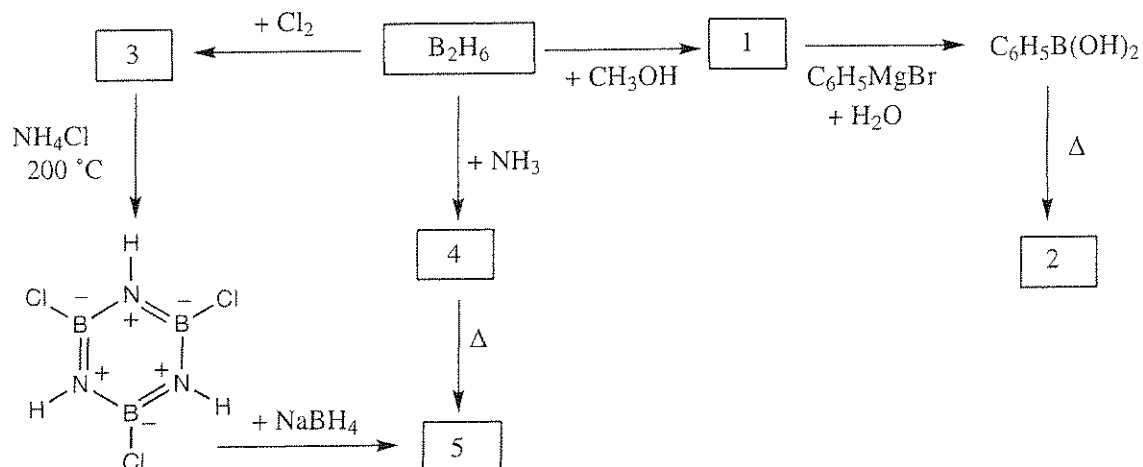
Соединение	$\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль)
$BCl_3$ (г)	–403
$B_2Cl_4$ (г)	–489

Энтальпия диссоциации связи В–В \_\_\_\_\_



**с. Химия диборана**

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



**ПРИМЕЧАНИЯ:**

- 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:

Номер	Структурная формула соединения
1	
2	
3	
4	
5	

## ЗАДАЧА 2

7.8 балла

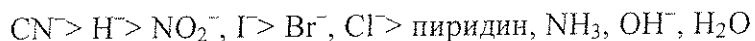
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	очки	баллы
4	4	6	1	5	20	7.8

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

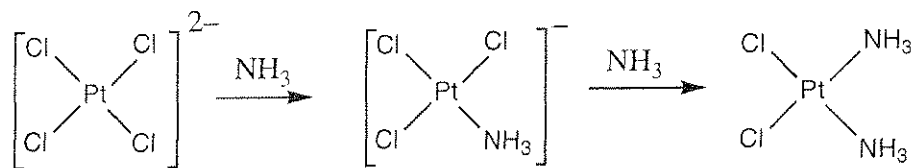
Платина и другие металлы 10 группы образуют плоские квадратные комплексы; механизмы реакций с участием таких комплексов хорошо изучены. Например, известно, что реакции замещения в таких комплексах проходят с сохранением стереохимической конфигурации.



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*. Если T — молекула или ион из приведенного ниже ряда, то скорость реакции замещения лиганда, находящегося в *транс*-положении к T, убывает в этом ряду слева направо:



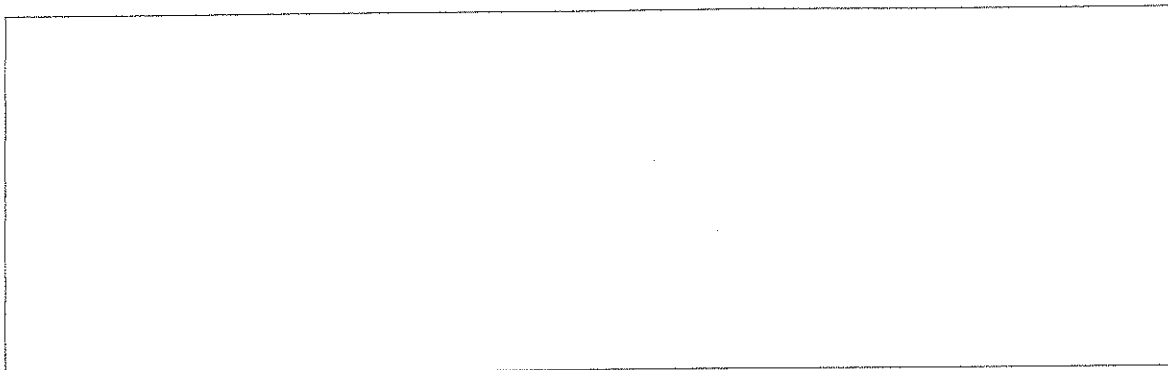
При синтезе *цис*- и *транс*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> следует учитывать *транс*-влияние. Синтез *цис*-изомера, который используется в химиотерапии рака и имеет тривиальное название *цисплатин*, включает реакцию K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> с аммиаком.



Фамилия:

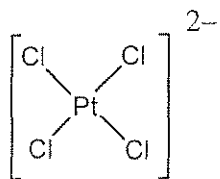
Код:

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

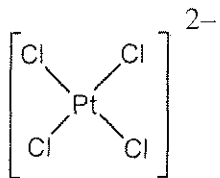


ii. Запишите две цепочки превращений (с указанием реагентов), с помощью которых можно получить в водном растворе каждый из стереоизомеров  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  из  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , используя в качестве реагентов  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2^-$ . Учтите, что имеет место *транс*-влияние.

*цис*-изомер:



*транс*-изомер:



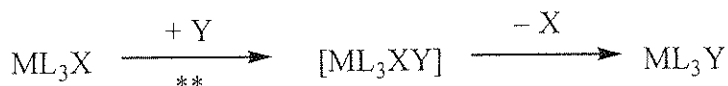
**в. Изучение кинетики реакций замещения с участием квадратных плоских комплексов**

Замещение лиганда X лигандом Y в плоско-квадратных комплексах



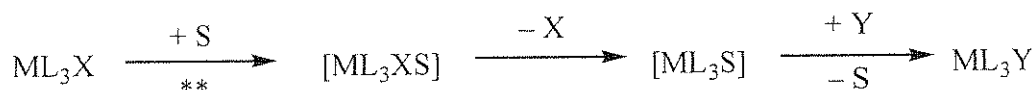
может проходить по одному из двух приведенных ниже механизмов или параллельно:

- *Прямое замещение:* Входящий лиганд Y присоединяется к центральному атому металла, образуя пяти-координированный комплекс, который затем быстро отщепляет лиганд X и превращается в  $ML_3Y$ .



\*\* = 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 и превращается в  $ML_3S$ . Лиганд Y быстро замещает S с образованием  $ML_3Y$ .



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

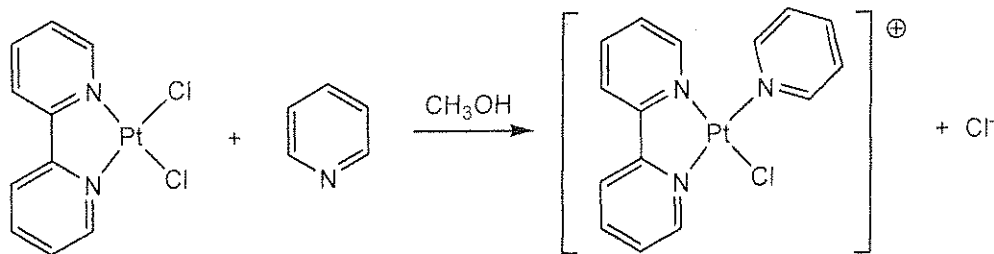
Общее кинетическое уравнение имеет вид:

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

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

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

Все сказанное для  $ML_3X$  справедливо и для  $ML_2X_2$ .



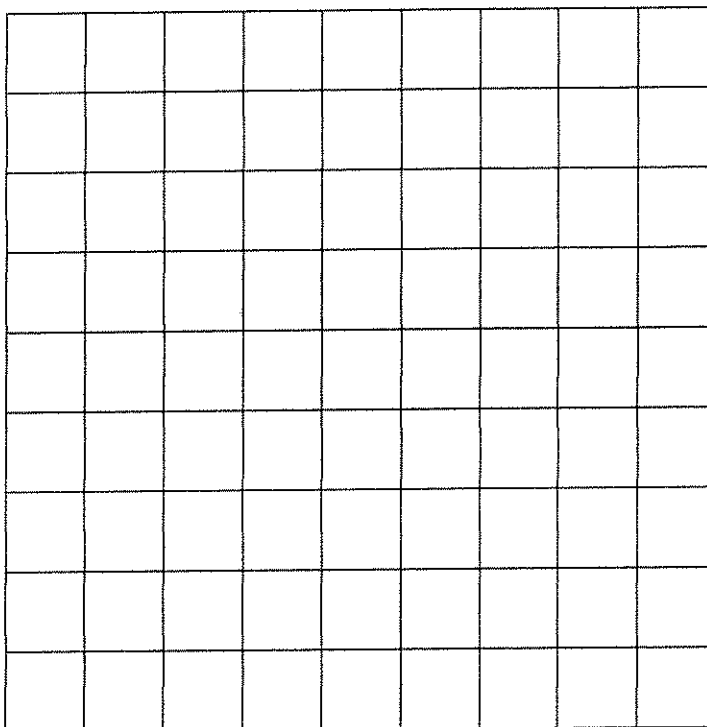
Фамилия:

Код: BLR

Данные для реакции при 25 °С в метаноле, при условии что концентрация пиридина  $\gg$  концентрации комплекса платины, приведены в таблице ниже.

Концентрация пиридина (моль/л)	$k_{\text{obs}}$ (с <sup>-1</sup> )
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. Если хотите, можете воспользоваться сеткой ниже.



$k_s =$  \_\_\_\_\_

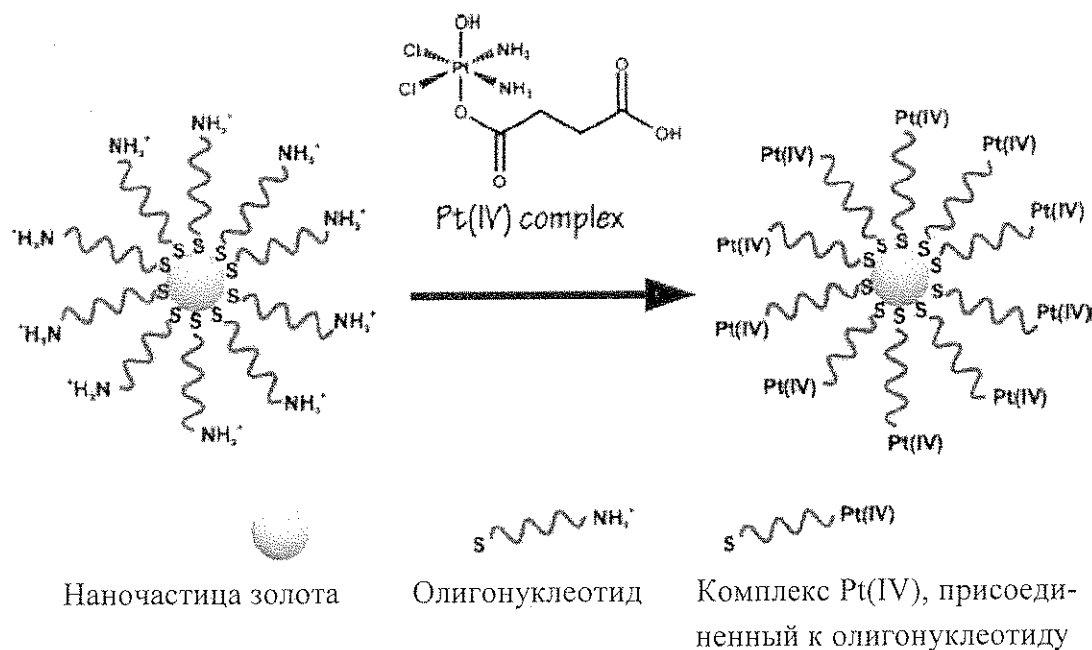
$k_Y =$  \_\_\_\_\_

ii. Примите, что концентрация пиридина равна 0.10 моль/л. Выберите (поставьте галочку в соответствующей ячейке) только одно верное утверждение из перечисленных ниже.

	Большая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется по механизму «замещение с участием растворителя» ( $k_s$ ).
	Большая часть комплекса, содержащего пиридин, образуется путем прямого замещения ( $k_Y$ )
	Вклад обоих механизмов в образование комплекса, содержащего пиридин, примерно одинаков.
	Нельзя сделать вывод об относительных количествах комплекса, содержащего пиридин, образуемых по каждому механизму.

### с. Средство для химиотерапии рака

Для более эффективной доставки цисплатина в раковые клетки комплекс платины (IV) был присоединен к олигонуклеотиду, привитому к наночастице золота.



В эксперименте использовались наночастицы золота диаметром 13 нм. К каждой наночастице присоединено 90 олигонуклеотидных групп, 98% которых связаны с комплексом Pt(IV). Объем раствора равен 1.0 мл и имеет концентрацию  $1.0 \cdot 10^{-6}$  М по платине Pt. **Рассчитайте массу золота и массу платины в этом эксперименте.** (Плотность золота  $19.3 \text{ г/см}^3$ )

Фамилия.

Код: BLR

Масса платины = \_\_\_\_\_

Масса золота = \_\_\_\_\_



Фамилия:

Код: BLR

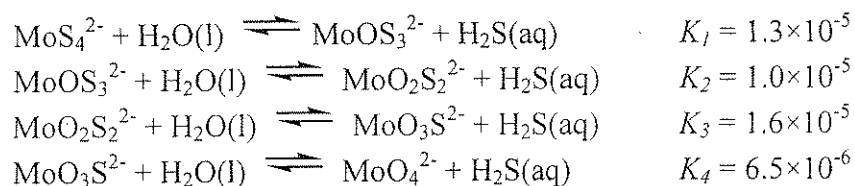
Задача 3

7.5 балла

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

Тиомолибдат-ион получается из молибдат-иона ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) заменой атомов кислорода на серу. В природе тиомолибдат-ион можно найти, например, в глубоких водах Черного моря, где природное восстановление сульфат-ионов приводит к образованию сероводорода.

Концентрации молибдата и тиомолибдата в разбавленном растворе определяются следующими равновесиями.



l — жидкость, aq — водный раствор.

а. Равновесная концентрация  $\text{MoO}_4^{2-}$  равна  $1 \times 10^{-7}$  М, равновесная концентрация растворенного  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  равна  $1 \times 10^{-6}$  М. Рассчитайте равновесную молярную концентрацию  $\text{MoS}_4^{2-}$ .

Равновесная молярная концентрация  $\text{MoS}_4^{2-}$  \_\_\_\_\_

Фамилия:

Код: BLR

Растворы, содержащие  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoS}_4^{2-}$ , имеют полосы поглощения в видимой области с максимумами 395 и 468 нм. Остальные ионы и сероводород в видимой области не поглощают. Молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon$ ) 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

б. Рассмотрите неравновесный раствор, в котором из молибденсодержащих ионов присутствуют только  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ . Общая концентрация Мо в растворе равна  $6.0 \times 10^{-6}$  М. Оптическая плотность этого раствора при длине оптического пути 10.0 см составляет 0.365 при 468 нм и 0.213 при 395 нм. Рассчитайте молярные концентрации молибденсодержащих частиц в этом растворе.

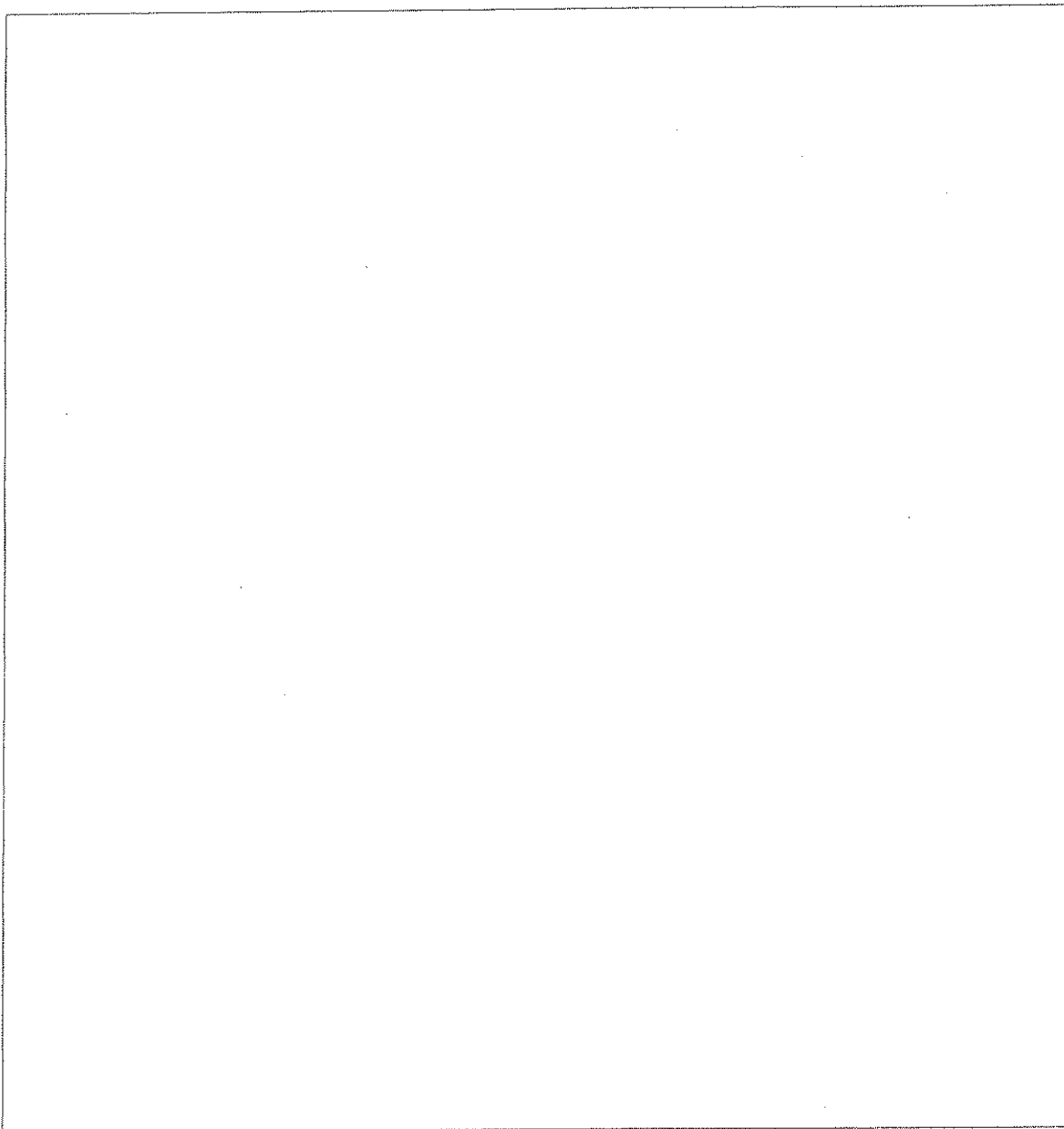
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

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

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

с. Раствор с начальной концентрацией  $\text{MoS}_4^{2-}$ , равной  $2.0 \times 10^{-7}$  М, подвергается гидролизу в закрытой системе так, что весь образующийся  $\text{H}_2\text{S}$  остается в растворе до достижения равновесия. Рассчитайте равновесные молярные концентрации  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  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  $\text{MoS}_4^{2-}$ ), в этом растворе. Диссоциацией сероводорода на ионы пренебречь. (Одна треть баллов дается за шесть независимых алгебраических уравнений и две трети за правильные численные значения молярных концентраций.)

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



Фамилия:

Код: BLK

ii. Сделав разумные допущения, рассчитайте равновесные молярные концентрации указанных частиц. Ответ дайте с двумя значащими цифрами.

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

**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 (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. Определите и запишите ниже кружочки какого типа соответствуют какому элементу, входящему в состав YBCO.

● = \_\_\_\_\_.

○ = \_\_\_\_\_.

⊗ = \_\_\_\_\_.

⊙ = \_\_\_\_\_.

Фамилия:

Код: BLR

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

**б.** 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 YBCO, считая, что  $a = b = (c/3)$ .

$a =$  \_\_\_\_\_  
 $c =$  \_\_\_\_\_

**с.** Рассчитайте плотность образца YBCO ( $\delta = 0.25$ ) в  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Если вы не смогли рассчитать значения параметров ячейки  $a$  и  $c$  в пункте (б), используйте следующие величины:  $a = 500$  пм,  $c = 1500$  пм.

Плотность = \_\_\_\_\_  $\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$ .

d. При растворении YBCO в водном растворе HCl с концентрацией 1.0 M наблюдается выделение O<sub>2</sub>. Если этот раствор прокипятить в течение 10 минут для удаления растворенных в нем газов, охладить, а затем добавить избыток раствора KI, то его окраска изменяется на желто-коричневую. Полученный раствор может быть оттитрован тиосульфатом в присутствии крахмала. Если YBCO растворять непосредственно в водном растворе, который содержит одновременно KI и HCl (оба в концентрации 1 M) в атмосфере аргона, то окраска раствора также изменяется на желто-коричневую, однако газовыделения при этом не наблюдается.

i. Запишите в **ионном** виде уравнение (с коэффициентами) реакции растворения твердого YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> в водном растворе HCl, при которой происходит выделение O<sub>2</sub>.

ii. Раствор из п. (i) прокипятили для удаления кислорода, а затем добавили избыток водного раствора KI. Запишите в **ионном** виде уравнение (с коэффициентами) реакции, протекающей при этом. Учтите, что в растворе кислая среда.

Фамилия:

Код:

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

iv. Запишите в **ионном** виде уравнение (с коэффициентами) реакции, которая происходит при растворении твердого  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  в водном растворе, содержащем HCl и избыток KI, в атмосфере Ar.



Фамилия.

Код:

е. Было получено два абсолютно идентичных образца YBCO с неизвестным значением  $\delta$ . Один из них растворили в 5 мл водного раствора HCl (1.0 M, избыток), при этом происходило выделение O<sub>2</sub>. Полученный раствор прокипятили для удаления растворенных газов и охладили, затем к нему добавили 10 мл 0.7 M раствора KI в атмосфере аргона. На титрование полученного раствора с использованием крахмала как индикатора 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 Ar. На титрование полученного раствора с использованием крахмала как индикатора было израсходовано  $1.696 \cdot 10^{-4}$  моль тиосульфата.

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

$n(\text{Cu}) =$  \_\_\_\_\_ моль.

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

$\delta =$  \_\_\_\_\_.

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: \_\_\_\_\_

**ЗАДАЧА 5**

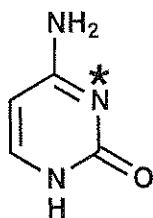
**7.0 баллов**

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	очки	баллы
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0

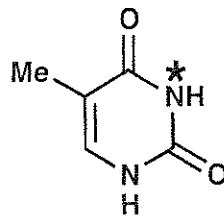
Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) – одна из важнейших молекул жизни. В этой задаче рассматриваются пути модификации структуры ДНК, происходящие как в природе, так и придуманные человеком.

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.

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



С



Т

(і)

С

Т

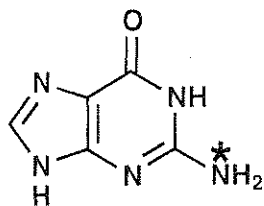
іі. **Приведите** две резонансные структуры молекулы, выбранной вами в ответе на вопрос і, которые служат обоснованием вашего выбора. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах в этих структурах.

(іі)

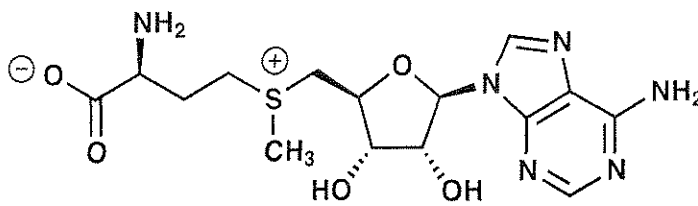
Фамилия:

Код: BLK

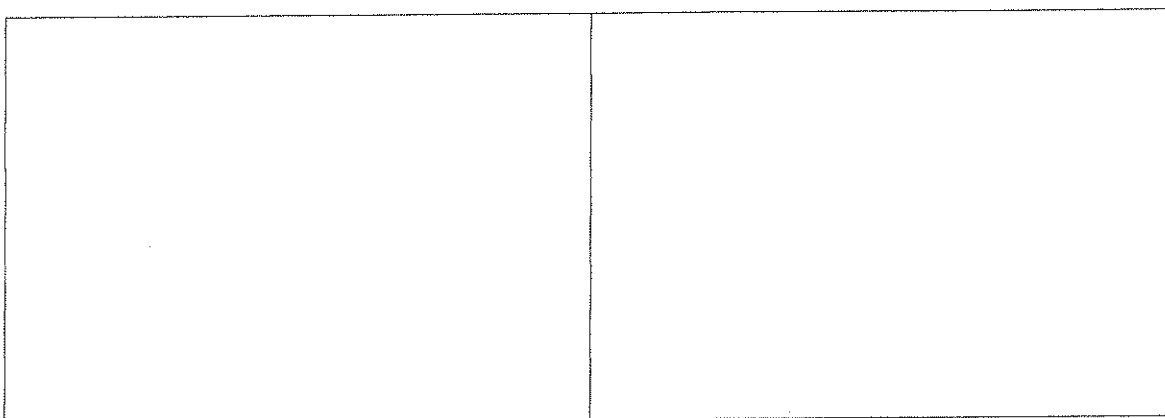
б. Один из основных путей модификации ДНК в природе – метилирование гуанина (G) по атому азота (помечен \*) S-аденозилметионином (SAM). Изобразите структурные формулы обоих продуктов реакции между гуанином и SAM.



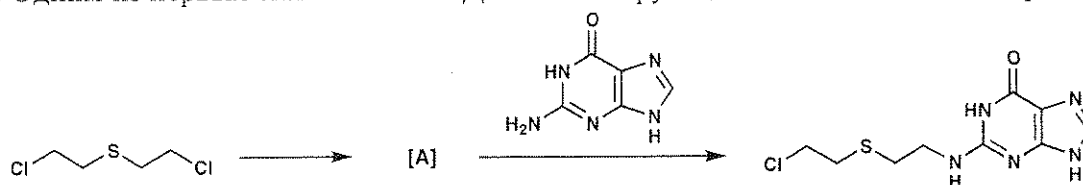
G



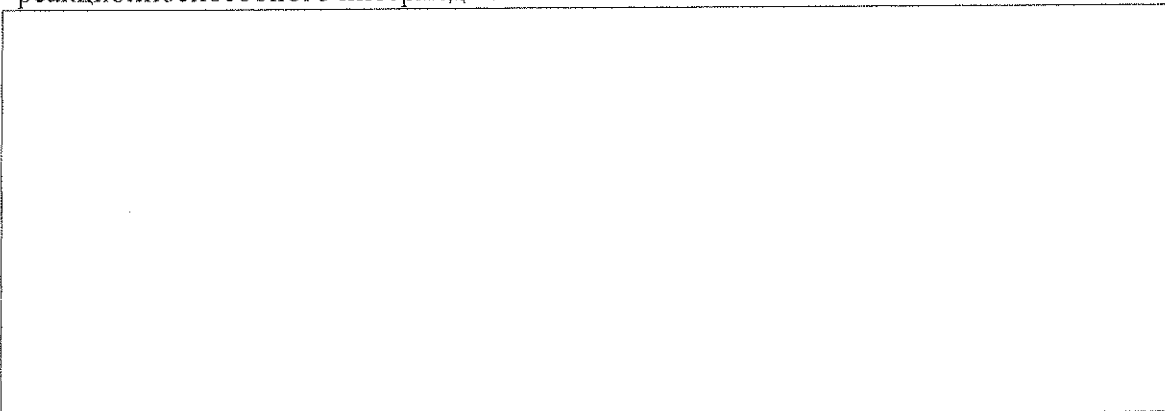
SAM



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

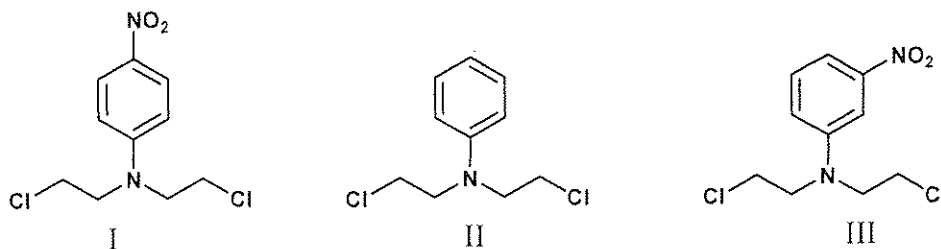


Сначала иприт во внутримолекулярной реакции образует высокореакционный интермедиат **A**, который непосредственно алкилирует ДНК с образованием продукта, указанного на схеме. Нарисуйте структурную формулу реакционноспособного интермедиата **A**.



d. Азотистые аналоги иприта реагируют с ДНК аналогично (смотри пункт 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 римской цифрой) наиболее активный и наименее активный азотистый аналог иприта из каждой приведенной ниже серии.

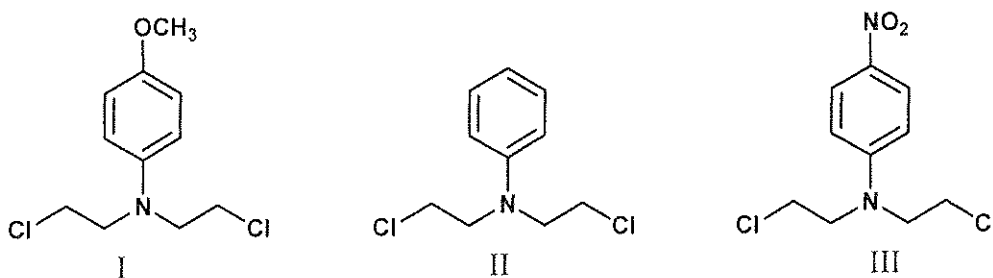
i.



Наиболее активный:

Наименее активный:

ii.



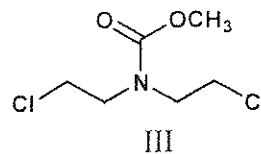
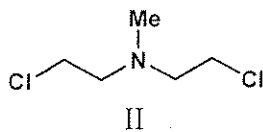
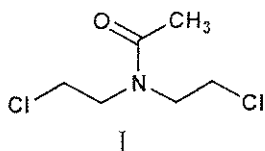
Наиболее активный:

Наименее активный:

Фамилия:

Код:

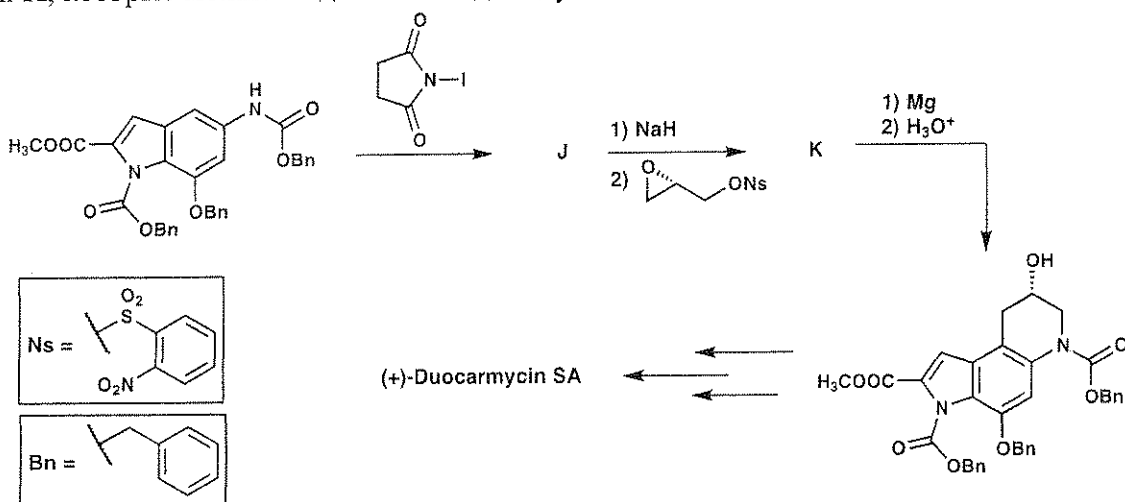
iii.



Наиболее активный:

Наименее активный:

е. В качестве ДНК-алкилирующих агентов могут выступать и некоторые другие классы природных соединений. 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.

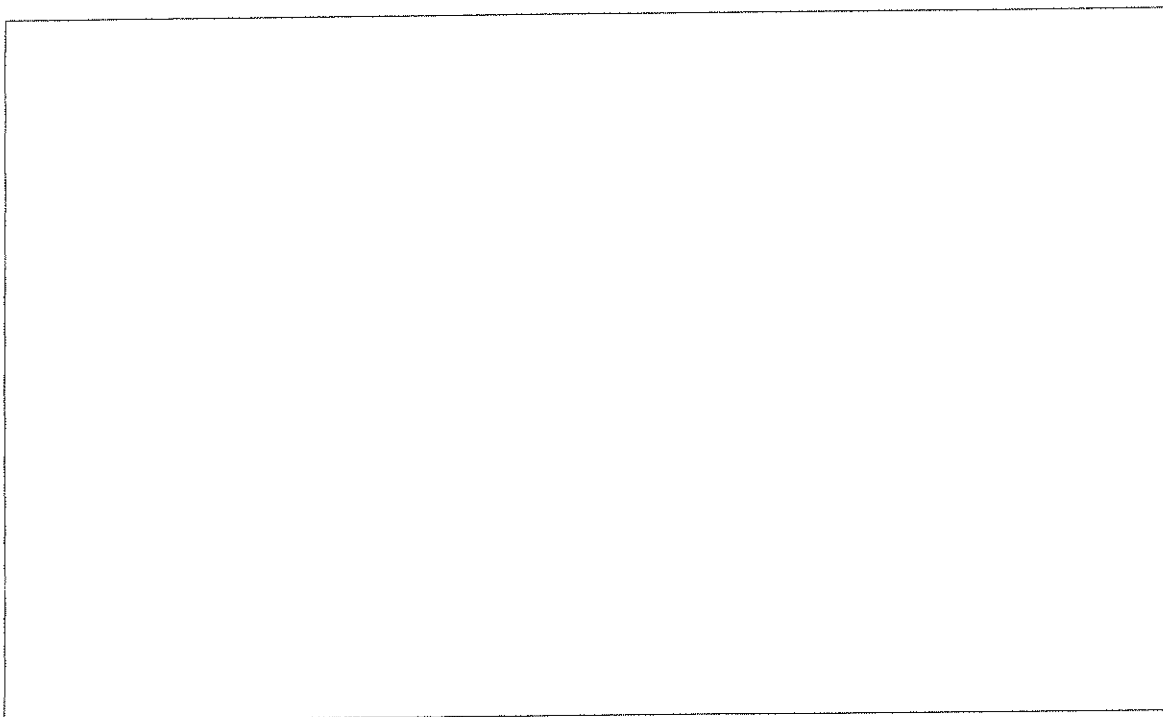
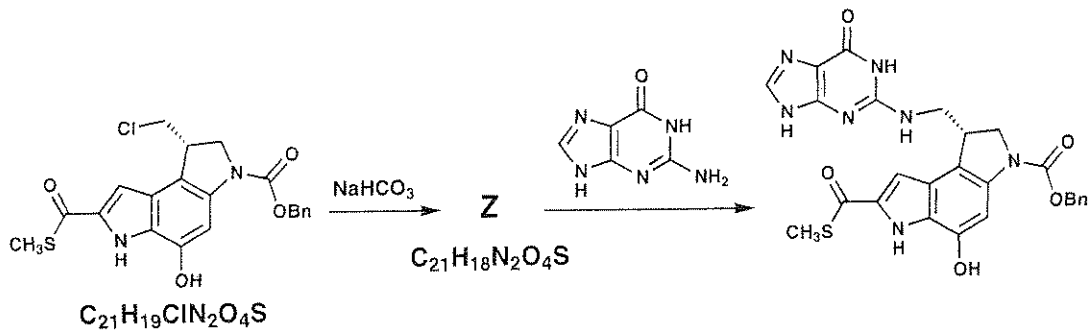


<b>J</b>	<b>K</b>
----------	----------

Фамилия:

Код: BLR

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

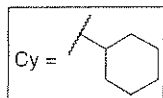
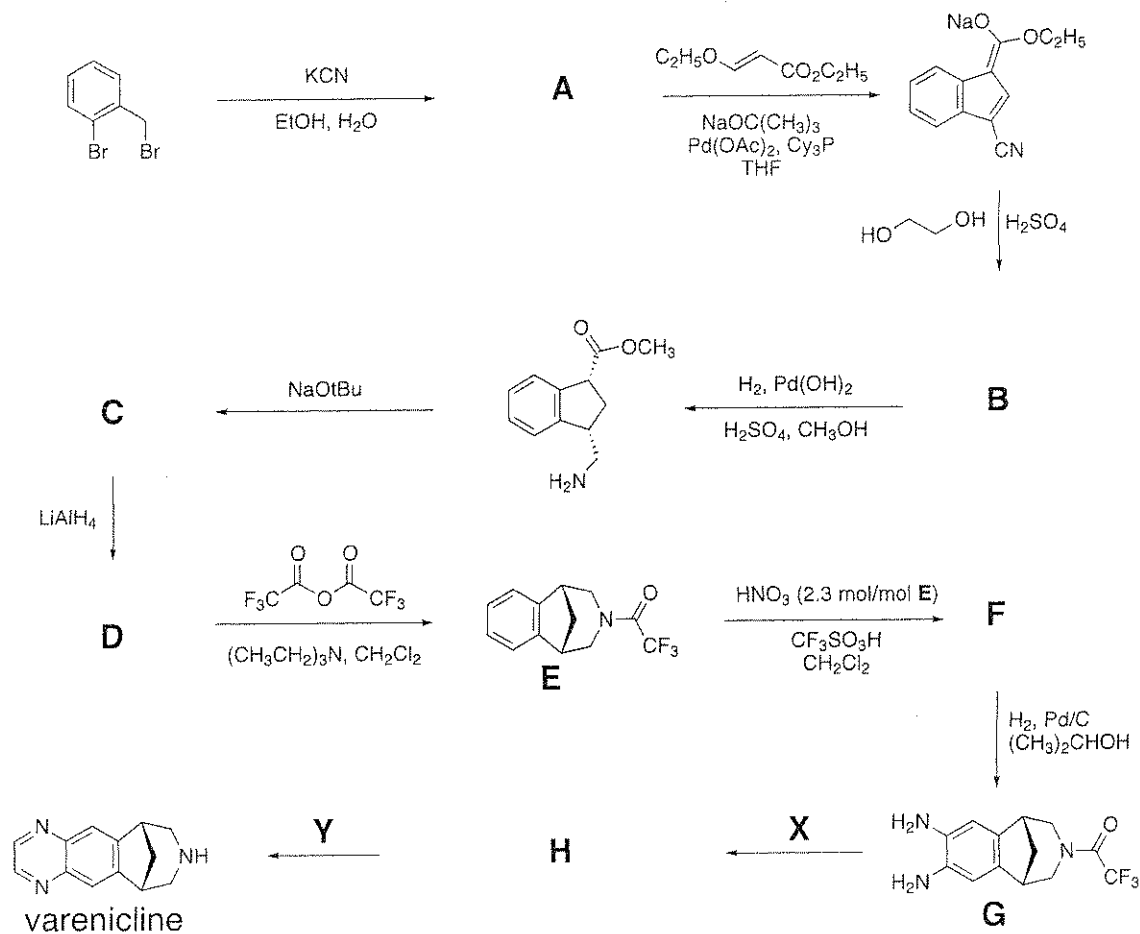


ЗАДАЧА 6

6.6 балла

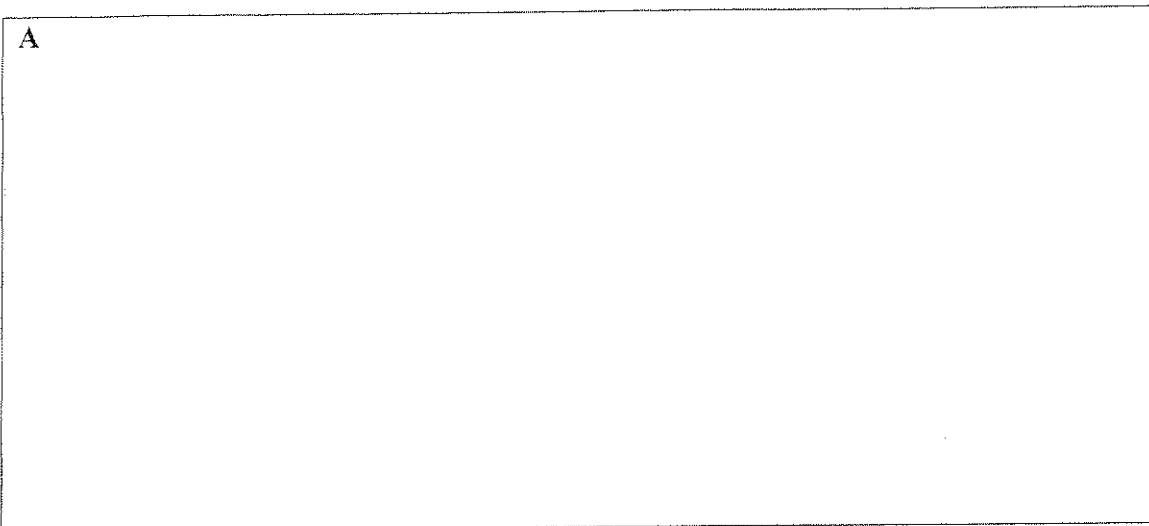
a	b	c	d	очки	баллы
2	4	6	8	20	6.6

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



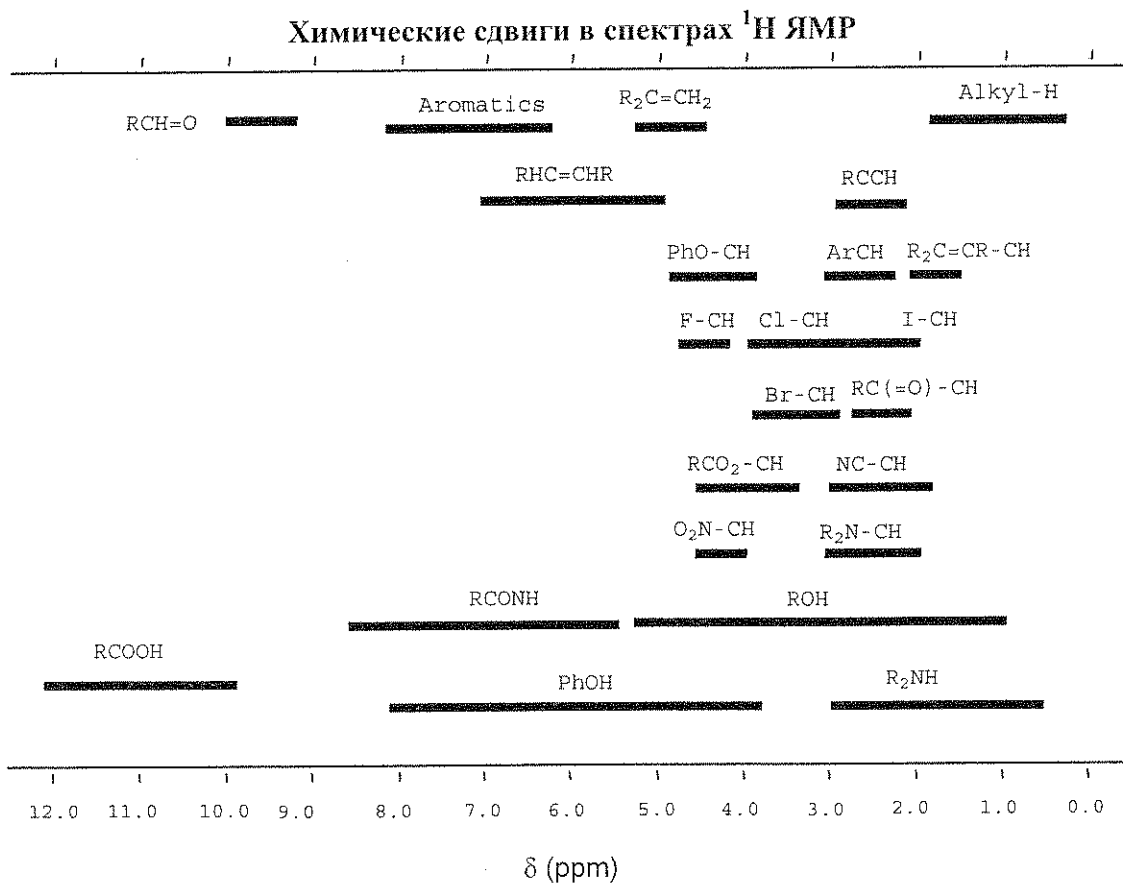
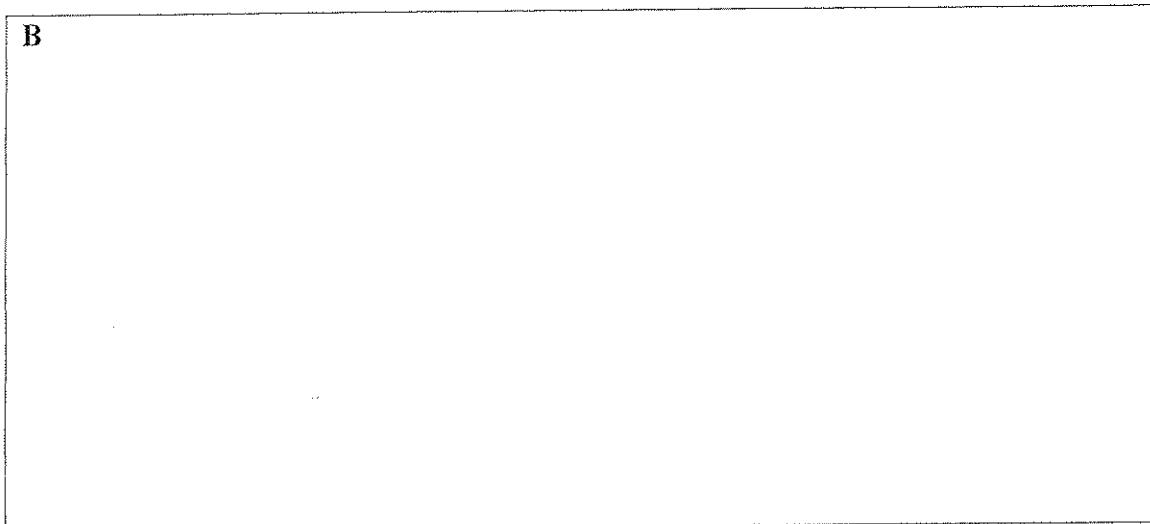
Код: BLR.

а. Нарисуйте структурную формулу соединения А.





в. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР соединения **B** 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). Нарисуйте структурную формулу **B**, согласующуюся с этими данными.



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

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

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

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

**ЗАДАЧА 7**

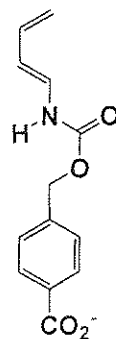
7.5 % баллов

a	b	c	d	e	f	очки	баллы
9	15	8	6	8	6	52	7.5

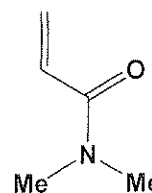
Недавно был получен искусственный фермент, связывающий два субстрата, показанных ниже, и катализирующий реакцию Дильса-Альдера между ними.

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

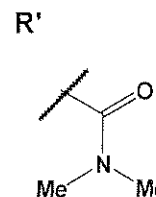
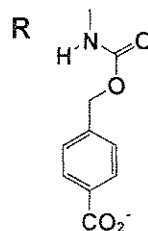
**i.** Изобразите структурные формулы **любых** двух продуктов, являющихся **региоизомерами** по отношению друг к другу. Используйте клинья (  $\blacktriangleright$  ) и штрихи (  $\dashv$  ) для указания стереохимии обоих продуктов. Используйте **R** и **R'** для обозначения приведенных ниже фрагментов,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



Диен



Диенофил



--	--

Фамилия:

Код:

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

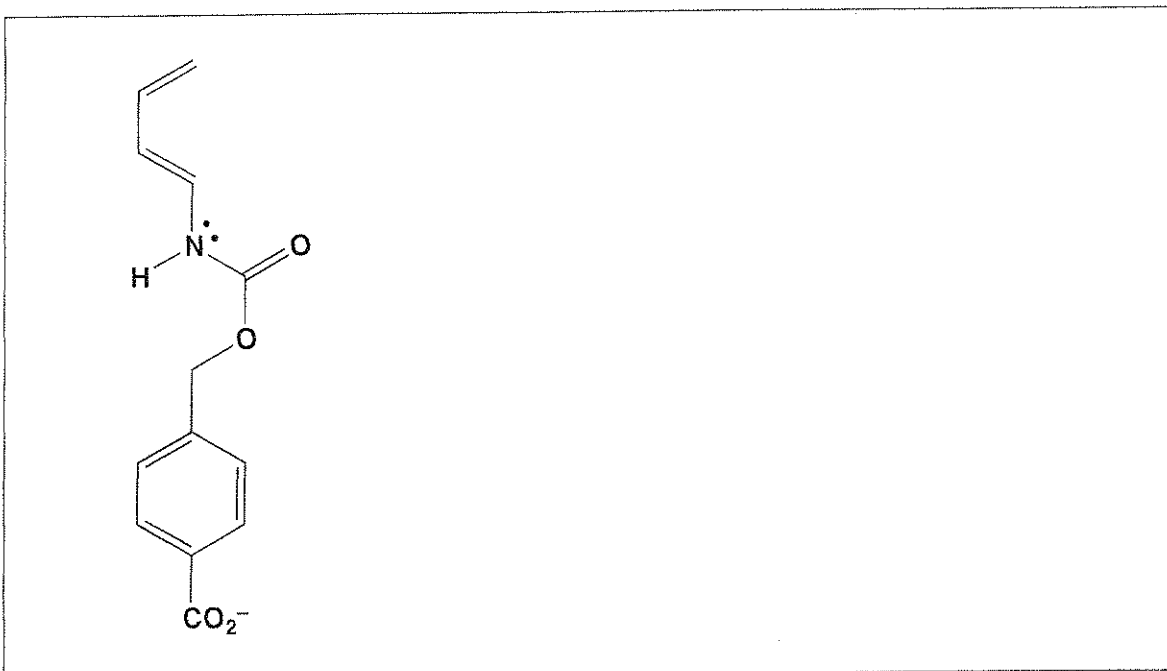
--	--

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

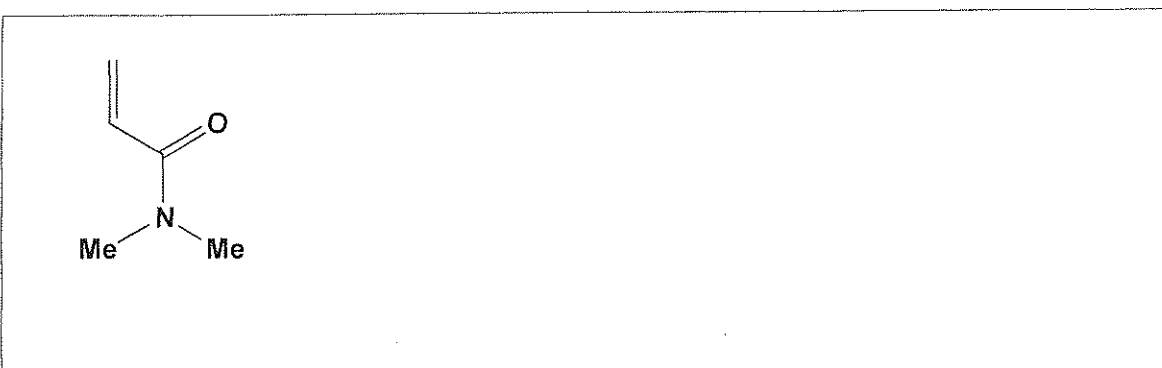
--	--

**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 прямоугольниках) приведены структуры диена и диенофила, рассмотренные в части (а).

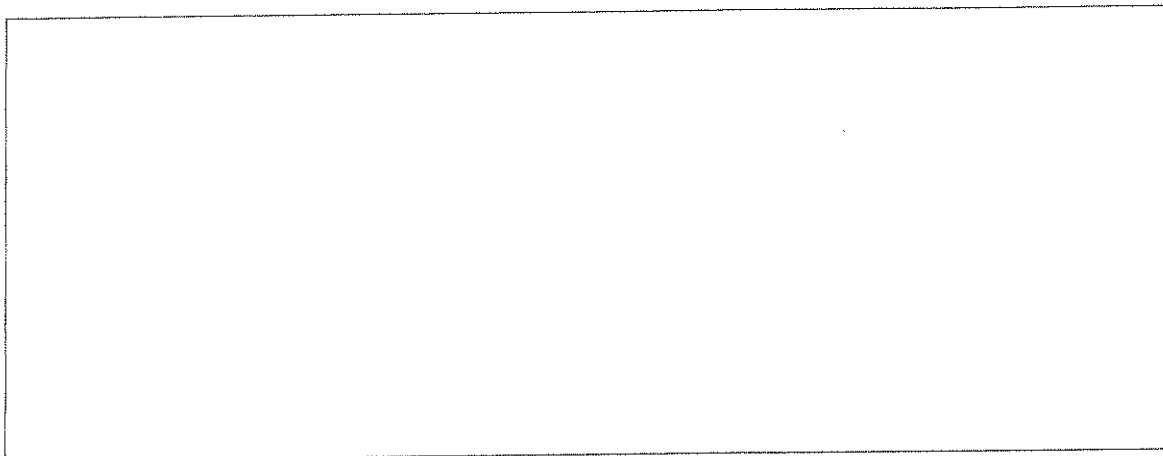
**г.** Обведите кружочком атом углерода диена, обладающий повышенной электронной плотностью. Рядом с диеном изобразите одну его резонансную структуру, подтверждающую ваш ответ. Укажите все отличные от нуля формальные заряды на атомах изображенной вами резонансной структуры.



**д.** Обведите в кружочком 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 структурную формулу этого продукта без учета стереохимии. Используйте **R** и **R'** для обозначения фрагментов, которые не изменяются в ходе реакции (так же, как в п. (i))

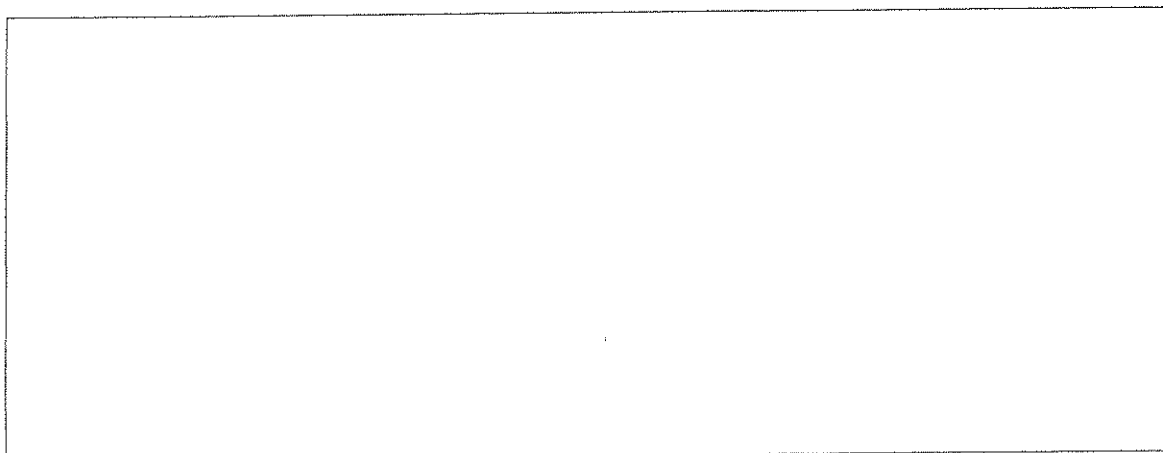
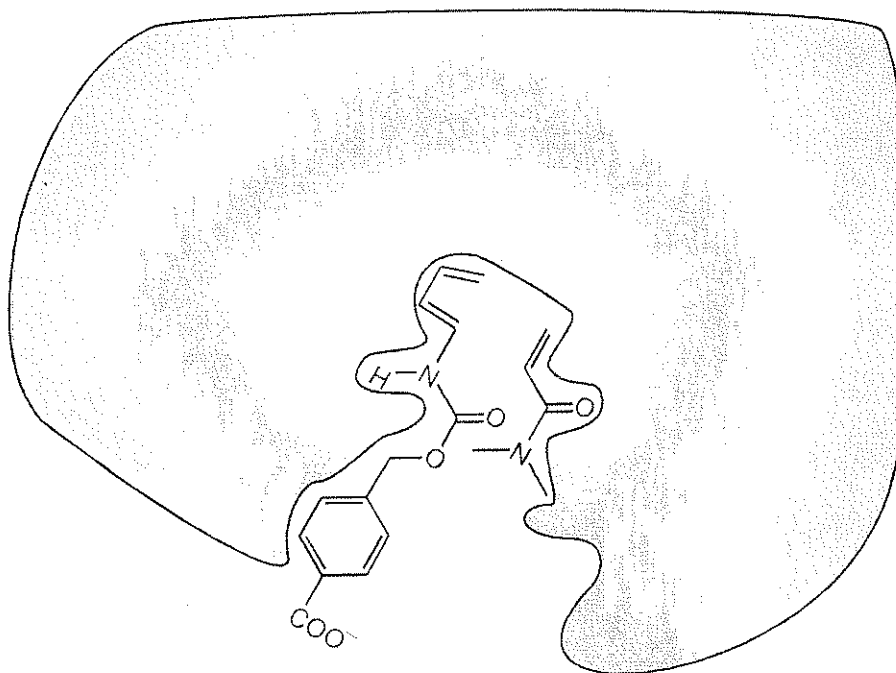


Фамилия.

Код:

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



Фамилия:

Код:

d. Проанализируйте каждое из приведенных ниже утверждений о ферментах. Для каждого из утверждений укажите, является оно истинным или ложным. (обведите кружочком “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.

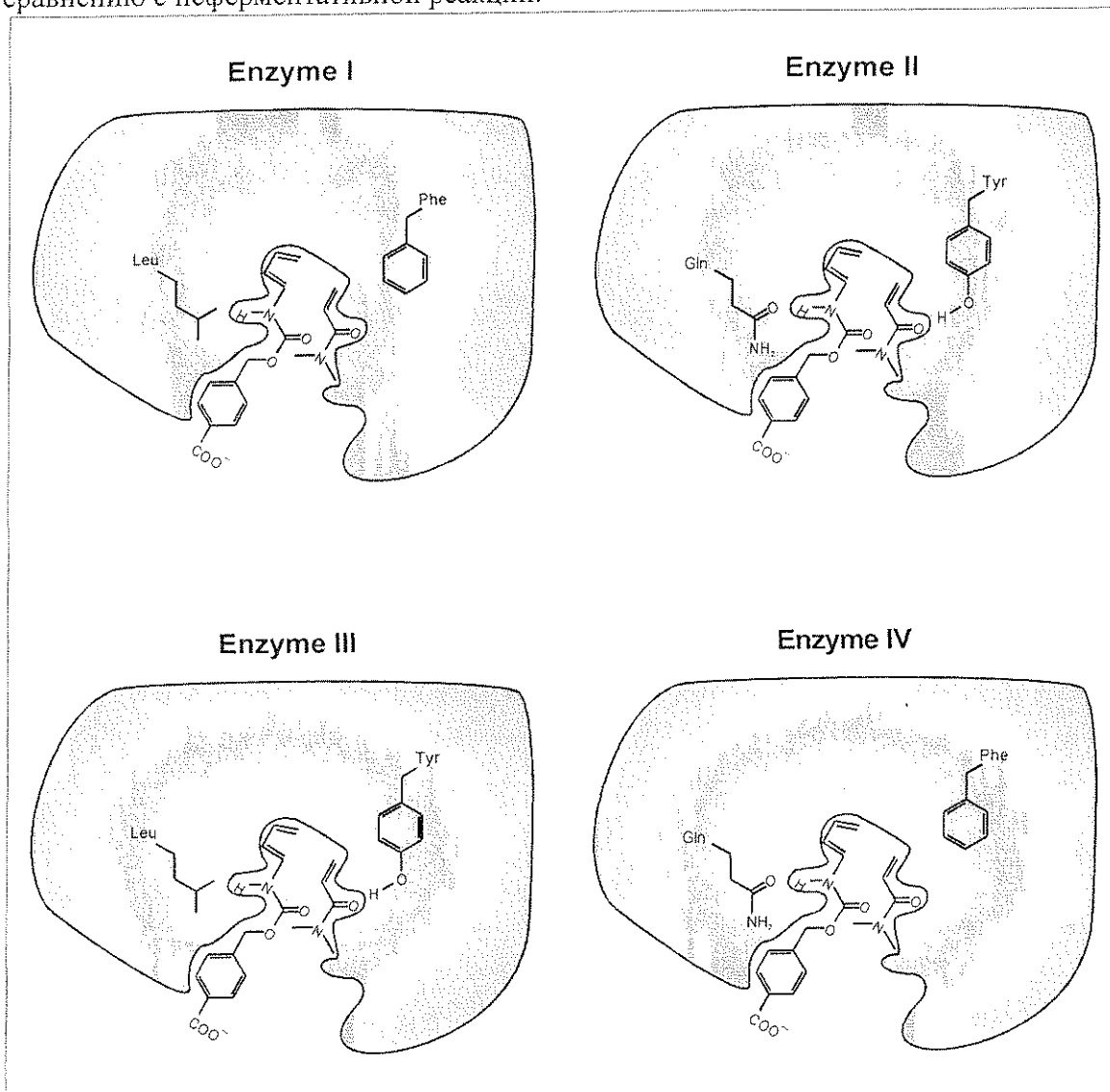
**Истина**

**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 (запишите римскую цифру) тот, каталитическое действие которого приведет к наибольшему ускорению по сравнению с неферментативной реакцией.

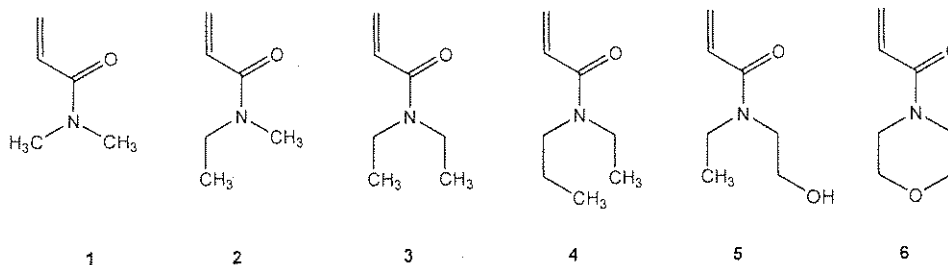


Фермент номер \_\_\_\_\_

Фамилия:

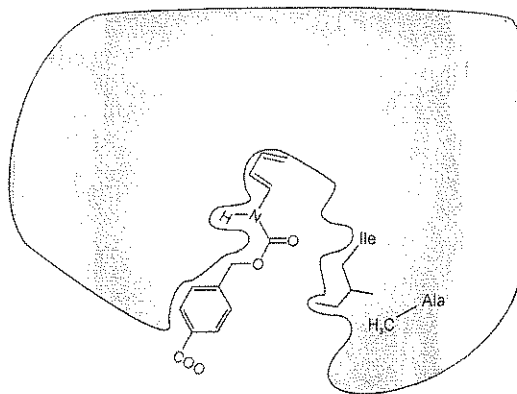
Код:

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

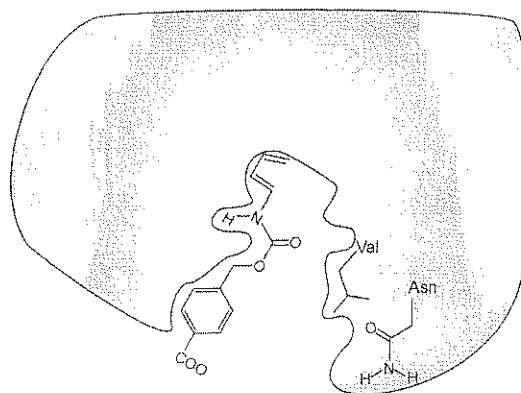


Диенофил 1 реагировал наиболее быстро в случае фермента V. В то же время, наибольшая скорость реакции в случае фермента VI наблюдалась для другого диенофила. Из шести приведенных выше диенофилов выберите (укажите номер арабской цифрой) тот, реакция Дильса-Альдера с которым будет протекать наиболее быстро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

Enzyme V



Enzyme VI



Диенофил номер \_\_\_\_\_

Фамилия:

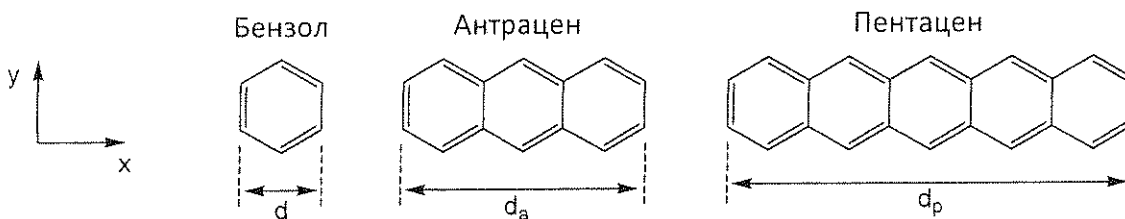
Код:

**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:

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

Фамилия:

Код: BLR

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)  
↑↓ (9; 1)  
↑↓ (2; 2)  
↑↓ (1; 2)  
↑↓ (8; 1)  
↑↓ (7; 1)  
↑↓ (6; 1)  
↑↓ (5; 1)  
↑↓ (4; 1)  
↑↓ (3; 1)  
↑↓ (2; 1)  
↑↓ (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  $\pi$ -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, 2) для высшего занятого уровня и (3, 2) для низшего вакантного уровня этих двух молекул (эти значения не обязательно совпадают с истинными).

Фамилия: \_\_\_\_\_

Код: \_\_\_\_\_

$\Delta E$  для бензола: \_\_\_\_\_

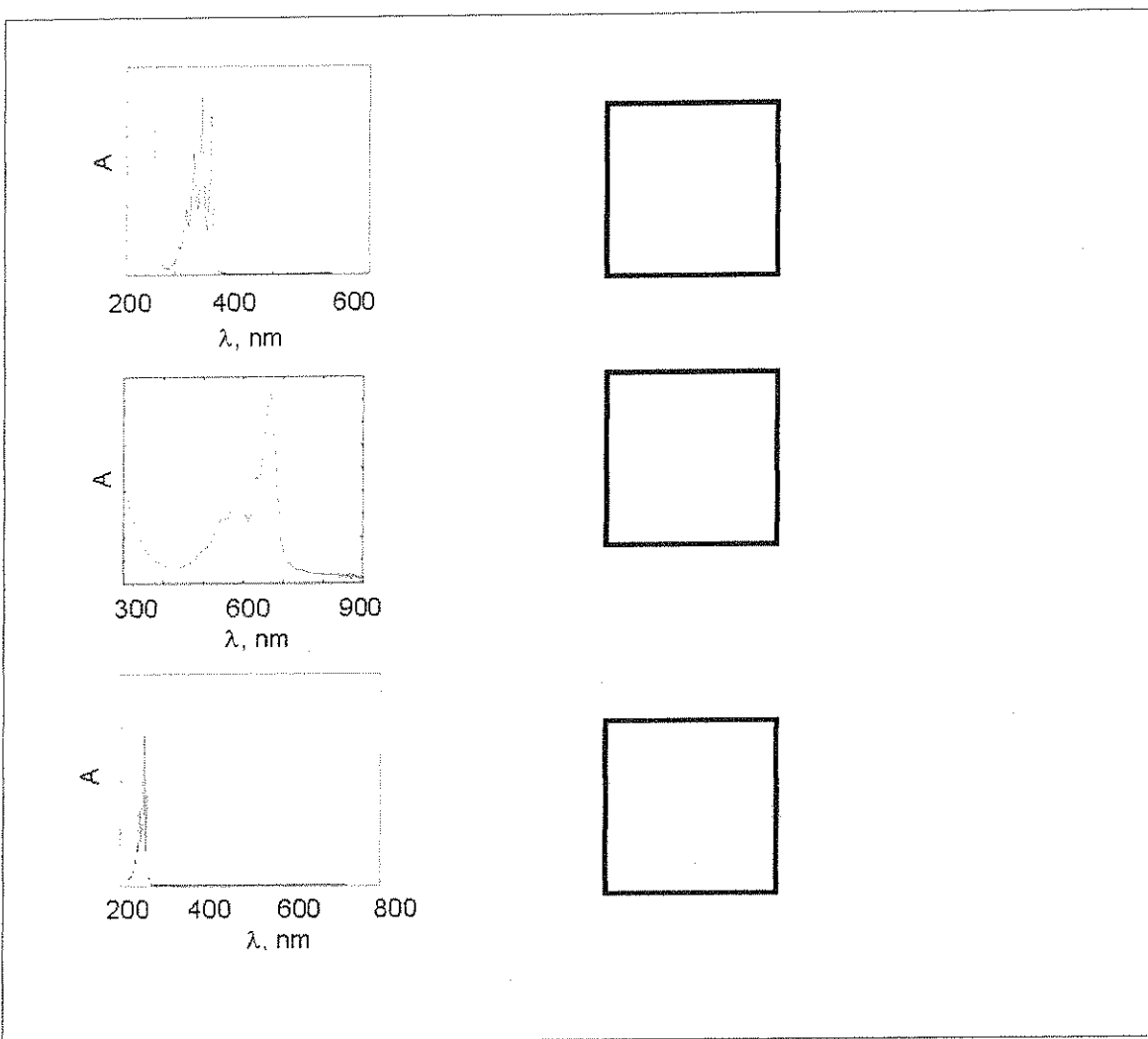
$\Delta E$  для антрацена: \_\_\_\_\_

$\Delta E$  для пентацена: \_\_\_\_\_

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.

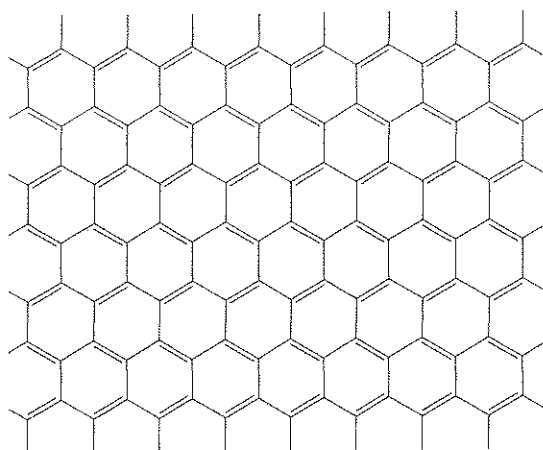


с. Графен – это двумерная решетка, состоящая из атомов углерода, соединенных в шестиугольники. Его можно рассматривать как предельный случай ПАУ с очень большими размерами в обоих измерениях. За открытие графена Нобелевскую премию в 2010 году получили Андрей Гейм и Константин Новоселов.

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

Фамилия.

Код:



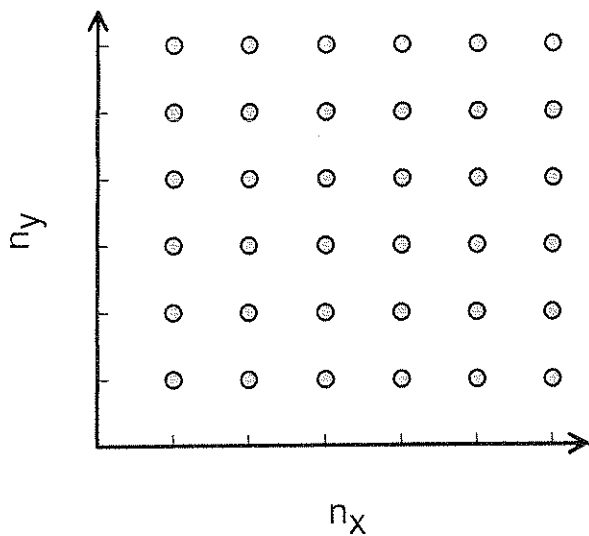
i. Площадь одного углеродного шестиугольника примерно равна  $52400 \text{ пм}^2$ .  
Рассчитайте число  $\pi$ -электронов в листе графена размером  $25 \text{ нм} \times 25 \text{ нм}$ . Числом  $\pi$ -электронов на краю листа можно пренебречь.

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 × 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, если у вас нет решения п. (i), используйте значение 1000 (которое отнюдь не обязано быть верным).



Энергия уровня Ферми \_\_\_\_\_

**iii.** Электропроводность графеноподобных материалов обратно пропорциональна разности энергий  $\Delta E$  между высшим занятым и низшим свободным уровнями энергии  $\pi$ -электронов. Сравните (укажите, меньше, равна или больше) электропроводность квадратного листа графена размером  $25 \text{ нм} \times 25 \text{ нм}$  с электропроводностью листа графена  $1 \text{ м} \times 1 \text{ м}$  при одинаковой температуре. Обведите кружком правильный ответ.

меньше

равна

больше