

# **55-ая Международная химическая Олимпиада**



## **Отборочный теоретический тур**

**Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова**

**16 июня 2023 г.**

## Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 10 задач с листами ответов и занимает 43 страницы.
- Максимально возможная сумма баллов – 60.
- На выполнение заданий Вам отводится **5 часов**.
- Начинайте работу после команды «Старт».
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства.
- **Записывайте решение только в листы ответов. Обратную сторону листов с заданиями можно использовать в качестве черновика. Черновики не оцениваются.**
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение 1 минуты, Ваш результат за всю олимпиаду будет аннулирован.

Желаем Вам удачи!

## Периодическая таблица

1													18					
1 H 1.008	2		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: auto;">                     атомный номер  <b>Символ</b>                      атомная масса                 </div>										13	14	15	16	17	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	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	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 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	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 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -	
87 Fr -	88 Ra -	89-103	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 -	

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 -

Фамилия

### Список задач

Название	Баллы
1. Неорганическая химия	7
2. <i>Китинная</i> электрохимия	7
3. ЭПР	4
4. Орбитальная симметрия	5
5. Радикальные реакции в полном синтезе	7
6. Электрохимический синтез	7
7. Изотопные эффекты	5
8. Урановый минерал	6
9. Углеродная нейтральность	6
10. Биохимия	6

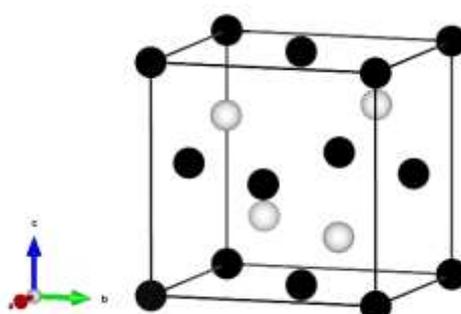
Всего – 60

### Задача 1. Неорганическая химия

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	10	4	6	6	4	4	2	4	40
Оценка									

Неизвестный металл **X** растворяется в бромистоводородной кислоте с образованием красно-оранжевого раствора **X1**, при пропускании в который газа **Y** ( $d_{\text{Ne}} = 3.2$ ) выпадает бесцветный осадок **X2**. **X2** растворяется в избытке концентрированного раствора аммиака с образованием бесцветного комплекса **X3** с КЧ = 2. Полученный раствор на воздухе быстро приобретает окраску вследствие образования транс-изомера комплекса **X4** (КЧ = 6,  $\mu_{\text{эфф}} = 1.73$  мБ).

**X2** кристаллизуется в структурном типе сфалерита (см. рисунок). Известно, что значение  $2\theta = 44.58^\circ$  для серии плоскостей  $\{220\}$  и медном рентгеновском излучении ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ).



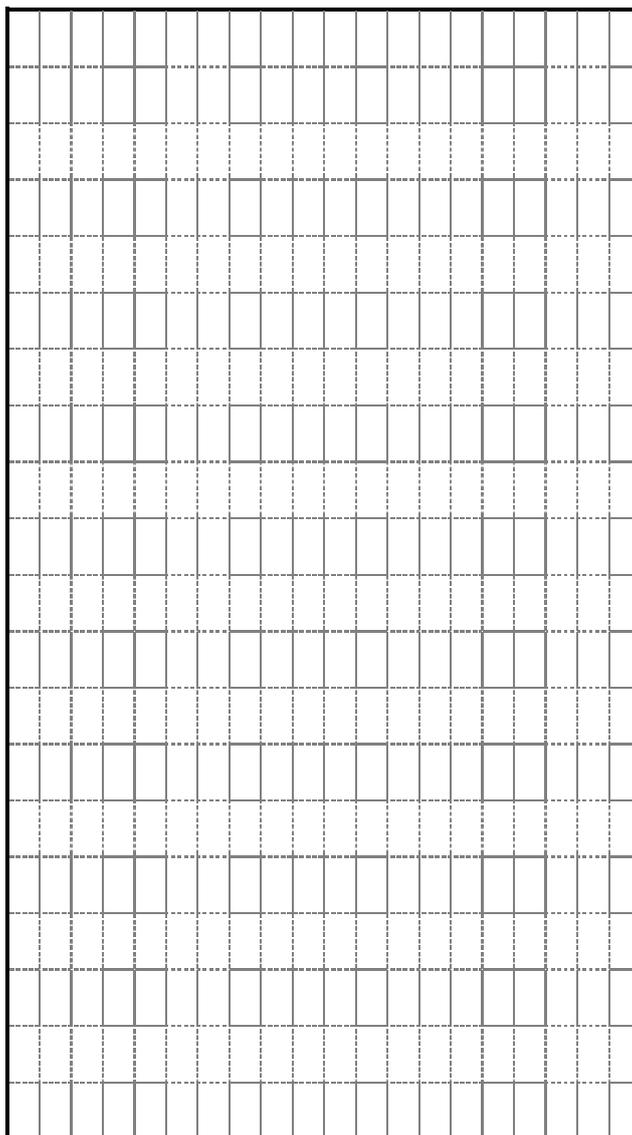
1. Определите неизвестные вещества и запишите упомянутые уравнения химических реакций

<b>X</b>		<b>X2</b>	
<b>Y</b>		<b>X3</b>	
<b>X1</b>		<b>X4</b>	

Растворение <b>X</b> в HBr
Образование <b>X2</b>
Растворение <b>X2</b> в конц. растворе аммиака
Образование <b>X4</b>



Диаграмма Фроста



4. Используя метод Гиллеспи предскажите строение  $\text{Y}$  и молекулы аммиака. Там, где это возможно, качественно укажите значения валентных углов ( $> / < / \approx 45^\circ, 90^\circ, 109^\circ 28', 120^\circ$ )

Y	$\text{NH}_3$
---	---------------

5. Рассчитайте значение ионного радиуса  $\text{X}^+$ , если известно, что  $r_{\text{ион}}(\text{Br}^-) = 1.92 \text{ \AA}$ .  
 При расчетах воспользуйтесь уравнением Брэгга-Вульфа, а также выражением для нахождения параметра кубической элементарной ячейки:

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda, \quad 1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$$

Фамилия

--

Металл **X** может растворяться в растворе цианида калия без доступа воздуха с выделением газа **F**. Если же растворить **X** в концентрированной азотной кислоте, и к водному раствору полученной соли прибавить цианид калия, то выделяется другой газ – **G**. Отношение плотностей газов **G** и **F** равно 26.

6. Определите неизвестные газы и запишите уравнения химических реакций их получения.

<b>F</b>		<b>G</b>	
----------	--	----------	--

Образование газа <b>F</b>
Образование газа <b>G</b>

Газ **G** проявляет псевдогалогенные свойства.

7. Запишите реакцию взаимодействия **G** с раствором щелочи.

--

При постепенном добавлении аммиачного раствора **X3** к раствору, полученному растворением **X** в цианиде калия без доступа воздуха, можно зафиксировать образование симметричных трехъядерных однозарядных комплексов **A** и **B**.

8. Изобразите строение ионов **A** и **B** (порядок не важен), если КЧ **X** равно 3.

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------



Фамилия

3. Какие частицы склонны к диспропорционированию при рН 0? Укажите продукты диспропорционирования. Рассчитайте константу равновесия для диспропорционирования указанной Вами частицы с минимальной степенью окисления Ru.

4. На диаграмме Пурбэ (E–рН) присутствует тройная точка между  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{HRuO}_5^-$  и  $\text{RuO}_4^-$  при рН 11. Рассчитайте  $pK_b$  для  $\text{HRuO}_5^-$ . Окисляет ли данная частица воду при рН 11 до  $\text{O}_2$  (остальные условия считайте стандартными)?  $E^\circ(\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}) = 1.23 \text{ В}$ .

Для анализа электрохимически активных веществ в растворе можно использовать метод циклической вольтамперометрии (ЦВА). Рассмотрим эксперимент, основанный на обратимом электрохимическом процессе перехода между аммиачными комплексами  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Для проведения ЦВА использовали печатный графитовый электрод, представляющий собой пластинку с нанесёнными в виде плёнок рабочим и противозэлектродами из графита, референсным хлорсеребряным электродом ( $E^0_{\text{ХСЭ}} = 0.222 \text{ В}$  относительно СВЭ) и серебряных контактов. Такие электроды позволяют проводить экспресс-анализ с минимальными объёмами анализируемых растворов.

Фамилия

По результатам ЦВА стандартного (500 мкМ) раствора  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  потенциалы катодного и анодного пиков составляют  $-276$  и  $-200$  мВ, соответственно. Ток катодного пика составляет 16 мкА при развёртке потенциала 250 мВ/с.

5. Оцените соотношение между общими константами устойчивости  $\beta_6([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+})/\beta_6([\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ .

Уравнение Рэндлса–Шевчика связывает ток пика  $i_p$  (А) с количеством электронов  $n$ , электроактивной площадью электрода  $A$  ( $\text{см}^2$ ), концентрацией  $c$  (моль/мл), коэффициентом диффузии  $D$  ( $\text{см}^2/\text{с}$ ) и скоростью развёртки потенциала  $\nu$  (В/с):

$$i_p = 2.69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot c \cdot D^{1/2} \cdot \nu^{1/2}$$

6. Рассчитайте процент электроактивной площади электрода, если его геометрическая площадь составляет  $0.125 \text{ см}^2$ . Коэффициент диффузии для  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  примите равным  $9.1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Фамилия

Для определения концентрации  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  в анализируемом растворе был использован более чувствительный электрохимический метод – дифференциально-импульсная вольтамперометрия, а также метод добавок для учёта влияния матричных компонентов в растворе. Для этого приготовили 3 градуировочных раствора, поместив в них: а) по 100 мкл анализируемого раствора; б) 0, 200 и 500 мкл стандартного 1 мМ раствора  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ; в) необходимое количество маточного раствора для доведения общего объёма до 1 мл. Значения катодных токов при этом составили 30, 46 и 70 мкА.

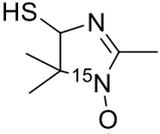
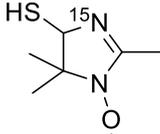
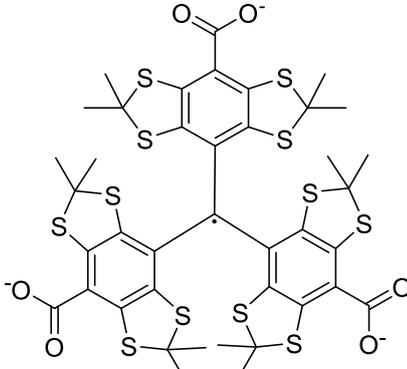
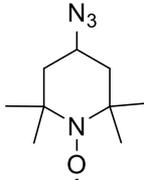
**7.** Рассчитайте концентрацию Ru (мг/л) в анализируемом растворе.

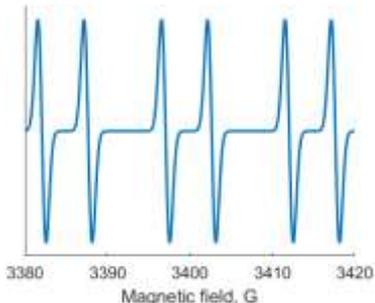
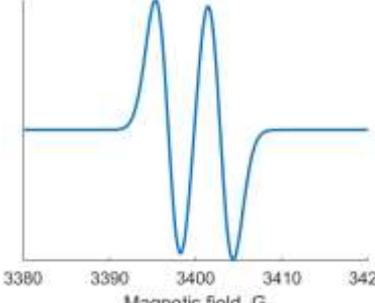
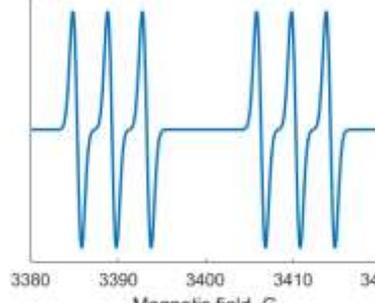
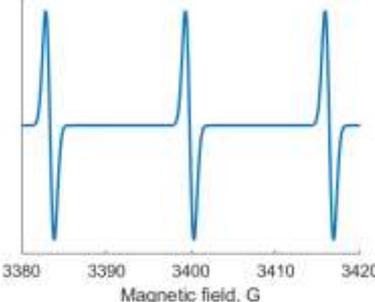
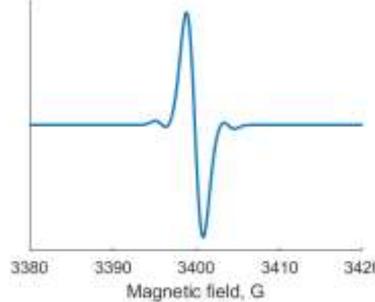
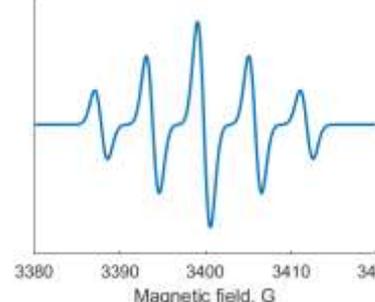
Задача 3. ЭПР

Вопрос	1	2	3	Всего
Очки	6	0.5	1.5	8
Оценка				

Большинство стабильных органических соединений диамагнитны и не могут давать сигнал ЭПР. Однако разработана серия стабильных радикалов, которые можно химически привить к изучаемой молекуле (белок, РНК, полимер и т.д.), тем самым сделав её видимой в ЭПР. Такие радикалы называют спиновыми метками.

1. Соотнесите структуры спиновых меток с их спектрами ЭПР (два спектра лишние).

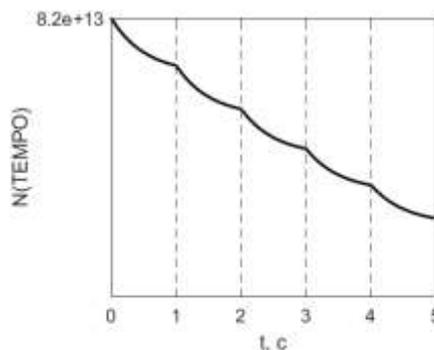
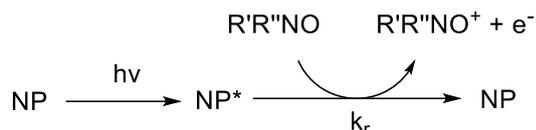
1	2	3	4
			

A	B	C
		
D	E	F
		

Фамилия

1	2	3	4

При работе со спиновыми метками следует помнить, что они стабильны лишь условно. Они способны как окисляться, так и восстанавливаться. Так, известно, что наночастицы оксида титана  $\text{TiO}_2$  (NP) на свету катализируют окисление нитроксильных радикалов в воде. Упрощённый механизм представлен схемой



В одном из опытов водную смесь наночастиц  $\text{TiO}_2$  и нитроксильного радикала TEMPO облучали вспышками света. За время между последовательными вспышками реакция протекала на 85%. Зависимость количества TEMPO от времени показана на графике. После 500 вспышек количество радикала уменьшилось в 2 раза.

2. Рассчитайте среднее число наночастиц  $\text{TiO}_2$  в возбуждённом состоянии, образующихся после одной вспышки.

$N(\text{NP}^*) =$

3. Вычислите константу скорости  $k_r$  в 1/моль/с.

$k_r =$ 

$\text{моль}^{-1} \text{с}^{-1}$

Фамилия

Справочная информация:

Константа сверхтонкого расщепления на ядре со спином  $I$ :  $a$  [Тл] =  $\frac{2}{3} \mu_0 \frac{\mu_n}{I} |\psi(\vec{r}_n)|^2$

Изотоп	Спин	$\left  \frac{\mu_n}{\mu_n(^1\text{H})} \right $	Природное содержание, %
$^1\text{H}$	1/2	1	99.97
$^{12}\text{C}$	0	0	98.9
$^{13}\text{C}$	1/2	0.251	1.1
$^{14}\text{N}$	1	0.145	99.4
$^{15}\text{N}$	1/2	0.101	0.6

### Задача 4. Орбитальная симметрия

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

Орбитальная симметрия важна для понимания протекания перициклических реакций.

Рассмотрим процесс электроциклизации E,Z,E-окта-2,4,6-триена:



1. Как происходит процесс циклизации при термическом и фотохимическом проведении реакции? Установите соответствие.

- 1) Термически
- 2) Фотохимически

- А) Конротаторно
- Б) Дисротаторно

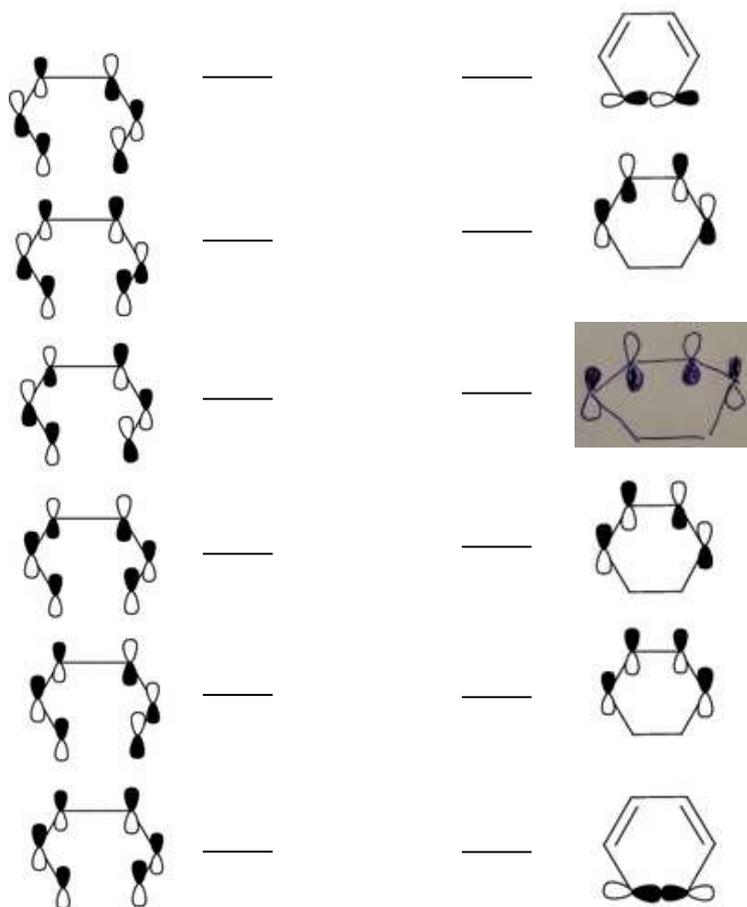
---

2. Какой элемент симметрии сохраняется на протяжении всей реакции для термического процесса?

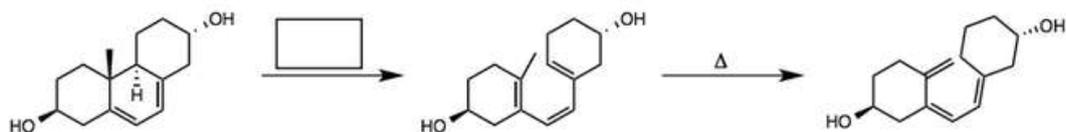
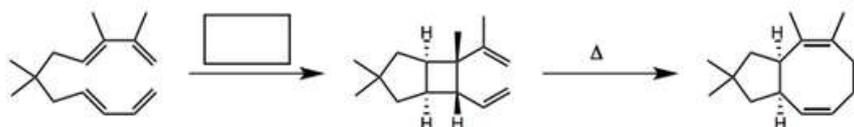
---

3. Дополните корреляционную диаграмму для термического процесса, указав симметрию орбиталей (S/A) относительно главного элемента, их заполнение электронами и корреляционные линии.

Фамилия

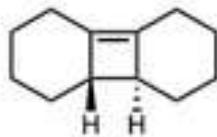
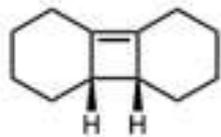


4. Рассмотрите приведенные ниже перициклические реакции. На месте пропусков укажите условия. Для каждой реакции укажите тип. Для электроциклических реакций укажите, протекают они конротаторно или дисротаторно. Для циклоприсоединений и сигматропных перегруппировок приведите их обозначения [x+y] или [x,y].



Фамилия

5. Один из приведенных ниже циклобутенов легко раскрывается при нагревании, в то время как другой нет. Какой из них подвергается термическому раскрытию и почему?

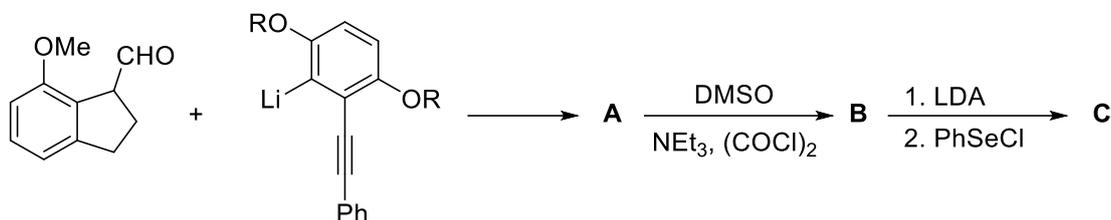


**Задача 5. Радикальные реакции в полном синтезе**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
Очки	3	4	2	2	4	4	1	<b>20</b>
Оценка								

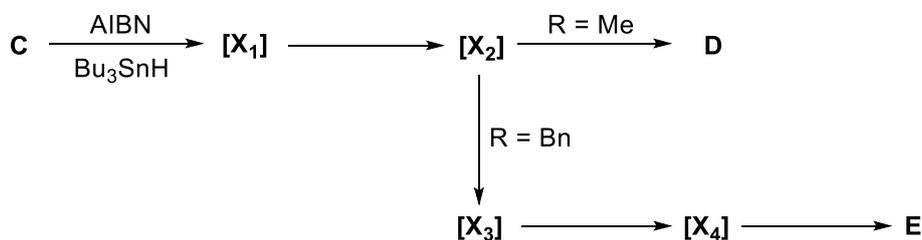
Несмотря на то, что свободные радикалы являются высоко реакционноспособными частицами, существует большое количество радикальных реакций, протекающих с высокой селективностью. Многие радикальные реакции находят свое применение в полном синтезе сложных органических молекул.

Ниже представлен фрагмент полного синтеза метаболита, выделенного из бактерий *Streptomyces griseus*:



1. Изобразите структурные формулы соединений **A-C**. Указывать стереохимию не нужно.

A	B	C



Далее соединение **C** вводят в реакцию с  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  в присутствии AIBN. Направление реакции зависит от природы заместителей OR в бензольном кольце. Данные реакции протекают через радикальные интермедиаты  $[\text{X}_1]$ – $[\text{X}_4]$ .

2. Изобразите строение радикалов  $[\text{X}_1]$ – $[\text{X}_4]$  без указания стереохимии.

<b>[X<sub>1</sub>]</b>	<b>[X<sub>2</sub>]</b>
<b>[X<sub>3</sub>]</b>	<b>[X<sub>4</sub>]</b>

3. В приведенном каскаде радикальных превращений присутствуют две циклизации. Укажите их тип, в соответствии с правилами Болдвина. Параметры первой циклизации обозначьте цифрой «1», а второй – цифрой «2». В одном поле может быть две цифры.

\_\_\_\_\_ 4  
 \_\_\_\_\_ 5  
 \_\_\_\_\_ 6  
 \_\_\_\_\_ 7

\_\_\_\_\_ эндо  
 \_\_\_\_\_ экзо

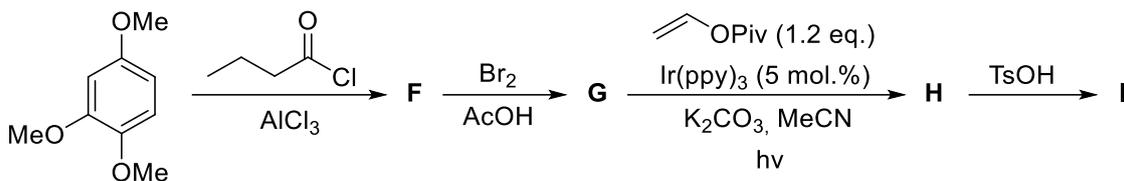
\_\_\_\_\_ диг  
 \_\_\_\_\_ триг  
 \_\_\_\_\_ тет

4. Изобразите структуры продуктов **D** и **E**, если известно, что соединение **E** содержит **8** циклов.

<b>D</b>	<b>E</b>

Фамилия

Важным методом генерации радикалов является фото-редокс катализ. Один из примеров использования фото-редокс катализа в полном синтезе приведен ниже.



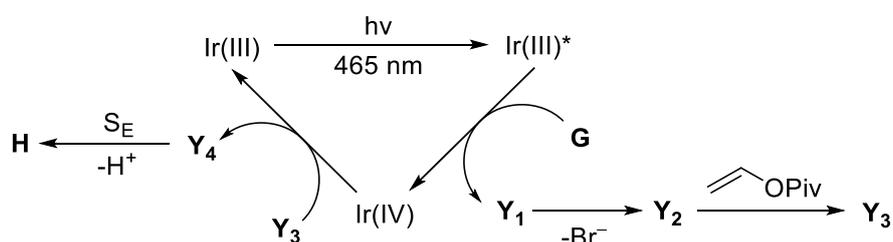
$^1\text{H}$  ЯМР спектр соединения **I** содержит следующие сигналы:

9,01 (уш.с, 1H), 7,65 (д,  $J = 7,5$  Гц, 1H), 6,52 (д,  $J = 7,5$  Гц, 1H), 6,30 (с, 1H), 3,83 (с, 3H), 3,82 (с, 3H), 3,79 (с, 3H), 2,61 (кв,  $J = 8,0$  Гц, 2H), 1,18 (т,  $J = 8,0$  Гц, 3H).

5. Изобразите структурные формулы соединений **F–I**.

<b>F</b>	<b>G</b>
<b>H</b>	<b>I</b>

Ниже приведен механизм образования вещества **H**:

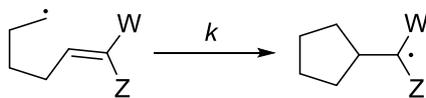


Фамилия

6. Изобразите структуры интермедиатов  $Y_1$ – $Y_4$ , если известно, частицы  $Y_1$ – $Y_3$  являются парамагнитными, а частица  $Y_4$  – диамагнитной.

$Y_1$	$Y_2$
$Y_3$	$Y_4$

Интересным методом изучения кинетики радикальных реакций являются «радикальные часы». В данном случае скорость радикальной реакции определяется по соотношению продуктов взаимодействия исследуемого радикала с «часами», константа скорости превращения которых из одной формы в другую заранее известна. Одними из наиболее популярных радикальных часов являются часы на основе 5-гексенильного радикала:



«Настраивать» такие часы можно, варьируя заместители **W** и **Z**.

7. Установите соответствие между набором заместителей и константой скорости циклизации 5-гексенильных радикальных часов:

	<b>W</b>	<b>Z</b>		$k, (c^{-1})$
1)	H	H	A)	$1,0 \cdot 10^5$
2)	OCH <sub>3</sub>	CN	Б)	$1,4 \cdot 10^5$
3)	OCH <sub>3</sub>	H	В)	$1,6 \cdot 10^8$
4)	CN	H	Г)	$2,5 \cdot 10^8$

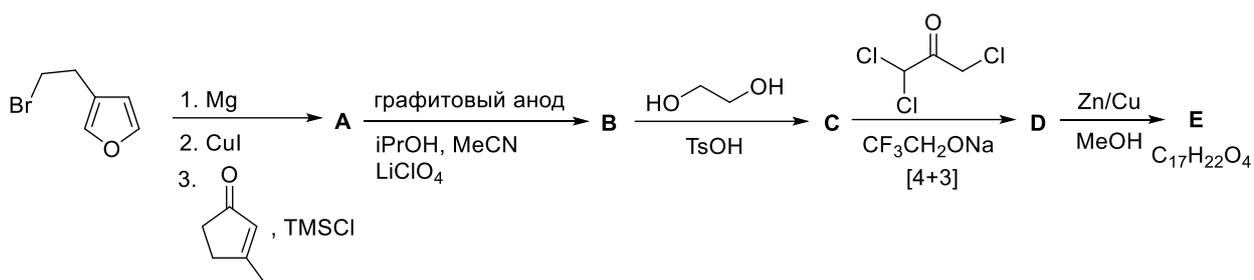
*Использованные сокращения:*

Me – метил, Ph – фенил, Et – этил, DMSO – диметилсульфоксид, LDA – диизопропиламид лития, Bu – бутил, AIBN – азобисизобутиронитрил, Ac – ацетил, Piv – пивалоил, ppy – 2-пиридилфенил, Ts – тозил, уш.с. – уширенный синглет, с – синглет, д – дублет, т – триплет, кв – квартет.

### Задача 6. Электрохимический синтез

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Очки	5	9	4	3	4	25
Оценка						

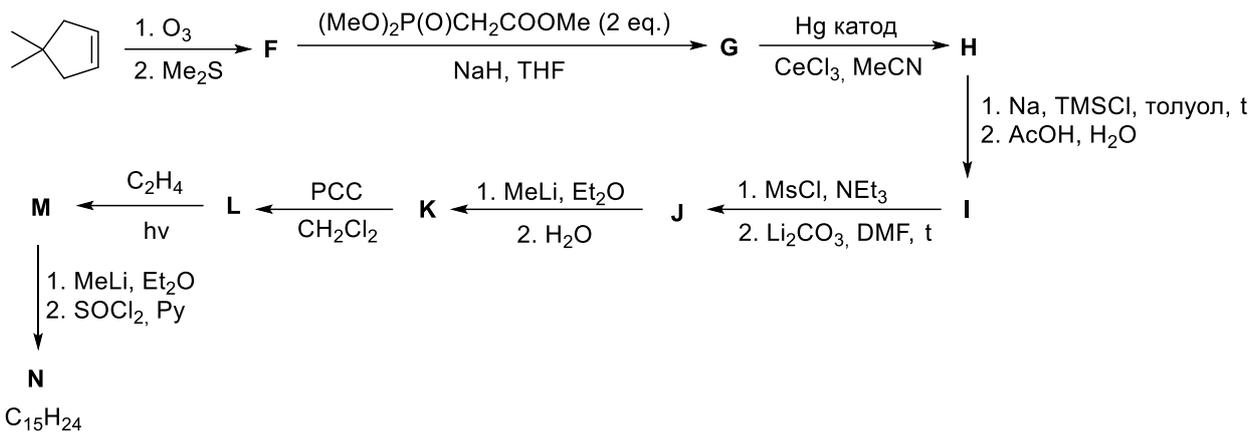
Электрохимические методы позволяют проводить превращения, которые сложно осуществить с помощью других подходов. Рассмотрим синтезы, в которых электрохимические превращения использовались на ключевых стадиях.



1. Изобразите структурные формулы соединений А–Е, с указанием относительной стереохимии с помощью клиновидных проекций.

A	B	C
D	E	

Фамилия



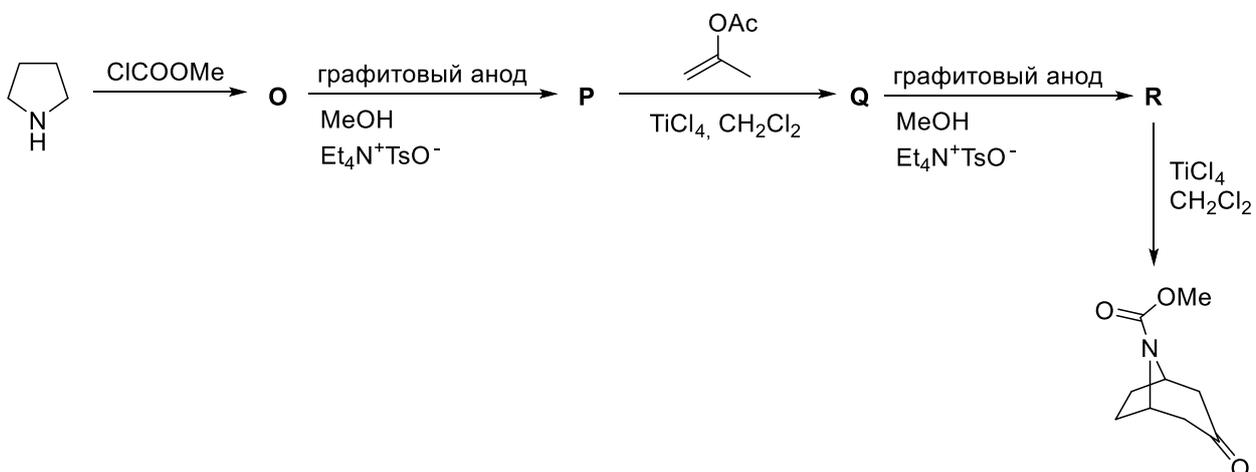
2. Изобразите структурные формулы соединений **F–N**, без указания стереохимии.

<b>F</b>	<b>G</b>
<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	<b>K</b>

Фамилия

L	M
N	

В синтезе тропанового ядра из пирролидина можно дважды использовать электрохимические методы.

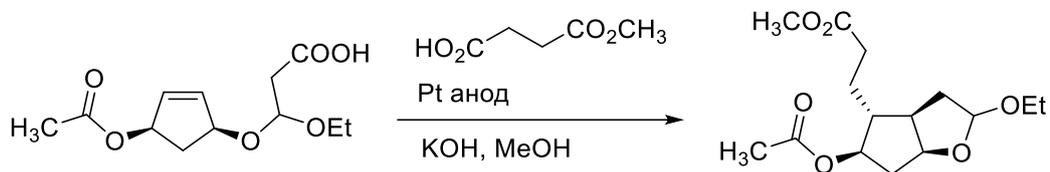


Фамилия

3. Изобразите структурные формулы соединений **O**–**R**, без указания стереохимии.

<b>O</b>	<b>P</b>
<b>Q</b>	<b>R</b>

Электрохимическую циклизацию использовали в синтезе предшественника одного из простагландинов.

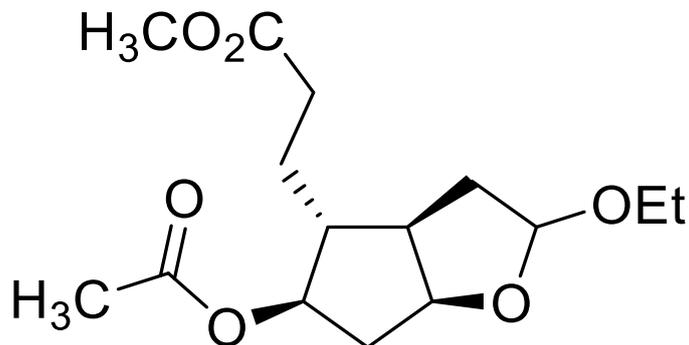


4. Приведите механизм данного превращения.

Blank area for drawing the mechanism of the electrocyclic cyclization reaction.

Фамилия

5. Укажите абсолютную конфигурацию стереоцентров в полученном продукте. Конфигурацию ацетального центра указывать не нужно.



*Использованные сокращения:*

Me – метил, Et – этил, iPr – изопропил, THF – тетрагидрофуран, Py – пиридин, TMS – триметилсилил, Ac – ацетил, Ms – мезил, PCC – хлорхромат пиридиния, Ts – тозил

### Задача 7. Изотопные эффекты

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Очки	9	4	6	6	5	30
Оценка						

1. Газообразное вещество состоит из молекул, содержащих несколько структурно эквивалентных атомов водорода. Один из атомов H замещают на D. Как при этом изменятся физико-химические свойства вещества? Заполните таблицу – поставьте галочки в нужных местах.

Свойство	Увеличится	Уменьшится	Может как увеличиться, так и уменьшиться	Не изменится
Массовая доля водорода				
Мольная доля водорода				
Средняя скорость молекул				
Поверхность потенциальной энергии ядер				
Энергия молекулы при 0 К				
Энергия связи Э–H/D				
Коэффициент диффузии в газовой фазе				
Энтропия вещества				
Энтальпия реакции горения вещества				

2. Какой из изотопологов метана  $\text{CH}_{4-x}\text{D}_x$  обладает наибольшей энтропией? Оцените разность стандартных мольных энтропий  $S^\circ(\text{CH}_{4-x}\text{D}_x) - S^\circ(\text{CH}_4)$  для этого изотополога.

<p>Формула изотополога:</p> <p>Расчет</p> <p><math>S^\circ(\text{CH}_{4-x}\text{D}_x) - S^\circ(\text{CH}_4) =</math></p>
---

Фамилия

3. Для реакции изотопного обмена



константа равновесия  $K_c(298) = 3.86$ . Рассчитайте стандартное изменение энтропии, энтальпии и энергии Гиббса для этой реакции при 298 К.

Расчет

$$\Delta_r S_{298}^\circ = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\Delta_r G_{298}^\circ = \underline{\hspace{2cm}}$$

4. Жидкие  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{D}_2\text{O}$  смешали в равных количествах при 298 К. На двух графиках изобразите зависимости:

- мольной доли  $\text{HOD}$  от времени, начиная с  $t = 0$ ;
- равновесной мольной доли  $\text{HOD}$  от температуры.

а)

Фамилия

б)

5. Для реакции из п. 4 запишите выражение, описывающее зависимость  $\chi_{\text{НОД}}(T)$ , считая энтальпию и энтропию реакции постоянными. Предложите координаты, в которых данная зависимость будет линейной.

### Задача 8. Урановый минерал

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

Изотопы урана  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$  – основные изотопы урана, которые при этом являются родоначальниками двух радиоактивных цепей распада, приводящих в итоге к образованию стабильных ядер  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{207}\text{Pb}$ .

1. Запишите суммарные уравнения реакций распада изотопов  $^{238}\text{U}$  и  $^{235}\text{U}$ .

$^{238}\text{U} \rightarrow$

$^{235}\text{U} \rightarrow$

В природной смеси изотопов 99.274% всех атомов составляют ядра  $^{238}\text{U}$ , практически все остальные ядра –  $^{235}\text{U}$ . Периоды полураспада этих изотопов составляют  $4.468 \cdot 10^9$  лет для  $^{238}\text{U}$  и  $7.038 \cdot 10^8$  лет для  $^{235}\text{U}$ . Периоды полураспада всех дочерних изотопов не превышают  $3 \cdot 10^5$  лет.

2. Рассчитайте количество  $\alpha$ - и  $\beta$ -распадов, которое происходит в 1 г природной смеси изотопов урана за 1 с. При расчёте полагайте, что в среднем в году 365.2425 суток.

$A(\alpha) =$             Бк/г

$A(\beta) =$             Бк/г

Уран образует минерал, называемый штудтит (studtite). Особенность этого минерала состоит в том, что это один из немногих минералов, встречающихся в природе, который содержит пероксидный фрагмент.

В образце штудтита массой 10 мг происходит 654  $\alpha$ -распада в секунду. При этом, если нагреть этот образец в присутствии безводного хлорида кальция, то масса твёрдого остатка составит 7.646 мг, а масса хлорида кальция увеличится на 1.926 мг.

3. Пользуясь приведёнными данными, установите формулу штудтита.

В лаборатории штудтит можно синтезировать реакцией перекиси водорода с нитратом урана. В природе штудтит образуется в результате реакции диоксида урана с перекисью водорода.

4. Запишите соответствующие уравнения реакций.

Необходимая для образования штудтита перекись водорода образуется при разложении воды под действием огромного количества энергии, высвобождающегося в ходе ядерной реакции.

5. Оцените, какая энергия (в Дж) высвобождается в виде кинетической энергии  $\alpha$ -частиц, кинетической энергии  $\beta$ -частиц и в виде  $\gamma$ -квантов в 1 кг урана за 1 год. Считайте, что  $\alpha$ -частицы в среднем имеют энергию 5 МэВ, а  $\beta$ -частицы 1 МэВ.

$E(\alpha) =$  Дж

$E(\beta) =$  Дж

$E(\gamma) =$  Дж

Фамилия

Поскольку штудтит – минерал, важный для топливного ядерного цикла, его разложение также подробно изучено. Показано, что при нагревании он разлагается в соответствии с кинетикой реакции второго порядка. При 50°C константа скорости разложения составляет 0.081 1/М/с, а при 150 °С – 10.34 1/М/с.

6. Оцените энтальпию и энтропию образования активированного комплекса для реакции разложения штудтита.

$\Delta H^\ddagger =$	Дж/моль
$\Delta S^\ddagger =$	Дж/моль/К

Также обнаружено, что штудтит быстро разлагается в присутствии растворимых карбонатов или гидрокарбонатов.

7. Приведите уравнение реакции, объясняющее это.

*Справочные данные.*

Массы покоя изотопов:  $m(^{238}\text{U}) = 238.0508$  а.е.м.;  $m(^{235}\text{U}) = 235.0439$  а.е.м.;

$m(^{207}\text{Pb}) = 206.9759$  а.е.м.;  $m(^{206}\text{Pb}) = 205.9745$  а.е.м.;  $m(^4\text{He}) = 4.0026$  а.е.м.

Уравнение Эйринга:  $k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$

### Задача 9. Углеродная нейтральность

Вопрос	1	2а	2б	2в	3а	3б	3в	Всего
Очки	3	3	5	3	3	3	1	21
Оценка								

Одной из 17 целей устойчивого развития, принятых в 2015 году Генеральной ассамблеей ООН, является борьба с изменением климата. Важной задачей, требующей решения для достижения этой цели, является обеспечение углеродной нейтральности — такого режима существования человечества, при котором суммарное количество углеродсодержащих газов, выделяемых в атмосферу в течение года, равно нулю.

1. Один из обсуждаемых способов достижения углеродной нейтральности — связывание атмосферной углекислоты и ее хранение в жидком виде при высоком давлении в отработанных нефтяных скважинах. Используя разумные допущения, оцените, хватит ли объема нефтяной скважины для хранения углекислого газа, полученного при сжигании всей содержащейся в этой скважине нефти. Плотности нефти и жидкого  $\text{CO}_2$  при комнатной температуре примите равными  $0.74$  и  $0.85 \text{ г/см}^3$ , соответственно. Приведите ваши расчеты.

Ваш ответ:

объема хватит                       объема не хватит

Альтернатива хранению сжатого углекислого газа в подземных резервуарах — химическое связывание  $\text{CO}_2$  за счет реакций, протекающих как непосредственно, так и под действием света или электрического тока.

Для связывания  $\text{CO}_2$  предложено электрохимическое восстановление. Как правило, при таком восстановлении образуется смесь продуктов, соотношение между которыми зависит от условий проведения реакции — плотности тока, материалов электродов, наличия катализаторов и прочего. Жидкие и твердые продукты такого восстановления могут храниться в резервуарах при обычных условиях (в отличие от  $\text{CO}_2$ ), а газообразные — с трудом поддаются сжижению и поэтому выпускаются в атмосферу.

а. Напишите уравнения электродных полуреакций и суммарное уравнение реакции,

Фамилия

протекающей при электролизе водного раствора  $\text{CO}_2$ . Считайте, что углекислый газ восстанавливается до муравьиной кислоты.

Катод:

Анод:

Суммарная реакция:

2б. При проведении электрохимического восстановления водного раствора  $\text{CO}_2$  на катоде образовалось 26.2 г муравьиной кислоты и 3.16 л (н.у.) газовой смеси, состоящей из метана, водорода и угарного газа в мольном соотношении 3:4:1. Рассчитайте выход муравьиной кислоты по току.

2в. При восстановлении  $\text{CO}_2$  в других условиях на катоде образовалось 1.5 г муравьиной кислоты, 46 л (н.у.) водорода и 19.0 г метанола. Какой из процессов, этот или описанный в пункте 2б, более эффективен в борьбе с изменением климата?

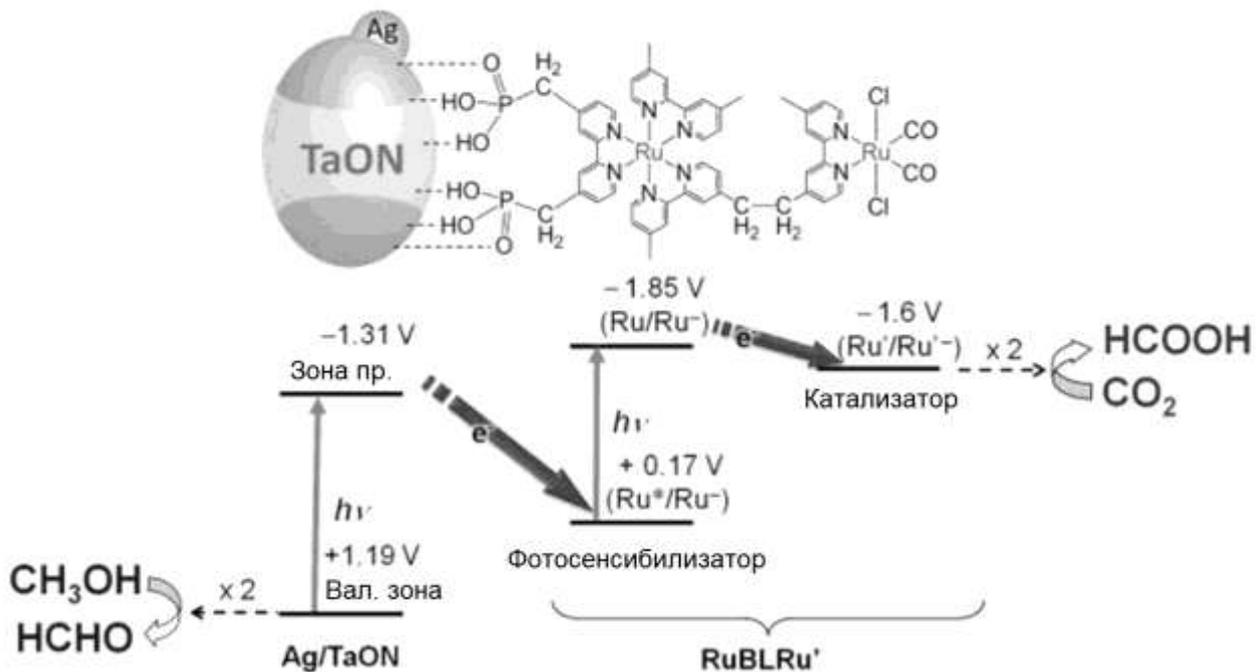
2б

2в

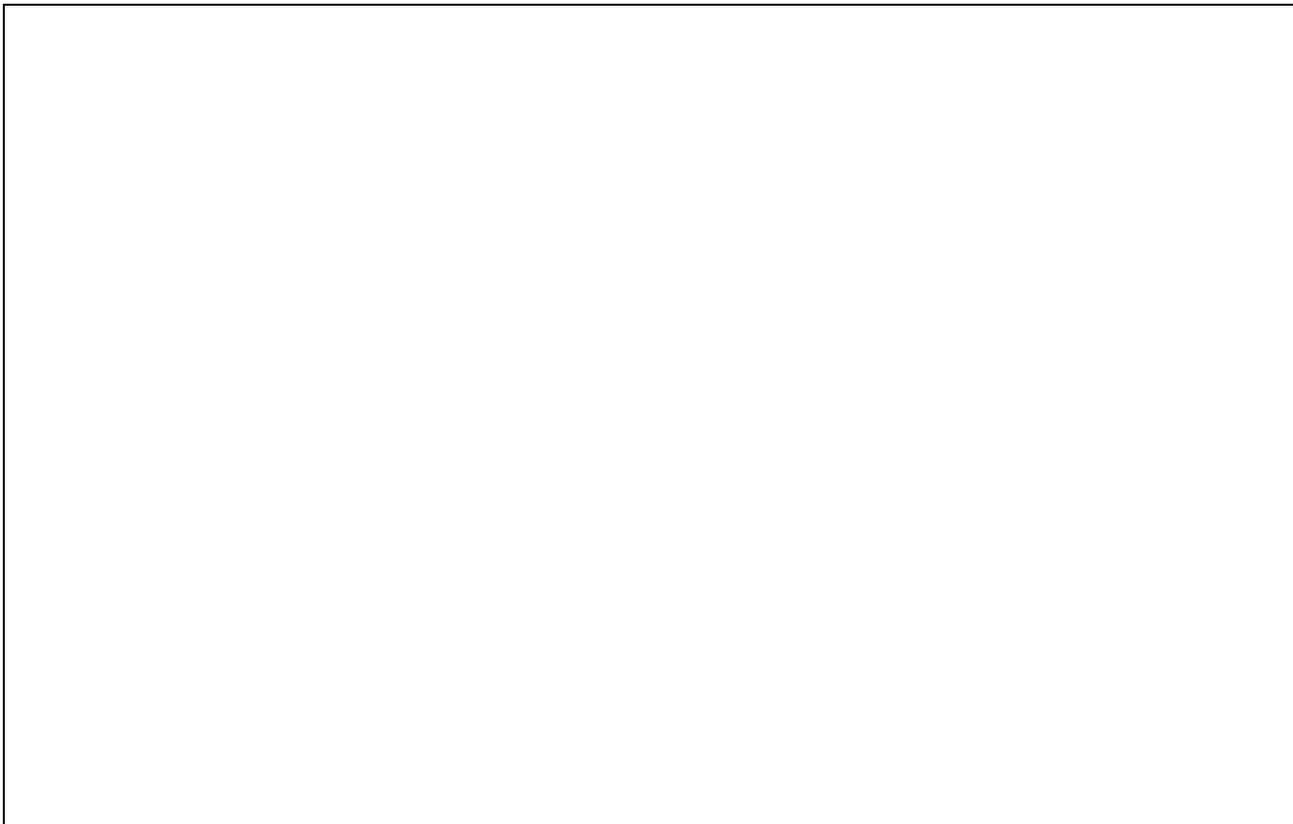
Перспективным путем является фотокаталитическое связывание  $\text{CO}_2$ . Схема одной из изучавшихся систем, позволяющих осуществить такое превращение, изображена ниже. Система состоит из композитных наночастиц оксонитрид тантала/серебро, на поверхность которых привит биядерный рутениевый комплекс. За поглощение света ответственны наночастицы и  $\text{Ru}(\text{bipy})_3$ -часть комплекса, а фрагмент  $\text{Ru}(\text{bipy})(\text{CO})_2$  служит катализатором,

Фамилия

ускоряющим перенос электрона на углекислый газ. Цепь переноса электронов и энергии соответствующих уровней (относительно СВЭ) указаны на схеме. В модельном эксперименте в качестве жертвенного восстановителя использовался метанол, окислявшийся при этом до формальдегида.



За. Рассчитайте  $\Delta_r G^\circ$  реакции связывания 1 моля углекислого газа при использовании метанола в качестве восстановителя. Диаграмма Латимера для углерода при pH=0 приведена ниже:



Фамилия

3б. Какое минимальное количество световой энергии необходимо поглотить, чтобы связать в такой системе 1 моль  $\text{CO}_2$ ?

3в. Используя результаты 3а и 3б, рассчитайте КПД системы.

КПД =

Справочная информация:

$$2\pi\hbar = h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

**Задача 10. Биохимия**

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	3	0.5	1.5	0.5	0.5	2	1.5	0.5	10
Оценка									

Бензоат 1,2,5-триметилпиперидола-4 является ингибитором гидролиза бутирилхолина, катализируемого холинэстеразой. Данные исследования приведены в таблице:

$[I]_0 \times 10^5, \text{ M}$	$[S]_0 \times 10^4, \text{ M}$	$v_0, \text{ усл. ед.}$
0	10.00	5.55
	2.50	4.45
	0.91	2.94
	0.50	2.09
0.5	10.00	4.77
	2.50	3.78
	0.91	2.56
	0.50	1.79
1.0	10.00	4.00
	2.50	3.18
	0.91	2.16
	0.50	1.49
2.0	10.00	2.86
	2.50	2.28
	0.91	1.52
	0.50	1.06
3.0	10.00	2.38
	2.50	1.85
	0.91	1.24
	0.50	0.87

Концентрация фермента  $2.0 \cdot 10^{-8} \text{ M}$ . В системе установился квазистационарный режим по всем промежуточным частицам.

1. Приняв двустадийный механизм ферментативной реакции, определите  $k_{\text{кат}}$  и  $K_{\text{M(каж)}}$  в координатах Лайнуивера-Берка, Иди-Хофсти и Хайнса-Вульфа (получаются домножением выражения для скорости реакции в двойных обратных координатах на  $[S]_0$ ). Постройте графики на миллиметровой бумаге, подпишите оси. Запишите ответы в таблицу, укажите размерности констант.

Лайнуивера-Берка	Иди-Хофсти	Хайнса-Вульфа
$k_{\text{кат}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ (_____)}$	$k_{\text{кат}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ (_____)}$	$k_{\text{кат}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ (_____)}$
$K_{\text{M(каж)}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ (_____)}$	$K_{\text{M(каж)}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ (_____)}$	$K_{\text{M(каж)}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ (_____)}$

Фамилия

2. Определите тип ингибирования графически. Постройте графики на миллиметровой бумаге, подпишите оси.

Тип ингибирования \_\_\_\_\_

3. Определите  $k_{кат}$ ,  $K_{M(каж)}$  и  $K_I$  графически. Постройте графики на миллиметровой бумаге, подпишите оси. Запишите ответы в таблицу, укажите размерности констант.

$$k_{кат} = \text{_____} (\text{_____})$$

$$K_{M(каж)} = \text{_____} (\text{_____})$$

$$K_I = \text{_____} (\text{_____})$$

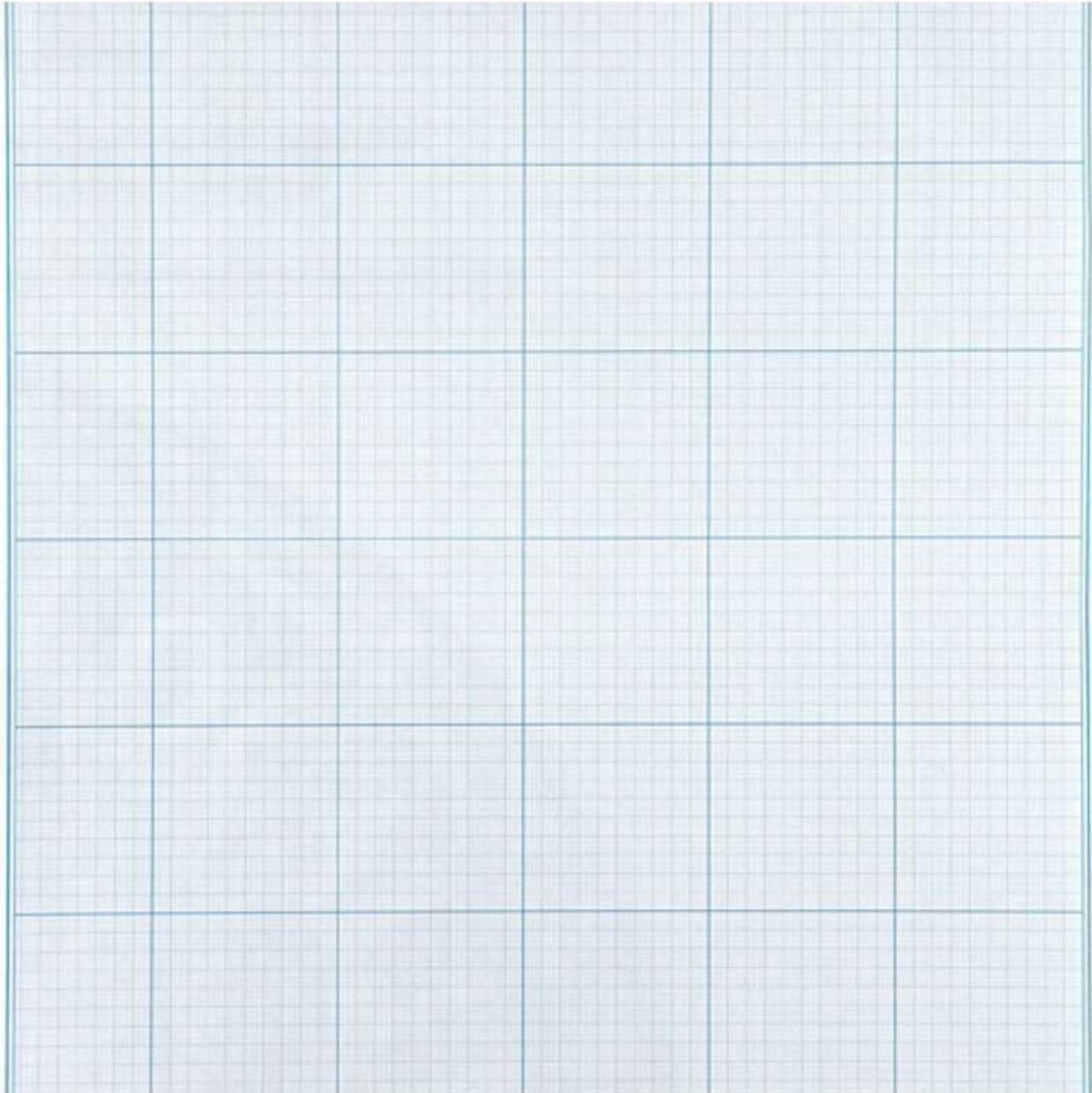
4. Запишите кинетическую схему, соответствующую экспериментальным данным.

5. Запишите выражение для удельного потока  $j$  при насыщении фермента субстратом в отсутствие ингибитора и найдите его значение.

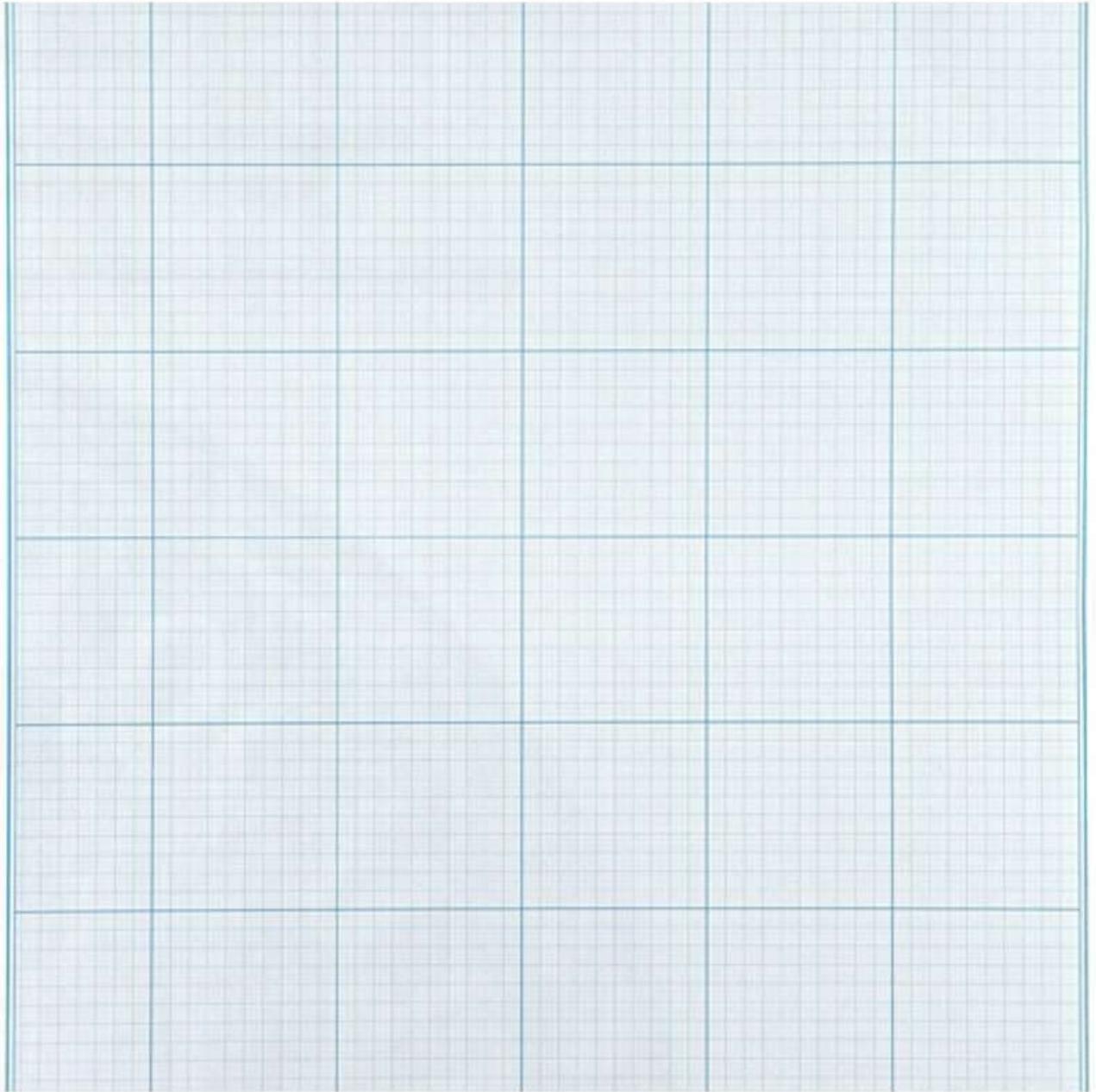
Вывод:

$$J = \text{_____} (\text{_____})$$

Фамилия



Фамилия



## Фамилия

В настоящее время большое внимание уделяется адресной доставке препаратов в необходимые типы тканей. Для этого используются так называемые молекулярные вектора: антитела, аптамеры, пептиды, фолиевую кислоту и др. Наиболее перспективным оказалось семейство линейных и циклических RGD-пептидов, содержащих в себе фрагменты L-аргинина, глицина и L-аспарагиновой кислоты (L-Arg-Gly-L-Asp) (R, G, D – обозначения соответствующих аминокислот).

В одном из исследований были синтезированы неразветвленные тетрапептиды Gly-LArg(Pbf)-Gly-L-Asp(OBut)<sub>2</sub> (GRGD) и Boc-L-Lys-L-Arg(Pbf)-Gly-LAsp(OBut)<sub>2</sub> (KRGD). Pbf — 2,2,4,6,7-пентаметилдигидробензофуран-5-сульфонил; эта защитная группа снимается восстановителями.

6. Изобразите GRGD и KRGD (для защитных групп используйте сокращения).

GRGD	KRGD

7. Предложите защитную группу для присоединяемых к трипептиду аминокислот, ортогональную всем заместителям присутствующим в тетрапептидах, а также структуры реагента для снятия защитной группы и непептидный продукт реакции снятия (для защитной группы используйте сокращение).

Защитная группа	Реагент	Продукт

Далее осуществляли конденсацию тетрапептидов с глутаровым ангидридом и получали целевые продукты I и II.

8. Изобразите структуры глутарового ангидрида, I и II.

Глутаровая кислота HOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-COOH

Глутаровый ангидрид	I	II