



52nd IChO 2020
International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

14-masala:

Platina komplekslaridan tayyorlangan rakka qarshi dorilar.

CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW

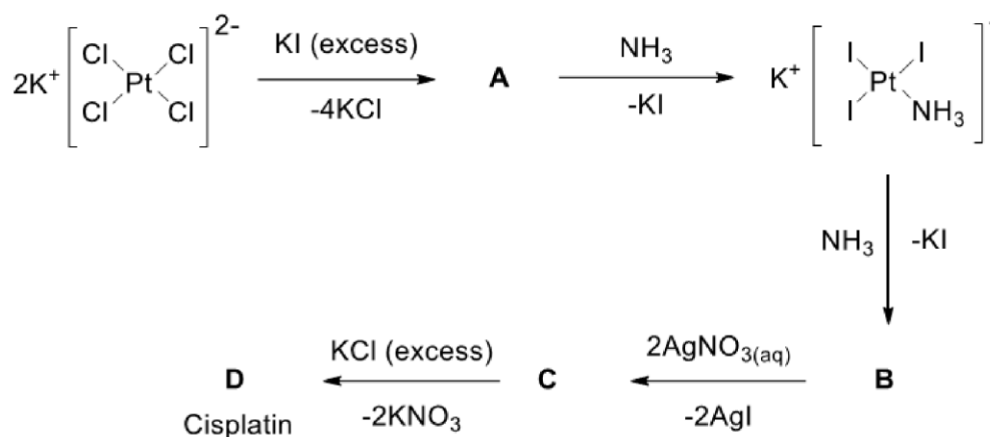
Tibbiy anorganik kimyo metal ionlari va ularning komplekslarini potensial dorilar sifatida o'rganadi. Rakka qarshi preparat sisplatin kashf etilganidan keyin ushbu tekshirishlar yangi bosqichga olib chiqildi. Sisplatin, diammindixlorplatina(II), sariq rangli kukun bo'lib, rakka qarshi dori sifatida keng ishlatiladi va ayniqsa, urug'don, tuxumdon, bosh va bo'yin o'smalarida yaxshi foyda beradi.

Sisplatin $K_2[PtCl_4]$ dan sintez qilinadi, biroq 100 yillar oldin ishlatilgan uslub bugun biroq yaxshilangan. Asosiy muammo keraksiz mahsulotlardan va qo'shimcha bo'lishi mumkin bo'lgan *trans*-platindan xalos bo'lish. Bugungi kunda 1970-yillarda Dhara tomonidan taklif qilingan sintetik uslubdan foydalaniladi. Dastlabki bosqichda $K_2[PtCl_4]$ ortiqcha miqdordagi KI bilan ta'sirlashib, platinaning kompleksi yodli analogiga (**A**) aylanadi. Ketidan **A** birikmaga ammiak qo'shib, kompleksdagi 2 ta yod ligandlari 2 ta ammiak ligandlariga almashadi va **B** birikma hosil bo'ladi. Sariq rangli **B** filtrlanadi, quritiladi va $AgNO_3$ ning suvli eritmasiga qo'shiladi. Suvda erimaydigan AgI filtrlab tashlangach *cis*-diammindiakvplatina(II) nitriti (**C**) hosil bo'ladi, **C** ning eritmasiga ortiqcha miqdorda KCl qo'shilsa, sisplatin (**D**) hosil bo'ladi.

Ushbu sintezning muvaffaqiyati yod ligandlarining kuchli *trans* effektiga bog'liq. Yassi kvadrat komplekslarda ligandning almashinish tezligi uning *trans* holatida turgan boshqa bir ligand T ga bog'liq. Ushbu fenomen *trans* effekt deb nomlanadi. Ushbu masalaning kaliti shundaki, kuchliroq σ -donor yoki π -akseptor ligand o'ziga nisbatan *trans* holatda turgan ligandning almashinish tezligini sezilarli darajada tezlashtiradi. *Trans* effektning namoyon bo'lish tartibi quyidagicha.

For a T σ -donor: $OH^- < NH_3 < Cl^- < Br^- < CN^-$, $CH_3^- < I^- < SCN^- < PR_3$, H^-

For a T π -acceptor: $Br^- < I^- < NCS^- < NO_2^- < CN^- < CO$, C_2H_4



1. **A-D** larning formulalarini yozing.

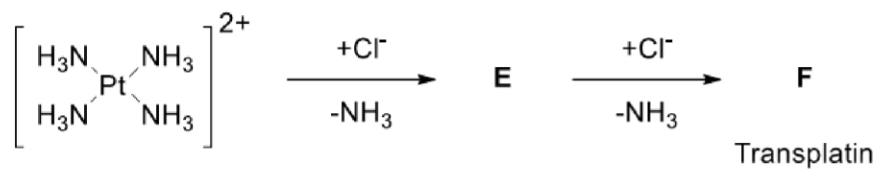
2. A-D larning strukturalarini chizing.

3. D kompleks qutblimi?

4. Kristall maydon nazariyasi bo'yicha D kompleksdagi d-orbitallar ajralish sxemasini chizing va unda elektronlarning taqsimlanishini ko'rsating.

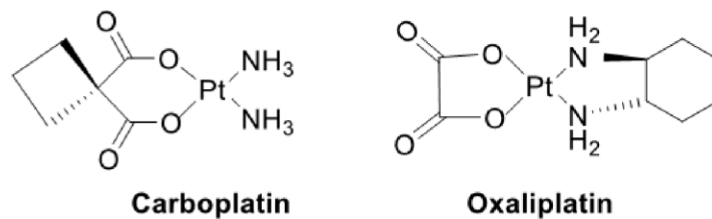
5. A kompleksning magnit tabiatini aniqlang.

Platina kompleksi DNK ga bog'lanib, unda ko'ndalang ko'prik hosil bo'lishi olib keladi va oqibatda hujayraning dasturlangan o'limi (apoptoz) boshlanadi. E'tiborlisi, boshqa geometrik izomer *trans*-platin, *trans*-diammindixlorplatina(II) (F), rak davolashda foyda bermaydi. Transplatin $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ dan sintez qilinib, birinchi va ikkinchi Cl^- ligandlari qo'shilganidan keyin transplatin (F) hosil bo'ladi.

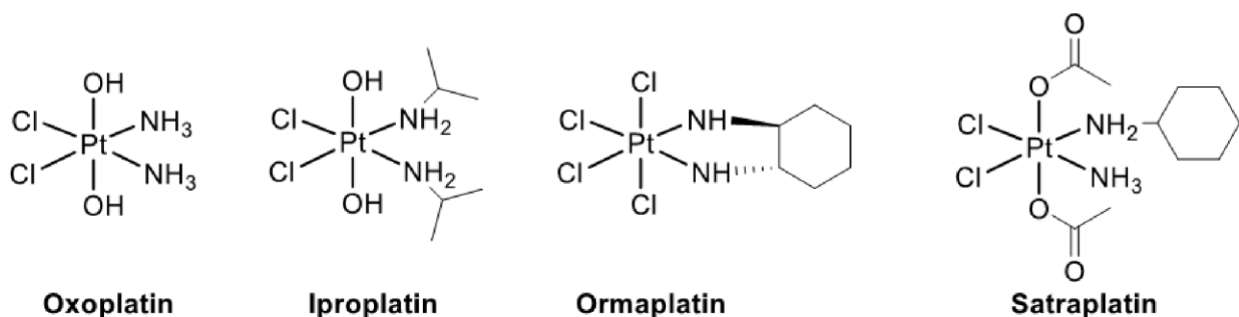


6. E va F ning strukturalarini chizing.

Rakka qarshi eng muhim vositalar sisplatin, karboplatin va oksaliplatin kabi platina(II) diaminlari ko'plab o'smalarning kimyo terapiyasida keng qo'llaniladi.



Ushbu dorilarning terapevtik indeklari nisbatan past bo'lib, toksik ta'siri va ularga nisbatan rezistentlik rivojlanishi tufayli qo'llanilishini chegaralaydi. Yaqinda oksoplatin, iproplatin, ormaplatin va satraplatin kabi Pt komplekslari klinik tekshiruvlardan (oksoplatin) o'tkazildi.

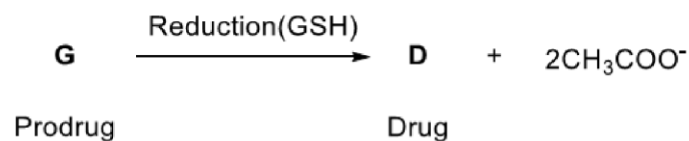


7. Barcha komplekslar bir xil geometriyaga ega va ularda Pt ning oksidlanish darajasi ham bir xil. Ushbu komplekslarning geometriyasi va undagi Pt ning oksidlanish darajasini ayting.

8. Pt ning qaysi kompleksi, sisplatin yoki satraplatin, almashinish reaksiyalarida kinetik jihatdan inertroq?
9. Oksoplatin $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2]$ kompleksining izomeri. Uning barcha stereoizomerlarini chizing va xirallarini belgilang.

Platina komplekslari (oksoplatin, iproplatin, ormaplatin va satraplatin) prodorilar bo`lib, ular o`sma hujayralarini o`ldirishdan oldin hujayra ichida tiollar, askorbin kislotasi va glutation (GSH) kabi biologik qaytaruvchilar ishtirokida aktivlanib chin doriga aylanadi.

Satraplatin bilan o`xshash strukturaga ega bo`lgan *cis,trans,cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{OCOCH}_3)_2(\text{NH}_3)_2]$ (prodori **G**) rak hujayralarining (A2780, A2780cisR va HT-29) suvli ekstrakti tomonidan sisplatin (dori **D**) va erkin asetat ionlarigacha qaytarilishi o`rganildi.

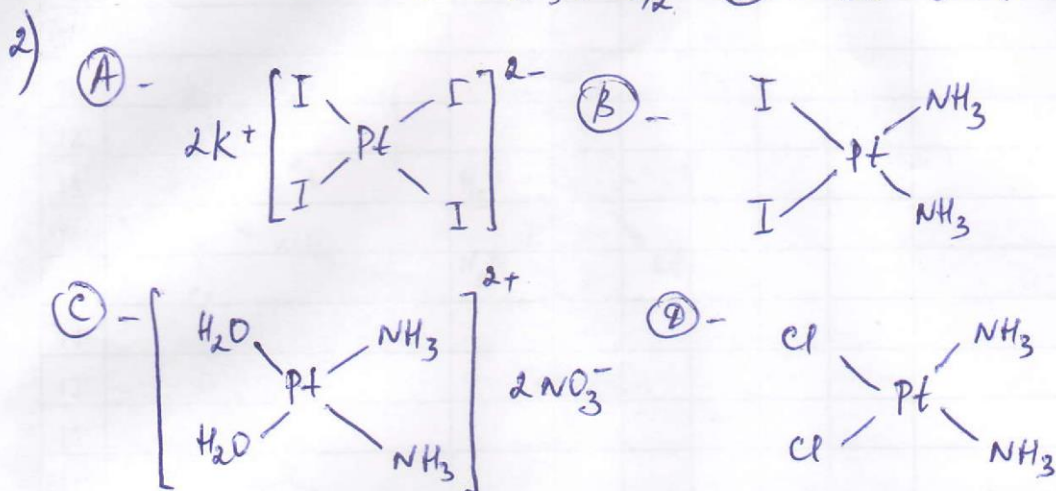


10. **G** ning strukturasi chizing.
11. **G** dagi metal ioni d-orbitallarining ajralish sxemasini chizing va uning elektron konfiguratsiyasini yozing.
12. **G** ning paramagnit yoki diamagnitligi haqida xulosa qiling.
13. Kompleks **G** quyidagi parametrli monoklin kristall panjara hosil qiladi: elementar yacheykaning uzunliklari: $a = 14.9973$, $b = 8.57220$, $c = 11.1352 \text{ \AA}$, elementar yacheykaning β burchagi = 126.7690° , elementar yacheykadagi molekularning soni (Z) = 4, $M = 436.16 \text{ g/mol}$ (kristall holatda kompleks bitta suv molekulasini saqlaydi). Kompleksning zichligini (ρ) hisoblang. Diqqat: monoklin kristall panjaraning hajmi $V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin\beta$.

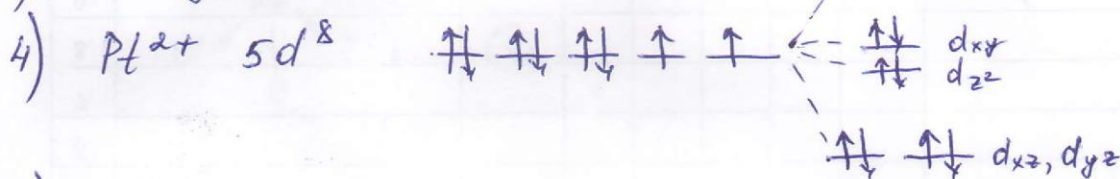
--- TAMOM ---

14-месселе

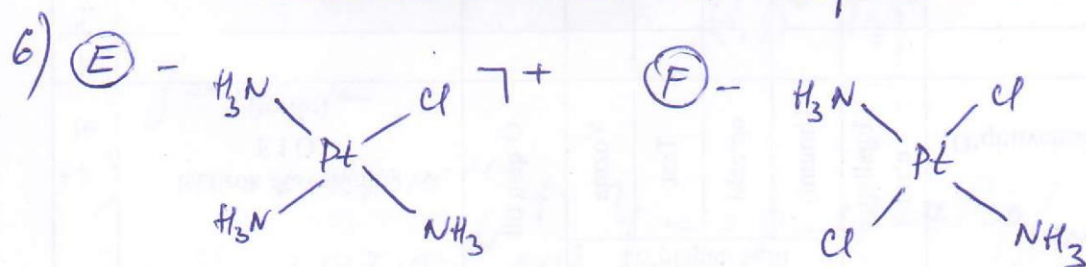
- 1) (A) - $K_2[PtI_4]$ (B) - cis - $K_2[Pt(NH_3)_2I_2]$
 (C) - cis - $[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2](NO_3)_2$ (D) - cis - $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$



3) Xe, кубик.



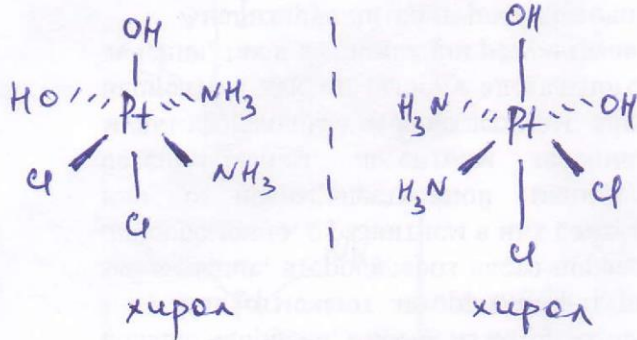
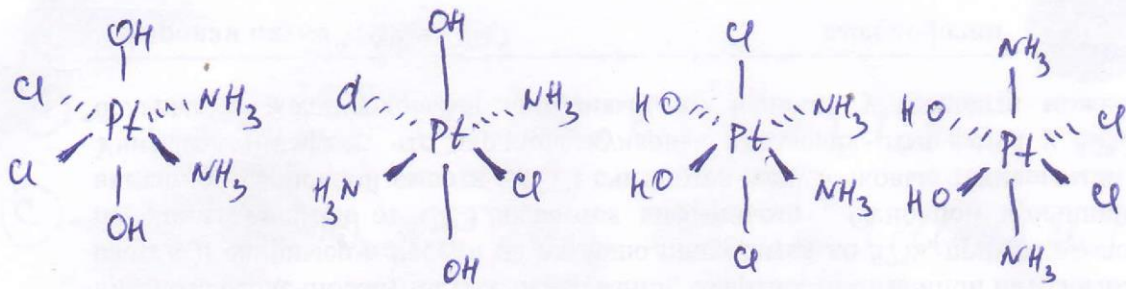
5) I^- - күчсиз майдон лиганды
 \Downarrow
 максимум спин \Rightarrow парамагнит.



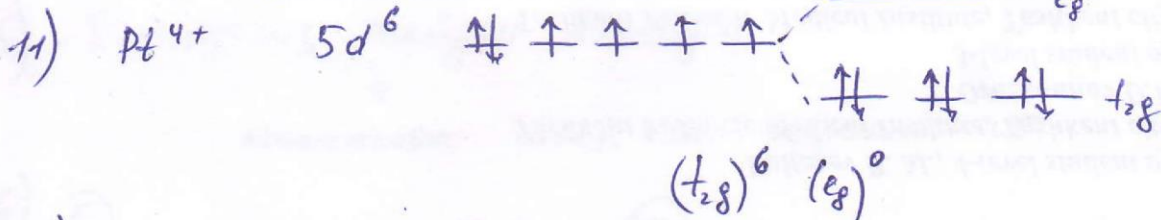
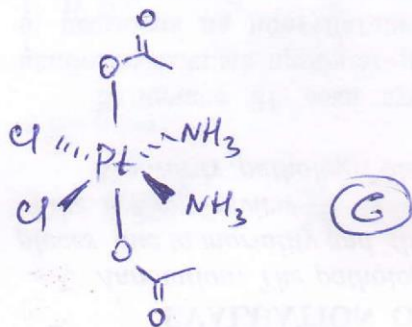
7) октаэдр, Pt^{4+} .

8) септуплетин. Саббелди: башке лиганд хужум килиши учун тушиклар кут.

9)



10)



12) гуамагнит

13) $m = 2,898 \cdot 10^{-21}$ зр. $\rho = 2,527$ зр/см³
 $V = 1,147 \cdot 10^{-21}$ см³

--- ТАМОМ ---

@olimpdep



Fan olimpiadalari bo'yicha
 iqtidorli o'quvchilar bilan ishlash
DEPARTAMENTI