Теоретический тур

3rd ABU RAYHAN BIRUNI INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

G-1

Russian

Общие инструкции

- Данный экзамен состоит из 8 задач.
- Вы можете приступить к работе после сигнала **START**. На выполнение экзамена отводится 5 часов.
- Все результаты необходимо записывать **в соответствующие поля для ответов** ручкой на бланках ответов.
- При необходимости используйте обратную сторону листов с заданиями в качестве черновика. Помните, что **ответы, записанные за пределами полей для ответов, не будут оцениваться**. Если вам не хватает места, поднимите соответствующую карточку.
- При необходимости записывайте соответствующие вычисления в отведённых для этого полях. Полный балл за правильные ответы будет начислен **только при условии, что ход решения представлен**.
- В заданиях, требующих отметить правильный вариант (варианты) ответа, для изменения первоначального ответа полностью закрасьте соответствующий квадрат и нарисуйте рядом новый квадрат. Поставьте отметку в квадрате, соответствующем вашему окончательному ответу.
- **Используйте только предоставленные ручку и калькулятор.**
- Официальная версия на английском языке предоставляется по запросу для уточнения формулировок.
- Наблюдатели объявят о **30-минутном предупреждении** до сигнала **STOP**.
- Вы должны **немедленно прекратить работу после объявления сигнала STOP**. Несоблюдение этого требования и продолжение письма может привести к аннулированию вашей экзаменационной работы.
- Запрещается покидать своё рабочее место без разрешения. Если вам необходима помощь, поднимите соответствующую карточку.
- После указания наблюдателя вложите все листы обратно в конверт. Не запечатывайте конверт.

1																		
1 H 1.008																		2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.30											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.03	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Физические константы

Постоянная Авогадро	N_A = 6.022 × 10^{23} моль$^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	R = 8.314 Дж К$^{-1}$ моль$^{-1}$
Постоянная Фарадея	F = 96485 Кл моль$^{-1}$
Постоянная Планка	h = 6.626 × 10^{-34} Дж с
Скорость света в вакууме	c = 2.998 × 10^{8} м с$^{-1}$
Масса электрона	m_e = 9.109 × 10^{-31} кг
Заряд электрона	e = 1.602 × 10^{-19} Кл
Стандартное давление	p^0 = 1 бар = 10^5 Па
Атмосферное давление	$p_{атм}$ = 101325 Па
Ионное произведение воды при 298 K	K_w = 1 × 10^{-14}
Нулевая точка шкалы Цельсия	0 °C = 273.15 K
Электронвольт	1 эВ = 1.602 × 10^{-19} Дж
Ватт	1 Ватт = 1 Дж с$^{-1}$
Кулон	1 Кл = 1 А с
Нанометр	1 нм = 1 × 10^{-9} м
Ангстрем	1 Å = 1 × 10^{-10} м
Метрическая тонна	1 тонна = 1000 кг
Литр	1 л = 1 дм^3

Считать все газы идеальными.

При расчётах констант равновесия все концентрации отсчитываются относительно стандартной концентрации 1 моль дм$^{-3}$.

Уравнение состояния идеального газа	$PV = nRT$
Энергия фотона	$E = h\nu = \dfrac{hc}{\lambda}$
Энергия Гиббса и константа равновесия	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$
Уравнение Хендерсона–Хассельбаха	$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log_{10} \dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}$
Средняя скорость реакции	$r = \dfrac{\Delta c}{\Delta t}$
Закон Брэгга	$n\lambda = 2d \sin\theta$
Формула для расчета межплоскостного расстояния	$a = d_{hkl}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$ где h, k, l — целые числа

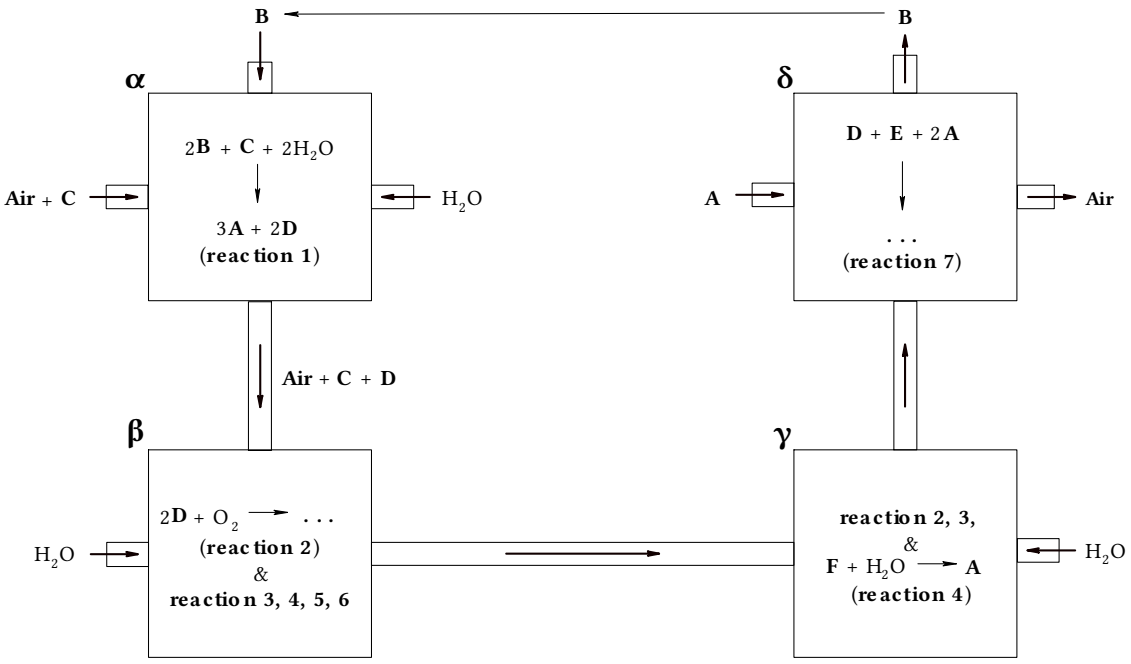
Объём сферы радиусом r	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Площадь поверхности сферы радиусом r	$S = 4\pi r^2$

Облака Венеры (23 балла)



В 1983 году учёные предложили изящную модель, объясняющую образование облаков Венеры с участием вещества **A**. Они сопоставили процесс образования вещества **A** в облаках Венеры с процессом его промышленного получения.

Ниже приведена схема промышленного получения вещества **A**:
Air - Воздух
reaction - реакция



Суммарное уравнение реакции: $2\mathbf{C} + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2\mathbf{A}$

Дополнительные сведения:

- Четыре реактора обозначены буквами **α**–**δ**. Стрелки на линиях, соединяющих реакторы, указывают направление потока газа.
- Вещество **A** образуется в реакциях **1, 4** и **6**.
- В реакции **6** разлагаются кристаллы вещества **B**.
- На дне каждого реактора остаются жидкое вещество **A** и небольшое количество воды.
- **Воздух** представляет собой смесь N_2 и O_2 и на всех стадиях процесса присутствует в большом избытке.
- В реакторах **β** и **γ** протекают практически одинаковые процессы. Различие состоит в том, что в одном из реакторов образуются белые кристаллы вещества **B**.

Q1.1 (2 балла)

В какой реакции или в каких реакциях образуется вещество **B**? **Отметьте** все верные варианты.

Четыре из веществ **A–F** являются бинарными соединениями.

Q1.2 (2 балла)

Отметьте те из веществ **A–F**, которые НЕ являются бинарными соединениями.

Известно следующее соотношение между молярными массами:

$$M(\mathbf{C}) + M(\mathbf{E}) = M(\mathbf{D}) + M(\mathbf{F})$$

Вещество **B** — кислота с молярной массой 127 г/моль. Массовая доля кислорода в одном из веществ составляет 53.3%.

Q1.3 (8 баллов)

Определите формулы соединений **A-F**.

Однако в атмосфере Венеры почти нет молекулярного кислорода. Поэтому одно из отличий процесса в атмосфере Венеры от промышленного процесса состоит в том, что атомарный кислород образуется при облучении CO_2 фотонами ультрафиолетового (УФ) излучения:

$$CO_2 + h\nu \longrightarrow CO + O$$

По экспериментальным данным, длина волны УФ-излучения, вызывающего фотодиссоциацию CO_2, составляет 167 нм, тогда как простой расчёт по энергии разрыва связи C–O даёт пороговую длину волны 227 нм.

Q1.4 (1 балл)

Объясните, почему экспериментально наблюдаемая длина волны отличается от расчётной. **Отметьте** все верные варианты.

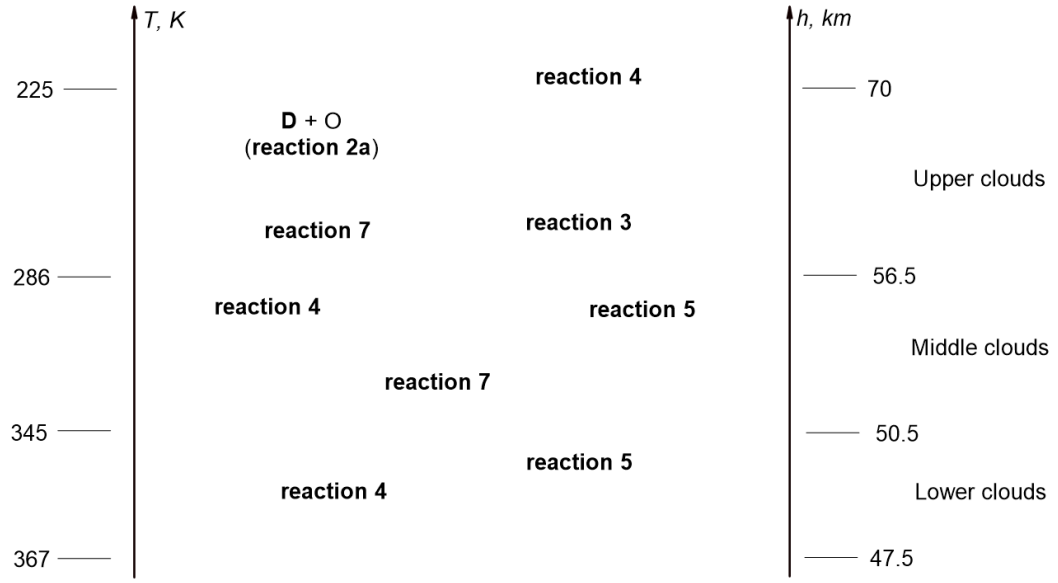
a) В свете, падающем на атмосферу Венеры, отсутствуют фотоны с длиной волны более 167 нм.

b) При расчёте учитывается только разрыв связи, тогда как фотодиссоциация сопровождается электронным возбуждением.

c) Азот поглощает часть УФ-излучения до того, как оно достигает молекул CO_2.

d) Средняя энергия связи C–O в газообразном CO_2 отличается от энергии изолированной связи C–O.

Ниже представлена схема предложенного механизма образования вещества **A** в облаках Венеры. По осям отложены температура атмосферы (T, K) и высота (h, км) соответственно:



Соединение	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**
$T_{\text{пл}}$ / K	283	347	198	110	264	290

Температуры плавления $T_{\text{пл}}$ мало отличаются от соответствующих значений в земных условиях. Температура атмосферы T (в K) линейно зависит от высоты h (в км) согласно уравнению:

$$T = 658 - 6.28h$$

Анализ проб атмосферы Венеры показал, что в облаках присутствуют частицы трёх типов. К первому типу относятся аэрозольные частицы, ко второму — капли жидкого вещества **A**, к третьему — твёрдые кристаллы различной формы, обнаруженные на высотах менее 60 км.

Q1.5 (3 балла)

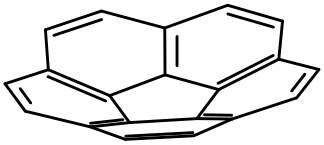
Отметьте те из веществ **A-F**, которые теоретически могут входить в состав этих кристаллов.

Q1.6 (7 баллов)

Запишите уравнения реакций **1–7**.

Кораннулен (68 баллов)





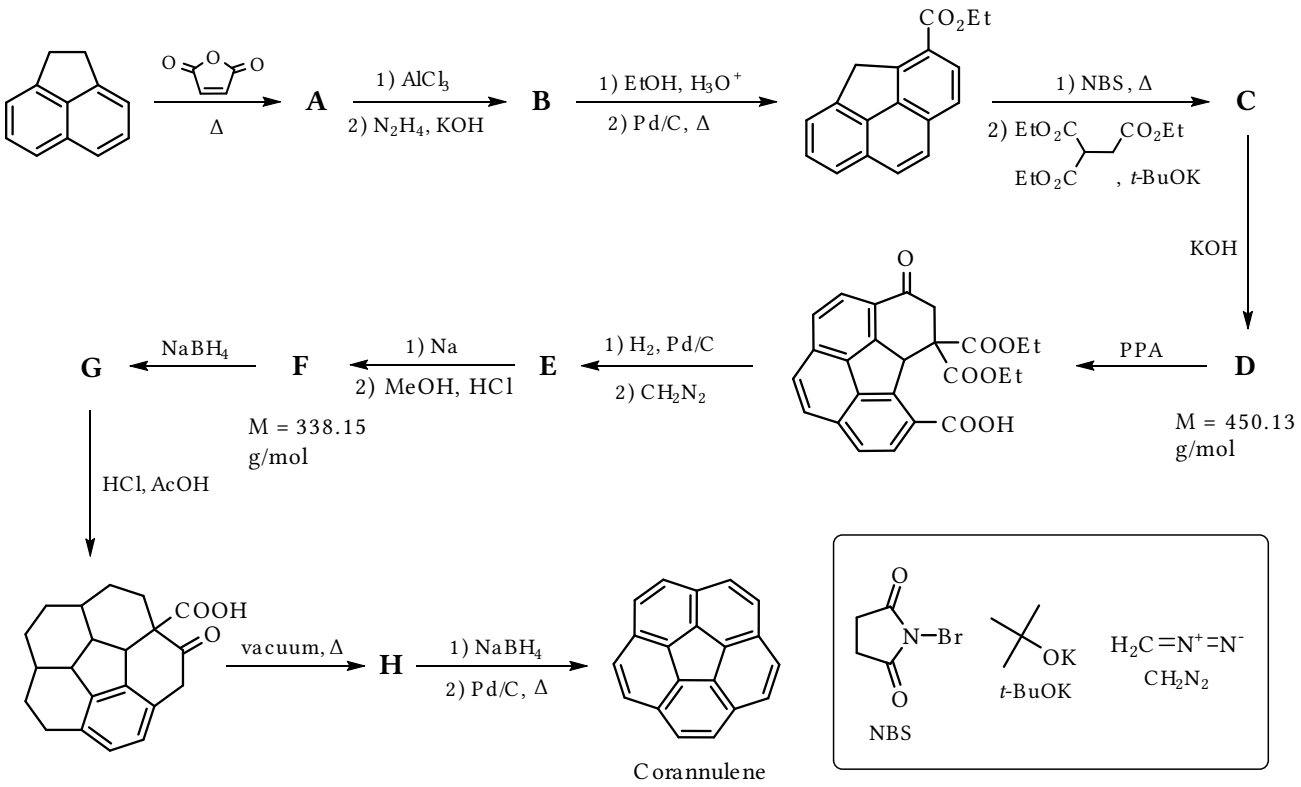
Кораннулен — красивая симметричная органическая молекула, выпуклая форма которой напоминает блюдо для узбекского плова. Кораннулен можно рассматривать как фрагмент бакминстерфуллерена C_{60}.

Q2.1 (6 баллов)

Заполните таблицу в бланке ответов, указав число (n) элементов симметрии каждого типа в молекуле кораннулена.

Тип элемента симметрии	Ось C_2	Ось C_3	Ось C_4	Ось C_5	Ось C_6	Плоскость симметрии (σ)	Центр инверсии (i)

Ниже приведена схема синтеза кораннулена.



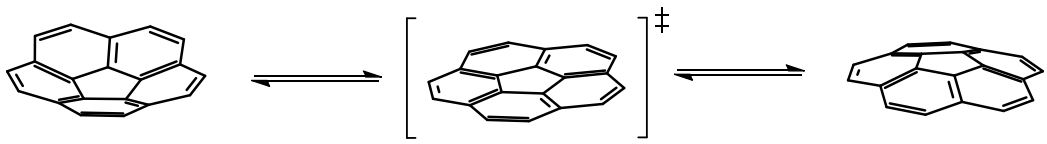
Дополнительные сведения:

- PPA — полифосфорная кислота.
- Соединение **A** содержит ароматическую систему нафталинового типа и два стереоцентра.
- В спектре ^{1}H ЯМР соединения **E** наблюдается лишь один синглет с интегральной интенсивностью 3H. Все остальные сигналы — мультиплеты.

Q2.2 (32 балла)

Изобразите структурные формулы соединений **A**-**H**. Указывать стереохимию не требуется.

Молекула кораннулена способна к инверсии чаши, при которой она выворачивается наизнанку, как показано ниже:



Q2.3 (3 балла)

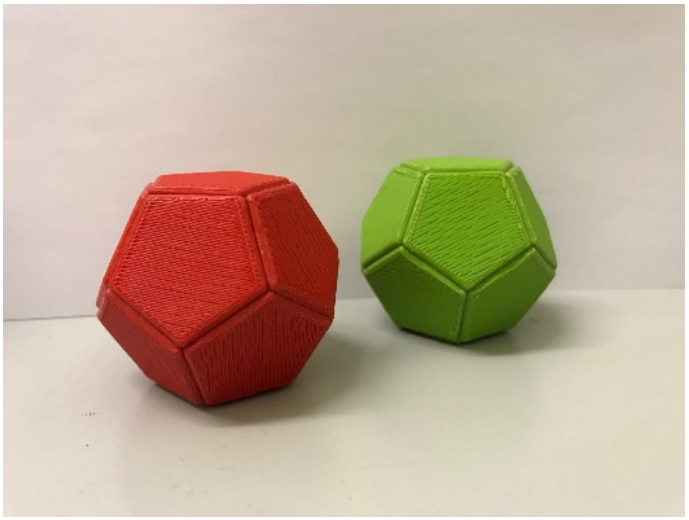
Отметьте знак величины ΔG° для процесса инверсии чаши.

Q2.4 (9 баллов)

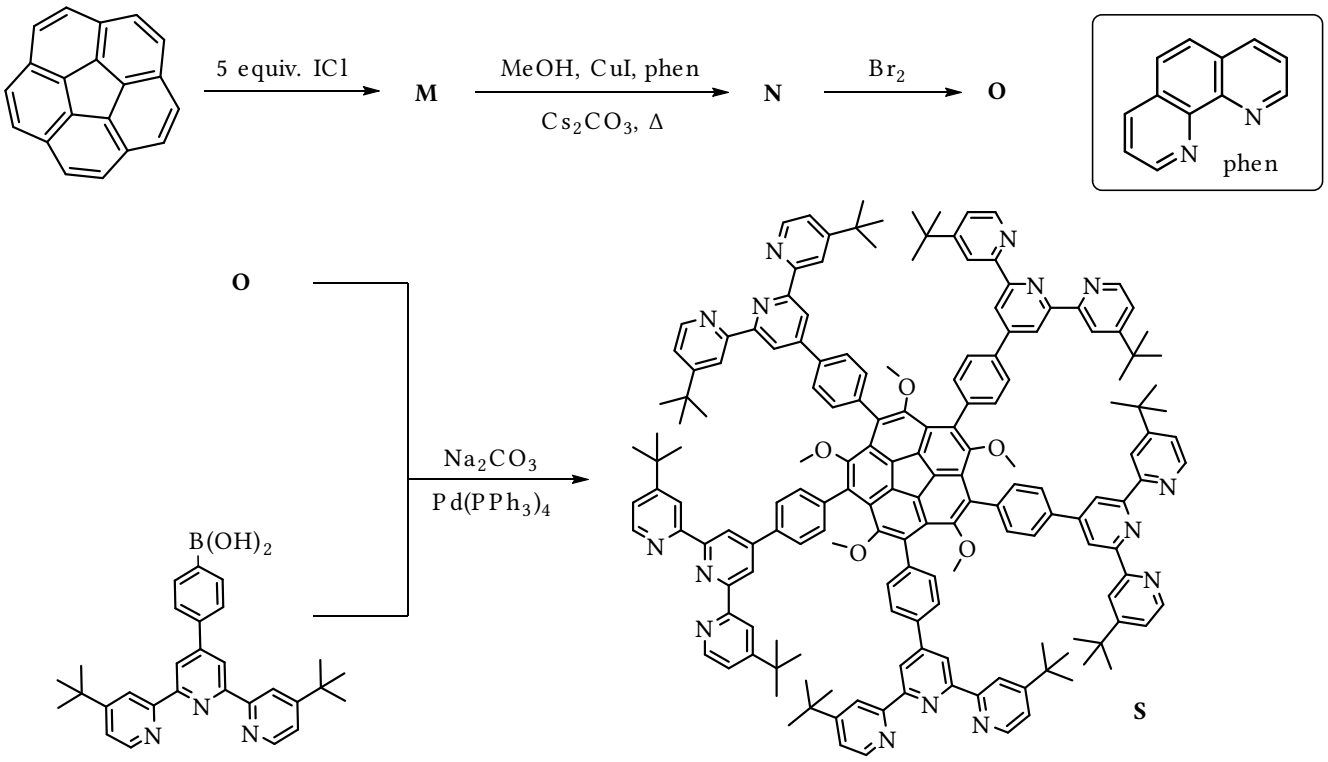
Заполните таблицу в бланке ответов, указав число (n) элементов симметрии каждого типа в структуре переходного состояния.

Тип элемента симметрии	Ось C_2	Ось C_3	Ось C_4	Ось C_5	Ось C_6	Плоскость симметрии (σ)	Центр инверсии (i)

На основе кораннулена можно получить самоорганизующийся капсид с симметрией додекаэдра. Ниже представлены модели.



Каждую из двенадцати пятиугольных граней капсида (тектонов) образует одна молекула соединения **S**. Схема его синтеза приведена ниже.

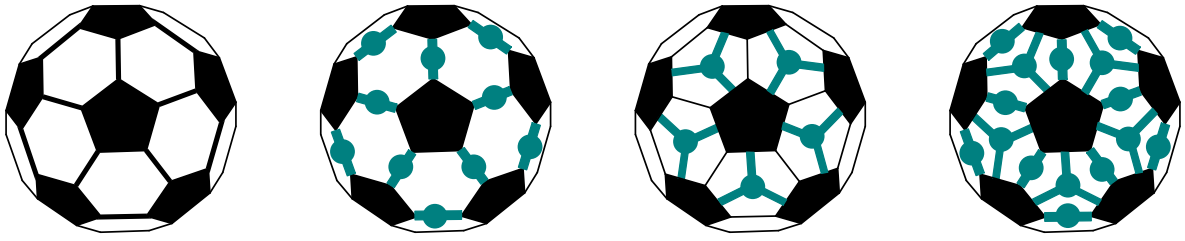


Массовая доля углерода в соединении **M** составляет 56.85%.

Q2.5 (12 баллов)

Изобразите структурные формулы соединений **M-O**.

При добавлении ионов Cd^{2+} к соединению **S** образуется капсид $[Cd_x\mathbf{S}_{12}]^{Z+}$. Координационное число каждого иона кадмия в капсиде $[Cd_x\mathbf{S}_{12}]^{Z+}$ равно шести. По строению капсид напоминает футбольный мяч. На схеме чёрным цветом показаны тектоны, а зелёным — соединяющие их звенья.



a **b** **c** **d**

Q2.6 (6 баллов)

Определите x и отметьте, к какому типу (**a-d**) относится капсид $[Cd_x\mathbf{S}_{12}]^{Z+}$.

Чустские ножи на уровне элементарной ячейки (40 баллов)



Чустские ножи считаются лучшими узбекскими ножами ручной работы. Мастера тщательно изготавливают их из высококачественных материалов. Один из таких материалов — железосодержащий сплав.

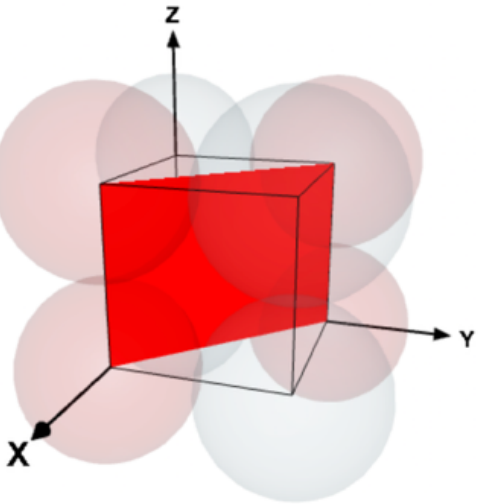
На рентгенограмме железа (излучение Cu Kα, λ = 1.5406 Å) наблюдается пик при 2θ = 44.85°. Он соответствует отражению от плоскости (110) объёмно-центрированной кубической решётки (ОЦК).

Q3.1 (5 баллов)

Рассчитайте плотность железа.

Чтобы понять, чем так хороши чустские ножи, рассмотрим механизм пластической деформации и выясним, от чего зависит твёрдость материала.

Для обозначения плоскостей в кристаллах используют индексы Миллера, которые могут принимать любые целые значения. Чтобы найти отрезки, отсекаемые плоскостью на координатных осях, в единицах соответствующих параметров решётки, нужно разделить 1 на каждый из индексов. Ниже приведён пример для примитивной кубической ячейки:



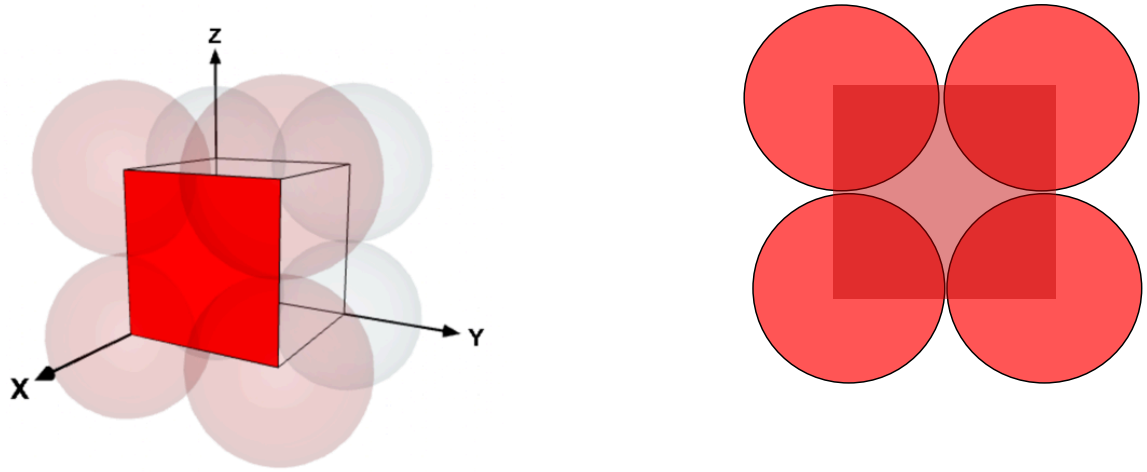
Оси	x	y	z
Индексы Миллера	1	1	0
Обратные величины	1/1 a	1/1 b	∞ c

Q3.2 (6 баллов)

Изобразите плоскости (021) и (222) в примитивной кубической ячейке.

Пластическая деформация возникает при смещении одной части кристалла относительно другой. Такое смещение называется скольжением и определяет механические свойства материала. Скольжение происходит лишь по определённым плоскостям и направлениям кристаллической решётки, как правило, по наиболее плотно упакованным.

Рассмотрим расчёт поверхностной плотности упаковки (PPD) для плоскости (100) примитивной кубической ячейки с параметром решётки a = 1 Å. Эта величина равна числу атомов в плоскости в расчёте на единицу её площади.



$$\mathrm{PPD} = \frac{4 \cdot 1/4}{a^2} = 1\text{Å}^{-2} \tag{1}$$

В этом случае поверхностная плотность упаковки (PPD) равна 1 Å^{-2}.

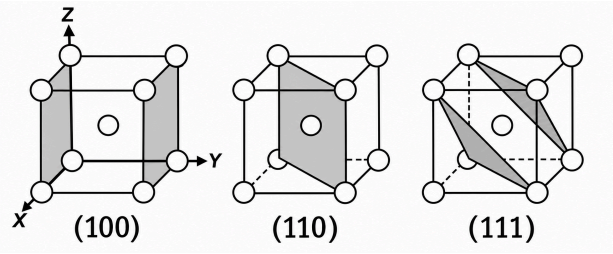


Рисунок 1. Плоскости (100), (110) и (111) в решётке ОЦК

Q3.3 (7 баллов)

Рассчитайте PPD для плоскостей (100), (110) и (111) решётки ОЦК железа при комнатной температуре (Рисунок 1) и **определите**, по какой плоскости будет происходить скольжение при деформации кристалла, то есть какая плоскость упакована наиболее плотно ($\mathrm{PPD}_{\max}$).

Чустские ножи приобретают твёрдость в результате ковки, показанной на рисунке. Под ударами молота в кристаллической решётке начинается скольжение по наиболее плотно упакованной плоскости.

Направление скольжения задаёт вектор, ориентированный вдоль наиболее плотно упакованного атомного ряда. Чтобы найти это направление, используют линейную плотность упаковки (LPD) — одномерный (1D) аналог PPD.

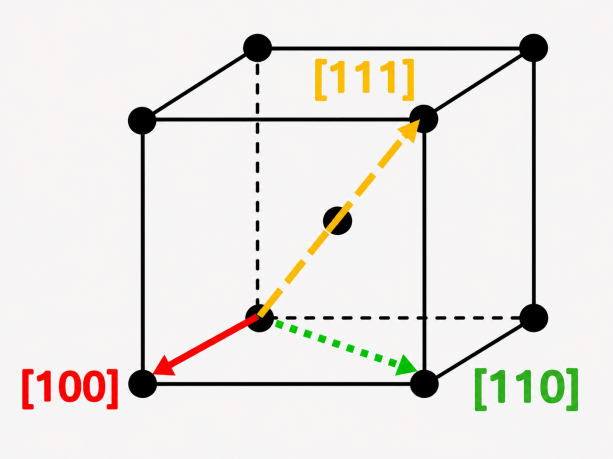


Рисунок 2. Векторы в решётке ОЦК

Q3.4 (7 баллов)

Рассчитайте LPD вдоль направлений [100] (красный вектор), [110] (зелёный вектор) и [111] (жёлтый вектор) в решётке ОЦК железа (рисунок 2). **Расположите** векторы в порядке возрастания LPD.

Линейные дислокации могут взаимодействовать друг с другом, и их вклады в пластическую деформацию могут взаимно компенсироваться. Такие взаимодействия можно записывать в виде уравнений по аналогии с химическими реакциями. Рассмотрим, например, следующую реакцию:

$$\frac{a}{4}[111] \rightarrow \frac{a}{4}[101] + \frac{a}{4}[010]$$

Эта реакция расщепления дислокации аналогична реакции диссоциации в химии. Для реакций дислокаций в кристаллической решётке используют два критерия, аналогичных закону сохранения массы и условию термодинамической выгодности химической реакции:

Материальный баланс по каждой оси: $x: \frac{a}{4}1 = \frac{a}{4}1 + \frac{a}{4}0,\ y: \frac{a}{4}1 = \frac{a}{4}0 + \frac{a}{4}1,\ z: \frac{a}{4}1 = \frac{a}{4}1 + \frac{a}{4}0.$

Энергетический критерий Франка ($\sum_{\text{реагенты}} b_{i,\ \text{реагенты}}^2 > \sum_{\text{продукты}} b_{j,\ \text{продукты}}^2$) должен выполняться, чтобы реакция была энергетически выгодной:

$$\left(\frac{a}{4}\sqrt{1^2+1^2+1^2}\right)^2 = \left(\frac{a}{4}\sqrt{1^2+0^2+1^2}\right)^2 + \left(\frac{a}{4}\sqrt{0^2+1^2+0^2}\right)^2$$

В этой реакции энергия не изменяется. Для её протекания требуется действие внешней силы или кинетическая активация.

Q3.5 (15 баллов)

Для приведённых ниже реакций **заполните** пустые ячейки и **укажите**, возможна ли каждая реакция (✓) или нет (✗). (Примечание: $\overline{1}$ обозначает индекс −1, то есть отрицательное направление соответствующей оси.)

$\frac{1}{2}[110] \rightarrow \frac{1}{6}[...11] + ...\left[1...\overline{1}\right]$

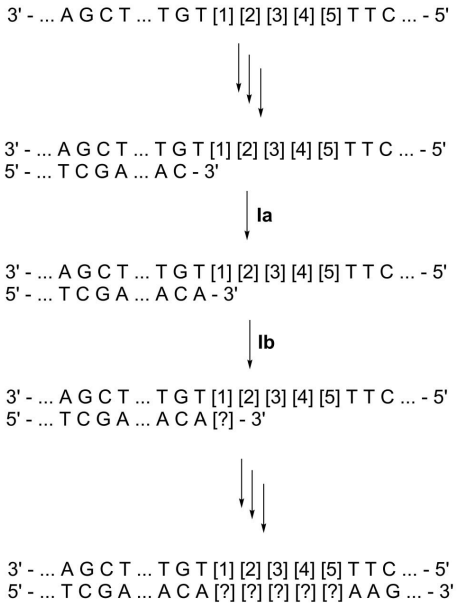
$\frac{a}{2}[0...1] + \frac{a}{2}\left[10\overline{1}\right] \rightarrow \frac{a}{6}[1...0] + ...\left[...1\overline{2}\right] + \frac{a}{6}[112]$

$\frac{1}{2}[111] + \frac{1}{2}[.....] \rightarrow [100]$

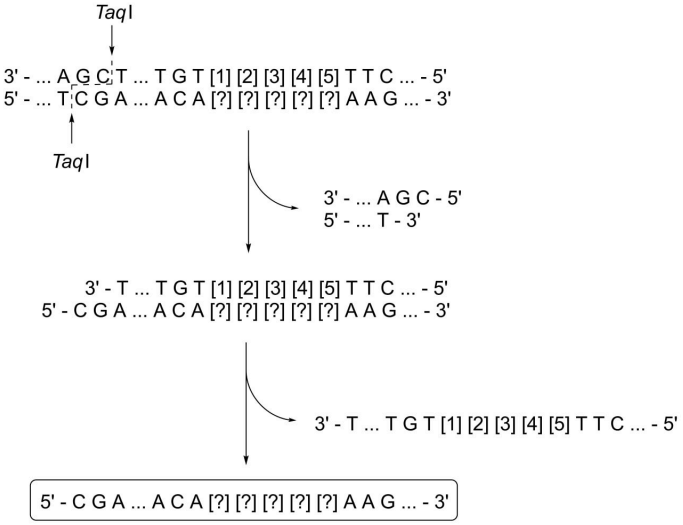
Секвенирование ДНК (35 баллов)

В 1977 году Фредерик Сэнгер и его команда впервые определили полную нуклеотидную последовательность ДНК-генома бактериофага ФХ174. Для этого они использовали исходную одноцепочечную ДНК бактериофага в качестве матричной цепи, ДНК-полимеразу и дезоксинуклеозидтрифосфаты (dNTPs). (Структурные формулы всех необходимых веществ приведены в конце задания).

Некоторые этапы этого синтеза представлены ниже:



Затем Сенгер расщепил полученную двухцепочечную ДНК на фрагменты с помощью эндонуклеазы *Taq*I. После денатурации этих фрагментов образовались одноцепочечные дочерние молекулы ДНК, которые разделили методом гель-электрофореза (одна из дочерних молекул ДНК показана ниже в рамке):



Q4.1 (5 баллов)

В бланке ответов дополните уравнение реакции, протекающей на стадии Ia. Используйте сокращённые обозначения азотистых оснований и изобразите структурную формулу побочного продукта.

Предположим, что стадия Ib заблокирована. Тогда методом гель-электрофореза можно выделить продукт реакции — олигонуклеотид 5'-CGA...ACA-3' с молярной массой X г/моль. Сенгер снизил концентрацию dTTP и добавил в реакционную смесь некоторое количество ddTTP. Среди образовавшихся дочерних молекул методом гель-электрофореза был обнаружен олигонуклеотид с молярной массой (X + 288.21) г/моль (наряду с другими дочерними молекулами) (опыт № 1).

Q4.2 (5 баллов)

Определите состав этого олигонуклеотида и установите, какой нуклеотид находится в положении [1] исходной ДНК бактериофага ΦX174.

Подсказка: в этой задаче молярные массы рассчитаны без учёта диссоциации кислотных групп и протонирования основных групп. Молярные массы (в г/моль) составляют 491.20 для dATP, 507.20 для dGTP, 467.18 для dCTP и 482.19 для dTTP.

В опыте № 1 методом гель-электрофореза обнаружили ещё один, более длинный олигонуклеотид с молярной массой (X + 592.42) г/моль. В опытах № 2–4 Сенгер поочерёдно снижал концентрацию одного из реагентов матричного синтеза (dATP, dGTP или dCTP) и добавлял в смесь соответствующий реагент (ddATP, ddGTP или ddCTP). В этих опытах были обнаружены дочерние олигонуклеотиды с молярными массами (X + 1194.84), (X + 1524.06) и (X + 881.62) г/моль соответственно.

Q4.3 (5 баллов)

Определите состав этих олигонуклеотидов и установите, какие нуклеотиды находятся в положениях [2]–[5] исходной ДНК бактериофага ΦX174.

С исходной цепью ДНК в качестве матрицы провели ещё несколько серий опытов. Во всех случаях реакционная смесь содержала ДНК-полимеразу. После синтеза полученные дуплексы обрабатывали эндонуклеазой и денатурировали. Состав исходных реакционных смесей приведён ниже.

Q4.4 (6 баллов)

Отметьте галочкой те смеси, в которых можно получить тот же набор дочерних олигонуклеотидов, что и в вопросе 4.3. Набор считается одинаковым, если количество оснований совпадает и они расположены в той же последовательности. Структура фосфодиэфирного остова не учитывается.

(a)	Эквимолярная смесь dATP, dGTP, dCTP и dTTP.
(b)	Эквимолярная смесь 3 из 4 дезоксинуклеозидтрифосфатов (dATP, dGTP, dCTP, dTTP). Провели 4 опыта, поочерёдно исключая из смеси по одному из четырёх дезоксинуклеозидтрифосфатов.
(c)	Эквимолярная смесь 3 из 4 дезоксинуклеозидтрифосфатов (dATP, dGTP, dCTP, dTTP), к которой добавлен оставшийся дезоксинуклеозидтрифосфат в меньшей концентрации. Провели 4 опыта. В каждом из них в меньшей концентрации брали 1 дезоксинуклеозидтрифосфат, каждый раз другой.

(d)	Эквимолярная смесь 3 из 4 дезоксинуклеозидтрифосфатов (dATP, dGTP, dCTP, dTTP) с добавлением ddNTP. Азотистое основание в составе ddNTP отличается от оснований всех 3 дезоксинуклеозидтрифосфатов в смеси. Провели 4 опыта, в каждом из которых использовали свой ddNTP (ddATP, ddGTP, ddCTP, ddTTP).
(e)	Смесь из 4 дезокситрифосфатов (dATP, dGTP, dCTP, dTTP), также содержащая NTP. Концентрация соответствующего dNTP была снижена по сравнению с другими дезокситрифосфатами. Провели 4 опыта, в каждом из которых использовали свой NTP (ATP, GTP, CTP, TTP). Примечание: в этой серии экспериментов за денатурацией следовал щелочной гидролиз фосфодиэфирной связи в остатке NTP.

Чтобы облегчить обнаружение полученных олигонуклеотидов в геле после электрофореза, в качестве реагента можно использовать dNTP, меченный ^{32}P. Раствор одного из таких реагентов, R, при концентрации 0.54 мкг/мл имеет объёмную активность 10 мКи/мл. 1 Ки = 3.7×10^{10} распадов в секунду. Для ^{32}P величина $t_{1/2}$ равна 14.3 суток.

Q4.5 (4 балла)

Определите реагент R и укажите, в каком положении или сочетании положений (α, β, γ) находится ^{32}P.

В некоторых участках ДНК бактериофага ΦX174 информация о белках закодирована «очень плотно». Ниже показан один из таких фрагментов, содержащий 17 кодирующих нуклеотидов:

5’-…	?	?	?	?	?	G	?	?	?	?	A	?	?	?	T	C	T	…-3’

Этот фрагмент кодирует С-концевые участки двух разных белков (**D** и **E**) и N-концевой участок белка **J**. Соответствующие аминокислотные последовательности приведены ниже:

Кодируемый белок	**Аминокислотная последовательность**
С-конец белка **D**	…GlyValMet
С-конец белка **E**	…Glu
N-конец белка **J**	MetSer…

Q4.6 (10 баллов)

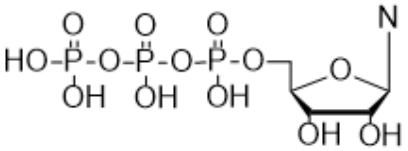
Определите нуклеотидную последовательность приведённого выше фрагмента ДНК бактериофага ΦX174.

Подсказка: порядку аминокислотных остатков от N-конца к С-концу белка соответствует порядок нуклеотидов кодирующей цепи ДНК от 5′-конца к 3′-концу.

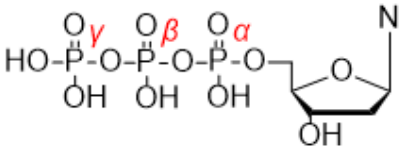
Генетический код

TTT Phe	TCT Ser	TAT Tyr	TGT Cys
TTC Phe	TCC Ser	TAC Tyr	TGC Cys
TTA Leu	TCA Ser	**TAA (СТОП)**	**TGA (СТОП)**

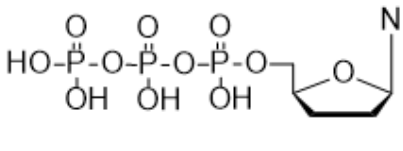
TTG Leu	TCG Ser	**TAG (СТОП)**	TGG Trp
CTT Leu	CCT Pro	CAT His	CGT Arg
CTC Leu	CCC Pro	CAC His	CGC Arg
CTA Leu	CCA Pro	CAA Gln	CGA Arg
CTG Leu	CCG Pro	CAG Gln	CGG Arg
ATT Ile	ACT Thr	AAT Asn	AGT Ser
ATC Ile	ACC Thr	AAC Asn	AGC Ser
ATA Ile	ACA Thr	AAA Lys	AGA Arg
ATG Met (СТАРТ)	ACG Thr	AAG Lys	AGG Arg
GTT Val	GCT Ala	GAT Asp	GGT Gly
GTC Val	GCC Ala	GAC Asp	GGC Gly
GTA Val	GCA Ala	GAA Glu	GGA Gly
GTG Val	GCG Ala	GAG Glu	GGG Gly



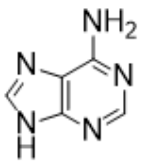
NTP



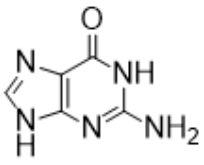
dNTP



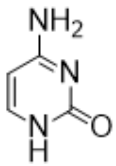
ddNTP



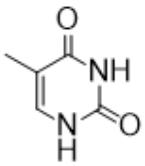
A



G



C



T

N — азотистое основание (A, G, C, T)

NTP — нуклеозидтрифосфат

dNTP — дезоксинуклеозидтрифосфат

ddNTP — дидезоксинуклеозидтрифосфат

Теоретический тур

3rd ABU RAYHAN BIRUNI INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

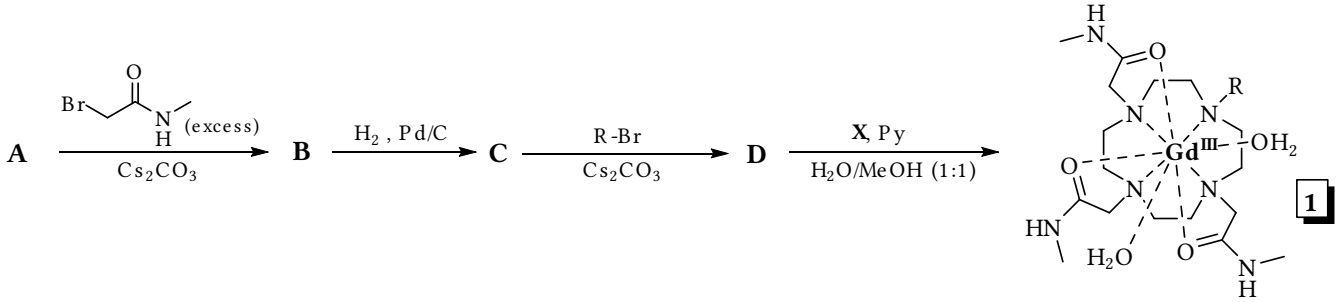
Q5-1

Russian

Детектирование CO_2 комплексом гадолиния (36 баллов)

В последнее время определение содержания CO_2 в морской воде стало важной задачей экологического мониторинга и океанологии. В морской воде CO_2 присутствует преимущественно в виде гидрокарбонат-ионов HCO_3^-.

Для определения содержания гидрокарбонат-ионов можно использовать комплексный катион **1** на основе Gd^{3+}. Схема его синтеза приведена ниже (excess - избыток). Известно, что M(**A**) = 262.40 г/моль.



Q5.1 (6 баллов)

Изобразите структурные формулы соединений **A-D**.

При нагревании в тигле в атмосфере собственного водяного пара кристаллогидрат галогенида **X** разлагается в две стадии. В интервале 65–275 °C наряду с другими продуктами образуется эквимолярная смесь безводной соли **Y** и соединения **Z**. Их суммарная масса составляет 63,55 % от исходной массы **X**. Соль **Y** — бинарное соединение.
При дальнейшем нагревании в интервале 300–370 °C оставшаяся в смеси соль **Y** превращается в **Z**. Общая масса **Z** после нагревания составляет 56,16 % от исходной массы **X**. На обеих стадиях термического разложения степени окисления всех элементов сохраняются. M(Gd) = 157,3 г/моль.

Q5.2 (8 баллов)

Определите формулы веществ **X**, **Y** и **Z**. **Запишите** уравнения протекающих реакций. **Приведите** расчёты.

Комплекс **1** также используют в качестве контрастного зонда для МРТ, релаксивность (R) которого меняется в присутствии гидрокарбоната. Для удобства введём следующие обозначения:

$$\mathrm{GdL} + \mathrm{D} \rightleftharpoons \mathrm{GdLD} \qquad K_a = \frac{[\mathrm{GdLD}]}{[\mathrm{GdL}][\mathrm{D}]},$$

где GdL — комплекс гадолиния, K_a — константа ассоциации, D — HCO_3^-.

При связывании гидрокарбоната изменяется координационное окружение Gd^{3+} и релаксивность раствора R. Релаксивность характеризует способность Gd^{3+} ускорять спиновую релаксацию протонов воды в магнитном поле, то есть их возвращение к равновесию после возбуждения.

Q5.3 (3 балла)

Определите электронную конфигурацию иона Gd^{3+} и число неспаренных электронов (*N*). Укажите, является ли этот ион парамагнитным (**p**) или диамагнитным (**d**).

Если титровать раствор GdL раствором гидрокарбоната и измерять *R* после добавления каждой порции титранта, то по кривой титрования можно определить K_a. При постоянной общей концентрации комплекса величину *R* можно выразить следующим образом:

$$R = \alpha_{\mathrm{GdL}} R_{\mathrm{GdL}} + \alpha_{\mathrm{GdLD}} R_{\mathrm{GdLD}}$$

где R_{GdL} и R_{GdLD} — значения релаксивности раствора, в котором весь комплекс находится в свободной и связанной форме соответственно. Величины α_{GdL} и α_{GdLD} — мольные доли соответствующих форм комплекса в растворе.

Q5.4 (6 баллов)

Выведите выражения для R при очень низкой ($[D]_{\mathrm{low}}$) и очень высокой ($[D]_{\mathrm{high}}$) концентрации $[D]_0$.

Комплекс титровали раствором, содержащим анион D. В ходе титрования общую концентрацию комплекса $[\mathrm{GdL}]_0$ поддерживали равной 500 мкМ. Результаты приведены в таблице:

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$[D]_0$ / мМ	0.000	0.050	0.100	0.300	0.500	0.550	3.00	5.00	10.0
R / мМ$^{-1}$ с$^{-1}$	6.392	6.099	5.811	4.740	3.966	3.843	3.283	3.264	3.240

Q5.5 (9 баллов)

Определите численные значения R_{GdL}, R_{GdLD} и K_a. **Приведите** расчёты.

Если вам не удалось решить пункт **Q5.5**, в оставшейся части задачи используйте следующие значения:

$R_{\mathrm{GdL}} = 6.01$ мМ$^{-1}$с$^{-1}$; $R_{\mathrm{GdLD}} = 2.74$ мМ$^{-1}$с$^{-1}$; $K_a = 3.0 \times 10^5$ М$^{-1}$

Экспериментально установлено, что при $[\mathrm{GdL}]_0$ = 500 мкМ релаксивность пробы речной воды, отобранной в городе Нукусе, составляет R = 3.500 мМ$^{-1}$ с$^{-1}$.

Q5.6 (3 балла)

Рассчитайте концентрацию HCO_3^- в воде этой реки.

Q5.7 (1 балл)

Почему при определении релаксивности R не учитывают вклад свободного аниона D? **Выберите** все верные варианты.

a) D не связывается в комплекс непосредственно с Gd^{3+} и поэтому не влияет на релаксивность

b) Анион D не создаёт локального магнитного поля, которое ускоряло бы релаксацию

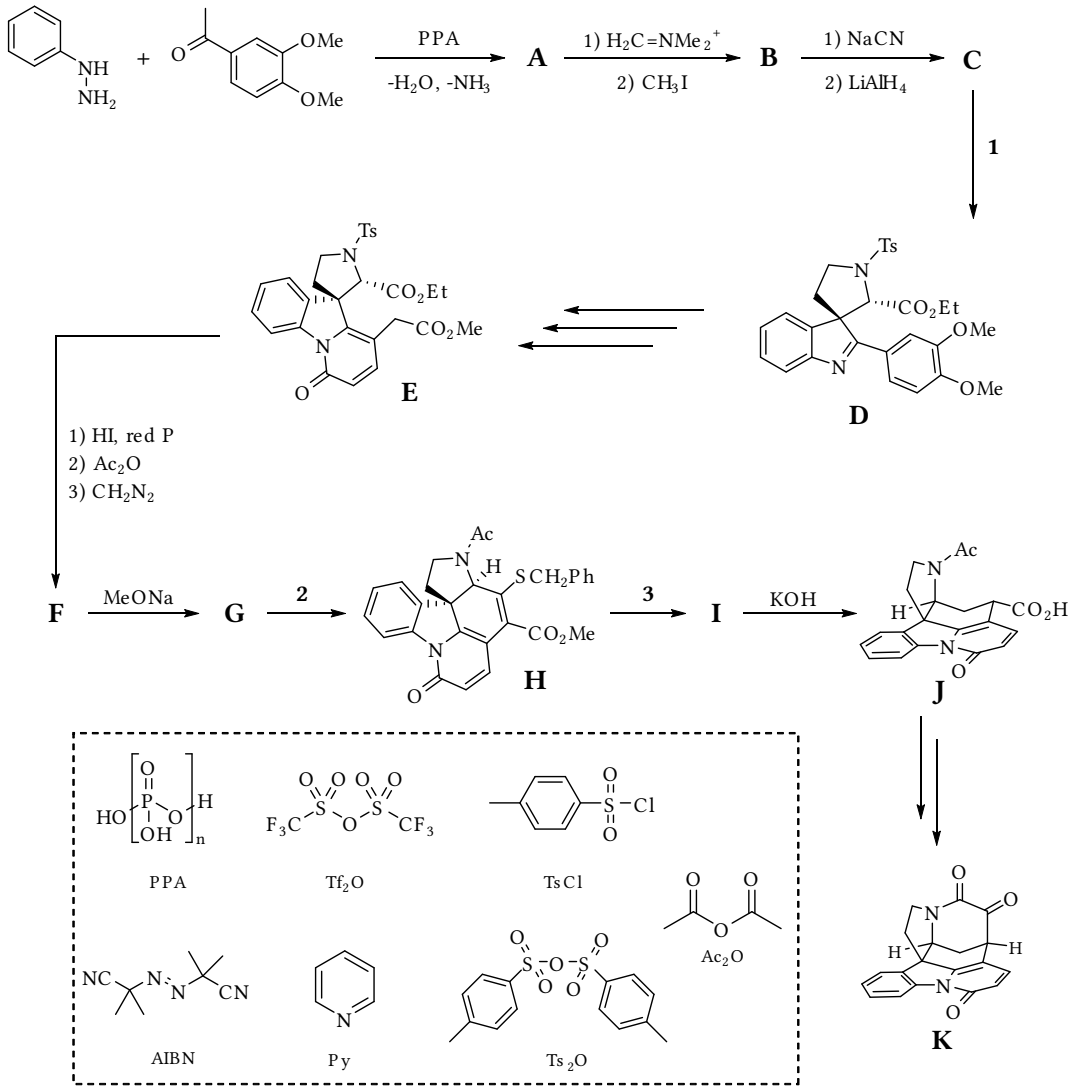
c) Его концентрация выше концентрации Gd^{3+}, поэтому его вкладом пренебрегают

d) D — небольшая молекула, а повышать релаксивность способны только крупные молекулы

e) D необратимо реагирует с растворителем и перестаёт влиять на релаксацию

Стрихнин (73 балла)

В 1898 году в Англии был казнён Уолтер Хорсфорд, отравивший стрихнином свою двоюродную сестру Энни Холмс. Это был один из первых случаев, когда характерные для отравления стрихнином судороги вывели следователей прямо на убийцу. Ниже приведена первая часть схемы полного синтеза стрихнина, осуществлённого Р. Б. Вудвордом в 1954 году.



В спектре ^{1}H ЯМР соединения **C** среди прочих сигналов наблюдаются два синглета с интегральной интенсивностью 3H каждый.

Q6.1 (24 балла)

Изобразите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **F**, **G** и **I**. Указывать стереохимию не требуется.

Q6.2 (6 баллов)

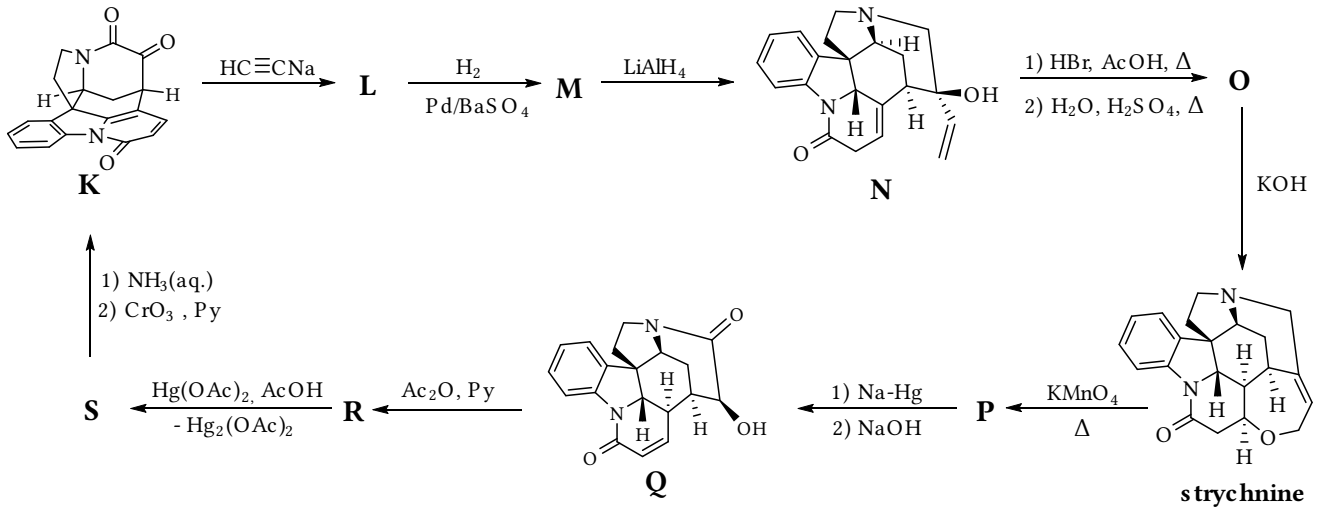
Для каждой из реакций **1–3 выберите** соответствующий вариант реагентов из таблицы

a) I) Tf_2O; Py II) PhSNa	e) I) H_2; никель Ренея II) H_2, Pd/C
b) I) $OHC-CO_2Et$ II) *p*-TsCl, Py	f) I) $CH_3-C(=O)-CO_2Et$; II) Ts_2O
c) I) $POCl_3$, Py; II) KCN	g) I) TsCl; Py II) $PhCH_2SNa$
d) H_2, Pd/C	h) Bu_3SnH, AIBN

Q6.3 (6 баллов)

Укажите конфигурации (*R* или *S*) всех хиральных атомов углерода в соединении **J**.

Ещё в 1948 году Вудворд получил соединения **J** и **K** путём расщепления природного стрихнина. Эти продукты расщепления помогли установить строение стрихнина. Поскольку к тому времени уже были известны реакции, позволяющие превратить **K** обратно в стрихнин, получение этого соединения завершило полный синтез алкалоида.



Q6.4 (30 баллов)

Изобразите структурные формулы соединений **L**, **M**, **O**, **P**, **R** и **S**. **Покажите** их стереохимию.

Q6.5 (7 баллов)

Обведите все стереоцентры в структурной формуле стрихнина в листе ответов.

Pb — значит проблема (20 баллов)

Из-за своей токсичности ионы свинца в воде представляют серьёзную угрозу для здоровья человека и окружающей среды. В воду они попадают в основном из-за коррозии свинцовых труб и других элементов водопроводных систем, а также из промышленных и сельскохозяйственных стоков. Изучение растворимости соединений свинца позволяет количественно оценить равновесную концентрацию его ионов в воде. Считайте, что в сточных водах устанавливаются только следующие равновесия:

$\mathrm{Pb^{2+}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons PbOH^+_{(aq)}}$	$\log\beta_1 = 7.5$
$\mathrm{Pb^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Pb(OH)_{2\ (aq)}}$	$\log\beta_2 = 10.5$
$\mathrm{Pb^{2+}_{(aq)} + 3OH^-_{(aq)} \rightleftharpoons Pb(OH)^-_{3\ (aq)}}$	$\log\beta_3 = 14$
$\mathrm{Pb(OH)_{2\ (тв)} \rightleftharpoons Pb^{2+}_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}}$	$K_s = 5.5 \times 10^{-16}$
$\mathrm{H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-}$	$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

Q7.1 (2 балла)

Рассчитайте константу равновесия K_1 для процесса $\mathrm{Pb(OH)_{2\ (тв)} \rightleftharpoons Pb(OH)_{2\ (aq)}}$.

Растворимость $Pb(OH)_2$ равна сумме равновесных концентраций всех форм Pb^{2+} в водном растворе.

Q7.2 (5 баллов)

(a) **Выразите** равновесные концентрации всех форм Pb^{2+} через константы равновесия и $[H^+]$.

(b) Используя выражения, полученные в пункте **Q7.2(a).**, **выведите** формулу для растворимости $\mathrm{Pb(OH)_{2\ (тв)}}$, обозначенной как s_{Pb}. В правую часть формулы должны входить только $[H^+]$ и константы равновесия.

Если вам не удалось вывести уравнение в пункте Q7.2(b), используйте в следующих пунктах приведённое ниже уравнение.

$$s = \frac{K_s[\mathrm{H^+}]^2}{K_w^2} + \frac{K_s\beta_1[\mathrm{H^+}]}{K_w} + \frac{K_s}{[\mathrm{H^+}]}$$

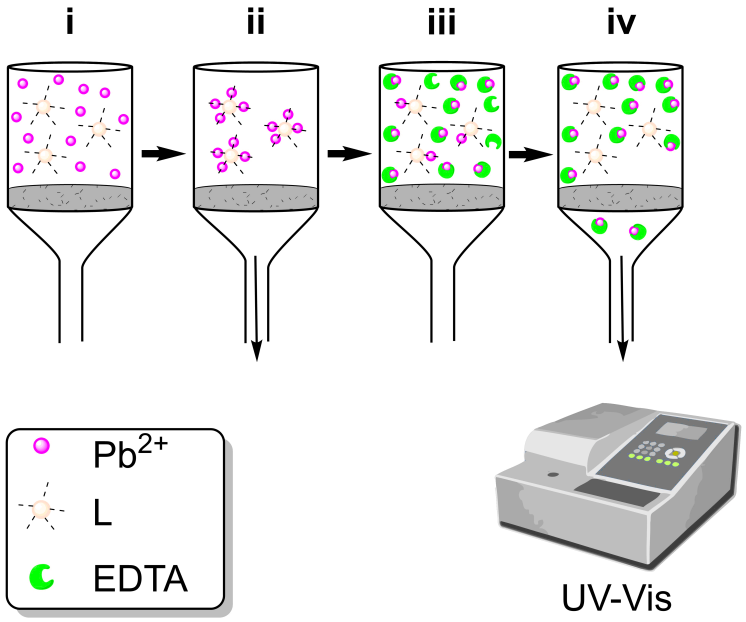
Обычно pH сточных вод находится в пределах 6.5–8.5.

Q7.3 (2 балла)

Рассчитайте растворимость $\mathrm{Pb(OH)_{2\ (тв)}}$ (s_{Pb}) в насыщенном растворе при двух значениях pH: (a) pH = 6.5 и (b) pH = 8.5.

Для определения свинца в пробах сточных вод использовали гранулы с иммобилизованным пептидом (L) и ЭДТА. Ниже приведена схема эксперимента. (i) В пробу сточной воды, содержащую ионы свинца, вносят гранулы. (ii) После связывания ионов свинца с гранулами воду удаляют фильтрованием. (iii) К гранулам добавляют раствор ЭДТА, и ионы свинца связываются с ЭДТА. (iv) Гранулы отделяют фильтрованием, а раствор, содержащий комплекс Pb-ЭДТА, анализируют методом спектрофотометрии в ультрафиолетовой (УФ) и видимой областях спектра.

С помощью буферного раствора поддерживают pH = 6. ЭДТА присутствует в очень большом избытке. Константы кислотной диссоциации ЭДТА: $K_{a1} = 1.02 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 2.14 \times 10^{-3}$, $K_{a3} = 6.92 \times 10^{-7}$, $K_{a4} = 5.50 \times 10^{-11}$.



В пунктах 7.4, 7.5 и 7.6 считайте, что ионы свинца образуют с L комплекс состава 1:1. Считайте также, что L — нейтральная молекула, а ЭДТА — четырёхосновная кислота H_4Y.

Q7.4 (2 балла)

Запишите уравнения равновесных реакций, описывающих (a) связывание ионов свинца с гранулами и (b) переход ионов свинца с гранул в комплекс с ЭДТА.

Q7.5 (1 балл)

На основании приведённой схемы **сравните** константы диссоциации K_d комплексов PbL и Pb-ЭДТА (PbY^{2-}). **Выберите** один из вариантов в бланке ответов.

Q7.6 (4 балла)

Рассчитайте константу диссоциации ($K_d(PbL)$) комплекса PbL, если $\Delta G°_{298}(\text{ii-iii}) = 50.77$ kJ/mol, а константа диссоциации комплекса Pb-ЭДТА равна $K_d(PbY^{2-}) = 1 \times 10^{-18}$.

Начальная концентрация Pb^{2+} / мкМ	Нормированная оптическая плотность / усл. ед.
0	0.004
1.12	0.017
4.47	0.041
11.17	0.109
71.51	0.679

Начальная концентрация Pb^{2+} / мкМ	Нормированная оптическая плотность / усл. ед.
90.50	0.849
140.78	0.941
250.28	0.942
500.56	0.959
1000	0.997

Для определения мольного соотношения Pb:L в комплексе провели серию опытов. В каждом опыте начальная концентрация гранул составляла 100 мкМ.

Q7.7 (4 балла)

(a) **Определите** мольное соотношение Pb:L в комплексе.

(b) **Рассчитайте** концентрацию насыщения c_{sat}, при которой L насыщен ионами свинца. Округлите ответ до 2 знаков после запятой.

Подсказка: для наглядности рекомендуется построить график. График не оценивается.

Теоретический тур

3rd ABU RAYHAN BIRUNI INTERNATIONAL CHEMISTRY OLYMPIAD

Q8-1

Russian

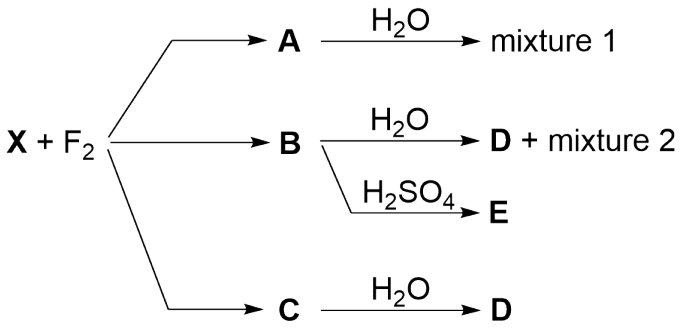
eXotic (19 баллов)

Элемент **X** образует соединения, синтез которых на первый взгляд кажется невозможным. В этой задаче вы познакомитесь с различными типами соединений элемента **X**.

Бинарные соединения

При взаимодействии **X** с фтором (F_2) в зависимости от температуры и давления образуются вещества **A**, **B** или **C**. При взаимодействии **A** с водой (t < 20 °C) наряду с другим(-и) продуктом(-ами) образуется **газовая смесь 1**. Ожидалось, что при взаимодействии **B** с водой (t < 20 °C) образуется соединение **E**, однако на практике были получены соединение **D** и **газовая смесь 2**. Соединение **B** можно превратить в **E** действием концентрированной серной кислоты. Реакция **C** с водой протекает без выделения газов. Единственным продуктом, содержащим **X**, является **D**.

mixture - смесь



Подсказки:

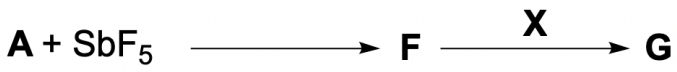
- Соединения **A**, **B**, **C**, **D** и **E** бинарны.
- **Смесь 1** имеет тот же качественный состав, что и **смесь 2**, и состоит из газообразных простых веществ. Средние молярные массы **смесей 1** и **2** равны 98.20 г/моль и 88.74 г/моль соответственно.
- Соединения **D** и **E** имеют одинаковый качественный состав и при нагревании разлагаются со взрывом.

Q8.1 (7 баллов)

Определите элемент **X** и соединения **A**-**E**. **Приведите** расчёты.

Соединения со связью X–X

При взаимодействии **A** с 2 эквивалентами SbF_5 образуется соединение **F**. Затем **F** реагирует с **X** в смеси $HF–SbF_5$ при −30 °C с образованием соединения **G**, содержащего связь **X–X**.



Подсказки:

- В соединении **F** атомы фтора входят в состав как катиона, так и аниона.

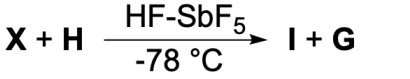
- В соединении **G** массовая доля элемента **X** составляет 22.86%, а массовая доля фтора — 34.74%.

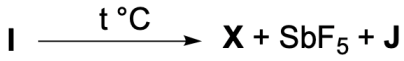
Q8.2 (4 балла)

Определите неизвестные соединения **F** и **G**. При необходимости **приведите** расчёты. **Запишите** уравнения реакций, показанных на схеме.

Соединения со связями между X и d-металлом

Бинарное соединение **H**, растворённое в смеси HF–SbF_5, реагирует с **X** при −78 °C. При мольном соотношении реагентов 1:6 образуется тёмно-красное соединение **I**, содержащее связи между **X** и d-металлом. При небольшом повышении температуры **I** разлагается с образованием **X**, SbF_5 и соли **J**.





Подсказки:

- Соединения **I** и **G** образуются в эквимолярных количествах.
- Соединение **I** содержит тот же анион, что и соединение **F**.
- При превращении **I** в **J** масса твёрдой фазы уменьшается на 32.28%.
- Формальная степень окисления d-металла в **H** на единицу выше, чем в **I** и **J**.
- Кристаллическая структура **H** состоит из повторяющихся плоских квадратных звеньев. Каждый центральный атом связан с двумя мостиковыми лигандами.

Q8.3 (8 баллов)

Определите неизвестные соединения **H, I** и **J**. При необходимости **приведите** расчёты. **Запишите** уравнения реакций, показанных на схеме.