19 – 29 июля 2018
Братислава, СЛОВАКИЯ
Прага, ЧЕХИЯ

www.50icho.eu

Теоретический тур

Страна:	Russia
Фамилия (как в паспорте):	
Код участника:	RUS-1
Язык:	Russian

50я МХО 2018

Международная химическая олимпиада
СЛОВАКИЯ & ЧЕХИЯ

НАЗАД К ИСТОКАМ

Содержание

Общие указания....2
Физические константы, формулы и уравнения....3
Задача 1. ДНК....5
Задача 2. Репатриация останков в средние века....10
Задача 3. Развитие электрического транспорта....17
Задача 4. Колоночная хроматография радиоактивной меди....23
Задача 5. Богемский гранат....28
Задача 6. Грибочки....34
Задача 7. Цидофовир....39
Задача 8. Кариофиллен....46

Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 53 страницы.
- Начинайте работу после команды «Старт» («**Start»)**.
- На выполнение заданий вам отводится **5 часов**.
- Все результаты и ответы должны быть аккуратно записаны **ручкой в специально отведенные для этого ячейки**. Ответы, записанные в любом другом месте, оцениваться не будут.
- Вам выдано 3 листа бумаги для черновиков. Если Вам требуются дополнительные место для черновиков, используйте оборотные стороны листов данного комплекта. **Помните, что черновики оцениваться не будут**.
- Периодическая таблица и видимый спектр не являются частью данного комплекта заданий. Они предоставлены Вам отдельно.
- Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Вы может попросить **официальную английскую версию** только для уточнения текста.
- Если Вам требуется выйти (в туалет или попить воды), помашите синей карточкой IChO. Дежурный подойдет, чтобы сопроводить Вас.
- Дежурный преподаватель сделает объявление за 30 минут до конца тура.
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп» («**Stop**»). Если Вы не прекратите писать в течение ½ минуты, Ваш результат за теоретический тур будет аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «Стоп» («**Stop**»), поместите данный комплект заданий обратно в Ваш конверт и ждите на своем месте. Дежурный подойдет к Вам, чтобы забрать конверт.

Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \times 10^{23}$ моль$^{-1}$
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314$ Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$
Скорость света:	$c = 2.998 \times 10^{8}$ м·с$^{-1}$
Постоянная Планка:	$h = 6.626 \times 10^{-34}$ Дж·с
Постоянная Фарадея:	$F = 9.6485 \times 10^{4}$ Кл·моль$^{-1}$
Стандартное давление:	$p° = 1$ бар $= 10^{5}$ Па
Нормальное (атмосферное) давление:	$P_{атм} = 1.01325 \times 10^{5}$ Па
Ноль по шкале Цельсия:	273.15 К
Масса электрона:	$m_e = 9.109 \times 10^{-31}$ кг
Атомная единица массы:	1 а.е.м. $= 1.6605 \times 10^{-27}$ кг
Ангстрем:	1 Å $= 10^{-10}$ м
Электронвольт:	1 эВ $= 1.602 \times 10^{-19}$ Дж
Ватт:	1 Вт = 1 Дж·с$^{-1}$

Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Первый закон термодинамики:	$\Delta U = q + W$
Мощность электрического устройства:	$P = U I$ где U – напряжение, I – сила тока
Энтальпия:	$H = U + pV$
Энергия Гиббса:	$G = H - TS$ $\Delta G^{o} = -RT \ln K = -zFE^{o}_{ячейки}$ $\Delta G = \Delta G^{o} + RT \ln Q$
Величина Q (quotient) для реакции a A + b B ⇌ c C + d D:	$Q = \dfrac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$
Изменение энтропии:	$\Delta S = \dfrac{q_{обр}}{T}$ где $q_{обр}$ – теплота обратимого процесса
Теплота нагревания при постоянной мольной теплоемкости c_m:	$\Delta q = nc_m\Delta T$ где c_m – мольная теплоемкость

Уравнение изобары Вант-Гоффа: $\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H_m}{RT^2} \quad \Rightarrow \quad \ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta_r H_m}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$

Уравнение Гендерсона-Хассельбальха: $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\frac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{HA}]}$

Уравнение Нернста: $E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$

Энергия фотона: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Закон Ламберта-Бера: $A = \log\frac{I_0}{I} = \varepsilon l c$

Волновое число: $\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{2\pi c}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$

Приведенная масса μ молекулы AX: $\mu = \frac{m_A\, m_X}{m_A + m_X}$

Энергия гармонического осциллятора: $E_n = h\nu\,(n + \frac{1}{2})$

Уравнение Аррениуса: $k = A\,\mathrm{e}^{-\frac{E_a}{RT}}$

Интегральные кинетические уравнения:

0-й порядок: $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$

1-й порядок: $\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt$

2-й порядок: $\frac{1}{[\mathrm{A}]} = \frac{1}{[\mathrm{A}]_0} + kt$

Теоретическая задача 1	Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	**Total**
	Очки	5	5	4	12	12	24	**62**
7 баллов	Результат							

Задача 1. ДНК

Палиндромные последовательности – интересный класс молекул ДНК. В двухцепочечных палиндромных ДНК (dsДНК) последовательность оснований одной из цепей, прочитанная в направлении 5′→3′, в точности соответствует последовательности 5′→3′ комплементарной цепи. Таким образом, палиндромная dsДНК состоит из двух идентичных цепей, комплементарных друг другу. Рассмотрим в качестве примера так называемый одекануклеотид Дрю-Дикерсона (**1**):

5′-CGCGAATTCGCG-3′
| | | | | | | | | | | | |
3′-GCGCTTAAGCGC-5′

(**1**)

1.1 Сколько существует различных палиндромных двухцепочечных додекануклеотидов ДНК (то есть dsДНК, состоящих из 12 пар оснований)?

1.2 Сколько существует различных палиндромных двухцепочечных ундекануклеотидов ДНК (то есть dsДНК, состоящих из 11 пар оснований)?

Температура плавления dsДНК, T_m, – это температура, при которой 50% исходных двухцепочечных ДНК диссоциируют на индивидуальные цепочки.

1.3 Рассмотрите додекануклеотид Дрю-Дикерсона (**1**). Считайте, что пара нуклеотидов G–C вносит больший вклад в стабильность двухцепочечной ДНК, чем пара A–T. Какова вероятность того, что значение T_m возрастет в результате случайной замены одной произвольной пары в додекануклеотиде на пару G–C?

Вероятность

Проанализируем термодинамику образования двухцепочечной ДНК из индивидуальных цепей, а также зависимость термодинамических параметров от длины цепи ДНК и температуры. Константы равновесия ассоциации индивидуальных цепочек с образованием dsДНК различаются для палиндромной и непалиндромной dsДНК. Раствор dsДНК с начальной концентрацией c_{init} = 1.00 × 10^{-6} моль×дм$^{-3}$ нагрели до T_m и дождались установления равновесия.

1.4 Рассчитайте константы равновесия **ассоциации** индивидуальных цепочек при T_m для непалиндромной и палиндромной ДНК.

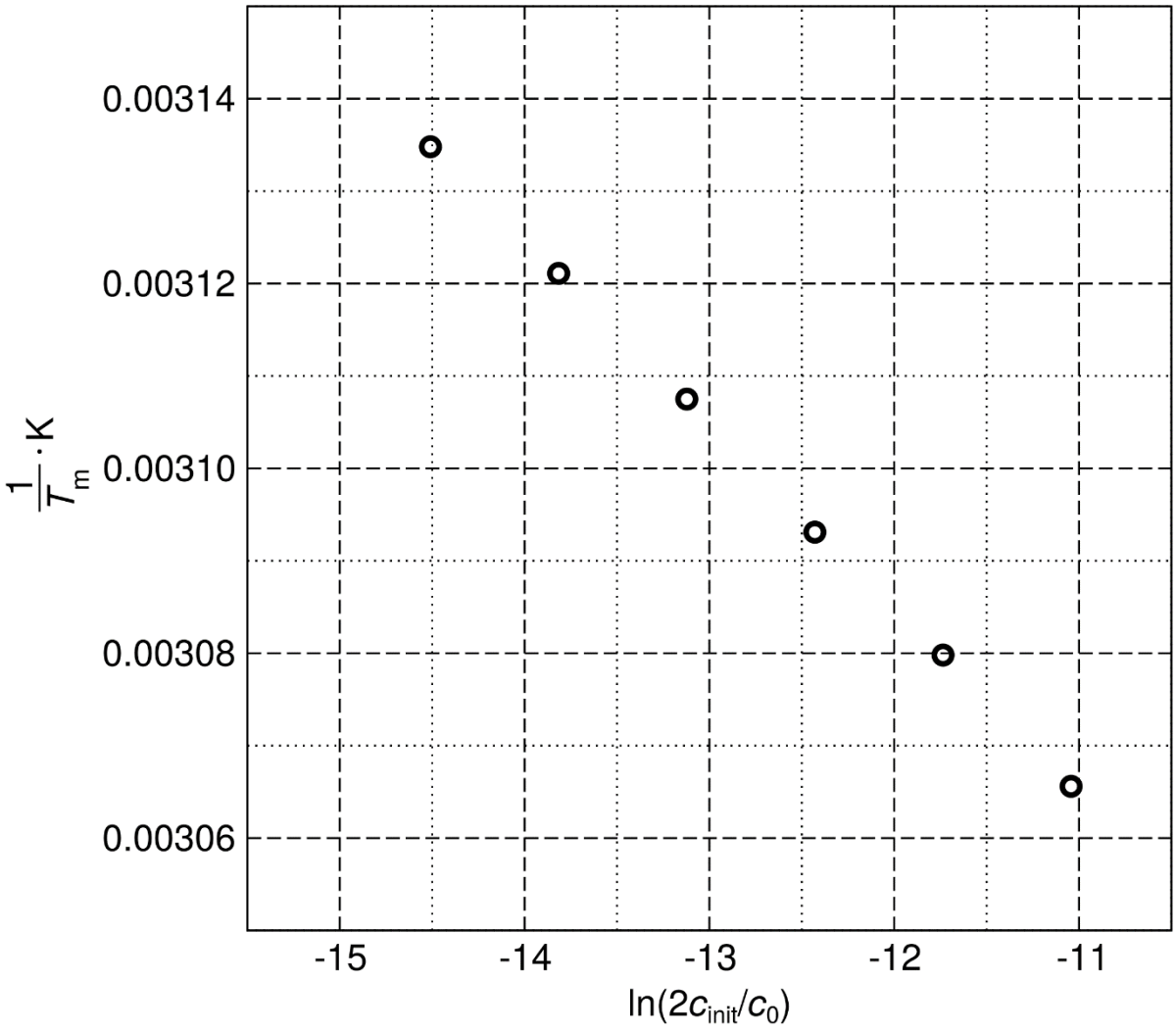
Непалиндромная dsДНК Расчеты: *K* =
Палиндромная dsДНК Расчеты: *K* =

Было установлено, что средний вклад в свободную энергию Гиббса ассоциации двух индивидуальных цепей с образованием dsДНК составляет −6.07 кДж·моль$^{-1}$ на одну пару G–C и −1.30 кДж·моль$^{-1}$ на одну пару A–T, присутствующих в dsДНК.

1.5 Сколько пар оснований должно присутствовать в **самом коротком** олигонуклеотиде dsДНК, T_m которого превышает 330 K? В расчетах используйте при этой температуре T_m следующие значения констант равновесия ассоциации индивидуальных цепей ДНК с образованием dsДНК: $K_{нп}$ = 1.00 × 10^6 для непалиндромной dsДНК, $K_п$ = 1.00 × 10^5 для палиндромной dsДНК. Каким будет самый короткий олигонуклеотид: палиндромным или непалиндромным?

Расчет числа пар оснований: Минимальная необходимая длина непалиндромной dsДНК: Минимальная необходимая длина палиндромной dsДНК:
Самый короткий олигонуклеотид является ☐ палиндромным (П) ☐ непалиндромным (НП)

Отойдем от упрощенного представления об индивидуальном вкладе пар оснований в **ассоциацию** цепей ДНК. Свободная энергия Гиббса этого процесса зависит от температуры. Ниже представлена зависимость величины, обратной T_m, для додекануклеотида Дрю-Дикерсона (**1**) от логарифма исходной концентрации двухцепочечной dsДНК c_{init}. (*Примечание*: стандартная концентрация c_0 = 1 моль·дм$^{-3}$.)



c_{init} / 10^{-6}, моль·дм$^{-3}$	0.25	0.50	1.00	2.0	4.0	8.0
T_m / K	319.0	320.4	321.8	323.3	324.7	326.2

1.6 Рассчитайте стандартную энтальпию $\Delta H°$ и стандартную энтропию $\Delta S°$ ассоциации индивидуальных цепей ДНК с образованием палиндромного двухцепочечного олигонуклеотида Дрю-Дикерсона (**1**). Предположите, что $\Delta H°$ и $\Delta S°$ не зависят от температуры.

Расчеты:

Теоретическая Задача 2	Вопрос	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	**Всего**
	Очки	1	4	4	2	6	10	17	14	**58**
8 баллов	Результат									

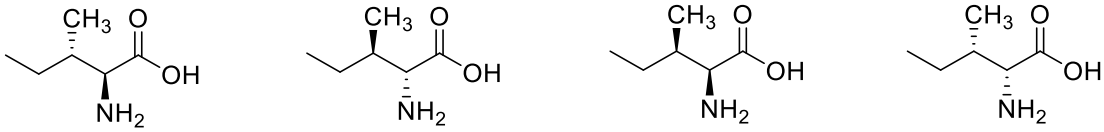
Задача 2. Репатриация останков в средние века

При обычных температурах рацемизация протекает медленно, поэтому ее можно использовать для определения возраста биологических объектов и, иногда, температурных условий их хранения. Рассмотрим в качестве примера L-изолейцин (L-Ile) ((2*S*,3*S*)-2-амино-3-метилпентановая кислота). Он изомеризуется по α-атому углерода с образованием (2*R*,3*S*)-2-амино-3-метилпентановой кислоты, также известной как D-*алло*-изолейцин. Поскольку конфигурация меняется только у одного из двух стереоцентров, этот процесс называют не рацемизацией, а эпимеризацией.

2.1 Укажите все правильные утверждения.

- ☐ D-*алло*-изолейцин и L-изолейцин имеют одинаковое удельное оптическое вращение, но разные температуры плавления.
- ☐ D-*алло*-изолейцин и L-изолейцин имеют одинаковое по модулю, но противоположное по знаку удельное оптическое вращение. Температура плавления у них одинаковая.
- ☐ D-*алло*-изолейцин и L-изолейцин имеют разное удельное оптическое вращение, но одинаковые температуры плавления.
- ☐ D-*алло*-изолейцин и L-изолейцин имеют разное удельное оптическое вращение и разные температуры плавления.
- ☐ D-*алло*-изолейцин оптически неактивен.

2.2 Соотнесите структурные формулы со стереохимическими индексами. Впишите соответствующие буквы в ячейки.



A **B** **C** **D**

☐ 2*S*,3*R* (L-*алло*-изолейцин)

☐ 2*R*,3*S* (D-*алло*-изолейцин)

☐ 2*S*,3*S* (L-изолейцин)

☐ 2*R*,3*R* (D-изолейцин)

2.3 Константа равновесия $K_{эп}$ для эпимеризации L-изолейцина равна 1.38 при 374 K. Приняв за 0 молярную энергию Гиббса L-изолейцина, G_m° = 0 кДж·моль$^{-1}$, определите молярные энергии Гиббса для всех структур **A**–**D** из вопроса 2.2 при этой температуре.

A	кДж·моль$^{-1}$
B	кДж·моль$^{-1}$
C	кДж·моль$^{-1}$
D	кДж·моль$^{-1}$

2.4 Если учитывать все стереоцентры изолейцина, то чему равно максимально возможное число стереоизомеров трипептида Ile-Ile-Ile?

Число стереоизомеров =

В начале эпимеризации можно пренебречь обратной реакцией, тогда процесс является реакцией первого порядка:

$$\text{L-изолейцин} \xrightarrow{k_1} \text{D-}\textit{алло}\text{-изолейцин}$$

Значения константы скорости для этой реакции при температурах 374 K и 421 K равны: k_1(374 K) = 9.02 × 10^{-5} ч$^{-1}$, k_1(421 K) = 1.18 × 10^{-2} ч$^{-1}$.

В последующих расчетах используйте обозначение [L] для концентрации L-изолейцина и [D] для концентрации D-*алло*-изолейцина.

Определим величину диастереомерного избытка *de* следующим образом:

$$de = \frac{[L] - [D]}{[L] + [D]} \times 100(\%).$$

2.5 L-изолейцин кипятили в течение 1943 часов при 374 K. Чему равен *de* (с тремя значащими цифрами) для L-изолейцина: а) до кипячения, б) после кипячения?

а) До кипячения

Расчет:

de = % (3 значащие цифры)

б) После кипячения:

Расчет:

de = % (3 значащие цифры)

2.6 Сколько лет потребуется для превращения 10% L-изолейцина в D-*алло*-изолейцин при 298 K?

Расчет:

t = лет

На самом деле, обратной реакцией пренебрегать нельзя. Правильная кинетическая схема имеет вид:

$$\text{L-изолейцин} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{D-}\textit{алло}\text{-изолейцин}$$

Определим отклонение текущей концентрации L-изолейцина от равновесного значения $[L]_{равн}$

$$x = [L] - [L]_{равн}$$

Можно доказать, что зависимость x от времени имеет вид:

$$x(t) = x(0) \times e^{-(k_1 + k_2)t},$$

где $x(0)$ – начальное отклонение от равновесия, при $t = 0$ ч.

2.7 Раствор L-изолейцина с концентрацией 1.00 моль·дм$^{-3}$ кипятили в течение 1943 часов при 374 K. Константа скорости прямой реакции: $k_1(374\ K) = 9.02 \times 10^{-5}$ ч$^{-1}$, константа равновесия эпимеризации L-изолейцина: $K_{эп} = 1.38$ при 374 K. В последующих расчетах используйте обозначение [L] для концентрации L-изолейцина и [D] для концентрации D-*алло*-изолейцина. Определите (с точностью три значащие цифры): а) $[L]_{равн}$, б) диастереомерный избыток (*de*) после кипячения.

а) Расчет:

$[L]_{равн}$ = моль·дм$^{-3}$

б) Расчет:

de = % (3 значащие цифры)

Аминокислоты с единственным хиральным центром, такие как L-аргинин, рацемизуются:

$$\text{L-аргинин} \underset{k_1}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{D-аргинин}$$

Зависимость концентраций от времени для этой кинетической схемы имеет вид:

$$\ln\frac{1+\frac{[D]}{[L]}}{1-\frac{[D]}{[L]}} = 2k_1t + C$$

где [D] и [L] – текущие концентрации D- и L-аргинина в момент времени t, k_1 – константа скорости, величина C не зависит от времени и определяется только начальными концентрациями.

Император Священной Римской империи Лотарь II скончался во время похода на Сицилию в 1137 году. Чтобы облегчить репатриацию останков, его тело сразу же после смерти прокипятили в воде (373 K) в течение некоторого времени. Найдем это время. Известно, что константа скорости рацемизации аргинина в составе белка при 373 K и pH = 7 равна $k_1 = 5.10 \times 10^{-3}$ ч$^{-1}$.

Для определения изомерного состава аргинина в костях Лотаря необходимо перевести аргинин в раствор. Для этого уже в наше время кости гидролизовали в сильнокислой среде в течение 4 часов при 383 K. Отношение концентраций оптических изомеров после гидролиза составило $\frac{[D]}{[L]} = 0.090$. Тело жены Лотаря, Рихензы, не кипятили после ее смерти. Ее кости гидролизовали в наше время с помощью такой же процедуры, как и кости Лотаря, после чего измерили отношение концентраций изомеров: $\frac{[D]}{[L]} = 0.059$. (Обратите внимание, что при кислотном гидролизе рацемизация происходит с константой скорости k'_1, отличной от k_1).

2.8 Сколько часов кипятили тело императора Лотаря II в 1137 году?

Внимание: Естественная рацемизация аргинина – чрезвычайно медленный процесс при температурах, при которых тела находятся в могилах. Поскольку обоим телам всего около 880 лет, мы можем пренебречь естественной рацемизацией за это время.

Расчет:

$t_{кипячения}$ = ч

Теоретическая задача 3 8 баллов	Вопрос	3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6
	Очки	2	6	7	3	7	8
	Результат						
	Вопрос	3.7	3.8	3.9	3.10	3.11	**Всего**
	Очки	6	10	5	2	6	**62**
	Результат						

Задача 3. Развитие электрического транспорта

Современные средства передвижения работают на сгорании топлива, несмотря на то, что КПД двигателей внутреннего сгорания ограничен и обычно находится в диапазоне от 20 до 40%.

3.1 Отметьте способы, которыми можно увеличить КПД теплового двигателя:

☐ Усилить трение между подвижными частями двигателя

☐ Увеличить температуру сгорания топлива в двигателе

☐ Сузить температурный интервал работы двигателя

☐ Увеличить рабочее давление газа

Использование водородных топливных элементов может увеличить КПД двигателя в автомобилях будущего.

3.2 Стандартная энтальпия образования жидкой воды равна $\Delta_f H°(H_2O,ж)$ = −285.84 кДж·моль$^{-1}$, стандартная энтальпия сгорания изооктана равна $\Delta_c H°(C_8H_{18},ж)$ = −5065.08 кДж·моль$^{-1}$ (оба значения при 323.15 K). Рассчитайте удельные (на единицу массы) теплоты сгорания чистых жидкого изооктана и газообразного водорода при этой температуре.

$\Delta_c H_{уд}°(C_8H_{18})$ =

$\Delta_c H_{уд}°(H_2)$ =

3.3 Рассчитайте стандартную ЭДС топливного элемента, работающего на водороде и кислороде и производящего жидкую воду. Оба газа считайте идеальными и находящимися при давлении 100 кПа и температуре 323.15 К. При указанной температуре стандартные энтропии веществ равны: $S°(H_2O,ж)$ = 70 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $S°(H_2,г)$ = 131 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$, $S°(O_2,г)$ = 205 Дж·К$^{-1}$·моль$^{-1}$.

Расчеты:

ЭДС = В

3.4 Рассчитайте предельный теоретический КПД (η) топливного элемента, производящего жидкую воду, при 353.15 К. При этой температуре энтальпия образования воды равна $\Delta_f H°(H_2O,ж)$ = −281.64 кДж·моль$^{-1}$, а энергия Гиббса этой реакции равна $\Delta_r G°$ = −225.85 кДж·моль$^{-1}$.

η = %

3.5 Электролизер с полимерной мембраной работает при напряжении 2.00 В и подключен к ветряной энергетической установке мощностью 10.0 МВт, работавшей с 10 вечера до 6 утра. В результате электролиза образовалось 1090 кг чистого водорода. Рассчитайте выход электролиза по току, который равен отношению массы образовавшегося водорода к его максимальной теоретической массе.

Расчеты:

Выход электролиза = %

3.6 Рассчитайте массу водорода, которая необходима, чтобы преодолеть расстояние между Прагой и Братиславой (330 км) со средней скоростью 100 км/ч на электромобиле, оснащенном электродвигателем с номинальной выходной мощностью 310 кВт, работающем на уровне 15% от номинальной мощности. Примите, что КПД электрогенерации водородного топливного элемента равен 75%, а КПД самого электродвигателя – 95%. Энергия Гиббса реакции сгорания водорода равна $\Delta_r G$ = −226 кДж·моль$^{-1}$.

Расчеты:

m = кг

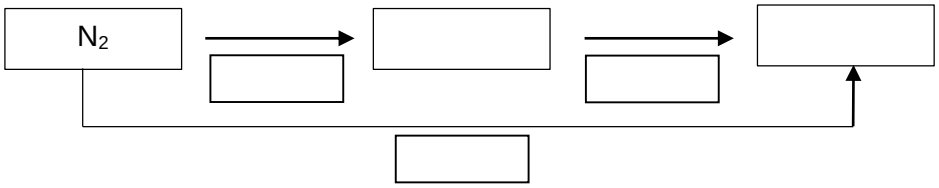
Низкая эффективность получения водорода и небезопасность его хранения препятствуют развитию водородного транспорта. Топливные элементы на гидразине (N_2H_4) являются интересной альтернативой.

Ниже даны стандартные электродные потенциалы (*Примечание*: *V* – вольт, *В*):

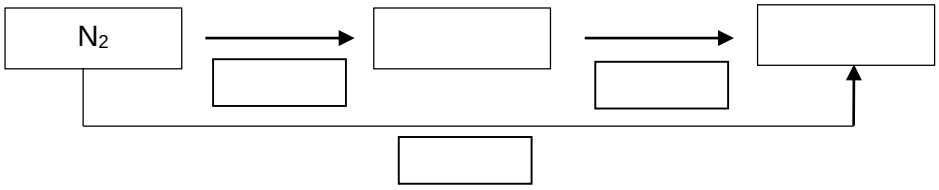
$N_2(g) + 5\ H^+(aq) + 4\ e^- \rightarrow N_2H_5^+(aq)$	$E° = -0.23$ V
$N_2H_5^+(aq) + 3\ H^+(aq) + 2\ e^- \rightarrow 2\ NH_4^+(aq)$	$E° = +1.28$ V
$N_2(g) + 4\ H_2O(l) + 4\ e^- \rightarrow N_2H_4(aq) + 4\ OH^-\ (aq)$	$E° = -1.16$ V
$N_2H_4(aq) + 2\ H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow 2\ NH_3(aq) + 2\ OH^-\ (aq)$	$E° = +0.10$ V
$2\ H_2O(l) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g) + 2\ OH^-\ (aq)$	$E° = -0.83$ V.

3.7 Заполните ячейки в нижеприведенных диаграммах Латимера. Укажите в соответствующих ячейках аммиак и гидразин в той форме, которая преобладает в данной среде, и напишите под каждой стрелкой значение стандартного электродного потенциала. Приведите вычисления.

a) Кислая среда (pH = 0)



b) Щелочная среда (pH = 14)



Расчеты:

Образование аммиака в топливных элементах крайне нежелательно из-за его токсичности, запаха и влияния на окружающую среду.

3.8 Напишите уравнения реакций разложения гидразина в щелочной среде на: i) аммиак и азот; ii) азот и водород. Рассчитайте константы равновесия этих реакций при T = 298.15 K.

Уравнения разложения гидразина:

Расчеты:

i) Превращение гидразина в NH_3 и N_2 в щелочной среде:

K =

ii) Превращение гидразина в H_2 и N_2 в щелочной среде:

K =

Перезаряжаемые литиевые батареи являются альтернативой топливным элементам. В литий-ионных батареях обычно используется графитовый электрод с интеркалированным литием. Другим электродом является оксид кобальта, способный обратимо связывать литий в ходе заряда и разряда батареи. Электродные полуреакции для такого элемента могут быть условно записаны так:

$$(C)_n + Li^+ + e^- \rightarrow Li(C)_n \qquad E^\circ = -3.05\ V,$$

$$CoO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiCoO_2 \qquad E^\circ = +0.19\ V.$$

3.9 Запишите реакцию **разряда** литий-ионного элемента, описанного выше. Укажите степени окисления атомов кобальта.

3.10 Отметьте галочками верные утверждения относительно **разряда** литиевого элемента, описанного в п. 3.9:

$Li(C)_n$ электрод это	☐	Катод	☐	Потому что на нем восстанавливаются ионы лития.
	☐	Анод	☐	Потому что на нем окисляются атомы лития.
$LiCoO_2$ электрод это	☐	Катод	☐	Потому что на нем восстанавливаются ионы кобальта.
	☐	Анод	☐	Потому что на нем окисляются ионы кобальта.

3.11 Предположим, что для получения батареи, способной отдать во внешнюю цепь один электрон, достаточно одного фрагмента C_6, одной частицы CoO_2 и одного атома Li. Используя стандартную ЭДС, рассчитайте удельную емкость батареи (в мА·ч/г) и плотность энергии (в кВт·ч/кг) для такой батареи.

Расчеты:

Удельная емкость ($c_{q,s}$) = мА·ч/г

Расчеты:

Плотность энергии (ρ_{el})= кВт·ч/кг

Теоретическая Задача 4	Вопрос	4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	**Всего**
	Очки	2	5	1	2	7	2	3	2	24
6 баллов	Результат									

Задача 4. Колоночная хроматография радиоактивной меди

Нуклид ^{64}Cu для позитронной эмиссионной томографии получают путем бомбардировки цинковой мишени ядрами дейтерия (в дальнейшем такую мишень после бомбардировки будем называть активированной мишенью).

4.1 Запишите уравнение ядерной реакции образования нуклида ^{64}Cu, протекающей при бомбардировке нуклида ^{64}Zn ядрами дейтерия. Укажите в соответствующих квадратах массовые числа и заряды всех ядер.

$$\ldots\ {}^{\square}_{\square}\square + \ldots\ {}^{\square}_{\square}\square \rightarrow \ldots\ {}^{\square}_{\square}\square + \ldots\ {}^{\square}_{\square}\square$$

Активированную мишень растворяют в концентрированной соляной кислоте (HCl (водн.)), при этом образуется смесь, содержащая ионы Cu^{2+}, Zn^{2+} и их хлоридные комплексы.

4.2 Рассчитайте суммарную мольную долю всех отрицательно заряженных частиц, содержащих медь, по отношению к количеству меди, образовавшейся при активации цинковой мишени. Примите, что $[Cl^-] = 4$ моль·дм$^{-3}$. Значения общих констант устойчивости β приведены в таблице 1.

Перед началом вычислений укажите в квадратиках заряды приведенных частиц:

$Cu^{\square}$ $[CuCl]^{\square}$ $[CuCl_2]^{\square}$ $[CuCl_3]^{\square}$ $[CuCl_4]^{\square}$

Таблица 1. Значения общих констант устойчивости β для частиц, содержащих Cu (заряды в формулах частиц не указаны). $\beta_i = \frac{[CuCl_i]}{[Cu][Cl]^i}$,

	значение i в $[CuCl_i]$			
	1	2	3	4
β_i	2.36	1.49	0.690	0.055

Расчеты:

Мольная доля =

(приведите ответ с двумя цифрами после запятой)

Смесь, содержащую ионы Cu^{2+}, Zn^{2+} и их хлоридные комплексы, разделяют с помощью анионита. Сначала сухую ионообменную смолу в OH^--форме обрабатывают водой для набухания, после чего суспензию набухшей смолы переносят в колонку. Для замещения всех ионообменных центров на ионы Cl^- (т.е. получения анионита в Cl^--форме) смолу в колонке промывают сначала соляной кислотой, а затем деионизированной водой для удаления всех несвязанных ионов Cl^-.

4.3 Перед обработкой соляной кислотой вся система имела комнатную температуру. Укажите, изменяется ли температура колонки во время промывания ее соляной кислотой?

☐ Нет.

☐ Да, температура уменьшается.

☐ Да, температура увеличивается.

Смесь, содержащая ионы Cu^{2+}, Zn^{2+} и их соответствующие хлоридные комплексы, была перенесена в колонку, заполненную анионитом в Cl^--форме. В качестве элюента использовалась соляная кислота.

Используя простую эмпирическую формулу, можно рассчитать величины, которые характеризуют усредненную способность колонки разделять частицы, содержащие медь и цинк.

Объем удерживания V_R (это объем подвижной фазы, при котором 50 % вещества будет вымыто из колонки) можно рассчитать по формуле:

$$V_R = D_g \times m_{\text{сухой смолы в ОН форме}} + V_0$$

4.4 Используя массовые коэффициенты распределения D_g (D_g(Cu-содержащих частиц) = 17.4 см^3·г$^{-1}$, D_g(Zn-содержащих частиц) = 78.5 см^3·г$^{-1}$), рассчитайте объем удерживания V_R (в см^3) для медь-содержащих частиц и для цинк-содержащих частиц, если $m_{\text{сухой смолы в ОН-форме}}$ = 3.72 г, а V_0 = 4.93 см^3.

Расчеты:		
V_R(Cu-содержащих частиц) =	см^3	(1 цифра после запятой)
V_R(Zn-содержащих частиц) =	см^3	(0 цифр после запятой)

Если вам не удалось получить ответ, используйте величины V_R(Cu-содержащих частиц) = 49.9 см^3 и V_R(Zn-содержащих частиц) = 324 см^3 при последующих вычислениях.

Разделение смеси двух частиц **A** и **B** можно считать полным, если:

$$V_{0.001}(\mathrm{A}) - V_{0.999}(\mathrm{B}) > 10V_c$$

где $V_{0.001}$ – объем подвижной фазы, при котором 0.1 % **A** вымывается из колонки, $V_{0.999}$ – объем подвижной фазы, при котором 99.9 % **B** вымывается из колонки.

$$V_{0.001}(\mathrm{A}) = V_R(\mathrm{A}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.001}(\mathrm{B}) = V_R(\mathrm{B}) \times \left(1 - 6.91\sqrt{d_p/L_c}\right)$$

$$V_{0.999}(\mathrm{B}) = 2V_R(\mathrm{B}) - V_{0.001}(\mathrm{B})$$

4.5 Выполните расчеты и на их основе решите, полностью ли медь-содержащие частицы отделяются от цинк-содержащих частиц. Объем колонки, заполненной набухшей смолой, равен V_c = 10.21 см^3, диаметр частиц смолы d_p = 0.125 мм, высота слоя набухшей смолы в колонке равна L_c = 13.0 см.

$V_{0.001}$(A) = см^3

$V_{0.999}$(B) = см^3

Можно ли разделить медь- и цинксодержащие частицы?

☐ Да ☐ Нет

4.6 Рассчитайте величину теоретической массовой емкости смолы, используемой в данной задаче, $Q_{m,теор}$, в ммоль·г$^{-1}$. Считайте, что ионный обмен происходит только за счет тетраалкиламмонийных групп смолы. Никаких других азот-содержащих групп в смоле нет. Массовая доля азота в сухой смоле составляет 4.83 %.

$Q_{m,теор}$ = ммоль·г$^{-1}$ (ответ с 2 цифрами после запятой)

Если вам не удалось получить ответ, используйте величину $Q_{m,теор}$ = 4.83 ммоль·г$^{-1}$ при последующих вычислениях

В действительности, не все тетраалкиламмонийные группы вовлечены в ионный обмен. Для определения объемной ионообменной емкости, Q_v, в колонку поместили 3.72 г сухой смолы в Cl^--форме, а затем промыли избытком раствора сульфата натрия. Элюат поместили в мерную колбу на 500 см^3 и разбавили дистиллированной водой до метки. Аликвоту 100 см^3 приготовленного раствора потенциометрически оттитровали 0.1027 моль·дм$^{-3}$ раствором нитрата серебра. Для достижения точки эквивалентности понадобилось 22.20 см^3 раствора нитрата серебра. Объем колонки, заполненной набухшей смолой, составил V_c = 10.21 см^3.

4.7 Рассчитайте величину Q_v в ммоль активных тетраалкиламмонийных групп на 1 см^3 набухшей смолы.

Q_v = ммоль·см$^{-3}$ (ответ с 2 цифрами после запятой)

Если вам не удалось получить ответ, используйте величину Q_v = 1.00 ммоль·см$^{-3}$ при последующих вычислениях.

4.8 Рассчитайте мольную долю (x) активных тетраалкиламмонийных групп, участвующих в ионном обмене.

Вычисления:
x = (ответ с 3 цифрами после запятой)

Теоретическая задача 5 8 баллов	Вопрос	5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9
	Очки	3	3	1	5	3	2	4	1	2
	Результат									
	Вопрос	5.10	5.11	5.12	5.13	5.14	5.15	5.16	5.17	**Всего**
	Очки	5	7	3	2	6	1	1	1	**50**
	Результат									

Задача 5. Богемский гранат

Богемский гранат (пироп) – это знаменитый чешский кроваво-красный полудрагоценный камень. Химический состав природных гранатов выражается общей стехиометрической формулой $A_3B_2(SiO_4)_3$, где A^{II} – двухвалентный катион, B^{III} – трёхвалентный катион. Гранаты имеют кубическую решетку, элементарная ячейка которой содержит 8 формульных единиц. Структура включает 3 типа многогранников: катион A^{II} занимает додекаэдрическое положение (он окружен восемью атомами O), катион B^{III} занимает октаэдрическое положение (он окружен шестью атомами O), и Si^{IV} окружен четырьмя атомами O, образующими тетраэдр.

Самый распространённый гранат альмандин имеет формулу $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$. Параметр его кристаллической решетки a = 11.50 Å.

5.1 Рассчитайте теоретическую плотность альмандина.

ρ = г·см$^{-3}$

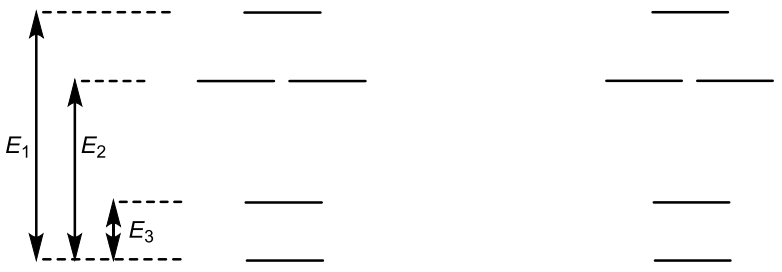
Богемский гранат имеет состав $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$. Чистое соединение бесцветно, а цвет природных гранатов обусловлен хромофорами – катионами переходных металлов, замещающими исходные катионы вещества. Красный цвет богемского граната обусловлен следовыми количествами ионов Cr^{III} в октаэдрических положениях и ионов Fe^{II} в додекаэдрических положениях.

5.2 Изобразите диаграмму расщепления d-орбиталей для $[Cr^{III}O_6]^{окт}$ и заполните ее электронами.

5.3 Укажите элемент(ы) 1-го ряда переходных металлов, чей(ьи) трехвалентные M^{III} катион(ы) при размещении в **октаэдрическом** положении являет(ют)ся диамагнитным(и) в низкоспиновой конфигурации и парамагнитным(и) в высокоспиновой конфигурации.

5.4 На рисунке ниже приведена диаграмма расщепления d-орбиталей в додекаэдрическом кристаллическом поле. Заполните ее электронами для хромофора $[Fe^{II}O_8]^{дод}$ для высокоспиновой и низкоспиновой конфигураций.

а) высокоспиновая б) низкоспиновая



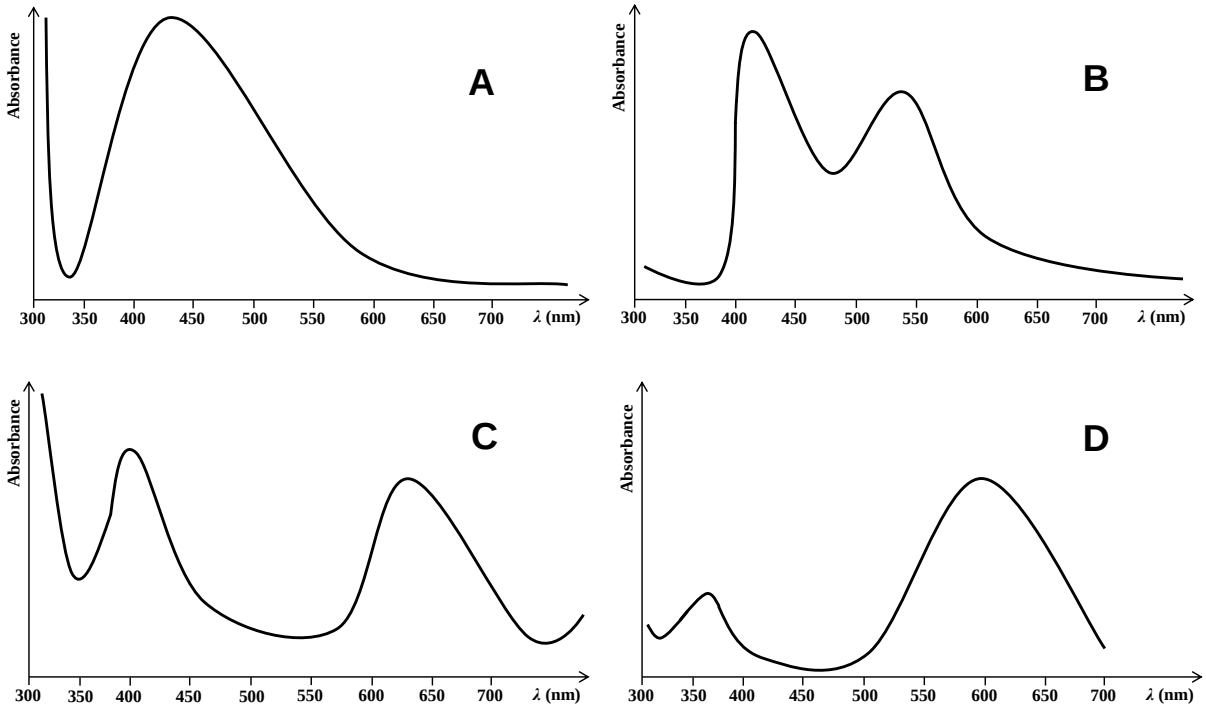
5.5 Запишите неравенства (типа $P < E_1 + E_2 + E_3$), связывающие энергию спаривания (P) с величинами энергий E_1, E_2 и E_3 для каждой конфигурации.

а) высокоспиновая конфигурация: P

б) низкоспиновая конфигурация: P

5.6 Считая, что $P > E_3$, укажите символ(ы) элемента(ов) 1-го ряда переходных металлов, чей(ьи) двухвалентный(е) катион(ы) M^{II} при размещении в додекаэдрическом положении являет(ют)ся диамагнитным(и) в низкоспиновой конфигурации и парамагнитным(и) в высокоспиновой конфигурации.

На рисунках ниже показаны упрощенные спектры поглощения четырех окрашенных минералов – красного (Red) богемского граната, зеленого (Green) уваровита, синего (Blue) сапфира и желто-оранжевого (Yellow-orange) цитрина. (*по оси y – Absorbance(поглощение*)



5.7 Укажите букву для спектра каждого минерала.

Богемский гранат:	Сапфир:
Уваровит:	Цитрин:

5.8 Какую окраску будет иметь богемский гранат при освещении его монохроматическим светом из сине-зеленой (Blue-green) области?

☐ Красный	☐ Синий	☐ Желто-оранж.	☐ Черный
☐ Желтый	☐ Сине-зеленый	☐ Фиолетовый	☐ Белый

Андрадит является еще одним минералом из группы гранатов. Его химическая формула $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$. Двойное замещение катионов – Ti^{IV} на место Fe^{III} в октаэдрическом положении и Fe^{III} на место Si^{IV} в тетраэдрическом положении – приводит к другому минералу – шорломиту. Его химический состав можно выразить формулой $Ca_3[Fe,Ti]_2^{окт}([Si,Fe]^{тет}O_4)_3$.

5.9 Рассчитайте долю ионов Si^{IV} в образце шорломита, которые должны быть замещены ионами Fe^{III}, если известно, что 5 % ионов Fe^{III} в октаэдрическом положении замещены на Ti^{IV}.

Доля замещенных ионов Si^{IV} = %

Окраска минерала обусловлена двумя хромофорами: $[Fe^{III}O_6]^{окт}$ и $[Fe^{III}O_4]^{тетр}$. Центральные ионы обоих хромофоров имеют одинаковое число неспаренных электронов.

5.10 Изобразите диаграммы расщепления d-орбиталей для обоих хромофоров и заполните их электронами.

$[Fe^{III}O_6]^{окт}$: $[Fe^{III}O_4]^{тетр}$:

Тетраэдрическое поле вызывает меньшее расщепление, чем октаэдрическое ($\Delta_{тетр} = \frac{4}{9}\,\Delta_{окт}$). Однако, для иона Fe^{III}, энергия первого (малоинтенсивного) d–d перехода для октаэдрического хромофора меньше (11 000 см$^{-1}$), чем для тетраэдрического (22 000 см$^{-1}$).

5.11 Рассчитайте величину энергии спаривания (P) и величины расщеплений $\Delta_{окт}$ и $\Delta_{тетр}$. Считайте, что энергия спаривания по величине одинакова для обоих хромофоров.

P = см$^{-1}$

$\Delta_{окт}$ = см$^{-1}$

$\Delta_{тетр}$ = см$^{-1}$

Синтетический гранат YAG (YttriumAluminiumGarnet), используемый в оптоэлектронике, имеет состав $Y_3Al_5O_{12}$. Его структура получается из общей структуры граната $A_3B_2(SiO_4)_3$ путем размещения ионов Y^{III} и Al^{III} в положения A, B и Si.

5.12 Исходя из ваших знаний об относительных величинах атомных радиусов, укажите для каждого положения, какой элемент (Y^{III} или Al^{III}) находится в нем.

A:	B:	Si:

5.13 Для использования в LED технологии гранаты YAG допируют атомами Ce^{III}. Рассчитайте величины *x* и *y* в формуле граната YAG, в котором 5 % атомов иттрия замещены на атомы церия.

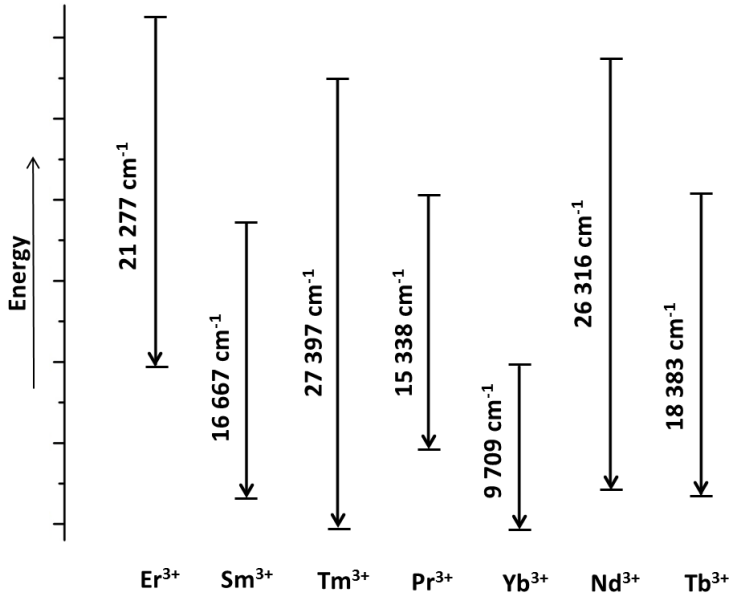
$Y_xCe_yAl_5O_{12}$

x = *y* =

Если вы не смогли получить величины x и y, в дальнейшем используйте *x* = 2.25, y = 0.75.

5.14 Гранат YAG, допированный Ce^{III}, был приготовлен путем прокаливания смеси Y_2O_3, Al_2O_3 и CeO_2 в атмосфере H_2. Используя формулу граната из пункта 5.13, запишите уравнение протекающей при этом реакции с минимальными целочисленными стехиометрическими коэффициентами.

Допирование структуры граната YAG редкоземельными ионами позволяет использовать их в лазерах, излучающих свет от УФ- до средней ИК-области. На схеме ниже представлены в упрощенном виде энергии f–f переходов для некоторых редкоземельных ионов.



5.15 В каком катионе переход f–f соответствует испусканию синего (Blue) света?

☐ Er^{3+}	☐ Sm^{3+}	☐ Tm^{3+}	☐ Pr^{3+}
☐ Yb^{3+}	☐ Nd^{3+}	☐ Tb^{3+}	

5.16 Рассчитайте длину волны света из пункта 5.15.

λ = нм

5.17 Согласно легенде, Ной использовал посох с гранатом для освещения во время своего путешествия. Учитывая только эффект фотолюминесценции, укажите цвет излучения, испускаемого посохом с красным (Red) богемским гранатом.

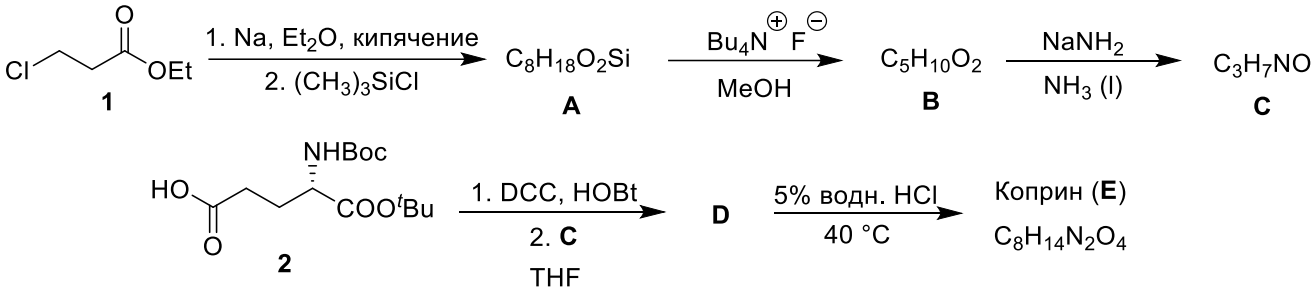
☐ Red	☐ Blue	☐ Yellow-orange	☐ Black
☐ Yellow	☐ Blue-green	☐ Violet	☐ White

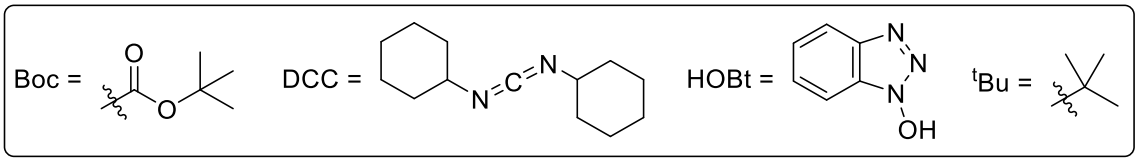
Теоретическая задача 6	Вопрос	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	**Всего**
	Очки	18	4	8	3	4	12	16	3	**68**
7 баллов	Результат									

Задача 6. Грибочки

В Чехии и Словакии традиционно верят, что все грибы можно есть, но некоторые только один раз.

Чернильный гриб (*Coprinopsis atramentaria*), считающийся деликатесом, содержит вещество, называемое коприн (**E**). Оно может быть легко синтезировано, исходя из этил-3-хлорпропионата (**1**):



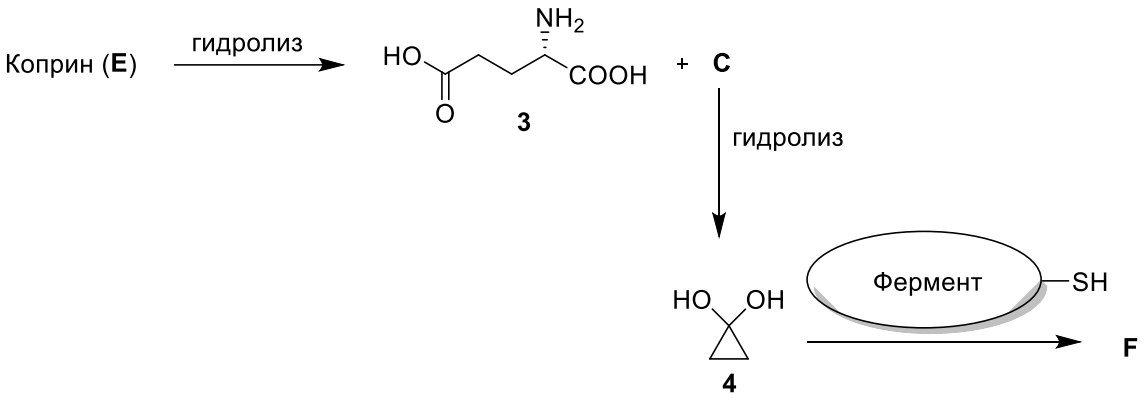


6.1 Нарисуйте структуры соединений **A – E** с учетом стереохимии. *Подсказка: в первой реакции, приводящей к соединению **A**, происходит образование и последующая циклизация металлорганического соединения.*

A	**B**	**C**

D	E

В человеческом организме коприн гидролизуется с образованием L-глутаминовой кислоты (**3**), а также соединений **C** и **4**, которые вызывают неприятные побочные эффекты. Они ингибируют ацетальдегиддегидрогеназу, фермент, имеющий отношение к метаболизму этанола. Ингибирование этого фермента приводит к накоплению в организме ацетальдегида, что проявляется в виде жесткого похмелья (так называемый, антагонистический эффект). Активный центр фермента содержит SH-группу цистеина, которая блокируется как соединением **C,** так и соединением **4**.

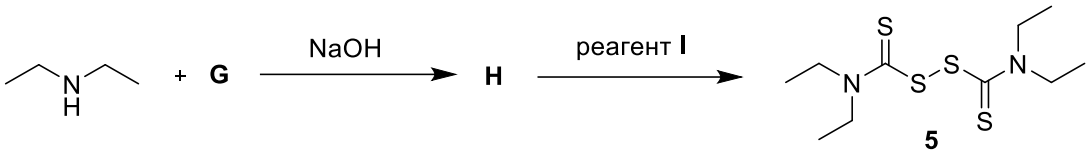


Фермент = ацетальдегиддегидрогеназа

6.2 Используя схематическое изображение ацетальдегиддегидрогеназы, приведенное на схеме выше, нарисуйте структуру соединения **F**, являющегося продуктом ингибирования фермента веществом **4**.

F

Антабус (**5**) – наиболее известное лекарство для лечения алкоголизма. Его можно синтезировать по следующей схеме:



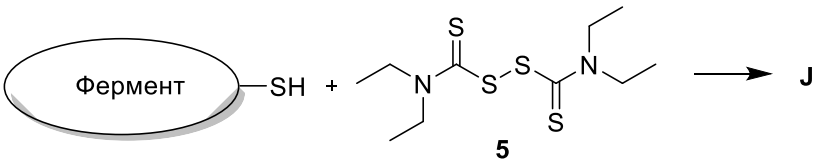
6.3 Нарисуйте структуры соединений **G** и **H**. *Подсказка: Соединение **H** содержит пять атомов углерода.*

G	**H**

6.4 Отметьте галочкой все вещества из списка ниже, которые могли бы быть использованы в качестве реагента **I:**

- ☐ *м*-перхлорбензойная кислота (*m*CPBA)
- ☐ разбавленная H_2O_2
- ☐ Zn/CH_3COOH
- ☐ $NaBH_4$
- ☐ I_2
- ☐ горячая концентрированная H_2SO_4
- ☐ K_2CO_3, H_2O
- ☐ $AlCl_3$

Ингибирование ацетальдегиддегидрогеназы Антабусом протекает аналогично ингибированию этого фермента соединениями **C** и **4**.

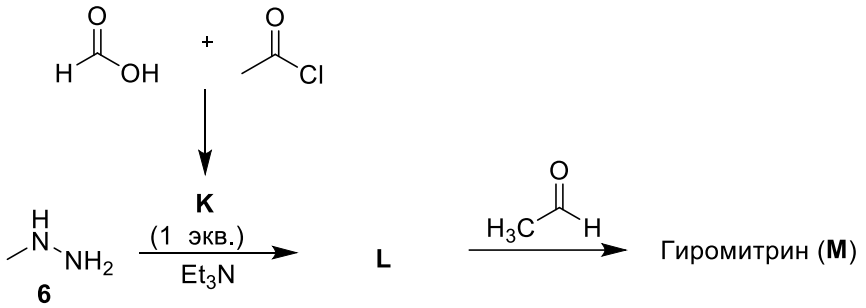


Фермент = ацетальдегиддегидрогеназа

6.5 Используя схематическое изображение ацетальдегиддегидрогеназы, приведенное на схеме выше, нарисуйте структуру соединения **J** – продукта ингибирования фермента Антабусом (**5**). *Подсказка: **J** содержит три атома серы.*

J

Строчок обыкновенный (*Gyromitra esculenta*) – еще один интересный грибочек. Хотя раньше его и считали съедобным (*esculentus означает «съедобный» в переводе с латинского*), сейчас доказано, что этот гриб является ядовитым из-за содержащегося в нем Гиромитрина (**M**). Это соединение можно получить из метилгидразина (**6**):



6.6 Нарисуйте структуры соединений **K**–**M**.

K	**L**	**M**

В человеческом организме Гиромитрин (**M**) гидролизуется с образованием метилгидразина (**6**), обладающего мощным гепатотоксическим эффектом. Как амидная, так и иминная группы Гиромитрина (**M**) гидролизуются в кислой среде желудка.

Рассмотрим гидролиз амидного фрагмента молекулы Гиромитрина. Частота валентного колебания C–N связи составляет 1293 см$^{-1}$, при этом изотопное замещение практически не изменяет профиль поверхности потенциальной энергии.

6.7 Рассчитайте значение кинетического изотопного эффекта при температуре человеческого тела (37 ^{o}C) для реакции гидролиза амидной связи при одновременном замещении изотопов ^{14}N на ^{15}N и ^{12}C на ^{13}C, соответственно. Считайте, что только энергия нулевого колебания влияет на константу скорости. Примите массы всех изотопов целочисленными. Весь расчет проводите с точностью пять значащих цифр.

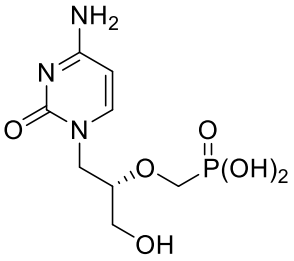
6.8 Исследование показало, что при изотопном замещении, описанном выше, скорость гидролиза существенно не изменяется. Отметьте галочкой наиболее вероятную скорость-лимитирующую стадию из списка ниже:

- ☐ Нуклеофильная атака воды на протонированный амидный фрагмент;
- ☐ Разрыв связи C−N;
- ☐ Протонирование молекулы Гиромитрина.

Теоретическая задача 7	Вопрос	7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	**Всего**
	Очки	10	6	15	9	11	6	**57**
7 баллов	Результат							

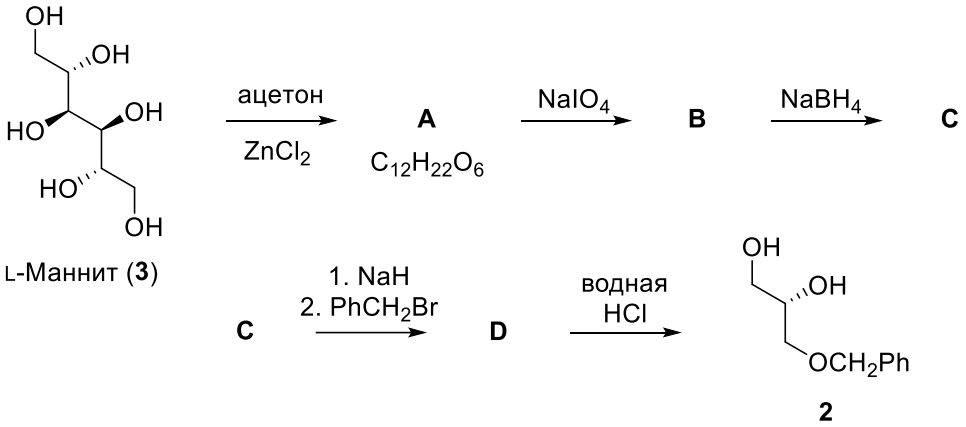
Задача 7. Цидофовир

Цидофовир (**1**) – антивирусный препарат, аналог нуклеотида, был впервые синтезирован в группе профессора Холи в бывшей Чехословакии. Этот препарат используется для лечения вирусных инфекций пациентов, больных СПИДом.



Цидофовир (**1**)

Ключевым интермедиатом в синтезе Цидофовира является оптически чистый диол **2**, который может быть получен из L-маннита (**3**).

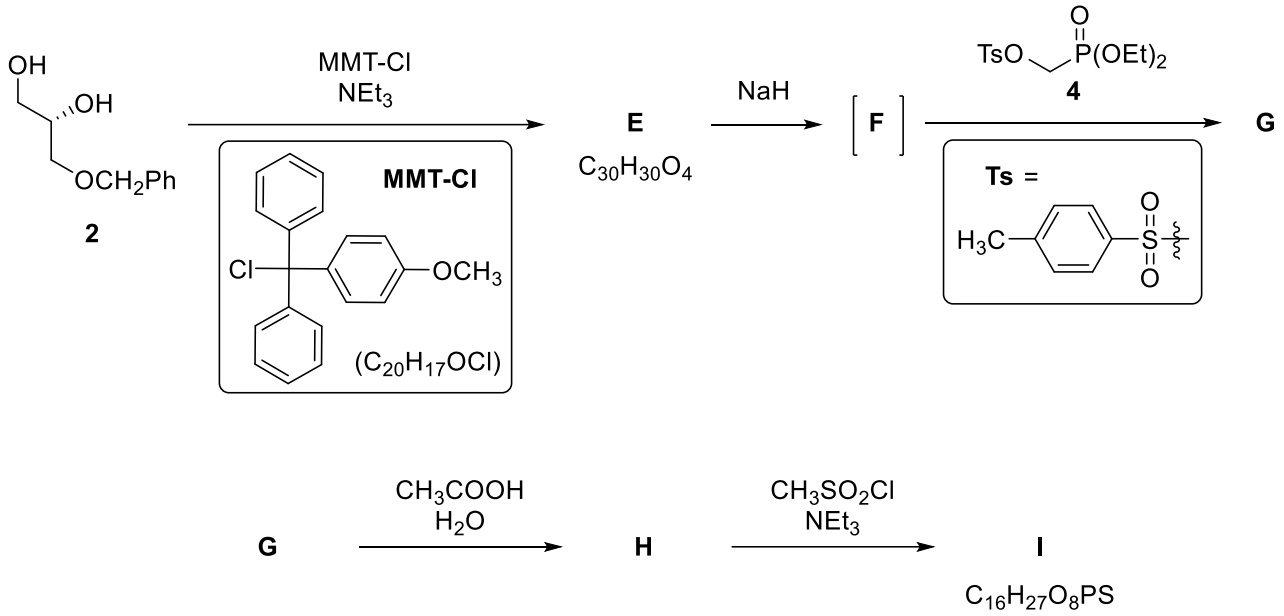


7.1 Нарисуйте структуры соединений **A**–**D** с учетом стереохимии. Учтите, что из одной молекулы **A** образуются две молекулы **B**.

A $C_{12}H_{22}O_6$	**B**
C	**D**

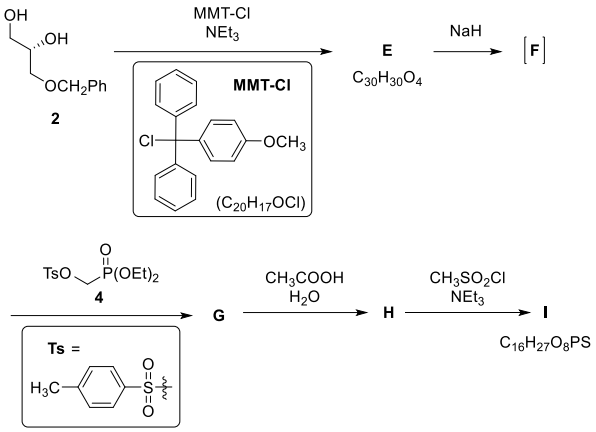
7.2 Нарисуйте структурные формулы всех возможных стереоизомеров соединения **3**, которые могли бы быть использованы в схеме вместо маннита и давали бы только тот же продукт **2**.

В синтезе соединения **I** диол **2** подвергается приведенным ниже превращениям. Синтез фосфоната **4**, используемого для превращения **F** в **G**, будет рассмотрен ниже.



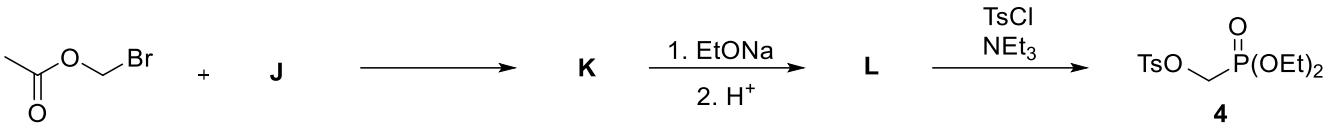
7.3 Нарисуйте структурные формулы соединений **E**–**I** с учетом стереохимии. Используйте аббревиатуру MMT для обозначения (4-метоксифенил)дифенилметильной группы.

Та же схема, что и на предыдущей странице



E $C_{30}H_{30}O_4$	
F	**G**
H	**I** $C_{16}H_{27}O_8PS$

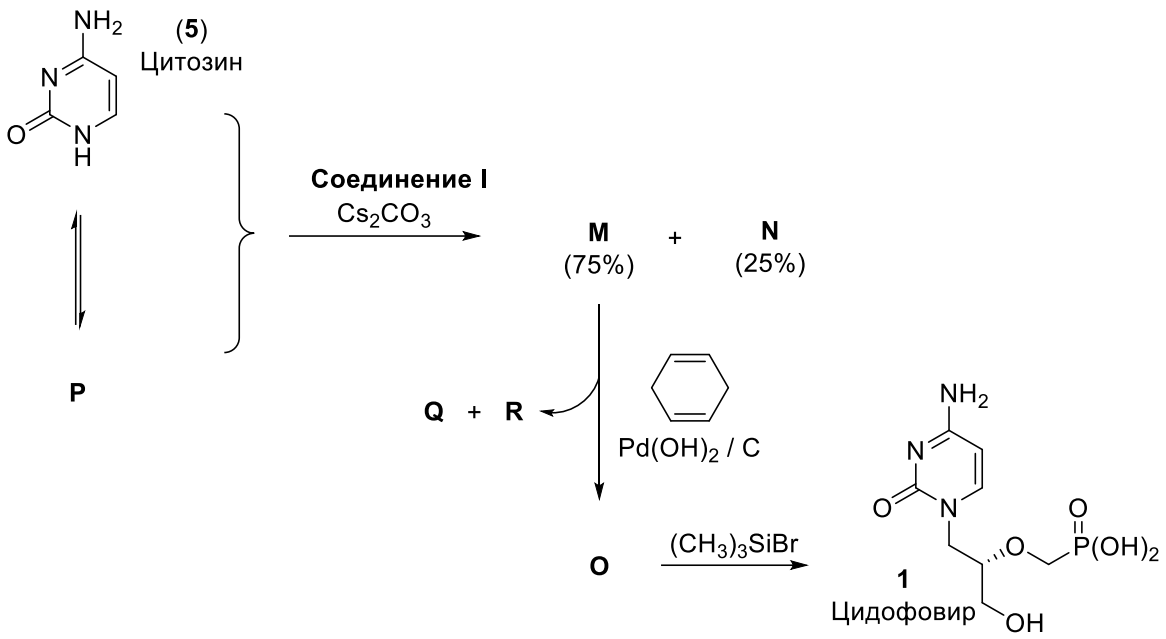
Фосфонат **4** может быть получен согласно ниже приведенной схеме:



7.4 Нарисуйте структурные формулы соединений **J**–**L**.

J	**K**
L	

Реакция соединения **I** (полученного в п. 7.2) с цитозином (**5**) приводит к образованию смеси изомерных соединений **M** и **N** в соотношении 3 : 1. Образование этих продуктов объясняется тем, что цитозин (**5**) может существовать в форме ароматического таутомера **P**. Реакция соединения **M** с циклогексадиеном-1,4 и гидроксидом палладия на угле приводит к образованию соединения **O**. Фрагмент эфира фосфоновой кислоты в составе соединения **O** реагирует с триметилсилилбромидом, давая Цидофовир (**1**).



7.5 Нарисуйте структурные формулы двух изомерных соединений **M** и **N**, а также соединения **O** с учетом стереохимии. Также для цитозина (**5**) нарисуйте структурную формулу ароматического таутомера **P**. Учтите, что превращение **M** в **O** представляет собой снятие защитной группы.

M (75%)	**N** (25%)

O	**P**

7.6 Нарисуйте структурные формулы двух нецелевых органических продуктов простого строения **Q** и **R**, которые образуются при превращении **M** в **O**.

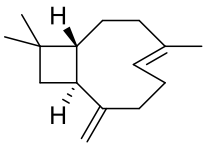
Q из циклогексадиена	**R** из защитной группы

Теоретическая задача 8	Вопрос	8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	**Всего**
	Очки	14	14	2	16	6	8	9	6	**75**
9 баллов	Результат									

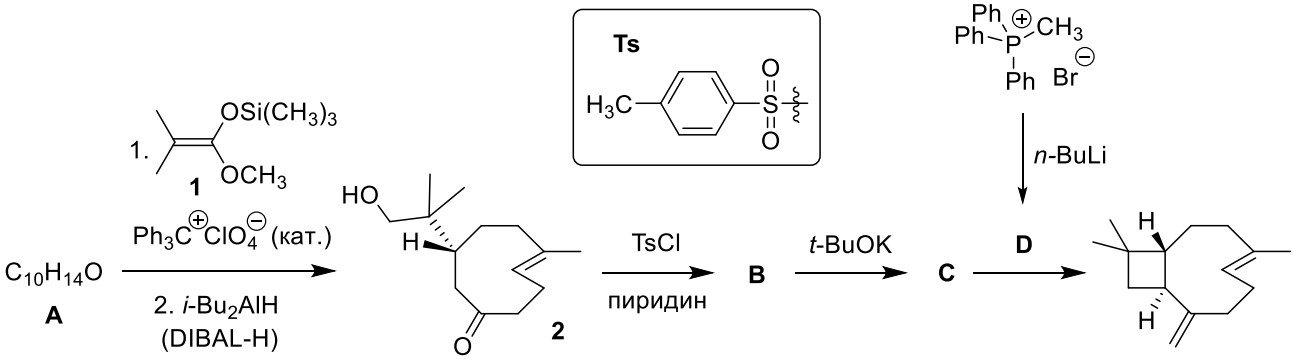
Задача 8. Кариофиллен

β-Кариофиллен (**3**) – это природный сесквитерпен, присутствующий в гвоздике и некоторых традиционных чешских и словацких растениях, таких как хмель или липа сердцелистная.

Синтез β-Кариофиллена был произведен, исходя из одного энантиомера диенона **A**. Реакция соединения **A** с силилированным ацеталем кетена **1** с последующим восстановлением и водной обработкой приводит к кетону **2**. Соединение **2** затем обрабатывают тозилхлоридом, что приводит к веществу **B**, основная циклизация которого дает соединение **C**. На последней стадии реакция **C** с илидом **D** приводит к β-Кариофиллену (**3**).



β-Кариофиллен (**3**)

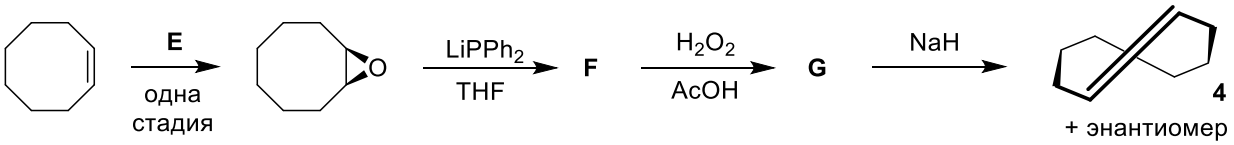


β-Кариофиллен (**3**)

8.1 Нарисуйте структуры соединений **A**–**D** с учетом стереохимии. *Подсказка: В превращении **A** → **2**, силилированный ацеталь кетена выступает в роли нуклеофила.*

A $C_{10}H_{14}O$	**B**
C	**D**

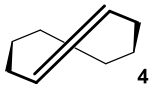
Одна из двойных связей в соединениях **2** и **3** имеет *транс*-конфигурацию. Стабильность такого цикла достигается его большим размером. *Транс*-циклооктен (**4**) – наименьший цикл, который может содержать *транс*-двойную связь. Его синтез приведен ниже:



8.2 Нарисуйте структуры реагента **E**, интермедиатов **F** и **G** с учетом стереохимии. Для структур **F** и **G** отметьте галочкой в форме для ответов правильную стереохимию.

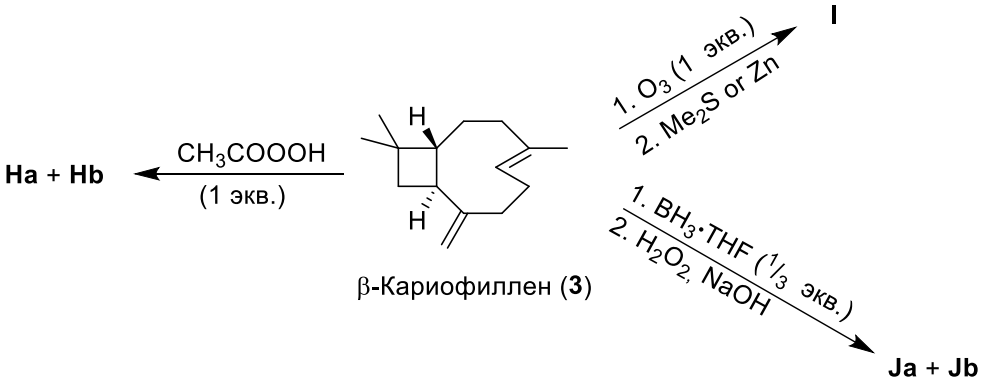
E	**F** ☐ ахиральный ☐ один энантиомер ☐ рацемат ☐ смесь диастереомеров
G ☐ ахиральный ☐ один энантиомер ☐ рацемат ☐ смесь диастереомеров	

8.3 Нарисуйте структуру энантиомера циклоалкена **4**.



4

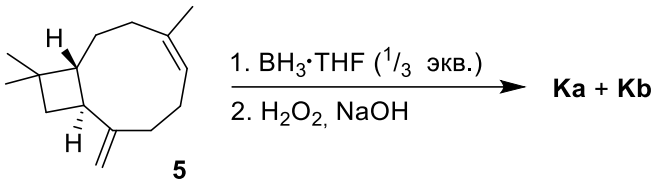
Две двойных связи в β-Кариофиллене имеют разную реакционную способность: двойная связь в цикле (эндоциклическая) более активна, чем другая (экзоциклическая) из-за напряжения цикла.



8.4 Нарисуйте структуры соединений **Ha** + **Hb**, **I** и **Ja** + **Jb** с учетом стереохимии. *Подсказка:* ***Ha*** + ***Hb*** *и* ***Ja*** + ***Jb*** *– это пары диастереомеров.*

Ha + Hb
I
Ja + Jb

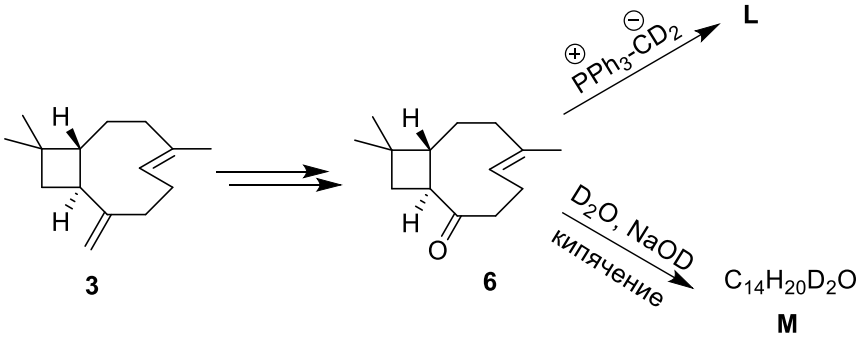
Интересно, что при переходе от β-Кариофиллена (**3**) к Изокариофиллену (**5**) порядок активности двойных связей инвертируется.



8.5 Нарисуйте структуры соединений **Ka** и **Kb**. *Подсказка: **Ka** + **Kb** – пара диастереомеров*.

Ka + Kb

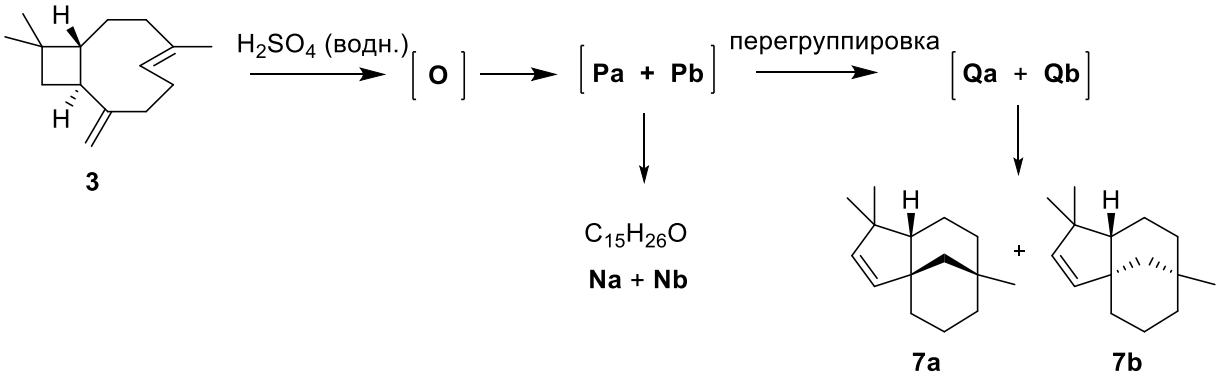
Изотопно-меченые соединения являются бесценными инструментами для исследования механизмов реакций, определения структур и исследований в масс- или ЯМР-спектроскопии. Ниже приведены синтезы меченого β-Кариофиллена.



8.6 Нарисуйте структуры **L** и **M** с учетом стереохимии.

L	**M** $C_{14}H_{20}D_2O$

β-Кариофиллен (**3**) претерпевает кислотно-катализируемую циклизацию, приводящую к сложной смеси продуктов. Среди них преобладающими являются пары диастереомеров **Na** + **Nb** и **7a** + **7b**. Реакция начинается с протонирования эндоциклической (более активной) двойной связи с образованием карбокатиона **O**. Катион **O** циклизуется без разрывов одинарных C–C связей, давая диастереомерную пару трициклических катионов **Pa** и **Pb**, которые гидратируются с образованием спиртов **Na** и **Nb**. Наряду с этим, катионы **Pa** и **Pb** перегруппировываются с разрывом одинарной C–C связи с образованием катионов **Qa** и **Qb**, которые депротонируются с образованием соединений **7a** и **7b**.



8.7 Нарисуйте с учетом стереохимии структуры **трех** интермедиатов **O**, **Pa**, **Qa**, приводящих к диастереомеру **7a**.

O	**Pa**
Qa	

8.8 Нарисуйте структуры диастереомеров **Na** + **Nb**.

Na + Nb	$C_{15}H_{26}O$