

Фамилия _____

57-я Международная химическая Олимпиада



Отборочный теоретический тур

**Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
19 июня 2025 г.**

Фамилия _____

Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит **9 задач** с листами ответов и занимает **46 страниц**.
- Максимально возможная сумма баллов – **60**.
- На выполнение заданий Вам отводится **5 часов**.
- Начинайте работу после команды «Старт».
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства.
- **Записывайте решение только в листы ответов. Обратную сторону листов с заданиями можно использовать в качестве черновика. Черновики не оцениваются.**
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение 1 минуты, Ваш результат за всю олимпиаду будет аннулирован.

Желаем Вам удачи!

Фамилия _____

Периодическая таблица

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 24.31											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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	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
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	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		

Фамилия _____

Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия	273.15 К
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Ионное произведение воды	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Связь константы равновесия с энергией Гиббса	$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Связь K_p и K_c	$K_p = K_c \left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta\nu}$
Зависимость концентрации от времени	0-й порядок: $C(t) = C(0) - kt$
	1-й порядок: $\ln C(t) = \ln C(0) - kt$
	2-й порядок: $1/C(t) = 1/C(0) + kt$
Зависимость давления пара от температуры	$\ln P = \frac{-\Delta H}{RT} + \text{const}$
Понижение температуры замерзания	$\Delta T_{\text{зам}} = i K_{\text{крио}} m$
Криоскопическая константа	$K_{\text{крио}} = \frac{RT_{\text{пл}}^2}{\Delta H} M$

IR absorption data

Bond stretching frequencies

Bond type		Wavenumber (cm⁻¹)
C-H	Alkane	3000-2850
	Alkene	3100-3000
	Aromatic	3150-3050
	Alkyne	~3300
	Aldehyde	2900-2700
C=C	Alkene	1680-1600
	Aromatic	1600-1400
C≡C	Alkyne	2250-2100
C=O	Aldehyde	1740-1720
	Ketone	1725-1705
	Carboxylic acid	1725-1700
	Ester	1750-1720
	Amide	1670-1640
	Anhydride	1810, 1760
C-O	Alcohol, ether, ester, carboxylic acid, anhydride	1300-800
O-H	Alcohol, phenol, free	3600-3200
	Hydrogen bonded	3500-3200
	Carboxylic acid	3400-2500
N-H	Primary and secondary amine and amide	3500-3100
C-N	Amine	1350-1000
C=N	Imine and oxime	1690-1640
C≡N	Nitrile	2260-2240
N=O	Nitro (R-NO ₂)	1600-1500, 1400-1300
S=O	Sulfoxide	1050
	Sulfate, sulfoamide	1200-1140

Characteristic bond stretching frequencies of anionic species

Anion	Wavenumber (cm ⁻¹)
SO ₄ ²⁻	1100-1200 (ν _{as})
ClO ₄ ⁻	1050-1170 (ν _{as})
NO ₃ ⁻	1370 (ν _{as})
CN ⁻	2089
SCN ⁻	2053 (νC-N), 748 (νC-S)
N ₃ ⁻	2042 (ν _{as}), 1343 (ν _s)
CNO ⁻	2052 (νC-N), 1057 (νN-O)

Number of CO stretching bands in the IR spectra of metal carbonyl complexes

Complex	Number of expected bands
M(CO) ₆	1
M(CO) ₅ X	3
<i>trans</i> -M(CO) ₄ X ₂	1
<i>cis</i> -M(CO) ₄ X ₂	4
<i>fac</i> -M(CO) ₃ X ₃	3
<i>mer</i> -M(CO) ₃ X ₃	3
<i>trans</i> -M(CO) ₂ X ₄	1
<i>cis</i> -M(CO) ₂ X ₄	2

Фамилия _____

Список задач

Название	Баллы
1. Все из одной клетки	5
2. Дубайский шоколад	6
3. Синтез-газ	6
4. Стереоселективный синтез	7
5. Гадание по спектрам	8
6. Метаболический шунт	7
7. Фотокатализ в неводной среде	8
8. Криоскопия в метансульфоновой кислоте	6
9. МО и комплексы рутения	7

Всего – 60

Фамилия _____

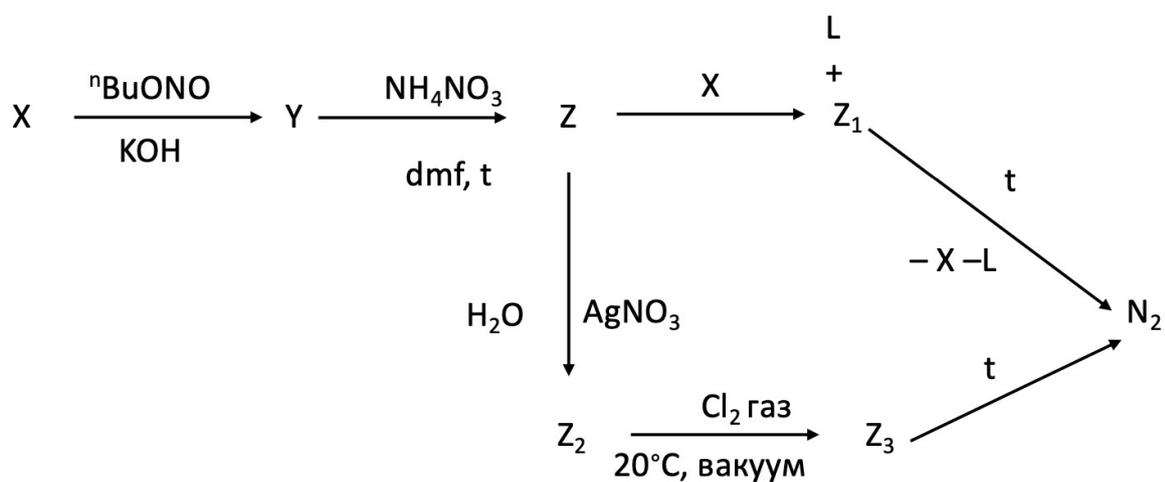
Задача 1. Все из одной клетки (5 баллов)

«Есть и хорошее, есть и так себе, больше плохого здесь ты прочтешь...»

Марциал, Эпиграммы (I, 16)

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Очки	14	2	1	3	20
Оценка					

1. Расшифруйте схему превращения соединений одного из химических элементов. Определите неизвестные вещества. Запишите уравнения реакций.



Вещество Z_3 , возможно, не всем знакомо, так как впервые опубликовано в 2025 году.

Фамилия _____

2. Представьте структуру Z_3 , если известно, что при разложении 1 моль этого вещества выделяется 3 моль газообразного азота

3. Выберите область применения Z_1 .

- катализатор
- ракетное топливо
- эффективное средство от тараканов
- заменитель сахара

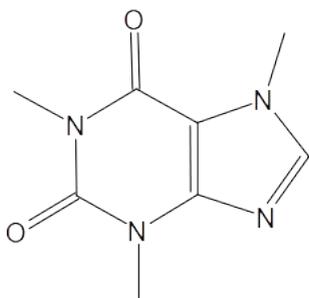
При действии X на раствор, полученный растворением оксида серебра в избытке водного L , наблюдается выделение азота. При добавлении следовых количеств ионов меди(+2) рН конечного раствора вырос на 0,2 по сравнению с аналогичным опытом без добавки ионов меди, а при добавлении ионов никеля(+2) этого не происходит.

4. Предложите механизм реакции, объясняющий этот факт, если известно, что процесс протекает через образование интермедиата, способного вступать в реакцию с тетраметилэтиленом.

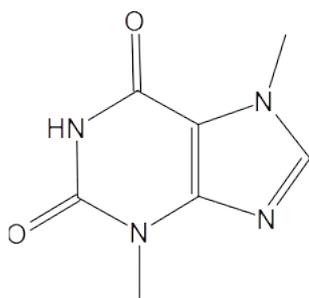
Задача 2. Дубайский шоколад (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	4	4	4	1	1	15
Оценка							

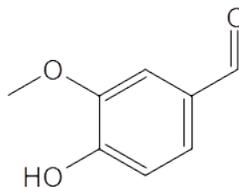
В 2024 году приобрёл популярность «дубайский шоколад» – восточная сладость из шоколада и фисташкового масла. Неповторимый вкус и изысканный аромат дубайскому шоколаду придает сложная смесь веществ, среди которых жирные кислоты, углеводы, ванилин, кофеин и теобромин.



Кофеин



Теобромин



Ванилин

Наиболее интенсивные линии в ИК-спектре шоколада и какао в диапазоне от 4000 до 10000 см⁻¹ находятся около 5350 см⁻¹ и около 5800 см⁻¹. Известно, что первая линия соответствует второму обертону одного из колебаний кофеина и теобромина, а вторая линия – первому обертону другого колебания. Обертонные линии соответствуют колебательным переходам из основного во второе, третье и прочие колебательные состояния. Например, частота первого обертона равна удвоенной фундаментальной частоте.

1. Каким колебаниям соответствуют приведённые частоты?

Кофеин реагирует с иодом в присутствии иодида калия в кислой среде с образованием кирпично-красного осадка. При этом известно, что из 1.6893 г кофеина образуется 7.2178 г осадка.

Фамилия _____

2. Сколько молекул иода и иодида калия реагируют с одной молекулой кофеина? Запишите соответствующее уравнение реакции. Молярная масса кофеина равна 194.193 г/моль.

Благодаря описанной выше реакции возможно обратное иодометрическое титрование кофеина. Для этого сначала необходимо приготовить и стандартизовать раствор тиосульфата натрия. Навеску дихромата калия массой 0.5029 г растворили в небольшом количестве воды, а затем довели объём полученного раствора до 100.00 мл. Аликвоту полученного раствора объёмом 10.00 мл внесли в колбу для титрования, добавили 20 мл 1 М раствора H_2SO_4 и 15 мл 10% раствора KI . Полученную смесь поставили на 5 минут, после чего добавили 20 мл дистиллированной воды и оттитровали полученную смесь в присутствии крахмала тиосульфатом натрия до исчезновения синей окраски. На титрование пошло 9.75 мл раствора тиосульфата натрия.

3. Рассчитайте концентрацию тиосульфата натрия.

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) =$

В другом эксперименте растворили 35.829 г KI в 100 мл воды, после чего к полученной смеси добавили 14.078 г сублимированного иода, а также три капли концентрированной соляной кислоты. Полученную смесь разбавили дистиллированной водой до 1000.00 мл. Образец, содержащий кофеин, растворили в 500.00 мл воды, аликвоту полученного раствора объёмом 10.00 мл перенесли в колбу для титрования, добавили к ней 20.00 мл раствора йода и 2.00 мл раствора 1 М серной кислоты. Образовавшийся кирпично-красный осадок отфильтровали, а фильтрат оттитровали стандартизованным раствором тиосульфата натрия. На титрование пошло 12.27 мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Фамилия _____

4. Рассчитайте массу кофеина в исходном образце.

$m(\text{кофеин}) =$

5. Возможно ли определение кофеина по описанной выше методике в присутствии теобромина? В присутствии ванилина? Ответ аргументируйте.

Также возможно кислотно-основное титрование кофеина и теобромина. Теобромин является слабой кислотой ($pK_a = 9.90$) и слабым основанием ($pK_b = 13.89$).

6. Рассчитайте pH 0.01 М раствора теобромина, а также раствора, полученного при добавлении эквивалентного количества 0.01 М NaOH.

Фамилия _____

Задача 3. Синтез-газ (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	2	2	5	1	2	3	15
Оценка							

Одним из важнейших продуктов переработки природного газа является синтез-газ – смесь угарного газа и водорода. Синтез-газ находит широкое применение в промышленности, например, в качестве высокоэнергетического топлива или для синтеза углеводородов и простейших органических веществ.

1. Рассчитайте, при каких температурах возможно получение метанола и этилена из синтез-газа.

$$T(\text{CH}_3\text{OH}) =$$

$$T(\text{C}_2\text{H}_4) =$$

Один из способов получения синтез-газа – паровая конверсия метана. Данная реакция эндотермична, поэтому для проведения реакции требуется сжигать дополнительный метан, чтобы компенсировать затраты энергии.

2. Сколько метана необходимо затратить для получения 1 моль угарного газа? Считайте, что тепло от сгорания метана полностью поглощается реакционной смесью.

$$\nu(\text{CH}_4)/\nu(\text{CO}) =$$

Фамилия _____

Другой вариант получения синтез-газа – каталитическая реакция между метаном и углекислым газом. Преимущество этого подхода состоит в том, что в ходе реакции два парниковых газа превращаются в важный для промышленности продукт. Изучение этой реакции проводили в следующей установке: сначала CH_4 и CO_2 под давлением $p(\text{CH}_4) = p(\text{CO}_2) = 0.5$ бар смешивают при температуре 573 К, затем полученная смесь попадает в каталитический реактор, содержащий $\text{Ni-Pt/Al}_2\text{O}_3$. Температура реактора составляет 1073 К, а объём реактора втрое меньше, чем объём сосуда, где происходит перемешивание. На выходе собирают равновесную смесь, содержащую синтез-газ.

3. Рассчитайте равновесный состав газовой смеси (в мольных долях χ) и степень конверсии (α) метана.

$\chi(\text{CH}_4) =$	$\chi(\text{CO}) =$
$\chi(\text{CO}_2) =$	$\chi(\text{H}_2) =$
$\alpha(\text{CH}_4) =$	

Было установлено, что при постоянной температуре повышение давления практически не влияет на скорость образования синтез-газа.

4. Какой порядок имеет данная реакция? Какие выводы о механизме реакции можно сделать на основании этого?

Фамилия _____

В условиях описанного выше эксперимента скорость образования синтез-газа составляет 0.17 г/мин.

5. С какой скоростью (в г/мин) нужно подавать смесь метана и углекислого газа в установку, чтобы поддерживать работу в таком же режиме?

$r(\text{CH}_4 + \text{CO}_2) =$

Экспериментально установлено, что энергия активации данной реакции составляет 69.6 кДж/моль.

6. При какой температуре скорость образования синтез-газа будет равна 1.00 г/мин?

$T =$

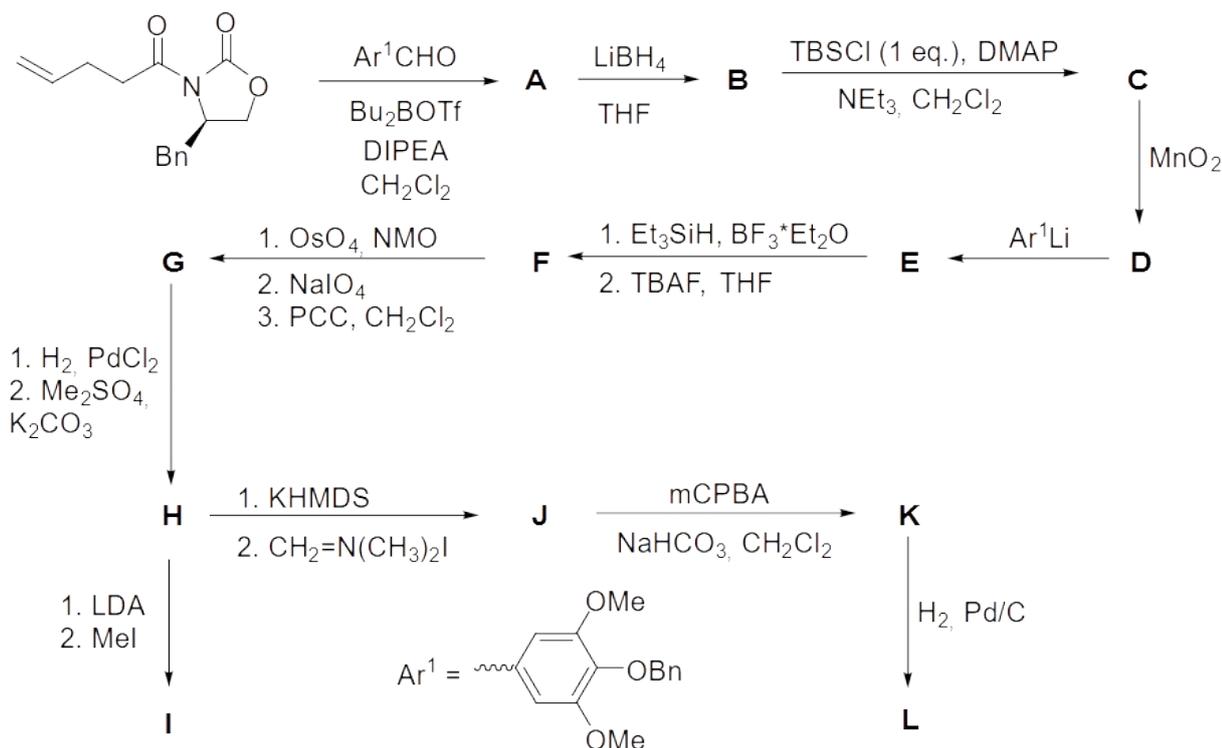
Справочные данные:

	$\Delta_f H^0$, кДж/ моль	S^0 , Дж/ (моль·К)
$\text{H}_{2(\text{газ})}$	0.00	130.52
$\text{CO}_{(\text{газ})}$	-110.52	197.54
$\text{CO}_{2(\text{газ})}$	-393.51	213.67
$\text{H}_2\text{O}_{(\text{газ})}$	-241.82	188.72
$\text{CH}_{4(\text{газ})}$	-74.85	186.27
$\text{C}_2\text{H}_{4(\text{газ})}$	52.33	219.45
$\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{газ})}$	-201.07	239.76

Задача 4. Стереоселективный синтез (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	12	2	4	2	4	2	2	28
Оценка								

Оксазолидиноны Эванса находят широчайшее применение в асимметрическом синтезе природных соединений. Ниже приведена схема полного асимметрического синтеза природных соединений **I** и **L** на основе N-ацилоксазолидинона.

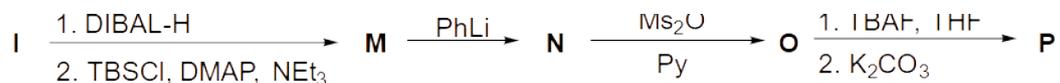


1. Изобразите структурные формулы соединений **A–L** с указанием стереохимии. Во всех стадиях по умолчанию подразумевается водная обработка реакционной смеси, после завершения реакции. Дополнительно известно, что в ИК-спектре соединения **G** наблюдается интенсивный сигнал при 1774 см^{-1} , а в его ESI-HRMS-спектре наблюдается сигнал $[\text{M}+\text{Na}^+]$ при $m/z = 607.2301$.
2. Изобразите переходное состояние в реакции получения **A**, объясняющее ее стереоселективность. Для боковых заместителей можно использовать обозначения R, R', R'', указав рядом их расшифровку.
3. Как изменится продукт первой стадии, если проводить ее, используя TiCl_4 вместо Bu_2BOTf ? Нарисуйте переходное состояние, объясняющее изменение селективности в данном случае.

Фамилия _____

4. Чем друг по отношению к другу являются соединения **I** и **L**? Выберите один или несколько правильных ответов из вариантов, предложенных в листах ответов.

Соединение **I** далее ввели в следующую последовательность превращений:



5. Изобразите структурные формулы соединений **M–P** с указанием стереохимии. Дополнительно известно, что в ESI-HRMS-спектре соединения **P** наблюдается сигнал $[\text{M}+\text{Na}^+]$ при $m/z = 531,2353$.
6. Изобразите реагирующую конформацию соединения **M** с помощью проекции Ньюмена. Укажите направление атаки фениллития.
7. Определите абсолютную конфигурацию всех стереоцентров в соединении **P**. Нарисуйте его структурную формулу и подпишите соответствующие дескрипторы рядом со стереоцентрами.

Условные обозначения:

Bn = бензил

Bu = бутил

Tf = трифторметансульфонил

DIPEA = диизопропилэтиламин

THF = тетрагидрофуран

TBS = *tert*-бутилдиметилсилил

DMAP = 4-диметиламинопиридин

TBAF = фторид тетрабутиламмония

NMO = N-метилморфолин-N-оксид

PCC = хлорхромат пиридиния

KHMDS = гексаметилдисилазид калия

LDA = диизопропиламид лития

mCPBA = *meta*-хлорпербензойная кислота

DIBAL-H = диизобутилалюминийгидрид

Фамилия _____

1. Структурные формулы соединений А–L с указанием стереохимии.

А	В	С
D	E	F
G	H	I
J	K	L

Фамилия _____

2. Переходное состояние в реакции получения **A**.

Переходное состояние:	Обозначения:
-----------------------	--------------

3. Как изменится продукт первой стадии, если проводить ее, используя TiCl_4 вместо Vn_2BOTf ? Нарисуйте переходное состояние, объясняющее изменение селективности в данном случае.

Структура нового продукта:	Переходное состояние:
----------------------------	-----------------------

4. Чем друг по отношению к другу являются соединения **I** и **L**? Выберите один или несколько правильных ответов:

- структурные изомеры
- гомологи
- пространственные изомеры
- энантиомеры
- диастереомеры
- эпимеры
- не являются изомерами

Фамилия _____

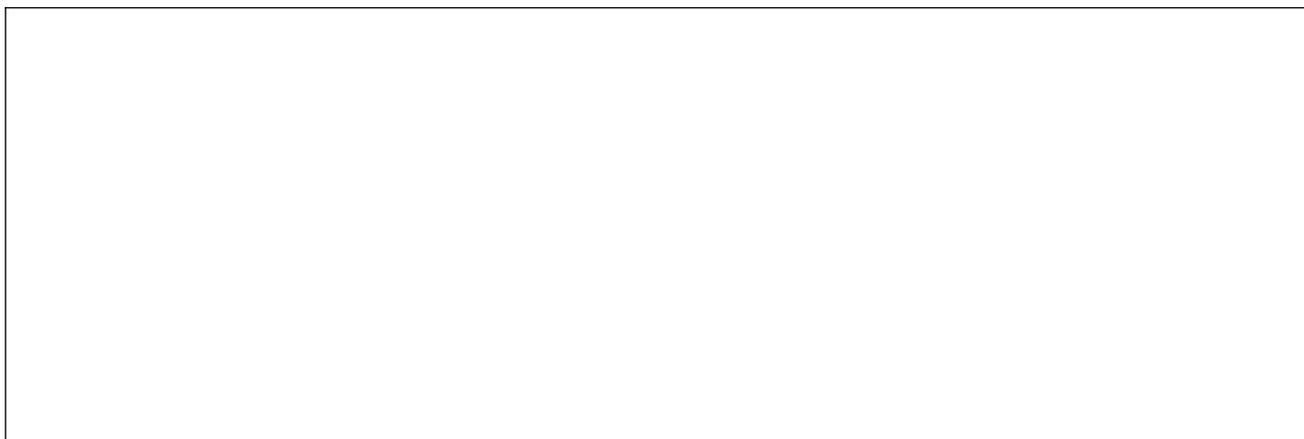
5. Изобразите структурные формулы соединений **M–P** с указанием стереохимии.

M	N
O	P

6. Изобразите реагирующую конформацию соединения **M** с помощью проекции Ньюмена. Укажите направление атаки фениллития.

Фамилия _____

7. Определите абсолютную конфигурацию всех стереоцентров в соединении **Р**. Нарисуйте его структурную формулу и подпишите соответствующие дескрипторы рядом со стереоцентрами.



Фамилия _____

Задача 5. Гадание по спектрам (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	Сумма
Очки	16	4	5	25
Оценка				

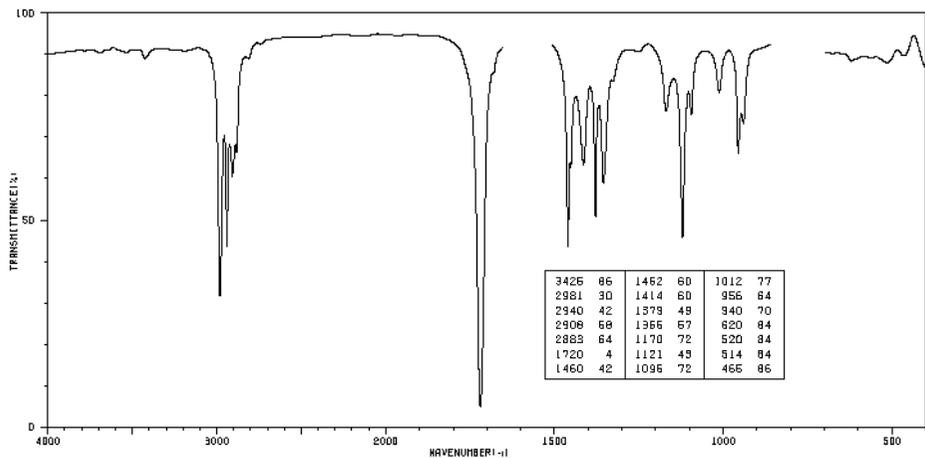
Вам представлен набор ИК и EI-MS спектров для 8 изомерных соединений состава $C_5H_{10}O$: циклопентанол, пентанон-2, пентанон-3, пентен-4-ол-1, пентен-4-ол-2, пентаналь, 3-метилбутаналь, 3-метилбутанон-2.

1. Проанализировав спектры, установите структуры **соединений 1-8**. В листах ответов приведите их структурные формулы.
2. В ИК-спектре **соединения 2** в листе ответов подпишите 4 характеристичных колебания.
3. Для **соединения 7** приведите уравнения распада, которые объясняют образование осколков с $m/z = 71, 57, 44, 43, 29$.

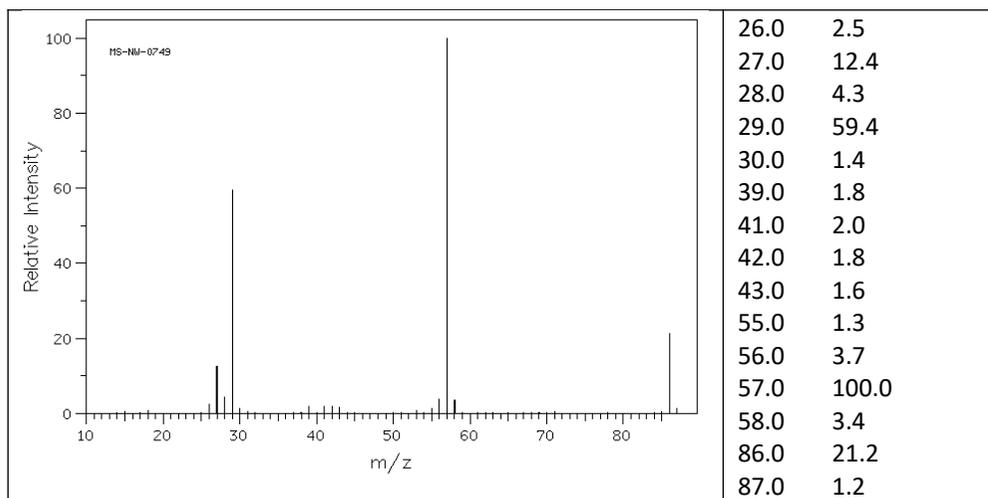
Фамилия _____

Соединение 1

ИК-спектр:

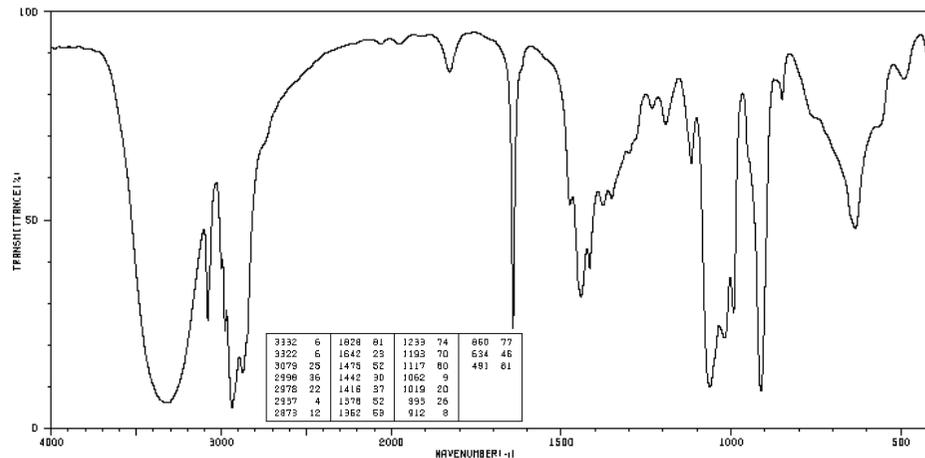


EI-MS спектр:

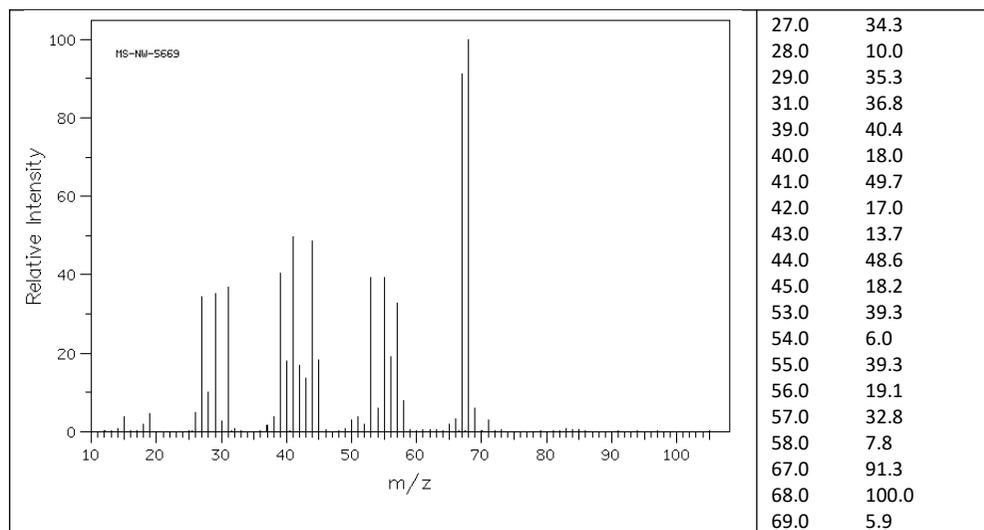


Соединение 2

ИК-спектр:



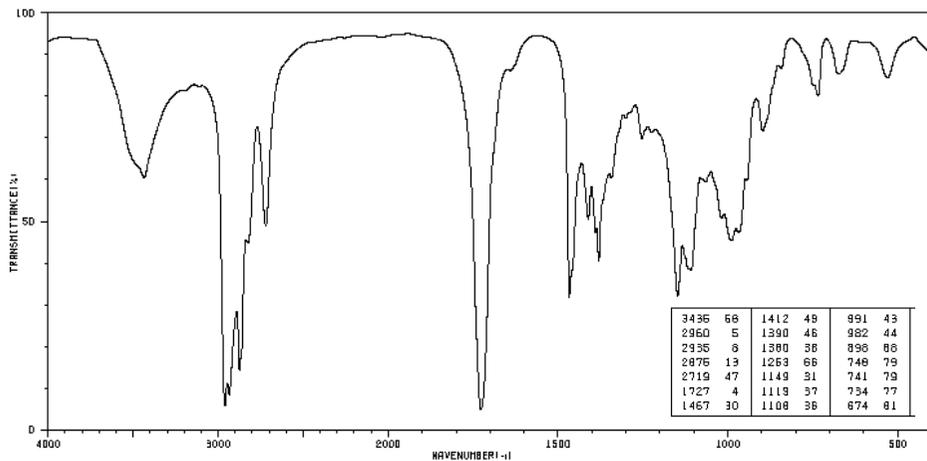
EI-MS спектр:



Фамилия _____

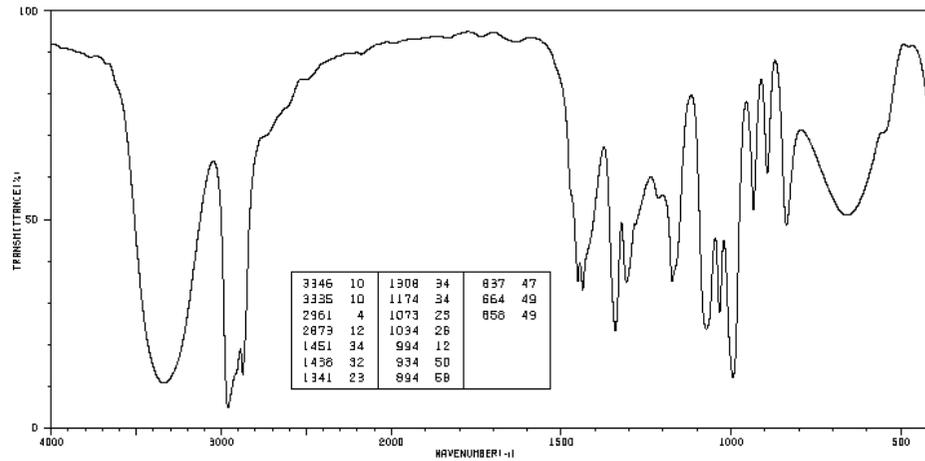
Соединение 3

ИК-спектр:

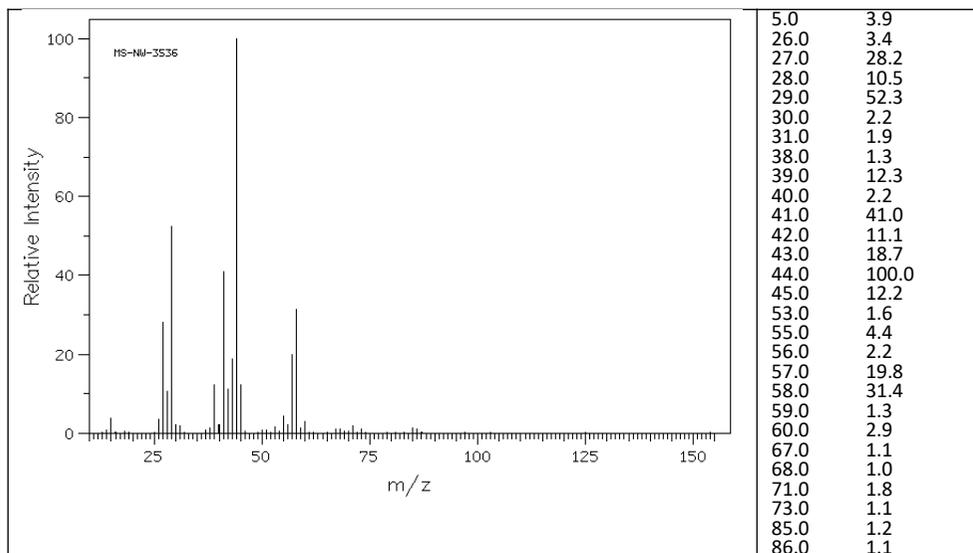


Соединение 4

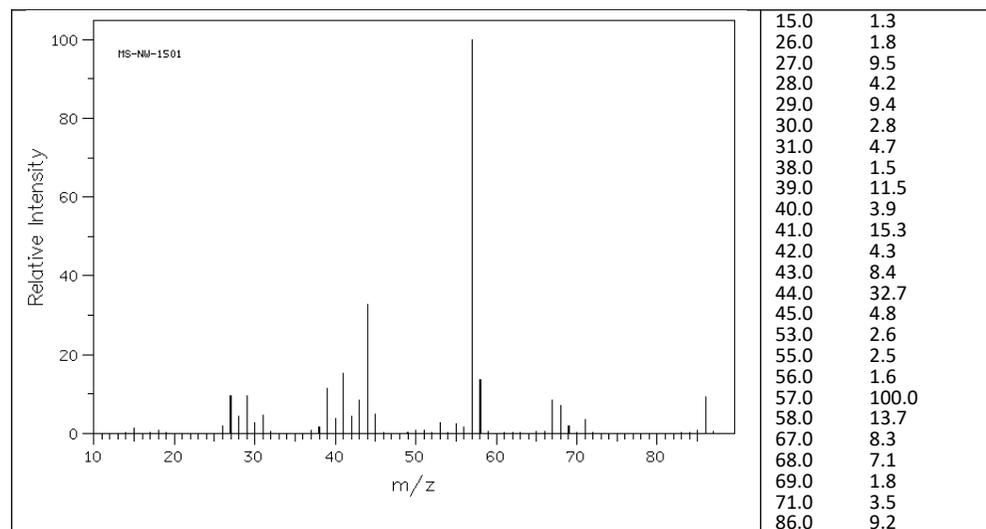
ИК-спектр:



EI-MS спектр:



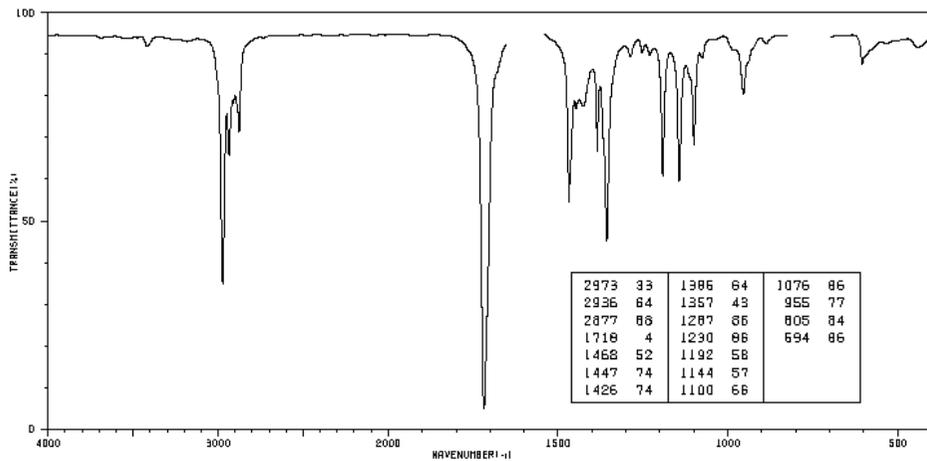
EI-MS спектр:



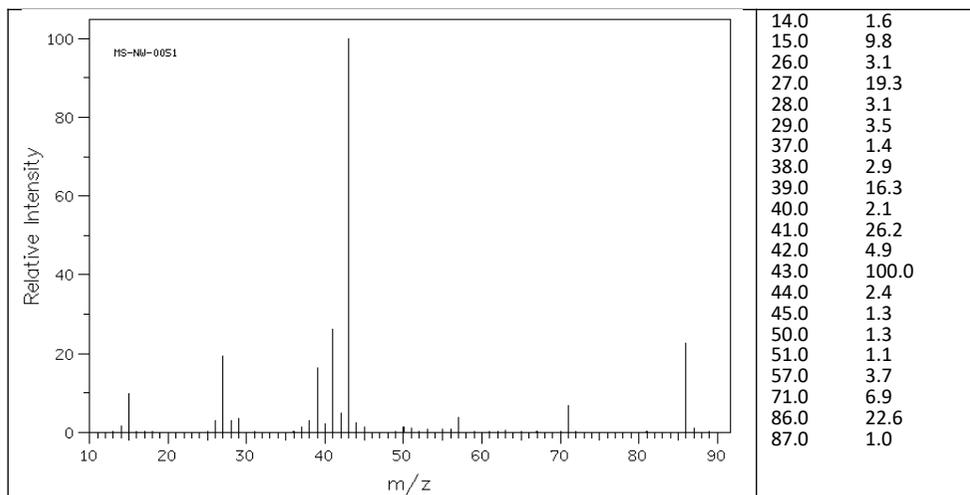
Фамилия _____

Соединение 5

ИК-спектр:

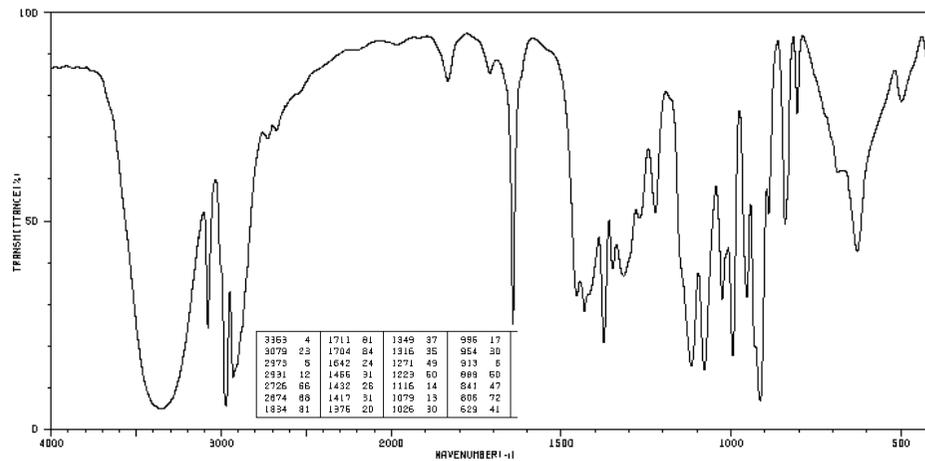


EI-MS спектр:

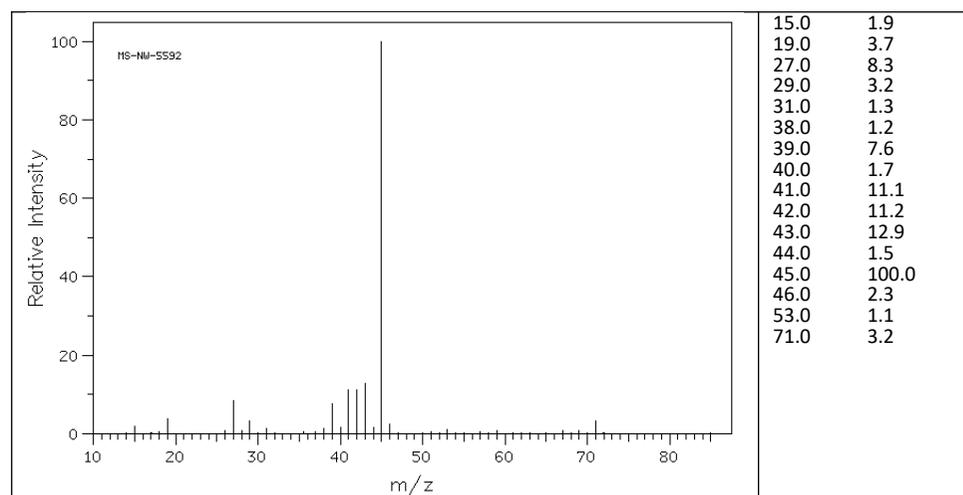


Соединение 6

ИК-спектр:



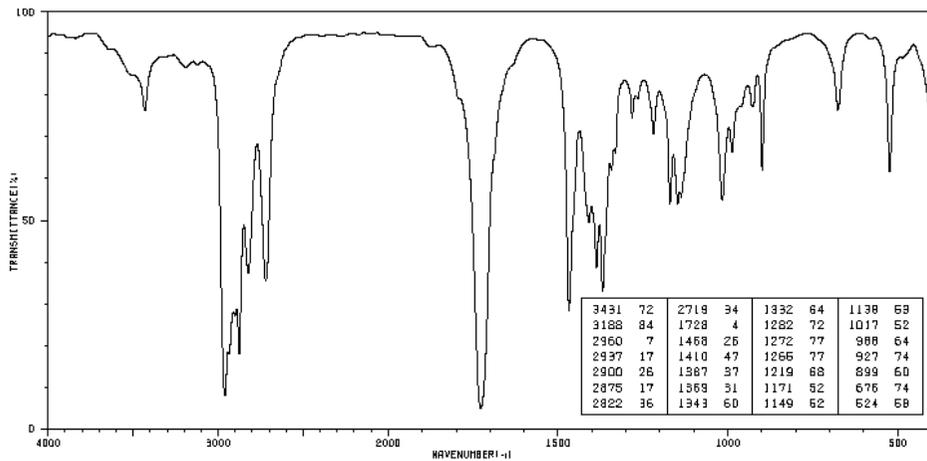
EI-MS спектр:



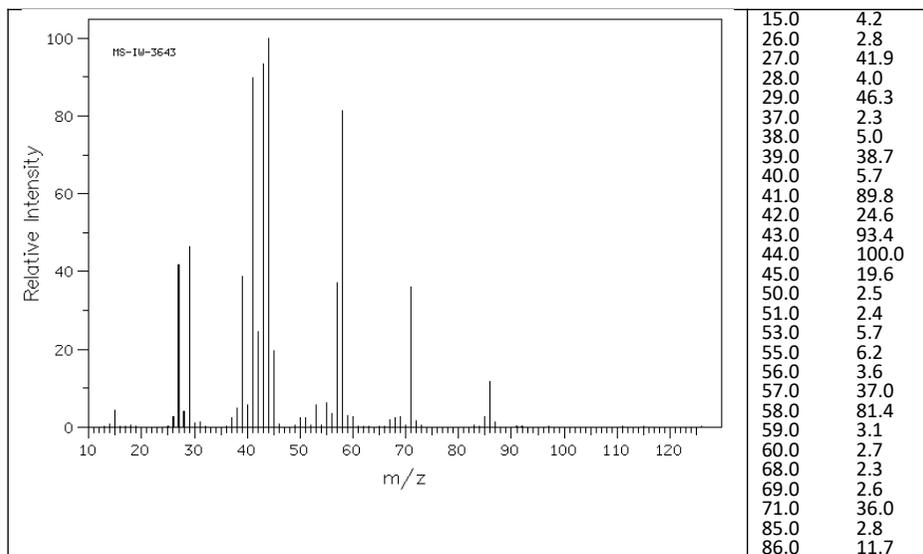
Фамилия _____

Соединение 7

ИК-спектр:

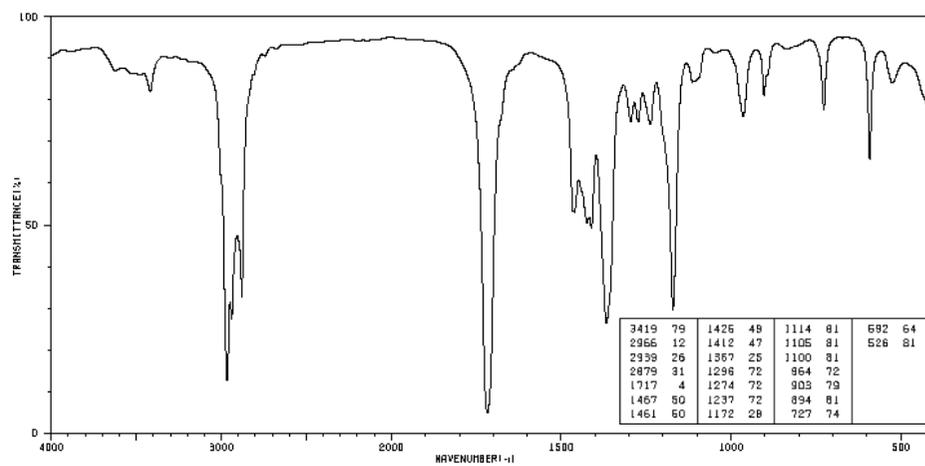


EI-MS спектр:

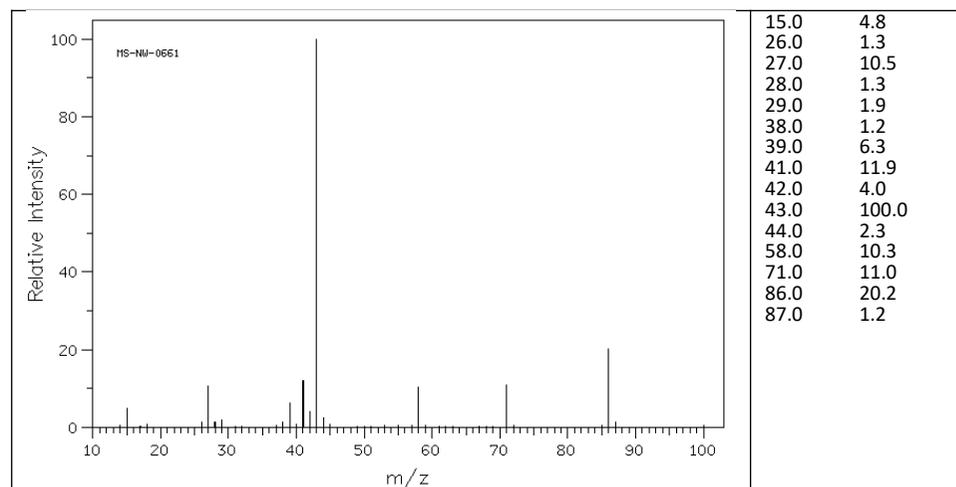


Соединение 8

ИК-спектр:



EI-MS спектр:

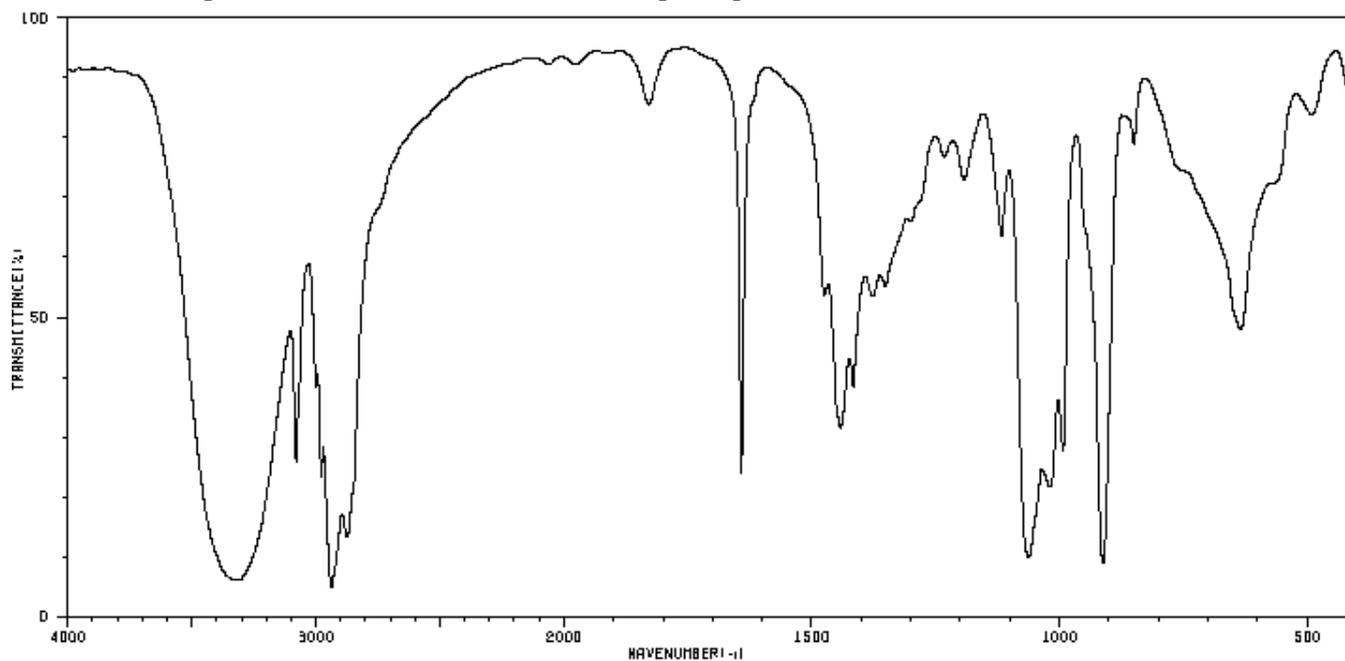


Фамилия _____

1. Структуры соединений 1-8.

Соединение 1	Соединение 2
Соединение 3	Соединение 4
Соединение 5	Соединение 6
Соединение 7	Соединение 8

2. В ИК-спектре **соединения 2** подпишите 4 характеристических колебания.



Фамилия _____

3. Для **соединения 7** приведите уравнения распада, которые объясняют образование осколков с $m/z = 71, 57, 44, 43, 29$.

Образование осколка $m/z = 71$:
Образование осколка $m/z = 57$:
Образование осколка $m/z = 44$:
Образование осколка $m/z = 43$:
Образование осколка $m/z = 29$:

Фамилия _____

Задача 6. Метаболический шунт (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Очки	2	1	2	2	2	7	5	2	2	25
Оценка										

Человек с точки зрения биохимии – исключительно сложно устроенный организм, при этом весьма требовательный к внешним ресурсам. Бактерии, напротив, способны выживать при очень скромном питании. Так, известны бактерии рода *Pseudomonas*, способные выживать на скудных средах, содержащих в качестве единственного источника углерода ацетат, в то время как многие среды для культивации бактерий содержат углеводы, например глюкозу.

Детальное изучение метаболизма этих бактерий позволило обнаружить два необычных фермента. Первый фермент катализирует реакцию конденсации аниона оксоэтановой кислоты с ацетил-КоА с образованием малата.

1. Запишите соответствующее уравнение реакции.

2. Этот фермент катализирует, по сути, перенос двухуглеродного фрагмента на анион оксоэтановой кислоты (глиоксилат). К какому классу относится данный фермент?

Второй фермент катализирует реакцию расщепления изоцитрата до аниона оксоэтановой кислоты и сукцината.

3. Запишите соответствующее уравнение реакции.

Фамилия _____

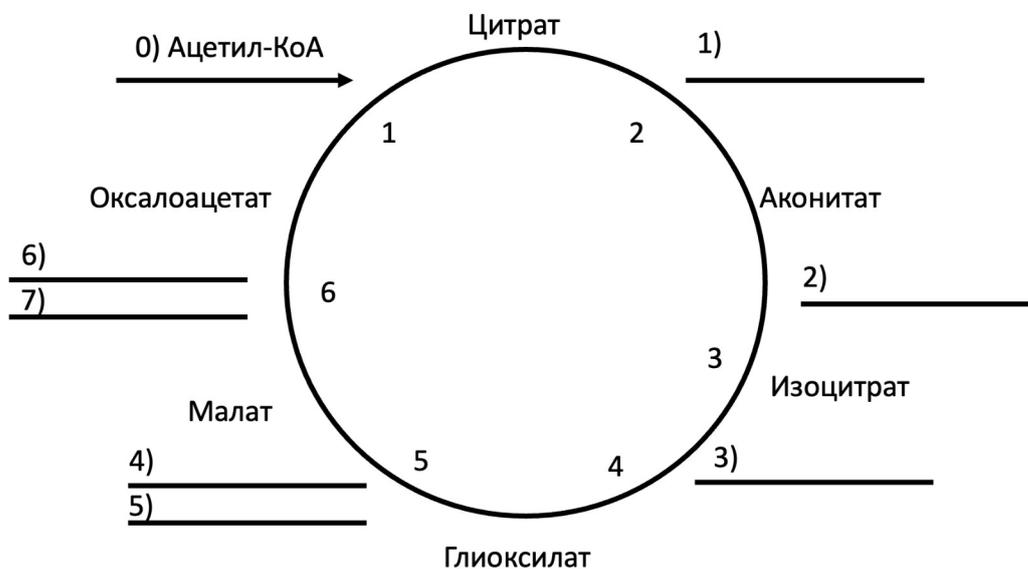
4. К какому классу относится данный фермент? Предположите название данного фермента, учитывая правила присвоения имен ферментам.

Благодаря этим двум ферментам формируется «шунт» для цикла трикарбоновых кислот (ЦТК): выделяющийся сукцинат может вовлекаться в ЦТК и использоваться для дальнейшего биосинтеза.

Оказалось, что такой шунт характерен не только для бактерий, но и для растений, особенно для семян масленичных растений. В их клетках на стадии прорастания в специальных органеллах глиоксисомах активно утилизируются запасы липидов, в частности, через образование активированных производных жирных кислот и их последующее окисление. Этот процесс требует участия NAD^+ и FAD.

5. Запишите итоговое уравнение преобразования активированного коферментом А производного пальмитиновой кислоты.

Накопленный ацетил-КоА в глиоксисомах входит в тот самый метаболический шунт, конденсируясь с оксалоацетатом. Итоговая схема шунта выглядит следующим образом (номера стадий указаны ВНУТРИ круга):



Фамилия _____

6. Впишите недостающие вещества – участники шунта. Укажите стрелками (\rightarrow или \leftarrow) направление участия (реагент или продукт).
7. Соотнесите ферменты и номер стадии. Определите класс ферментов.
Подсказка: при определении класса фермента в первую очередь обращайтесь внимание на реакцию, которую он катализирует, а не на тривиальное название.

Фермент	Класс фермента	Номер стадии
Малатдегидрогеназа		
Изоцитратлиаза		
Цитратсинтаза		
Аконитаза		
Малатсинтаза		

Рассмотрите эксперимент: в глиоксилатный цикл входит ацетил-КоА, меченный ^{14}C по второму атому углерода.

8. На каком атоме углерода Вы найдете метку в сукцинате после первого круга цикла?

Примечательно, что сукцинат, вырабатывающийся в глиоксилатном цикле, может покинуть гликолизом и войти в цикл трикарбоновых кислот в митохондриях.

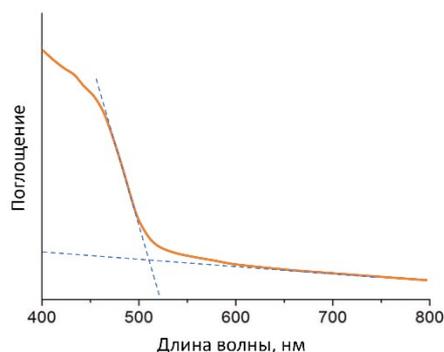
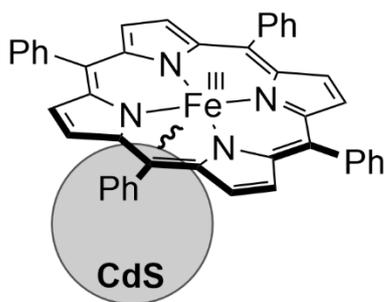
9. Проследите путь метки ^{14}C из сукцината. Закрепится ли она в цикле или уйдет из цикла? Если уйдет, то через сколько оборотов и в виде какого продукта?

Задача 7. Фотокатализ в неводной среде (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Очки	2	1.5	3.5	1	4.5	3.5	6	1.5	1.5	25
Оценка										

Оксид углерода(II) является важным прекурсором химической промышленности и используется в том числе для производства углеводородов (например, в процессе Фишера-Тропша). В качестве одного из способов получения CO предложено использовать фотокаталитическое восстановление CO₂. Фотокатализатор состоит из фотосенсибилизатора (улавливает энергию света) и катализатора восстановления, в роли которого используются комплексы переходных металлов. Фотосенсибилизатор поглощает фотон, генерируя возбужденный электрон, который, в свою очередь, быстро переносится на каталитический центр и, в дальнейшем, на CO₂.

Одной из систем, предложенных для восстановления CO₂, является дисперсия наночастиц CdS ($d=5\text{нм}$, $\rho=4.82\text{ г/см}^3$) в ДМФА. На поверхности наночастиц привит комплекс железа Fe(III)TPP (TPP – тетрафенилпорфирин; структура ниже), который в форме Fe⁰ становится активным центром восстановления CO₂. Положение верхней границы валентной зоны составляет 0.92 В (здесь и далее потенциалы приведены относительно ферроценового электрода сравнения FeCp₂⁺/FeCp₂, часто используемого для измерения потенциалов в неводных средах). На графике ниже приведен спектр поглощения наночастиц. Все измерения проводятся при комнатной температуре.



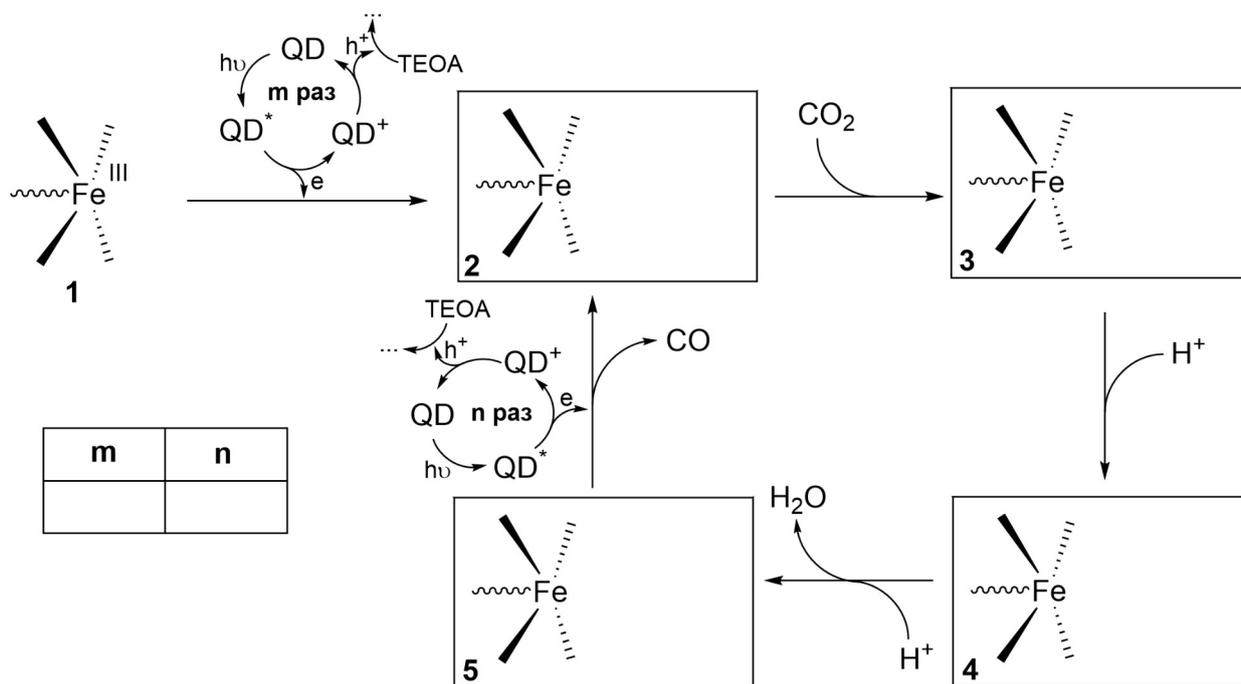
1. Определите ширину запрещенной зоны наночастиц (эВ) и потенциал возбужденных электронов (В).

Фамилия _____

В системе в большом избытке также находится триэтанолламин (ТЕОА), который выполняет роль источника протонов и донора электронов для наночастиц, окисляясь при этом до 2-(бис(2-гидроксиэтил)амино)ацетальдегида.

2. Запишите полуреакцию окисления триэтанолламина и уравнение суммарного процесса, протекающего в системе.

3. Каталитический цикл восстановления CO_2 с некоторыми пропусками приведен ниже. Для каждой формы катализатора дорисуйте недостающий фрагмент реакционного центра (при наличии) и укажите степень окисления железа. Определите m и n – количество циклов фотопереноса электронов, происходящих на указанных стадиях. Обозначения: QD – квантовая точка, h^+ – дырка.



4. Сравните частоту валентных колебаний связи C-O в CO и в форме катализатора 5.

Фамилия _____

5. Определите КПД фотокатализатора, используя потенциалы, приведенные ниже в таблице. В каком диапазоне pH фотокатализ будет термодинамически выгоден (остальные условия стандартные)?

Полуреакция восстановления	Потенциал
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	- 0.73
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	- 0.662
$\text{Fe(III)TPP} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(II)TPP}$	- 0.67
$\text{Fe(II)TPP} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(I)TPP}$	- 1.70
$\text{Fe(I)TPP} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe(0)TPP}$	- 2.04
ТЕОА – из пункта 2	- 0.40

Фамилия _____

6. Оцените долю центров Fe(0) по отношению ко всем формам железа при освещении в отсутствие CO₂. Считайте, что установилось термодинамическое равновесие в реакциях переноса электрона между наночастицей и комплексом.

Присутствующие в системе протоны могут также восстанавливаться на CdS напрямую, приводя к выделению водорода. Интересно, что, варьируя начальное давление CO₂, можно получать смесь CO с водородом заданного соотношения, что может быть полезно для дальнейшего применения в химической технологии.

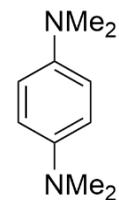
При облучении кюветы с объемом 3 мл и длиной оптического пути 1 см светом с длиной волны 450 нм и мощностью 4.5 мВатт удельные скорости образования (на грамм CdS) H₂ и CO составили $4.3 \frac{\text{мкг}}{\text{час} * \text{г CdS}}$ и $565 \frac{\text{мкг}}{\text{час} * \text{г CdS}}$ соответственно. Молярный коэффициент поглощения наночастиц с диаметром 5 нм CdS составляет $5 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, концентрация наночастиц на начало эксперимента составила 0.001 ммоль/л.

Фамилия _____

7. Определите общий квантовый выход системы (количество продуктов, деленное на количество поглощенных фотонов).

Фамилия _____

В присутствии большого количества воды триэтаноламин может дальше окисляться до производного глицина, что со временем приводит к понижению селективности процесса восстановления CO_2 . Для избежания этого предложено вместо триэтанолamina использовать, например, TMPD (структура справа) в качестве жертвенного реагента и дополнительный источник протонов (вода/спирт).



8. С чем связано понижение селективности процесса при использовании триэтанолamina? Стандартный потенциал пары ($\text{TMPD}^+/\text{TMPD}$) незначительно отличается от потенциала триэтанолamina.

9. Почему фотокатализ проводили в неводном растворителе? Стандартный потенциал ферроценового электрода составляет +0.62 В.

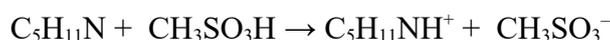
Фамилия _____

Задача 8. Криоскопия в метансульфоновой кислоте (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Очки	15	5	15	5	15	55
Оценка						

Метансульфоновая кислота $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ в химической практике чаще используется как реагент или катализатор. Однако и как растворитель она тоже представляет интерес благодаря своей невысокой температуре плавления ($T_{\text{пл}} = 18^\circ\text{C}$), низкой летучести и высокой полярности. Из-за выраженных кислотных свойств метансульфоновой кислоты многие растворенные в ней вещества в значительной степени протонированы.

Растворенный в метансульфоновой кислоте пиперидин практически нацело диссоциирует по схеме



Если растворить в 100 г метансульфоновой кислоты 1.61 г пиперидина, то температура замерзания такого раствора будет ниже температуры замерзания чистой метансульфоновой кислоты на 2.12°C .

1. Рассчитайте криоскопическую константу, а также энтальпию и энтропию плавления метансульфоновой кислоты.

Фамилия _____

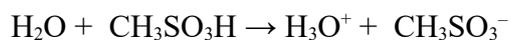
$K_{\text{крио}} =$ _____
$\Delta H_{\text{пл}} =$ _____
$\Delta S_{\text{пл}} =$ _____

2. В водном растворе пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ и пиперидин $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ сильно отличаются по основности ($\text{p}K_{\text{б}} = 8.81$ и 2.88 , соответственно). Однако при растворении в метансульфоновой кислоте пиридин аналогично пиперидину практически нацело протонируется, то есть ведет себя как сильное основание. Таким образом, метансульфо кислота выравнивает силу оснований. Как называется подобный эффект растворителя? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- левелирующий
- протонирующий
- нивелирующий
- эквализирующий
- сольватирующий

Фамилия _____

3. Раствор воды в метансульфоновой кислоте с концентрацией 0.15 М замерзает на 0.91 °С ниже, чем чистый растворитель. Плотность метансульфоновой кислоты равна 1.48 г/см³. Рассчитайте по этим данным для реакции



константу равновесия

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{SO}_3^-] / [\text{H}_2\text{O}]$$

$$K = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{SO}_3^-] / [\text{H}_2\text{O}] = \underline{\hspace{10cm}}$$

Фамилия _____

4. Какую константу необходимо рассчитать в вопросе 3? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- константа основности воды
- константа кислотности воды
- константа основности $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$
- константа кислотности $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$
- константа автопротолиза $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$
- криоскопическая константа $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$

5. При 122°C равновесное давление паров метансульфонової кислоты над чистой жидкостью равно 0.000000133 ГПа, а при 167°C — 1330000000 мкПа. При какой температуре метансульфонової кислота кипела бы при давлении 1 бар? Выразите ответ в нанокельвинах.

$T_{\text{кип}} =$ _____ нК

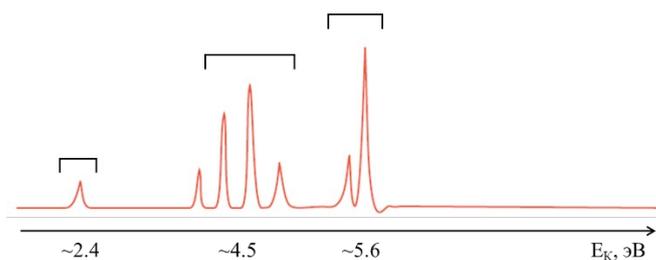
Фамилия _____

Задача 9. МО и комплексы рутения (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	2	1	2	5	2	2	3	3	20
Оценка									

Электронную структуру молекул можно рассчитать, а также подтвердить экспериментально. Одно из наиболее точных описаний дает метод фотоэлектронной спектроскопии. Суть метода заключается в облучении образца УФ-излучением, в результате чего выбиваются электроны со своих орбиталей в молекуле. Прибор регистрирует кинетическую энергию выбитых фотоэлектронов (E_K), которая равна разности между энергией фотонов (E_Φ), облучающих образец, и энергией ионизации (ПИ). Чем выше энергия ионизации, тем меньше кинетическая энергия фотоэлектрона.

На рисунке ниже приведен фотоэлектронный спектр ($E_\Phi = 21.2$ эВ) двухатомной молекулы X_2 . Тонкая структура основных линий (обозначены прямой скобкой) связана с возбуждением колебаний, которые мы не будем принимать во внимание.



Известно, что используемой энергии фотонов не хватило для выбивания электронов с самого низкого по энергии состояния, образованного валентными орбиталями.

1. Изобразите схему МО для X_2 , подпишите все орбитали, определите энергии молекулярных орбиталей (каких это возможно) и установите состав молекулы.

Фамилия _____

2. Приведите две гетероатомные частицы (молекула и ион), изоэлектронные молекуле X_2 .

Молекула X_2 химически относительно инертна, однако известны редкие комплексные соединения, в которых X_2 выступает в качестве лиганда. Первое такое соединение было получено в 1965 году в реакции $RuCl_3$ с веществом Y , в результате чего образовался диамагнитный комплекс **I** – $[Ru(NH_3)_5(X_2)]^{2+}$.

Вещество Y хорошо смешивается с водой, а раствор, полученный при смешении 1.6 г Y в 100 г воды, имеет температуру замерзания -0.93 °С. (Примите $i \approx 1$, криоскопическая константа для воды 1.86 °·кг·моль $^{-1}$.)

3. Рассчитайте молярную массу и установите состав Y .

4. Изобразите схему МО с учетом π -взаимодействия для комплекса **I**, если молекула X_2 координируется одним атомом X к центральному атому, а фрагмент $Ru-X-X$ расположен вдоль оси z .

Фамилия _____

ИК спектр комплекса **I** содержит яркую полосу, которая соответствует валентному колебанию X_2 .

5. Рассчитайте значение частоты колебания для свободной молекулы X_2 (в см^{-1}) и качественно сравните её с частотой в комплексе **I**. Для X_2 $k = 2287 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

$$\nu = \frac{1}{2 \cdot \pi \cdot c} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$\nu(X_2) = \text{_____} \text{ см}^{-1}$.

Сравните частоты в свободной молекуле и комплексе **I**: $\nu(X_2) \text{ _____ } \nu(\text{I})$

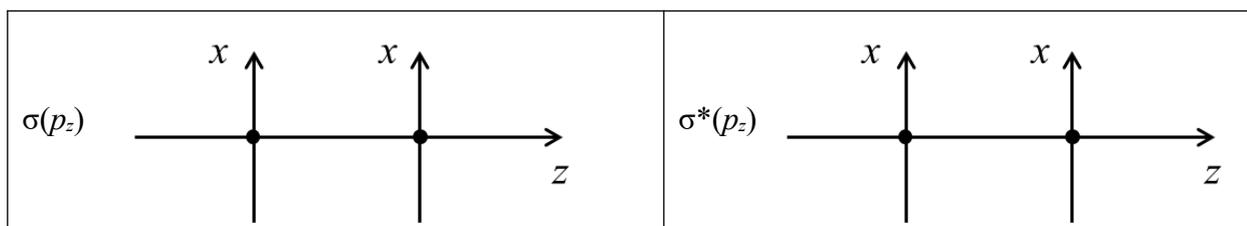
6. Расположите в ряд по увеличению частоты полосы X_2 в ИК-спектрах следующие комплексы рутения:



_____ < _____ < _____

Ввиду лабильности лиганда X_2 комплекс **I** служит замечательным исходным источником для получения разнообразных комплексов рутения(+2) и рутения(+3). Кроме того, известна реакция получения димера (**IV**) – $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{XX}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{4+}$ – в котором молекула X_2 выступает в качестве мостика.

7. Изобразите молекулярные орбитали молекулы X_2 (черными точками показаны центры атомов X).



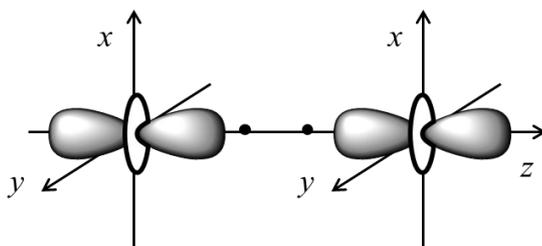
Фамилия _____

$\pi(p_x)$		$\pi^*(p_x)$	
$\pi(p_y)$		$\pi^*(p_y)$	

8. С какими орбиталями молекулы X_2 будут взаимодействовать со связыванием изображенные ниже d -орбитали атомов рутения в биядерном комплексе **IV**? (черными точками показаны центры атомов X). Укажите название орбитали (из п. б) и тип перекрывания.

d -орбиталь	Рисунок	Взаимодействующая орбиталь X_2	Тип перекрывания
d_{xy}			
d_{xz}			
d_{yz}			
$d_{x^2-y^2}$			

Фамилия _____

d_z^2	 <p>The diagram shows two d_z^2 orbitals positioned along the z-axis. Each orbital consists of a central lobe and two side lobes. The left orbital is oriented along the y-axis, with its vertical axis labeled 'x' and its horizontal axis labeled 'y'. The right orbital is oriented along the z-axis, with its vertical axis labeled 'x' and its horizontal axis labeled 'z'. Two small black dots are placed on the z-axis between the two orbitals, representing the nodes of the wavefunction.</p>		
---------	--	--	--