

Учебно-тренировочные сборы

Тренировочная олимпиада

Теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

30 ноября 2025 г.

Содержание

Общие указания	3
Физические константы	4
Периодическая таблица	5

Задачи

1. Батарейка из картошки (10 баллов)	6
2. ТММ как растворитель (10 баллов)	10
3. Химия переходного элемента (10 баллов)	15
4. Механизмы неорганических реакций (10 баллов)	19
5. Приключения фотокислоты (10 баллов)	22
6. Органическая химия от ЛВР (10 баллов)	27
7. Сложное вековое равновесие (10 баллов)	31
8. В интересах симметрии (10 баллов)	34
9. Когда жизнь – не сахар (10 баллов)	39

Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 9 задач.
- Каждая задача оценивается в **10 баллов**. Максимально возможная сумма баллов – **90**.
- Олимпиада проводится дистанционно.
- На выполнение заданий вам отводится **5 часов**. Дополнительно 15 минут до начала работы отводится на печать, а после команды стоп дается 30 минут на сканирование решения.
- В течение всего времени выполнения работы Ваша камера должна быть включена.
- Начинайте работу после команды «Старт». Задание появится на сервере в Вашем личном кабинете ровно в 10:00 мск.
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами и/или рассуждениями.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства, кроме тех, что обеспечивают связь с проктором.
- 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.
- После того, как прозвучит команда «Стоп», начните фотографировать или сканировать все страницы чистовика. Черновик не сканируется и не проверяется. После этого соберите все фотографии или скан-копии в единый pdf файл с наименованием, содержащим Вашу фамилию и инициалы, и загрузите файл на сервер. Не покидайте конференцию, пока Вам не скажут, что файл успешно загружен и читаем.
- Все задания даны с листами ответов. Вы можете использовать листы ответов (нам будет удобнее проверять) или писать свои ответы на отдельных листах, что допустимо.
- Формулы и константы, необходимые для решения задач, приведены на последующих страницах.
- Вы можете использовать только те справочные материалы, которые находятся в комплекте заданий. Другие материалы не допускаются.

Желаем Вам успеха и удовольствия от решения задач!

Физические константы

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$
Константа Больцмана	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
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
Масса электрона	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Электронвольт	$1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
Дальтон	$1 \text{ Да} = 1 \text{ г/моль}$

Периодическая таблица

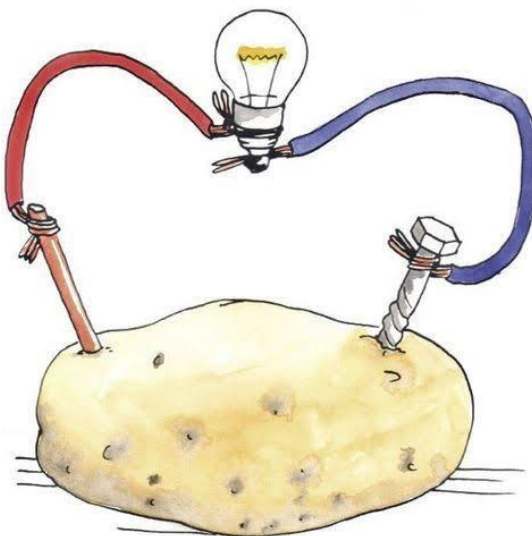
1																								18											
<div>1 H 1.008</div>		2		<div>атомный номер Символ атомная масса</div>										13		14		15		16		17		<div>2 He 4.003</div>											
<div>3 Li 6.94</div>		<div>4 Be 9.01</div>												<div>5 B 10.81</div>		<div>6 C 12.01</div>		<div>7 N 14.01</div>		<div>8 O 16.00</div>		<div>9 F 19.00</div>		<div>10 Ne 20.18</div>											
<div>11 Na 22.99</div>		<div>12 Mg 24.31</div>		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		<div>13 Al 26.98</div>		<div>14 Si 28.09</div>		<div>15 P 30.97</div>		<div>16 S 32.06</div>		<div>17 Cl 35.45</div>		<div>18 Ar 39.95</div>	
<div>19 K 39.10</div>		<div>20 Ca 40.08</div>		<div>21 Sc 44.96</div>		<div>22 Ti 47.87</div>		<div>23 V 50.94</div>		<div>24 Cr 52.00</div>		<div>25 Mn 54.94</div>		<div>26 Fe 55.85</div>		<div>27 Co 58.93</div>		<div>28 Ni 58.69</div>		<div>29 Cu 63.55</div>		<div>30 Zn 65.38</div>		<div>31 Ga 69.72</div>		<div>32 Ge 72.63</div>		<div>33 As 74.92</div>		<div>34 Se 78.97</div>		<div>35 Br 79.90</div>		<div>36 Kr 83.80</div>	
<div>37 Rb 85.47</div>		<div>38 Sr 87.62</div>		<div>39 Y 88.91</div>		<div>40 Zr 91.22</div>		<div>41 Nb 92.91</div>		<div>42 Mo 95.95</div>		<div>43 Tc -</div>		<div>44 Ru 101.1</div>		<div>45 Rh 102.9</div>		<div>46 Pd 106.4</div>		<div>47 Ag 107.9</div>		<div>48 Cd 112.4</div>		<div>49 In 114.8</div>		<div>50 Sn 118.7</div>		<div>51 Sb 121.8</div>		<div>52 Te 127.6</div>		<div>53 I 126.9</div>		<div>54 Xe 131.3</div>	
<div>55 Cs 132.9</div>		<div>56 Ba 137.3</div>		57-71		<div>72 Hf 178.5</div>		<div>73 Ta 180.9</div>		<div>74 W 183.8</div>		<div>75 Re 186.2</div>		<div>76 Os 190.2</div>		<div>77 Ir 192.2</div>		<div>78 Pt 195.1</div>		<div>79 Au 197.0</div>		<div>80 Hg 200.6</div>		<div>81 Tl 204.4</div>		<div>82 Pb 207.2</div>		<div>83 Bi 209.0</div>		<div>84 Po -</div>		<div>85 At -</div>		<div>86 Rn -</div>	
<div>87 Fr -</div>		<div>88 Ra -</div>		89-103		<div>104 Rf -</div>		<div>105 Db -</div>		<div>106 Sg -</div>		<div>107 Bh -</div>		<div>108 Hs -</div>		<div>109 Mt -</div>		<div>110 Ds -</div>		<div>111 Rg -</div>		<div>112 Cn -</div>		<div>113 Nh -</div>		<div>114 Fl -</div>		<div>115 Mc -</div>		<div>116 Lv -</div>		<div>117 Ts -</div>		<div>118 Og -</div>	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Задача 1. Батарейка из картошки

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	5	3	6	3	3	12	32

Батарейка из картошки — распространенный научно-популярный эксперимент, призванный продемонстрировать связь между химией и электричеством. В стандартном оформлении этого опыта в картофелину вставляют кусок медной проволоки и стальной гвоздь в качестве электродов. При необходимости области, в которые вставлены электроды, смачивают водой или раствором соли. Вследствие протекания химической реакции возникает разность потенциалов в несколько десятых вольт, которой достаточно для питания светодиода или небольшой лампочки. При необходимости напряжение можно увеличить, соединив несколько таких батарей последовательно или заменив гвоздь на цинковую пластинку.



1. Напишите сокращенное ионное уравнение реакции, происходящей при разряде Fe-Cu картофельной батареи (с медной проволокой и стальным гвоздем). Какой электрод является катодом, а какой — анодом? При ответе учтите следующее:

- а) в ходе разряда подобных батарей один электрод растворяется, а на другом выделяется бесцветный газ;
- б) стандартные потенциалы пар $\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$, Cu^{2+}/Cu , Fe^{2+}/Fe и $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ равны соответственно +1.23, +0.34, -0.44 и +0.77 В.

2. Объясните, зачем части картофелины, в которые вставлены электроды, смачивают водой или раствором соли.

3. Картофель содержит смесь кислых солей фосфорной кислоты и имеет рН мякоти около 5.4. Оцените ЭДС Fe-Cu картофельной батареи с картофельной массой 100 г, в которой растворилось 10 мг одного из металлических электродов. Здесь и далее считайте, что температура равна 25 °С.

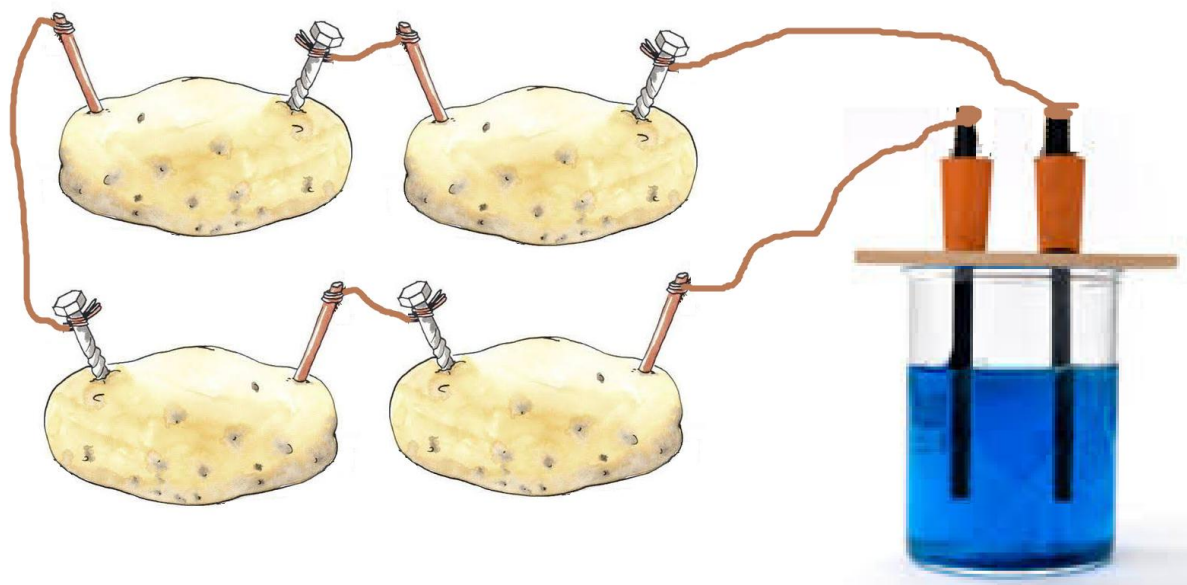
4. Как меняется ЭДС вышеописанной картофельной батареи по мере ее разряда?

- ☐ растет
- ☐ падает
- ☐ остается постоянной

5. Некоторые овощи и фрукты подходят для создания подобных батарей гораздо лучше картофеля. Из предложенного списка выберите овощ/фрукт, который генерирует с медным и стальным электродами наибольшую разность потенциалов.

- ☐ арбуз
- ☐ лимон
- ☐ морковь
- ☐ репа
- ☐ слива

6. Юный исследователь задумал использовать картофельные батареи для проведения электролиза. Для этого он налил в стакан 50 мл 0.1 М раствора сульфата меди, поместил в него два графитовых электрода и подключил их к четырем последовательно соединенным Fe-Cu картофельным батареям, как показано на рисунке ниже. При этом на одном из электродов наблюдалось образование коричневого налета, а на другом — выделение газа.



Напишите уравнения электродных полуреакций, проходящих на графитовых электродах.

Левый графитовый электрод	Правый графитовый электрод

Напишите суммарное уравнение реакции, происходящей в описанной системе из четырех картофельных батарей и стакана с графитовыми электродами и раствором сульфата меди.

По мере протекания электролиза концентрация ионов меди в стакане будет понижаться, а требуемая для его протекания разность потенциалов у внешнего источника тока — повышаться. Рано или поздно требуемая разность потенциалов сравняется с напряжением, создаваемым четырьмя картофельными батареями. Определите, какова будет концентрация ионов меди в растворе, когда электролиз прекратится. Считайте, что напряжение одной картофельной батареи сохраняется постоянным в течение всего электролиза и равным напряжению из вопроса 3.

Если вы не смогли ответить на вопрос 3, примите это напряжение равным 0.2 В.

Задача 2. ТММ как растворитель

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	3	2	5	3	5	4	4	26

Тетраметилмочевина (ТММ) – бесцветное вещество, органический полярный растворитель. Известны её некоторые физикохимические характеристики:

$$\Delta_f H((\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}_{(\text{г.})}) = -205.6 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H((\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}_{(\text{ж.})}) = -262.2 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H((\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}_{(\text{тв.})}) = -275.6 \text{ кДж/моль}$$

Плотность жидкого вещества: 0.968 г/см^3

Параметры ячейки твердого вещества:

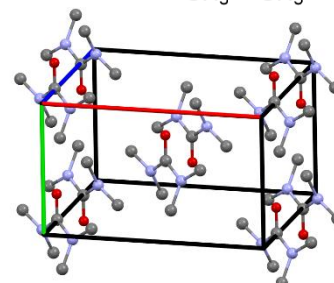
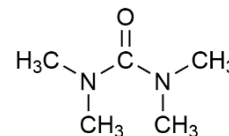
$$a = 10.630 \text{ \AA}, b = 6.260 \text{ \AA}, c = 9.968 \text{ \AA},$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 93.034^\circ$$

$$S((\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}_{(\text{тв.})}) = 209.7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$S((\text{Me}_2\text{N})_2\text{CO}_{(\text{ж.})}) = 258.9 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Стандартная точка кипения: 449.7 К .



Элементарная ячейка
тетраметилмочевины

1. Рассчитайте температуру плавления ТММ при стандартном давлении. В каком агрегатном состоянии находится это вещество при комнатной температуре?

$T_{\text{пл}} =$

агрегатное состояние:

2. Вода – также полярный растворитель. В чем важное отличие ТММ от воды как растворителя? Какие еще полярные растворители имеют то же свойство? Приведите два примера.

3. При каком давлении температура плавления ТММ станет равной температуре плавления воды при стандартном давлении? Дайте ответ в МПа.

$$p = \text{_____ МПа}$$

Оценим летучесть тетраметилмочевины при комнатной температуре – это важно при работе с любым растворителем.

4. Оцените давление насыщенных паров ТММ при 25°C, считая, что энтальпия испарения не зависит от температуры.

$$p =$$

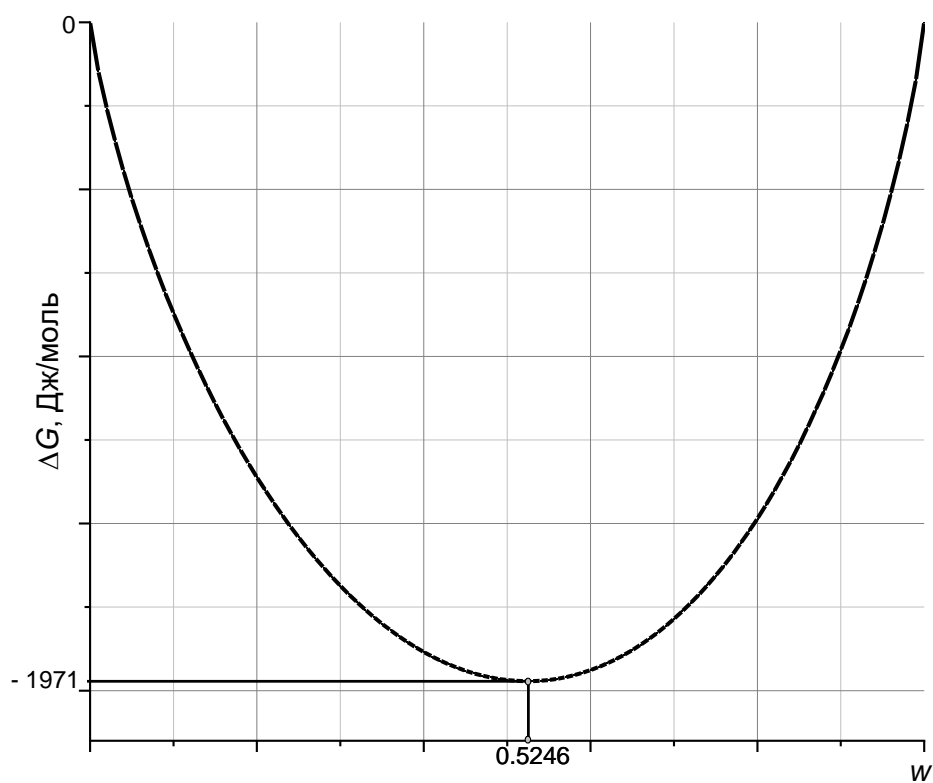
5. Для больших температурных диапазонов важно учитывать зависимость энтальпии от температуры. Данные в условии энтальпии образования – пересчитанные на 298 К. Измеренная при 450 К теплота испарения ТММ составляет 359.0 кДж/кг. Считая, что ΔC_p постоянна, рассчитайте давление паров ТММ при 25 °C.

$$p =$$

ТММ растворяет многие полимеры, например, распространенный полимер X. Раствор 1.00 г образца X в 10.0 мл ТММ имеет температуру плавления, на 18.1 мК меньше, чем чистый ТММ. По данным этих измерений, степень полимеризации X составляет 488.

6. Рассчитайте молярную массу мономерного звена X и изобразите его структурную формулу.

С жидкостью Y ТММ образует идеальный раствор. Энергия Гиббса смешения этих двух жидкостей (в расчете на 1 моль смеси) зависит от массовой доли Y следующим образом:



7. По координатам точки минимума определите молярную массу Y и температуру, для которой приведена зависимость. Предложите формулу Y.

Необходимые формулы:

Вдоль кривой фазового перехода: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m}$.

Уравнение кривой жидкость-газ в предположении постоянной $\Delta H_{\text{исп}}$:

$$\ln p = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const}.$$

Понижение температуры плавления раствора по сравнению с чистым растворителем:

$$\Delta T_{nl} = K_{кр} b, K_{кр} = \frac{RT_{nl}^2 M}{\Delta H_{nl}}.$$

Энергия Гиббса смешения двух жидкостей с образованием идеального раствора:

$$\Delta G = nRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2).$$

Задача 3. Химия переходного элемента

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Очки	4	5	3	4	4	20

Из старой склянки было взято простое вещество **A**. При растворении его в соляной кислоте раствор окрасился в зеленый цвет (**реакция 1**), однако реакция практически сразу прекратилась. **A** имеет структуру α -W, первый рефлекс на дифрактограмме соответствует индексам Миллера 110 при $2\theta = 42.22^\circ$ (было использовано медное рентгеновское излучение с $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), а теоретическая плотность **A** составляет примерно 6.1 г/см^3 .

Для кубической структуры связь параметров и межплоскостного расстояния приведена ниже.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Уравнение Брэгга-Вульфа: $2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$.

1. Определите вещество **A** и рассчитайте его атомный радиус.

A – _____, $r(\text{A}) = \text{_____ \AA}$.

Вещество **A** полностью растворяется в плавиковой кислоте (**реакция 2**), однако эта реакция возможна лишь за счет образования прочного фторидного комплекса, имеющего октаэдрическое строение $[\text{AF}_6]^{3-}$.

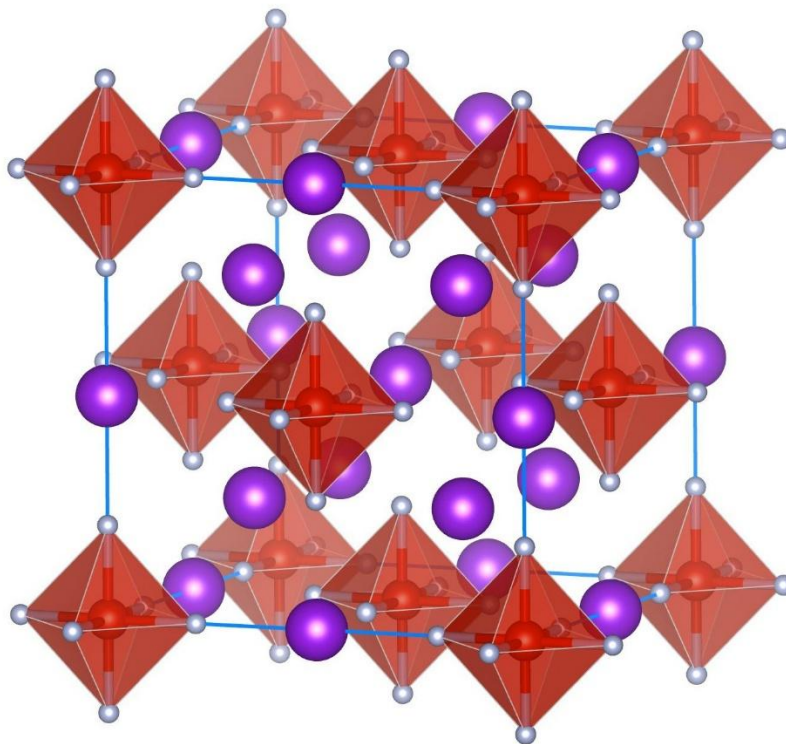
2. В чем отличие в реакциях 1 и 2? Напишите эти реакции. Оцените какое минимальное значение должна иметь константа устойчивости данного комплекса β_6 , если известно, что стандартный электродный потенциал $E^\circ(\text{A}^{3+}/\text{A}^0) = -0.838 \text{ В}$?

Реакция 1:

Реакция 2:

$\beta_6[\text{AF}_6]^{3-} > \underline{\hspace{2cm}}$

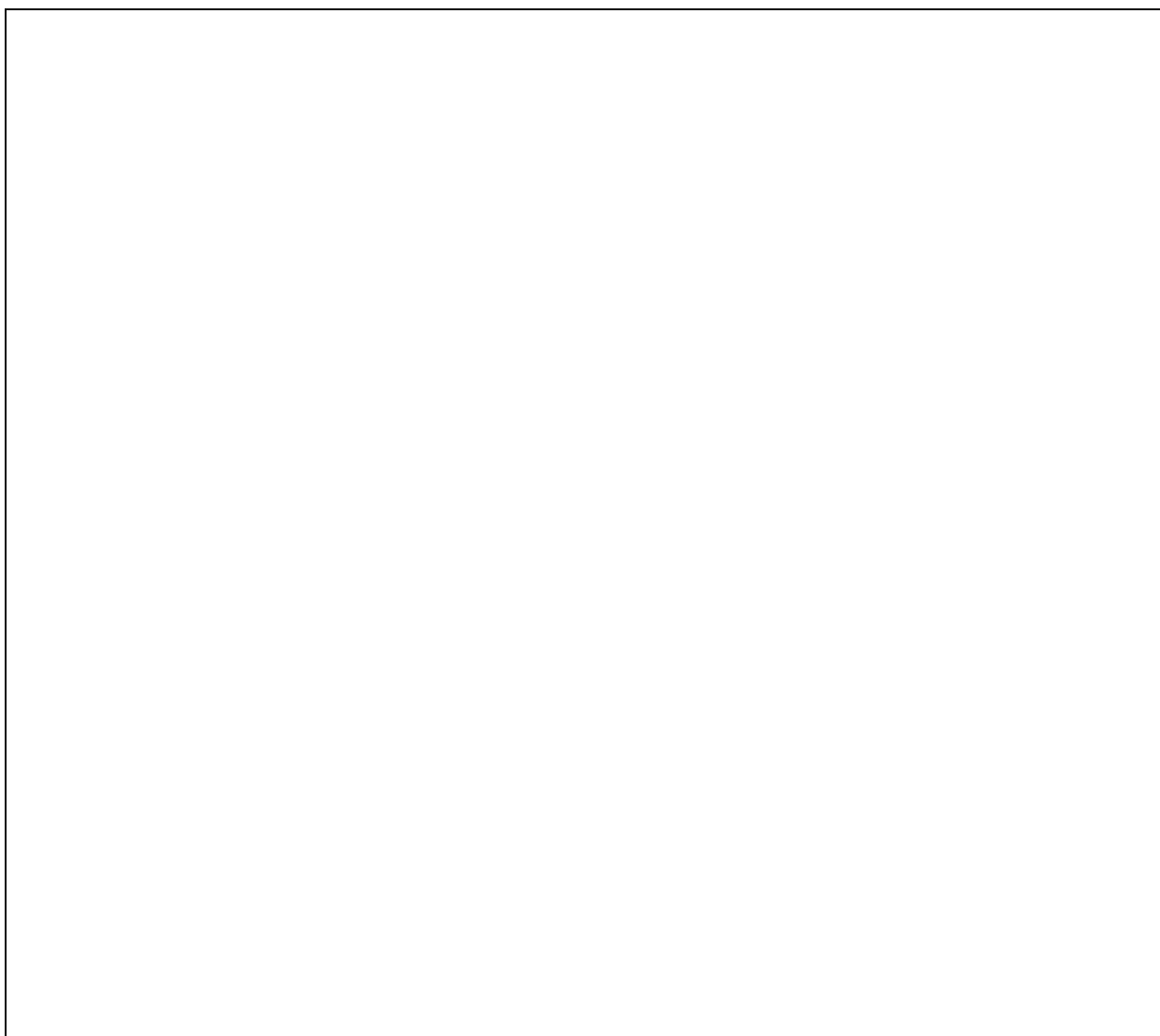
При добавлении к продукту реакции 2 соли калия удастся кристаллизовать вещество **В**, кристаллическая структура которого приведена на рисунке ниже. В кубической структуре ионы **А** расположены по типу ГЦК кладки, ионы калия располагаются во всех октаэдрических и тетраэдрических пустотах такой кладки. Кроме того, каждый ион **А** находится в октаэдре из фторид-ионов.



3. Установите состав **В** и рассчитайте спиновую составляющую магнитного момента на атоме **А**, а также изобразите расщепление *d*-орбиталей **А** в кристаллическом поле фторид-ионов.



4. Возможно ли теоретически проявление эффекта Яна-Теллера для **A** в структуре **B**? Если да, то изобразите? как будет выглядеть расщепление *d*-орбиталей и подпишите каждую *d*-орбиталь. Исходя из структурных данных для **B**, дайте аргументированный ответ, проявляется ли реально данный эффект?



Любопытным примером соединения с неустойчивой степенью окисления элемента **A** является соединение **C** – двойной фторид калия и **A**, имеющий структуру перовскита.

5. Оцените ионный радиус **A** в соединении **C**, если известно, что ближайшее расстояние К–К составляет 4.13 Å, а ионный радиус $r(\text{F}^-) = 1.33 \text{ Å}$.

$r_{\text{ион}}(\text{A}^{n+}) = \underline{\hspace{2cm}} \text{ Å}.$

Задача 4. Механизмы неорганических реакций

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего:
Очки	4	4	2	1	1	2	14

1. Запишите в сокращенном ионном виде уравнения ОВР, протекающих в водной среде при рН 4 между растворами:

- (1) сульфата ванадия(+2) и нитратом хлоропентамминкобальта(+3);
- (2) сульфата хрома(+2) и нитратом хлоропентамминкобальта(+3) и слабого раствора кислоты,
- (3) сульфата хрома(+2) и нитратом трис-о-фенантролинжелеза(+3);
- (4) гексахлорорутенатом(+4) калия и гексацианоферратом(+2) калия.

(1)

(2)

(3)

(4)

2. Рассмотрите электронное строение комплексных ионов реагентов из п. 1 методом ТКП, пренебрегая искажениями в октаэдре. Сравните скорости этих реакций и обоснуйте это.

(1)

(2)

(3)

(4)

3. Предположите, какой механизм электронного переноса реализуется в каждом случае.

(1)

(2)

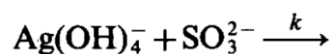
(3)

(4)

4. Выскажите аргументированное предположение о том, какие из реакций (1) – (4) будут протекать быстро, а какие медленно и расположите их в ряд по убыванию скорости

5. Запишите сокращенное ионное уравнение реакции между водным раствором перхлората железа(+3) и водным раствором гексаиодоиндата(+3) натрия.

6. Предложите механизм реакции между ионами тетрагидроксисеребра(+3) и сульфитом в щелочной среде



если кинетическое уравнение имеет вид

$$-d[\text{Ag}(\text{OH})_4^-]/dt = k_{\text{obs}}[\text{Ag}(\text{OH})_4^-] = k[\text{SO}_3^{2-}][\text{Ag}(\text{OH})_4^-].$$

Задача 5. Приключения фотокислоты

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	6	2	4	2	3	4	4	25

n-Нитрофенол – важный реагент в органическом синтезе, пестицид, индикатор в аналитической химии и достаточно токсичное для человека соединение. Разнообразие областей применения обуславливает интерес к этому веществу с точки зрения физической и аналитической химии. Настоящая задача посвящена изучению свойств *n*-нитрофенола.

Навеску *n*-нитрофенола (НЛ) некоторой массы m (мг) растворили в 100 мл деионизированной воды. Полученный раствор разделили на две равные части. С обеими частями провели одинаковые процедуры однократной экстракции 8-октанолом, отличающиеся лишь объемом органической фазы: 5 и 100 мл соответственно. рН водной фазы после экстракции составил 4.704 и 5.290 соответственно.

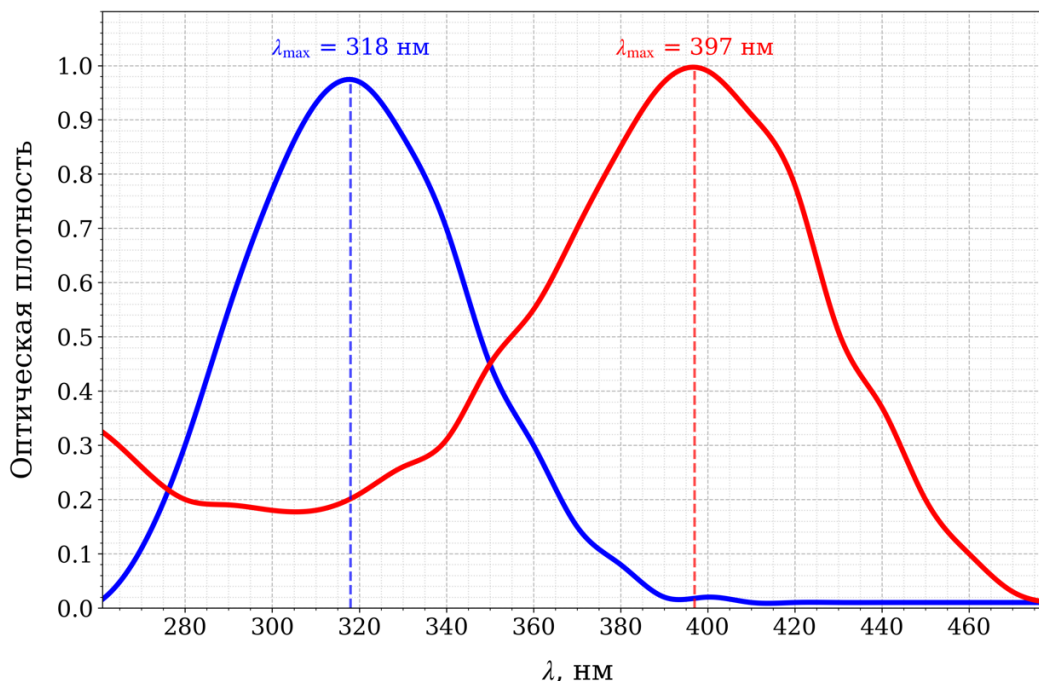
1. Определите pK_a *n*-нитрофенола и массу m . $K_D = \frac{[HL]_{орг}}{[HL]_{вод}} = 27.17$

$pK_a =$ _____

$m =$ _____ мг

Если вы не самый большой эксперт в области равновесий, используйте значение pK_a 7.1 в дальнейших вычислениях.

Для регистрации спектров поглощения *n*-нитрофенола и *n*-нитрофенолят-аниона навеску *n*-нитрофенола массой 7.6 мг растворили в буфере (рН 2), объем раствора довели до 1 л. Навеску *n*-нитрофенолята натрия массой 8.8 мг растворили в буфере (рН 11), объем раствора довели до 1 л. Спектры поглощения, зарегистрированные при длине оптического пути $l = 1$ см, приведены ниже:



Считайте, что компоненты буферных смесей не имеют заметного поглощения в исследуемой области спектра.

2. Соотнесите спектры поглощения с формой *n*-нитрофенола, если известно, что раствор *n*-нитрофенола бесцветный. Определите цвет раствора *n*-нитрофенолят аниона.

Синий спектр –
Красный спектр –

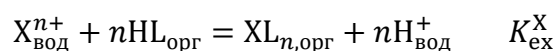
Цвет раствора *n*-нитрофенолят аниона –

Навеску *n*-нитрофенола массой 2.7 мг растворили в 500 мл неизвестной буферной смеси. Оптическая плотность полученного раствора составила 0.229 при длине волны 360 нм ($l = 1$ см).

3. Считая, что компоненты буферной смеси не имеют заметного поглощения в исследуемой области спектра, определите рН неизвестного буфера.

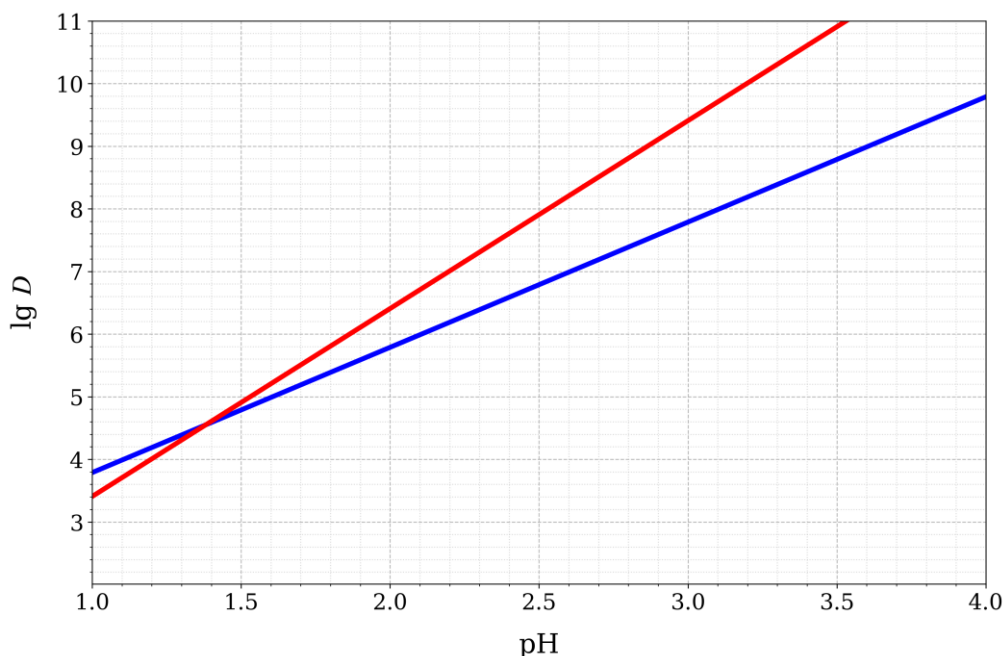
pH = _____

Катионы металлов X^{n+} и Y^{m+} ($m > n$) способны образовывать внутрикомплексные соединения XL_n и YL_m с n -нитрофенолят анионом. Для эффективного выделения металлов X и Y можно использовать экстракцию раствором n -нитрофенола в бензоле. Процесс экстракции можно рассматривать как обычную, хоть и гетерогенную реакцию:



$$K_D^{\text{HL}} = 2025 \quad K_D^{\text{XL}_n} = 2026 \quad K_D^{\text{YL}_m} = 2027$$

Зависимость коэффициента распределения D для металлов X и Y от pH водной фазы была изучена с использованием 0.5 М раствора n -нитрофенола в бензоле, по причине чего концентрацию $[\text{HL}]_{\text{орг}}$ можно считать постоянной. Данные представлены на графике:



4. Считая, что в исследуемом диапазоне pH катионы металлов существуют в водном растворе преимущественно в формах X^{n+} и Y^{m+} , соотнесите графики зависимостей с металлами X и Y. Ответ подкрепите выкладками.

Красная зависимость –

Синяя зависимость –

5. Определите K_{ex}^X и K_{ex}^Y .

$K_{\text{ex}}^X = \underline{\hspace{2cm}}$

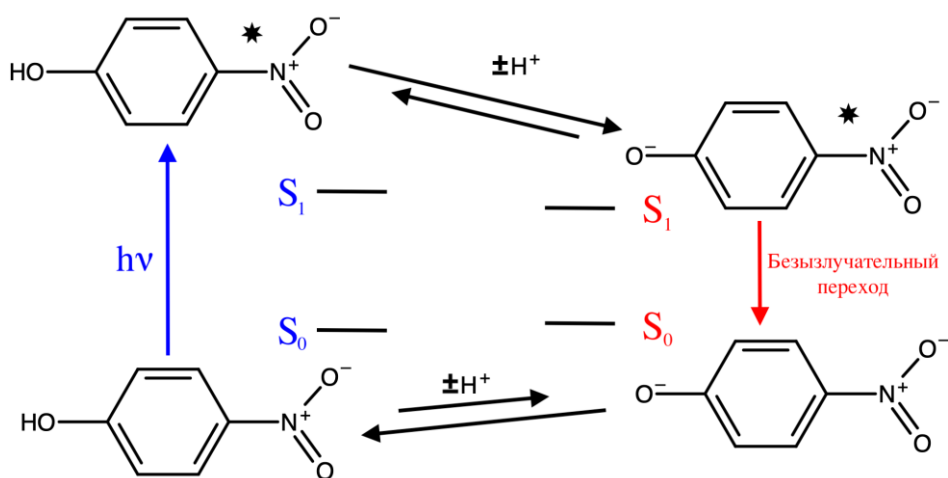
$K_{\text{ex}}^Y = \underline{\hspace{2cm}}$

6. Определите полные константы устойчивости $\beta_n^{XL_n}$, $\beta_m^{YL_m}$ комплексов XL_n и YL_m в водном растворе.

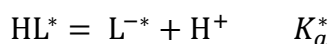
$$\beta_n^{XL_n} = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\beta_m^{YL_m} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Если вы все еще не в полной мере восхищены многообразием свойств *n*-нитрофенола, то спешу добавить, что *n*-нитрофенол – фотокислота, т.е. вещество, кратно усиливающее кислотные свойства под воздействием света. При поглощении света определенной длины волны *n*-нитрофенол переходит из основного состояния S_0 в возбужденное состояние S_1 . Возбужденная молекула *n*-нитрофенола может претерпевать диссоциацию с образованием аниона в состоянии S_1 , который далее переходит в основное состояние S_0 . Описанные переходы представлены на схеме:



Таким образом, можно оценить значение pK_a^* для возбужденной формы:



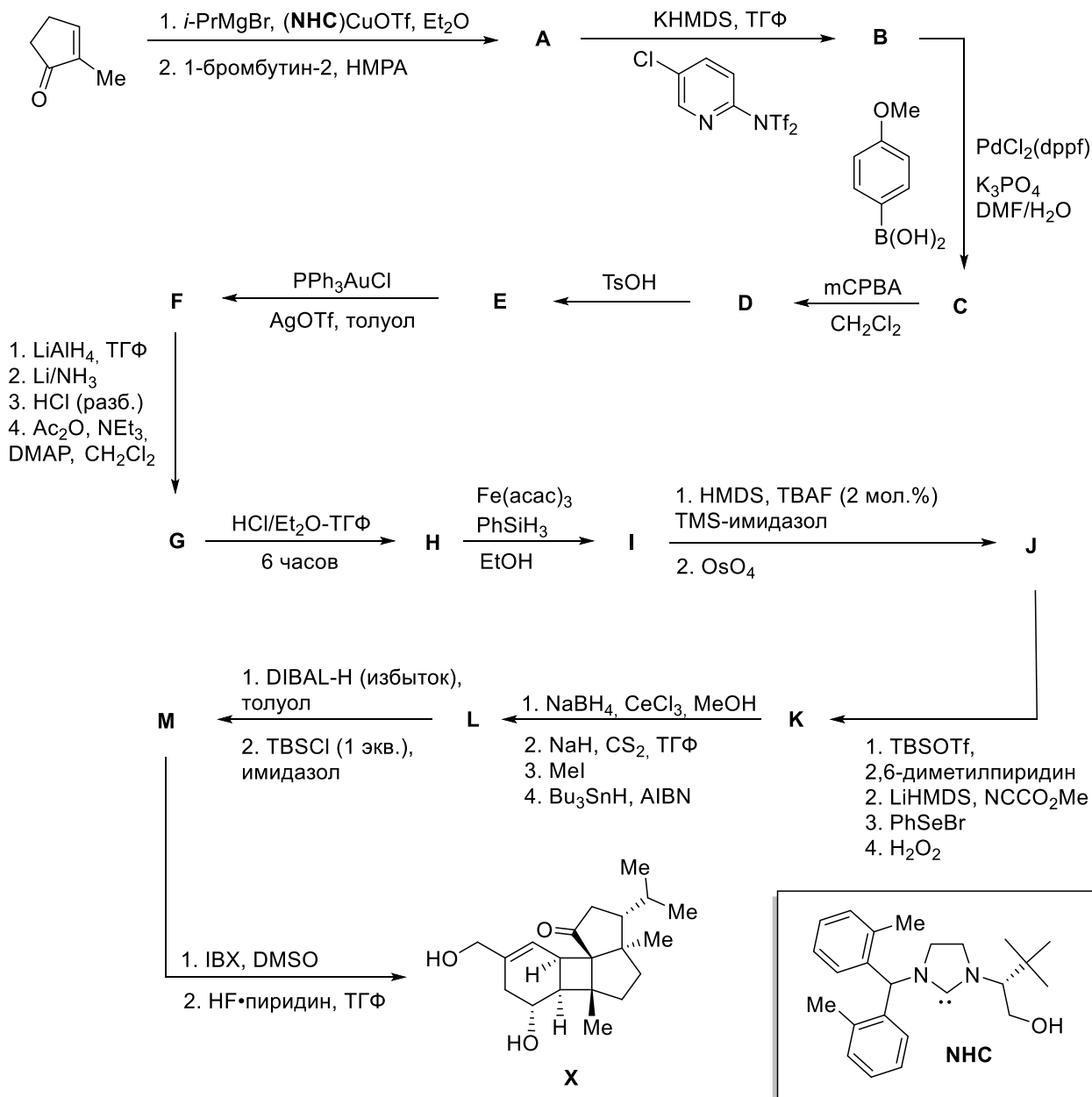
7. Используя закон Гесса, оцените pK_a^* для возбужденной формы *n*-нитрофенола при 298 К. Учтите, что на схеме представлены не все возможные переходы, а изменением энтропии в процессе перехода $S_0 \rightarrow S_1$ можно пренебречь.

$$pK_a^* = \underline{\hspace{2cm}}$$

Задача 6. Органическая химия от ЛВР

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Очки	13	2	1	2	18

В августе этого года группой американских ученых был опубликован синтез тетрациклического природного соединения **X**, схема которого приведена ниже:



Условные обозначения:

NHC – N-гетероциклический карбен
НМРА – гексаметилфосфотриамид
КНМДС – гексаметилдисилазид калия
dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен
DMAP – 4-диметиламинопиридин
асас – ацетилацетонат

HMDS – гексаметилдисилоксан
TBAF – фторид тетрабутиламмония
AIBN – 2,2'-азобис(изобутиронитрил)
IBX – 2-иодоксибензойная кислота

1. Приведите структурные формулы соединений **A–M**. Указывать стереохимию не нужно.
2. По номенклатуре Болдвина определите типы циклизаций на стадиях получения веществ **F** и **I**.
3. Как называется превращение, протекающее на стадиях 2-4 при получении вещества **L**?
4. Приведите механизм реакции превращения **D** в **E**. Заместители, не участвующие в реакции, можно обозначить как R, R' и т.д.

Подсказки:

1. Катионные комплексы золота(I) вызывают электрофильную активацию тройных связей углерод-углерод.
2. Система $\text{Fe}(\text{acac})_3 / \text{PhSiH}_3$ служит для генерации радикалов $\text{H}\cdot$.

Лист ответов

1. Структурные формулы соединений А – М:

А	В	С
Д	Е	Ф
Г	Н	И
Ж	К	Л
М		

2. Типы циклизаций по номенклатуре Болдвина

получение **F**: _____

получение **I**: _____

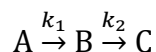
3. Как называется превращение, протекающее на стадиях 2-4 при получении вещества **L**?

4. Приведите механизм реакции превращения **D** в **E**. Заместители, не участвующие в реакции, можно обозначить как R, R' и т.д.

Задача 7. Сложное вековое равновесие

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	1	2	2	2	4	4	15

Вековое равновесие — состояние системы, в которой протекают последовательные превращения:



а вещество В находится в квазистационарном режиме.

1. Покажите, что при вековом равновесии концентрации А и В пропорциональны периодам полураспада. При каком условии (соотношение между константами) и в какой момент времени устанавливается вековое равновесие?

Вековое равновесие используют в генераторах короткоживущих изотопов, используемых в радиомедицине. Например, ^{82}Rb ($T_{1/2} = 1.2575$ мин) получают из ^{82}Sr ($T_{1/2} = 25.351$ сут).

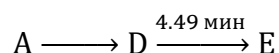
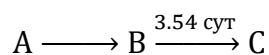
Генератор рубидия был доставлен в клинику, там его очистили от всех побочных изотопов. Активность генератора составила 1322 МБк. Через 5 дней накопившийся ^{82}Rb «смыли» 10 мл раствора.

2. Какова концентрация ^{82}Rb в полученном растворе в нМ?

Для проведения исследования достаточно раствора, активность ^{82}Rb в котором составляет 1000 МБк.

3. Через какое время после первой экстракции нужно провести вторую, чтобы получить раствор с активностью ^{82}Rb , равной 1000 МБк?

Однако зачастую вековое равновесие осложняется параллельными процессами. Рассмотрим следующую систему (на схеме указаны соответствующие периоды полураспада):



изотопы C, E — стабильные. Период полураспада A составляет 2.66 сут, при этом вероятность образования B составляет 77.69%, а D — 22,31%.

4. Рассчитайте константы скорости для процессов $A \rightarrow B$ и $A \rightarrow D$.

Приготовили генератор на основе изотопа A.

5. Сколько нужно взять атомов A, чтобы через неделю генератор содержал 10^{10} атомов D? Сколько в этот момент времени будет атомов B и E?

6. В какой момент времени концентрация В достигнет максимума? Какую долю от начального количества А она составит?

Справочная информация:

Для дифференциального уравнения

$$\frac{dx}{dt} = \alpha \cdot e^{\beta t} + \gamma x$$

при условии $x(0) = x_0$ решение выглядит следующим образом:

$$x(t) = \left(x_0 - \frac{\alpha}{\beta - \gamma}\right) \cdot e^{\gamma t} + \frac{\alpha}{\beta - \gamma} \cdot e^{\beta t}.$$

Задача 8. В интересах симметрии

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
Очки	3.5	4.5	2	2.5	6	3	3.5	25

Полиоксометаллатные комплексы привлекают значительное внимание исследователей в контексте возможностей применения их каталитических свойств. Сборка асимметричных и замещенных полиоксометаллатных комплексов позволяет, в том числе, моделировать поведение отдельных атомов на поверхности объемных катализаторов. Интересно, что получение подобных комплексов может происходить как в результате направленного синтеза, так и в результате «самосборки» в растворе.

Для изучения свойств комплексов широко известной структуры канадские ученые (ACS 1992) проводили окисление димеров $[\text{Cr}^*\text{X}(\text{CO})_2]_2$ кислородом в хлороформе. Однако, вместо ожидаемого вещества **A** тетраэдрической симметрии с достаточно высоким выходом из раствора было выделено кристаллическое вещество **B**, содержащее неожиданный ароматический катион с группой симметрии C_{2v} . Cr^* – циклопентадиенил-анион с пятью метильными группами.

Для дальнейшего изучения был получен изотопно чистый (по элементу **X**) образец **B**. Спектр ЯМР на ядрах **X** раствора вещества **B** содержит 4 синглета при -35, 125, 164 и 175 м.д. в соотношении 1 : 0,37 : 4 : 1, демонстрируя тем самым легкость образования бинарного полианиона **C**, имеющего октаэдрическую группу симметрии. Анионный масс-спектр с ионизацией электрораспылением (ESI-MS) указанного раствора содержал сигналы, соответствующие молекулярным анионам: $m/z(\text{анион B}) = 993$; $m/z(\text{C}) = 437$.

Указание: барьер вращения CH_3 -группы достаточно мал, поэтому для определения симметрии считайте, что через соответствующую связь $\text{C}-\text{CH}_3$ проходит не только ось 3-его порядка, но и ось любого другого порядка. Аналогичное допущение относится и к вращению координированных циклопентадиенильных колец.

1. Схематически изобразите структуру **C** и определите **X**. Какой изотоп использовался в эксперименте?

2. Схематически изобразите структуру аниона **В**. Определите, какие элементы симметрии он содержит, и соответствующую группу симметрии (см. список в конце задания).



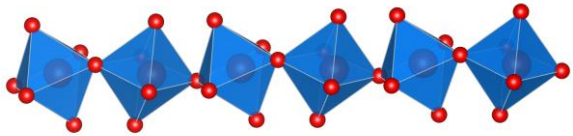
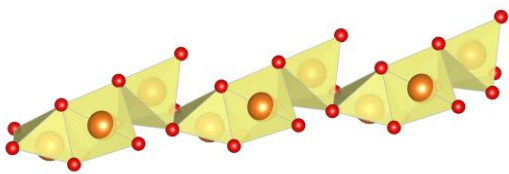

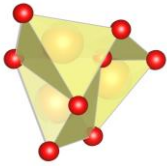
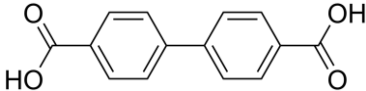
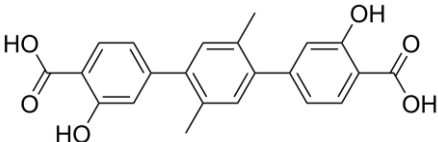
3. Изобразите структуру катиона **В**.



4. Изобразите структуру ожидаемого вещества **А** и исходного комплекса $[\text{Cr}^*\text{X}(\text{CO})_2]_2$.



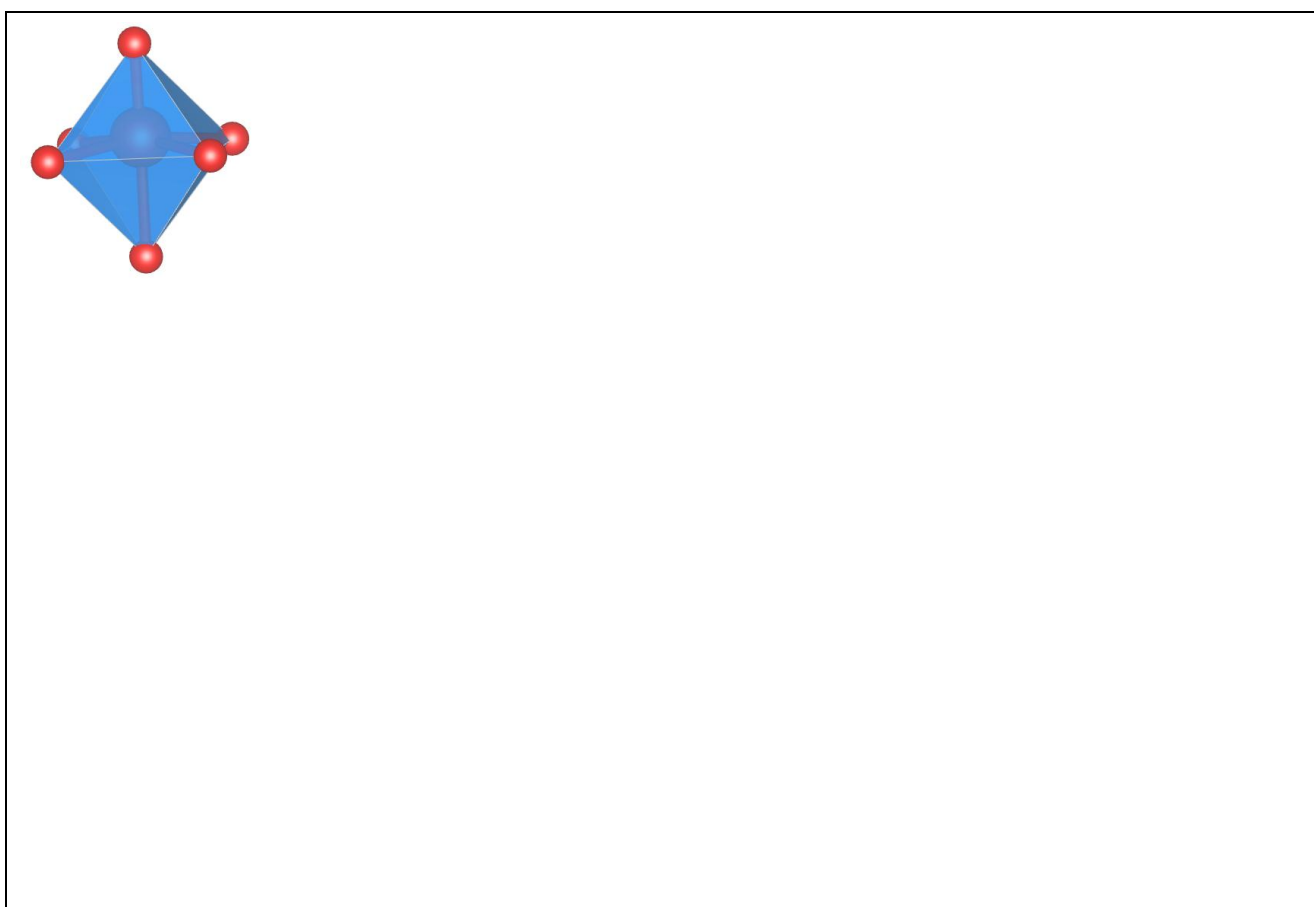
Полиоксометаллаты в силу высокой симметрии могут являться вершинами в металл-органических каркасах. В таблице ниже приведено два примера бесконечных цепочек, образующих с указанными лигандами каркасные структуры. Известно, что в структуре **I** один лиганд участвует в координации четырех ионов металлов, а в структуре **II** – 8 ионов.

	I	II
Вид сбоку		
Вид вдоль		
Полиэдр	Октаэдр, V^{4+}	Квадратная пирамида, Mg^{2+}
Лиганд		

5. Схематически изобразите структуры получающихся каркасов и определите их брутто-формулы, обозначив депротонированный лиганд L^{n-} . В структуре **II** все вершины полиэдров относятся к молекулам лигандов, в то время как в структуре **I** содержатся оксо-мостики (O^{2-}).

6. Оцените геометрические параметры пор в обеих структурах, считая, что размеры лигандов составляют 10 и 15 Å соответственно. Кратко поясните ответ.

7. Октаэдр в структуре **I** имеет искаженную структуру, которой с высокой точностью можно приписать C_{4v} симметрию. Определите, какую симметрию (в рамках группы C_{4v}) будут иметь d -орбитали центрального атома. Ось z направлена вдоль оси C_4 , а оси x и y – по направлению связей.



Справочная информация.

Некоторые существующие группы симметрии молекул: C_1 , C_s , C_i , C_n , C_{nv} , C_{nh} , S_n , D_n , D_{nh} , D_{nd} , T_d , O_h .

Таблица характеров группы C_{4v}	E	$C_4(z)$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	1	-1
B_2	1	-1	1	-1	1
E	2	0	-2	0	0

Напоминание: «+1» – орбиталь осталась той же, «-1» – поменяла фазу, 0 – иное преобразование. Для вырожденных представлений характеры складываются (отсюда значения «2» и «-2» в таблице).

Задача 9. Когда жизнь – не сахар

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Сумма
Очки	6	2	4	2	2	2	2	2	22

Известно, что глюкоза является важнейшим источником энергии для живых организмов. Будучи превращенной в гликолизе в пируват, в процессе окисления на пируватдегидрогеназном комплексе "бывшая" глюкоза трансформируется в ацетил-КоА, который затем входит в цикл трикарбоновых кислот.

Однако, бывают ситуации, когда налаженный процесс дает сбой. Например, у голодающего человека при нехватке глюкозы после расщепления гликогена в мышцах и печени запускается запасной метаболический путь через расщепление запасенных жиров.

В результате бета-окисления жирных кислот активно накапливается метаболит – ацетил-кофермент А, который не может быть полностью преобразован в цикле Кребса в клетках печени. В этом случае клетки печени реализуют его превращение по схеме:



1. Приведите структуры веществ X1-X3.

X1

X2

X3

Соединение X3 может быть преобразовано двумя путями. Неферментативный путь приводит к накоплению токсичного метаболита X4 и выделению газообразного продукта. Второй путь, катализируемый ферментом, требует второго субстрата (NADH) и приводит к образованию продукта X5.

2. Укажите, к какому классу относится данный фермент.

3. Приведите структуры веществ X4 и X5.

X4

X5

Молекула X5 обладает хиральным центром. Известно, что «нормальным» метаболитом является D-форма, в то время как L-форма лишь в небольших количествах образуется на финальном этапе бета-окисления жирных кислот.

4. Определите R/S конфигурацию X5 – мажорного метаболита.

Соединения X3 и X5 переносятся с кровью из печени к другим тканям, например, мышцам, где метаболизируются до Ас-СоА и включаются в цикл Кребса.

5. Сколько молекул Ас-СоА можно получить при расщеплении X5?

6. Сколько молекул АТФ удастся запасти при утилизации X5 в цикле Кребса (с учетом преобразований в дыхательной цепи)?

У растений процесс расщепления запасенных жиров хорошо изучен при прорастании семян масличных растений. Накопленный в процессе бета-окисления жирных кислот Ас-СоА в специальной органелле глиоксисоме подвергается в т.н. глиоксилатный цикл, который приводит к накоплению сукцината – важного участника цикла трикарбоновых кислот.

Глиоксилатный цикл начинается так же, как и цикл Кребса. Отличие наблюдается при превращении изоцитрата.

7. Запишите уравнение превращения изоцитрата в глиоксилатном цикле.

8. Предположим, в глиоксилатный цикл вступил $^{14}\text{CH}_3\text{--C(O)--CoA}$. В каком продукте реакции найдете метку?