



Общие указания

Теоретический тур состоит из 9 задач; длительность тура 5 часов.

Задания доступны для просмотра на мониторе. Вам также дан буклет "Theory Schemes Booklet", содержащий важные схемы реакций, приведённые в заданиях теоретического тура. Вы можете использовать любую часть этого буклета для черновых записей. **Записи в этом буклете оцениваться не будут.**

Распечатанные листы ответов (42 страницы) находятся на вашем рабочем столе.

Листы ответов содержат пронумерованные поля, соответствующие вопросам. **Записывайте** ответы в строго предназначенные для них поля. Если вам необходимо выйти за границы отведённого поля, сделайте пометку в основном поле и продолжите ответ в другом месте на **той же странице**.

Не пишите на обратной стороне листов ответов. Ответы будут проверяться только на лицевой стороне листов ответов. Не разделяйте скрепленные степлером листы ответов.

Приводите необходимые расчёты. **Полным баллом будут оцениваться только верные ответы с промежуточными выкладками.**

В случае вопросов с несколькими вариантами ответа, если вы хотите изменить ваш ответ, **закрасьте квадратик**, в котором Вы поставили галочку, и **нарисуйте** новый квадратик рядом.

Приступайте к работе только после того, когда прозвучит команда "**START**". Наблюдатели объявят "**30 MINUTE WARNING**" за 30 минут до завершения теоретического тура. В конце тура прозвучит команда "**STOP**" и вы должны будете незамедлительно закончить работу. Если вы не завершите работу, результаты вашего теоретического тура будут аннулированы.

Пишите только выданной организаторами ручкой. **Используйте только** выданный организаторами калькулятор.

Официальная английская версия теоретического тура доступна на вашем компьютере.

Если вам нужно выйти в туалет или требуется любая другая помощь, **поднимите** соответствующую карточку.



 BATHROOM	Туалет
 Questions	Хотите задать вопрос

В конце теоретического тура поместите ваш листы ответов обратно в конверт. **Не запечатывайте** конверт.



(Мертвым удачи!)



Периодическая система и справочная информация

Физические постоянные и формулы

Постоянная Авогадро	N_A	6.022×10^{23} моль ⁻¹
Универсальная газовая постоянная	R	8.314 Дж К ⁻¹ моль ⁻¹
Постоянная Фарадея	F	96485 Кл моль ⁻¹
Постоянная Планка	h	6.626×10^{-34} Дж с
Скорость света в вакууме	c	2.998×10^8 м с ⁻¹
Масса электрона	m_e	9.109×10^{-31} кг
Заряд электрона	e	1.602×10^{-19} Кл
Атмосферное давление	p_{atm}	101325 Па
Ионное произведение воды при 298К	K_w	10^{-14}

$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9} \text{ м}$
$1 \text{ \AA} = 1 \times 10^{-10} \text{ м}$
$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12} \text{ м}$
$0 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ К}$
$1 \text{ кВт}\cdot\text{ч} = 3600 \text{ кДж}$
$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$
$1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
$1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$



Площадь треугольника	$A = \frac{1}{2}ab \cdot \sin C$
Объём куба	$V = a^3$
Объём шара	$V = \frac{4}{3}\pi r^3$
Площадь сферы	$S = 4\pi r^2$
Уравнение идеального газа	$pV = nRT$
Частота света	$\nu = \frac{c}{\lambda}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Закон Бугера-Ламберта-Бера	$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon cd$
Спиновая составляющая магнитного момента	$\mu = \sqrt{n(n+2)} \text{ ВМ}$
Уравнение Гендерсона-Хассельбаха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$
Кинетическое уравнение для реакции 0-го порядка	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
Кинетическое уравнение для реакции 1-го порядка	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
Уравнение Аррениуса	$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Энтальпия	$H = U + pV$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Изменение стандартной энергии Гиббса	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$
Уравнение Клаузиуса-Клапейрона	$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$
Удельная теплоемкость	$Q = mC_p \Delta T$
Повышение температуры кипения	$\Delta T = iK_b m$
Понижение температуры замерзания	$\Delta T = iK_f m$

Считайте что все газы идеальные, если иное не указано в условии задачи.

При расчете константы равновесия все концентрации указываются относительно стандартной концентрации 1 моль · дм⁻³.



Справочная информация по ИК-спектроскопии

Частоты колебаний связей

	Тип связи	Волновое число (см ⁻¹)
C-H	Алкан	3000-2850
	Алкен	3100-3000
	Арен	3150-3050
	Алкин	~3300
	Альдегид	2900-2700
C=C	Алкен	1680-1600
	Арен	1600-1400
C≡C	Алкин	2250-2100
C=O	Альдегид	1740-1720
	Кетон	1725-1705
	Карбоновая кислота	1725-1700
	Сложный эфир	1750-1720
	Амид	1670-1640
	Ангидрид карбоновой кислоты	1810, 1760
C-O	Спирт, простой эфир, сложный эфир, карбоновая кислота, ангидрид карбоновой кислот	1300-800
O-H	Спирт, фенол, свободная группа	3600-3200
	Водородная свя	3500-3200
	Карбоновая кислота	3400-2500
N-H	Первичный или вторичный амин или амид	3500-3100
C-N	Амин	1350-1000
C=N	Имин или оксим	1690-1640
C≡N	Нитрил	2260-2240
N=O	Нитро (R-NO ₂)	1600-1500, 1400-1300
S=O	Сульфоксид	1050
	Сульфат, сульфонамид	1200-1140



Характерные частоты валентных колебаний связей в анионах

Анион	Волновое число (см ⁻¹)
SO ₄ ²⁻	1100-1200 (ν _{as})
ClO ₄ ⁻	1050-1170 (ν _{as})
NO ₃ ⁻	1370 (ν _{as})
CN ⁻	2089
SCN ⁻	2053 (ν _{C-N}), 748 (ν _{C-S})
N ₃ ⁻	2042 (ν _{as}), 1343 (ν _s)
CNO ⁻	2052 (ν _{C-N}), 1057 (ν _{N-O})

Число полос валентных колебаний CO в ИК-спектрах карбонильных комплексов металлов

Комплекс	Число полос
M(CO) ₆	1
M(CO) ₅ X	3
<i>cis</i> -M(CO) ₄ X ₂	4
<i>trans</i> -M(CO) ₄ X ₂	1
<i>fac</i> -M(CO) ₃ X ₃	2
<i>mer</i> -M(CO) ₃ X ₃	3
<i>fac</i> -M(CO) ₃ X ₂ Y	3
<i>cis</i> -M(CO) ₂ X ₄	2
<i>trans</i> -M(CO) ₂ X ₄	1



Периодическая система

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		



Номер	Задача	Балл
1	Изокариофиллен, кловен, и хумулен	6
2	Рапамицин - молекулярный клей	6.5
3	Фонарики и Бурдж-Халифа	7.5
4	Жизнь теннисных мячей	6
5	Многоступенчатое флэш-опреснение с использованием солнечной энергии	6.5
6	Солнечная конверсия и снижение выброса CO ₂	6
7	Дубайская сырая нефть	7
8	Угарный газ: смертельный яд или перспективное терапевтическое средство?	7.5
9	Ферменты и кофакторы	7
Сумма		60



1. Изокариофиллен, кловен и хумулен

6 баллов

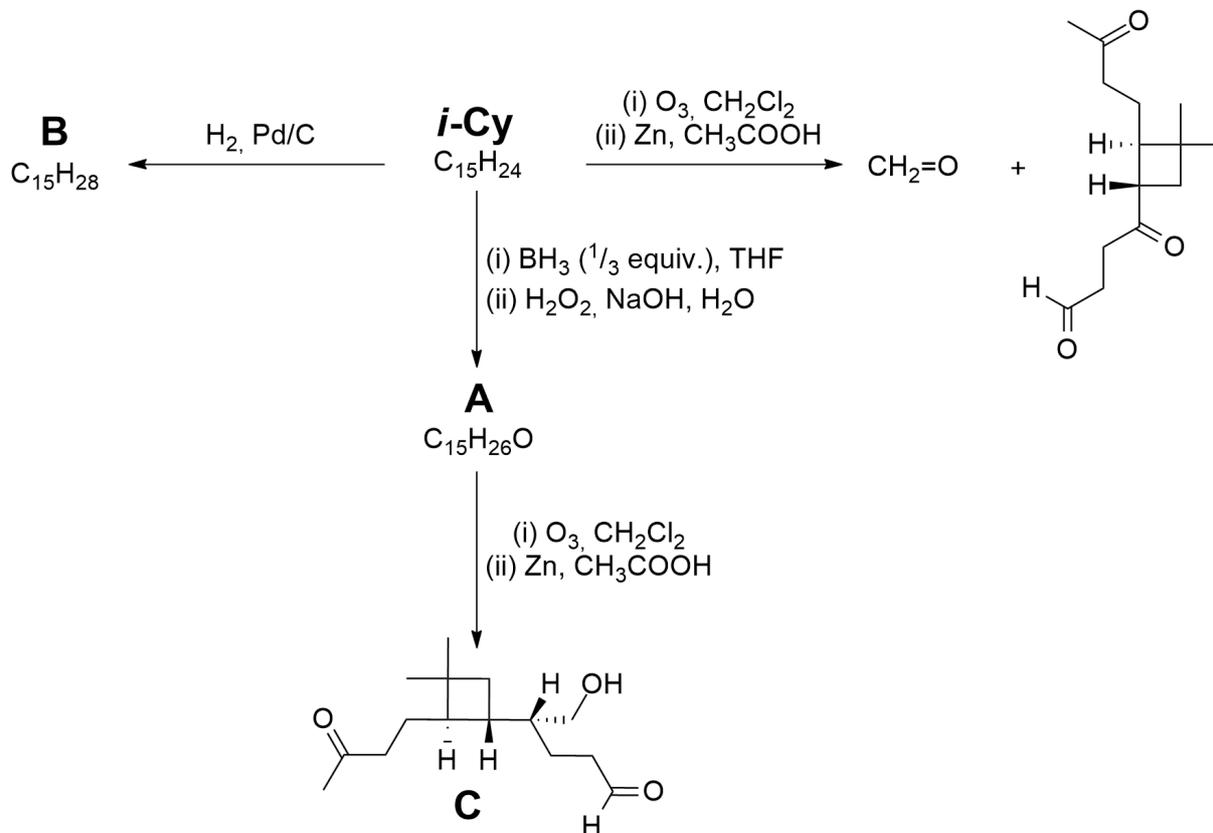
1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	Сумма
7	3	6	2	2	8	2	2	2	34



Сесквитерпены имеют формулу $C_{15}H_{24}$. Они являются вторичными метаболитами растений и отпугивают насекомых, поедающих растения.

Изокариофиллен (*i-Cy*) - это сесквитерпен, содержащийся в орегано, розмарине, перце и гвоздике.

Структуру *i-Cy* можно определить, проведя различные реакции и проанализировав их продукты, как показано на рисунке.

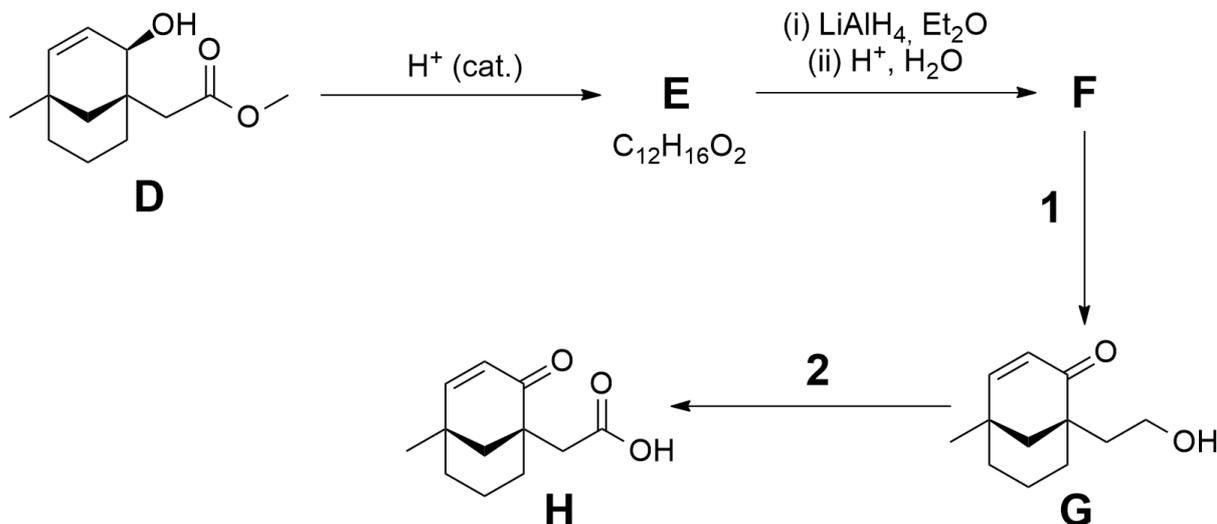


equiv. = эквив.

1.1 Нарисуйте структурные формулы ***i*-Cy**, **A** и **B**. Стереохимия не требуется.

1.2 Обведите кружками стереоцентры в соединении **C** и **укажите рядом** их конфигурацию как *R* или *S*.

Кловен (**Cv**) может быть получен из ***i*-Cy** в условиях кислотного катализа. Синтез **Cv** начинается с соединения **D**.

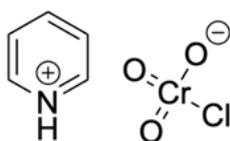


$\text{H}^+ \text{ (cat.)} = \text{H}^+ \text{ (кат.)}$

1.3 Нарисуйте структурные формулы соединений **E** и **F**. Стереохимия не требуется.

Для стадий '1' и '2' предложены следующие реагенты:

- PCC
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_2\text{O}$
- MnO_2
- (i) OsO_4 , (ii) KHSO_3

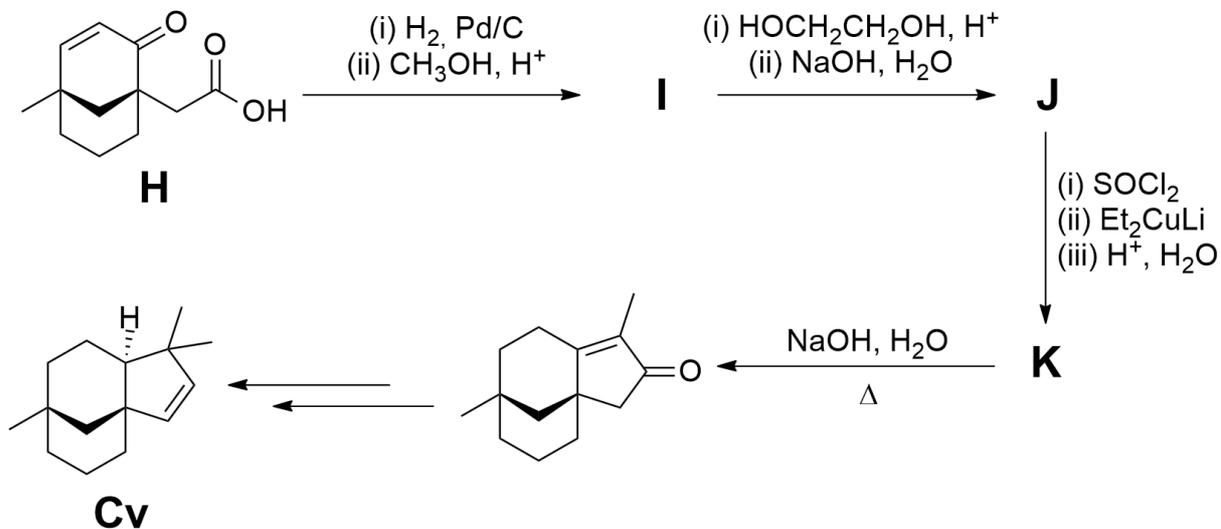


PCC

1.4 Отметьте галочкой(ами), какой(ие) из приведенных выше реагентов наиболее подходит(ят) для стадии '1'.

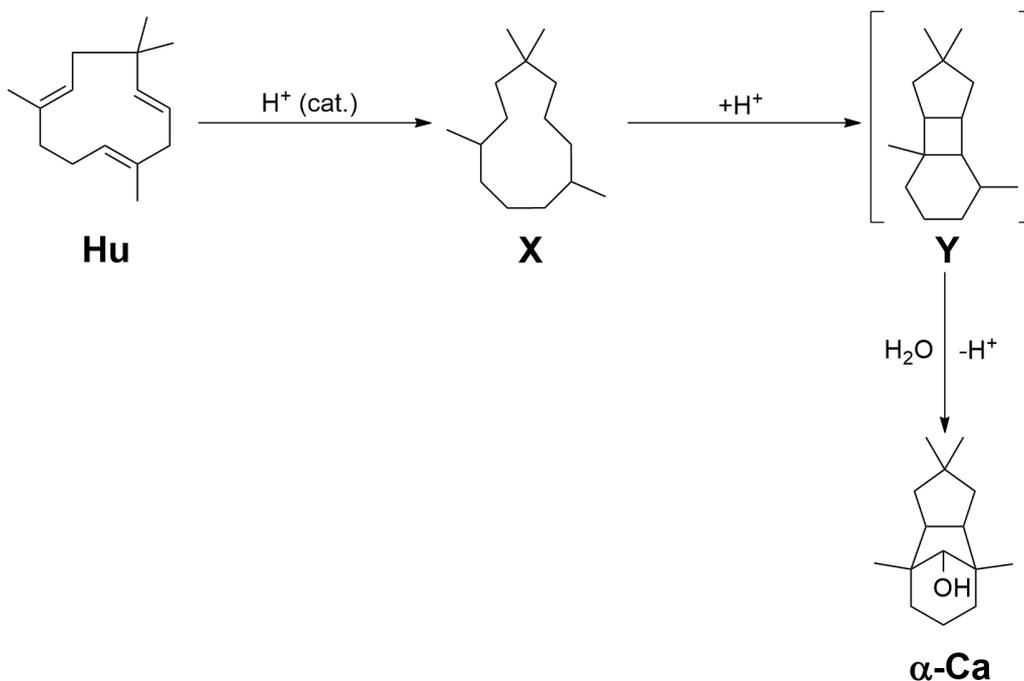
1.5 Отметьте галочкой(ами), какой(ие) из приведенных выше реагентов наиболее подходит(ят) для стадии '2'.

Ниже приведена заключительная часть синтеза.



1.6 Нарисуйте структурные формулы соединений **I**, **J** и **K**. Стереохимия не требуется.

Хумулен (**Hu**) - еще один сесквитерпен. Он может быть превращен в α -кариофилленовый спирт (**α -Ca**), который по структуре похож на **Cv**. Это превращение представляет собой кислотно-катализируемую гидратацию, которая протекает через множество промежуточных структур. Ниже показаны незавершенные структурные формулы интермедиатов **X** и **Y**.



$\text{H}^+ \text{ (cat.)} = \text{H}^+ \text{ (кат.)}$

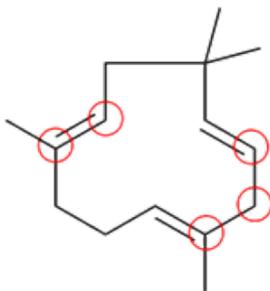


Превращение **Hu** в **X** представляет собой кислотно-катализируемую реакцию изомеризации. Интермедиат **Y** заряжен.

1.7 Завершите структуру промежуточного соединения **X**, дорисовав двойные связи в нужных местах.

1.8 Завершите структуру интермедиата **Y**, поставив положительный заряд в правильном месте.

Пять атомов углерода в **Hu** обведены кружками. Зная механизм, можно определить, где эти пять атомов углерода окажутся в **α -Ca**.



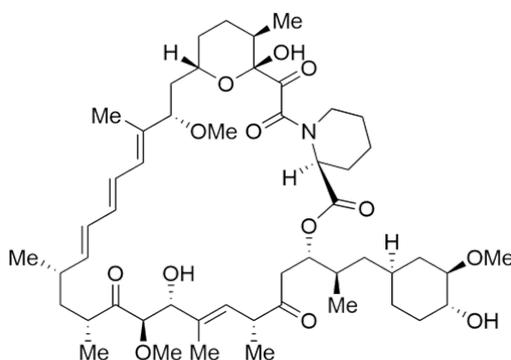
1.9 Обведите кружками пять атомов углерода в **α -Ca**, которые соответствуют атомам, обведенным в **Hu**.



2. Рапамицин - молекулярный клей

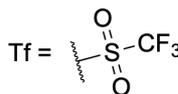
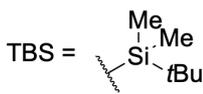
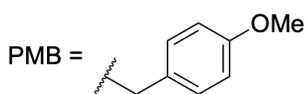
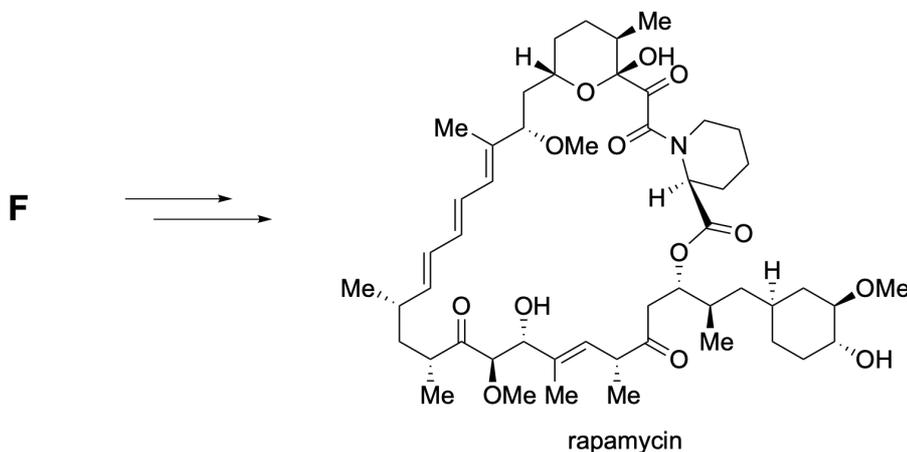
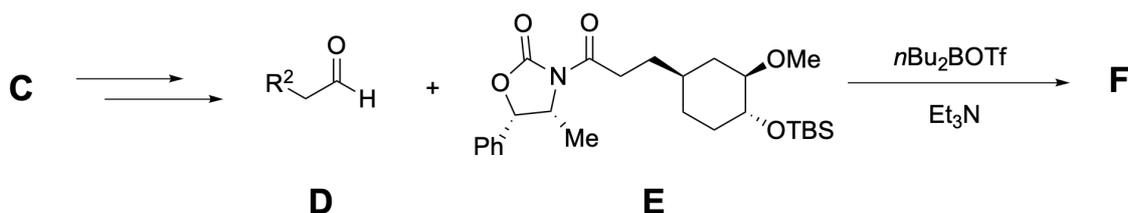
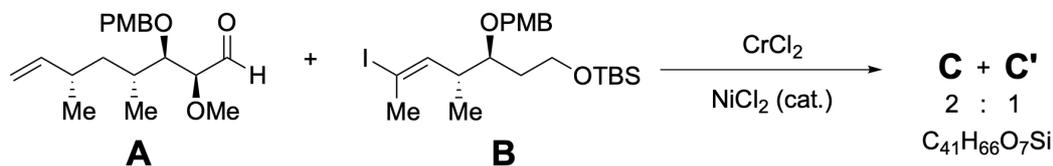
6.5 баллов

2.1	2.2	2.3	2.4	Сумма
12	19	18	18	67



rapamycin

Рапамицин (rapamycin) был выделен из бактерии *Streptomyces hygroscopicus* в 1972 году. Он действует как "молекулярный клей" и ингибирует активность белка mTOR путем связывания с другим белком. Его использовали для лечения различных заболеваний. Стереохимическая сложность рапамицина делает его полный синтез непростой задачей. На рисунке показана часть первого полного синтеза, осуществленного группой Николау.



Основной стереоизомер (**C**) образуется в результате реакции альдегида **A** и винилиодида **B** и может быть предсказан с помощью модели Фелкина-Ана без хелатирования.

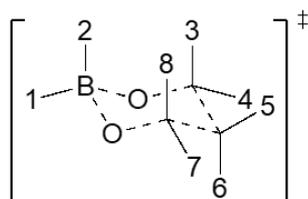
2.1a Нарисуйте проекцию Ньюмена, показывающую наилучший подход нуклеофила в этой реакции. Используйте обозначения =O, -H, -R¹, -OMe и Nu.

2.1b Нарисуйте полную структуру основного диастереомера **C** с указанием всей стереохимии.

После нескольких превращений **C** может быть преобразован в альдегид **D**, который реагирует с **E**, образуя **F**. Далее **F** может быть превращен в рапамин.



2.2a Используя модель Циммермана-Тракслера, **предскажите** расположение реагентов в шестичленном циклическом переходном состоянии реакции образования **F**. **Нарисуйте** заместители, расположенные в позициях, обозначенных цифрами. Если в каком-то положении нет заместителя, поставьте в ячейке знак "X". Ячейки 1 и 2 заполнены в качестве примера. Вы можете использовать аббревиатуру R² вместо полной структуры.



2.2b Нарисуйте структурную формулу **F** с указанием всей стереохимии. Вы можете использовать аббревиатуру R² как в схеме выше.

Если синтетическими методами сложно достичь стереохимический контроль, то биологический синтез изящно управляет стереохимией с помощью последовательного действия различных ферментов.

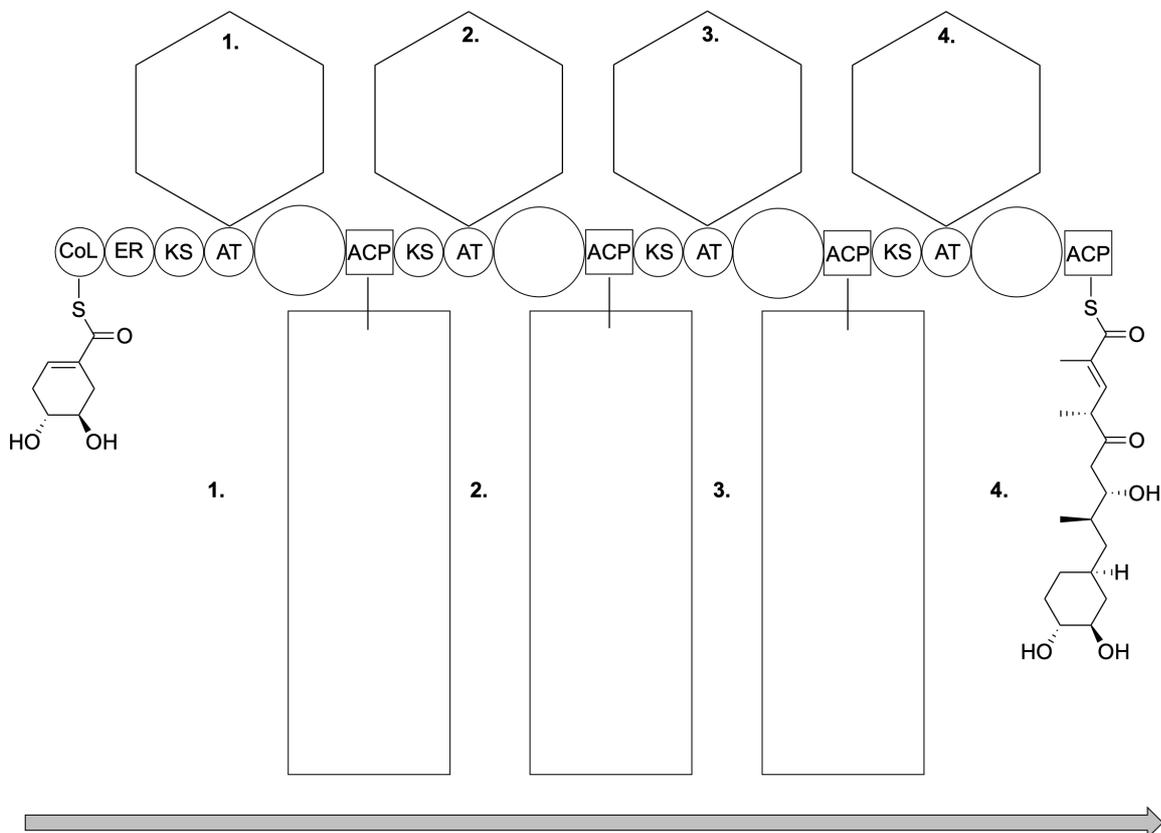
Углеродная цепь строится путем добавления мономеров. Эти фрагменты соединяются через тиоэфир с коферментом А (CoA).

Функции различных ферментов и белков приведены в таблице.

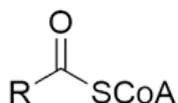
Аббревиатура	Название	Функция
ACP	Ацил-переносящий белок	Переносит растущую цепь между доменами
CoL	CoA-лигаза	Активирует карбоксильную группу субстрата для связывания с ACP
AT	Ацилтрансфераза	Выбирает мономер и переносит его на ACP
KS	Кетосинтаза	Принимает растущую цепь от предыдущего ACP и активирует ее для конденсации Кляйзена со следующим ACP, связанным с мономером
KR	Кеторедуктаза	Восстанавливает карбонильную группу предыдущего мономера до гидроксильной
DH	Дегидратаза	Образует α,β-ненасыщенный тиоэфир путем элиминирования в предыдущем мономере
ER	Еноилредуктаза	Восстанавливает α,β-ненасыщенный тиоэфир до насыщенного в предыдущем мономере.



Первая часть ферментативного синтеза показана с некоторым пропусками. Ферменты показаны в кружках и действуют в порядке, указанном стрелкой.



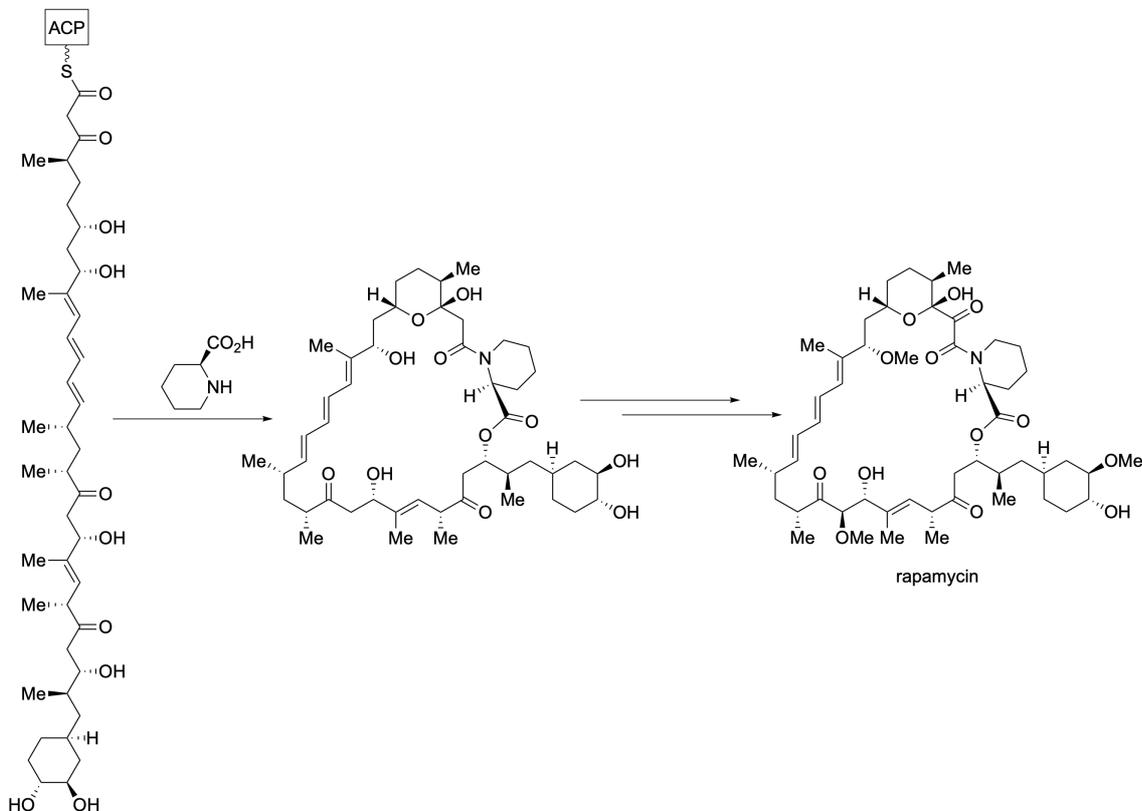
2.3a В шестиугольниках **нарисуйте** структуры мономеров, необходимых ферменту AT на каждом из этапов **1-4**. При присоединении мономеров выделяется углекислый газ. Мономеры имеют следующую общую формулу, где группа R является анионной:



2.3b **Впишите** в каждый пустой круг аббревиатуру(ы) необходимого(ых) фермента(ов). Напишите "X", если дополнительный фермент не требуется.

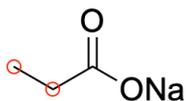
2.3c В каждом прямоугольнике **нарисуйте** структуру растущей молекулы, присоединенной к ферменту.

Заключительные стадии ферментативного синтеза показаны ниже.

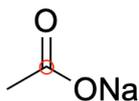


Использованные строительные блоки были определены путем скормливания бактерии трех различных исходных веществ, меченных ^{13}C (атомы ^{13}C показаны кружками):

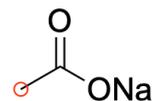
a.



b.



c.

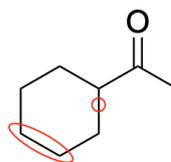
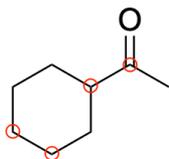


2.4 Для каждого из трех исходных веществ **a-c** **обведите кружками** атомы углерода в рапамицине, которые будут мечены ^{13}C , при скормливании бактерии этого вещества. Следуйте указаниям на следующей странице. За неправильные кружки вы получите штраф.

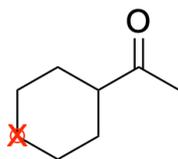


Как нужно обводить атомы углерода:

- Должно быть чётко понятно, какой атом углерода находится в кружочке.
- Не включайте несколько атомов углерода в один круг
- Не обводите никакие связи.



- Если вы хотите изменить свой ответ и зачеркнуть кружок, поставьте над ним "X".





3. Фонарики и Бурдж-Халифа

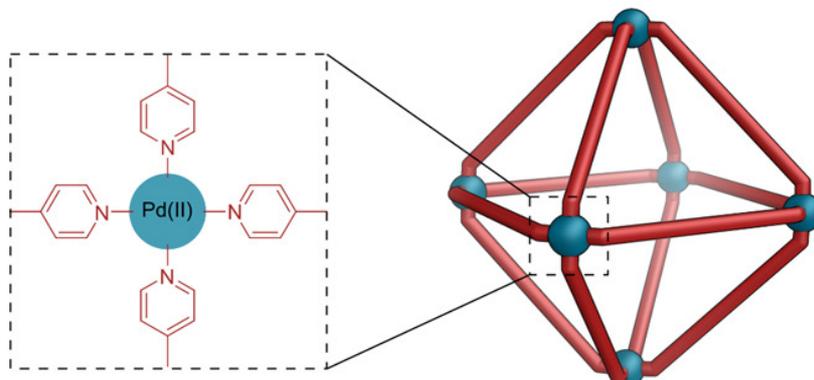
7.5 баллов

3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Сумма
6	4	4	5	40	20	32	111



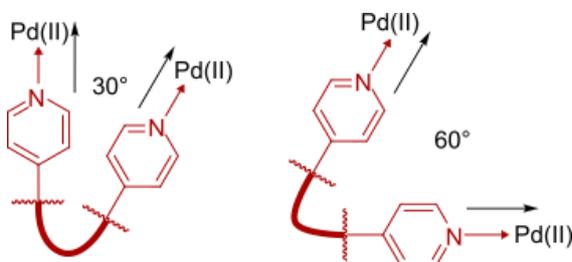
Самым высоким сооружением в мире является Дубайская башня Бурдж-Халифа (ее высота составляет 829.8 м). Для упрощения ее строительства многие этажи собирались из однотипных модулей. Аналогично, некоторые искусственные "молекулярные небоскребы" можно получить используя методы координационной химии и всего два компонента: ионы металлов и органические лиганды.

Каждая вершина в этих 3D-структурах содержит ион Pd(II), находящийся в плоскостратном окружении четырех пиридиновых лигандов. Каждое ребро образовано изогнутым органическим лигандом, состоящим из двух связанных пиридиновых циклов.



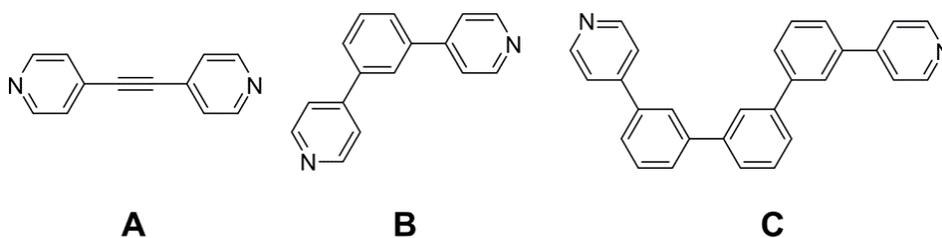


Угол между двумя связями N → Pd от одного лиганда определяет тип образующейся структуры. Чем больше этот угол, тем более крупная структура будет образовываться.

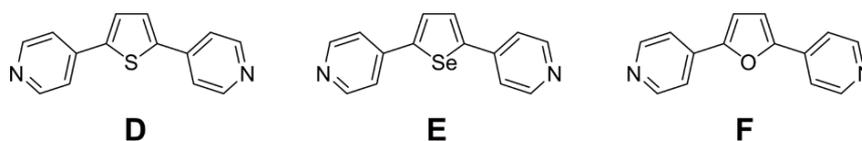


В случае если реализуется свободное вращение вокруг связи, лиганд примет такую конформацию, при которой произойдет образование структуры с наименьшим возможным углом.

3.1 Отметьте галочкой наименьший угол (приблизительно) между связями N → Pd, который могут обеспечить лиганды **A, B, и C**.



3.2 Используя знак «<>», **расположите** лиганды **D, E и F** в порядке возрастания угла между связями N → Pd.

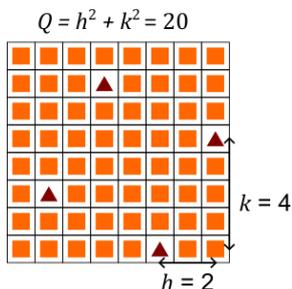


Один ряд структур можно представить в виде полиэдров, где ионы Pd(II) располагаются в вершинах в четырехкоординированном состоянии. Все структуры содержат 8 треугольных граней (F_3), и разное число квадратных граней (F_4).

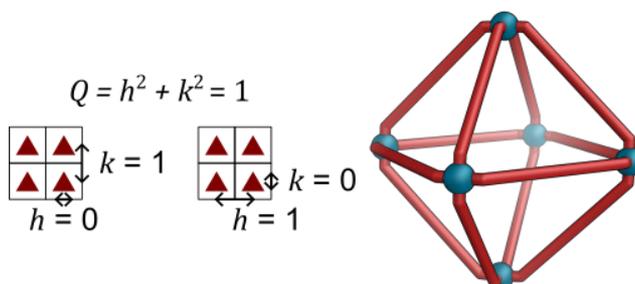
Треугольные и квадратные грани можно расположить на квадратной сетке, где относительное положение двух ближайших треугольников описывается целочисленными координатами h и k . Величина Q задается следующим уравнением:

$$Q = h^2 + k^2$$

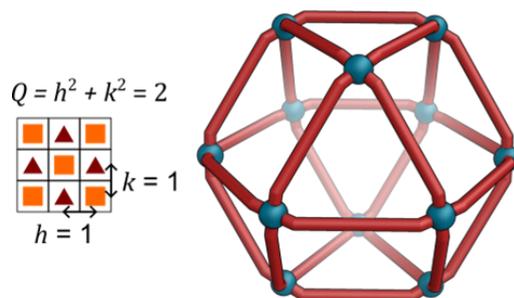
Часть сетки для структуры с $h = 2$ и $k = 4$ представлена ниже.



Наименьшая возможная структура в этом ряду – октаэдр, где $Q = 1$, и $(h, k) = (0, 1)$ или $(1, 0)$. У него 6 вершин, 8 треугольных граней, и 12 ребер. Ближайшие треугольники находятся в квадратной сетке на расстоянии сдвига на одну ячейку в одном направлении.



Второй по величине структурой является кубоктаэдр, где $Q = 2$. При этом ближайшие треугольники находятся в квадратной сетке на расстоянии сдвига на одну ячейку в каждом направлении.



3.3 Заполните столбец в таблице для $Q = 2$, указав число вершин, V , число ребер E , общее число граней, F , а также число квадратных граней, F_4 .



Q	1	2
(h, k)	(0, 1) или (1, 0)	(1, 1)
V	6	
E	12	
F	8	
F_3	8	8
F_4	0	

Все структуры подчиняются следующим правилам:

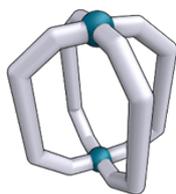
$$V - E + F = 2$$

$$V = 6Q$$

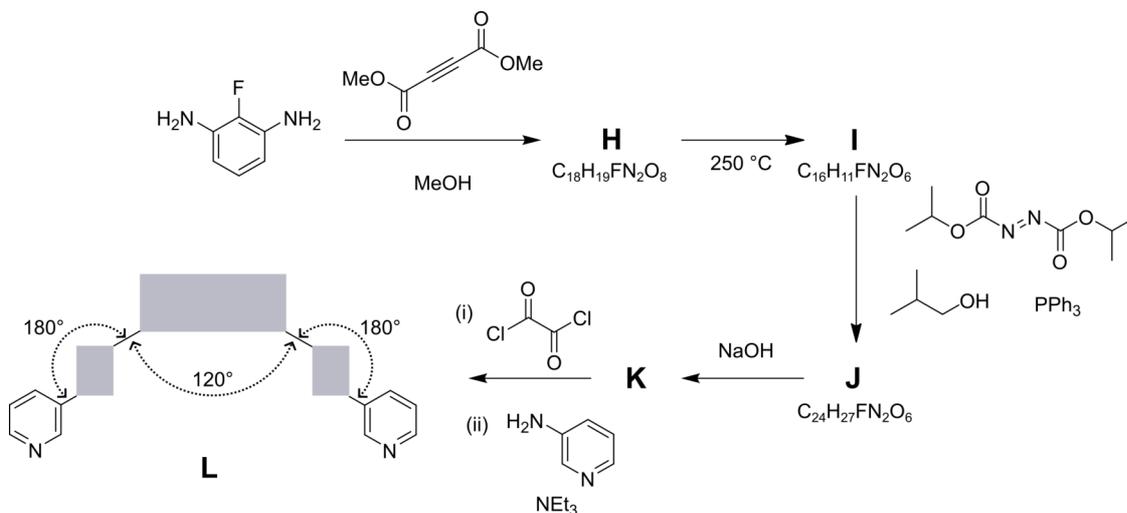
$$F - V = 2$$

3.4 Заполните таблицу для третьей наименьшей структуры, где $Q = 4$.

Q	4
(h, k)	
V	
E	
F	
F_3	8
F_4	



В отличие от крупных структур, очень маленькие структуры, содержащие два атома металла и четыре лиганда получили название "фонарики". Эти структуры по своей форме напоминают традиционные фонари, используемые на Дубайском фестивале огней. Фонарики образуются лигандами, аналогичными **L**, в которых реализуются две параллельные $N \rightarrow Pd$ связи. При этом лиганд **L** обладает двумя плоскостями симметрии и способен принимать плоскую конформацию с указанными углами.

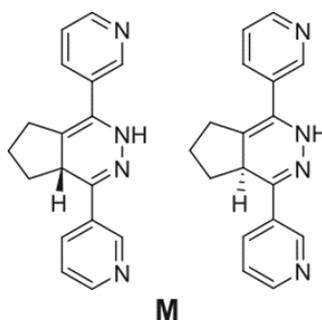


Подсказка:

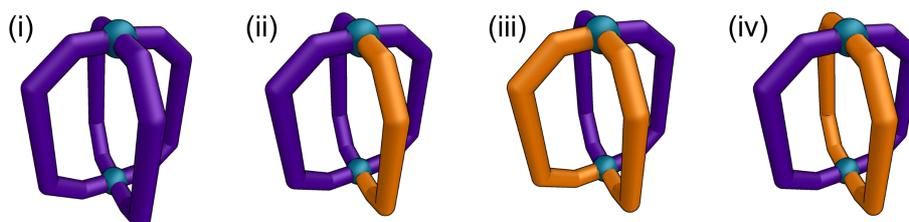
- Превращение соединения **H** в **I** может также быть осуществлено с помощью катализа кислотами Льюиса.

3.5 Нарисуйте структуры соединений **H**, **I**, **J**, **K**, и лиганда **L**.

В отличие от симметричного лиганда **L**, хиральный лиганд **M** не симметричен и существует в виде пары *R*- и *S*-энантиомеров.

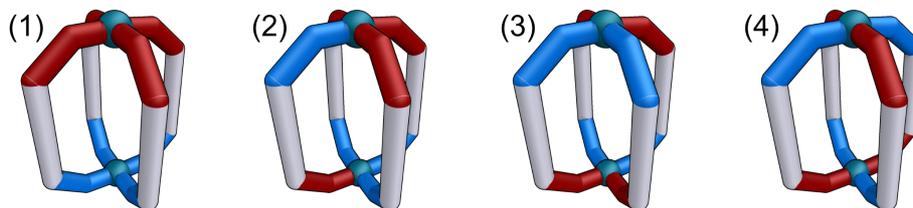


Из лиганда **M** можно сделать множество изомеров фонариков. Их можно классифицировать двумя способами. Изначально мы классифицируем по типам лигандов в структуре фонариков: (i) все одинаковые (*RRRR* или *SSSS*), (ii) один отличается (*RRRS* или *SSSR*), (iii) *цис-RRSS*, и (iv) *транс-RSRS*.





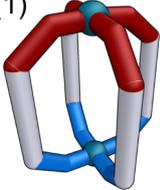
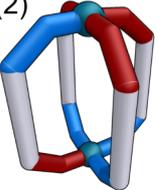
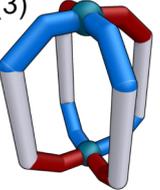
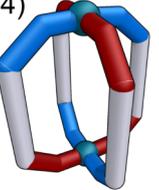
Во-вторых, два конца лиганда **M** не одинаковы: лиганд имеет голову (H) и хвост (T). Выделяют 4 категории структур в ориентации "голова-хвост": (1) все вверх (НННН), (2) три вверх (НННТ), (3) *цис*-ННТТ, и (4) *транс*-НТНТ.



Каждой из 16 возможных комбинаций соответствует ячейка в таблице. Некоторые комбинации приводят только к 1 изомеру, другие к нескольким. Все изомеры в одной комбинации являются либо хиральными, либо ахиральными.

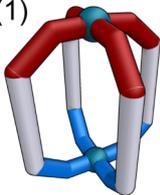
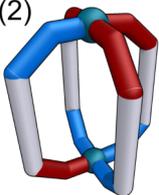
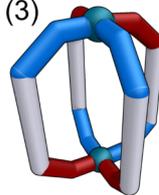
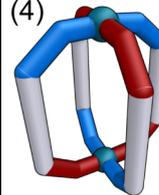
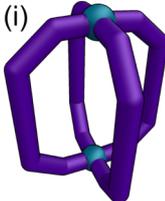
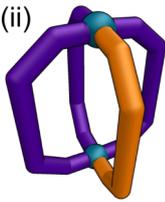
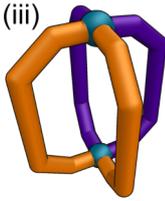
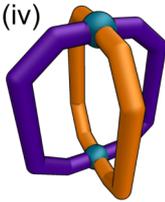


3.6 **Заполните** таблицу **указав "С"** для хиральных, и **"А"** для ахиральных изомеров. **Обратите внимание**, вы можете получить баллы за каждую верно приведенную структуру, однако за каждую неверно приведенную структуру вы получите штраф.

	(1)	(2)	(3)	(4)
(i)				
(ii)				
(iii)				
(iv)				



3.7 **Заполните** таблицу, вписав в соответствующие ячейки количества возможных изомеров для каждой комбинации.

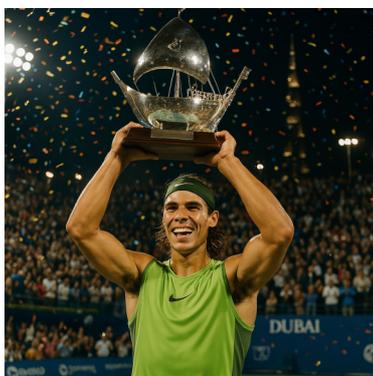
	(1) 	(2) 	(3) 	(4) 
(i) 		2		
(ii) 			4	
(iii) 				
(iv) 				



4. Жизнь теннисных мячей

6 баллов

4.1	4.2	4.3	4.4	Сумма
3	16	5	16	40



Эта задача посвящена невероятному Рафаэлю Надалю, настоящей иконе тенниса, который завершил свою выдающуюся карьеру в 2024 году.

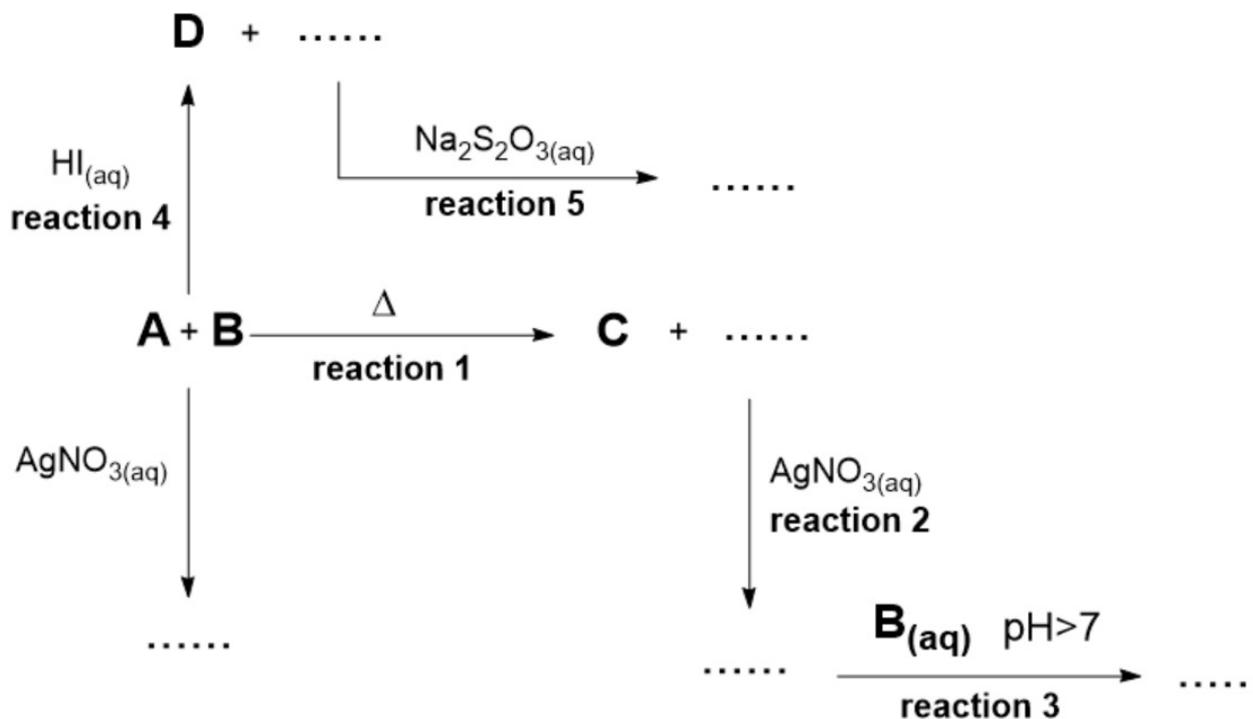
Dubai Tennis Championships - это престижный турнир, который ежегодно проводится в ОАЭ. Многие ведущие теннисисты мира, включая Рафаэля Надаля, Роджера Федерера, Новака Джоковича и Энди Маррея, завоевывали на нем титулы.

Состав теннисных мячей менялся на протяжении сотен лет. Чтобы обеспечить хороший отскок, внутри современных теннисных мячей создается давление выше атмосферного. Однако старые полые теннисные мячи просто содержали воздух при атмосферном давлении.

В этой задаче предположим, что внутренний радиус теннисных мячей $R = 3.0$ см остается неизменным в течение всего процесса нагнетания давления. Предположим, что воздух содержит 20% O_2 and 80% N_2 по объему. Считайте, что избыточное давление не приводит к растягиванию мяча.

4.1 Расчитайте массу m (в г) воздуха внутри старого теннисного мяча при $T_0 = 25$ °C.

Затем химики выяснили, как создать дополнительное давление внутри мяча с помощью реакции между соединениями **A** и **B**, которая в качестве продуктов дает газ **C** и другие негазообразные продукты.



Капсула со стехиометрической смесью (масса смеси $m_{\text{mix}} = 0.3389$ г) двух белых неорганических соединений **A** и **B** была помещена в мяч, наполненный воздухом при атмосферном давлении. При нагревании они полностью прореагировали внутри шара с образованием газа **C** и других продуктов (**reaction 1**), в результате чего общее давление внутри шара составило $p = 1.600$ атм (при 25°C). После реакции шар вскрыли и его содержимое растворили в воде. При капывании нитрата серебра в этот раствор дает белый осадок (**reaction 2**). Этот осадок можно частично растворить в концентрированном водном растворе **B**. Если повысить pH этой смеси, осадок полностью растворяется (**reaction 3**). Если ту же исходную капсулу **A+B** растворить в воде и добавить концентрированный раствор нитрата серебра, то образуется белый осадок массой $m_{\text{precipitate}} = 0.8224$ г, что примерно в два раза больше массы осадка, образовавшегося в **reaction 2**.

При растворении капсулы **A+B** в растворе HI образуется газ **D**, а раствор окрашивается в коричневый цвет (**reaction 4**). При последующем добавлении тиосульфата натрия эта окраска исчезает (**reaction 5**).

Плотности газов **C** и **D** отличаются не более чем на 10 %.

4.2 Напишите химические формулы соединений **A-D**.

4.3 Напишите уравнения **реакций 1-5** с коэффициентами.



Давление внутри современных теннисных мячей составляет $p_0 = 1.80$ атм. Они продаются в герметичной банке, причем давление в банке такое же, как и в мяче, чтобы газ не выходил при хранении.

Обычные мячи содержат воздух, а мячи премиум-класса - чистый N_2 . Когда банку открывают, начинается декомпрессия: газ выходит из мяча до тех пор, пока внутреннее давление не достигнет атмосферного. Предположим, что диффузия газа в мячи не происходит ни в какой момент времени. Энергия активации декомпрессии премиального шара равна $E_A = 50.0$ кДж моль⁻¹.

Скорость декомпрессии шара (атм/час) может быть описана уравнениями, аналогичными тем, что используются в химической кинетике. При температуре $T_0 = 25.0$ °C после вскрытия банки мячи премиум-класса декомпрессируются до $p_1 = 1.40$ атм через $t_1 = 241$ ч и до $p_2 = 1.19$ атм примерно через $t_2 = 21$ день. Начальная скорость декомпрессии обычных мячей на 10% выше, чем мячей премиум-класса.

4.4a Покажите расчетами, что процесс декомпрессии соответствует кинетике реакции первого порядка и **рассчитайте** константу скорости декомпрессии k_{N_2} для N_2 в ч⁻¹.

Примечание: если вы умничка и не смогли рассчитать ответ, используйте $k_{N_2} = 10^{-3}$ ч⁻¹ в дальнейших расчетах.

4.4b Рассчитайте константу скорости декомпрессии k_{O_2} для O_2 в ч⁻¹, **считая, что** скорость декомпрессии смеси газов равна сумме двух скоростей декомпрессии.

Помимо того, что сегодня проходит теоретический тур IChO 2025, сегодня также день полуфиналов на Уимблдоне. Аманда Анисимова начнет матч через $t_{\text{match}} = 12.0$ ч. По прогнозам, сегодня в Уимблдоне будет постоянная температура $T_w = 30.0$ °C. Предположим, что новый набор **мячей премиум-класса**, которые были изготовлены и помещены в банку при $T_0 = 25.0$ °C, открыли сейчас. Считайте, что температура мяча при открытии банки мгновенно возрастает до $T_w = 30.0$ °C.

4.4c Рассчитайте давление p_{start} (в атм) в мячах в начале матча.



5. Многоступенчатое флэш-опреснение с использованием солнечной энергии

6.5 баллов

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	Сумма
2	2	3	2	2	2	1	2	16

В засушливом климате ОАЭ пресная вода в дефиците. Для получения пресной воды страна полагается на опреснительные установки, работающие на солнечных батареях. На опреснительной установке в Дубае используется многоступенчатый процесс опреснения (MSF). При опреснении методом MSF морская вода нагревается, проходя через ряд теплообменников, что повышает ее температуру до температуры кипения при повышенном давлении. Когда давление снижается, перегретая морская вода частично испаряется, чтобы установилось новое равновесие с насыщенным паром - этот процесс известен под названием "флэш-опреснение".



Предположим, что морская вода в Дубае имеет температуру $T_0 = 25.00$ °C и представляет собой водный раствор NaCl с массовой долей, равной 3.45 масс. %. Считайте, что NaCl полностью диссоциирован в воде.

Температура кипения морской воды выше, чем чистой воды. Эбулиоскопическая константа $K_b = 0.5120$ К кг моль⁻¹.

5.1 Рассчитайте температуру кипения T (в °C) морской воды в Дубае при атмосферном давлении.

*Если вы умничка и не смогли рассчитать ответ, используйте для дальнейших расчетов температуру **373.50 K**.*

5.2 Рассчитайте массовую долю NaCl в воде, w_{NaCl} , температура кипения которой составляет $T_b = 378.00$ К.



5.3 Температура кипения морской воды также повышается при увеличении давления. **Рассчитайте** температуру кипения T (в °C) **морской воды из первого пункта 5.1** при давлении $p = 2.50$ атм. Теплота испарения воды составляет $E_{\text{vap}} = 2260$ кДж кг⁻¹ (40.716 кДж/моль).

На опреснительной станции камера для опреснения объёмом $V = 100$ л содержит 1.00 кг жидкой морской воды при температуре $T_1 = 90.0$ °C.

Затем в эту же камеру добавляют ещё 1.00 кг морской воды, предварительно нагретой до $T_2 = 110.0$ °C при высоком давлении. Снижение давления после добавления приводит к превращению части воды в пар.

После установления равновесия температура в камере составила $T_f = 97.0$ °C. Считайте, что потери энергии не было, а теплота испарения не зависит от температуры.

Удельная теплоемкость морской воды равна $C_p = 3.85$ кДж кг⁻¹ К⁻¹ и не зависит от температуры. Плотности морской воды $d = 1025$ кг м⁻³.

5.4 **Рассчитайте** количество n (в молях) испарившейся воды, предполагая, что теплота испарения не зависит от давления и что теплоемкостью водяного пара в камере можно пренебречь.

*Если вы умничка и не смогли рассчитать ответ, используйте значение **0.56 моль** для дальнейших расчетов.*

5.5 Предполагая, что **начальное** давление пара до добавления перегретой воды в камеру составляло $p_i = 0.690$ атм, **рассчитайте** конечное давление пара p_f (в атм) в камере. Считайте, что водяной пар - идеальный газ.

5.6 **Рассчитайте** тепловую энергию E (в кВт·ч), необходимую для нагревания 1.00 кг морской воды от $T_1 = 25.0$ °C до перегретой жидкости при $T_2 = 110.0$ °C.

*Если вы умничка и не смогли рассчитать ответ, используйте **0.1 кВт·ч** для дальнейших расчетов.*

5.7 Опреснительная станция производит 50000 м³ чистой воды в день. Станция пропускает дубайскую морскую воду через 30 циклов флеш-опреснения. В результате удаётся извлечь 85 % имеющейся воды. **Рассчитайте** массу m (в кг) используемой за день дубайской морской воды.

*Если вы умничка и не смогли рассчитать ответ, используйте **6.0 · 10⁷ кг** для дальнейших расчетов.*



Опреснительные станции эффективно используют теплообменники для экономии энергии. Считайте, что общая энергия, необходимая станции, равна энергии, необходимой для нагревания всей морской воды от $T_1 = 25.0\text{ }^\circ\text{C}$ до $T_2 = 110.0\text{ }^\circ\text{C}$.

5.8 Предполагая, что солнечная панель площадью 10 м^2 имеет среднюю мощность 2.00 кВт в течение 12 рабочих часов каждый день, а КПД теплопередачи составляет 67% , **рассчитайте** количество панелей N , необходимых для станции.



6. Солнечная конверсия и снижение выброса CO₂

6 баллов

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	Сумма
5	2	3	3	3	2	4	22

Для решения этой задачи используйте следующие данные. Считайте, что изменения энтальпии и энтропии в реакциях не зависят от температуры.

	CO ₂ (г)	CO(г)	O ₂ (г)	Zn(тв)	Zn(ж)	Zn(г)	ZnO(тв)
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж·моль ⁻¹	-393.5	-110.5			6.5	130.4	-350.5
S°_{298} , Дж· моль ⁻¹ ·К ⁻¹	213.8	197.7	205.1	41.7	50.8	161.0	43.7
Температура плавления, К				692.7			2247
Температура кипения, К					1180		

Фотохимическое восстановление углекислого газа является перспективным подходом как для конверсии солнечной энергии, так и для снижения содержания CO₂ в атмосфере. Существует несколько способов преобразования CO₂ в CO и другие полезные вещества.

Прямое разложение

Прямое разложение CO₂ на CO и O₂ – сильно эндотермический процесс, требующий большого количества энергии – тепла или света.

6.1 Оцените температуру (в К), при которой в равновесии при постоянном общем давлении 1 бар половина CO₂ разлагается.

Каталитическое разложение



Использование каталитических систем металл/оксид металла позволяет значительно снизить температуру разложения CO_2 и облегчает разделение газообразных продуктов за счет использования термохимических циклов.

Рассмотрим каталитический цикл на основе системы Zn/ZnO , состоящий из двух реакций. Итоговый результат этих реакций состоит в разложении CO_2 на CO и O_2 . **Reaction 1** экзотермична, а **Reaction 2** сильно эндотермична: реагенты необходимо нагреть до нужной температуры.

6.2 Напишите уравнения **Reaction 1** и **Reaction 2** с коэффициентами.

Рабочая температура для **Reaction 1** составляет 1073 K.

6.3 Рассчитайте константу равновесия, K , для **Reaction 1** и **найдите** степень превращения CO_2 , x , при этой температуре.

Reaction 2 осуществляется при гораздо более высокой температуре, 2000 K.

6.4 Рассчитайте равновесное давление кислорода $p(\text{O}_2)$ в барах при этой температуре.

Фотокаталитическое восстановление

Фотокаталитическое восстановление CO_2 водой напоминает фотосинтез в природе. Растения превращают CO_2 в углеводы, которые служат источником энергии, но человеческой цивилизации для производства энергии необходимы углеводороды. На пути от CO_2 до C_xH_y существует множество возможных промежуточных продуктов восстановления CO_2 .

6.5. Заполните таблицу формулами **одноуглеродных** частиц, образующихся при восстановлении CO_2 , и содержащих в дополнение к **одному атому С** либо атомы Н, либо атомы О, либо и те, и другие одновременно. Указана степень окисления углерода в каждом соединении. Для степени окисления +2 приведите формулы как аниона («**anion**»), так и нейтральной молекулы («**neutral molecule**»). В каждом поле **приведите** только одну частицу.

+3	+2 (анион)	+2 (нейтральная молекула)	0	-2	-4



Видимый свет ($400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$) составляет более 40% от общего количества солнечного излучения, достигающего Земли. Свет может поглощаться полупроводниками или красителями, что приводит к электронному возбуждению, которое может способствовать окислительно-восстановительным реакциям. Здесь приведены значения ширины запрещённой зоны некоторых распространённых полупроводников.

Полупроводник	CdS	Ge	Si	SiC	WO ₃	ZrO ₂
Ширина запрещенной зоны, эВ	2.4	0.67	1.1	3.2	2.8	5.0

6.6 Отметьте галочкой, какой(ие) полупроводник(и) может(гут) возбуждаться видимым светом, становясь потенциальным(и) фотокатализатором(ами). **Подтвердите** свой ответ расчётами.

В одном из первых экспериментов по фотокатализу через суспензию полупроводника SiC в порции воды объёмом $V = 100 \text{ мл}$ пропускали CO₂ со скоростью $\nu = 3.0 \text{ л мин}^{-1}$ ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ атм}$). Суспензию облучали лампой мощностью $P = 500 \text{ Вт}$ ($\lambda = 365 \text{ нм}$) в течение времени $t = 7 \text{ ч}$. После облучения раствор содержал $c(\text{HCHO}) = 1.0 \times 10^{-3} \text{ М}$ и $c(\text{CH}_3\text{OH}) = 5.4 \times 10^{-3} \text{ М}$.

Кажущийся квантовый выход ϕ определяется как:

$$\phi = \frac{N_e}{N_i},$$

где N_e — число переданных электронов, а N_i — число падающих фотонов.

6.7 Рассчитайте общую степень конверсии CO₂, η , и кажущийся квантовый выход фотокаталитического восстановления, ϕ .



7. Дубайская сырая нефть

7 баллов

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	Сумма
8	2	3	1	8	22

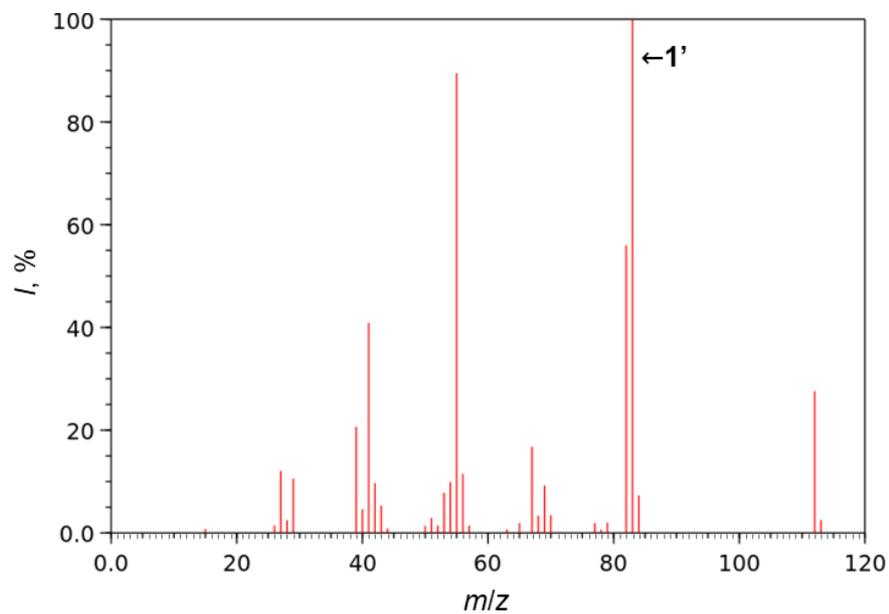
Нефтяная промышленность играет важную роль в экономике ОАЭ. Нефть, называемая "дубайской сырой", является эталоном мировых цен на нефть. Нефть представляет собой сложную смесь органических соединений, в основном углеводородов, а также небольшого количества S, N и O-содержащих соединений.

Углеводородный состав нефти характеризуется числом PONA. Расшифровка аббревиатуры: *P* - парафины (алканы), *O* - олефины (алкены), *N* - нафтены (циклоалканы) и *A* - ароматика (арены). Одним из методов определения состава нефти является газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХ-МС).

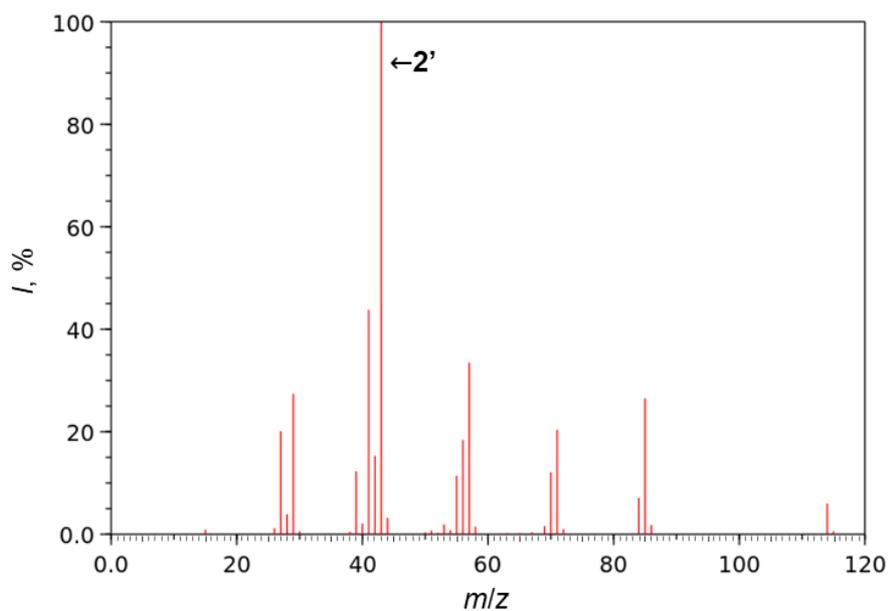
Ниже приведены масс-спектры (ионизация электронным ударом, *I* - относительная интенсивность) четырех углеводородов **1-4** из дубайской сырой нефти. Среди них **линейный** алкан **P**, **линейный** алкен **O**, **монозамещенный** циклоалкан **N** и арен **A**. Алкен **O** не имеет *цис-транс*-изомеров. **1'-4'** - осколочные ионы.



Соединение 1

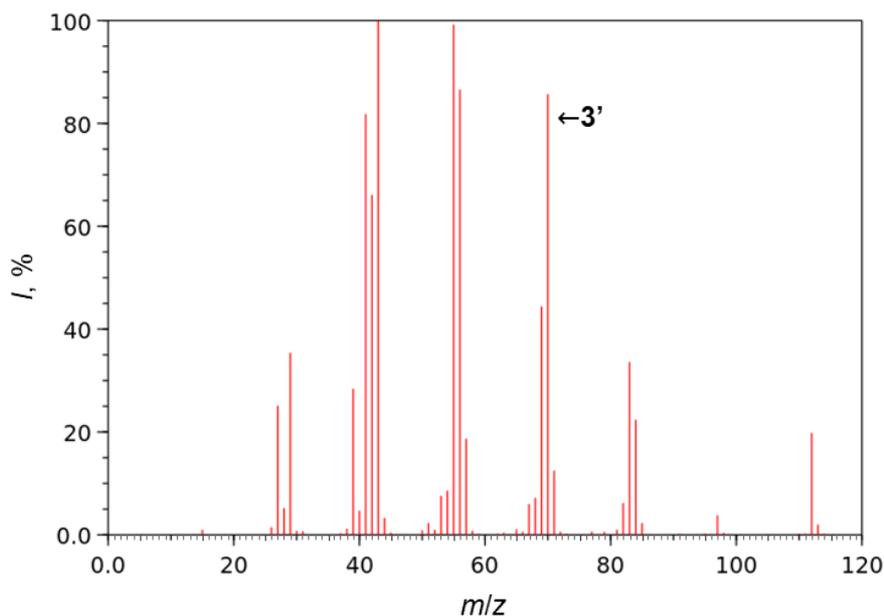


Соединение 2

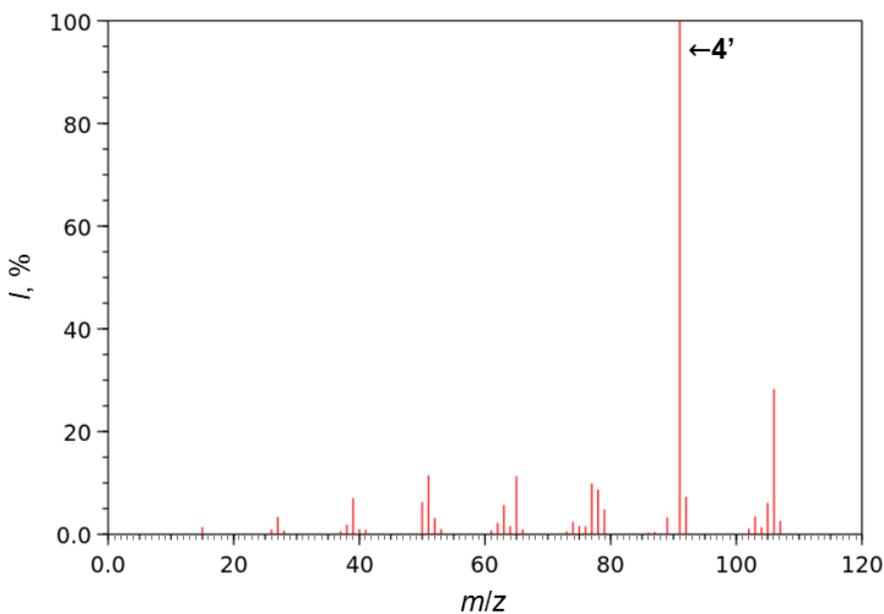




Соединение 3



Соединение 4



7.1 **Нарисуйте** структуры **1-4** и **1'-4'**. Если вы умничка и не можете определить структуру(ы) **1-4**, **напишите** соответствующий буквенный код (**P/O/N/A**) и молекулярную формулу.

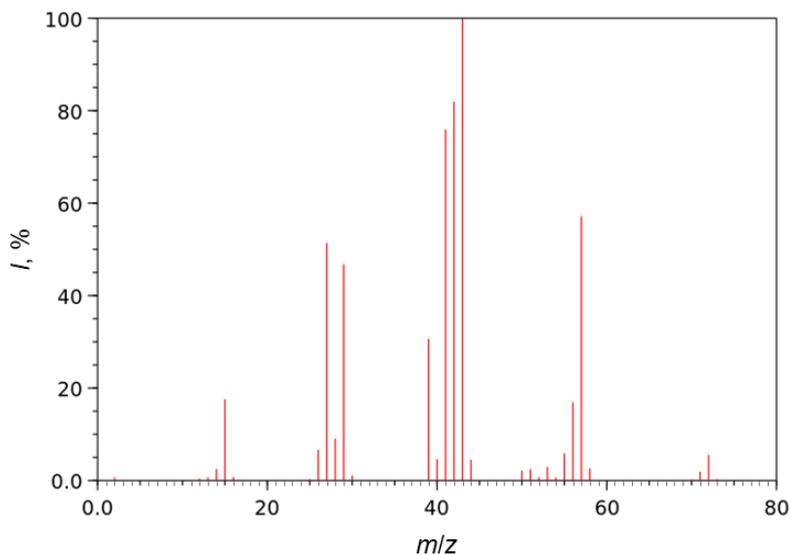
Подсказка: частица 3' образуется в результате перегруппировки МакЛафферти.

Чтобы различать изопарафины (изоалканы, *I*) и *n*-алканы для более точного описания состава сырой нефти, можно использовать число *PIONA*. Ниже приведены два масс-

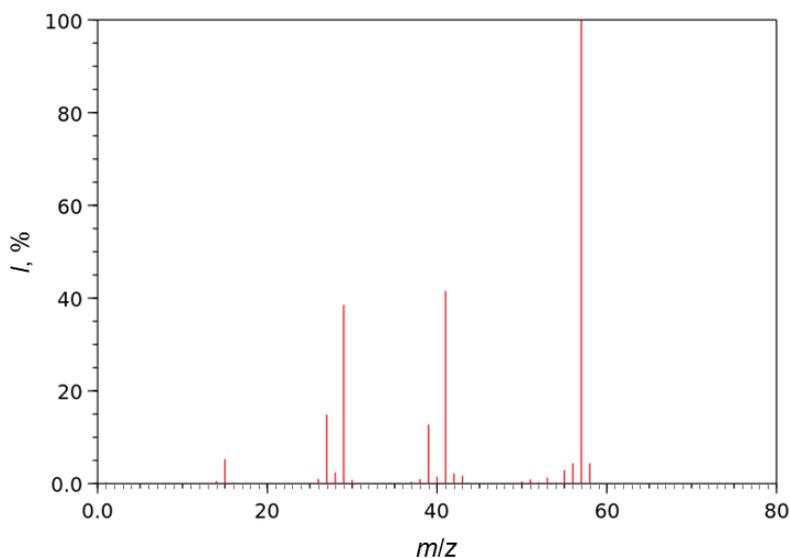


спектра разветвленных алканов **5** и **6**. В масс-спектре **6** пик $[M+1]^+$ имеет интенсивность *около* 5.4% от интенсивности пика $[M]^+$ молекулярного иона.

Соединение 5



Соединение 6



7.2 Нарисуйте структурные формулы соединений **5** и **6**.

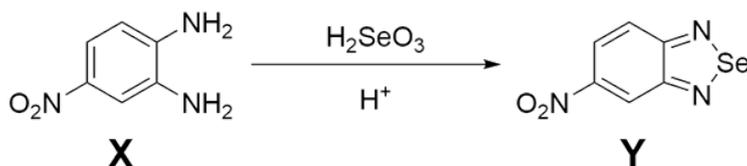


Сырая нефть классифицируется по содержанию серы как "сладкая" (<0.5 % по массе) и "кислая" (>0.5 % по массе). Образец дубайской сырой нефти ($\rho = 871 \text{ г дм}^{-3}$) объемом $V = 115 \text{ мкл}$ был полностью сожжен. Полученную газовую смесь пропустили через раствор H_2O_2 , содержащий избыток $\text{Ba}(\text{OH})_2$, что привело к образованию $m = 1.395 \text{ г}$ белого осадка. При подкислении HNO_3 масса осадка уменьшилась на 98.95 %.

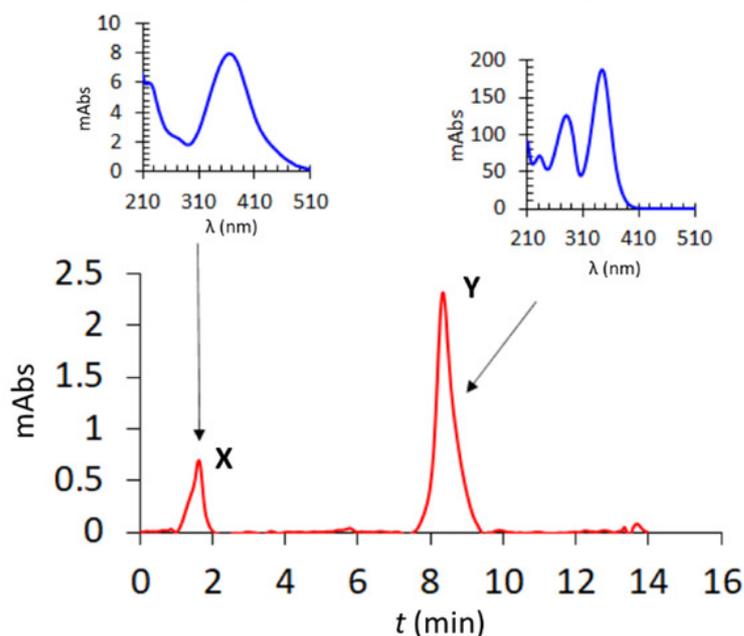
7.3 Рассчитайте массовую долю серы ($w(\text{S})$, масс. %) в дубайской сырой нефти.

Помимо серы, сырая нефть содержит следовые количества селена, который переходит в воду, используемую при переработке. В водных растворах селен существует в виде SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-} .

Концентрация SeO_3^{2-} может быть определена хроматографически с помощью его селективной реакции с диамином **X** в кислых условиях с образованием пiazоселенола **Y**. Эта реакция протекает количественно только в определённом диапазоне pH.



X и **Y** имеют разное время удерживания (t), как показано на хроматограмме ниже. Также приведены спектры поглощения **X** и **Y** (1 mAbs соответствует оптической плотности $A = 0.001$).



7.4 Отметьте галочкой оптимальную длину волны (λ) для измерения оптической плотности при хроматографировании.

270 нм 300 нм 350 нм 510 нм

Подкисленный водный раствор, полученный в ходе процесса рафинирования, содержащий SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-} (**раствор 1**), был проанализирован следующим образом. Образец объемом 9.50 мл смешали с 0.50 мл водного раствора **X** (300 мкМ, избыток), получив **раствор 2**.

Измерили площади, S , каждого пика хроматограммы. Эти площади пропорциональны количеству соответствующей частицы в исследуемом растворе. В холостом эксперименте при тех же условиях с водой, не содержащей Se, площадь пика **X**, $S(\text{X})$ от свободного диамина, составила 0.825 mAbs·мин. Проведение аналогичных измерений с известными количествами SeO_3^{2-} показало, что площадь пика для **Y** зависит от концентрации Se (мкМ) следующим образом: $S(\text{Y}) = 1.21 \cdot c(\text{Se})$.

Измерения для Se-содержащего образца (**раствор 2**) проводились при различных значениях pH, полученных добавлением четырех различных сильных кислот. Отношения площадей пиков $S(\text{X})/S(\text{Y})$ для этих измерений приведены в **таблице ниже**. Считайте, что все реакции достигли равновесия.



Таблица. $S(X)/S(Y)$, измеренные при различных значениях pH в присутствии четырех сильных кислот

pH	3.0	2.0	1.5	1.0	0	-0.50
HNO ₃	1.523	3.334	5.454	7.783	10.232	13.450
HCl	0.634	0.538	0.523	0.523	0.581	0.782
HBr	0.523	0.377	0.368	0.368	0.399	0.546
HI	1.722	2.223	5.114	8.123	11.736	15.780

Подсказка: Для решения этого вопроса вам понадобятся только два значения из таблицы.

7.5 Рассчитайте концентрации частиц, содержащих селен ($c_0(\text{SeO}_3^{2-})$, $c_0(\text{SeO}_4^{2-})$ в мкМ) в **растворе 1**.



8. Угарный газ: смертельный яд или перспективное терапевтическое средство?

7.5 баллов

8.1	8.2	8.3	8.4	8.5	8.6	8.7	8.8	8.9	Сумма
4	1	6	3	2	2	4	8	5	35

Монооксид углерода - токсичный газ, поскольку он связывается с гемоглобином и блокирует связывание кислорода. Основным источником CO является неполное сгорание моторного топлива. Поэтому многие выхлопные системы оснащены каталитическими конвертерами, которые удаляют CO и другие опасные соединения, включая несгоревшие углеводороды и оксиды азота (NO_x), образуя в основном водяной пар, диоксид углерода и азот.

8.1 Напишите уравнения реакций с коэффициентами, происходящих со следующими веществами в конвертере. **Отметьте** галочкой нужное поле, чтобы показать, был(и) ли атом(ы) углерода или азота окислен(ы) "**Ox**" кислородом, восстановлен(ы) "**Red**" или остался(лись) в той же степени окисления "**Same**". Пожалуйста, не учитывайте любые реакции между выхлопными газами.

- (a) CO
- (b) Несгоревший углеводород C_xH_y
- (c) Оксиды азота NO_x

Каталитические конвертеры содержат наночастицы благородных металлов, которые выступают в роли катализаторов, иммобилизованных на дешевом материале с высокой площадью поверхности, таком как Al_2O_3 .

В одном из экспериментов в трубчатом реакторе использовали катализатор массой $m(\text{cat.}) = 0.10$ г, содержащий $w(\text{Pd}) = 10$ масс. %. Газы пропускали над катализатором непрерывным потоком. Струя газа CO со скоростью $v(\text{CO}) = 10$ мл мин⁻¹ перед входом в реактор смешивалась со струей воздуха (состав 20% O_2 , 80% N_2), при $T = 273.15$ К и $p = 1.00$ атм.

8.2 Рассчитайте скорость потока v (в мл мин⁻¹) воздуха, необходимую для того, чтобы реагенты находились в стехиометрическом соотношении.



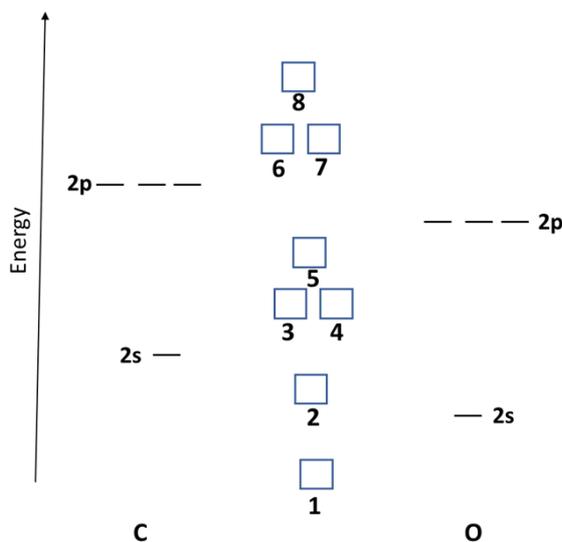
Считайте, что 10% атомов Pd в наночастицах находятся на поверхности. Считайте, что конверсия CO в CO₂ составила $\eta = 70\%$.

8.3 Рассчитайте число молекул CO₂, N , образовавшихся через $t = 1$ ч в расчете на один поверхностный атом Pd.

Наночастицы рутения являются эффективными катализаторами сжигания CO. Взаимодействие между молекулами CO и атомами Ru на поверхности происходит двумя способами:

1. σ -связь через неподеленную электронную пару на атоме углерода;
2. π -взаимодействие через перекрывание валентных d-орбиталей Ru и молекулярных орбиталей CO.

8.4 Диаграмму МО для CO **заполните** электронами, а в таблице **укажите** тип перекрывания (σ/π) для образования каждой МО.



МО	1	2	3	4	5	6	7	8
Тип перекрывания (type of overlap)								



8.5 Как влияет π -взаимодействие Ru–CO на прочность связей Ru–CO и C–O? **Отметьте галочкой** правильный ответ.

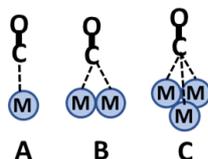
(i) Прочность связи Ru–CO:

- увеличивается "in"
- уменьшается "dec"
- не изменяется "nc"

(ii) Прочность связи C–O:

- увеличивается "in"
- уменьшается "dec"
- не изменяется "nc"

Адсорбированные молекулы CO обладают сильным поглощением в ИК-области, обусловленным валентными колебаниями C–O. Ниже показаны три способа связывания CO, адсорбированного на поверхности металла, при которых CO может взаимодействовать с одним или большим количеством атомов металла. Сингалы в ИК-спектрах у свободного CO и у CO, связанного тремя упомянутыми способами наблюдались при волновых числах 1850, 1930, 2100 и 2143 cm^{-1} .



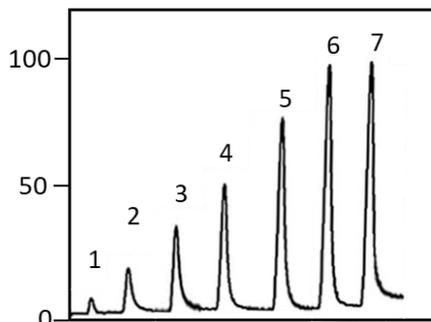
8.6 **Отметьте галочкой**, какое волновое число соответствует каждому режиму адсорбции (**A**, **B** и **C**) и свободному CO.

Дисперсность металлического катализатора определяется долей его атомов, находящихся на поверхности. Дисперсность можно определить с помощью импульсной хемосорбции CO, поскольку CO избирательно адсорбируется на поверхностных атомах. Равные количества CO впрыскиваются, и из каждого такого импульса адсорбируется определённое количество. Оставшееся количество измеряется детектором, и пик, площадь которого коррелирует с количеством неадсорбированного CO из каждого импульса, отображается на графике, как показано ниже. Впрыскивание продолжается до тех пор, пока CO не перестанет адсорбироваться.

В одном из экспериментов использовались впрыски объемом по 50 мкл, состоящие из 10 об. % CO в He, при 25 °C и 100 кПа. Использовалось 15 мг катализатора,



состоящего из 10 масс. % Ni на носителе Al₂O₃. Считайте, что одна молекула CO адсорбируется на каждом поверхностном атоме Ni.



№ импульса (ось x)	1	2	3	4	5	6	7
Доля (%) впрыска, оставшаяся неадсорбированной (ось y)	4	10	20	50	80	100	100

8.7 Рассчитайте долю (%Ni) атомов Ni на поверхности.

Несмотря на токсичность при высоких концентрациях, при содержании 10-250 ppm CO проявляет противовоспалительные свойства. Пролекарства - молекулы, высвобождающие CO (CORM), предназначены для доставки эффективных доз CO в ткани в ответ на внешнее воздействие. Карбонильные комплексы Mn(I) оказались перспективными в качестве фото-CORM, поскольку они могут высвободить CO под воздействием света.

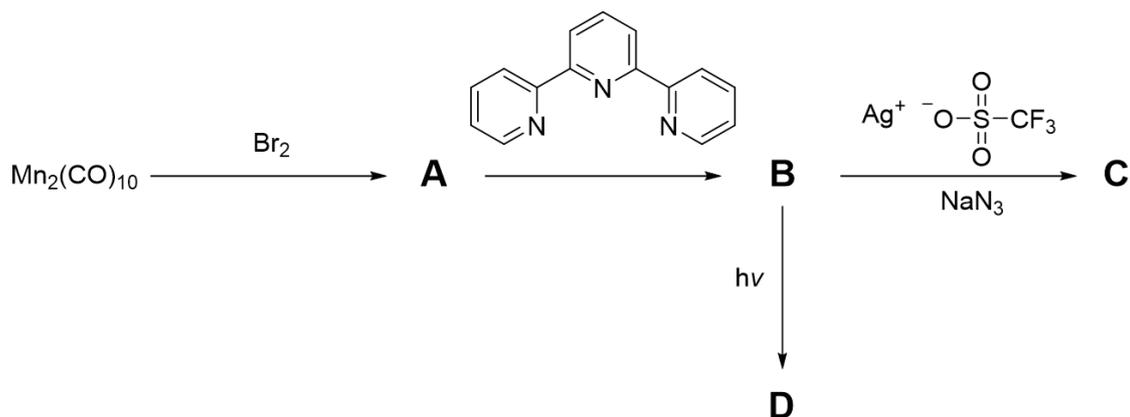
Соединения **A-D** представляют собой нейтральные карбонильные комплексы Mn(I).

В веществах **B**, **C** и **D** нет лигандов CO, находящихся в *транс*-положении по отношению друг к другу.

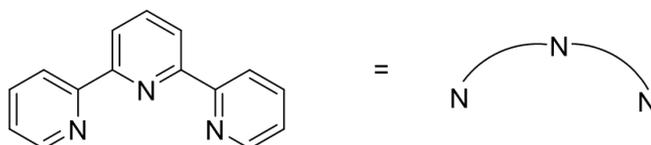
ИК-спектр **C** содержит полосу при 2042 см⁻¹ в дополнение к полосам валентных колебаний CO. Таблица с количеством полос валентных колебаний CO в ИК-спектрах карбонильных комплексов металлов приведена в разделе справочных материалов в начале комплекта.



Соединение	% Mn по массе	Число полос валентных колебаний CO
A	19.98	3
B	12.15	3
C	13.26	3
D	12.95	2



Для простоты лиганд можно изобразить следующим образом:



8.8 Нарисуйте структуры соединений **A-D**, ясно указав их пространственное строение. Если соединение хиральное, необходимо нарисовать только один энантиомер.

Соединение **C** реагирует с алкинами, и это можно использовать для введения меток в белки. Это известно как неорганическая клик-реакция (iClick).



В ходе превращения **C** в **E** полоса при 2042 см^{-1} в ИК-спектре **C** исчезает. В ИК-спектре **E** появляются две новые полосы $\text{C}=\text{O}$ в диапазоне $1735\text{-}1725 \text{ см}^{-1}$. Еще через 6 ч соединение **E** превращается в соединение **F**, которое имеет только одну полосу $\text{C}=\text{O}$ в диапазоне $1735\text{-}1725 \text{ см}^{-1}$. Соединение **G** не содержит марганца и имеет две плоскости симметрии.



8.9 Нарисуйте структуры соединений **E**, **F** и **G**, ясно указав их пространственное строение. Если соединение хиральное, необходимо нарисовать только один энантиомер.



9. Ферменты и кофакторы

7 баллов

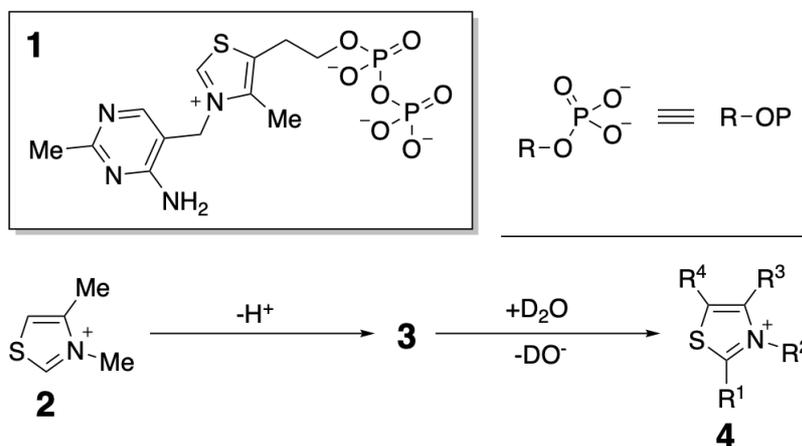
9.1	9.2	9.3	9.4	9.5	9.6	Сумма
2	6	2	6	10	10	36

В ответах на все вопросы в этой задаче **стереохимия не требуется**;

Фосфатную группу можно обозначить сокращенно как «OP» (см. схему ниже).

Транскетолаза (ТК) и трансальдолаза (ТА) — ферменты, катализирующие расщепление связи С–С. ТК содержит в активном центре кофактор тиаминпирофосфат **1**, производное витамина В1.

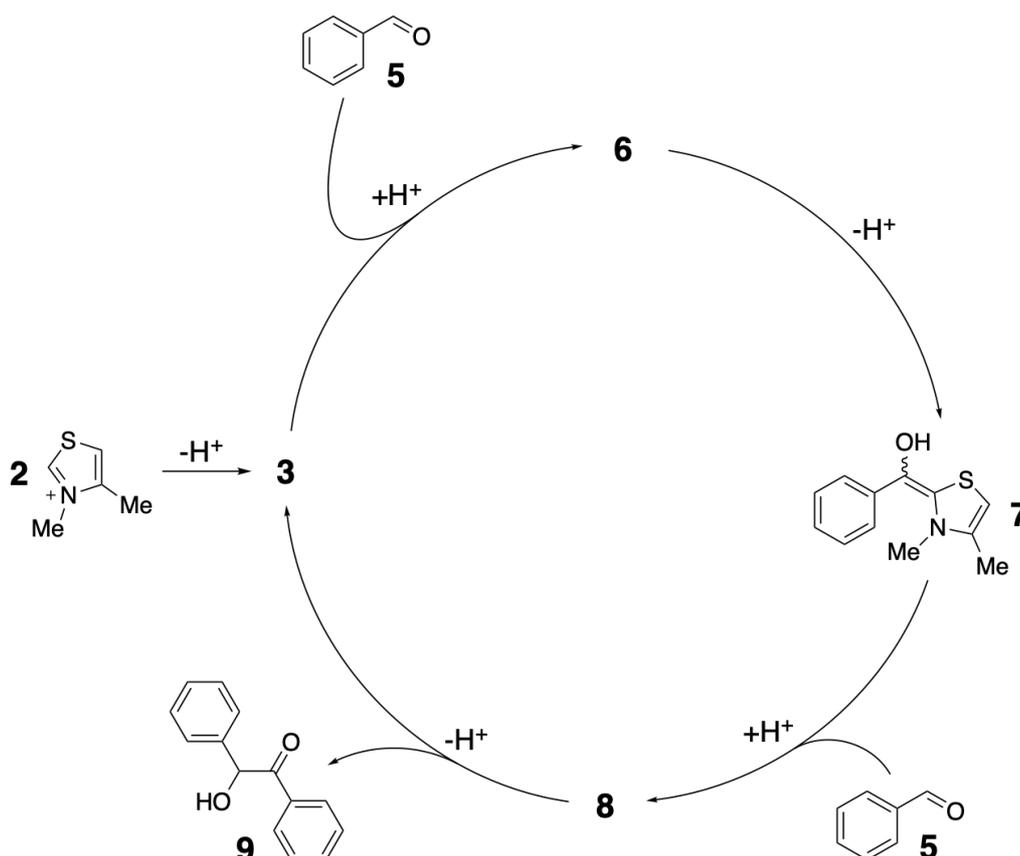
Бреслоу с коллегами изучали катион **2** в качестве модели кофактора **1**, чтобы продемонстрировать наличие у тиамина кислотных свойств. Катион **2** претерпел **однократный** обмен H/D в D₂O, что привело к образованию продукта **4** через промежуточное соединение **3**.



9.1 Из структур в листе ответов **выберите** ту, которая соответствует соединению **4**. Поставьте галочку в нужную ячейку.



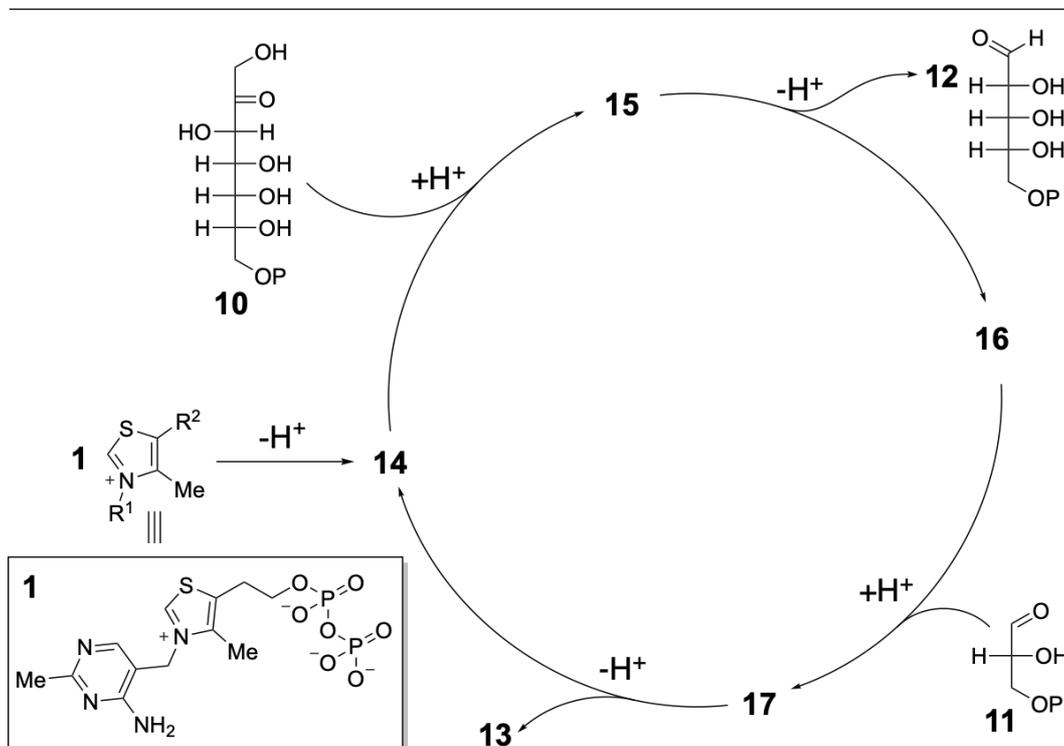
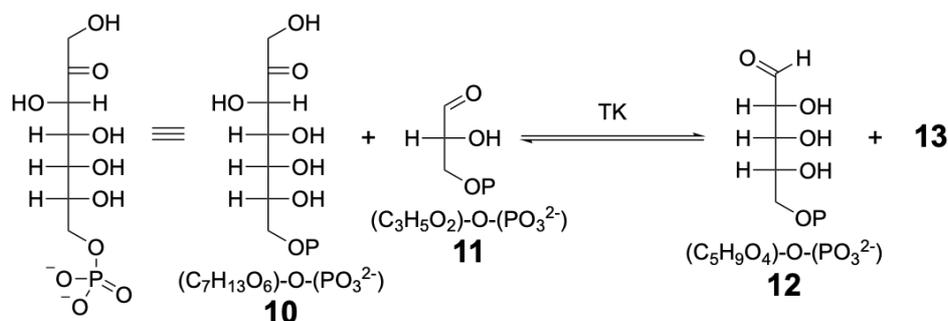
Соединения, подобные **3**, находят широкое применение в органокатализе. При образовании каталитических количеств **3** в растворе бензальдегида **5**, происходит реакция конденсации, которая приводит к продукту **9** посредством показанного каталитического цикла.



9.2 Нарисуйте структуры соединений **3**, **6** и **8**. Интермедиаты **6** и **8** являются катионами. В этом каталитическом цикле нет перегруппировок.



Альдоза — это сахар, содержащий альдегидную группу. Кетоза — это сахар, содержащий кетогруппу. Фермент ТК содержит **1** в качестве кофактора, который катализирует перенос двухуглеродного фрагмента от кетозы к альдозе посредством каталитического цикла, представленного ниже.

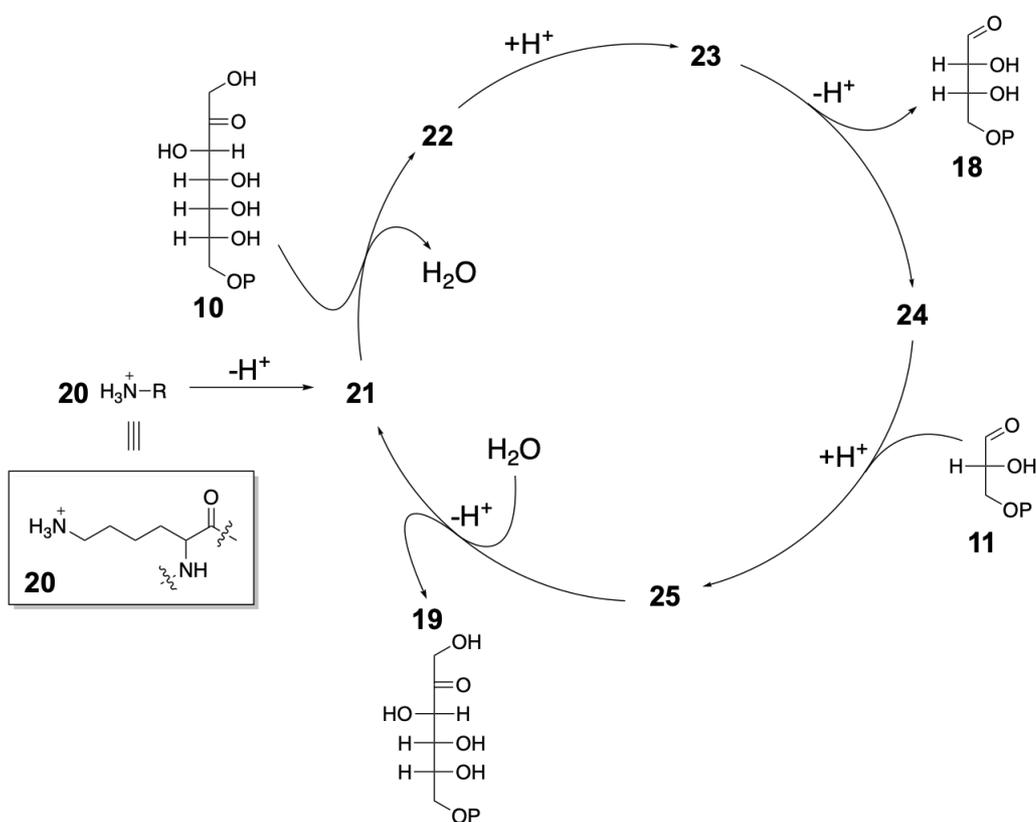
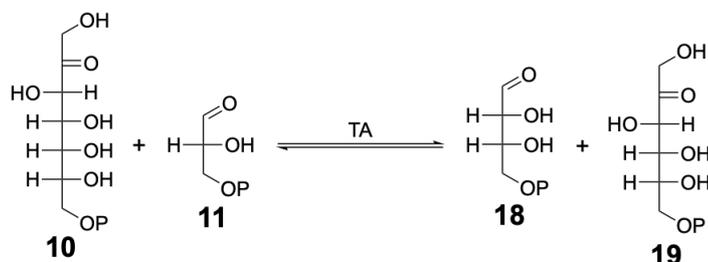


9.3 Нарисуйте структуру **13** .

9.4 Нарисуйте структуры промежуточных соединений **15** - **17**



Фермент ТА катализирует перенос трёхуглеродного фрагмента от кетозы к альдозе. Остаток аминокислоты лизина **20** в активном центре ТА отвечает за активность фермента.



9.5 Нарисуйте структуры промежуточных соединений **21 - 25**. Вещества **23** и **25** имеют одинаковые функциональные группы.

TK и TA используются в некоторых организмах для превращения **пяти молекул** трехуглеродных сахаров в **три молекулы** пятиуглеродных сахаров .

9.6 Предложите последовательность реакций для этого превращения. **Обозначайте** все сахара буквой, за которой следует число. **Используйте** букву **A** для альдоз и букву **K** для кетоз. **Используйте** число, равное числу атомов углерода в сахаре; см. пример ниже (например, представьте структуру **10** как **K7**; использование



полных структурных формул не требуется). Число атомов углерода в промежуточных веществах при образовании сахаров составляет **от 3 до 7 включительно**. В этом пути **нет ферментативных стадий**.

В качестве катализатора для каждой стадии **укажите** ТА либо ТК. **Игнорируйте** реакции фосфорилирования, дефосфорилирования и изомеризации. Учтите, что помимо трансальдозазной активности, ТА также проявляет альдозазную активность, приводящую к образованию только одного продукта. Любой пятиуглеродный сахар (А5 или К5) является приемлемым конечным продуктом всего процесса. **Используйте** тот же стиль, что и на рисунке ниже .

