



Сборы кандидатов в команду России на 44 МХО

ОТБОРОЧНАЯ ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

26 мая 2012 года

Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова
Химический факультет

Фамилия _____

Задача 1. Неорганическая химия (9 баллов)

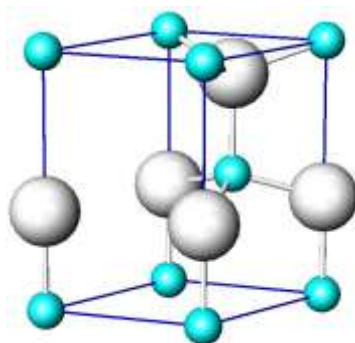
Вопрос №	1	2	3	4	5	Итого:
Очки	15	20	10	15	20	80

1. Напишите формулу катиона диамминдипиридиндихлороплатины(IV) и изобразите все его изомеры (включая оптические).

Формула:

Изомеры:

2. На рисунке представлен фрагмент структуры бинарного соединения АВ. Назовите структурный тип, определите координационный полиэдр и координационные числа катиона и аниона, число структурных единиц на элементарную ячейку. Приведите пример двух веществ, кристаллизующихся в данном структурном типе. $a = b = 382$ пм, $c = 622$ пм



Фамилия _____

Структурный тип: Координационный полиэдр: Координационные числа: катион _____ анион _____ Число структурных единиц на элементарную ячейку: Примеры:

3. В структуре шпинели $B^{II}A^{III}_2O_4$ существуют два типа пустот в катионной подрешетке – октаэдрические и тетраэдрические. В «нормальной» шпинели октаэдрические пустоты занимают катионы A^{III} , а в обращенной – наполовину ионами B^{II} и A^{III} . Определите тип шпинели Fe_3O_4 . Поясните ответ.

Тип шпинели

4. Даны комплексы кобальта с различными лигандами.



Расположите лиганды в спектрохимический ряд по увеличению энергии расщепления. Какой из этих комплексов будет неустойчив в водном растворе? Что с ним будет происходить? Запишите уравнение реакции. Предложите схему синтеза этого комплекса. Запишите выражение для ЭСКП для этого комплекса.

Ряд комплексов: Неустойчивый Уравнение реакции
--

Фамилия _____

Схема синтеза

ЭСКП

5. Можно ли разрушить хлорид гексаамминкобальта(III) длительным кипячением с:

- а) азотной кислотой
- б) раствором гидроксида натрия
- в) раствором цианида калия

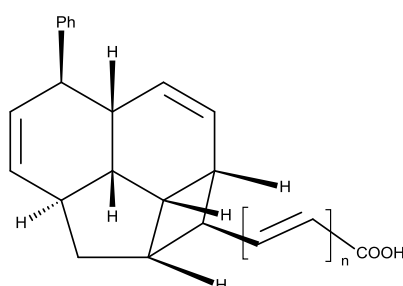
Ответ поясните.

Фамилия _____

Задача 2. Поэтапный синтез эндиандровых кислот (9 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	5	6	7	8	Итого:
Очки	1	2	1	3	1	1	1	2.2	12.2

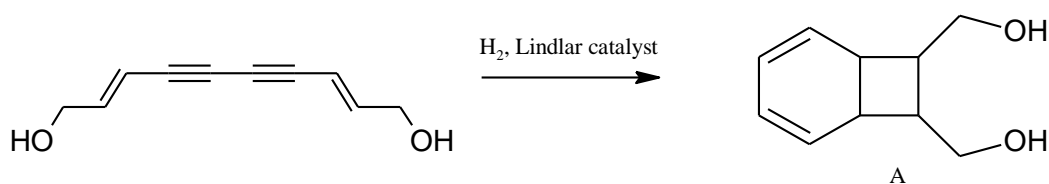
Эндиандровые кислоты, выделенные в начале 80-х годов из австралийского дерева *Endiandra introrsa*, своей необычной структурой сразу привлекли интерес синтетиков. Группа Николау получила эти соединения с использованием двух принципиально различных подходов: поэтапного и биомиметического. Биомиметический подход оказался крайне эффективным и позволил провести сборку циклов в одну стадию, однако поэтапный подход, которому посвящена данная задача, также содержит ряд интересных превращений.



Эндиандровая кислота А (n=0) и В (n=1)

1. Сколько стереоцентров содержат эндиандровые кислоты А и В?

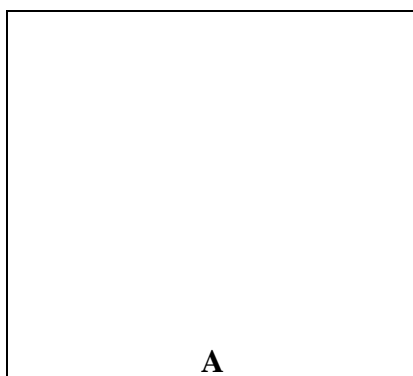
Поэтапный синтез начинается с восстановления диацетиленового спирта водородом над катализатором Линдлара с образованием бициклического диола А.



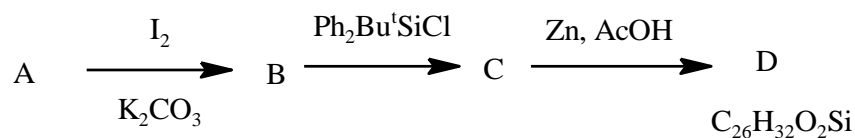
2. Предложите механизм образования А; для каждой электроциклической реакции укажите её тип (дис- или конротаторный; превращение является термическим).

Фамилия _____

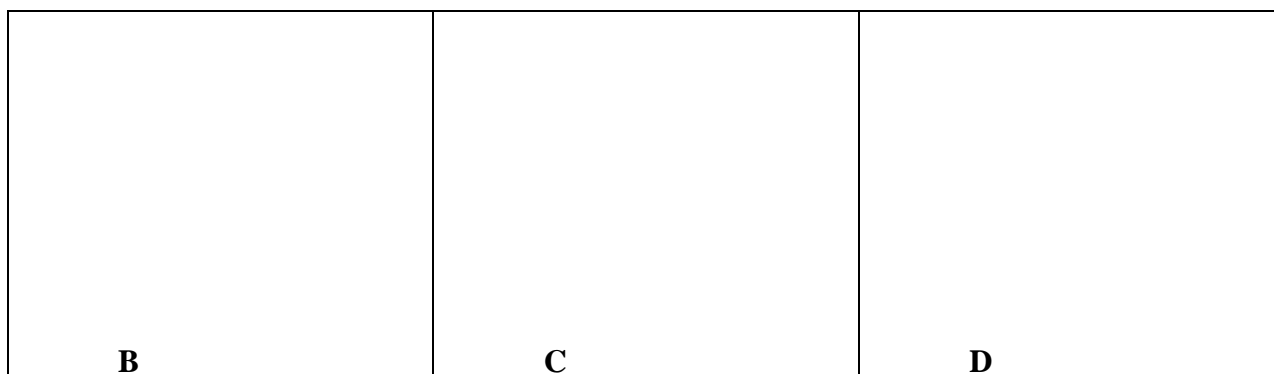
3. Предложите структуру A с учётом стереохимии.



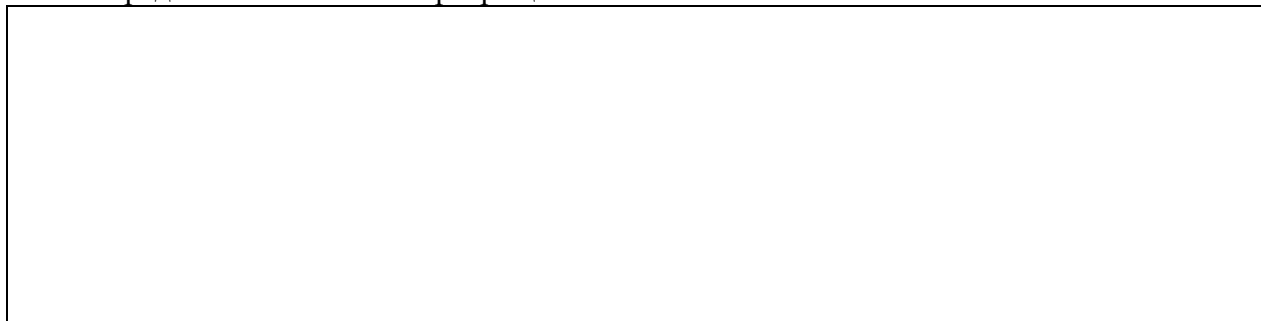
Для дальнейшего синтеза было необходимо защитить одну из гидроксильных групп. Тем не менее, поскольку гидроксильные группы A крайне слабо отличаются по реакционной способности, пришлось использовать нестандартный метод, изображённый на схеме:



4. Определите структуры B, C и D с учётом стереохимии.



5. Предложите механизм превращения A в B.



Полученный таким образом D в результате ряда тривиальных превращений был переведён в соединение E. Нагревание E позволило получить промежуточное соединение F, модификация функциональных групп которого привела к получению эндиандровых кислот A и B.

Фамилия _____

Задача 3. Аналитическая химия (9 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	Итого:
Очки	10	10	10	10	40

10.00 мл 0.1000 М раствора карбоната натрия титровали соляной кислотой (0.09852 М).
Для угольной кислоты: $K_1 = 4.5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 5.0 \cdot 10^{-11}$.

1. Каким стал рН раствора после добавления 10.15 мл раствора HCl? Все значения рН представляйте с двумя значащими цифрами после запятой.

Расчёты

Ответ:

2. Каким стал рН раствора после добавления 15.75 мл HCl?

Расчёты

Ответ:

Фамилия _____

3. Рассчитайте pH в конечной точке титрования $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{HCl}$, если в этих условиях растворимость CO_2 в воде составляет $4.5 \cdot 10^{-2}$ М.

Расчёты

Ответ:

4. Как изменится рассчитанное в п. 3 значение pH, если учесть эффект ионной силы? Коэффициенты активности ионов при этой ионной силе: $\gamma_{\text{H}^+} = 0.87$, $\gamma_{\text{HCO}_3^-} = 0.82$. Константы кислотности K_1 и K_2 считать термодинамическими. Принять, что $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$.

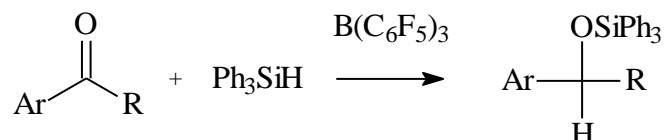
Расчёты

Ответ:

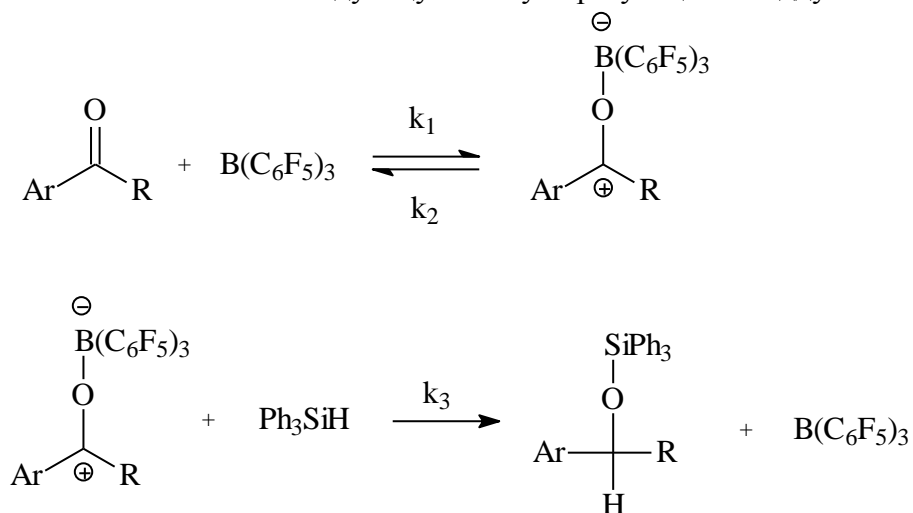
Задача 4. Химическая кинетика (7 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	Итого:
Очки	1	3.5	1	1.5	7

В присутствии кислоты Льюиса – трис(перфторфенил)борана – ароматические кетоны вступают в реакцию присоединения с органосиланами с образованием силиловых эфиров в соответствии с уравнением:



Предложенный для этой реакции механизм включает стадию активации карбонильного соединения кислотой Льюиса и последующую атаку образующегося аддукта силаном:

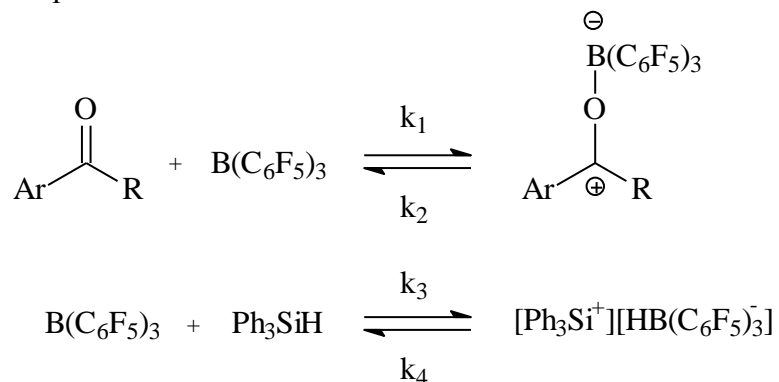


Известно, что равновесие в реакции образования аддуктов кетон-боран устанавливается гораздо быстрее, чем протекают все остальные реакции в данной системе.

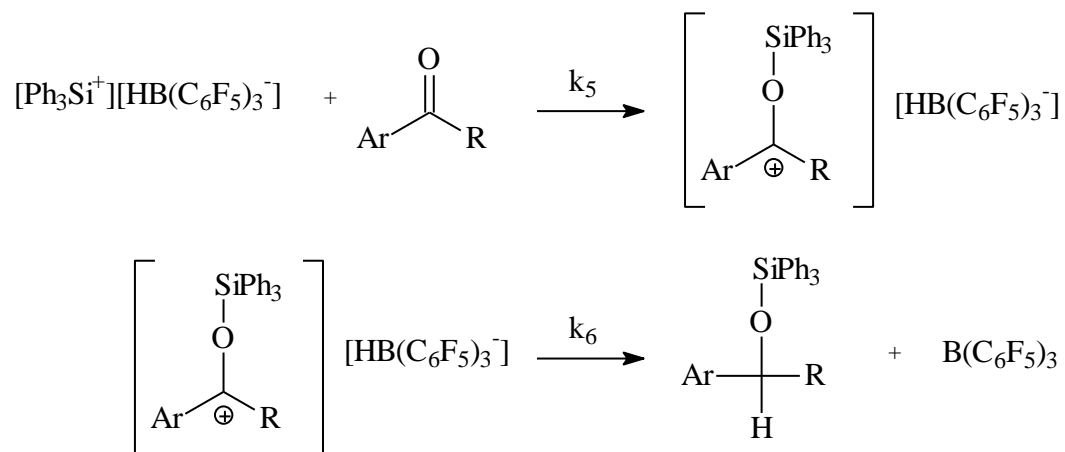
- Используя квазиравновесное приближение, выразите скорость образования продукта реакции через **текущие** концентрации кетона и силана и **общую** концентрацию борана. Здесь и далее для обозначения кетона используйте букву **A**, силана – букву **S**, борана – **B**, продукта реакции – **P**. Для интермедиатов используйте обозначения по своему усмотрению. Для обозначения текущей концентрации используйте квадратные скобки [], для обозначения общей концентрации – букву **c**.

Ответ: $\frac{d[P]}{dt} =$

Однако предложенный механизм вступает в противоречие с целым рядом экспериментальных фактов, самым важным из которых является то, что скорость реакции при заданном количестве добавленного в реакционную смесь катализатора уменьшается при увеличении концентрации кетона. Для объяснения этого явления было предположено, что роль катализатора сводится к активации не кетона, а силана. Механизм реакции в соответствии с этим предположением выглядит так:



Фамилия _____



2. Определите, какая из стадий – с константой скорости k_3 или k_5 – является лимитирующей. Для этого выразите скорость образования продукта реакции через **текущие** концентрации кетона и силана и **общую** концентрацию борана в двух случаях:

а) $k_5 \gg k_3$

б) $k_3, k_4 \gg k_5$

В каком случае, а) или б), зависимость скорости реакции от концентрации кетона согласуется с обратной зависимостью скорости реакции от концентрации кетона?

а)

Фамилия _____

Ответ: $\frac{d[P]}{dt} =$

б)

Фамилия _____

Ответ: $K = \frac{[AB]}{[A][B]} =$

Фамилия _____

Задача 5. Квантовые модели полиацетиленов (8 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	5	6	Итого:
Очки	2	1	2	2	3	2	12

Применим простейшие квантовые модели к молекулам с сопряжёнными тройными связями.

1. Опишите электронную структуру полиина $C_{10}H_2$, используя подходящую с вашей точки зрения модель. Изобразите схему энергетических уровней, определите номер высшего заполненного электронного уровня и рассчитайте геометрический параметр вашей модели, если максимум в спектре поглощения приходится на 251 нм.

$n =$

$L =$

2. Учитывая, что длины связей $C\equiv C$ и $C-C$ составляют 1,21 Å и 1,54 Å соответственно, сравните значение полученного вами параметра с размером молекулы. В случае расхождения предположите, с чем это может быть связано.

$L_{\text{мол}} =$

Длинноцепочечные полиины представляют интерес как перспективные полупроводники. Оцените длину цепи, достаточную для того, чтобы полиин проявлял свойства полупроводника. Для этого:

Фамилия _____

3. Выведите формулу для зависимости энергии перехода между высшим заполненным и низшим свободным электронными уровнями от числа тройных связей. Примите, что ширина ящика равна сумме длин связей.

$\Delta E =$

4. У узкозонных полупроводников ширина запрещённой зоны составляет менее 0,3 эВ. Ширина запрещённой зоны для полиинов будет определяться расстоянием между высшим заполненным и низшим свободным энергетическими уровнями. Используя эту информацию, оцените минимальную длину цепи, при которой полиацетилены будут проявлять свойства узкозонных полупроводников.

$N =$

Не менее интересными выглядят циклические полиины, позволяющие проиллюстрировать модель “частица на окружности”. Наименьшая устойчивая молекула такого типа содержит 10 атомов.

5. Определите количество электронов в сопряжённой системе циклического полиина C_{10} , изобразите уровни энергии и заполните их электронами.

$n_e =$

Фамилия _____

6. Используя модель “частица на окружности”, рассчитайте длину волны поглощения при переходе с высшего заполненного на низший свободный уровень. Радиус оцените из периметра молекулы. Сравните полученное значение с экспериментальным, 315 нм, и предложите одну причину для расхождения.

$\lambda =$

Уровни энергии частицы в ящике: $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$, L – длина ящика

Уровни энергии частицы на окружности: $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{2mR^2}$, R – радиус кольца, $\hbar = h/2\pi$

Константы: $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с, $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг, $c = 3,00 \cdot 10^8$ м/с

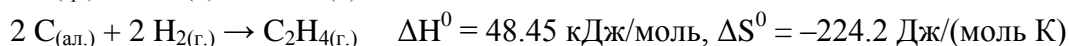
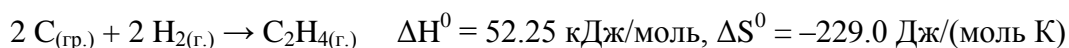
Фамилия _____

Задача 6. Фазовые состояния и фазовые переходы углерода (9 баллов)

Вопрос №	1	2	3	4	5	6	Итого:
Очки	5	1	2	3	3	4	18

Фазовые переходы углерода между различными аллотропными модификациями твёрдой фазы, жидкой и газообразной фазами происходят при довольно высоких температурах и давлениях. По этой причине многие из параметров этих переходов экспериментально определены с достаточной погрешностью. Тем не менее, в этой задаче мы постараемся рассчитать оценочные значения некоторых параметров. (Температурной зависимостью энтальпий и энтропий веществ, для простоты, пренебрежём).

Для определения энтальпии испарения графита воспользуемся термодинамическим циклом. Известны термодинамические параметры следующих реакций:



Средние энергии связей C=C, C–H и H–H равны 604, 412 и 436 кДж/моль соответственно.

1) Определите ΔH^0 испарения графита.

$\Delta H^0 = \underline{\hspace{2cm}}$ кДж/моль

Фамилия _____

2) Определите ΔH^0 и ΔS^0 перехода графит \rightarrow алмаз;

$$\Delta H^0 = \text{_____ кДж/моль}; \Delta S^0 = \text{_____ Дж/(моль К)}$$

Плотности графита и алмаза равны 2.25 и 3.51 г/см³ соответственно.

3) Какая фаза является более устойчивой при 1000 К и нормальном давлении (ответ подтвердите расчётами)? Как надо изменить давление, чтобы более устойчивой стала другая фаза?

Расчёт:

Устойчивая фаза: алмаз графит

p = _____ бар

Фамилия _____

Известны координаты тройной точки графит-жидкость-пар: $T = 4130 \text{ K}$, $p = 10,7 \text{ МПа}$

- 4) Определите ΔS^0 испарения графита и температуру сублимации при нормальном давлении.

$$\Delta S^0 = \text{_____ Дж/(моль К)}; T = \text{_____ К}$$

- 5) Определите гипотетическую температуру сублимации алмаза при атмосферном давлении. Какой процесс будет происходить при этих условиях на самом деле?

$$T = \text{_____ К}$$

Фамилия _____

Для жидкого углерода известны приблизительная плотность 1.5 г/см^3 и стандартная энтальпия образования 120 кДж/моль .

б) Рассчитайте температуру и давление в тройной точке графит-алмаз-жидкость.

$p = \text{_____ бар}; T = \text{_____ К}$

Фамилия _____

Задача 7. Биохимия (9 баллов)

Вопрос №	1.1	1.2	2	3.1	3.2	4	5	6	7	Всего
Очки	10	5	10	10	10	12,5	20	12,5	10	100

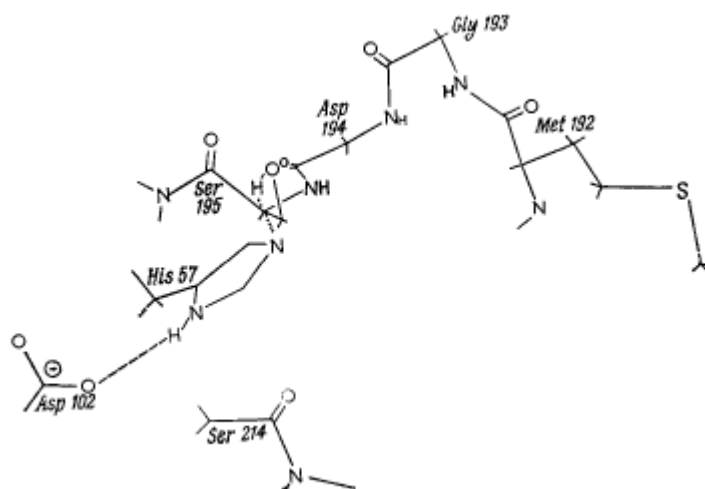
Химотрипсин (ХТ) - относится к классу сериновых протеаз. ХТ специфичен к пептидной связи при аминокислотных остатках с объемным гидрофобным боковым радикалом.

1.1. Изобразите боковые радикалы и трехбуквенные обозначения аминокислот, к которым специфичен ХТ.

1.2. Благодаря какому(им) взаимодействию(ям) происходит образование фермент-субстратного комплекса в случае ХТ?

1.1.	1.2.
------	------

Строение каталитического участка активного центра ХТ представлено на схеме.



Нуклеофильную атаку на карбонильный атом осуществляет гидроксильная группа Ser-195.

На схеме пунктиром обозначены невалентные взаимодействия между группами боковых радикалов аминокислотных остатков.

2. Какова роль остатков His-57 и Asp-102?

--

Фамилия _____

При изучении зависимости каталитической константы от pH установлено, что фермент содержит ключевую для катализа группу с рКа порядка 7. Долгие годы считалось, что этой группой является имидазол His-57. Однако в дальнейшем было установлено, что эта группа принадлежит другому аминокислотному остатку.

3.1. Предположите природу этой группы и укажите, какому аминокислотному остатку она принадлежит (учтите, что в целом в активном центре ХТ неполярная среда)?

3.2. Какая форма этой группы протонированная или депротонированная необходима для проявления ферментом каталитической активности?

3.1.	3.2.
------	------

Другая группа, ионизация которой оказывает влияние на функционирование фермента – α -аминогруппа Pe-16 (рКа 10), располагающаяся в глубине белковой глобулы и оказывающая влияние только на процесс связывания субстрата с ферментом.

4. Предположите, в каком типе невалентных взаимодействий участвует эта группа.

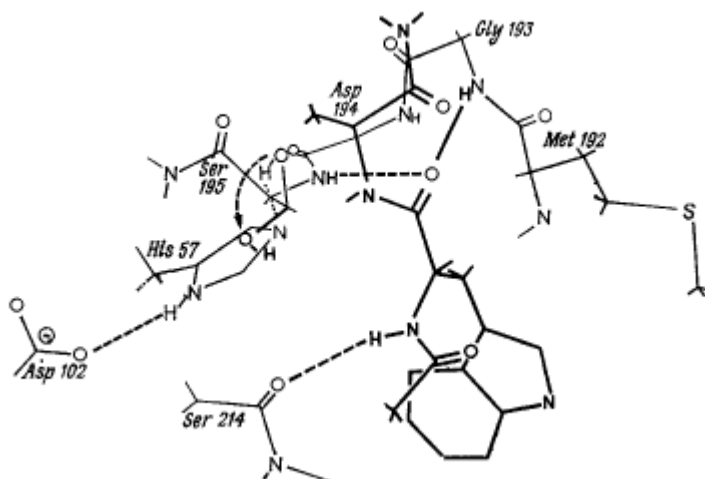
--

5. Исходя из данных, приведенных в задаче, постройте схематические зависимости $k_{кат}$, K_M и $k_{кат}/K_M$ от pH. Подпишите оси на графиках и укажите «критические» значения pH.

--	--	--

На схеме ниже представлен активный центр ХТ в комплексе со специфическим синтетическим (неприродным) субстратом: *n*-нитроанилидом N-ацетил- α -аминокислоты. Каталитическое действие ХТ стереоспецифично к *L*-изомеру производного аминокислоты.

Фамилия _____



Для выявления остатка, ответственного за стереоспецифичность фермента, был получен ряд мутантных ферментов с точечной заменой одной аминокислоты

Серия I – замена Ser-195 на Ia) Thr, Ib) Asn, Ic) Ala

Серия II – замена Ser-214 на IIa) Thr, IIb) Asn, IIc) Ala

Серия I II – замена Gly-193 на IIIa) Thr, IIIb) Asn, IIIc) Ala

6. Предположите, какой из мутантных белков будет способен в практически равной степени катализировать гидролиз производных как *D*-, так и *L*-аминокислот.

7. Запишите кинетическую схему и уравнение реакции для катализируемого ХТ гидролиза *n*-нитроанилида *N*-ацетил-*L*-аминокислоты (любой из ответа в п. 1.1). Приведите группы, осуществляющие нуклеофильную атаку карбонильного углерода субстрата на различных стадиях процесса.