



Baltic Chemistry Competition

BIO SAN

Medical - Biological Research and Technologies
www.biosan.lv

1ST ROUND, PROBLEMS

Решите все или часть из приведенных ниже четырех заданий и присылайте свои решения по адресу kimijas_olimpiades@inbox.lv до 24:00 29.10.2009. Ответы, присланные позже оцениваться не будут. Решения должны быть оформлены в приложенных MS Excel листах для ответов. Записывайте решения в предназначенные зеленые поля; для каждого задания используйте отдельный лист. Оформлять работу можно на английском или русском языке.

Названия файла с решениями должно включать в себя ваше имя, фамилию и страну (на английском языке), например *John_Black_England.xls* (или *.xlsx). Если название файла будет оформлено неправильно, то вы будете оштрафованы на 3 балла. За правильное решение всех заданий в сумме можно получить 30 баллов. Количество баллов, которое дается при решении каждого задания указано над текстом этого задания

Все ученики, принявшие участие хотя бы в одном из раундов, будут приглашены для участия в финальном раунде, который состоится 27-ого февраля. В финальном раунде для решения участникам будет предоставлен тест с несколькими вариантами ответов.

Авторы проблем этого раунда:



Kaspars Veldre
PhD student, University
of Latvia, Department
of Chemistry



Vladislav Ivaništšev
PhD student,
Tartu University, Institute
of Chemistry



Bernardas Morkunas
3rd year student,
Cambridge University



Karīna Kizjakina
PhD student,
Virginia Polytechnic
Institute and State
University, Department
Of Chemistry



Agris Bērziņš
MS student, University of
Latvia, Department of
Chemistry



Aurimas Vysniauskas
Student,
Oxford University

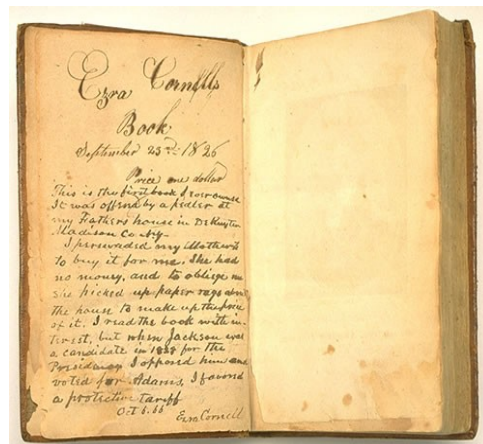
Удачи в решении заданий! ☺

Если у вас возникнут вопросы, пишите нам на английском на адрес kimijas_olimpiades@inbox.lv или на русском на адрес olunet@gmail.com. Не стесняйтесь спрашивать!

Задача 1 (Литва)

Саморазрушающаяся бумага (6 баллов)

Старые книги безусловно являются важным культурным наследием любой нации. США теряет это наследие, и в ближайшем будущем примерно 40% старых книг будут испорчены окончательно. Проблема состоит в бумаге этих книг. Дело в том, что в XIX веке производители стали добавлять в бумагу $Al_2(SO_4)_3$, а это вещество вызывает саморазрушение бумаги из-за образования $Al(OH)^{2+}$, возникающего в реакции гидролиза.



- В водном растворе $Al(NO_3)_3$ также образуется $Al(OH)^{2+}$. Степень ионизации этого гидратированного иона составляет 52,9% при pH раствора равном 5,00. Вычислите pK_a этого иона.*
- Одна страница книги, в бумагу которой при производстве был добавлен $Al_2(SO_4)_3$ содержит 0,86 мг этого вещества. Книга объемом 500 страниц была погружена в сосуд, заполненный водой общим объемом 5,0 литров, так что вся соль растворилась. 1,0 мл этого раствора был отпипетирован в колбу, содержащую 1,0 л дистиллированной воды. Вычислите концентрации всех ионов, содержащихся в растворе.*
- Какое вещество вызывает разрушение бумаги? Предложите способ, как предотвратить разрушение бумаги.*

Задача 2 (Латвия)

Исследуя секреты Супермена (10 баллов)

Все мы знаем, с кем связано слово криптонит (kryptonite), но никто точно не знает, что оно под собой подразумевает. Ходят слухи, что этот материал был создан из остатков Криптона - родной планеты Супермена и оказывает вредное влияние на Супермена и других Криптонцев. Вообще само название криптонит используется для наименования множества веществ, но чаще всего под ним подразумевается наиболее распространенная «зеленая» форма.

В одном из эпизодов «Супермена» о криптоне говорится, как о 126-ом элементе периодической таблицы криптонии (которому в реальности соответствует унбигексий/экаплутоний). Период полураспада криптония составляет 250000 лет.



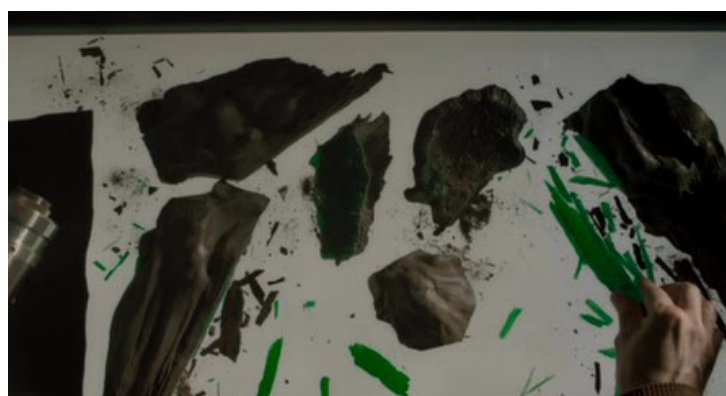
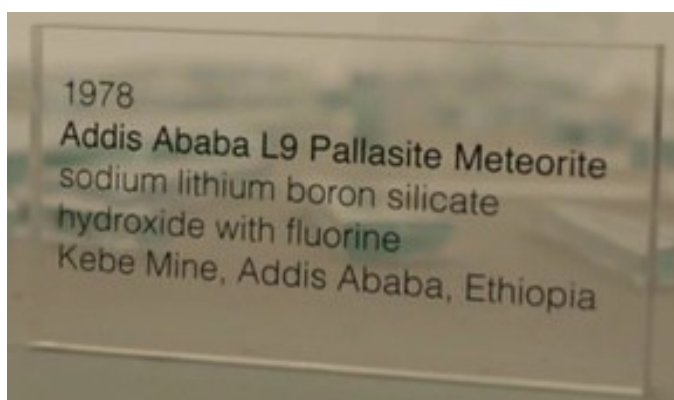
1. Вычислите константу распада криптония.
2. Вычислите время, за которое от начального количества криптония останется 10%.

В другом эпизоде мы встречаем следующее представление о том, что такое криптонит:

В соответствии с «Суперменом III» химический состав криптонита следующий: плутоний – 15,08%; тантал – 18,06%; ксенон – 27,71%; платина – 24,02%; диаллий – 10,62%; ртуть – 3,94%; неизвестный элемент – 0,57%.

3. Найдите эмпирическую формулу криптонита в «Супермене III», считая, что диаллий – это частица, состоящая из двух атомов алюминия, а неизвестный элемент – это водород. Существует ли соответствующий формуле минерал? Обоснуйте свой ответ.

Еще одна версия о том, что такое криптонит высказывается в «Возвращении Супермена». Ниже приведены кадры из фильма, на которых можно увидеть химический состав вещества и его внешний вид.



До того, как вышеупомянутый фильм вышел в прокат, вещества с таким составом не существовало, но затем, в ноябре 2006 года в долине Джадар, в Сербии был открыт минерал джадарит. Он представляет собой гидроксосиликат бора-лития-натрия: $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ или $\text{Na}_2\text{OLi}_2\text{O}(\text{SiO}_2)_2(\text{B}_2\text{O}_3)_3\text{H}_2\text{O}$. Хотя минерал не содержит фтора и он скорее белый, чем зеленый (см. фото ниже), он тем не менее создал небольшую сенсацию из-за своего сходства с криптонитом. При ультрафиолетовом облучении джадарит флюоресцирует розово - оранжевым цветом.

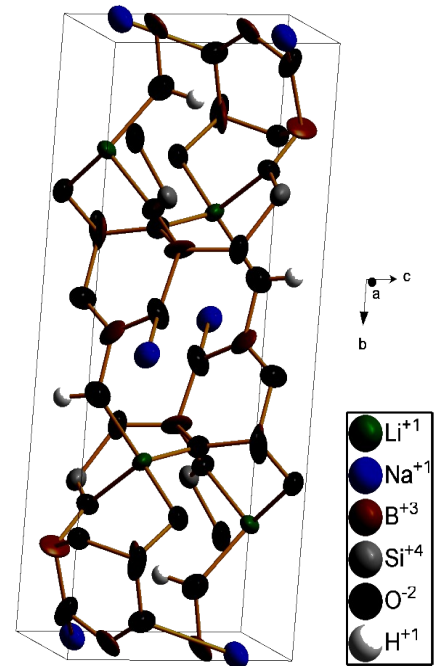
4. Объясните, как фтор может быть связан в Джадарите. В каком еще минерале наблюдается такая же ситуация с фтором?

Джадарит кристаллизуется в виде жестких моноклинных кристаллов пространственной структуры с параметрами решетки $a = 6,76421(7) \text{ \AA}$, $b = 13,8047(1) \text{ \AA}$, $c = 7,86951(9) \text{ \AA}$ и $\beta = 124,0895(5)^\circ$ [1].

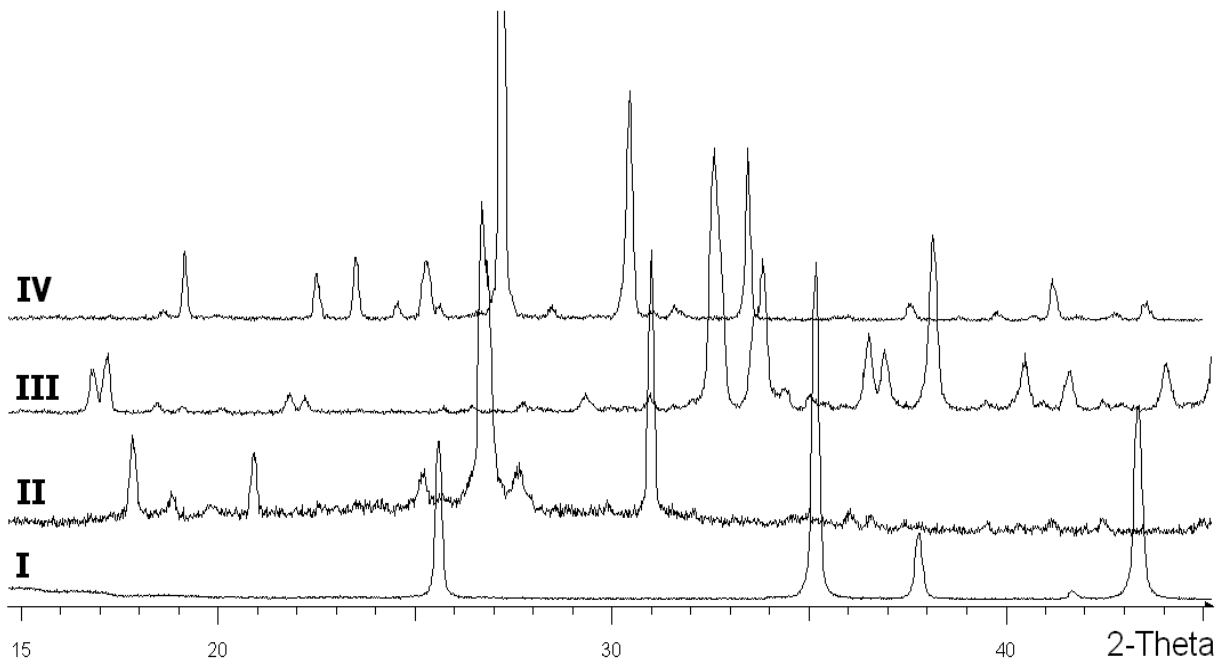
5. Вычислите объем элементарной ячейки джадарита и его плотность (в г/см^3 используя структуру кристалла показанную справа).

Данные наиболее интенсивных дифракционных отражений указаны в таблице (относительная интенсивность и d-размерность) [2].

d-размерность (Å)	Относительная интенсивность
4,666	62
3,716	39
3,180	82
3,152	74
3,027	40
2,946	100
2,252	38



6. Используя уравнение Брэгга вычислите позиции дифракционных отражений первого порядка в $2-\Theta(^\circ)$ шкале если излучение $\text{Cu } K\alpha$ с длиной волны $0,15418 \text{ нм}$.



Возможные *PXRD* узоры джадарита.

7. Используя вышеприведенную информацию, выберите узор, соответствующий джадариту. Все узоры сделаны с помощью *Bruker D8 Advance* диффрактометра с использованием $\text{Cu } K\alpha$ излучения.



Jadarite



Hydrated copper uranyl phosphate

В природе существует настоящий радиоактивный минерал зеленого цвета. Его химический состав: $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$ (гидратированный фосфат уранил-меди).

На правой стороне этой страницы показан радиоактивный ряд урана-238 (основной изотоп урана в природе). Предположим, что процесс $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{U}$ – это одностадийная реакция распада с такой же константой скорости, как и для стадии $^{238}\text{U} \rightarrow ^{234}\text{Th}$. Распространенность изотопов урана в природе в наше время следующая: ^{238}U – 99,2742%, ^{235}U – 0,7204% and ^{234}U – 0,0054%.

8. Запишите уравнения всех реакций и классифицируйте их по типу (альфа, бета или гамма).

Алхимик Даниэль Ребус взял 5,00 г $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$ (гидратированного фосфата уранилмеди) и определили, что это вещество при нагревании теряет 20.6% своей массы. Будем считать, что число атомов урана в данной руде равно N_0 .

9. Рассчитайте N_0 .

10. Постройте график изменения количества ^{238}U , ^{234}U , ^{230}Th , ^{226}Ra и ^{222}Rn в пробе в течение следующих миллиона лет.

Для своих вычислений используйте программу “Kinet” с IchO 2007 (Москва, Россия), программу “Kinetics” (доступной на <http://lu.lv/skoloniem/kim/konkurss/2009/>, создана Михаилом Архангельским) или создайте свой собственный лист с вычислениями, используя MS Excel. Графики могут быть сохранены, как скриншоты (используйте кнопку Print Screen).

11. Найдите время $t_{\max 1}$, когда количество атомов ^{230}Th в пробе Даниэля Ребуса достигнет максимального значения.

Теперь вообразите, что у вас есть чистый изотоп ^{234}U . В подобных ситуациях для вычисления количества частиц в определенный момент времени можно использовать нижеприведенные уравнения:

$$N(^{230}\text{Th}) = N(^{234}\text{U})_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

и его производная:

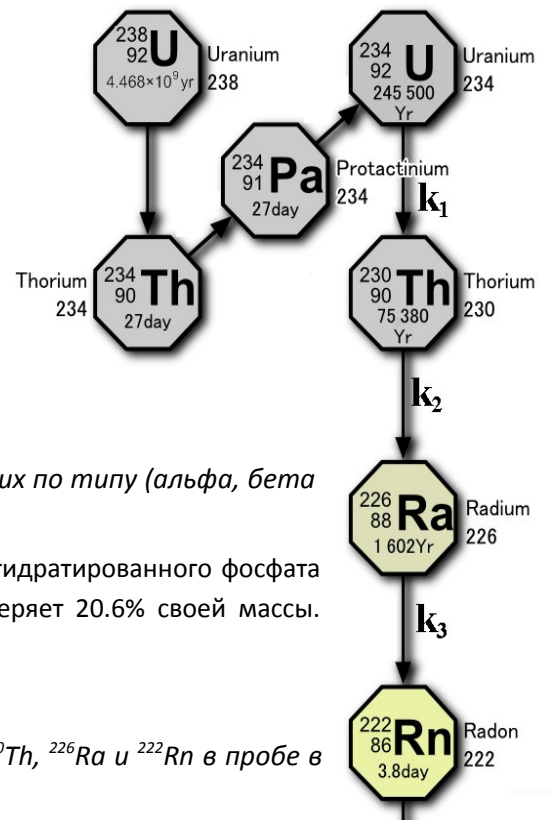
$$\frac{dN(^{230}\text{Th})}{dt} = N(^{234}\text{U})_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t})$$

12. Используя приведенные формулы вычислите время $t_{\max 2}$, в которое число атомов ^{230}Th достигнет максимального значения.

13. Объяснить разницу между $t_{\max 1}$ и $t_{\max 2}$!

Ссылки:

1. P. S. Whitfield, Y. Le Page, J. D. Grice, C. J. Stanley etc. $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ - novel structure of the new borosilicate mineral jadarite determined from laboratory powder diffraction data, *Acta Cryst.* (2007). **B63**, 396-401

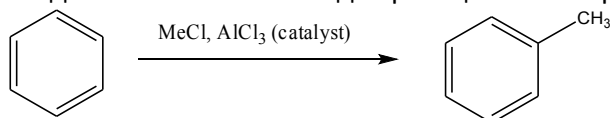


Задача 3 (Литва)

Гните эти стрелки (8 баллов)

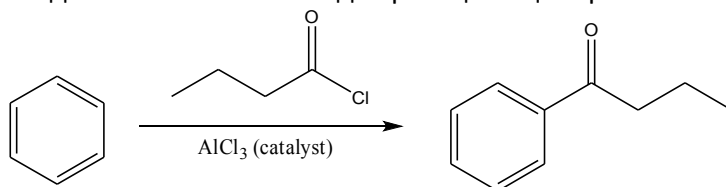
Учение о механизмах реакций представляет собой очень интересную отрасль современной органической химии. В этом задании у вас будет возможность показать свои умения в предсказании механизмов простых (и не очень) органических и биоорганических реакций. Для начала давайте рассмотрим одну очень полезную реакцию, открытую Чарльзом Фриделем и Джеймсом Крафтсом в 1877 году.

1. Напишите детальный механизм для реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу.



Впрочем, вместо реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу часто используется реакция ацилирования по Фриделю-Крафтсу.

2. Напишите детальный механизм для реакции ацилирования по Фриделю-Крафтсу.

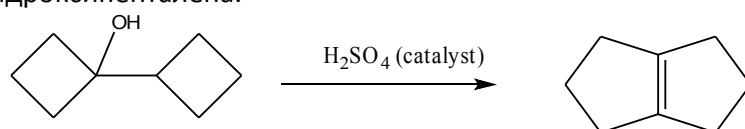


Product 1

3. Какие реагенты можно использовать, чтобы получить Продукт 1 с помощью реакции алкилирования по Фриделю-Крафтсу? Напишите формулы основных продуктов наряду с механизмами реакций.

Это легкая часть. ☺

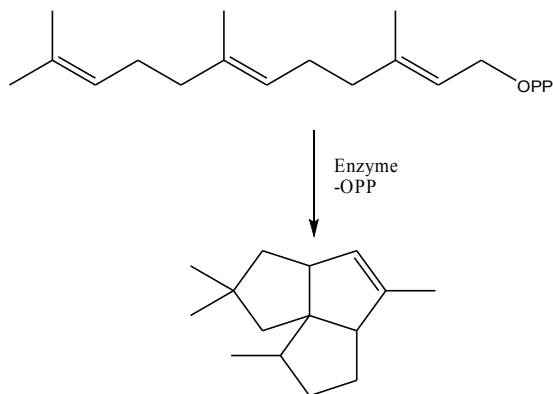
4. Напишите детальный механизм для реакции образования 1,2,3,4,5,6-гексагидроксипенталена.



1,2,3,4,5,6-hexahydropentalene

Вам уже скучно? Что ж это вполне нормально. А теперь давайте рассмотрим простейшую биоорганическую реакцию.

5. Напишите вероятный механизм образования циклического тритерпена и укажите терпеновые субъединицы в исходном веществе и в продукте (подсказка: -OPP ведет себя как уходящая группа на первой стадии)



Задача 4 (Эстония)

Секреты спектроскопии (6 баллов)

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является выдающимся методом в определении структуры органических веществ. Химики сильно полагаются на спектроскопические методы ЯМР, особенно на ^1H ЯМР метод, который используется наиболее часто. Кроме того, некоторая информация о функциональных группах может быть полученная с помощью инфракрасной спектроскопии (ИР). Нижеприведенная проблема показывает как методы ЯМР и ИР могут быть использованы вместе для определения структуры данного соединения.



Вещество, имеющее эмпирическую формулу $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3$, содержит две метильные группы, одна из которых в ^1H ЯМР спектре дает синглет, а другая – триплет. При восстановлении этого вещества с помощью NaBH_4 получается продукт с формулой $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3$, содержащий две метильные группы, одна из которых в ^1H ЯМР спектре дает триплет, а другая – дублет. К тому же, это вещество имеет сильное поглощение в области 3400 и 1740 cm^{-1} в ИР спектре. При его восстановлении LiAlH_4 образуется продукт с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, который дает дублет, соответствующий метильной группе в его ^1H ЯМР спектре и сильное поглощение при 3400 cm^{-1} в ИР спектре. Основной гидролиз этого продукта дает вещество с формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$, которое имеет синглет соответствующий метильной группе в его ^1H ЯМР спектре, два максимума на интервале $1700\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ и широкий максимум при $2500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ в ИР спектре. При озоноллизе этого вещества образуются следующие продукты: 4-оксопентановая кислота (левулиновая кислота), пропандиовая кислота (малоновая кислота), этандиовая кислота (щавелевая кислота).

- Нарисуйте структуру исходного соединения.
- Нарисуйте механизмы всех упомянутых реакций.