



том, что вакансии анионов занимают одним или более электронами, в зависимости от заряда замещенного аниона. Находящиеся в таких пустотах электроны способны поглощать свет в видимой части спектра, так что бесцветное в обычных условиях вещество приобретает цвет. Цвет вещества тем интенсивнее, чем больше в нем количество F-центров.

3. Рассчитайте плотность кристалла, наличие F-центров в котором обуславливает уменьшение числа ионов F до 1,97 ( $\text{CaF}_{1,97}$ ), при этом постоянная решетка не изменяется.

4. Рассчитайте состав кристалла (содержание элементов по массе), в котором число ионов F равно 1,97.

## Отборочное соревнование 2008 – Тарту, Эстония – Задание 3

### Металлы с отрицательными с.о.

Релятивистский эффект играет важную роль в химии тяжелых элементов. Среди прочего он стабилизирует 6s оболочку, благодаря чему золото и платина обладают высоким сродством к электрону, большим, чем у серы. Как следствие Au и Pt способны образовывать ионные соединения со щелочными металлами. Вам предстоит выяснить, какие из щелочных металлов вероятнее всего образуют ионную связь с золотом в реакции между металлами, используя данные из таблиц и уравнение Капустинского в следующей форме:

$$\Delta U_{\text{lattice}} = -1072 \cdot \frac{(|z_-| + |z_+|)|z_-||z_+|}{r_- + r_+}$$

где  $z$  – заряд иона,  $r$  – радиус (Å). Результат вычисления по формуле измеряется в кДж/моль.

элемент	<b>Li</b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Rb</b>	<b>Cs</b>	элемент	F	Cl	Br	I	Au
$\Delta H_{\text{at}}$	159	107	89	81	76	$\Delta H_{\text{at}}$	79	122	112	107	368
<b>IE</b>	520	496	419	403	376	<b>EA</b>	328	349	324	295	223
$r_{\text{ion}}$	0,76	1,02	1,38	1,52	1,67	$r_{\text{ion}}$	1,33	1,81	1,96	2,20	?
элемент	<b>Be</b>	<b>Mg</b>	<b>Ca</b>	<b>Sr</b>	<b>Ba</b>	элемент	O	S	Se	Te	Pt
$\Delta H_{\text{at}}$	324	146	178	164	182	$\Delta H_{\text{at}}$	249	279	227	197	565
<b>sum IE</b>	2657	2188	1735	1614	1468	<b>sum EA</b>	141	200	195	190	205
$r_{\text{ion}}$	0,45	0,72	1,00	1,18	1,35	$r_{\text{ion}}$	1,40	1,84	1,98	2,21	?

Слева в таблице сверху вниз приведены значения энтальпии атомизации, сумма энергий ионизации и радиус катиона; справа в таблице сверху вниз приведены значения энтальпии атомизации, сродства к электрону и радиус аниона.

1. Изобразите диаграмму цикла Борна–Габера для процесса  $x\text{Au} + \text{Me} \rightarrow \text{MeAu}_x$ .
2. Рассчитайте, при каком максимальном значении радиуса  $\text{Au}^-$  энтальпия образования

соответствующего аурида из Au и одного из **i)** щелочных или **ii)** щелочно-земельных металлов меньше нуля.

Из всех нерадиоактивных металлов цезий обладает наименьшей энергией ионизации, именно его аурид был получен первым. Предположим, атомы золота и цезий сближаются в газовой фазе. Энергия взаимодействия двух точечных зарядов задается уравнением:

$$E = - \frac{kq_1q_2}{r}$$

где  $k = 8,99 \cdot 10^9$  м/Ф и элементарный заряд  $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл.

**3.** На каком минимальном расстоянии атомы Cs и Au еще не реагируют друг с другом?

Аурид CsAu получен в реакции веществ **A** и **B** при нагревании до 440 °С в атмосфере аргона. Вещество **A** было получено в реакции  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  и  $\text{HN}_3$ ; вещество **B** – при растворении золота в смеси соляной и азотной кислот при последующем добавлении формальдегида и карбоната калия.

**4.** Напишите уравнения описанных реакций.

По данным рентгеноструктурного анализа CsAu радиус  $\text{Au}^-$  равен 1,88 Å.

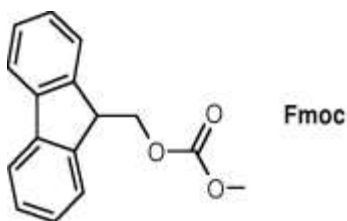
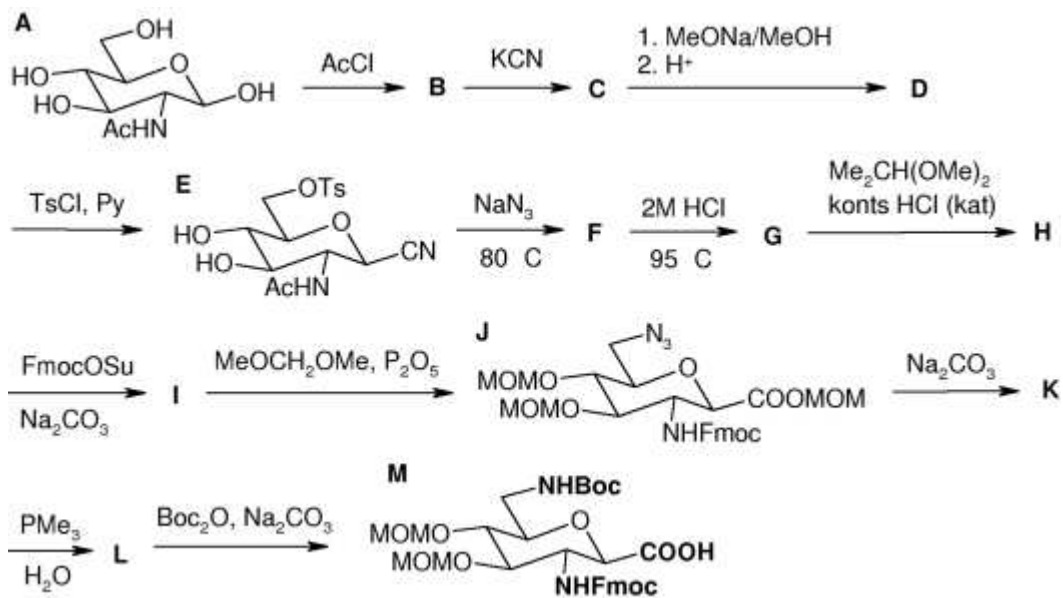
**5.** Энтальпии образования ауридов каких металлов первых двух групп меньше нуля?

## Отборочное соревнование 2008 – Тарту, Эстония – Задание 4

### Пептидомиметики

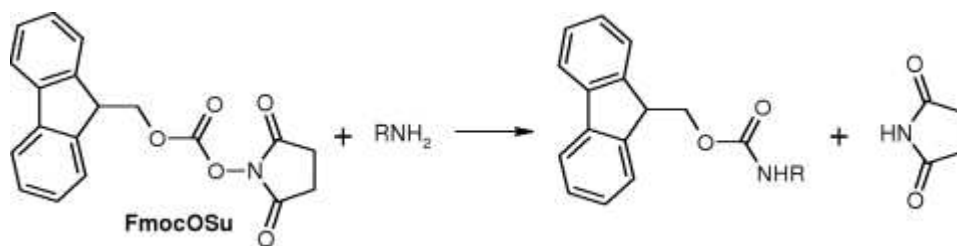
Пептидомиметиками называют химические вещества, которые по определенным свойствам схожи с пептидами. Часто такие соединения обладают высокой биологической активностью и их можно использовать в качестве лекарств.

В следующей схеме синтеза применяется стратегия использования нескольких защитных групп, в результате чего получается строительный блок **M**. Позже соединение **M** можно использовать в синтезе пептидомиметиков. В качестве исходного вещества используется соединение **A**. Соединение **H** – метиловый сложный эфир **G**.



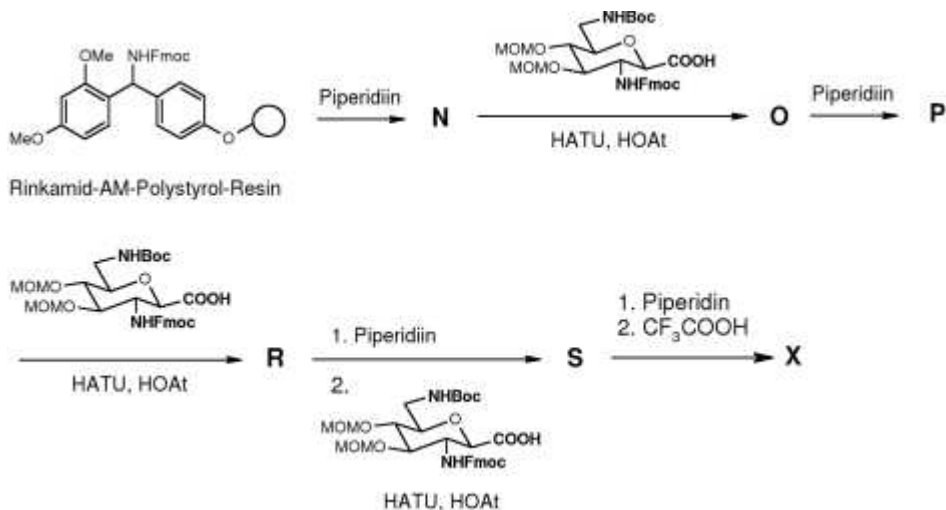
К тому же известно, что Fmoc – защитная группа для аминогрупп, которую вводят с реагентом FmocOSu (9-Fluorenylmethyl-N-succinimidyl carbonyl-N-hydroxysuccinimide) в реакции с амином  $\text{RNH}_2$ . При обработке пиперидином удается легко вывести группу Fmoc.

Сокращения для защитных групп: MOM =  $\text{CH}_3\text{OCH}_2$ , Boc =  $(\text{CH}_3)_3\text{CO}$ , Ts =  $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ , Ac – ацетил.



1. Нарисуйте структурные формулы соединений **B, C, D, E, G, H, I, K, L**.

Как и в случае с пептидами, так в случае с пептидомиметиками, для их получения часто используются методы твердофазного синтеза, т.е. исходное вещество "прикрепляется" к твердой смоле, затем проводится реакция и смола обрабатывается трифторуксусной кислотой и готовый пептид "отрезается" от смолы. В качестве смолы используется хорошо известный Rinkamid-AM-polüstürool (Rinkamid-AM-Polystyrol-Resin). Схема синтеза одного из пептидомиметиков приведена ниже. NATU и HOAt катализаторы образования пептидной связи.

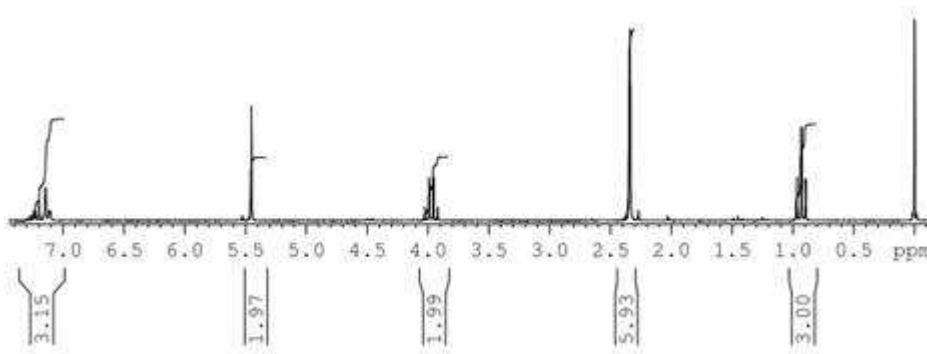


2. Нарисуйте структурные формулы соединений N, O, P, R, S, X.

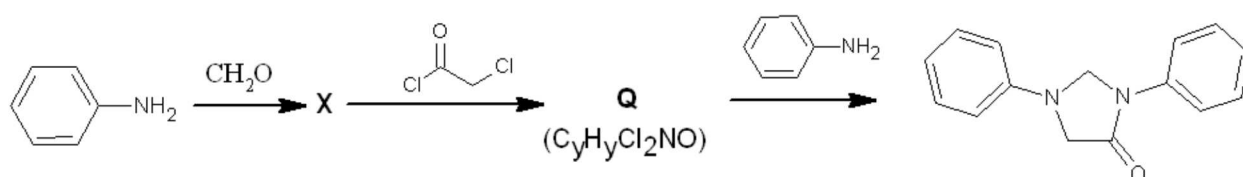
## Отборочное соревнование 2008 – Тарту, Эстония – Задание 5

### Задача про ЯМР спектр

В реакции 2,6-диалкиланилина **A** с формальдегидом получается соединение **B** (133,2 г/моль), которое в реакции с хлорным ангидридом этилового эфира диэтановой кислоты ( $\text{ClCOCOCH}_2\text{CH}_3$ ) дает соединение **Z** ( $\text{C}_m\text{H}_n\text{ClNO}_3$ ). В водородном ЯМР спектре **Z** видны мультиплет (7,1–7,3 ppm), два синглета (5,45 ppm и 2,34 ppm), квартет (3,97 ppm) и триплет (0,93 ppm). Сигнал 0,0 ppm соответствует используемому в качестве стандарта тетраметилсилану; под шкалой выписаны значения интегралов сигналов, округленные до целых чисел:



Из анилина в аналогичной реакции получается вещество **X**, которое в реакции с хлорным ангидридом хлоруксусной кислоты образует **Q**:



1. Какой структурой обладают боковые алкил-цепи молекулы **A**? Нарисуйте структурные формулы **A**, **B**, **Z**, **X** и **Q**.

2. Какие сигналы в ЯМР спектре каким атомам водорода в соединении **Z** соответствуют?

## Отборочное соревнование 2008 – Тарту, Эстония – Задание 6

### Внутренний стандарт

Метод внутреннего стандарта используют в случаях, когда пробу анализируемого раствора невозможно повторно ввести в систему анализа или когда в ходе приготовления пробы имеют место крупные и изменяющиеся потери. Например, в газовой хроматографии сложно вводить точные количества пробы. Крупные потери имеют место при экстракции анализируемого вещества из земли, пищевых продуктов и биологических матриц. При использовании внутреннего стандарта строится калибровочная прямая в координатах  $C(\text{анализ.})/C(\text{вн.стд.})$  vs.  $S(\text{анализ.})/S(\text{вн.стд.})$  (где  $S$  обозначает сигнал анализируемого вещества, например, площадь хроматографического пика или интенсивность линии спектра). Содержание анализируемого вещества в пробе находят на основании измеренного значения  $S(\text{анализ.})/S(\text{вн.стд.})$ .

При анализе содержания антибиотика (ТС) в плазме крови в качестве внутреннего стандарта используется другой антибиотик СТС. К 0,1 ml образца плазмы крови добавили 10 µl деионизированной воды и 10 µl раствора СТС с концентрацией 100 mg/l и раствор перемешали. Для осаждения белков добавили 2 ml ацетонитрила и пробу центрифугировали. Всплывшую (над осадком) жидкость очистили при помощи твёрдофазной экстракции, в результате чего получили 0,1 ml раствора. Жидкостная хроматография 10 µl этого раствора показала пики с площадью:  $A(\text{ТС}) = 55$  и  $A(\text{СТС}) = 35$ .

Калибровочный раствор приготовили также и плазмы крови. Для этого взяли плазму крови человека, не потреблявшего антибиотиков. К 0,1 ml образца плазмы крови добавили 10 µl раствора ТС с концентрацией 50 mg/l и 10 µl раствора СТС с концентрацией 100 mg/l и раствор перемешали. Для осаждения белков добавили 2 ml ацетонитрила и пробу центрифугировали. Всплывшую жидкость очистили при помощи твёрдофазной экстракции, в результате чего получили 0,1 ml раствора. Жидкостная хроматография 10 µl этого раствора показала пики с площадью:  $A(\text{ТС}) = 55$ ,  $A(\text{СТС}) = 37$ .

Второй калибровочный раствор приготовили точно таким же образом, только концентрация добавленного раствора ТС равнялась 100 mg/l. Площадь пиков:  $A(\text{ТС}) = 86$ ,  $A(\text{СТС}) = 29$ .

1. Рассчитайте содержание лекарства ТС в плазме крови.
2. Какие предположения должны выполняться, чтобы обычный анализ по метода внутреннего стандарта давал корректные результаты? Назвать хотя бы два предположения.

## Отборочное соревнование 2008 – Тарту, Эстония – Задание 7

## Неорганика

Из воздуха выделили газы **A**, **B** и **C**. Известно, что нагревание как смеси газов **D** + **E**, так и **B** + **E** приводит к взрыву, в котором образуются кислоты Брэнстеда **F** и **G**. Простое вещество **C** реагирует с газом **E** только при высокой температуре и в присутствии катализатора, образуя соединение **H**. **A** реагирует под давлением (300 °C) с газом **D**, образуется вещество **I**, которое в реакции с веществом **G** дает **F** и **J**. **J** является мощным взрывчатым веществом, при разложении которого образуются газы **A** и **B**.

Нуклеофил **H** окисляется в определенных условиях при действии кислоты Льюиса **K** до соединения **L**. **H** может также реагировать с кислотой Брэнстеда **M**, образуя соединение **N**, при осторожном нагревании которого выделяются вещества **G** и **O**. **H** реагирует и с элементом **P**, образуя основание Льюиса **R**. **R** взаимодействует при 200 °C с газом **O**, превращаясь в средней силы кислоту Брэнстеда **S**, которая способна реагировать с основанием Льюиса **L**, давая соединение **T**. Для полёта на луну в качестве ракетного топлива подходит (**T** + **L**) или **E** и в качестве окислителя **B**.

1. Написать формулы веществ. Для **O** и **S** нарисовать структуры Льюиса (показать как связанные так и свободные электронные пары) всех возможные резонансных структур.