ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

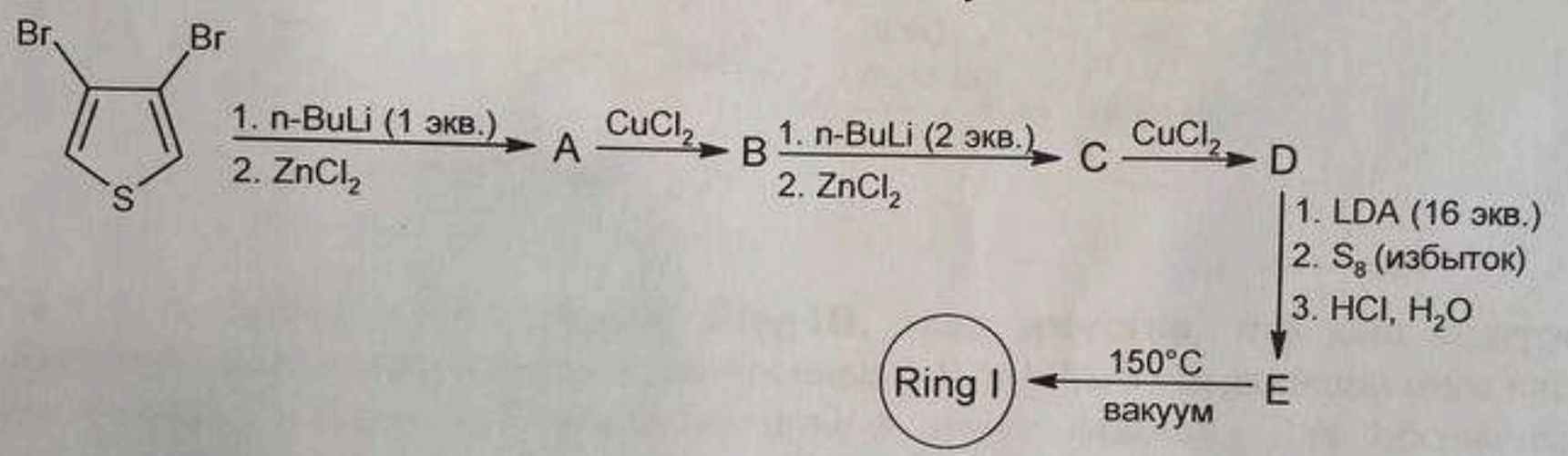
Задача II-1

Вопрос	II-1.1	II-1.2	II-1.3	II-1.4
Баллы	6	7	1	1

Три кольца - для царственных эльфов в небесных шатрах,
Семь - для властительных гномов, гранильщиков в каменном лоне,
Девять - для Девятерых, облеченных в могильный прах,
Одно наденет Владыка на черном троне
В стране по имени Мордор, где распростерся мрак.
Дж. Р. Р. Толкиен, Властелин колец

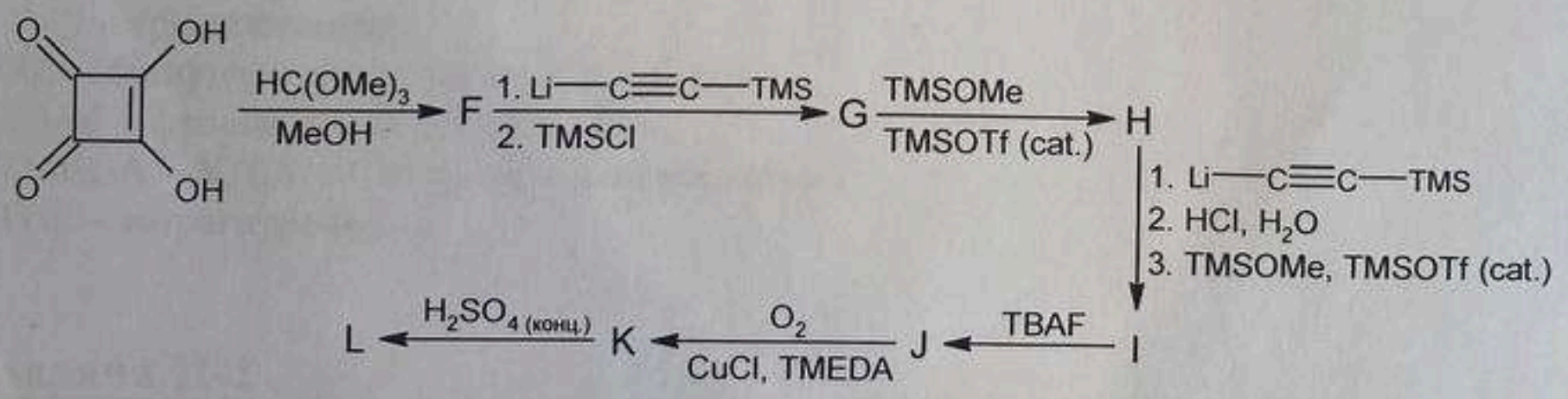
Циклические соединения занимают особое место в сердце любого химика-органика. Со времен открытия бензола и установления его структуры химики получили множество самых разнообразных циклических структур. О синтезе трех необычных колец, полученных в XXI веке, пойдет речь в данной задаче.

Первое кольцо было получено группой сотрудников Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в 2006 г. по следующей схеме:



II-1.1. Изобразите структуры **A**–**E** и **Ring I**.

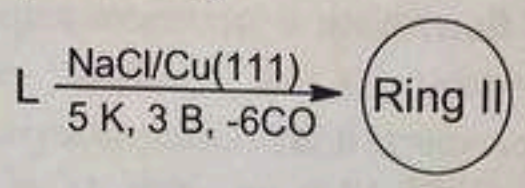
Второе кольцо было получено группами швейцарских и английских ученых в 2019 г. Сначала ученые получили вещество **L** по следующей схеме:



II-1.2. Изобразите структуры **F**–**L**, если известно, что ^{1}H ЯМР спектр **H** представляет собой три синглета с соотношением интенсивностей 9:6:3, а в ^{13}C ЯМР спектре **L** есть только четыре сигнала.

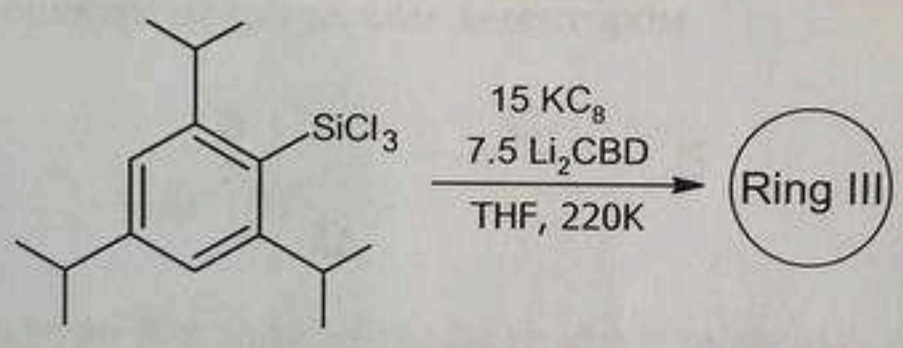
Далее **L** сублимировали на охлажденную до 5 K поверхность (111) кристалла меди, частично покрытую слоями NaCl. Затем с помощью зонда сканирующего туннельного микроскопа на молекулу **L** подавали кратковременный электрический импульс напряжением 3 В, который приводил к отщеплению 6 молекул CO и образованию нестабильного кольца **Ring II**. Зарегистрировать спектры **Ring II** не удалось, однако

его строение было тщательно исследовано с помощью атомно-силовой и сканирующей туннельной микроскопии. Было показано, что несмотря на ароматический характер **Ring II**, связи в нем имеют разную длину.



II-1.3. Изобразите строение **Ring II**.

Существование третьего ароматического кольца долгое время считалось невозможным, но тем не менее совсем недавно, в феврале 2026 г., группам немецких и японских химиков удалось его получить. Для этого 2,4,6-триизопропилфенилтрихлорсилан обработали избытком графитида калия KC_8 в присутствии тетракис(триметилсилил)циклобутадиендиида лития Li_2CBD. В итоге получили красные кристаллы **Ring III**, которые были охарактеризованы с помощью спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа.



II-1.4. Изобразите строение кольца **Ring III**, если известно, что оно содержит 5 элементов, массовая доля лития в нем составляет 0.5614%, а координационное число лития равно 2. Приведите ваши расчеты в листе ответов. Для обозначения триизопропилфенильного заместителя можно использовать символ **Ar**.

Примечание:
n-BuLi – *н*-бутиллитий
LDA – *N*,*N*-диизопропиламид лития
TMS – триметилсилил
OTf – трифторметансульфонат (трифлат)
TBAF – фторид тетрабутиламмония
TMEDA – *N*,*N*,*N*',*N*'-тетраметилэтилендиамин
THF – тетрагидрофуран

Задача II-2

Вопрос	II-2.1	II-2.2	II-2.3	II-2.4	II-2.5	II-2.6	II-2.7	II-2.8	II-2.9
Баллы	0.5	3	1.5	0.5	5	1.5	1.5	0.5	1

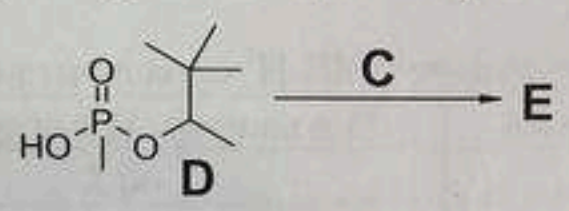
Аммониевые соли – наиболее широко известные ониевые соли. Некоторые ионы аммония могут быть конфигурационно устойчивы, как, например, катион **A**, (*R*)-*N*-изопропил-*N*-метил-*N*-пропиланилиния.

II-2.1. Изобразите структуру **A** с указанием стереохимии.

Ониевые соли – солеподобные соединения, включающие сложный катион с положительным зарядом, локализованным на атоме неметалла. Соль элемента **X** может быть получена так: «Комплекс трифторида бора с диэтиловым эфиром (38.34 г, 1.3 эквивалента) растворили в дихлометане в инертной атмосфере. Газ **B** (wX = 34.73%) конденсировали в той же колбе, и к полученному раствору добавили 2-(хлорметил)оксиран. После перемешивания в течение 12 ч образовавшийся осадок **C** (27.66 г, выход 90%; для **C**: w_C = 24.36%, w_F = 51.38%) отфильтровали».

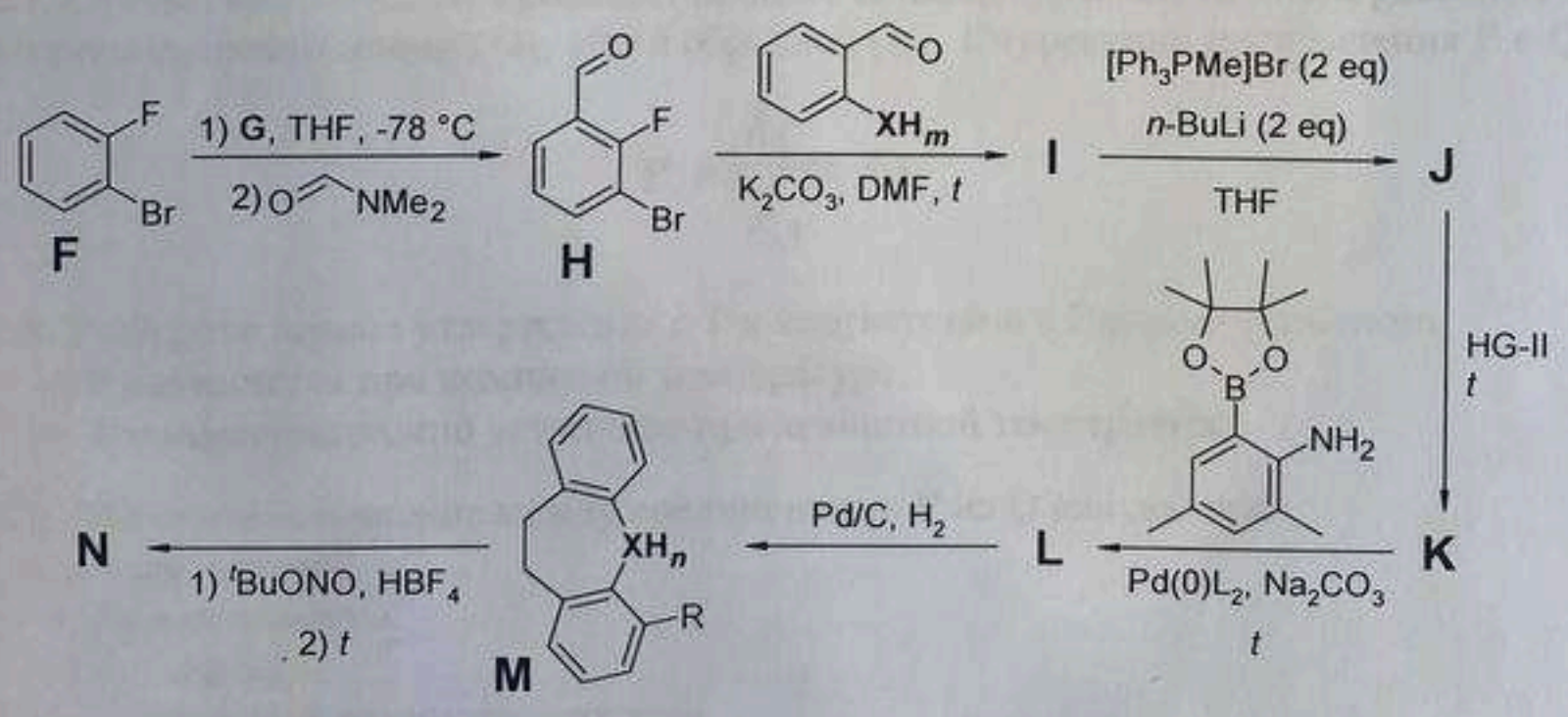
II-2.2. Изобразите структуры **B** и соли **C**, если последняя не содержит оксирановый фрагмент. Подтвердите ответ расчетами в листе ответов. ^{1}H и ^{13}C ЯМР спектры **C** содержат по одному сигналу, а анион в **C** имеет тетраэдрическую геометрию.

C – реакционноспособное вещество, что позволяет переносить его определенные фрагменты на другие молекулы. Например, **D** – продукт гидролиза нервно-паралитического агента. Чтобы его обнаружить, содержащий **D** образец смешали с **C**, что привело к образованию вещества **E**, легко детектируемого при помощи газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором.



II-2.3. Изобразите структуру **E** и запишите число его возможных стереоизомеров (N).

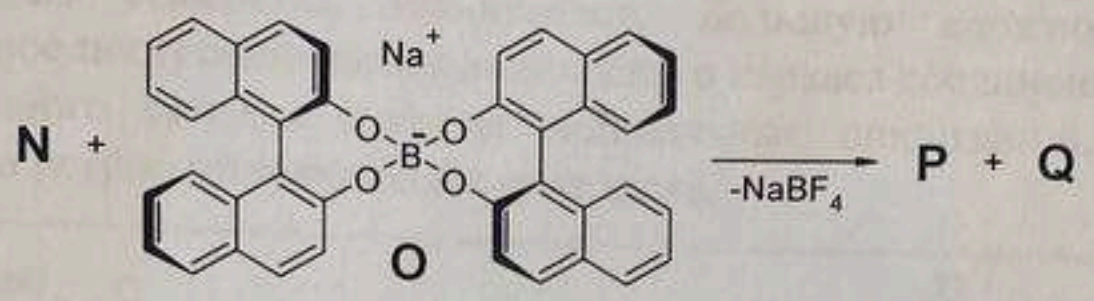
Другая ониевая соль **N** может быть получена как описано ниже. HG-II – катализатор Ховейды–Граббса, способствующий протеканию реакции метатезиса алкенов. n и m – целые числа (0, 1, 2, …), показывающие количество атомов водорода, связанных с атомом **X**.



II-2.4. Из перечисленных ниже вариантов выберите реагент **G**, подходящий для превращения **F** в **H**: a) KOH, b) KO^{t}Bu, c) n-BuLi, d) ^{t}BuLi, e) LiN(^{i}Pr)$_2$, f) EtN(^{i}Pr)$_2$.
II-2.5. Изобразите структуры **I**–**M**.

II-2.6. В листе ответов выберите одну подходящую заготовку, отражающую геометрию атома **X** в **N**, при необходимости дополнив его неподеленными парами. Изобразите структуру **N** на основе выбранной заготовки и укажите положение заряда.

При смешивании **N** с энантиомерно чистой солью **O**, образуются два других соединения **P** и **Q**.



Эксперимент ^{1}H ЯМР показал, что чистое **P** постепенно превращается в смесь **P** и **Q**. В таблице 1, приведены результаты изучения кинетики превращения (методом ^{1}H ЯМР) в смеси **P** + **Q** (суммарно 0.01 ммоль в 0.5 мл CD_2Cl_2) при ее хранении в течение 240 ч при 298 K. Оба соединения содержат CH_3 группу, сигнал которой был использован в анализе.

Таблица 1. Результаты кинетического ^{1}H ЯМР эксперимента.

Время, ч	*Интеграл CH_3 группы в **P***	*Интеграл CH_3 группы в **Q***
0	2.06	0.11
24	2.04	0.15
48	2.02	0.18
72	2.0	0.20
98.5	1.98	0.21
240	1.94	0.24

II-2.7. Считая, что в системе протекает процесс согласно уравнению ниже, рассчитайте константы скорости прямой (k_1, 1/ч) и обратной (k_{-1}, 1/ч) реакции превращения **P** в **Q**.

$$\mathbf{P} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \mathbf{Q}$$

II-2.8. Выберите верное утверждение о **P** в соответствии с Вашими расчетами.

a) **P** разлагается при комнатной температуре
b) **P** конфигурационно устойчиво при комнатной температуре

II-2.9. Выберите отношение между соединениями **P** из **Q** списка ниже.

a) Энантиомеры
b) Диастереомеры
c) *E*/*Z* изомеры
d) Соединения различного состава

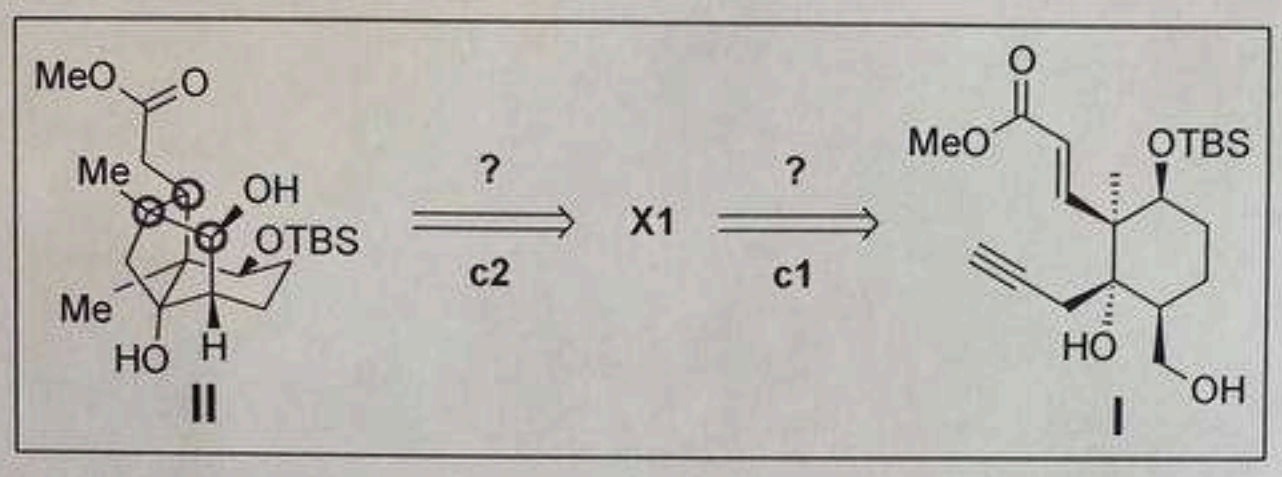
Примечание: кинетическое уравнение для обратимых реакций:

$$(k_1 + k_{-1}) \cdot t = \ln\left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x}\right)$$

Задача II-3

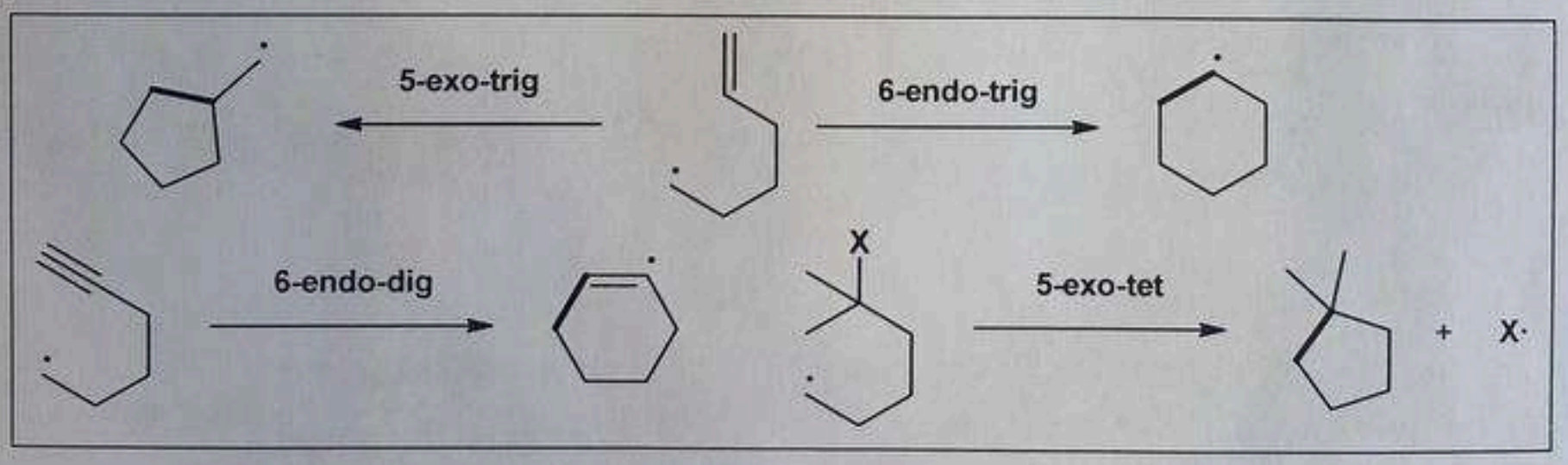
Вопрос	II-3.1	II-3.2	II-3.3	II-3.4	II-3.5	II-3.6	II-3.7	II-3.8
Баллы	0.6	0.7	0.6	10.5	0.6	0.6	0.7	0.7

В 2025 г. группой Тимоти Ньюхауса был опубликован синтез природного соединения **IV** из семейства лимоноидов. Большую сложность представляет стереоселективное построение полициклического каркаса соединения. Важную роль в реализации данного синтеза сыграли радикальные циклизации, две из которых зашифрованы на ретросинтетической схеме ниже.



II-3.1 Выделите кругами в структуре **I** в листе ответов три атома углерода, соответствующие трем атомам углерода в структуре **II**, отмеченным кругами.

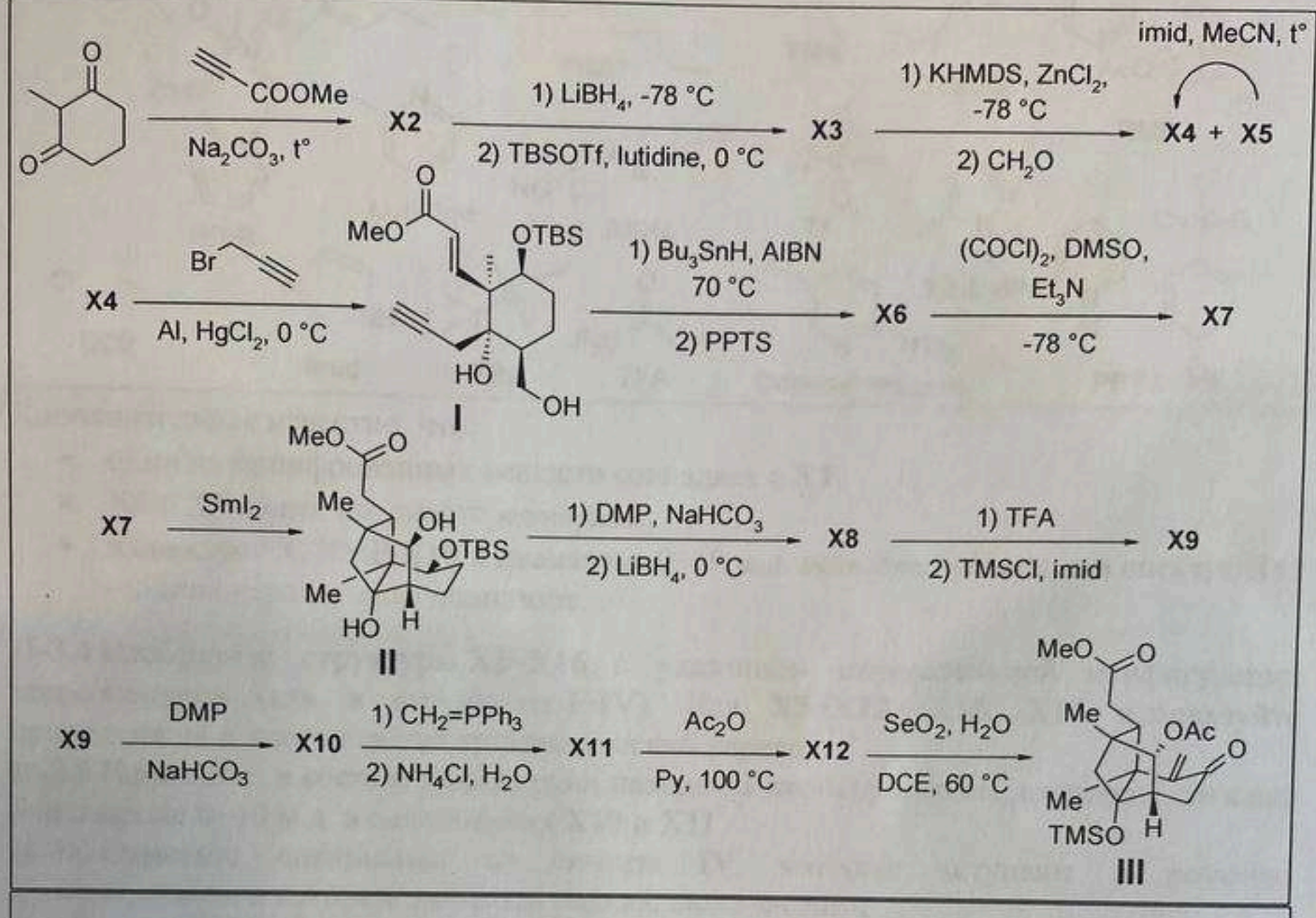
Циклизации можно описывать правилами Болдуина, которые классифицируют их по размеру образующегося цикла (*n*), направлению атаки относительно формируемого цикла (exo / endo) и геометрии центра, на который идет атака (dig (*digonal*) / trig (*trigonal*) / tet (*tetragonal*)). Примеры некоторых циклизаций приведены ниже.

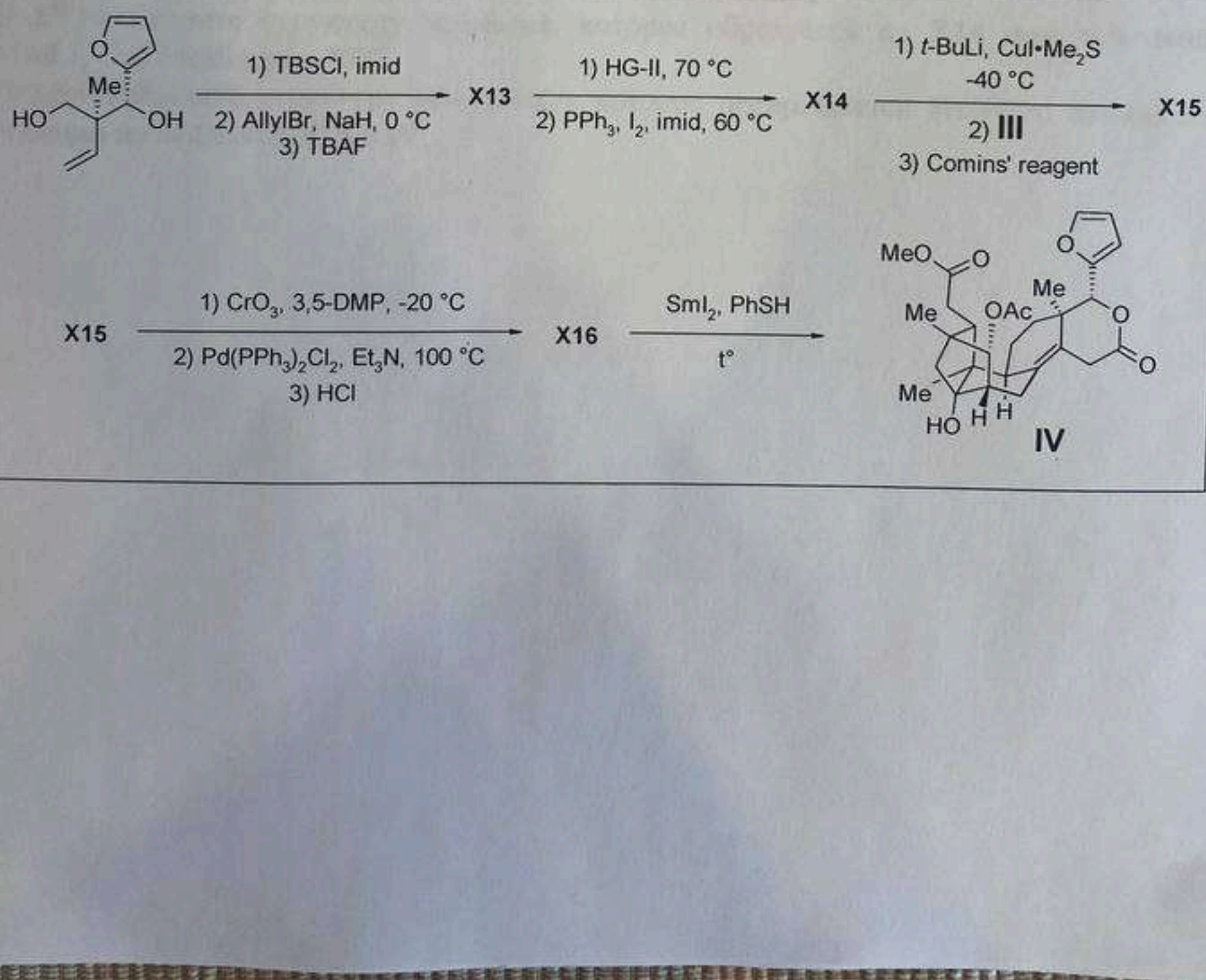


II-3.2 Изобразите структуру соединения **X1** с указанием стереохимии, если известно, что циклизации **c1** и **c2** относятся к одному типу.

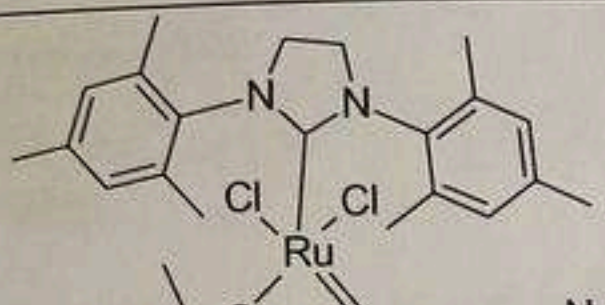
II-3.3 Укажите размер цикла *n* и классифицируйте **c1** и **c2** по указанным правилам циклизации, отметив в листе ответов соответствующие ячейки: a) exo, b) endo; c) dig; d) trig; e) tet.

Синтез соединения **IV** можно разделить на два этапа: первый этап направлен на синтез вещества **III**, а второй – на его использование в синтезе целевого соединения. Схема синтеза и дополнительная информация приведены ниже.

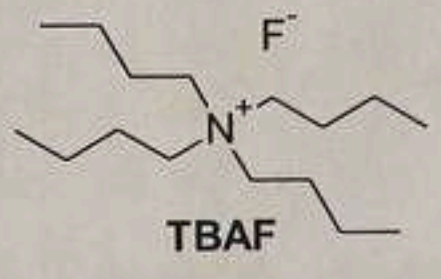




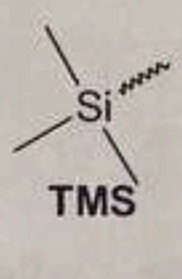
Обозначения:



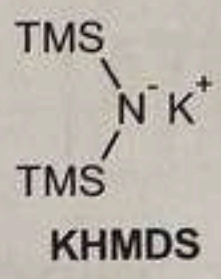
HG-II



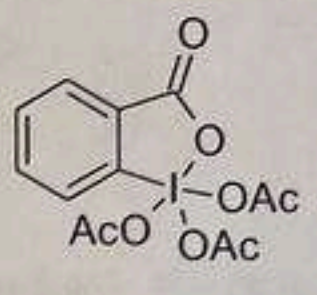
TBAF



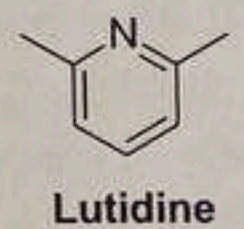
TMS



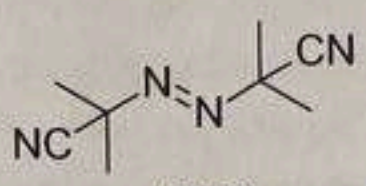
KHMDS



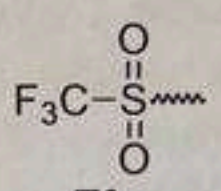
DMP



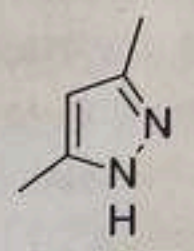
Lutidine



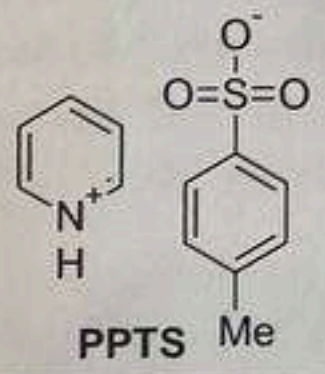
AIBN



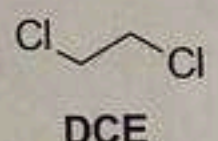
Tf



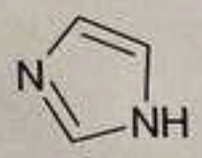
3,5-DMP



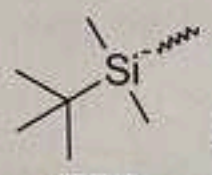
PPTS



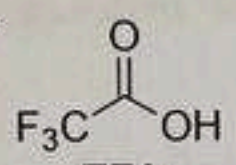
DCE



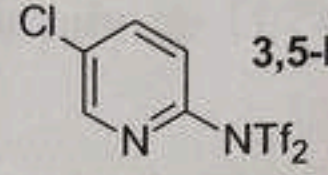
imid



TBS



TFA



Comins' reagent

Дополнительная известно, что:

- одно из зашифрованных веществ совпадает с **X1**;
- **X4** и **X5** являются диастереомерами;
- в спектре ^{13}C ЯМР **X10** в диапазоне 0–10 м.д. есть два сигнала, а в спектре **X11** – один сигнал в этом диапазоне.

II-3.4 Изобразите структуры **X2**–**X16** с указанием относительной конфигурации стереоцентров (как в структурах **I**–**IV**). Для **X8**–**X12**, **X15**, **X16** используйте приведенный в листе ответов трициклический каркас.

II-3.5 Напишите, в составе каких групп находятся атомы углерода, имеющие сигналы в диапазоне 0–10 м.д. в соединениях **X10** и **X11**.

II-3.6 Отметьте соединения из синтеза **IV**, которые вступают в реакции, интермедиатом в которых являются радикальные частицы.

II-3.7 Изобразите структуру вещества, которое образуется из **X14** под действием *t*-BuLi, $CuI \cdot Me_2S$ при −40°C.

II-3.8 Изобразите структуру вещества, в которое превращается PhSH по окончании реакции из вещества **X16** в **IV**.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-4

Вопрос	II-4.1	II-4.2	II-4.3	II-4.4	II-4.5	II-4.6	II-4.7	II-4.8
Баллы	2	2	1	2	1	4	1	2

Оксид азота(IV) используется в качестве окислителя ракетного топлива на основе гидразина N_2H_4. В этой реакции образуется единственное азотсодержащее вещество, нетоксичное и химически инертное. Оксид азота(IV) существует в газовой фазе в виде смеси мономера и димера: при стандартном давлении и 80°C смесь состоит на 8 мол.% из димера, а при нагревании при постоянном давлении до 110°C содержание димера изменяется в 4 раза.

II-4.1. Рассчитайте энергию связи E(N–N) (кДж/моль) в молекуле N_2O_4. Считайте, что E(N–N) при описанных температурах близка к $\Delta_r H°$ реакции диссоциации димера.

Водородсодержащее бинарное соединение **X** пытались применять в ракетной технике. Стандартная теплота сгорания **X** при 25°C в 3.513 раза выше, чем окисление гидразина (в расчете на 1 моль, при стандартном давлении и той же температуре) оксидом азота(IV). Сгорание 1 г **X** приводит к изменению показаний термометра, помещенного в калориметр массой 10 кг с удельной теплоемкостью 4.2 Дж/(г·°C), на 1.85°C.

Таблица 1.

Вещество	$\Delta_f G°_{298}$, кДж/моль	$S°_{298}$, Дж/(моль·K)	Вещество	$\Delta_f G°_{298}$, кДж/моль	$S°_{298}$, Дж/(моль·K)
N_2H_4(ж)	149.2	121.4	N(г)	455.5	153.2
N_2O_4(ж)	98.0	220.0	N_2O(г)	104.2	224.6
H_2O(ж)	−237.2	70.1	NO(г)	86.6	210.6
N_2(г)	0	199.9			

II-4.2. a) Определите формулу **X** и b) напишите уравнение реакции его горения. Считайте, что термодинамические функции $\Delta_f G°$ и $S°$ не зависят от температуры.

Из-за высокой воспламеняемости **X** на практике применяли его аналог **Y** того же качественного состава, но с содержанием водорода на 7.49 мас.% меньше.

II-4.3. a) Определите формулу **Y** и b) запишите уравнение его реакции с водой.

Нитрид титана TiN имеет высокие термическую и химическую устойчивости благодаря большой энергии кристаллической решетки U (энергия, необходимая для отделения друг от друга ионов решетки на бесконечное расстояние). Для расчета U используют термодинамический подход, связанный с циклом Борна–Габера.

Таблица 2.

Процесс	$\Delta H°_{298}$, кДж/моль	Процесс	$\Delta H°_{298}$, кДж/моль
$Ti(кр) \rightarrow Ti(г)$	474	$N(г) + e^-(г) \rightarrow N^-(г)$	26
$Ti(г) \rightarrow Ti^+(г) + e^-(г)$	658	$N^-(г) + e^-(г) \rightarrow N^{2-}(г)$	800
$Ti^+(г) \rightarrow Ti^{2+}(г) + e^-(г)$	1310	$N^{2-}(г) + e^-(г) \rightarrow N^{3-}(г)$	1300
$Ti^{2+}(г) \rightarrow Ti^{3+}(г) + e^-(г)$	2651	$Ti(кр) + 1/2N_2(г) \rightarrow TiN(кр)$	−337

II-4.4. a) Изобразите схематически цикл Борна–Габера для вычисления U(TiN); b) Используя данные в табл. 1 и 2, рассчитайте энергию U(TiN) (кДж/моль).

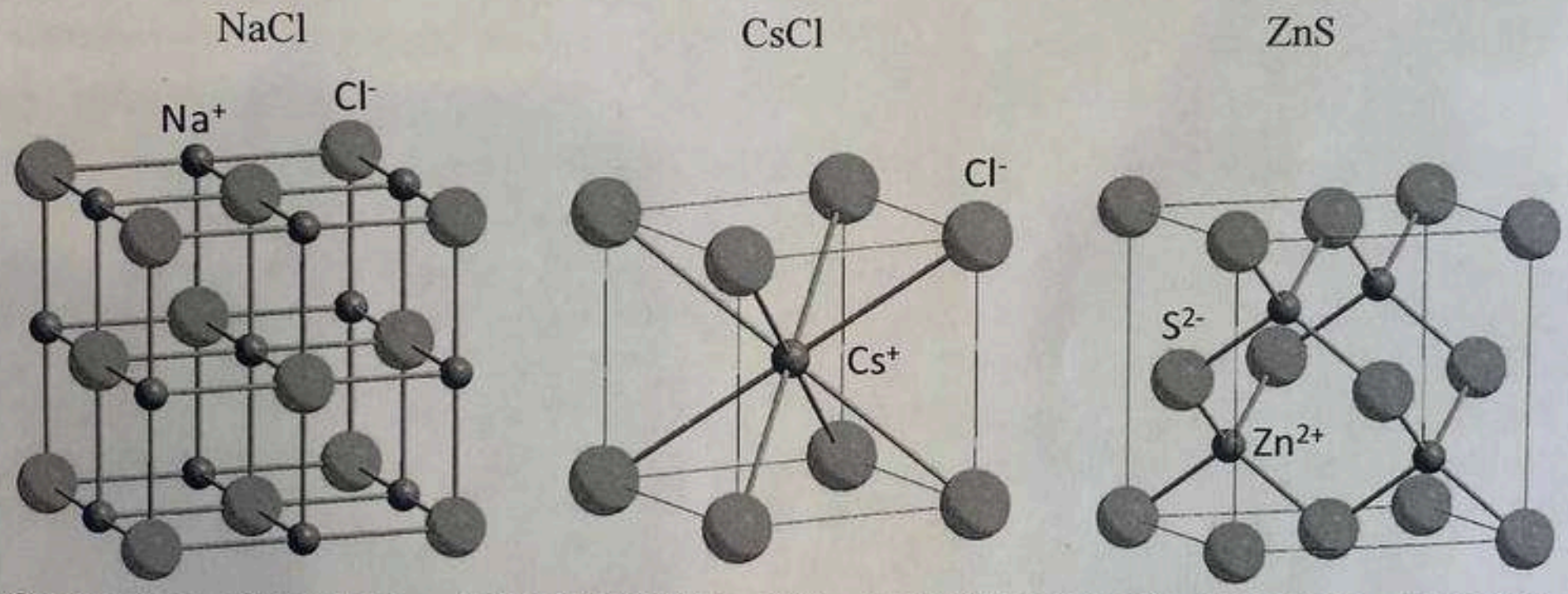
U также можно рассчитать по предложенному А. Ф. Капустинским уравнению, которое не включает информации о кристаллической структуре соединения:

$$U = \frac{K\nu|z^+||z^-|}{r^+ + r^-}\left(1 - \frac{d}{r^+ + r^-}\right),$$

где $K = 1.202 \cdot 10^{-4}$ Дж·м/моль, $d = 3.45 \cdot 10^{-11}$ м, ν – число ионов в одной формульной единице, z^+ и z^- – степени окисления катиона и аниона в единицах заряда протона, r^+ и r^- – ионные радиусы в м.

II-4.5. Считая, что $r(Ti^{3+}) = 67$ пм, рассчитайте $r(N^{3-})$ в пм.
(*Если Вы не смогли определить* $r(N^{3-})$, *в дальнейшем используйте значение 150 пм*).

Бинарные соединения вида AB обычно кристаллизуются в одном из трех кубических типов (NaCl, CsCl или ZnS), показанных на рисунке:



Основным фактором, определяющим тип кристаллической решетки, является отношение r^+/r^-. Для каждого из типов решеток идеальное соотношение r^+/r^- можно найти геометрически. Для этого принимают, что каждая решетка построена из «крупных» анионов с радиусом r^-, а радиус катиона r^+ соответствует радиусу шара, вписанного в образующуюся пустоту в центре соответствующего полиэдра. Тип решетки TiN обусловлен близостью отношения $r(Ti^{3+})/r(N^{3-})$ к идеальному значению r^+/r^- для одного из приведенных структурных типов.

II-4.6. a) Рассчитайте значения r^+/r^- для разных типов структур. b) Отметьте в листе ответов структурный тип, в котором будет кристаллизоваться TiN.

II-4.7. Рассчитайте число формульных единиц Z (сколько формальных молекул TiN приходится на одну кристаллическую ячейку).

II-4.8. Рассчитайте плотность ρ(TiN) (г/см^3).

Задача II-5

Вопрос	II-5.1	II-5.2	II-5.3	II-5.4	II-5.5	II-5.6	II-5.7
Баллы	2	2	1	2	2	3	3

Зимы в России, особенно в арктической части, бывают очень суровыми. Но даже там, в вечной мерзлоте и морях, скованных многометровыми льдами, возможна жизнь. Так, белые медведи адаптированы к жизни в условиях, где температура варьируется от −50°C до +15°C, а травяная лягушка в процессе зимовки может заледенеть на 35–40%, но при этом выжить. Ключевая задача в таких условиях – не допустить превращения воды в тканях в лед. Для этого в ходе эволюции организмы разработали различные стратегии. Одна из них – теплокровность. Тепло, выделяющееся в ходе метаболизма, тратится на поддержание постоянной температуры тела. По закону Ньютона об охлаждении мощность P тепловых потерь из-за конвекции равна

$$P = h \cdot A \cdot \Delta T,$$

где h – коэффициент теплоотдачи, A – площадь поверхности тела, ΔT – разность температур окружающей среды и тела. Величину h в Вт/(м^2·K) оценивают как $8.3v^{0.6}$ (v – скорость ветра в м/с), а A в м^2 – как $0.087m^{2/3}$ (m – масса в кг).

II-5.1. Рассчитайте, сколько тепла (ΔQ, кДж) за 1 ч теряет белый медведь массой 500 кг с температурой 37°C при температуре воздуха −30°C и скорости ветра 15 км/ч.

II-5.2. Пользуясь данными из таблицы, оцените, какую массу жира (m, г) нужно окислить медведю, чтобы компенсировать суточные потери тепла из-за конвекции. Считайте, что в среднем в состав жира входят два остатка олеиновой кислоты и один остаток пальмитиновой кислоты. При окислении жира остатки жирных кислот окисляются, а глицерин – нет. Энтальпия гидролиза сложноэфирной группы составляет $\Delta_{hydr}H = 6.78$ кДж/моль. На обогрев уходит 75% выделившейся энергии.

Вещество	$\Delta_f H°$, кДж/моль
$C_3H_8O_3$	−669.65
Олеиновая кислота $C_{18}H_{34}O_2$	−764.81
Пальмитиновая кислота $C_{16}H_{32}O_2$	−892.42
CO_2	−393.51
H_2O	−285.83

II-5.3. В листе ответов укажите, какой из параметров (h, A или ΔT) изменяется и в какую сторону (↑ – увеличивается, ↓ – уменьшается, × – ни один параметр не изменяется) в перечисленных ситуациях *a*–*e*:

a) скорость ветра повысилась;

b) медведь спит, свернувшись в клубок;

c) медведь ест пищу, богатую жирами;

d) медведь имеет жировую прослойку толщиной 20 см;

e) медведь имеет толстый мех, создающий воздушную прослойку вокруг его тела.

В каждом случае изменяется не более чем один параметр.

Повышение давления также предотвращает образование льда. Изменение температуры плавления (ΔT) при изменении давления (Δp) описывается уравнением Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{\Delta H}{T_0 \cdot \Delta V},$$

где $\Delta H = 6.01$ кДж/моль – энтальпия плавления льда; T_0 – температура плавления при атмосферном давлении, ΔV – изменение мольного объема вещества при плавлении. Плотности льда и воды составляют $\rho_{тв} = 916.7$ кг/м^3, $\rho_{ж} = 999.8$ кг/м^3, соответственно.

II-5.4. Рассчитайте температуру плавления (T, K) льда на дне озера Байкал (глубина 1642 м).

Травяная лягушка синтезирует глицерин как криопротектор. Согласно закону Рауля, температура плавления раствора ниже температуры плавления чистого растворителя:

$$\Delta T = -i \cdot K \cdot m = -i \cdot \frac{R \cdot T_0^2 \cdot M}{\Delta H} \cdot m,$$

где m – моляльность раствора (количество молей растворенного вещества на 1 кг растворителя), i – изотонический коэффициент (количество частиц, образующихся из одной молекулы растворенного вещества), M – молярная масса растворителя в кг/моль.

II-5.5. Рассчитайте массовую долю глицерина в водном растворе (w, %), температура замерзания которого равна −5°C.

Самый интересный способ предотвращать образование льда – синтез антифризных белков (AFP). Они не влияют на температуру плавления, но адсорбируются на поверхности микрокристаллов льда, предотвращая их рост и повреждение тканей.
Образец AFP модифицировали флуоресцентным фрагментом – это позволило следить за концентрацией адсорбированного белка по интенсивности его флуоресценции. Было показано, что адсорбция подчиняется уравнению Ленгмюра:

$$N(t) = \frac{N_{max} \cdot k_{ads} \cdot c}{k_{ads} \cdot c + k_{des}} \left[1 - e^{-t \cdot (k_{ads} \cdot c + k_{des})}\right],$$

где N – количество адсорбированных молекул, N_{max} – максимальное число молекул, которое может быть адсорбировано, c – концентрация белка в растворе, k_{ads} и k_{des} – константы скорости адсорбции и десорбции, соответственно.

II-5.6. Выведите выражение для периода полунасыщения $\tau_{1/2}$ (времени, через которое количество адсорбированных молекул будет равно ½ предельного $N_\infty = N(t \to \infty)$).
II-5.7. В таблице приведены значения предельной интенсивности флуоресценции $I_\infty = I(t \to \infty)$ и периодов полунасыщения для разных концентраций белка в растворе. Рассчитайте константы адсорбции (k_{ads}, л/(моль·с)) и десорбции (k_{des}, 1/с) AFP. Если вы не смогли ответить на предыдущий вопрос, используйте выражение: $\tau_{1/2} = 1 / (k_{ads} \cdot c + k_{des})$.

c, мкМ	I_∞, отн. ед.	$\tau_{1/2}$, с
0.747	0.181	110.515
5.231	0.648	56.403
9.222	0.796	39.287
20.614	0.953	21.051
29.180	1.000	15.609

Примечания:
Давление, создаваемое столбом жидкости высотой h равно

$$p = \rho \cdot g \cdot h,$$

где $g = 9.81$ м/с^2 – ускорение свободного падения.
Интенсивность флуоресценции I прямо пропорциональна концентрации флуоресцирующих частиц c и длине оптического пути l:

$$I = \varepsilon \cdot l \cdot c.$$

Задача II-6

Вопрос	II-6.1	II-6.2	II-6.3	II-6.4	II-6.5	II-6.6
Баллы	2	3	2	1	3	4

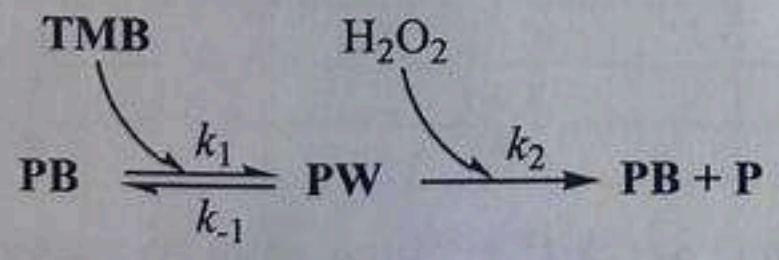
Ферменты – биологические катализаторы со сложной структурой, в связи с чем исследователи изучают их искусственные аналоги на основе наноматериалов, называемые наноферментами. Например, наночастицы берлинской лазури (иначе прусского синего, **PB**) рассматриваются в качестве имитаторов пероксидазы, поведение которых подчиняется уравнениям ферментативной кинетики (при этом каждая наночастица рассматривается как аналог одной молекулы фермента). Кинетика ферментативной реакции с участием одного субстрата **S** описывается уравнением Михаэлиса–Ментен:

$$r_0 = \frac{r_{max}[\mathbf{S}]_0}{K_M + [\mathbf{S}]_0},$$

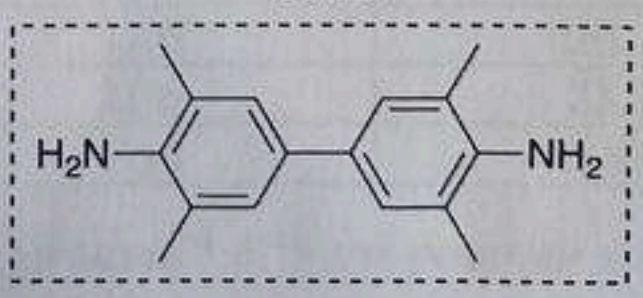
где r_0 – начальная скорость реакции, r_{max} – максимальная скорость реакции, зависящая от констант скорости отдельных стадий и общей концентрации фермента, K_M – константа Михаэлиса, $[\mathbf{S}]_0$ – начальная концентрация субстрата.
Классический синтез **PB** заключается во взаимодействии солей железа (III) с желтой кровяной солью ($K_4[Fe(CN)_6]$) (*реакция 1*), однако при этом образуется смесь наночастиц различного размера. Альтернативный метод синтеза наночастиц **PB** – восстановление смеси $FeCl_3$ и $K_3[Fe(CN)_6]$ в водном растворе пероксидом водорода в ультразвуковой ванне (*реакция 2*).

II-6.1. Запишите ионные уравнения *реакций 1* и *2*, считая, что нерастворимая форма **PB** не содержит катионов K^+.

Каталитические характеристики наноферментов на основе **PB** были исследованы для множества субстратов. Оказалось, что в случае тетраметилбензидина (**TMB**) начальная скорость реакции линейно зависит как от концентрации наночастиц, так и концентрации пероксида водорода во всем исследованном диапазоне. Для объяснения экспериментальных данных была предложена схема двухэлектронного окисления **TMB** до соединения **P**, имеющего желтую окраску, включающая стадию частичного восстановления поверхности наночастиц **PB** до прусского белого (**PW**):



TMB



НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

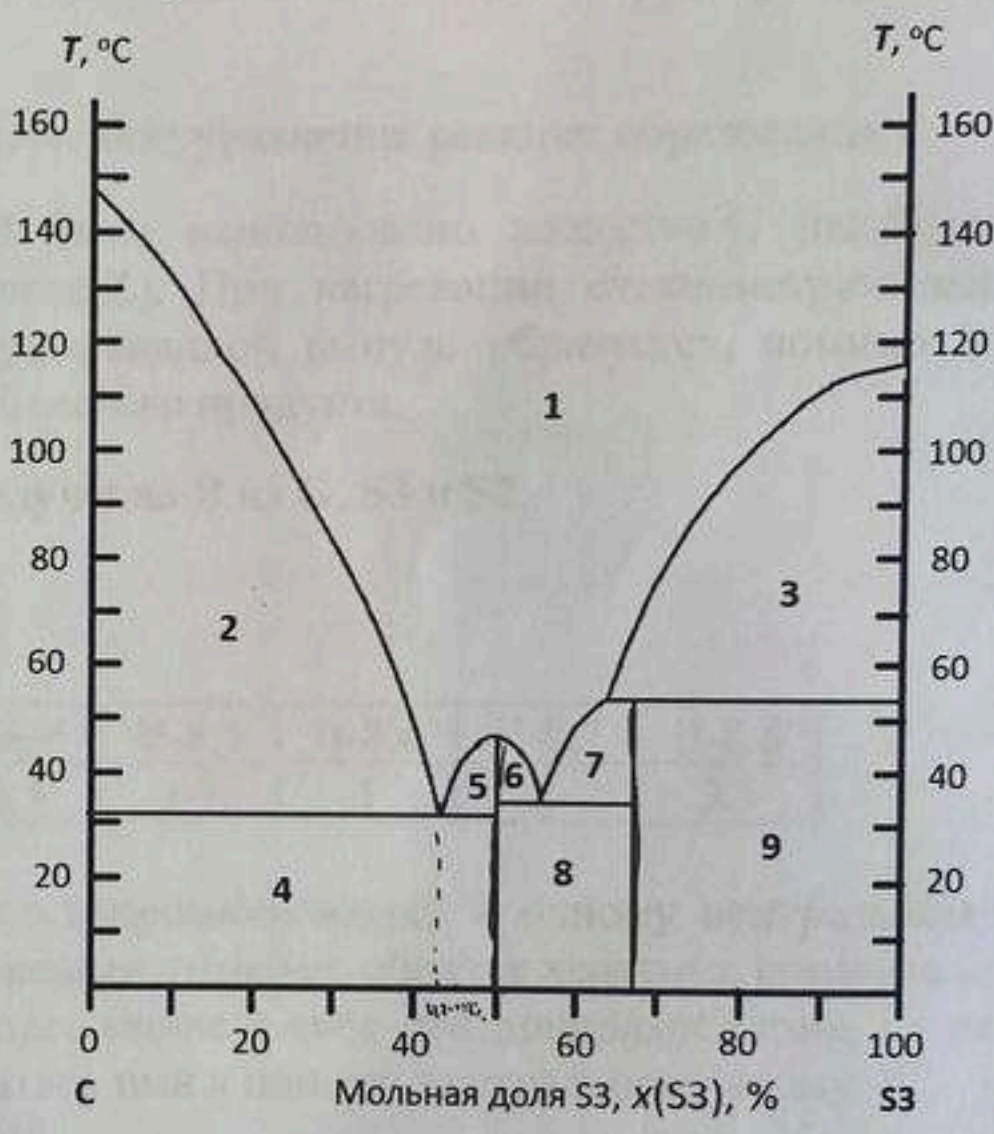
Задача II-7

Вопрос	II-7.1	II-7.2	II-7.3	II-7.4	II-7.5	II-7.6	II-7.7	II-7.8	II-7.9
Баллы	5.5	3.5	1	1	1	1	1	0.5	0.5

Каждая из необычных неорганических солей **A**, **B** и **C** содержит только три *p*-элемента (**X**, **Y** и **Z**) Периодической системы, причем элементы **Y** и **Z** находятся в одной группе, а элементы **X** и **Y** – в одном периоде.

Соль **C** образуется при реакции между двумя бинарными веществами **S1** и **S2**, взятыми в мольном соотношении 1:1. Мольная доля элемента **Y** в **S1** в 1.5 раза меньше, чем в **S2**. Для получения солей **A** и **B** следует нагреть до 100–120°C в вакуумированной запаянной ампуле стехиометрическую смесь простого вещества **S3** и соли **C**.

При проведении синтеза соединений или при поиске новых соединений часто используют фазовые диаграммы, на которых обозначены условия (температура, давление, соотношение компонентов) существования фаз. Из фазовой диаграммы можно понять, при какой температуре и давлении система будет жидкой, при каких условиях в равновесии будет находиться жидкость и твердая фаза определенного состава, а также в каких соотношениях и при каких температурах следует проводить реакцию между компонентами, чтобы получить соединение требуемого состава. На рисунке приведена фазовая диаграмма для бинарной системы **C – S3**



(**1** – однофазная система, жидкость; **2**, **3**, **5**, **6** и **7** – двухфазные системы, жидкость + твердое; **4**, **8** и **9** – двухфазные системы, твердое + твердое).

Если навеску **A**, **B** или **C** добавить к избытку водного раствора аммиака, то образуется осадок. Его прокаливание на воздухе при 800°C дает белое твердое вещество **D**, содержащее 52.93 мас.% **X**. Вещество **S2**, используемое в описанном синтезе, легко может быть получено в водном растворе в лабораторных условиях, но при охлаждении его насыщенного раствора образуется кристаллогидрат **E**, содержащий 44.77 мас.% воды.

II-7.1. Определите элементы (**X**, **Y** и **Z**) и вещества (**A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **S1**, **S2**, **S3**). Приведите расчеты.

II-7.2. Запишите уравнения реакций, упомянутых выше в условии задачи.

II-7.3. Приведите уравнение реакции получения **S2** из **E** в лабораторных условиях.

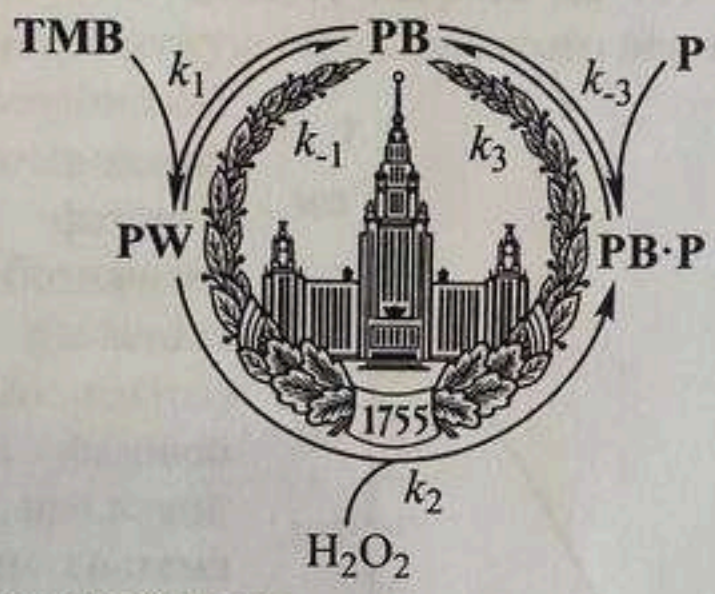
II-7.4. Изобразите пространственное строение катионов солей **A** и **B**.

II-6.2. Получите зависимость начальной скорости реакции r_0 от общей концентрации наночастиц ($[\mathbf{PB}]_0$), начальных концентраций **TMB** ($[\mathbf{TMB}]_0$) и пероксида водорода ($[H_2O_2]_0$) с учетом квазистационарного приближения для **PW**.

II-6.3. a) Какое допущение позволит привести теоретическую зависимость начальной скорости от концентраций реагентов в соответствие с экспериментальными данными?
b) Запишите выражение для K_M с учетом этого допущения.

II-6.4. Изобразите структурную формулу **P**.

Исследование кинетических кривых показало, что зависимость скорости реакции не соответствует классическому уравнению Михаэлиса–Ментен. Объяснение этому явлению заключается в обратимом взаимодействии продукта **P** с **PB** с образованием аддукта **PB·P**:



Кинетическое уравнение принимает вид

$$r = \frac{r_{max}[\mathbf{TMB}]}{K_M + [\mathbf{TMB}]\left(1 + \frac{[P]}{K_p}\right)},$$

где $K_p = k_3/k_{-3}$ – константа «ингибирования продуктом».

II-6.5. Получите выражения для r_{max} и K_M. Считайте, что для стадии **PB** + **P** ⇄ **PB·P** можно использовать квазиравновесное приближение, стадия **PW** + H_2O_2 → **PB·P** лимитирует общую скорость, а концентрация **PW** квазистационарна. Концентрацию H_2O_2 считайте постоянной.

Каталитические свойства наноферментов на основе наночастиц **PB** интересно сравнить с природными пероксидазами, имеющими максимальное значение k_2^{nat} $2 \cdot 10^7$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$. Зависимость начальной скорости реакции от концентрации **TMB** исследовалась в присутствии различных концентраций пероксида водорода при постоянной концентрации наночастиц **PB** ($[\mathbf{PB}]_0$ = 0.052 нМ):

$[\mathbf{TMB}]_0$, мкМ	r_0, мкМ/с, $[H_2O_2]_0$ = 0.5 мМ	r_0, мкМ/с, $[H_2O_2]_0$ = 2 мМ	r_0, мкМ/с, $[H_2O_2]_0$ = 5 мМ
23	33.8	61.2	73.0
11	20.9	32.6	36.7
7	14.8	21.6	23.8
2	4.90	6.50	6.95

II-6.6. Определите k_1 (л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$), k_{-1} (с$^{-1}$) и k_2 (л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$) для реакции наночастиц **PB** с **TMB**. Во сколько раз k_2 больше k_2^{nat}?

Навеску одного из синтезированных веществ массой 2.1858 г поместили в мерную колбу объемом 100 см^3 с дистиллированной водой, прибавили необходимое количество 1 М H_2SO_4 и 0.500 М раствора KI, а затем добавили дистиллированную воду до метки. На титрование аликвоты приготовленного раствора объемом 10.00 см^3 потребовалось 13.23 см^3 раствора $Na_2S_2O_3$ с молярной концентрацией 0.1234 моль/дм^3.

II-7.5. Приведите в общем виде уравнения реакций, протекающих в ходе анализа.
II-7.6. Приведите уравнения реакций, объясняющих для чего добавляют раствор KI при проведении этого анализа.
II-7.7. Из результатов титрования установите, какое вещество было взято для анализа. Приведите Ваши расчеты.

Один из реагентов, используемых для синтеза **A, B** или **C**, почти всегда содержит нежелательную примесь **F**, от которой необходимо избавиться перед проведением синтеза.

II-7.8. О какой примеси **F** идет речь? Приведите уравнение реакции образования **F**.

Вместо этого реагента при синтезе **B** было использовано вещество **G** (наиболее устойчивый оксид химического элемента **Z**). При нагревании стехиометрической смеси **G**, **S3** и **S2** в запаянной вакуумированной ампуле образуется, помимо **B**, вещество **D**, которое легко отделить от целевого продукта.

II-7.9. Приведите уравнение реакции получения **B** из **G**, **S3** и **S2**.

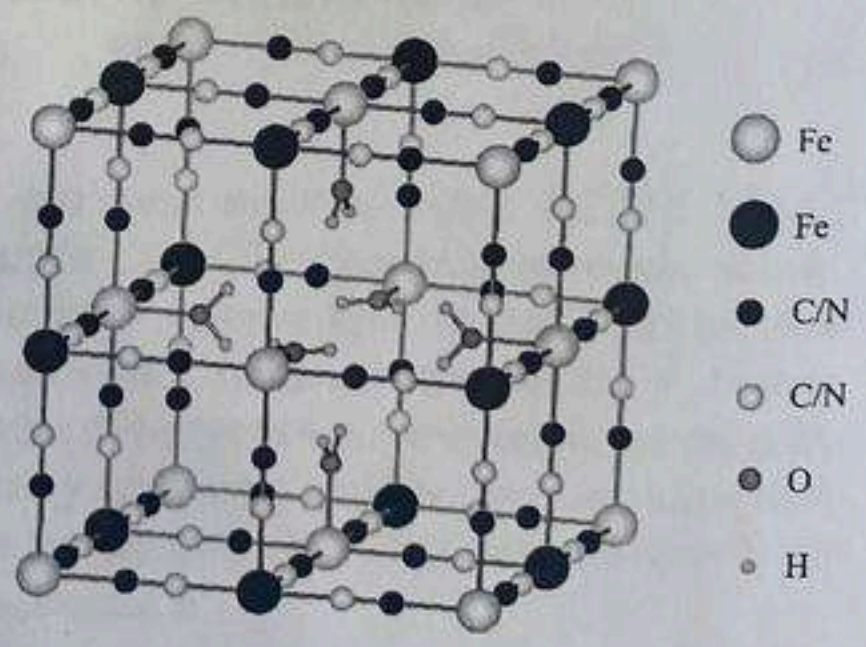
Задача II-8

Вопрос	II-8.1	II-8.2	II-8.3	II-8.4	II-8.5	II-8.6	II-8.7	II-8.8
Баллы	1	2	1.5	3.5	1.5	1	1	3.5

Полидентатность – способность лиганда координироваться к одному центральному атому одновременно несколькими донорными атомами, образуя хелатные комплексы. Амбидентатные лиганды – частицы, содержащие в себе два донорных атома, но не способные одновременно координироваться ими к одному центральному атому.

II-8.1. Среди лигандов, приведенных в листе ответов, отметьте амбидентатные.

Координация амбидентатных лигандов к центральному атому основана на теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона: жесткие основания (лиганды) координируются к жестким кислотам (катионам) и наоборот. Берлинская лазурь (БЛ) является одним из самых известных полиядерных комплексных соединений с амбидентатными лигандом CN^-. На рис. приведена идеализированная кубическая элементарная ячейка одной из модификаций БЛ.



II-8.2. a) Установите состав БЛ; b) укажите, какие атомы соответствуют Fe^{2+}, Fe^{3+}, C и N.

Амбидентатные лиганды позволяют создавать гетерометаллические координационные полимеры (ГМКП) – аналоги металлорганических каркасов, за создание которых в 2025 г. присудили Нобелевскую премию. В другом амбидентатном лиганде **CAB**$^-$ (**L**$^-$), содержащем углерод C, донорным атомом может быть **A** (**ACB**$^-$) или **B** (**BCA**$^-$). Его часто используют для получения ГМКП с большими координационными пространствами вокруг ионов металлов, что важно для использования таких соединений в качестве гетерогенных катализаторов.

II-8.3. Укажите **A** и **B** и расшифруйте **L**$^-$, если он содержит 55.2 и 24.1 мас.% двух из трех атомов. Донорный атом **A** жестче донорного атома **B**.

При смешении в водном растворе $K_2[Pt(\mathbf{L})_6]$ с нитратом кобальта(II) получен гетерометаллический полимер **P1**, в котором кобальт и платина находятся в октаэдрическом окружении и связаны мостиковыми лигандами **L**$^-$, а координация донорных атомов происходит строго в соответствии с теорией Пирсона. При проведении синтеза в метаноле молярная масса продукта увеличивается на 10.64% и образуется другой гетерометаллический полимер **P2**, в котором окружение платины аналогично **P1**, а в окружении кобальта есть два коротких аксиальных расстояния 2.05 Å и четыре длинных экваториальных 2.09 Å.

II-8.4. a) Установите составы **P1** и **P2**; b) изобразите координационное окружение связанных между собой платины и кобальта в структуре **P2**.

Часто амбидентатные лиганды в комплексах являются монодентатными и могут образовывать связевые изомеры. Некоторые характеристики комплекса $[\mathbf{ML}_a\mathbf{Q}_b]$ приведены в таблице.

Жесткость кислоты **M**	Лиганд **L**$^-$	Интервал в ИК–спектре		Длина связи, Å	
		$k_{A-C}\cdot10^3$, Н/м	$\tilde{\upsilon}_{C-B}$, см$^{-1}$	C–**A**	C–**B**
Жесткая	**ACB**$^-$	1.61–1.66	820–870	1.20–1.26	1.56–1.60
Мягкая	**BCA**$^-$	1.67–1.75	700–760	1.12–1.17	1.61–1.66

II-8.5. Изобразите структурные фрагменты M–**ACB**, M–**BCA**, M–**ACB**–M.

II-8.6. Вычислите интервалы $\tilde{\upsilon}_{A-C}$ (см$^{-1}$), если $\tilde{\upsilon} = (k/\mu)^{1/2}(2\pi c)^{-1}$, где $\mu = m_A \cdot m_C \cdot (m_A + m_C)^{-1}$, c – скорость света.

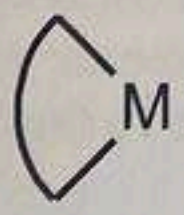
В качестве источника лиганда **L**$^-$ используют его аммониевую соль. 1.522 г $NH_4\mathbf{L}$, $(C_5AH_4)_3\mathbf{A}$ (**Q**) и 3.705 г $\mathbf{M}(ClO_4)_2\cdot nH_2O$ растворили в C_2H_5OH и разделили на две части. Из первой части при 0°C через 2 часа можно выделить желтые кристаллы **X**, из второй после 30 минут кипячения с обратным холодильником – зеленые кристаллы **Y**. После смешивания растворов **X** и **Y** в диметилформамиде образуется коричневый раствор **D**, электропроводность которого почти такая же, как у раствора $ZnSO_4$ равной молярной концентрации. Растворы **X** и **Y** не проводят электрический ток. При нагревании **X** до 140°C, а **Y** до 220°C образуются коричневые кристаллы **E**.

II-8.7. a) Вычислите M(**M**) (г·моль$^{-1}$); b) установите формулу перхлората d-металла **M**.

В растворе любого из **X**, **Y** или **E** массой 0.214 г в 5 г C_2H_5OH (K = 1.99 K·кг·моль$^{-1}$) температура кристаллизации понижается на 0.199°C, а в таком же растворе **D** – только на 0.179°C. В ИК спектрах есть полосы поглощения 2080 и 2128 см$^{-1}$ (**X**), 2122 см$^{-1}$ (**Y**), 2070 см$^{-1}$ (**E**). Координационное число металла **M** в **X**, **Y**, **E** и **D** равно 4, а **Q** – бидентатный лиганд. **X** содержит 14.85 мас.% **M** и 19.64 мас.% **A**.

II-8.8. a) Подтвердив расчетами, определите состав **X**, **Y**, **E** и ионов в растворе **D**. b) Изобразите структурные формулы **X**, **Y** и **E**.

Примечание:
В структурных формулах координацию бидентатного лиганда **Q** с ионом металла M изображайте так:



Задача II-9

Вопрос	II-9.1	II-9.2	II-9.3	II-9.4	II-9.5
Баллы	1	1	5.5	2.5	5

В 2026 г. исполняется 254 года со дня открытия элемента **X**, необходимого для жизни на Земле благодаря идеальному балансу между его устойчивостью и реакционной способностью. Антуан Лавуазье предложил назвать **X** «безжизненный». Это название оказалось неверным, поскольку в 1840 г. Юстус фон Либих продемонстрировал, что **X** необходим для поддержания жизни растений.
Вещество **A**, содержащее **X**, было впервые выделено шотландским врачом Даниэлем Резерфордом в 1772 г. и описано следующим образом: «*Оно значительно превосходит обычный воздух по удельной плотности, а именно в соотношении 15.5 или 16 к 9. ...следовательно, если цилиндрический сосуд, заполненный им, перевернуть над зажженной свечой, то воздух, переносимый собственным весом, погасит пламя*». Считайте **A** идеальным газом и учтите, что относительный вес обычного воздуха по данным Резерфорда составлял 27.5, а значение молярной массы **A**, полученное Резерфордом, примерно в 1.7 раза превышает истинное значение.

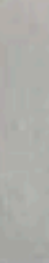
II-9.1. a) Рассчитайте молярную массу (M(**A**), г/моль) **A** по данным Резерфорда. b) Определите **A** и **X** на основе результатов Резерфорда с учетом коэффициента 1.7.

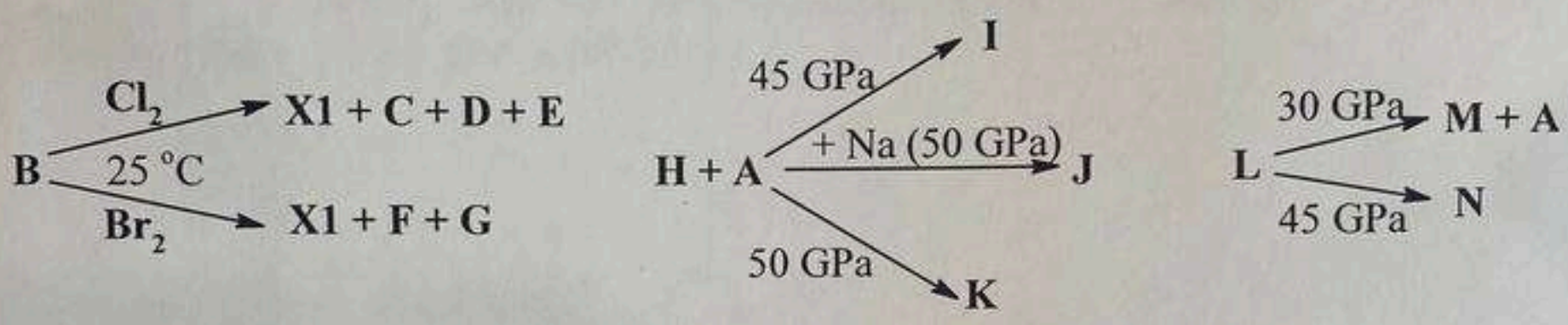
В 1775 г. сэр Генри Кавендиш описал серию экспериментов с участием **A**: «*Когда электрическая искра проходила через обычный воздух, находящийся между небольшими колонками с раствором лакмуса, раствор приобретал красный цвет, а воздух разжижался, что соответствовало наблюдениям Дж. Пристли. Когда вместо раствора лакмуса использовали известковую воду и искру продолжали вводить до тех пор, пока разжижение воздуха не прекращалось, в известковой воде не наблюдалось ни малейшего помутнения*».

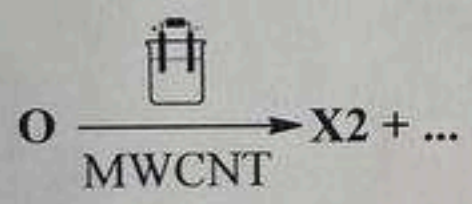
II-9.2. Напишите уравнения реакций, осуществленных Кавендишем.

Существование аллотропных модификаций **X** было теоретически предсказано в 1985 г. Важность этих аллотропных модификаций заключается в их способности запасать большое количество энергии. Хотя большинство аллотропных модификаций **X** до сих

пор остаются гипотетическими и рассматриваются исходя из теоретических расчетов, некоторые были синтезированы экспериментально. Так, о существовании аллотропной модификации **X1** было сообщено в 2025 г.

Синтез аллотропных модификаций **X1** и **X2** и реакции соединений, содержащих **X**, представлены на схеме ниже (MWCNT – многослойные углеродные нанотрубки;  – электролиз; $t_1 < t_2 < t_3$; для первой стадии термического разложения показан только кристаллический продукт, содержащий **X**). Некоторые свойства этих соединений приведены в таблице ниже. Обратите внимание, что **E** и **G** – твердые вещества, не содержащие **X**. Большинство соединений, перечисленных в таблице, неустойчивы и выделяют **A** при разложении. Мольное соотношение **A**, выделяющегося после термического разложения 1 моль соединений **B, L, J** и **N**, составляет 1 : 1 : 5/3 : 2.







Вещество	ω(**X**) (%)	Заряд **X**-содержащей частицы	Длины связей **X**–**X** (Å), определенные в **X**-содержащей частице	Число валентных электронов в **X**-содержащей частице
A	100	0	1.098	10
B	28.03	−1	1.184, 1.157	16
C	54.24	0	1.240, 1.130	22
D	28.32	0	нет связи	12
F	34.46	0	1.230, 1.130	22
X1	100	0	1.138, 1.251, 1.460	30
H	64.64	−1	1.180, 1.200	16
I	75.29	−1	1.350	26
J	60.37	−2	1.280, 1.330, 1.300, 1.310	27
K	81.0	−1, 0	1.351, 1.090	26, 10
L	51.80	−1	1.180, 1.200	16
M	48.86	−0.75	1.170	$^{43}/_{4}$
N	51.80	−2	1.340	32
O	47.49	−1	1.350	26
X2	100	0	1.278, 1.360	50

II-9.3. Напишите молекулярные формулы соединений **B**–**N** и **X1**.
II-9.4. Изобразите структуры аллотропной модификации **X1** и **X**-содержащих веществ веществ **C**, **H**, **I**, **K**.

O является смешаннолигандным комплексом, в котором лиганд, не содержащий **X**, представляет собой нейтральную молекулу и находится в стехиометрическом соотношении 3:1 по отношению к частице лиганда, содержащей **X**. При нагревании **O** претерпевает последовательное многоступенчатое разложение. Соотношение масс **P** и твердых остатков на последующих стадиях составляет 1.99:1.43:1; потери массы на этих стадиях соотносятся как 1:2:1.555.

II-9.5. a) Приведите расчеты и определите молекулярные формулы **O**, **X2** и **P**; b) нарисуйте структуру аллотропной модификации **X2**; c) запишите уравнения процессов термического разложения.

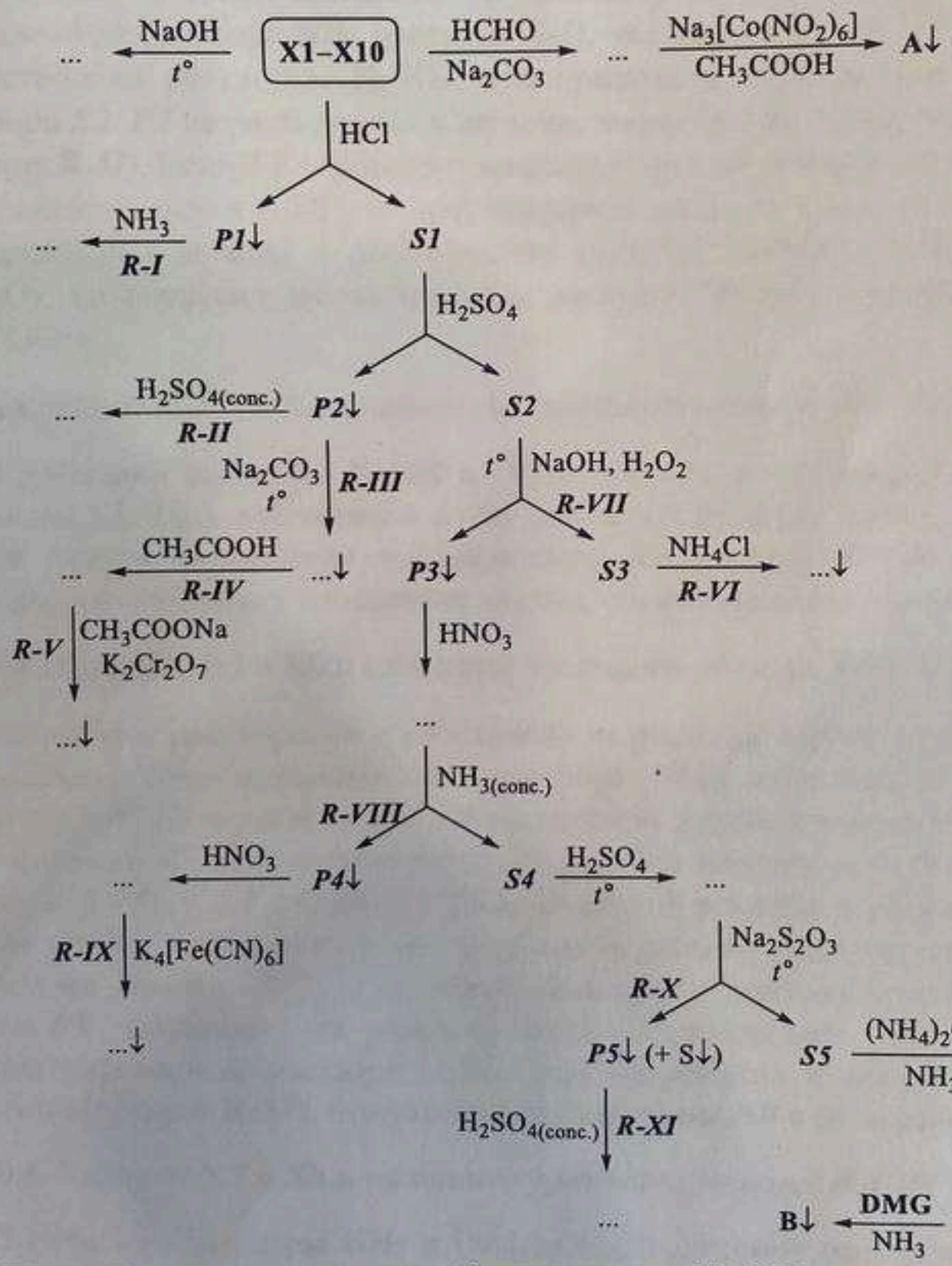
АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-10

Вопрос	II-10.1	II-10.2	II-10.3	II-10.4	II-10.5	II-10.6	II-10.7	II-10.8
Баллы	0.5	1	2.5	3.5	2	3	1.5	1

Горные породы являются сложными для анализа объектами, так как они часто состоят из нескольких минералов и содержат примеси. При растворении одной из пород в HNO_3 получили раствор, содержащий соли десяти катионов **X1**–**X10**. Число ионов с зарядами 1+ и 3+ одинаково, в то время как остальные ионы имеют заряд 2+. Раствор не содержит катионов *f*-металлов.

Раствор подвергли качественному анализу, общая схема которого приведена ниже.



Сначала к исходному раствору добавили раствор NaOH и нагрели. Влажная лакмусовая бумажка, поднесенная к пробирке, сменила цвет на синий, что позволило определить наличие **X1**.

II-10.1. Укажите **X1**.

X2 удалось обнаружить с помощью следующей последовательности превращений: к исходному раствору добавили растворы формальдегида (HCHO) и Na_2CO_3 до щелочной среды для связывания **X1**, осадок отделили центрифугированием, получившийся раствор подкислили с помощью CH_3COOH и добавили раствор $Na_3[Co(NO_2)_6]$, в результате чего образовался желтый осадок вещества **A**, которое является моногидратом и содержит 17.22% **X2** по массе.

II-10.2. Напишите уравнение реакции, показывающее роль HCHO в данном анализе.
II-10.3. Укажите **X2** и приведите молекулярную формулу **A**.

Остальные катионы обнаружили систематическим анализом групповыми реагентами. Для этого на исходный раствор сперва подействовали раствором HCl, в результате чего образовались белый *осадок* ***P1*** и *раствор* ***S1***. ***P1*** полностью растворился в разбавленном растворе NH_3 (*реакция* ***R-I***), что указывает на **X3**. Затем на *раствор* ***S1*** подействовали раствором H_2SO_4, что привело к образованию белого *осадка* ***P2*** и *раствора* ***S2***. ***P2*** не растворился в щелочи, но растворился в концентрированной H_2SO_4 (*реакция* ***R-II***). Если ***P2*** обработать несколько раз насыщенным раствором Na_2CO_3 при нагревании (*реакция* ***R-III***), то получившийся карбонат можно растворить в CH_3COOH (*реакция* ***R-IV***), и если к полученному раствору добавить растворы CH_3COONa и $K_2Cr_2O_7$, то выпадает желтый осадок хромата **X4** (*реакция* ***R-V***), нерастворимый в CH_3COOH.

II-10.4. Укажите **X3** и **X4** и напишите уравнения *реакций* ***R-I***–***R-V***.

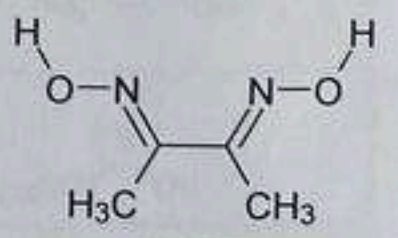
К ***S2*** добавили растворы NaOH и H_2O_2, нагрели и отделили *осадок* ***P3*** от желтого *раствора* ***S3***. При добавлении к ***S3*** большого избытка твердого NH_4Cl выделился белый осадок гидроксида трехзарядного **X5** (*реакция* ***R-VI***), а фильтрат остался желтым, что указывает на наличие частиц, образованных из **X6** (*реакция* ***R-VII***) из ***S2***.

II-10.5. Укажите **X5** и **X6** и напишите уравнения *реакций* ***R-VI*** и ***R-VII***.

P3 полностью растворился в разбавленном растворе HNO_3, однако при дальнейшем добавлении концентрированного раствора NH_3, образовался цветной *осадок* ***P4*** (*реакция* ***R-VIII***) и *раствор* ***S4***. ***P4*** растворили в разбавленном растворе HNO_3, после чего наличие **X7** в исходном растворе удалось подтвердить реакцией с $K_4[Fe(CN)_6]$ (*реакция* ***R-IX***). К ***S4*** добавили H_2SO_4 до кислой реакции и упарили на песчаной бане. Сухой остаток растворили в воде, добавили раствор $Na_2S_2O_3$ и нагрели. Выпавший в результате *реакции* ***R-X***, в которой произошло восстановление **X8**, темно-серый *осадок* ***P5*** отделили от осадка серы и *раствора* ***S5***. ***P5*** растворился в концентрированном растворе H_2SO_4 при нагревании с образованием окрашенного раствора (*реакция* ***R-XI***), что указывает на наличие **X8** в исходном растворе.

II-10.6. Укажите **X7** и **X8** и напишите уравнения *реакций* ***R-VIII***–***R-XI***.

К ***S5*** добавили растворы NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$, выделение осадка при этом не наблюдалось, однако при дальнейшем добавлении Na_2HPO_4 выпал белый кристаллический осадок смешанного фосфата (*реакция* ***R-XII***), что указывает на **X9**. Дополнительно известно, что **X9** не образует сульфида желтого цвета. Оставшийся фильтрат нейтрализовали кислотой и обнаружили **X10** реакцией с этанольным



DMG

раствором диметилглиоксима (**DMG**) в присутствии NH_3. В результате этой качественной реакции образуется ярко-красный пигмент **B**, в прошлом использовавшийся в составе губных помад. В структуре **B** металл координируется по атомам азота, а также в ней есть две водородных связи.

II-10.7. Укажите **X9** и **X10** и напишите уравнение *реакции **R-XII***.
II-10.8. Нарисуйте структурную формулу пигмента **B**.

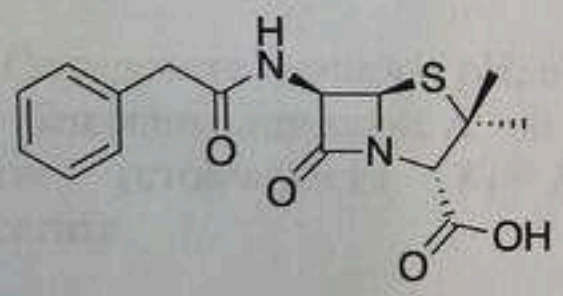
Задача II-11

Вопрос	II-11.1	II-11.2	II-11.3	II-11.4	II-11.5
Баллы	2	3	3	4	3

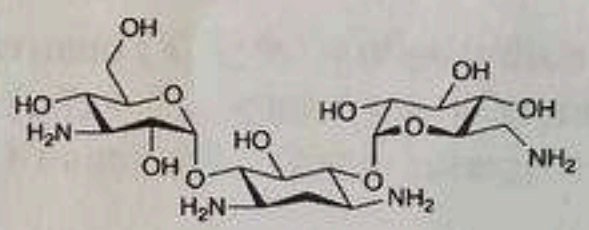
Гидрофобные ионные пары (ГИП) – ионные ассоциаты, образованные катионом и анионом, один из которых достаточно гидрофобен:

$$\mathbf{A^-} + \mathbf{B^+} = \mathbf{AB} \qquad (1)$$

II-11.1. Какие соединения из приведенных в таблице могут образовывать ГИП в среде организма (pH 7.35): (a) с анионом бензилпенициллина (pK_a кислоты: 2.7) и (b) с катионом канамицина (pK_a протонированной формы: 6.4, 7.5, 8.4 и 9.4)? Приведите по два иона, образующие наиболее гидрофобные ионные пары для каждого из двух лекарственных веществ.

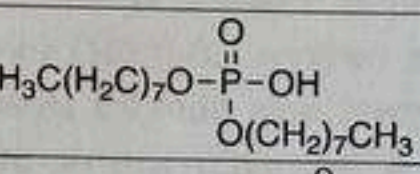
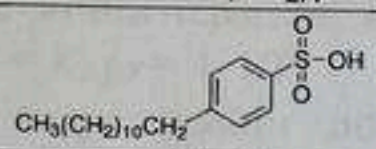
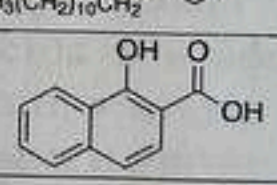
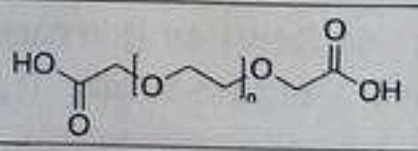
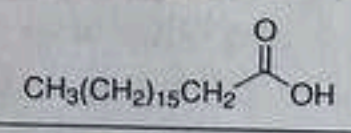


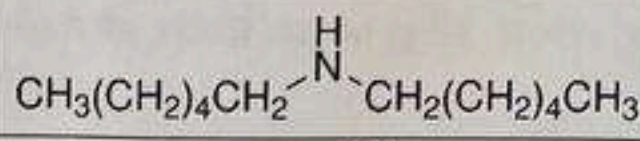
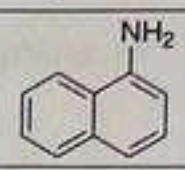
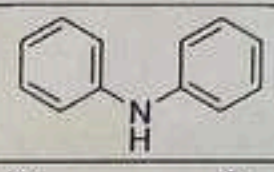
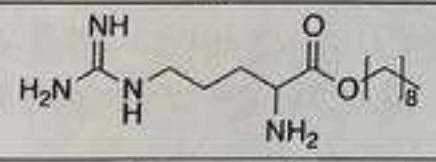
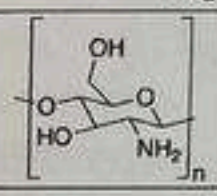
Бензилпенициллин



Канамицин

Компоненты гидрофобных ионных пар. В скобках даны константы кислотной диссоциации (pK_a) кислот (**1**–**5**) и протонированных форм оснований (**6**–**10**).

Анионогенные (pK_a)		
1 (2.0)	Ди-*н*-октил гидрофосфат	
2 (–1.1)	*н*-Додецилбензолсульфоновая кислота	
3 (3.0)	1-Гидрокси-2-нафтойная кислота	
4 (4.4)	Карбоксиметилполиэтиленгликоль (n = 6)	
5 (4.7)	Стеариновая кислота	

Катионогенные (pK_a)		
6 (11.0)	Ди-*н*-гексиламин	
7 (3.8)	1-Нафтиламин	
8 (0.8)	Дифениламин	
9 (11.0)	Аргинина ониловый эфир	
10 (6.5)	Хитозан	

Для фиксированных значений pH удобно использовать условную константу устойчивости K_1', записываемую не через равновесные, а через общие (аналитические) концентрации свободных форм реагентов (т.е. всех частиц, не входящих в состав ассоциата **AB**), например:

$$\mathbf{A}^- + \mathbf{B}^+ \rightleftarrows \mathbf{AB}, \qquad K_1' = \frac{[\mathbf{AB}]}{c_\mathbf{A} c_\mathbf{B}}$$

II-11.2. Определите диапазон pH, в котором эффективно ($K_1' \geq 900$) образуется ГИП из аниона бензилпенициллина $\mathbf{A}^-$ и катиона $\mathbf{B}H^+$ ($pK_a = 7$), если концентрационная константа устойчивости $K_1 = K_{\mathbf{ABH}} = 1 \cdot 10^3$. Кислотной диссоциацией **ABH** пренебрегите.

Чтобы визуализировать ГИП, в них нековалентно вводят подходящий краситель **F**, способный люминесцировать в тройном ассоциате **ABF**, но не в свободном виде:

$$\mathbf{AB} + \mathbf{F} \rightleftarrows \mathbf{ABF} \qquad (2)$$

II-11.3. Для успешной визуализации ГИП хотя бы 1% соединения **B** должен перейти в форму **ABF**. Какую минимальную концентрацию красителя $c_\mathbf{F}$ (моль/л) нужно ввести для этого в водный раствор? Какова будет в этом предельном случае концентрация свободного **B** в водном растворе ([**B**], моль/л)? Исходные концентрации **A** и **B**: $c_\mathbf{A} = c_\mathbf{B} = 0.001$ M, константы равновесий: $K_1 = K_{\mathbf{AB}} = 1 \cdot 10^4$, $K_2 = K_{\mathbf{ABF}} = 1 \cdot 10^3$.

II-11.4. Встраивание красителя в ГИП используют для визуализации доставки лекарственных веществ в клетки и ткани. Визуализация клеток в конфокальном микроскопе эффективна, если не менее 1% красителя переходит в клетки в форме тройного ассоциата **ABF**. Представляя клетки каплями другой фазы и считая, что **ABF** распределяется между этой фазой (индекс ‘o’) и водным раствором (индекс ‘aq’) с константой распределения $K_D = [\mathbf{ABF}]_o / [\mathbf{ABF}]_{aq} = 3 \cdot 10^5$, рассчитайте степень перехода красителя в клетки (R, %). Примите исходные концентрации реагентов одинаковыми: $c_\mathbf{A} = c_\mathbf{B} = c_\mathbf{F} = 0.001$ M, а общий объем клеток – в 1000 раз меньшим общего объема добавляемого раствора. Константы равновесий: $K_{\mathbf{AB}} = 1 \cdot 10^5$, $K_{\mathbf{ABF}} = 0.1$ (*значения* ***констант равновесия отличаются*** *от таковых в предыдущем пункте*).

Считайте, что ионная пара **AB**, не содержащая красителя, в клетки не переходит. Рассчитайте также концентрации свободного компонента ионной пары ([**B**], моль/л) и концентрацию ГИП в фазе клеток ($[\mathbf{ABF}]_o$, моль/л)

В организме животных присутствуют крупные эндогенные анионы ($\mathbf{C}^-$), способные образовывать ионные пары с катионной частью ГИП:

$$\mathbf{C}^- + \mathbf{B}^+ \rightleftarrows \mathbf{CB} \qquad (3)$$

Получающиеся в результате ионные пары **CB не способны** образовывать тройной ассоциат **CBF** с красителем и переходить внутрь клетки. Как следствие, снижение концентрации свободного катиона $\mathbf{B}^+$ ухудшает межфазный перенос красителя **F**.

II-11.5. Определите константу устойчивости K_{CB}, если известно, что для исходных концентраций реагентов $c_A = c_B = c_F = 0.001$ М в присутствии аниона $\mathbf{C}^-$ с исходной концентрацией $2 \cdot 10^{-3}$ М степень перехода красителя в клетки снижается до $R = 0.5\%$. Объем клеток в 1000 раз меньше общего объема раствора, $K_{AB} = 1 \cdot 10^5$, $K_{ABF} = 0.1$, $K_D = 3 \cdot 10^5$.

Задача II-12

Вопрос	II-12.1	II-12.2	II-12.3	II-12.4	II-12.5	II-12.6
Баллы	4	3	1.5	3	2	1.5

Определение концентраций взрывчатых веществ в смеси – важная задача в криминалистике и военном деле. В этой задаче будут рассмотрены различные методики определения наиболее важных компонентов таких смесей.

Свежеприготовленную взрывчатую смесь, состоящую из песка и трех неорганических солей **I**–**III**, исследовали следующим образом. К 1 г образца смеси добавили 5 мл воды, отфильтровали осадок, перенесли фильтрат в мерную колбу на 100 мл и довели до метки водой. Далее с аликвотами объемом 10 мл осуществляли следующие операции:

a) добавили 2 г KNO_3; после аккуратного обезвоживания масса выпавшего осадка белого цвета составила 0.0154 г; осадок практически не растворим в кислотах;

b) добавили избыток щелочи и нагрели; образовавшиеся пары поступали в колбу-приемник с 30 мл 0.063 М раствора HCl; избыток кислоты оттитровали 0.1012 М раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого, затратив объемы титранта: $V_1 = 14.3$ мл, $V_2 = 14.35$ мл;

c) добавили несколько гранул цинка, избыток щелочи и нагрели, далее следовали методике, описанной в пункте b): получили объемы титранта $V_1 = 11.05$ мл, $V_2 = 11.05$ мл, $V_3 = 11.1$ мл;

d) добавили 20 мл 0.05 М раствора KI, после чего 10 мл H_2SO_4 (1 М) и оставили содержимое на 5 мин в темном месте; затем титровали 0.0087 М раствором $Na_2S_2O_3$ до бледно-желтой окраски, после чего добавили пару капель крахмала и титровали до обесцвечивания раствора – получили значения: $V_1 = 6.65$ мл, $V_2 = 6.75$ мл, $V_3 = 6.70$ мл.

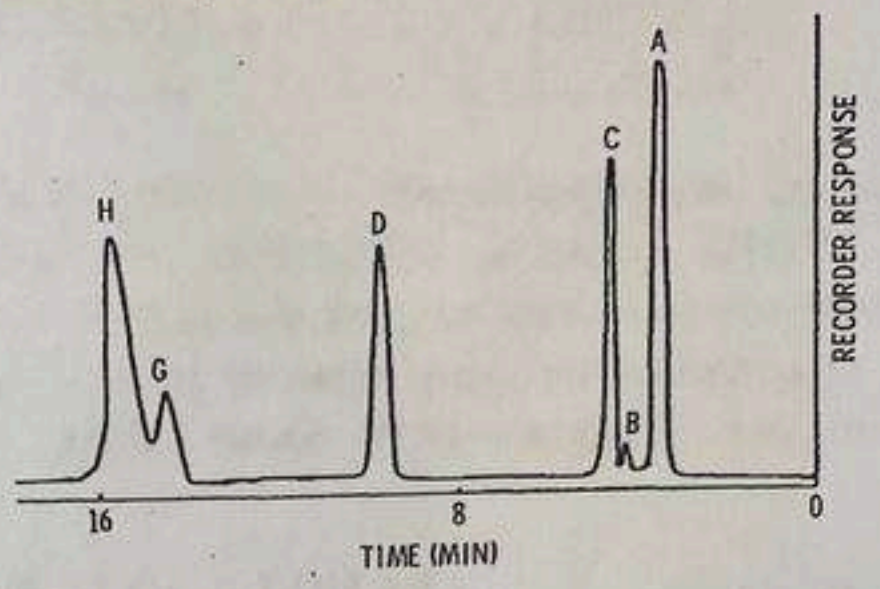
Соли **I**–**III** не являются бинарными; в их состав не входят атомы углерода и металлов.

II-12.1. Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе анализа.

II-12.2. Определите формулы солей **I**–**III**. Приведите расчеты. Порядок перечисления солей в ответе не имеет значения.

II-12.3. Рассчитайте массовые доли (%) солей **I**–**III** в образце.

Продукт нитрования избытка толуола анализировали с помощью газовой хроматографии на колонке с полярным сорбентом (на нем более полярные вещества сорбируются прочнее). Хроматограмма приведена на рисунке, по оси абсцисс отложено время удерживания вещества, по оси ординат – отклик детектора. Известно, что в образце содержатся мононитротолуолы (вещества **A**–**C**) и 3,4-, 2,4- и 2,6-динитротолуолы.



II-12.4. Приведите соединения, соответствующие каждому пику на хроматограмме.

Изучение механизма восстановления 2,4,6-тринитротолуола (**TNT**) методом циклической вольтамперометрии показало, что скорость восстановления определяется двумя наиболее медленными стадиями, а **TNT** и продукты обеих стадий относятся к одной точечной группе симметрии. Суммарный механизм можно записать в виде двух реакций, в первой из которых формально происходит 12-электронное восстановление.

II-12.5. Напишите уравнения полуреакций восстановления **TNT**.

Концентрацию пикриновой кислоты (**PA**, 2,4,6-тринитрофенол) проанализировали в ее очень разбавленном спиртовом растворе методом, основанным на тушении люминесценции комплексов лантаноидов. Для этого использовали комплекс $[(CH_3)_2NH_2][Tb\mathbf{L}]$, который предварительно диспергировали в спирте. При построении градуировочной зависимости было установлено, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением $I_0 = I + K_{sv}c$, где K_{sv} – константа тушения люминесценции веществом-тушителем, $K_{sv}(\mathbf{PA}) = 0.106$ м.д.$^{-1}$; I_0 и I – нормализованная интенсивность люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно; $I_0(Tb^{EtOH}) = 0.919$.

II-12.6. Определите концентрацию **PA** в образце ($c_{\mathbf{PA}}$, м.д.), если степень тушения люминесценции комплекса $[(CH_3)_2NH_2][Tb\mathbf{L}]$ составила 3.2%.

НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача II-13

Вопрос	II-13.1	II-13.2	II-13.3	II-13.4	II-13.5	II-13.6	II-13.7	II-13.8
Баллы	1	1.5	3.5	2	3	2.5	1.5	1

Одним из типов клеточной гибели является ферроптоз – програмируемая смерть клеток. В основе ферроптоза лежит перекисное окисление липидов (ПОЛ) – радикальный неферментативный процесс с участием ионов железа, кинетика которого хорошо изучена. Схема ПОЛ и константы скорости (номера реакций совпадают с номерами констант) для каждой стадии даны ниже (LH – жирная кислота, InH – антиоксидант, ингибитор ПОЛ):

$Fe^{2+} + O_2 + H_2O \rightarrow ... \rightarrow Fe^{3+} + nHO\bullet$	k_1	$LH + LO\bullet \rightarrow LOH + L\bullet$	k_6
$LH + HO\bullet \rightarrow L\bullet + H_2O$	k_2	$LOO\bullet + LOO\bullet \rightarrow$ продукты	k_7
$O_2 + L\bullet \rightarrow LOO\bullet$	k_3	$InH + L\bullet \rightarrow LH + In\bullet$	k_8
$LH + LOO\bullet \rightarrow L\bullet + LOOH$	k_4	$In\bullet + L\bullet \rightarrow$ продукты	k_9
$Fe^{2+} + LOOH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + LO\bullet$	k_5	$Fe^{2+} + L\bullet + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + LH$	k_{10}

Линолевая (LA) и арахидоновая (AA) кислоты подвергаются ПОЛ.



LA



AA

На начальном этапе ключевым является образование липидного радикала L•. Связь C–H в бисаллильном положении в LA является самой слабой, и поэтому атом водорода отщепляется радикалом инициатора преимущественно в этом положении, а углеродный радикал оказывается сильно делокализован.

II-13.1. Изобразите структуру делокализованного радикала L•.

Следующей стадией является присоединение O_2 к радикалу L• с образованием пероксильного радикала LOO•, который преимущественно присутствует в цепи реакций, так как его последующие превращения протекают относительно медленно. Присоединение O_2 может происходить к центральному углероду радикала или по двум другим положениям с образованием двух сопряженных диеновых продуктов, один из которых имеет *Z*,*E*-геометрию, а другой *E*,*E*-геометрию в диеновом центре. При этом в одном из продуктов диеновая система начинается с положения C^9 и с сохранением геометрии первой двойной связи как в LA, а в другом – с атома углерода C^{10}. Присоединение кислорода может происходить только к атомам углерода, участвующим в образовании радикала.

II-13.2. Изобразите структуры трех продуктов присоединения O_2 к радикалу LA.

Моделирование кинетики ПОЛ в присутствии Fe^{2+} показало, что в зависимости от концентрации ионы могут являться как антиоксидантом (нейтрализуют свободные

радикалы), так и прооксидантом (способствуют образованию радикалов). Известно, что $k_3 << k_4$ и $k_5 << k_6$, а реакции 1, 7 и 8 протекают очень медленно.

II-13.3. a) Запишите упрощенную модель ПОЛ, выбрав реакции, определяющие скорость процесса; b) выведите выражение для d[LOOH]/dt, используя квазистационарное приближение для L•.

Интегрирование выражения для d[LOOH]/dt и его преобразование дает:

$$\ln\left(\frac{[\mathrm{LOOH}]}{[\mathrm{LOOH}]_0}\right) = \gamma \cdot k_5 \cdot t, \text{ где } \gamma = \left(\frac{k_3}{k_{10}}[\mathrm{O_2}] - [\mathrm{Fe^{2+}}]\right)$$

II-13.4. Качественно изобразите графики зависимости скорости ПОЛ (r) от времени (t) при $\gamma > 0$ и $\gamma < 0$. Под каждым графиком выберите вариант, в какой роли («a» – антиоксидант, «b» – прокосидант, «c» – не влияет на ПОЛ) выступает железо.

Синтез АА протекает с участием ряда ферментов, обеспечивающих десатурацию (в данном случае – образование двойных связей в Z-конфигурации ферментами-десатуразами) и удлинения цепи. Биосинтез АА из LA начинается с образования тиоэфира LA с коферментом А, а заканчивается гидролитическим высвобождением кофермента А из его тиоэфира с АА. Между этими стадиями протекают 6 ферментативных реакций. Названия ферментов, катализирующих эти стадии, приведены в произвольном порядке:

a) Δ-5-десатураза жирных кислот,
b) Δ-6-десатураза жирных кислот,
c) 3-кетоацил-CoA-редуктаза,
d) транс-2,3-еноил-CoA-редуктаза,
e) 3-гидроксиацил-CoA-дегидратаза,
f) 3-кетоацил-CoA-синтаза.

Примечание: символ «Δ-n» обозначает, что двойная связь образуется между n-ым и (n+1)-ым атомами углерода, начиная от карбоксильного углерода.

II-13.5. Расположите ферменты в порядке вступления в цепочку образования АА из LA.

Лекарственный препарат на основе соединения **X** (10.31% кислорода, 77.36% углерода по массе) рекомендован для лечения ряда редких заболеваний, патогенез которых обусловлен избыточным ферроптозом. **X** представляет собой этиловый эфир неразветвленной оптически неактивной жирной кислоты **Y**.

II-13.6. На основании вышеприведенных данных предложите для **Y** три принципиально различные (с точки зрения клеточного окисления кислородом) структуры, две из которых являются более устойчивыми к ПОЛ, чем LA.
II-X.7. Изобразите единственно возможную структурную формулу **X**, если снижение ПОЛ – главный эффект данного лекарственного средства.

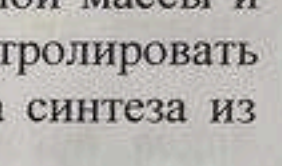
В организме пациента, аналогично биосинтезу АА с участием того же набора ферментов, в несколько стадий из **X** образуется оптически неактивная жирная кислота **Z**, схожая за небольшими исключениями со структурой АА.

II-13.8. Какое число (N) ферментативных стадий содержит метаболический путь превращения **X** в **Z**?

Задача II-14

Вопрос	II-14.1	II-14.2	II-14.3	II-14.4	II-14.5	II-14.6	II-14.7	II-14.8	II-14.9
Баллы	1	1.5	2	2	1.5	1.5	2	2	1.5

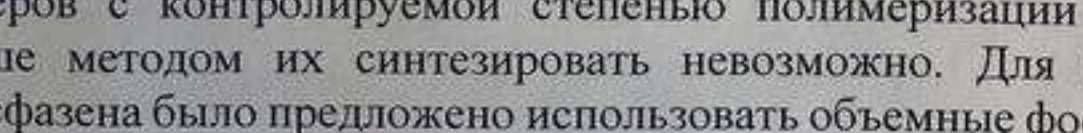
Полифосфазены (см. структуру в общем виде справа) – класс синтетических полимеров, содержащих атомы фосфора в основной цепи. Функционализация полифосфазенов, возможная благодаря наличию атомов фосфора, позволяет управлять их биосовместимостью и биоразлагаемостью, обеспечивая возможность применения в клинической практике. Большинство полифосфазенов являются производными полимера **X**, который можно синтезировать нагреванием эквимолярной смеси хлорида фосфора(V) и хлорида аммония в вакууме. Промежуточным продуктом в этом синтезе является олигомер **A**, самый интенсивный сигнал в области пика молекулярного иона в масс-спектре высокого разрешения которого имеет массовое число $m/z = 346.7407$.



II-14.1. Изобразите структурные формулы **A** и повторяющегося звена **X**.

II-14.2. Укажите изотопный состав **A** (брутто-формулу с указанием количества каждого из изотопов), соответствующий третьему по интенсивности сигналу в области пика молекулярного иона.

Клиническое использование полимеров требует контроля их молекулярной массы и полидисперсности. Описанный выше способ синтеза **X** не позволяет контролировать степень полимеризации продукта, в отличие от альтернативного метода синтеза из хлорида фосфора(III):



II-14.3. Изобразите структурные формулы фосфорсодержащих веществ **B** и **C**, если при количественном превращении из 1.000 г **B** образуется 0.856 г **C**. *Если вы не смогли определить **C**, используйте далее структурную формулу фосфазена в общем виде, а молекулярную массу **C** примите равной 200 г/моль.*

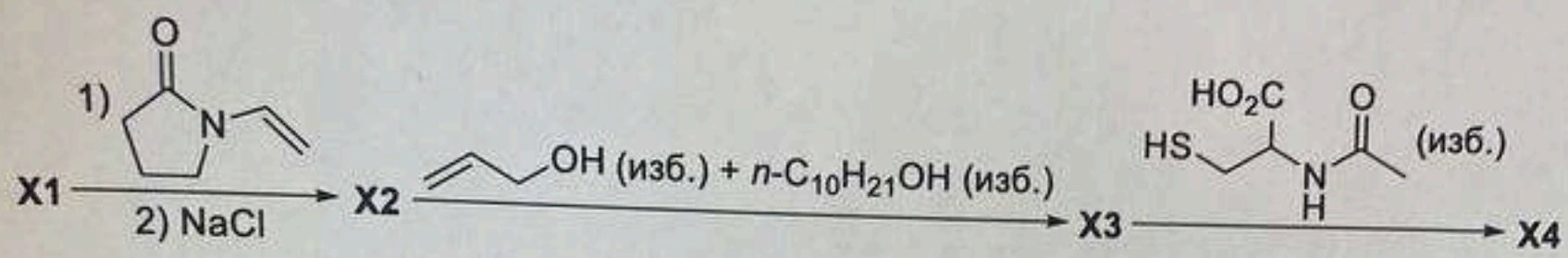
II-14.4. Полимеризация **C**, инициируемая PCl_5, протекает по катионному механизму. В ходе полимеризации молекулы мономера могут присоединяться по обоим концам растущей цепи. Для олигомера со степенью полимеризации $n = 2$ изобразите резонансные структуры (**C1** и **C2**), обуславливающие данную возможность.

Известным способом тонкой настройки свойств полимеров является получение диблок-сополимеров с контролируемой степенью полимеризации каждого блока. Описанным выше методом их синтезировать невозможно. Для синтеза диблок-сополимеров фосфазена было предложено использовать объемные фосфорсодержащие инициаторы, например, вещество **D**, образующееся при смешивании 0.205 г трифенилфосфина и 0.198 г иода в органическом растворителе. Полимеризация 20.000 г **C**, инициированная полученным раствором **D**, дает полимер **X1**.

II-14.5. Изобразите структурные формулы **D**, а также **X1** с учетом структуры концевых звеньев и степени полимеризации (числа повторяющихся звеньев).

X1 ввели в реакцию с 2.779 г *N*-винилпирролидона, затем обработали водным раствором хлорида натрия, в результате чего получили полимер **X2**, который

обработали избытком смеси аллилового спирта и декан-1-ола в присутствии основания. Добавление избытка *N*-ацетилцистеина к полученному полимеру **X4**.



II-14.6. Изобразите структурную формулу **X2** с учетом концевых звеньев и числа повторяющихся звеньев.

II-14.7. Изобразите схемы реакций, протекающих при образовании **X3** и **X4**.

II-X.8. Рассчитайте массу *N*-ацетилцистеина (m, г), которая расходуется при количественном превращении **X3** в **X4**, если в масс-спектре MALDI полимера **X3** наименьшее массовое число составляет m/z = 31073.7565 ([**X3**+H]$^+$).

Для медицинского применения полифосфазенов важна их биодоступность, связанная (в том числе) с их растворимостью в воде.

II-14.9. Укажите, как влияют на растворимость полимера **X4** в воде следующие изменения в условиях применения или его синтеза:

a) увеличение количества *N*-винилпирролидона на стадии синтеза **X2**;

b) увеличение мольного соотношения «аллиловый спирт : декан-1-ол» на стадии синтеза **X3**;

c) незначительное увеличение кислотности среды по сравнению с чистой водой (pH ≈ 4–5).

Для каждого случая приведите один из трех вариантов ответа: ↑ (увеличивается), ↓ (уменьшается), = (не изменяется или изменяется очень незначительно).

Примечания:

Природное содержание и массы стабильных изотопов некоторых элементов:

Элемент	H		C		N	
Изотоп	^{1}H	^{2}H	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{15}N
Содержание (%)	99.98	0.02	98.93	1.07	99.64	0.36
Масса (а.е.м.)	1.00783	2.01410	12.00000	13.00336	14.00307	15.00011
Элемент	O			P	Cl	
Изотоп	^{16}O	^{17}O	^{18}O	^{31}P	^{35}Cl	^{37}Cl
Содержание (%)	99.76	0.04	0.20	100.00	75.76	24.24
Масса (а.е.м.)	15.99491	16.99913	17.99916	30.97376	34.96885	36.96590

Масса электрона: m_e = 0.00055 а.е.м.

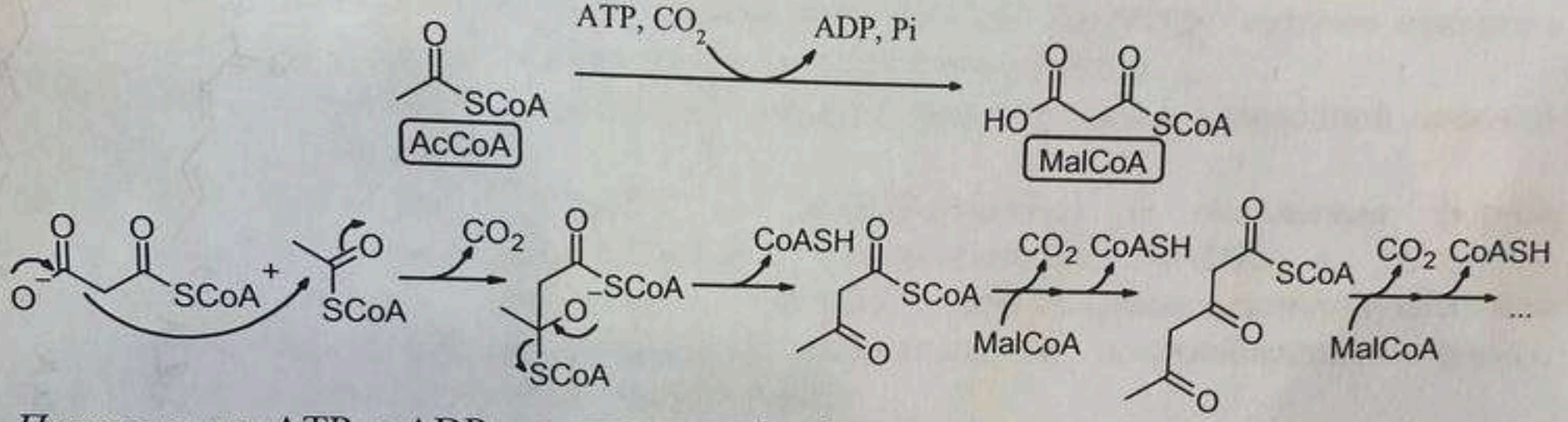
Формула бинома Ньютона: $(a+b)^n = \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{k!\cdot(n-k)!} \cdot a^{n-k} \cdot b^k$, например

$$(a+b)^4 = \frac{4!}{0!\cdot 4!} \cdot a^4 \cdot b^0 + \frac{4!}{1!\cdot 3!} \cdot a^3 \cdot b^1 + \frac{4!}{2!\cdot 2!} \cdot a^2 \cdot b^2 + \frac{4!}{3!\cdot 1!} \cdot a^1 \cdot b^3 + \frac{4!}{4!\cdot 0!} \cdot a^0 \cdot b^4 =$$
$$= a^4 + 4a^3b + 6a^2b^2 + 4ab^3 + b^4$$

Задача II-15

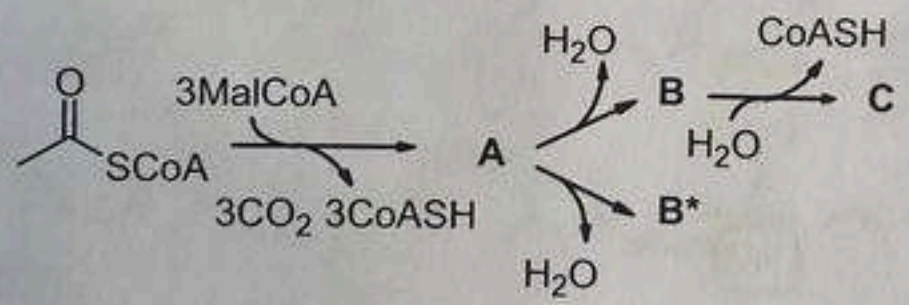
Вопрос	II-15.1	II-15.2	II-15.3	II-15.4	II-15.5
Баллы	2.5	1.5	4.5	4.5	2

Поликетидный синтез – метаболический путь, в ходе которого синтезируются как циклические и полициклические соединения (в том числе ароматические), так и структуры липидной природы. Реакция, лежащая в основе поликетидного синтеза, представляет собой образование β-кетокарбоновой кислоты из ацетил-кофермента-А (AcCoA) и малонил-кофермента-А (MalCoA) по схеме, представленной ниже:



Примечание: ATP и ADP – аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат соответственно; Pi – неорганический фосфат.

Далее поликетиды могут претерпевать множественные внутримолекулярные конденсации. Такой путь лежит в основе синтеза ароматической кислоты (**C**), проявляющей антиоксидантные свойства.



II-15.1. Изобразите структуры **A**–**C** и **B***, если **C** содержит 8 типов атомов углерода.

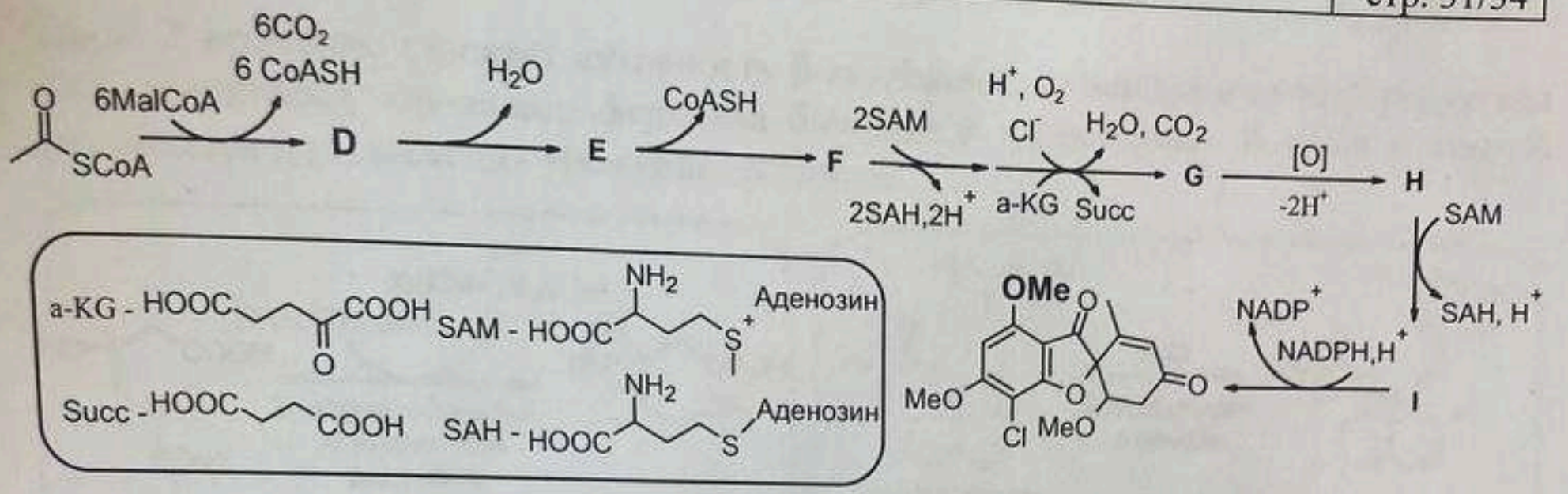
II-15.2. В каких положениях соединения **C** (изобразите структуры в листе ответов) и с какой вероятностью (p) будет обнаружена ^{13}C-метка, если клетки, не способные к фотосинтезу и расщепляющие глюкозу только гликолитическим путем, поместить:

a) в среду ^{13}C-меченого CO_2

b) в среду полностью ^{13}C-меченой глюкозы

c) в среду глюкозы, содержащей ^{13}C-метку в положении 2

Другой пример конденсации поликетидов – синтез противогрибкового препарата (финальная структура на схеме ниже), который способен накапливаться в роговом слое эпидермиса.

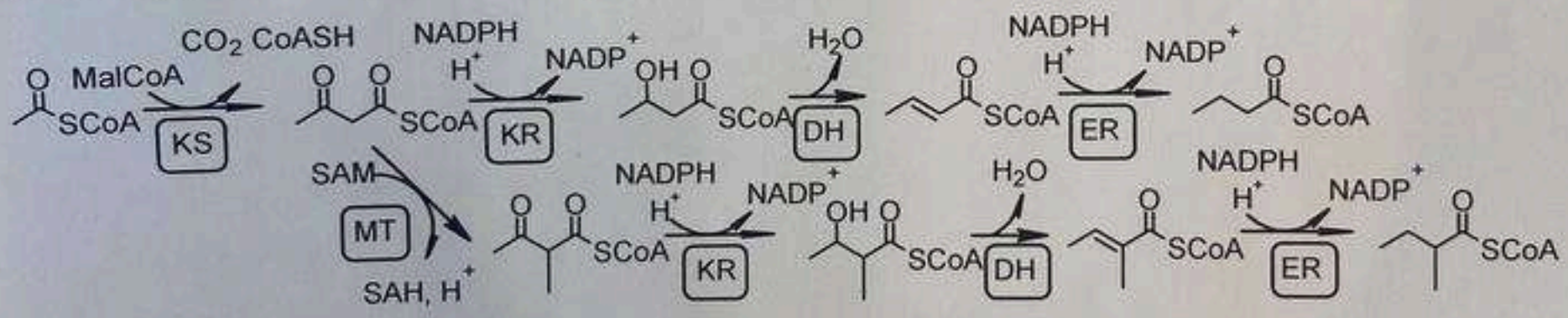


II-15.3. Изобразите структуры **D**–**I**, если в финальной структуре жирным шрифтом отмечена метокси-группа, образующаяся в последнюю очередь.

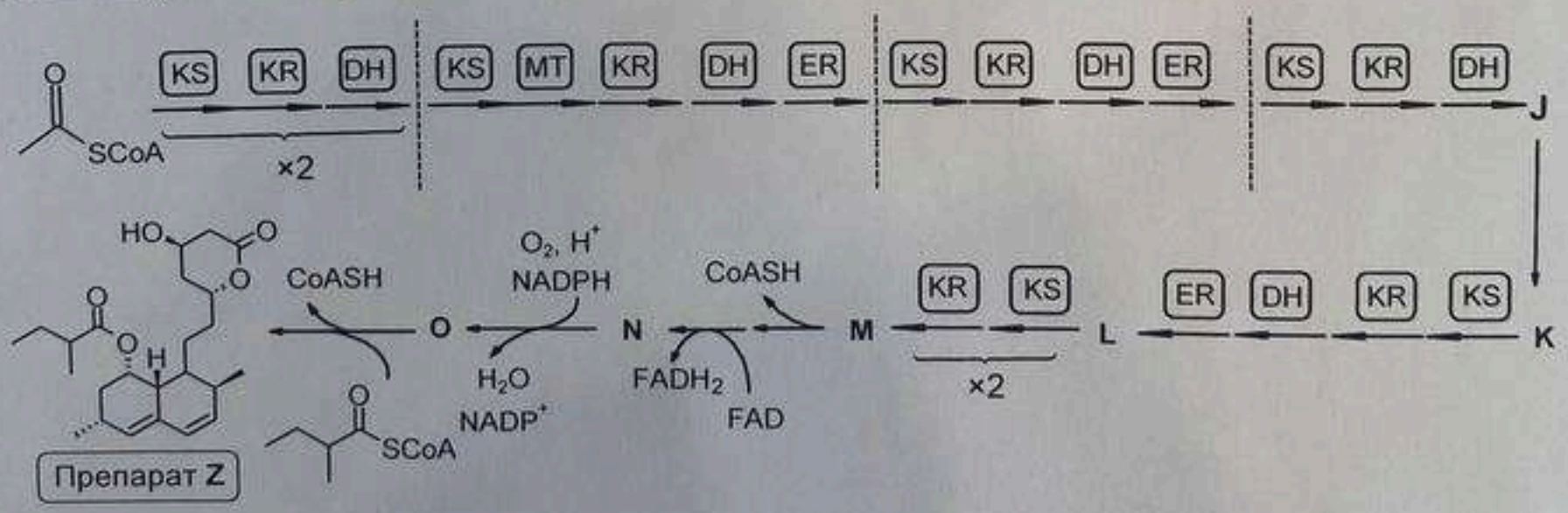
Подсказка: выделение в финальной структуре самой длинной углеродной цепочки может помочь в решении.

Примечание: NADPH и $NADP^+$ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата соответственно; NADH и NAD^+ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотида соответственно; FAD и $FADH_2$ – окисленная и восстановленная формы флавинадениндинуклеотида соответственно;

Другой вариант преобразования поликетидов – их восстановление до насыщенных или полиненасыщенных структур. Иногда этот процесс сопровождается метилированием (здесь и далее использованы двухбуквенные обозначения ферментов).

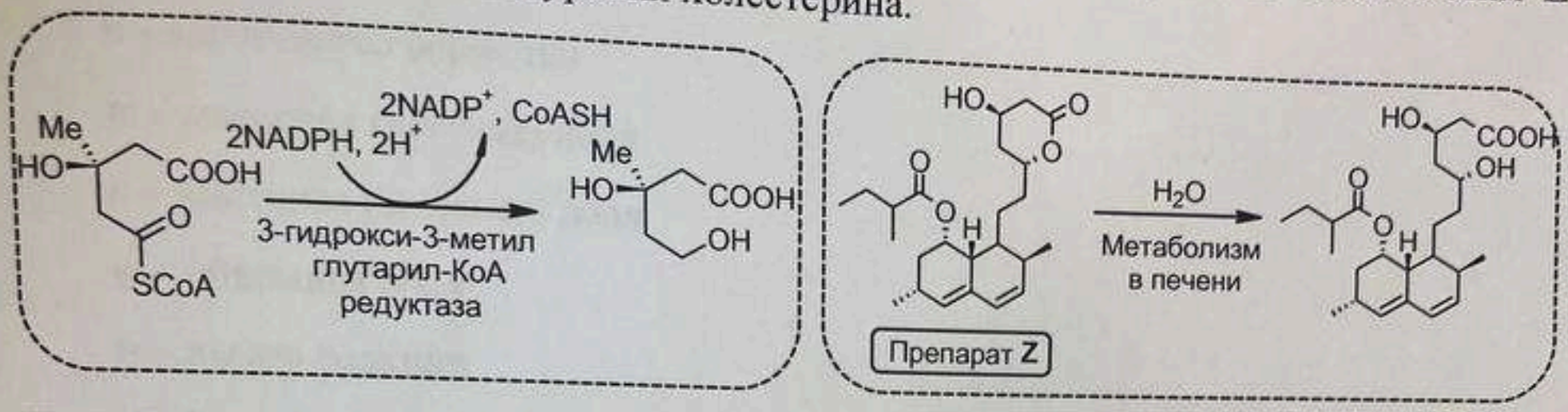


Такой путь приводит к образованию липидных производных. Например, так синтезируется лекарственный препарат **Z**, снижающий уровень холестерина.



II-15.4. Изобразите структуры **J**–**O**, если **K** – бициклическое соединение.

Прием **Z** временно снижает активность β-гидрокси-β-метилглутарил-КоА-редуктазы (ГМГ-редуктазы), ключевого фермента биосинтеза холестерина. В связи с этим **Z** применяется для снижения уровня холестерина.



II-15.5. Опишите препарат **Z** как ингибитор, выбрав все верные характеристики:

a) **Z** является обратимым ингибитором ГМГ-редуктазы
b) **Z** является необратимым ингибитором ГМГ-редуктазы
c) **Z** – конкурентный ингибитор
d) **Z** – неконкурентный ингибитор
e) **Z** – бесконкурентный ингибитор
f) в ходе печеночного метаболизма происходит активация **Z**
g) в ходе печеночного метаболизма происходит инактивация **Z**
h) время полувыведения **Z** больше, чем его метаболита
i) время полувыведения **Z** меньше, чем его метаболита