

37-я Международная Химическая Олимпиада

Тайбэй, Тайвань

Теоретический тур

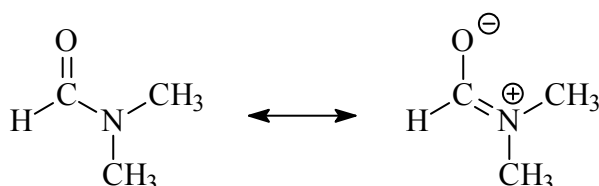
Четверг, 21 июля 2005 г.

Задача 1: Химия амидов и фенолов

Всего: 38 баллов

	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
Баллы	4	4	4	4	6	4	8	4

Амиды – продукты конденсации карбоновых кислот с аминами. Например, конденсация муравьиной кислоты с диметиламином приводит к образованию N,N-диметилформамида, строение которого можно представить с помощью резонансных структур:



1-1. Сравните температуры плавления N,N-диметилформамида, N-метилацетамида ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$) и пропионамида ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$). Расположите соединения в порядке убывания их температур плавления.

1-2. Карбонильные группы распознают по их характеристическому поглощению в инфракрасной области спектра. Положение максимума поглощения зависит от прочности карбонильной связи. Поглощение группы CO в циклогексаноне наблюдается при 1715 см^{-1} . Предскажите положение полосы поглощения группы CO в пропионамиде в сравнении с циклогексаноном. Выберите правильное утверждение:

- (a) 1660 см^{-1} из-за уменьшения длины связи в группе CO
- (b) 1660 см^{-1} из-за увеличения длины связи в группе CO
- (c) 1740 см^{-1} из-за уменьшения длины связи в группе CO
- (d) 1740 см^{-1} из-за увеличения длины связи в группе C=O

1-3. Глицин ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) – простейшая α -аминокислота. Три молекулы глицина могут образовать линейный трипептид Gly-Gly-Gly. Изобразите структурную формулу этого трипептида.

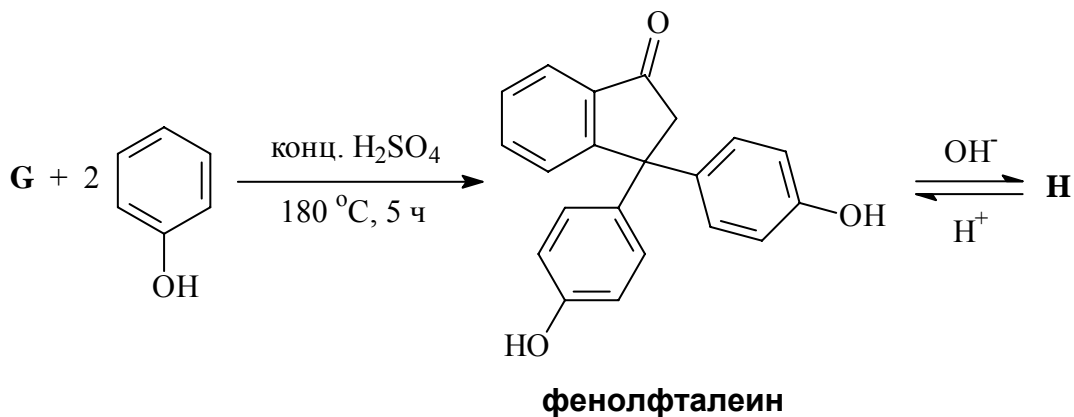
1-4. Если α -аминокислота содержит заместитель, то она может существовать в виде различных оптических изомеров. Например, L-аланин и D-аланин являются энантиомерами. Пусть в реакционной смеси в качестве исходных веществ для реакции конденсации присутствуют три аминокислоты: глицин (Gly), L-аланин (L-Ala) и D-аланин (D-Ala). Каково максимально возможное число линейных трипептидов, которые могут образоваться в данной смеси?

1-5. Сколько трипептидов из рассмотренных в вопросе 1-4 являются оптически активными?

Полиакриламидный гель широко используется в электрофоретическом анализе белков и нуклеиновых кислот. Раньше его применяли для разделения фенольных соединений методом тонкослойной хроматографии. Фенольные соединения, содержащие различные заместители в бензольном кольце, имеют разную кислотность. Более высокая кислотность соответствует более прочному связыванию с гелем.

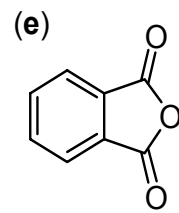
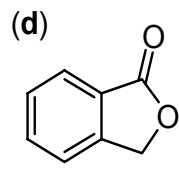
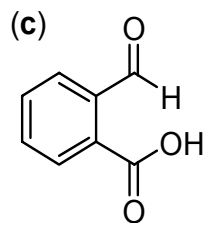
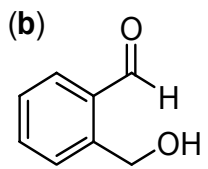
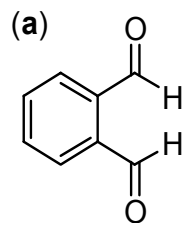
1-6. Сравните прочность связывания с полиакриламидным гелем следующих соединений: фенол, 4-метилфенол и 4-нитрофенол. Расположите соединения в порядке уменьшения прочности связывания.

Положение максимума поглощения молекулы в ультрафиолетовой и видимой областях спектра определяется числом сопряженных двойных связей в цепи. Соединение, содержащее более 5 сопряженных двойных связей, обычно поглощает видимый свет и, следовательно, окрашено. В качестве примера можно привести индикатор фенолфталеин, который бесцветен в кислой и нейтральной средах, но обладает малиновой окраской в щелочной среде.



1-7. Изобразите структурную формулу соединения **Н**, обладающего малиновой окраской в водном растворе NaOH.

1-8. Простой способ получения фенолфталеина – конденсация соединения **Г** с фенолом в мольном соотношении 1 : 2. Варианты соединения **Г** приведены ниже. Какое из соединений (а) – (е) будет наиболее эффективным в качестве соединения **Г** при получении фенолфталеина?

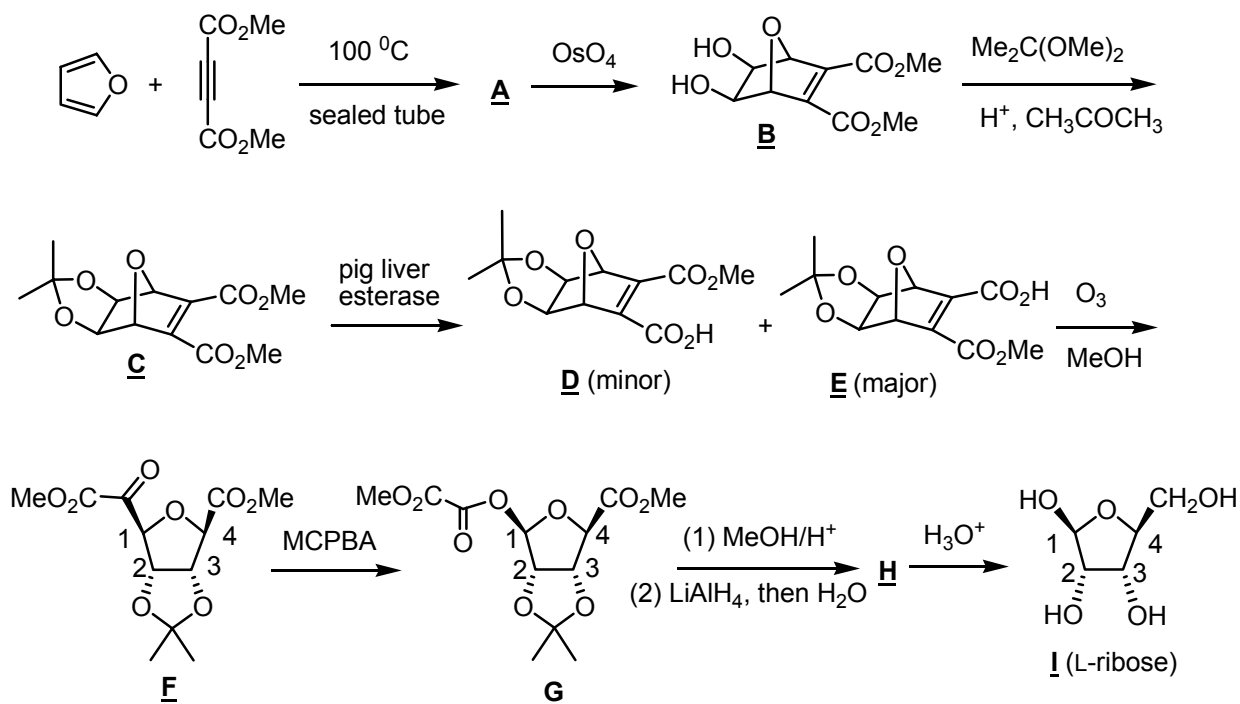


Задача 2: Органический синтез и стереохимия

Всего: 48 баллов

	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
Баллы	4	8	6	6	6	8	6	4

Ниже приведена схема синтеза моносахарида L-рибозы (соединение **I**).



2-1. Молекулярная формула соединения **A** – $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5$. Изобразите его структурную формулу.

2-2. Рассмотрим последовательность реакций, ведущую от **A** к **C**. Для каждого из приведенных ниже утверждений укажите, является оно истинным или ложным.

- OsO_4 является окислителем в реакции, ведущей от **A** к **B**.
- MeOH образуется в качестве побочного продукта в реакции, ведущей от **B** к **C**.
- Протоны выступают в качестве катализатора превращения **B** в **C**.
- C** будет образовываться, хотя и с меньшим выходом, в отсутствие $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$.

Эстераза из печени свиньи – это фермент, катализирующий гидролиз сложных эфиров с образованием карбоновых кислот. Гидролиз **C** при помощи эстеразы приводит к смеси энантиомеров **D** и **E**, в которой **E** является преобладающим компонентом. Удельное оптическое вращение смеси энантиомеров составляет $[\alpha]_D^{20} = -37.1^\circ$. Дальнейшая очистка перекристаллизацией позволила получить чистое соединение **E**, удельное оптическое вращение ко-

того равно $[\alpha]_D^{20} = -49.0^\circ$.

2-3. Каково мольное соотношение **D** / **E** в смеси продуктов до перекристаллизации?

2-4. Реакция **F** с мета-хлорпербензойной кислотой (MCPBA) приводит к образованию продукта **G**. Для каждого из приведенных ниже утверждений укажите, является оно истинным или ложным.

- (a) Реакция заключается в окислении соединения **F**.
- (b) Атом кислорода, появившийся в **G**, изначально входил в состав MCPBA.
- (c) Абсолютная (R/S) конфигурация у C-1 атома не изменяется в результате реакции.

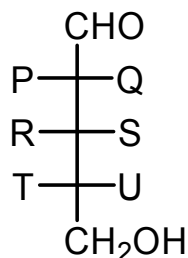
Молекулярная формула соединения **H** – $C_9H_{16}O_5$. Данные 1H ЯМР для соединения **H** приведены ниже:

1H ЯМР ($CDCl_3$) δ 1.24 (s, 3H), 1.40 (s, 3H), 3.24 (m, 1H), 3.35 (s, 3H), 3.58 (m, 2H), 4.33 (m, 1H); 4.50 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.74 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 4.89 (s, 1H).

2-5. Изобразите с использованием клиновидных связей пространственную структуру соединения **H**.

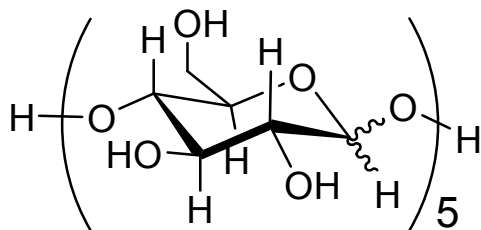
2-6. В соединении **I** определите абсолютную (R/S) конфигурацию у атомов C-1, C-2, C-3 и C-4.

2-7. Ниже приведена проекция Фишера для соединения **I** (L-рибозы). Какие атомы или группы атомов обозначены символами P, Q, R, S, T и U?



Дисахариды – это соединения, в которых два моносахаридных остатка связаны друг с другом гликозидной связью. Полисахариды могут содержать от 10 до нескольких тысяч моносахаридных остатков.

2-8. Каково максимально возможное число диастереомеров пентасахарида **J**, если он состоит из 5 циклических звеньев D-глюкозы?



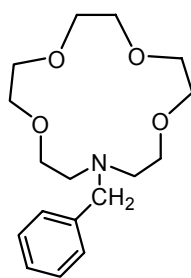
Пентасахарид J, состоящий из остатков D-глюкозы

Задача 3: Органическая фотохимия и фотофизика

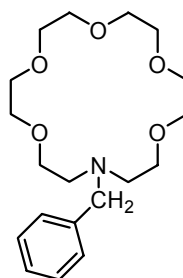
Всего: 36 баллов

	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8
Баллы	8	4	4	4	4	4	4	4

Комплексообразующая способность краун-эфиров по отношению к ионам щелочных металлов зависит от размера полости. Так, азакраун-эфиры **A** и **B** имеют разные константы устойчивости с ионами Na^+ , K^+ и Cs^+ (см. таблицу).



A



B

Metal ion	Radius (pm)	Binding constant ($\log_{10} K$)	
		Compound A	Compound B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

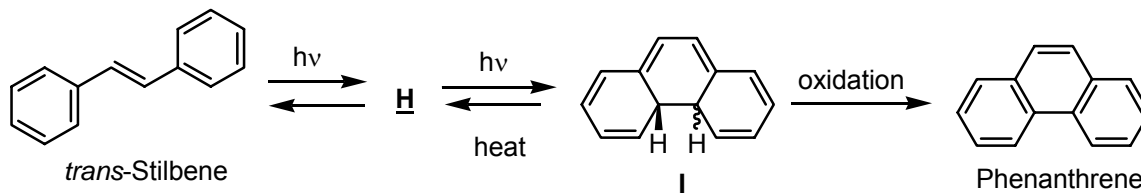
Ион металла	Радиус (пм)	lg K (константы устойчивости)	
		Соединение A	Соединение B
Na^+	98	2.49	3.57
K^+	133	1.83	5.00
Cs^+	165	1.37	3.39

Флуоресцентный сенсор **E** получили, объединив в составе одной молекулы азакраун-эфир, селективный к ионам щелочных металлов, и антрацен, обладающий сильной флуоресценцией.

3-1. Нарисуйте структурные формулы соединений **C** и **D**, обозначенных буквами в приведенной ниже схеме синтеза **E**.

- (c) ацетат цезия
 (d) ацетаты всех металлов вызывают одинаковую флуоресценцию

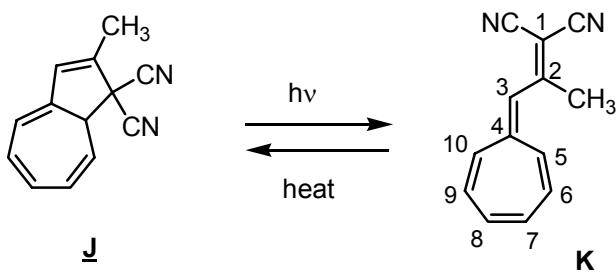
При облучении ультрафиолетовым светом транс-стильбен превращается в интермедиат **H**. В результате фотоциклизации интермедиат **H** превращается в дигидрофенантрен **I**. При дальнейшем окислении **I** образуется фенантрен.



3-5. Изобразите структурную формулу соединения **H**.

3-6. Используя правила Вудворда-Хоффмана, определите пространственное расположение (цис- или транс-) двух показанных на схеме атомов водорода в молекуле **I**.

Примечательно фотохимическое поведение производного дигидроазулена **J**. При облучении бесцветное вещество **J** претерпевает перегруппировку в соединение **K**. При нагревании **K** процесс идет в противоположном направлении:



3-7. Какое из этих двух соединений – **J** или **K** – поглощает свет с большей длиной волны?

3-8. Соединение **K** реагирует с эквивалентным количеством $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ с образованием устойчивой ароматической соли. Протонирование какого из атомов углерода в молекуле **K** наиболее вероятно?

- (a) C-2
 (b) C-3
 (c) C-4
 (d) C-5

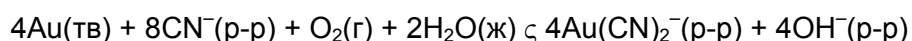
Задача 4: Золотая столица Азии

Всего: 42 балла

	4A-1	4A-2	4A-3	4A-4	4A-5	4A-6	4B-1	4B-2	4B-3	4B-4	4B-5
Баллы	2	4	4	2	6	2	2	2	2	8	8

А

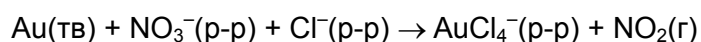
Город Чиуфен на северо-востоке Тайваня называют Золотой столицей Азии: в древности там находилось крупнейшее месторождение золота. Извлечение золота из руды основано на его взаимодействии с растворами цианидов в присутствии воздуха:



4A-1. Изобразите структурную формулу иона $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ с указанием пространственного расположения всех атомов.

4A-2. Какая масса (в граммах) KCN необходима для полного извлечения 20 г золота из руды?

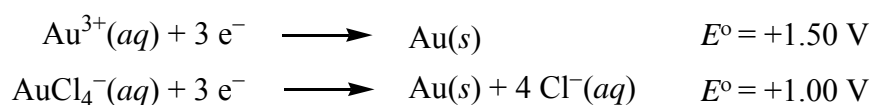
Царская водка представляет собой смесь концентрированных соляной и азотной кислот в соотношении 3:1 по объему. Она была изобретена алхимиками для растворения золота. Этот процесс является окислительно-восстановительной реакцией, которую можно выразить следующей упрощенной схемой:



4A-3. Запишите уравнения полуреакций окисления и восстановления для этого процесса. На основании этих полуреакций составьте полное уравнение процесса растворения золота в царской водке.

4A-4. Какое вещество является окислителем, а какое – восстановителем в этой реакции?

Золото растворяется в царской водке из-за образования комплексного иона AuCl_4^- .



Из этих двух окислительно-восстановительных пар можно составить гальванический элемент.

4А-5. Рассчитайте константу равновесия K для образования иона AuCl_4^- при 25°C :

$$K = \frac{[\text{AuCl}_4^-]}{[\text{Au}^{3+}] \cdot [\text{Cl}^-]^4}$$

4А-6. HCl является источником ионов Cl^- . В чем заключается роль Cl^- в приведенной выше реакции?

- (a) Cl^- является окислителем
- (b) Cl^- является восстановителем
- (c) Cl^- является лигандом
- (d) Cl^- является катализатором

В

Наночастицы золота

Получение и исследование наночастиц золота в настоящее время является актуальной задачей. Метод Бруста-Шифрина позволяет легко получить термически стабильные и устойчивые на воздухе наночастицы золота с небольшим разбросом по размерам и контролируемым диаметром в интервале от 1.5 до 5.2 нм. Методика их получения сводится к следующему. Водный раствор HAuCl_4 смешивают с раствором бромида тетра-*n*-октиламмония в толуоле. Полученную смесь обрабатывают додекантиолом, а затем прибавляют избыток NaBH_4 . Об образовании наночастиц золота свидетельствует мгновенное отчетливое потемнение толуольной фазы смеси. Примерно через 24 часа толуол удаляют на роторном испарителе, а полученный твердый продукт промывают на фильтре этанолом и гексаном для удаления избытка тиола. Полученные наночастицы золота могут быть многократно выделены и повторно переведены в раствор с помощью органических растворителей без необратимой агрегации или разрушения.

4В-1. Является ли описанный способ получения наночастиц золота диспергированием или агрегацией?

4В-2. Для межфазного переноса также может использоваться бромид триметил-*n*-октиламмония. Он переносит AuCl_4^- из водной фазы в органическую. Какое свойство бромида триметил-*n*-октиламмония обуславливает его использование для межфазного переноса?

- (a) один конец частицы заряжен положительно, а другой - отрицательно.
- (b) один конец частицы является гидрофильным, а второй - гидрофобным.
- (c) один конец частицы проявляет кислотные свойства, а второй – основные.

4В-3. В чем заключается роль NaBH_4 в описанном выше синтезе?

- (a) является восстановителем
- (b) является окислителем

- (c) необходим для нейтрализации
- (d) является комплексообразователем

4В-4. Оцените число атомов в наночастице золота диаметром 3 нм. Радиус атома Au составляет 0.144 нм. Выберите один из вариантов ответа:

- (a) 10^2
- (b) 10^3
- (c) 10^4
- (d) 10^5

4В-5. Оцените, какая доля (в %) атомов золота находится на поверхности наночастицы Au из пункта 4В-4. Выберите один из вариантов ответа:

- (a) 20-30%
- (b) 40-50%
- (c) 60-70%
- (d) 80-90%

Задача 5: Льюисовские структуры

Всего: 21 балл

	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5
Баллы	2	4	4	6	5

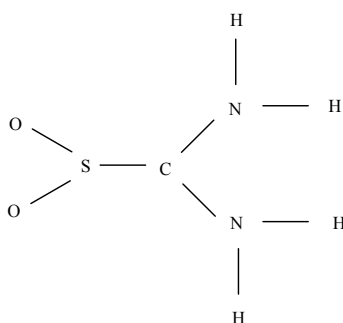
Льюисовские структуры молекул описывают расположение валентных электронов атомов в молекуле. Правила составления этих структур основаны на идее о том, что наиболее устойчивы те молекулы, в которых атомы имеют электронные конфигурации инертных газов.

5-1. Изобразите по одной льюисовской структуре для следующих молекул.

- (a) N_2
- (b) NH_3
- (c) O_3
- (d) SO_3

5-2. Изобразите льюисовскую структуру монооксида углерода, укажите формальные заряды и степени окисления атомов углерода и кислорода.

Молекула S,S -диоксида тиомочевина, $O_2SC(NH_2)_2$, имеет следующий скелет

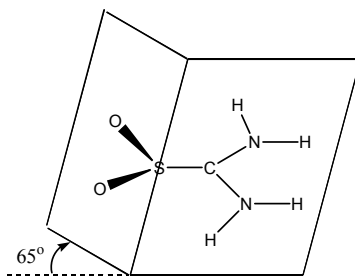


5-3. Изобразите льюисовскую структуру S,S -диоксида тиомочевина в предположении, что формальные заряды на всех атомах равны 0.

5-4. Используя теорию отталкивания электронных пар валентной оболочки (ОЭПВО), укажите относительное расположение частиц вокруг атомов серы, углерода и азота, исходя из льюисовской структуры 5-3. Выберите один из вариантов ответа для каждого атома:

- (a) тригональная пирамида
- (b) плоский треугольник
- (c) Т-образная форма

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что молекула S,S -диоксида тиомочевина имеет следующую структуру:



Все атомы N, H лежат в одной плоскости с атомами S, C. Двугранный угол между плоскостями OSO и SC(NH₂)₂ равен 65°.

5-5. Изобразите льюисовские структуры (резонансные формы), которые не противоречат экспериментально определенной геометрии.

Задача 6: Щелочность воды и растворимость CO₂

Всего: 40 баллов

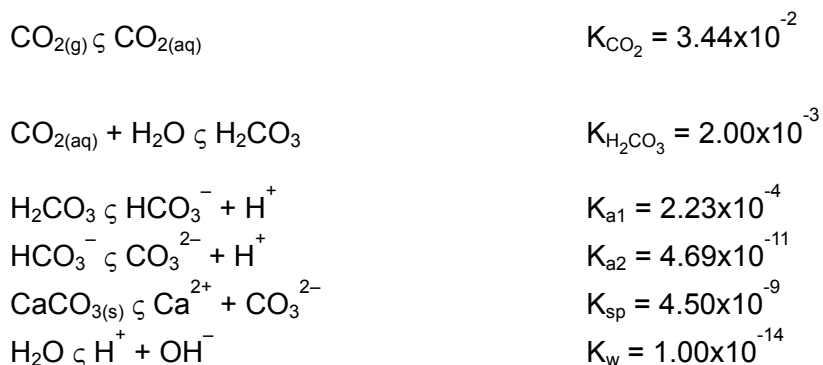
	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6	6-7	6-8
Баллы	4	4	6	6	4	6	6	4

Щелочностью называют способность воды связывать ионы H⁺. Щелочность необходимо знать для водоподготовки и для понимания химических и биологических процессов в природных водах. В общем случае главными частицами, ответственными за щелочность воды, являются ионы HCO₃⁻, CO₃²⁻ и OH⁻. При pH ниже 7 присутствие ионов H⁺ существенно снижает щелочность. Значение щелочности рассчитывают по уравнению:

$$\text{щелочность} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Вклад различных ионов в значение щелочности зависит от pH.

Уравнения рассматриваемых в задаче реакций и соответствующие константы равновесия (при 298 К) записаны ниже:



6-1. Природные поверхностные воды, как правило, содержат растворенный CO₂. Рассчитайте отношения равновесных концентраций [H₂CO₃] : [HCO₃⁻] : [CO₃²⁻] в воде при pH = 7.

6-2. Газообразный CO₂, присутствующий в атмосфере, может влиять на щелочность. Рассчитайте концентрацию (моль/л) CO_{2(aq)}, растворенного в чистой воде, которая находится в равновесии с чистым воздухом при давлении 1.01×10⁵ Па и температуре 298 К. Мольная доля CO₂ в воздухе равна 0.0360%. (При расчетах примите, что стандартное давление = 1.01 × 10⁵ Па)

Растворимость (S) CO₂ в воде определяется следующим выражением:

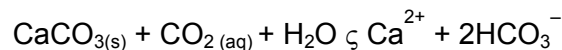
$$S = [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

Растворимость атмосферного CO_2 в воде, находящейся в равновесии с чистым воздухом при давлении 1.01×10^5 Па и температуре 298 К, меняется с изменением щелочности.

6-3. Рассчитайте растворимость (моль/л) атмосферного CO_2 в чистой воде. Диссоциацией воды пренебречь.

6-4. Рассчитайте растворимость (моль/л) атмосферного CO_2 в растворе с исходной концентрацией NaOH 1.00×10^{-3} моль/л.

При температуре 298 К и давлении 1.01×10^5 Па чистый воздух находится в равновесии с насыщенным водным раствором CaCO_3 . В этой системе происходит обратимая реакция:



6-5. Рассчитайте константу равновесия записанной выше реакции.

6-6. Рассчитайте концентрацию (мг/л) ионов Ca^{2+} в насыщенном водном растворе CaCO_3 , находящемся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим CO_2 .

6-7. Рассчитайте щелочность (моль/л) раствора, обсуждаемого в п. 6-6.

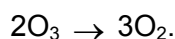
6-8. Вода подземного озера насыщена CaCO_3 и имеет повышенное содержание CO_2 . Равновесная концентрация ионов Ca^{2+} в воде озера равна 100 мг/л. Принимая, что озеро вместе с воздухом над ним – закрытая равновесная система, рассчитайте парциальное давление (Па) CO_2 в этом воздухе.

Задача 7: Кинетика разложения озона

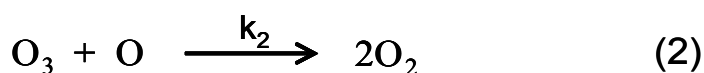
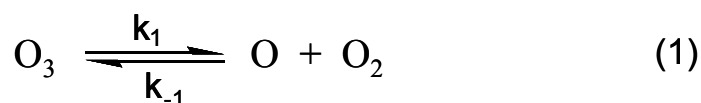
Всего: 28 баллов

	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5
Баллы	6	6	6	4	6

Озон (O_3) – один из компонентов стратосферы. Под действием УФ-излучения он превращается в кислород. Суммарное уравнение разложения озона:



Один из предложенных механизмов этого процесса:



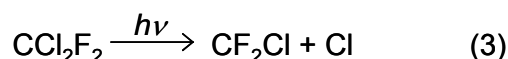
где k_1 , k_{-1} и k_2 – константы скорости.

7-1. Напишите кинетические уравнения для скоростей разложения (или образования) O_3 , O_2 и O , соответствующие данному механизму (стадия 2 – необратимая).

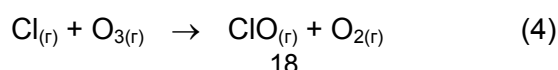
7-2. В некоторых случаях кинетические уравнения можно упростить. Предполагая, что на первой стадии быстро устанавливается равновесие, концентрацию атомов O можно выразить через константу равновесия реакции (1). Используя это приближение, выразите скорость разложения озона через концентрации O_2 и O_3 .

7-3. Другое часто используемое приближение – квазистационарное, в котором скорость образования интермедиата предполагается равной скорости его расходования. Предполагая концентрацию атомов кислорода стационарной, выразите скорость разложения озона через концентрации O_2 и O_3 .

Реакция разложения озона ($2O_3 \rightarrow 3O_2$) в верхних слоях атмосферы катализируется фреонами, которые разлагаются под действием УФ излучения, например:



7-4. Атом хлора может служить катализатором разложения озона. Первая стадия этого процесса имеет вид:



Считая, что весь процесс – двухстадийный, напишите уравнение второй стадии.

7-5. Энергия активации реакции разложения озона в присутствии катализатора Cl составляет 2.1 кДж/моль, а без катализатора 14.0 кДж/моль. Во сколько раз константа скорости катализируемой реакции больше константы скорости реакции в отсутствие катализатора при 25 °С? Считайте, что предэкспоненциальные множители для обеих реакций одинаковые.

Задача 8: Сворачивание белков

Всего: 26 баллов

	8-1	8-2	8-3	8-4	8-5	8-6	8-7
Баллы	2	2	6	4	4	2	6

Белки существуют в двух формах – нативной (N) и денатурированной (U, от слова unfolded). Равновесие между этими формами описывается уравнением:



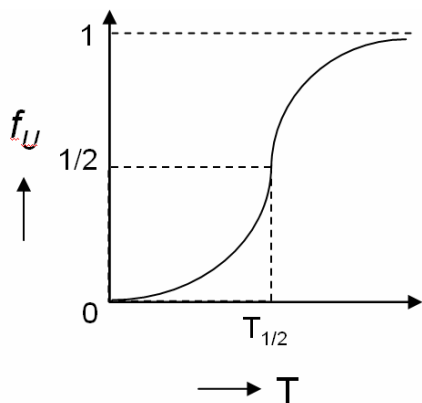
где $K(T)$ – константа равновесия при температуре T .

8-1. Чему равна константа равновесия, если нативная и денатурированная формы присутствуют в равновесной смеси в равных количествах?

8-2. Чему равно стандартное изменение энергии Гиббса $\Delta G^\circ(T)$ процесса, если нативная и денатурированная формы присутствуют в равновесной смеси в равных количествах?

8-3. Пусть $(C_N)_{\text{eq}}$ и $(C_U)_{\text{eq}}$ обозначают равновесные концентрации форм N и U в растворе, а C – общую концентрацию белка в растворе. Тогда доля денатурированной формы при равновесии задается выражением $f_U = (C_U)_{\text{eq}}/C$. Выразите f_U через константу равновесия K .

Зависимость доли денатурированной формы от температуры имеет вид:



Точку $T = T_{1/2}$, при которой $f_U = 1/2$, называют температурой денатурации.

8-4. Какой знак имеет $\Delta G^\circ(T)$ в следующих случаях:

- при температуре ниже $T_{1/2}$
- при температуре выше $T_{1/2}$?

Выберите вариант ответа:

- Отрицательный в обоих случаях
- Положительный в обоих случаях

- (c) Положительный в первом случае, отрицательный во втором случае
- (d) Отрицательный в первом случае, положительный во втором случае

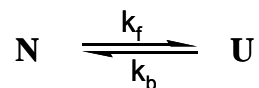
8-5. Как изменяется $\Delta G^\circ(T)$ реакции в следующих случаях:

- (i) при повышении температуры от $T_{1/2}$,
- (ii) при понижении температуры от $T_{1/2}$?

Выберите вариант ответа:

- (a) Уменьшается в обоих случаях
- (b) Увеличивается в обоих случаях
- (c) Увеличивается в первом случае, уменьшается во втором случае
- (d) Уменьшается в первом случае, увеличивается во втором случае

Для описания кинетики денатурации можно использовать схему:



где k_f и k_b – константы скорости прямой и обратной реакций. Прямая и обратная реакции – элементарные и имеют первый порядок.

8-6. Для приведенной выше кинетической схемы укажите соотношение между константой равновесия K и константами скорости k_f и k_b .

8-7. Выведите кинетическое уравнение процесса, то есть выразите dC_U/dt через константы скорости, текущую концентрацию C_U и равновесную концентрацию $(C_U)_{eq}$.