

58-я Международная Химическая Олимпиада



Отборочный теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

24 июня 2026 г.

Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит **9 задач** с листами ответов и занимает **50 страниц**.
- Максимально возможная сумма баллов – **60**.
- На выполнение заданий Вам отводится **5 часов**.
- Начинайте работу после команды «Старт».
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства.
- **Записывайте решение только в поля для 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.

Творческих успехов!

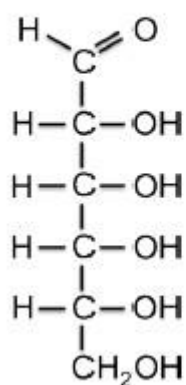
Периодическая таблица

1 H 1.008																	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og
Lanthanides		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
Actinides		90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

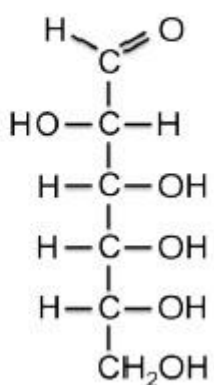
Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Планка	$N_A = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Скорость света в вакууме	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия	273.15 K
Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Ионное произведение воды	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Связь константы равновесия со стандартной энергией Гиббса	$K_a = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Зависимость концентрации от времени	0-й порядок: $C(t) = C(0) - kt$ 1-й порядок: $\ln C(t) = \ln C(0) - kt$ 2-й порядок: $\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C(0)} + kt$
Зависимость энтальпии от температуры	$\frac{d\Delta_r H}{dT} = \Delta_r C_p$
Зависимость константы равновесия от температуры	$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H}{RT^2}$
Энергия кванта света	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Тушение флюоресценции (уравнение Штерна-Фольмера)	$\frac{\Phi_{fl}^0}{\Phi_{fl}} = 1 + k_Q \tau_0 [Q],$ $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_Q [Q]$

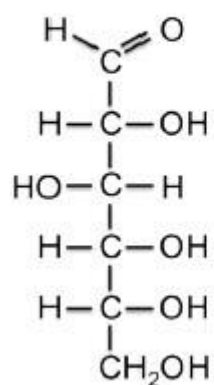
D-альдогексозы



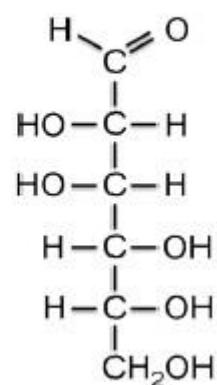
D-аллоза



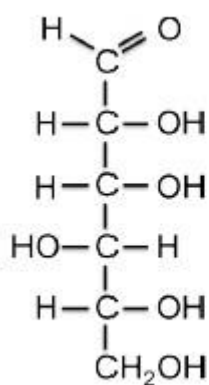
D-альтроза



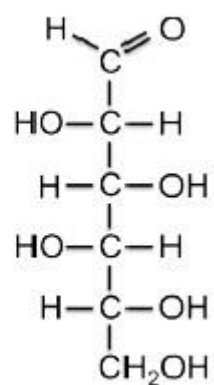
D-глюкоза



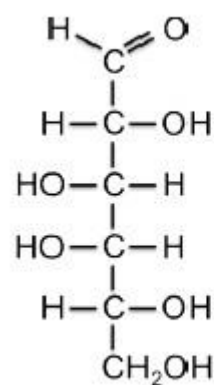
D-манноза



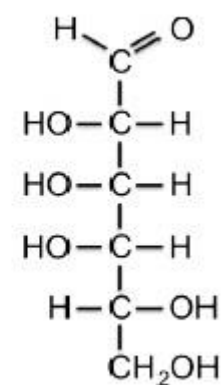
D-гулоза



D-идоза



D-галактоза



D-талоза

Список задач

Название	Баллы
1. Красочный эксперимент	6
2. Синтез и анализ комплексов меди	6
3. Термодинамика горения	7
4. Углеводы в полном синтезе	8
5. Металлокомплексный катализ	8
6. Масс-спектры	7
7. $M(4DPAIPN \cdots BIN)$	8
8. Секвенатор из картофеля	5
9. Фазовый портрет	5

Всего – 60

Задача 1. Красочный эксперимент (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Очки	1	3	6	2	12
Оценка					

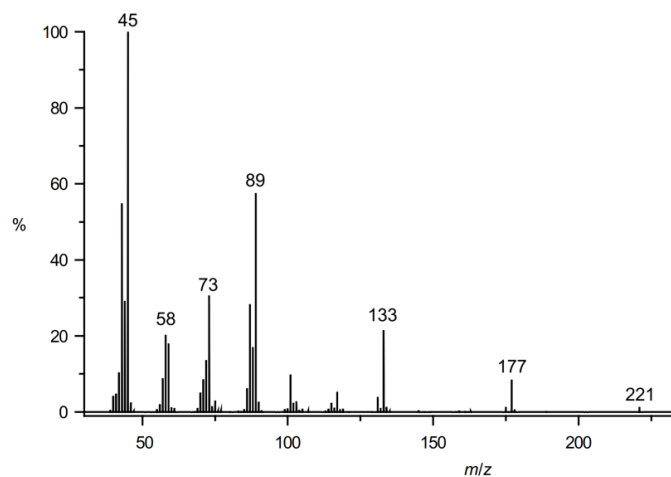
В классической «мокрой» химии и промышленном синтезе интенсивно окрашенное вещество **A** практически не находит применения. Ценным оно, однако, становится в химии твердого тела благодаря наличию интенсивной полосы люминесценции в области 1100-1400 нм. **A** при этом стабилизируется в матрице апатитов или боратофосфатов.

1. Определите состав «боратофосфата бария», содержащего 19.83% кислорода по массе и одинаковые мольные доли бора и фосфора.

Для анализа состава были взяты три одинаковые аликвоты щелочного раствора **A** объемом 10 мл. **Первую аликвоту** оставили без изменений. **Вторую** слегка подкислили, при этом выпал осадок **B**, а в растворе осталось вещество **C**. **Третью** подкислили еще сильнее, что также привело к выпадению осадка **B**, а в растворе осталось вещество **D**. Осадок **B** в обоих случаях отделили фильтрованием. Если провести аналогичные манипуляции со 100 мл раствора **A**, то массы осадков составят 0.435 г и 0.580 г соответственно. Выделения газов при подкислении не наблюдалось.

К очищенным от осадка растворам добавили 10 мл 2М H_2SO_4 , 20 мл 0.2 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и нагрели без закипания. Полученный раствор оттитровали 0.1 М раствором KMnO_4 до появления малиновой окраски. Объемы пошедшего на титрования перманганата составили 10.0, 12.0 и 12.67 мл.

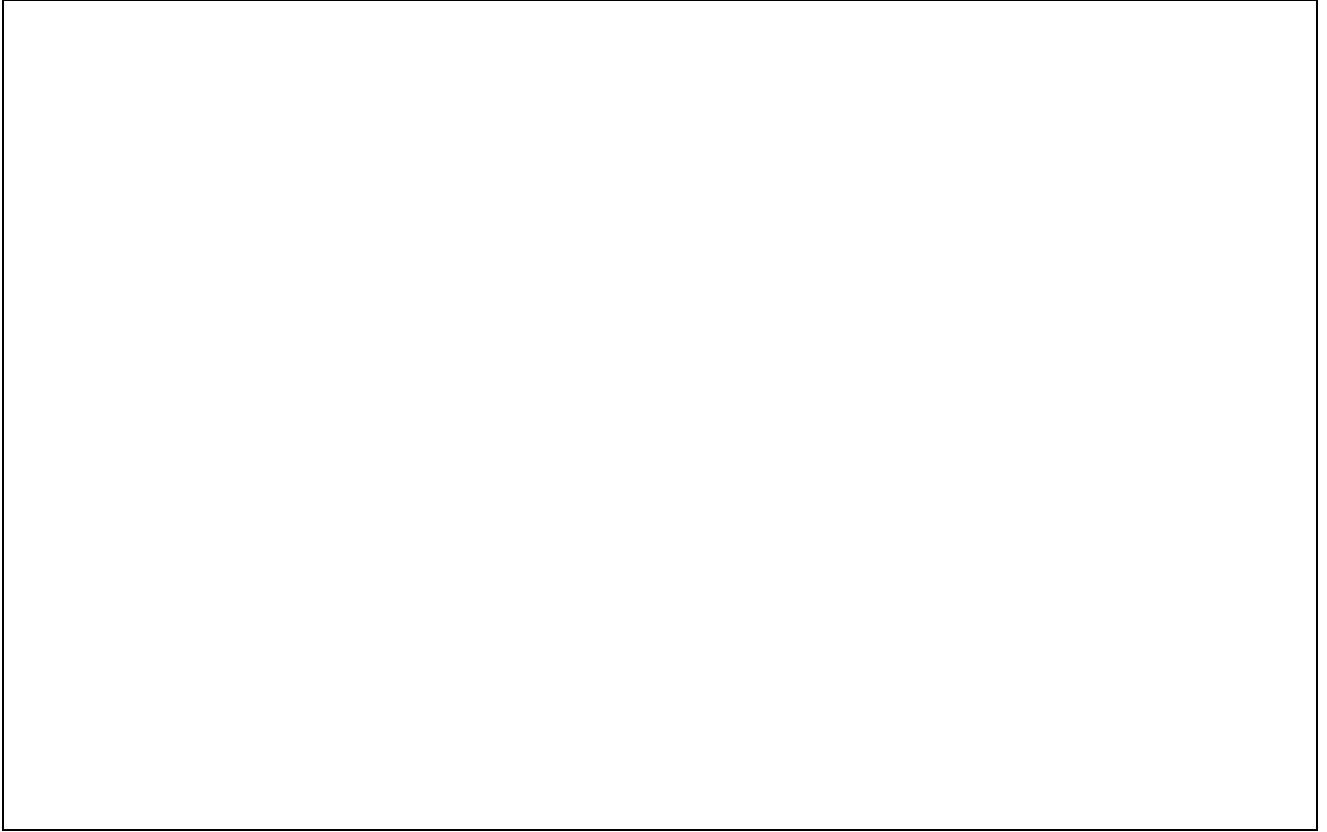
Для улучшения растворимости **D** в неполярных растворителях к водному раствору **D** добавляют лиганд **E**, после чего экстракцией переводят в соответствующую органическую фазу. Масс спектр лиганда **E** приведен на рисунке ниже, для ионизации использовалась мягкая методика протонированием CH_5^+ .



2. Определите состав лиганда **Е**.

3. Определите состав **А**, **В**, **С** и **Д**. Ответ подтвердите расчетами и кратким пояснением там, где численные данные отсутствуют. Запишите уравнения реакций, происходящих во второй и третьей аликвотах.

4. Раствор **D** с лигандом **E** является менее распространенным аналогом вещества **F**, также используемого в малополярных растворителях. Запишите состав **F**. В чем может заключаться преимущество использования комплекса **D** с **E** по сравнению с **F**?



Задача 2. Синтез и анализ комплексов меди (6 баллов)

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

К раствору сульфата меди был добавлен избыток 1,2-этилендиамина. Полученный раствор при перемешивании прилили к раствору иодида бария. Выпавший осадок отделили фильтрованием, а фильтрат сохранили для последующих операций. В отдельном стакане приготовили раствор, содержащий иодид калия и тиосульфат натрия, после чего добавили к нему раствор сульфата меди. Образовавшийся осадок отделили, количественно перенесли в горячий концентрированный раствор иодида калия и нагревали при перемешивании до полного растворения. Полученный раствор довели до кипения и при интенсивном перемешивании влили в него предварительно нагретый фильтрат, сохранённый после первой стадии. Немедленно началось образование кристаллического осадка. Реакционную смесь охладил до комнатной температуры, осадок отфильтровали, последовательно промыли водой и ацетоном, после чего высушили. Полученное вещество представляет собой целевой продукт **X**.

Точную навеску вещества **X** массой 0.472 г обработали избытком 0.2 М соляной кислоты, наблюдая изменение цвета твердой фазы. Смесь отфильтровали (осадок **A** остался на фильтре), фильтрат количественно перенесли в мерную колбу на 50.0 мл, довели объем дистиллированной водой до метки. К аликвоте фильтрата объемом 10.0 мл добавили избыток 5% раствора KI и 1 мл 1 М H₂SO₄. Выделившийся иод оттитровали стандартным 0.0250 М раствором Na₂S₂O₃, средний объем V₁ пошедший на титрование составил 4.61 мл. Осадок **A** промыли на фильтре 1.8 М водным раствором аммиака на воздухе, фильтрат собрали в мерную колбу на 50.0 мл, довели объем дистиллированной водой до метки. Аликвоту 10.0 мл нейтрализовали 5 М серной кислотой, добавили избыток KI и оттитровали стандартным 0.0350 М раствором Na₂S₂O₃. Средний объем V₂ пошедший на титрование составил 6.57 мл.

1. Определите соединение, приведите расчеты. Изобразите структуру **X**.

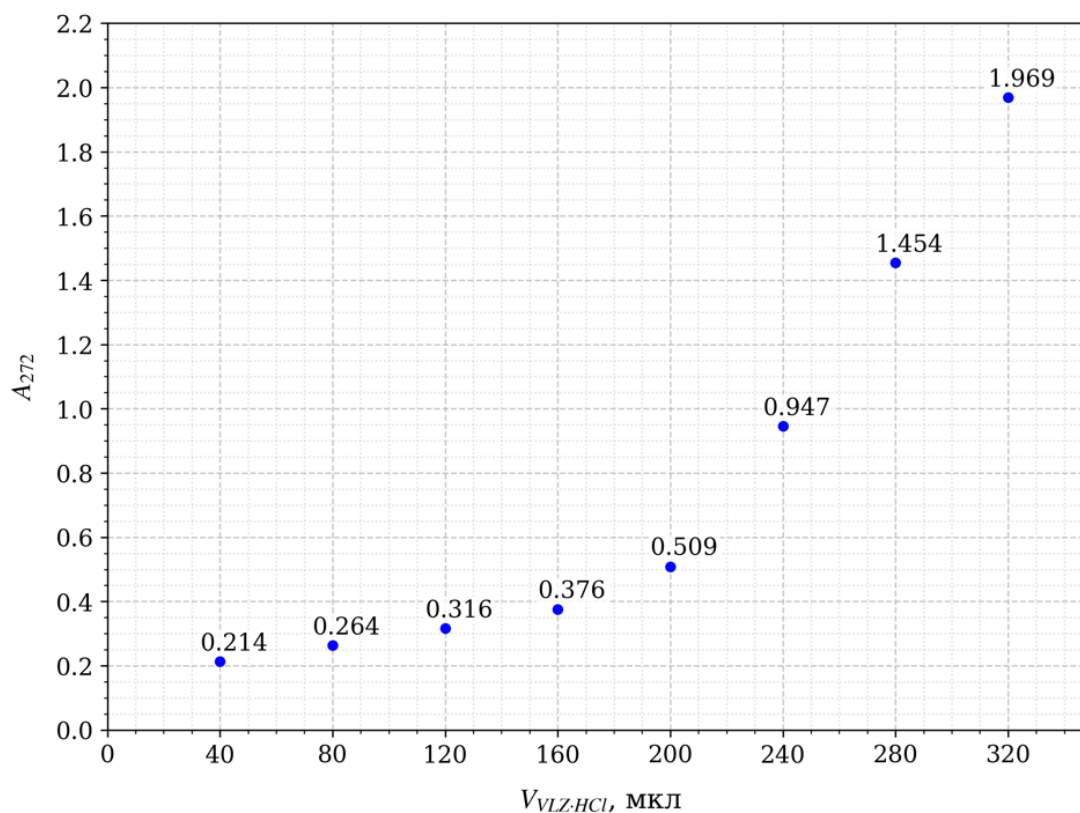
X –	Структура X

2. Рассчитайте растворимость (мг/л) осадка **A** в горячем растворе 0.01 М KI.

$$K_{sp}^{A,90^{\circ}C} = 1.1 \cdot 10^{-10}, \beta_2^{A,90^{\circ}C} = 9.36 \cdot 10^8$$

$S_A = \text{_____ мг/л}$

Лекарственный препарат гидрохлорид вилазодона ($VLZ \cdot HCl$) способен выступать в качестве лиганда по отношению к ионам переходных металлов. Для установления состава комплекса, образующегося при взаимодействии VLZ с ионами Cu^{2+} , был использован спектрофотометрический метод молярных отношений в УФ-области, в которой поглощают свободные ионы Cu^{2+} , молекулы лиганда VLZ и его комплекс с медью. В ряд мерных колб объемом 10.0 мл, каждая из которых содержала раствор Cu^{2+} с общей аналитической концентрацией C_{Cu}^0 в пересчете на объем колбы, вносили разные объемы 2.5 мМ водно-метанольного раствора гидрохлорида вилазодона, после чего объем раствора был доведен до метки дистиллированной водой. Для каждого полученного раствора измеряли поглощение (A_{272}) в кювете с длиной оптического пути 1 см при 272 нм:



3. Формулу комплекса меди с VLZ можно представить как $[Cu(VLZ)_a]^{2+}$. Определите стехиометрический коэффициент a и общую аналитическую концентрацию меди C_{Cu}^0 (М) в пересчете на объем колбы.

$$\varepsilon_{Cu^{2+}}^{272} = 3160 \text{ М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

$$C_{Cu}^0 = \text{_____ М}$$

$$a = \text{___}$$

4. Получите аналитические выражения зависимости поглощения A_{272} как функции от $V_{VLZ \cdot HCl}$, $\varepsilon_{Cu^{2+}}^{272}$, ε_{VLZ}^{272} , $\varepsilon_{[Cu(VLZ)_a]^{2+}}^{272}$, C_{Cu}^0 , $C_{VLZ \cdot HCl}^0$, $V_{\text{колбы}}$ и коэффициента a на каждом из двух

линейных участков. Считайте, что константа устойчивости комплекса $[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}$ достаточно велика, а кислотно-основными равновесиями и поглощением остальных частиц в растворе можно пренебречь.

$A_1 =$

$A_2 =$

5. Рассчитайте величины молярных коэффициентов поглощения ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) при 272 нм для VLZ и комплекса $[\text{Cu}(\text{VLZ})_a]^{2+}$.

$$\varepsilon_{VLZ}^{272} = \text{_____} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{[Cu(VLZ)_a]^{2+}}^{272} = \text{_____} \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Если вы не определили молярные коэффициенты поглощения, считайте их равными $\varepsilon_{Cu^{2+}}^{272} = 3160 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\varepsilon_{[Cu(VLZ)_a]^{2+}}^{272} = 8500 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $\varepsilon_{VLZ}^{272} = 50000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

6. Определите константу устойчивости комплекса $[Cu(VLZ)_a]^{2+}$.

$$\beta = \text{_____}$$

Задача 3. Термодинамика горения (7 баллов)

Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3	Всего
Очки	4	4	2	2	6	3	6	6	33
Оценка									

В пламенной фотометрии для анализа содержания химических элементов в анализируемой пробе применяются высокотемпературные пламёна. Горение ацетилена в кислороде, в воздухе и в закиси азота дают достаточные для этого температуры.

1.1. Запишите уравнения реакций ацетилена с кислородом и с закисью азота с минимально возможными целыми коэффициентами и рассчитайте энтальпии этих реакций при 298 К. Считайте, что весь углерод переходит в углекислый газ.

	C_2H_2	CO_2	$H_2O_{(г.)}$	N_2O
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	+226.73	-393.51	-241.83	+82.05

1) Ацетилен – кислород:
2) Ацетилен – закись азота:

1.2. Рассчитайте теоретические температуры ацетилен-кислородного пламени и пламени $C_2H_2 - N_2O$. Считайте, что реагенты взяты в стехиометрических количествах и реагируют при постоянном давлении полностью при начальной температуре 298 К. Теплоемкости считайте постоянными.

	CO_2	$H_2O_{(г.)}$	N_2
C_p 298, Дж/(моль·К)	37.1	35.2	29.1

1) Ацетилен – кислород:
2) Ацетилен – закись азота:

1.3. Энтальпия записанной вами реакции ацетилена с N_2O при 600 К составляет -1660.1 кДж/моль. Рассчитайте теплоемкость ацетилена, если теплоемкость N_2O составляет 38.6 Дж/(моль·К).

1.4. Ацетилено-воздушное пламя с недостатком воздуха используется как восстановительное науглероживающее пламя. Во внутренней зоне пламени ацетилен частично разлагается на сажу и водород, а частично – окисляется до угарного газа и водорода. Рассчитайте, какая часть ацетилена разлагается, а какая – окисляется, если воздух с ацетиленом в исходной смеси присутствуют в соотношении 2.50:1 (по объёму). Кислород воздуха в реакции тратится полностью. Воздух считайте смесью 21% кислорода и 79% азота.

1.5. Рассчитайте, сколько объёмов **воздуха** должно приходиться на один объём ацетилена, чтобы температура восстановительной части пламени составила 2000 К? Кислород воздуха

тратится в реакции полностью. Теплоемкости считайте постоянными. Начальную температуру считайте равной 298 К.

	C_2H_2	CO
$\Delta_f H^\circ_{298}$, кДж/моль	+226.73	-110.53

	CO	C	H_2	N_2	O_2
C_p 298, Дж/(моль·К)	29.2	8.2	28.8	29.1	29.1

Более экзотичное, но очень высокотемпературное пламя достигается при использовании в качестве горючего дициана (C_2N_2).

2.1. Рассчитайте температуру дициан-кислородного пламени, если используется 20% избыток кислорода. Считайте, что теплоемкости постоянны. Начальная температура 298 К.

	C–C	$C\equiv N$	O=O	C=O	$N\equiv N$
$E_{св}$, кДж/моль	550	761	498	800	945

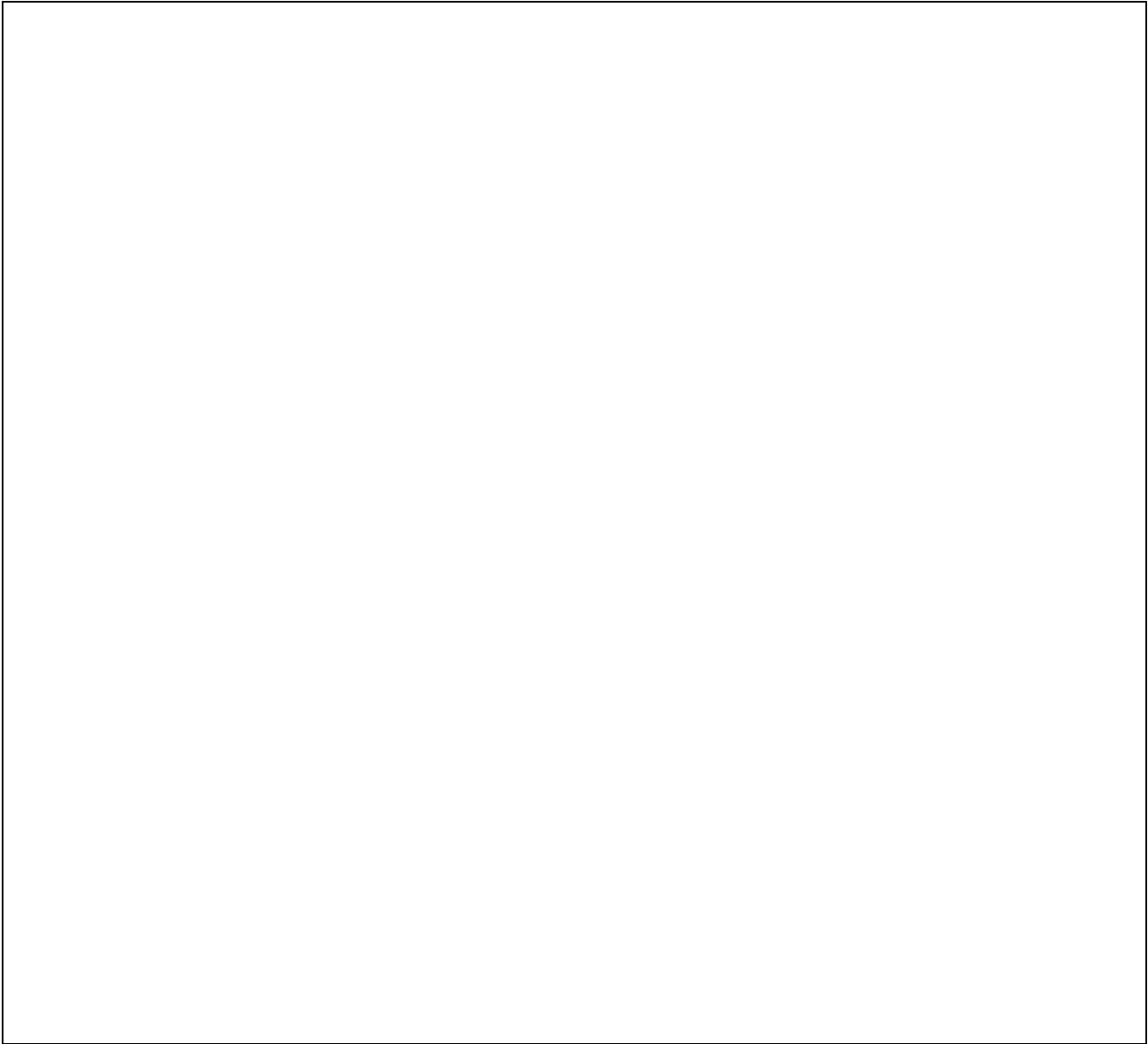
При столь высоких температурах CO_2 неустойчив к разложению на CO и O_2 . Энтальпия реакции $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$ зависит от температуры (T , К) следующим образом:

$$\Delta H^\circ = 571.0 \cdot 10^3 - 30.4T - 4.2 \cdot 10^{-3} T^2 \text{ [Дж/моль]}.$$

При 2000 К константа равновесия этой реакции составляет $1.84 \cdot 10^{-6}$.

2.2. При какой температуре константа равновесия будет равна 1? Какова при этом будет степень разложения CO_2 при общем давлении 1 бар?

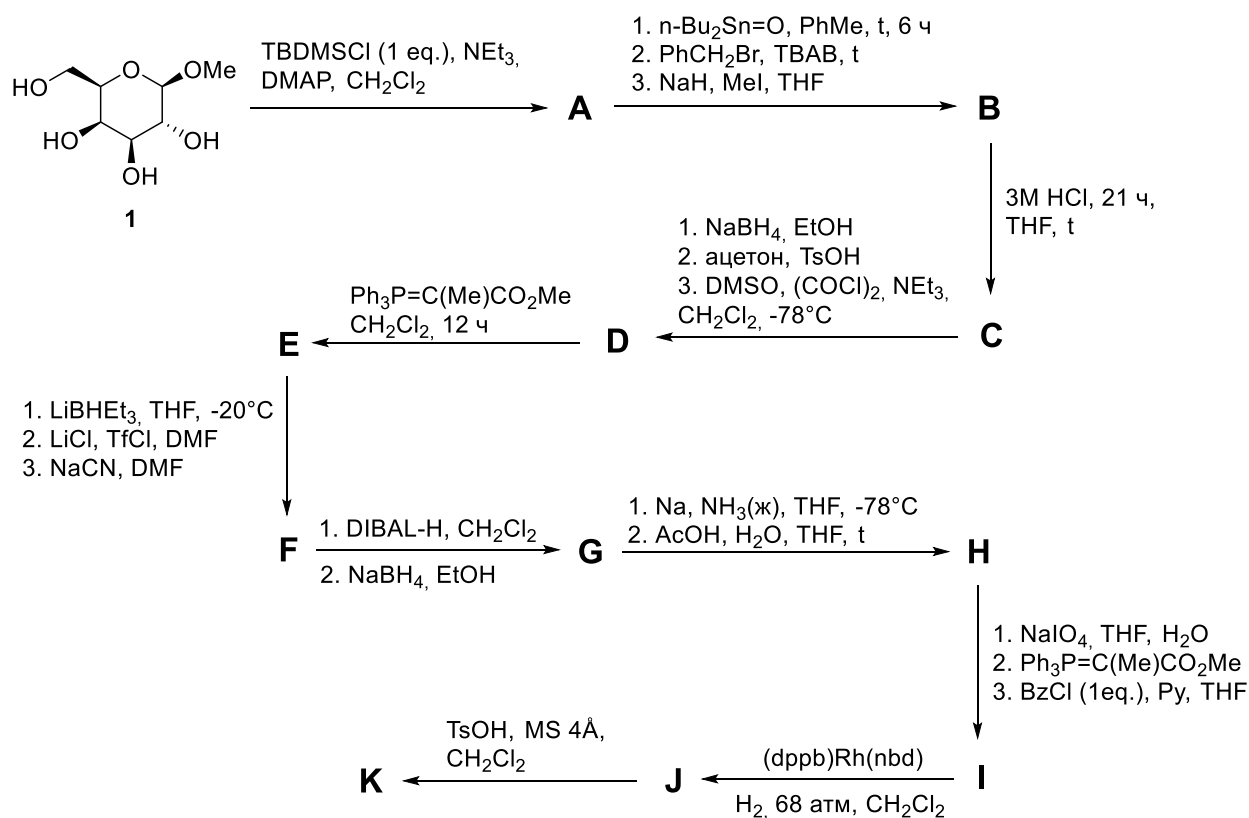
2.3. Реальная температура дициан-кислородного пламени – более 4500°C . Рассчитайте, какая часть углерода переходит в пламени в CO , а какая – в CO_2 . Считайте, что используется 20% избыток кислорода, температуру примите равной 4800 К, общее давление всей газовой смеси после сгорания – 1 бар.



Задача 4. Углеводы в полном синтезе (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	3	1	11	1	1	12	5	34
Оценка								

Углеводы, благодаря своей природной хиральности, являются удобными исходными веществами для полного асимметрического синтеза широкого круга природных соединений. Классик органического синтеза Сэмюэл Данишевский использовал углеводное производное **1** в полном синтезе мощного иммуносупрессанта, выделенного из культуры *Streptomyces tsukubaensis*. Фрагмент данного синтеза приведен ниже:



1. Какой углевод использовался для получения **1**? Приведите его название, а также изобразите для него проекцию Фишера (для открытой формы), проекцию Хеуорса (для циклической формы) и кресловидную проекцию (для циклической формы).

--	--	--

Название:	Проекция Хеуорса	Кресловидная проекция
-----------	------------------	-----------------------

2. Назовите производное **1** по правилам углеводной номенклатуры.

--

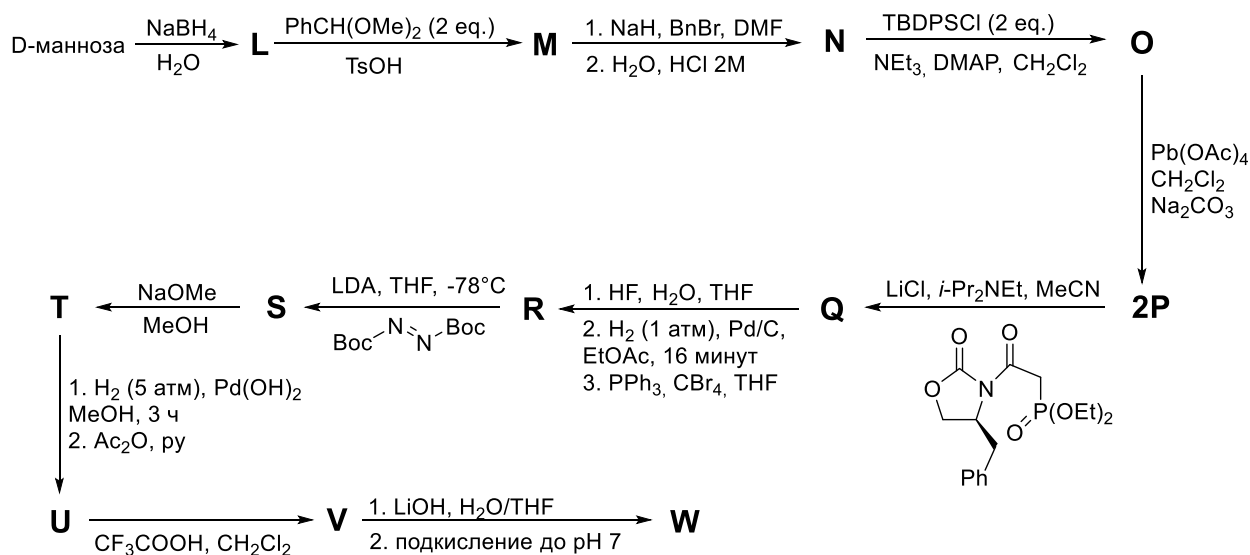
3. Приведите структурные формулы соединений **A–K** с указанием стереохимии. При изображении ациклических структур используйте зигзагообразные проекции. Учтите, что на этапе получения вещества **B** бензилирование идет по одному из экваториальных гидроксильных, а при гидрировании на Rh-катализаторе H_2 подходит с наименее загруженной стороны.

A	B	C
D	E	F

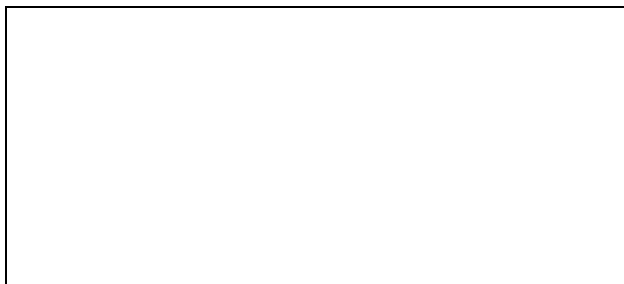
G	H	I

J	K

Не всегда в синтезе необходимы все атомы углерода из исходного углевода. В такой ситуации прибегают к различным реакциям расщепления углеводов. Такой подход использовал К. Дж. Хэйл в полном синтезе циклического соединения **W**, являющегося фрагментом мономициновых противогрибковых антибиотиков:



4. Изобразите исходную D-маннозу в α-пиранозной форме в кресловидной проекции.



5. Как называется соединение **L**?

6. Приведите структурные формулы соединений **L–W** с указанием стереохимии. При изображении ациклических структур используйте зигзагообразные проекции. Дополнительно известно, что вещество **V** является солью.

L	M	N
O	P	Q
R	S	T

U	V	W

Если вещество **L** обработать двумя эквивалентами 2-метоксипропена в присутствии TsOH при комнатной температуре, то образуется вещество **X**, относящееся к тому же классу, что и вещество **M**. При обработке **X** периодатом натрия образуется ценное вещество **Y**, которое часто используют в полном асимметрическом синтезе. Примечательно, что вещество **M**, в отличие от **X**, не реагирует с NaIO₄.

7. Приведите структурные формулы соединений **X** и **Y** с указанием стереохимии. Укажите на структурных формулах абсолютную конфигурацию асимметрических центров в **X** и **Y**.

X	Y

Обозначения:

TBDMS – *трет*-бутилдиметилсилил

DMAP – 4-диметиламинопиридин

TBAB – бромид тетрабутиламмония

THF – тетрагидрофуран

Tf – трифторметансульфонил

DMF – N,N-диметилформамид

DIBAL-H – диизобутилалюминийгидрид

Bz – бензоил

Py – пиридин

dfpp – 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан

nbd – норборнадиен

Ts – 4-толуолсульфонил

MS 4Å – молекулярные сита с диаметром пор 4 Ангстрема

Bn – бензил

TBDPS – *трет*-бутилдифенилсилил

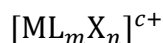
LDA – N,N-диизопропиламид лития

Boc – *трет*-бутоксикарбонил

Задача 5. Металлокомплексный катализ (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Сумма
Очки	3	10	6	7.5	1.5	8	3	1	40
Оценка									

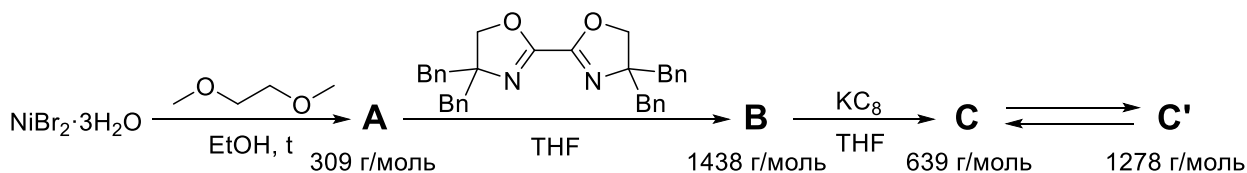
Комплексы переходных металлов играют важнейшую роль во множестве каталитических процессов. Для понимания механизмов реакций с участием комплексов важно уметь определять основные характеристики металлов в них: количество валентных электронов (EC), степень окисления (OS) и координационное число (CN).



1. Для приведенной выше обобщенной формулы комплекса приведите выражения для расчета EC, OS и CN, если металл М находится в *N*-ой группе периодической системы (в длиннопериодном варианте).

EC = OS = CN =

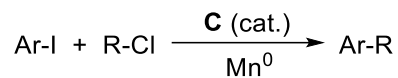
Ниже приведена схема синтеза хелатного комплекса никеля **C**:



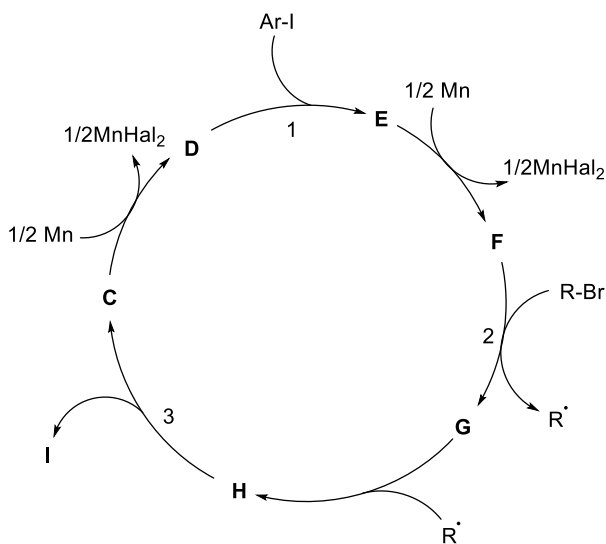
2. Изобразите структуры комплексов **A**, **B**, **C**, **C'**. Для каждого комплекса укажите EC, OS и CN.

A	B	C	C'
EC =	EC =	EC =	EC =
OS =	OS =	OS =	OS =
CN =	CN =	CN =	CN =

Комплекс **C** может катализировать восстановительное кросс-сочетание арилиодидов с алкилхлоридами под действием металлического марганца:



3. Приведите строение зашифрованных соединений **D–I** в каталитическом цикле. Хелатирующий лиганд для краткости можно обозначать как $\overset{\curvearrowright}{\text{N}} \text{---} \text{N}$



D	E	F
G	H	I

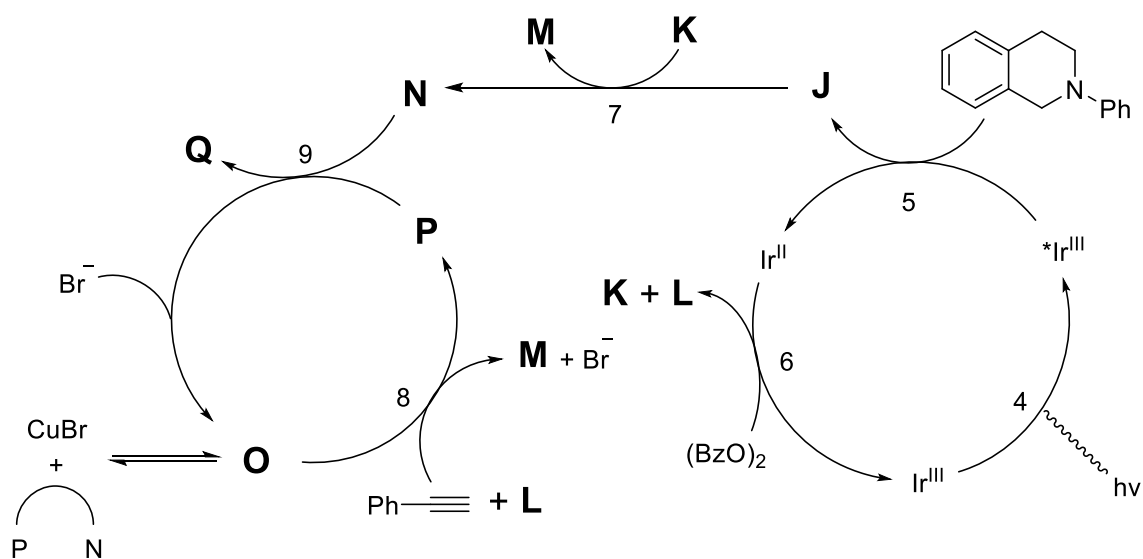
4. Для соединений **D**, **E**, **F**, **G** и **H** укажите EC, OS и CN.

D	E	F	G	H
EC =	EC =	EC =	EC =	EC =
OS =	OS =	OS =	OS =	OS =
CN =	CN =	CN =	CN =	CN =

5. Укажите названия элементарных стадий **1**, **2**, **3**.

1	
2	
3	

В последние годы стали популярны дуальные каталитические системы, в которых сочетаются два каталитических цикла – фото-редокс и «классический» металлокомплексный. Примером такого процесса может служить взаимодействие N-фенилтетрагидроизохинолина и фенилацетилена с бензоилпероксидом в присутствии иридиевого и медного катализаторов под действием света. Каталитический цикл данного процесса приведен на схеме ниже:



6. Приведите структуры соединений J–Q.

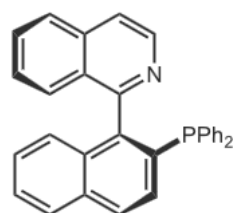
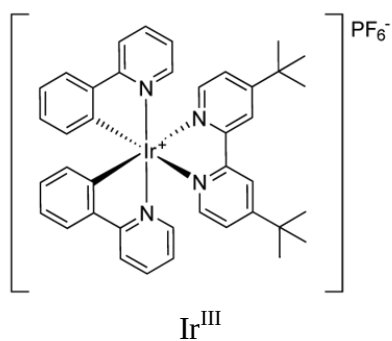
J	K	L	M
N	O	P	Q

7. Приведите названия стадий 4 – 9.

4	
5	
6	
7	
8	
9	

8. Что произойдет с интермедиатом **К**, если он не успеет провзаимодействовать с интермедиатом **Д**? Запишите уравнение реакции.

Условные обозначения:



Задача 6. Масс-спектры (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	1	1.5	3	2	2.5	1	1	3	15
Оценка									

АТФ (аденозинтрифосфат или аденозинтрифосфорная кислота) — это универсальный источник энергии для всех биохимических процессов, протекающих в клетках живых организмов. Например, одна из стадий гликолиза включает стадию фосфорилирования глюкозы с образованием глюкозо-6-фосфата.

1. Запишите соответствующее уравнение реакции, с указанием структурных формул глюкозы и глюкозо-6-фосфата.

Известно, что при 298 К изменение энергии Гиббса при гидролизе АТФ составляет $\Delta G^{\circ} = -30.5$ кДж/моль, а при гидролизе глюкозо-6-фосфата $\Delta G^{\circ} = -16.7$ кДж/моль.

2. Рассчитайте константу равновесия реакции из п. 1 при 298 К.

В масс-спектре чистого АТФ наблюдаются следующие мультиплеты:
506 (100%), 507 (13.8269%), 508 (3.9738%);

426 (100%), 427 (13.8269 %), 428 (3.2605%);
 252.5 (100%), 253 (13.8269 %), 253.5 (3.9738%);
 212.5 (100%), 213 (13.8269 %), 213.5 (3.2605%).

3. Приведите формулы частиц (например, $[\text{АТФ} + \text{Н}]^+$ или $[2\text{АТФ} - \text{Н}]^{2+}$), массы которых записаны выше, и рассчитайте молярную массу нейтральной формы АТФ.

В физиологических условиях при $\text{pH} = 7.4$ АТФ существует преимущественно в виде $[\text{АТФ} - 4\text{Н}]^{4-}$.

4. Какой сигнал должен соответствовать этой частице? Сравните интенсивность этого сигнала с сигналом при $m/z = 506$ (поставьте галочку в соответствующей ячейке). Ответ аргументируйте.

$m/z =$		
$I \ll I(506)$	I сопоставима с $I(506)$	$I \gg I(506)$
Аргументация		

В одном из экспериментов АТФ насытили дейтерием ^2H , чтобы его содержание составило 0.8817%, при этом относительная интенсивность пика 507 повысилась до 27.1701%. В другом эксперименте использовали образец, обогащённый ^{15}N до 1.5368% (содержание водорода было нормальным), относительная интенсивность сигнала 213 составила 19.5124%.

5. Рассчитайте брутто-формулу АТФ. Ответ подтвердите расчётом.

C ___ H ___ N ___ O ___ P ___

6. Рассчитайте относительные интенсивности для сигналов $M+1$ и $M+2$ в спектре АМФ.

В масс-спектре АТФ, выделенного из клетки, наблюдаются следующие мультиплеты:
528 (100%), 529 (26.5051%), 530 (19.6895%);
506 (100%), 507 (13.8269%), 508 (3.9738%);
263.5 (100%), 264 (26.5051%), 264.5 (18.9762%);
252.5 (100%), 253 (13.8269 %), 253.5 (3.9738%).

7. С каким ионом X связывается АТФ?

8. Рассчитайте изотопный состав X.



Содержание изотопов

^1H 100%;

^{12}C 98.8427%; ^{13}C 1.1573%;

^{14}N 99.5781%; ^{15}N 0.4219%;

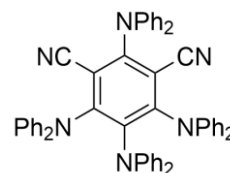
^{16}O 99.7628%, ^{18}O 0.2372%.

^{31}P 100%.

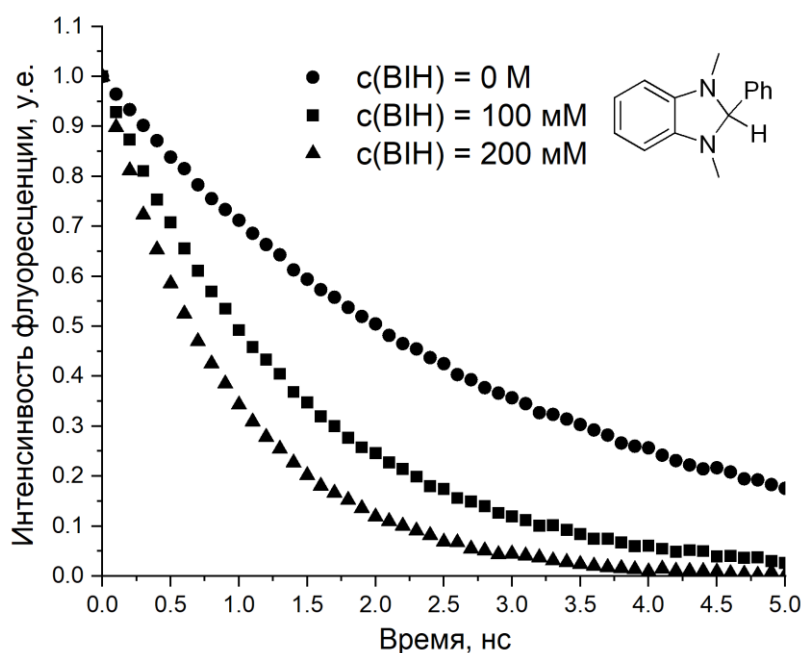
Задача 7. ^M(4DPAIPN...ВІН) (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Очки	4	3	4.5	3	5	5	6	3	1.5	35
Оценка										

Органические фотосенсибилизаторы с большим временем жизни триплетного состояния привлекают внимание в качестве замены комплексов переходных металлов; одним из представителей подобных фотосенсибилизаторов является **4DPAIPN** (далее иногда будет использоваться сокращение **PS**; структура справа).



В работе 2025 года японские ученые протестировали при 298 К **4DPAIPN** в фотохимическом восстановлении CO₂, возбуждение проводили лазером с длиной волны 480 нм. Непосредственной химической активностью обладал анион-радикал **4DPAIPN^{•-}**, образующийся в результате взаимодействия возбужденного **PS*** с **ВІН** – вспомогательным реагентом. На графике ниже приведены кинетики затухания флуоресценции (нормированные) **¹PS*** при различных концентрациях **ВІН**.

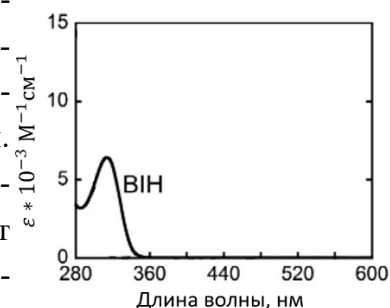


1. Определите время жизни синглетного возбужденного состояния ${}^1\tau_0$ (в отсутствие **ВІН**) и константу скорости тушения **¹PS*** **ВІН**.

Константа скорости интеркомбинационного перехода $S \rightarrow T$ для $^1\text{PS}^*$ составляет $k_{\text{ISC}} = 2.9 \cdot 10^8 \text{ c}^{-1}$, триплетное состояние также тушится ВІН: так, время жизни $^3\text{PS}^*$ в растворах с концентрацией ВІН 20 и 50 мкМ составило 19.3 и 8.9 мкс соответственно.

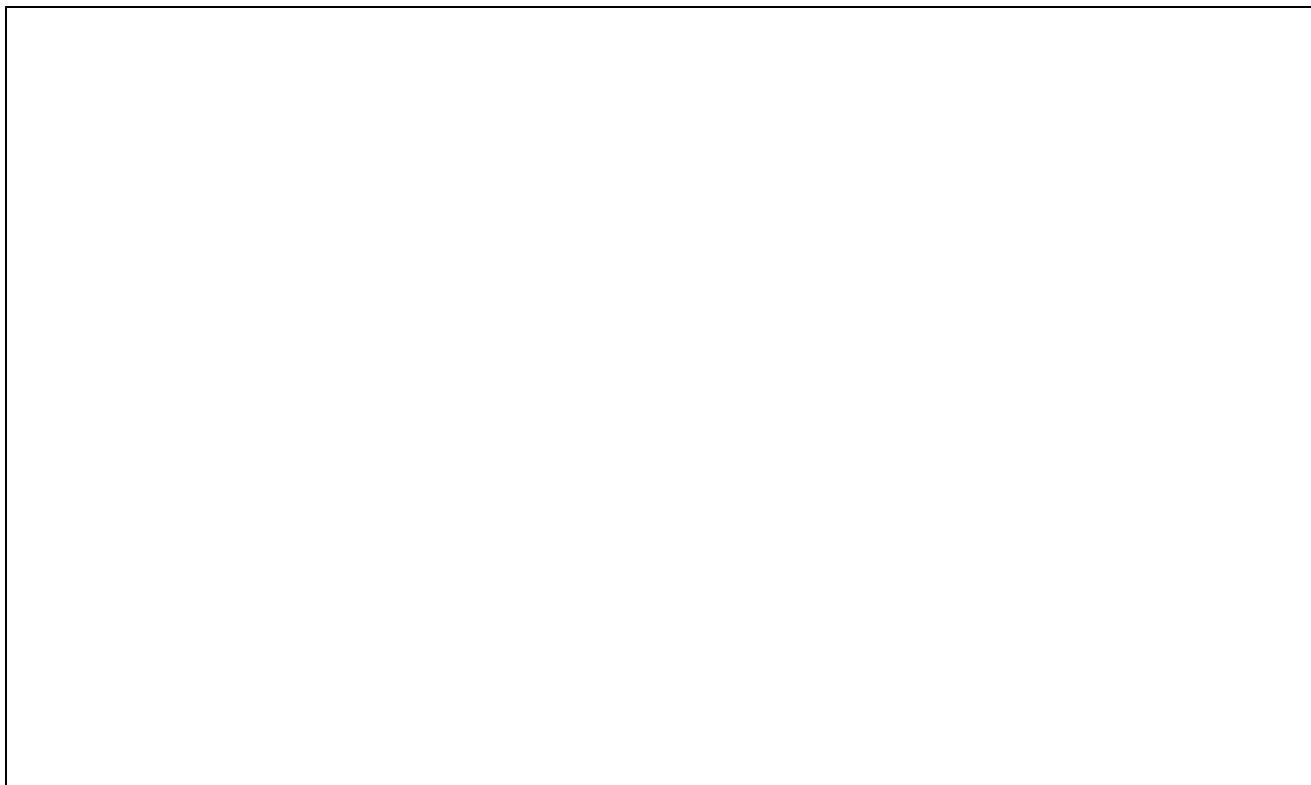
2. Определите время жизни триплетного состояния $^3\tau_0$ и константу скорости тушения $^3\text{PS}^*$ ВІН.

В основном состоянии **4DPAIPN** и **ВІН** обладают близкими электрохимическими потенциалами: -2.08 и -2.06 В (измерены относительно ферроценильного электрода в ДМФ). Тушение возбужденного состояния происходит за счет электронного переноса при контакте молекул – как в синглетном, так и в триплетном состоянии. Образуемая **ион-радикальная пара** некоторое время удерживается вместе за счет ионных взаимодействий – за это время может произойти **обратный перенос электрона**, приводящий к невозбужденным состояниям двух молекул. **Диссоциация пары**, напротив, приводит к образованию целевого анион-радикала **4DPAIPN** ($\text{PS}^{\cdot-}$).



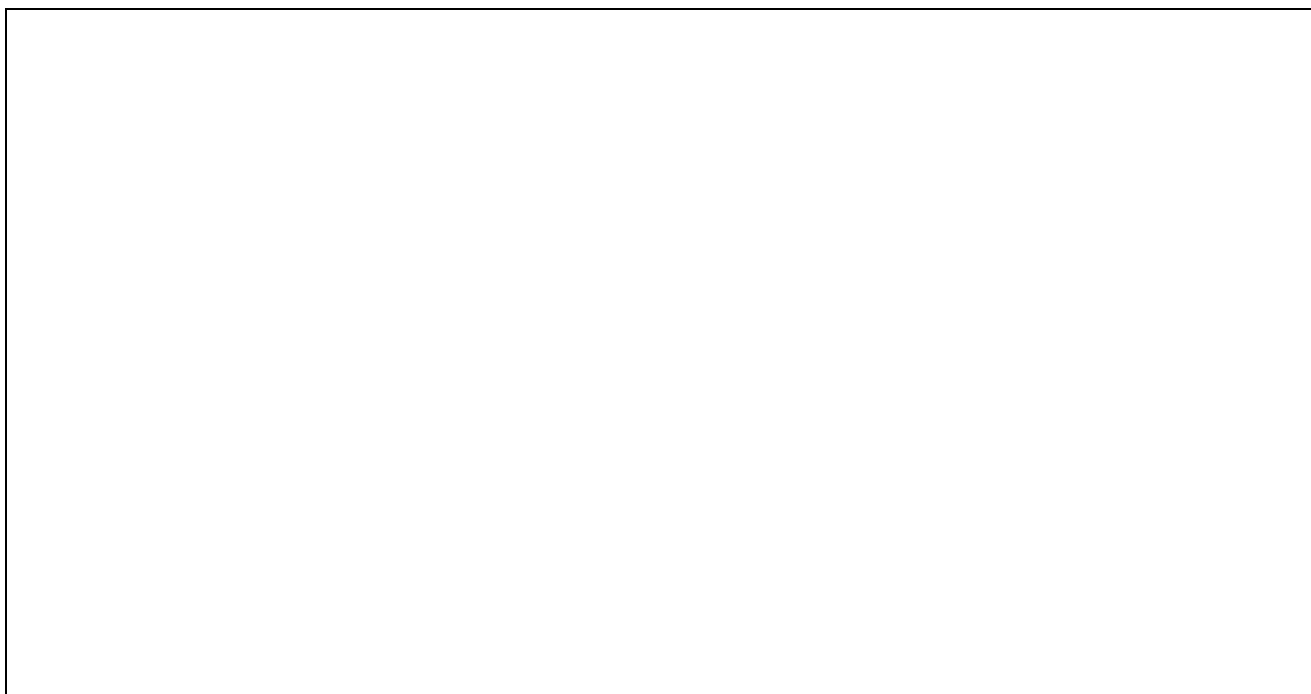
3. а) Изобразите относительные энергии (в кДж/моль) НСМО и ВЗМО **4DPAIPN** и **ВІН**, приняв за точку отсчета НСМО **4DPAIPN**. Спектр поглощения ВІН приведен на рисунке выше.

б) На примере $^1\text{PS}^*$ с помощью диаграммы и электронов изобразите механизмы образования и распада ион-радикальной пары (с учетом пункта а).



4. Изобразите полную кинетическую схему описанных выше процессов.

Примечание: триплетную ион-радикальную пару молекул А и В можно обозначить как $^3(\text{A}^{\cdot-} \cdots \text{B}^{\cdot+})$.



5. Выразите квантовый выход $\text{PS}^{\cdot-}$ через константы скорости отдельных стадий. Предложите координаты, в которых зависимость будет линейной (могут являться сложными функциями от Φ и $[\text{ВН}]$).

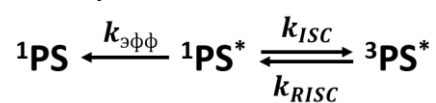
--

В широком интервале $[B\dot{I}H]$ был измерен квантовый выход $\mathbf{PS}^{\cdot-}$, результаты приведены в таблице.

$[B\dot{I}H]$, мМ	1	10	50	100	250
$\Phi(\mathbf{PS}^{\cdot-})$, %	43,9	40,9	31.4	25.0	16.9

6. Определите вероятности **диссоциации** (приводит к образованию $\mathbf{PS}^{\cdot-}$) синглетной и триплетной радикальных пар.

Позже выяснилось, что единственным механизмом гибели триплетного возбужденного состояния $^3\text{PS}^*$ в отсутствие тушителя является обратный интеркомбинационный переход (**RISC**), который можно описать следующей кинетической схемой:



7. Применяя необходимые приближения и данные из первой части задачи, оцените k_{RISC} .
Чему будет равен квантовый выход флуоресценции, если $k_{\text{ф}} = 2.2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$?

Теоретически k_{RISC} можно оценить по следующей формуле:

$$k_{\text{RISC}} = \frac{1}{3} k_{\text{ISC}} e^{-\frac{\Delta E^{T-S}}{RT}}$$

8. Оцените энергию $^3\text{PS}^*$ относительно ^1PS .

9. Как обратный интеркомбинационный переход влияет на выход $\text{PS}^{\cdot-}$ по сравнению с предложенной вами в пункте 4 кинетической схемой?

- ☐ Увеличивает
- ☐ Уменьшает
- ☐ Не влияет

Задача 8. Секвенатор из картофеля (5 баллов)

Вопрос	1.1	1.2	2.1	2.2	3.1	3.2	3.3	3.4	Всего
Очки	3	2	2	2	2	5	2	3	21
Оценка									

Крахмал – один из самых доступных и возобновляемых биополимеров на Земле. Ежегодно в мире производится более 300 миллионов тонн крахмала, который традиционно используется в пищевой промышленности, но всё большее значение приобретает его переработка в химические продукты – мономеры, олигосахариды и циклические производные.

Процесс ферментативной переработки крахмала подразумевает использование нескольких ферментов, в том числе α -амилазы, β -амилазы и фермента CGТазы, который катализирует реакции трансгликозилирования. Продуктами этих реакций являются циклодекстрины (ЦД) – циклические олигосахариды, состоящие из 6 (α), 7(β) или 8 (γ) остатков D-глюкозы.

В лабораторию поступило 5 г крахмала чистотой 95% (оставшиеся 5 процентов – неуглеводные примеси). После ферментативной обработки CGТазой получена смесь ЦД с суммарным массовым выходом 42% от теоретически возможного (*Примечание.* Теоретический выход – это количество ЦД, которое можно получить, если бы все глюкозные остатки крахмала превратились в ЦД без потерь).

Соотношение молей полученных ЦД – $n(\alpha) : n(\beta) : n(\gamma) = 5 : 3 : 1$.

1.1. Рассчитайте массу каждого из трёх ЦД в полученной смеси. Ответ приведите с точностью до тысячных грамма.

1.2. Нарисуйте фрагмент ЦД, состоящий из двух соседних D-глюкопиранозных остатков. Изобразите два соседних остатка в стабильной конформации, покажите гликозидную связь и укажите ориентацию ОН-групп (аксиальные/экваториальные)

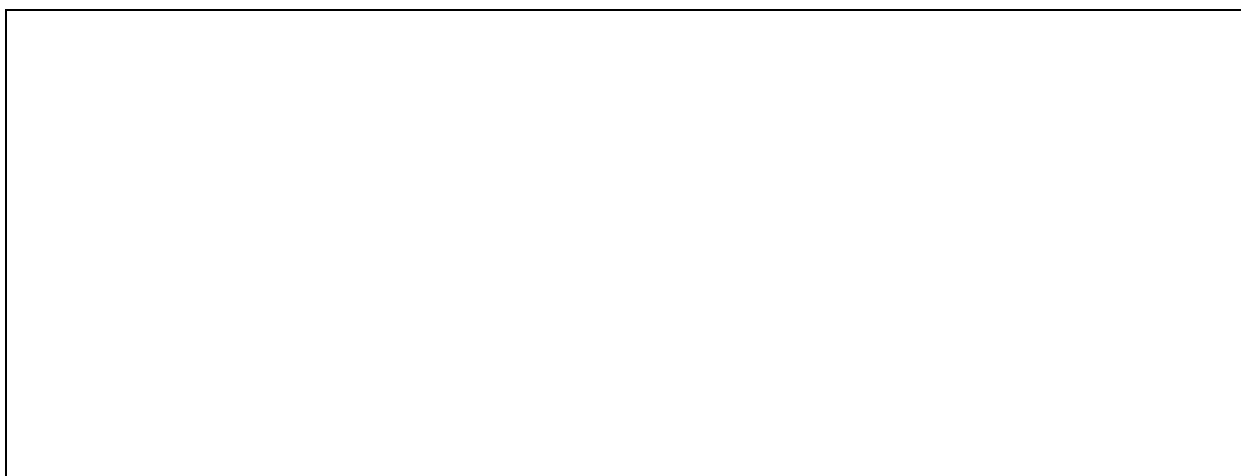


В реальном процессе используют ферментный комплекс, содержащий:

- α -амилазу, которая катализирует реакцию гидролиза 70% доступных α -1,4-гликозидных связей случайным образом;
- CGТазу, которая катализирует реакцию превращения в ЦД только линейных фрагментов длиной ≥ 6 глюкозных остатков, образующихся после действия амилаз.

Исходный крахмал (5 г, чистота 95%, остаток – неуглеводные примеси) содержит 25% амилозы и 75% амилопектина. В результате действия амилазы 80% образовавшихся продуктов гидролиза циклизуются CGТазой в ЦД, а остальные 20% представлены нециклическими сахарами.

2.1. Рассчитайте массу линейных продуктов, образующихся при данной обработке. Ответ запишите с точностью до тысячных грамма.



Циклические продукты отделили, после чего на смесь подействовали β -амилазой, которая катализирует реакцию отщепления мальтозы с невосстанавливающего конца только по α -1,4-гликозидной связи.

2.2. После протекания реакции выделили два изомерных дисахарида. Запишите их формулы Хеурса. Укажите, являются ли они восстанавливающими.

Дисахарид 1	Дисахарид 2
восстанавливающий	восстанавливающий
Да Нет	Да Нет

3. ЦД имеют гидрофобную полость разного диаметра: α -ЦД – около 5 Å, β -ЦД – около 6,5 Å, γ -ЦД – около 8 Å. Они способны включать гидрофобные фрагменты молекул-гостей. Эта способность нашла свое применение в нанопоровом секвенировании ДНК. Этот метод является одним из самых перспективных подходов в области быстрого и доступного расшифровывания генетической информации.

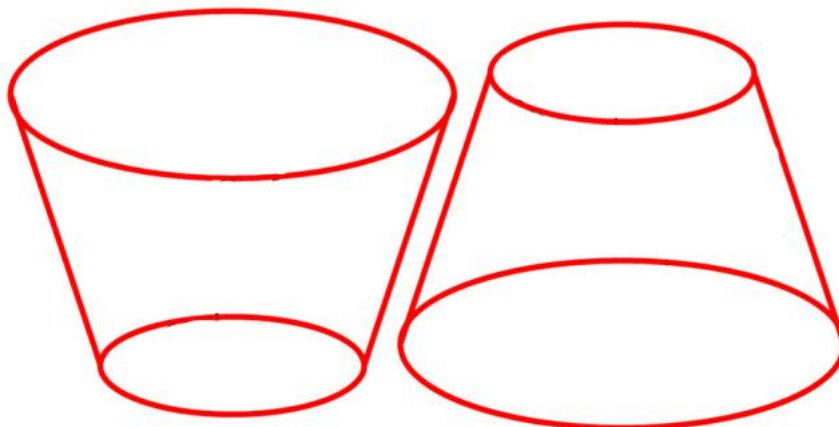
В основе метода лежит использование белковой поры (например, α -гемолизина), через которую под действием электрического поля проходят молекулы ДНК или отдельные нуклеотиды. Для повышения чувствительности и селективности детекции внутрь поры помещают молекулярный адаптер – β -ЦД. Этот адаптер создаёт дополнительное сужение в канале, и когда молекулы нуклеотидов (dNMP) временно связываются с β -CD, ионный ток через пору меняется характерным образом, что позволяет идентифицировать каждое азотистое основание.

Однако, для успешного различения четырёх типов нуклеотидов критически важно, чтобы адаптер обладал различным сродством к каждому из них. Эксперименты показали, что β -ЦД связывает dAMP с наибольшей аффинностью по сравнению с dGMP, dCMP и dTMP. Для выяснения причин этой селективности были выполнены квантово-химические расчёты. В таблице приведены рассчитанные энергии связывания в водном растворе для наиболее выгодного расположения гостя (фосфатная группа обращена к широкому краю β -ЦД) и значения среднеквадратичных отклонений (RMSD, Å) атомов β -ЦД в комплексе относительно свободного β -ЦД. RMSD отражает изменение геометрии β -ЦД при связывании – чем меньше RMSD, тем меньше энергия деформации хозяина. Также указано количество межмолекулярных водородных связей между β -ЦД и dNMP.

Нуклеотид	Энергия связывания, ккал/моль	RMSD, Å	Число Н-связей
dAMP	–71.70	1.17	8
dGMP	–64.51	1.29	7

dCMP	-50.57	1.29	7
dTMP	-59.50	1.18	7

3.1. Изобразите схематично два варианта расположения dNMP в β -ЦД, представляя последний в виде усеченного конуса.



3.2. Выберите правильный ответ (или все правильные ответы) в каждом из следующих пяти заданий. Ответ отметьте галочкой или обведите нужные буквы.

3.2.1. Какие типы взаимодействий вносят заметный вклад в стабилизацию комплекса гость – хозяин dNTP – β -ЦД?

- А) Ионные взаимодействия.
- Б) Дисперсионные ван-дер-ваальсовы взаимодействия.
- В) Гидрофобные взаимодействия.
- Г) Ковалентные связи.
- Д) Водородные связи.

3.2.2. Почему dGMP связывается с β -ЦД заметно слабее, чем dAMP несмотря на то, что оба азотистых основания в составе dNTP являются пуринами?

- А) Гуанин имеет меньшую площадь.
- Б) Гуанин образует меньше ионных связей с β -ЦД.
- В) Гуанин содержит амино- и кето-группы, создающие стерические препятствия.
- Г) Гуанин имеет больший отрицательный заряд.

3.2.3. В таблице выше приведены RMSD для четырёх нуклеотидов. Известно, что RMSD = 1.17 Å для dAMP и 1.29 Å для dCMP. Какое из утверждений правильно интерпретирует эту разницу?

- А) dAMP вызывает большую деформацию β -ЦД, поэтому его связывание менее выгодно, чем у dCMP.
- Б) dCMP вызывает меньшую деформацию, поэтому его энергия связывания должна быть более отрицательной, чем у dAMP.

- В) Меньшее RMSD для dAMP означает меньшую деформацию хозяина, что снижает энергетические затраты и способствует более отрицательной энергии связывания.
- Г) RMSD не связан с энергией деформации, так как он характеризует только изменение положений атомов, но не энергию.

3.2.4. В таблице приведены энергии связывания для четырёх dNMP. Известно, что dAMP связывается значительно сильнее, чем dCMP и dTMP, несмотря на близкое число водородных связей с β -ЦД. Какое из утверждений наилучшим образом объясняет основную причину такого различия в аффинности?

- А) Аденин, в отличие от пиримидинов, содержит NH_2 -группу, которая образует дополнительные водородные связи с внутренней поверхностью полости β -ЦД.
- Б) Аденин является пуриновым основанием и имеет значительно большую площадь плоской ароматической системы, что обеспечивает более сильные дисперсионные (ван-дер-ваальсовы) взаимодействия с гидрофобной полостью β -ЦД.
- В) Аденин имеет меньший дипольный момент, чем пиримидины, поэтому он лучше проникает в гидрофобную полость.
- Г) Аденин лучше растворяется в водной фазе, поэтому его комплекс с β -ЦД более стабилен.

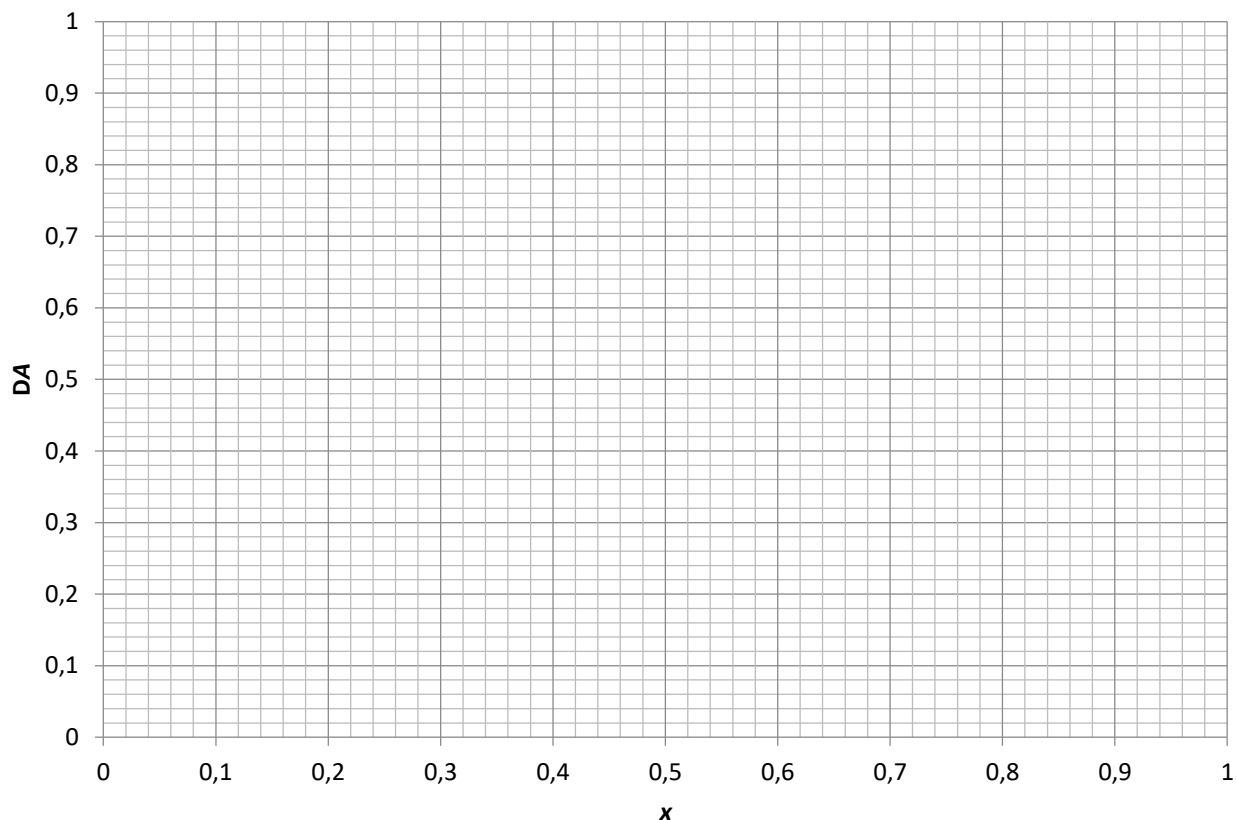
3.2.5. Назовем расположение гостя, при котором фосфатная группа обращена к широкому краю β -ЦД, «Tail». Оно является энергетически более выгодным, чем противоположное расположение «Head». Чем это объясняется?

- А) В расположении «Tail» фосфатная группа образует больше водородных связей с гидроксильными группами широкого края, что усиливает взаимодействие.
- Б) В расположении «Tail» ароматическое основание глубже проникает в полость, увеличивая гидрофобный контакт.
- В) В расположении «Tail» деформация β -ЦД меньше, чем в «Head».
- Г) В расположении «Tail» сольватация фосфатной группы более выгодна.

3.3. Для подтверждения стехиометрии комплекса проводили следующий эксперимент. Готовили серию растворов, в которых суммарная концентрация β -ЦД и dAMP постоянна, $C_0 = 2.00 \cdot 10^{-4}$ М, а мольная доля β -ЦД, x , варьируется. Измеряли разность поглощения при длине волны 260 нм (где поглощает dAMP, но не β -ЦД) по сравнению с раствором свободного dAMP при той же концентрации. Получили следующие данные (ΔA , отн. ед.):

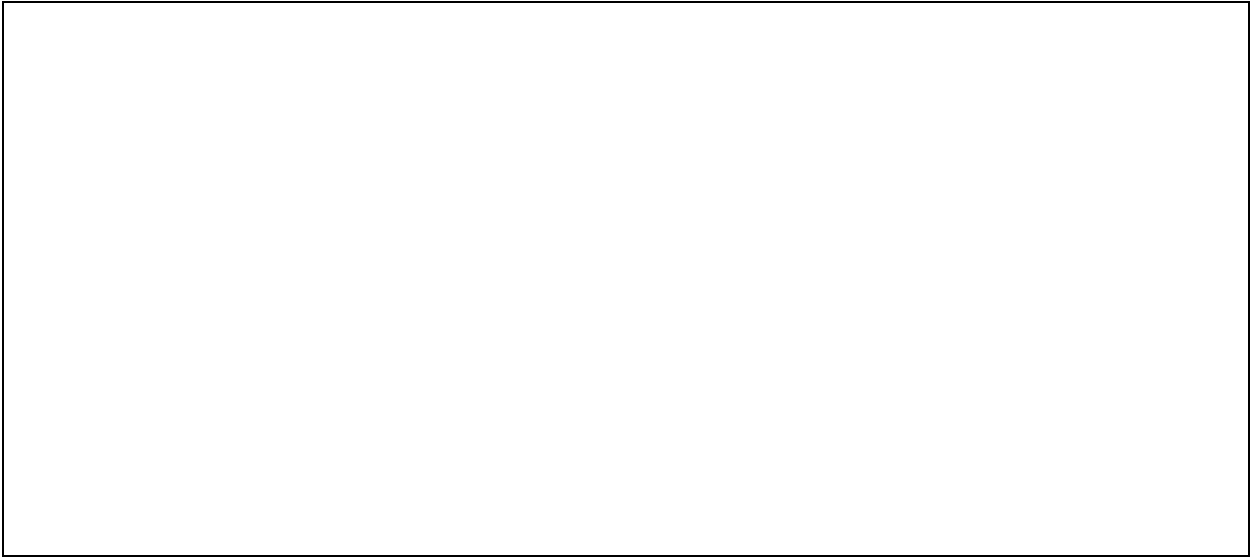
x	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
ΔA	0.12	0.23	0.31	0.36	0.38	0.37	0.33	0.26	0.18

Определите стехиометрию комплекса. Можете использовать графический или аналитический способ.



3.4. Для комплекса β -ЦД и dAMP в растворе провели спектрофотометрическое титрование: к раствору dAMP в концентрации $1.0 \cdot 10^{-5}$ М добавляли β -ЦД и измеряли увеличение поглощения (ΔA) при 260 нм до насыщения. Получили, что при $[\beta\text{-ЦД}] = 4.0 \cdot 10^{-4}$ М достигается 95% от максимального ΔA . Рассчитайте константу связывания K (в M^{-1}) для реакции $\beta\text{-ЦД} + \text{dAMP} \rightleftharpoons \text{комплекс}$.

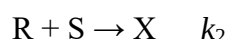
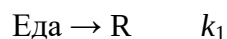
(Считать, что ΔA пропорционально концентрации комплекса. Изменением объёма при добавлении β -ЦД пренебречь).



Задача 9. Фазовый портрет (5 баллов)

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

Микроорганизмы R и S в схеме Франка перестали размножаться делением, а взамен стали возникать самопроизвольно из рацемической питательной среды, в соответствии со следующей кинетической схемой:



Кинетические уравнения, описывающие такую схему, имеют вид (концентрация еды подразумевается постоянной и включена в константу скорости k_1):

$$d[\text{R}] / dt = k_1 - k_2[\text{R}][\text{S}]$$

$$d[\text{S}] / dt = k_1 - k_2[\text{R}][\text{S}]$$

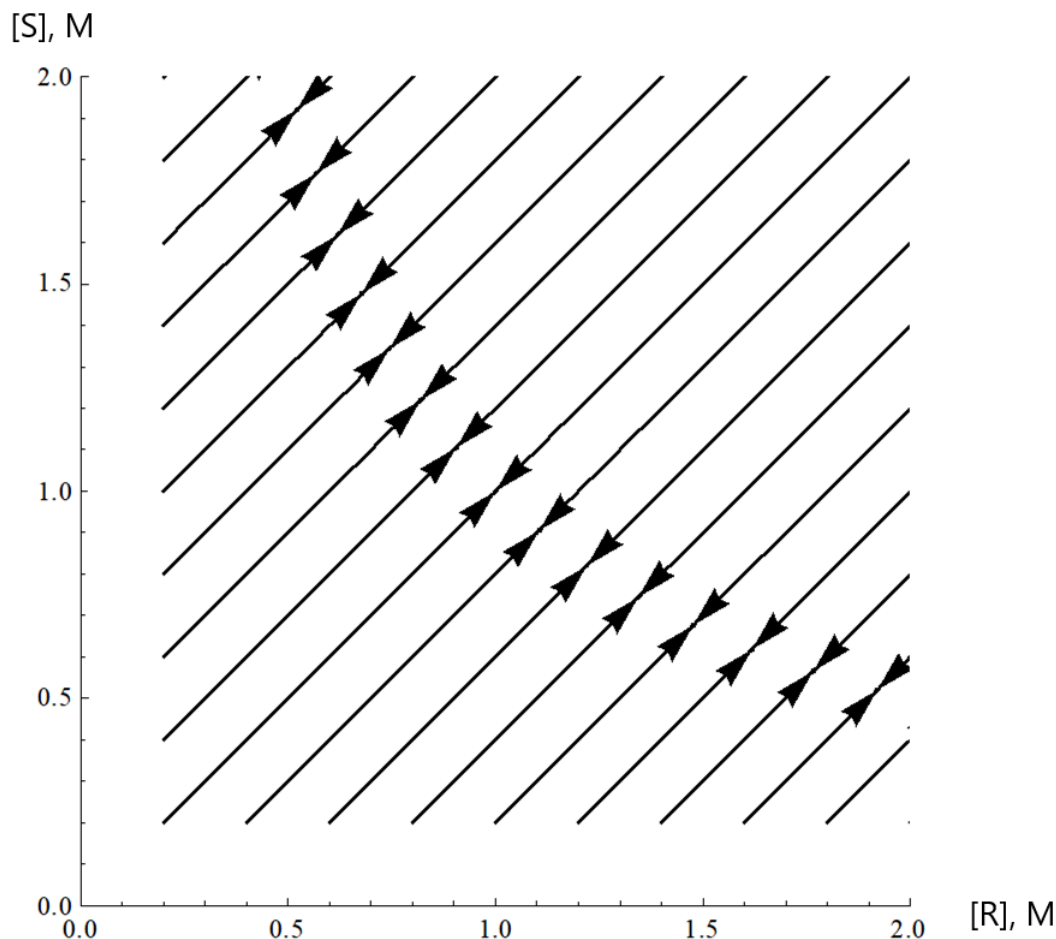
Константы k_1 и k_2 во всей задаче подразумеваются ненулевыми (даже в вопросах про «любые значения констант»). Фазовый портрет для такой системы изображен ниже.

Энантиомерный избыток ee в задаче определяется обычным образом:

$$ee = \frac{[\text{R}] - [\text{S}]}{[\text{R}] + [\text{S}]} \cdot 100\%$$

1. Возможно ли в такой системе увеличение энантиомерного избытка по модулю с течением времени, то есть усиление хиральной асимметрии, при каких-либо начальных концентрациях и значениях констант скорости? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- ☐ невозможно ни при каких начальных концентрациях и значениях констант скорости;
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях, но не при любых значениях констант скорости;
- ☐ возможно при любых значениях констант скорости, но не при любых начальных концентрациях;
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях и значениях констант скорости.



2. Возможно ли в такой системе полное исчезновение одного вида организмов, R или S, то есть полная хиральная асимметрия при $t \rightarrow \infty$, при каких-либо начальных концентрациях и значениях констант скорости? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- ☐ невозможно ни при каких начальных концентрациях и значениях констант скорости;
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях, но не при любых значениях констант скорости;
- ☐ возможно при любых значениях констант скорости, но не при любых начальных концентрациях;
- ☐ возможно при любых начальных концентрациях и значениях констант скорости.

3. Возможно ли в такой системе сохранение энантиомерного избытка постоянным по величине в течение длительного времени? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- ☐ невозможно;
- ☐ возможно, но только при определенном значении ee ;
- ☐ возможно, но только при определенных значениях констант k_1 и k_2 ;
- ☐ возможно всегда.

4. В системе с $k_1 = 1.0 \text{ ч}^{-1}$ и $k_2 = 0.6 \text{ М}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ начальные концентрации R-организмов и S-организмов равны, соответственно, 3.2 М и 5.6 М. Какой энантиомерный избыток установится в системе через очень продолжительное время?

$ee = \text{_____} \%$

В среду, где живут организмы, попал в заметном количестве один из энантиомеров хирального вещества. Несмотря на то, что само это вещество в метаболизме организмов не участвует, его наличие нарушило зеркальную симметрию среды, и R-организмы стали образовываться чуть быстрее S-организмов — всего на одну миллионную долю:

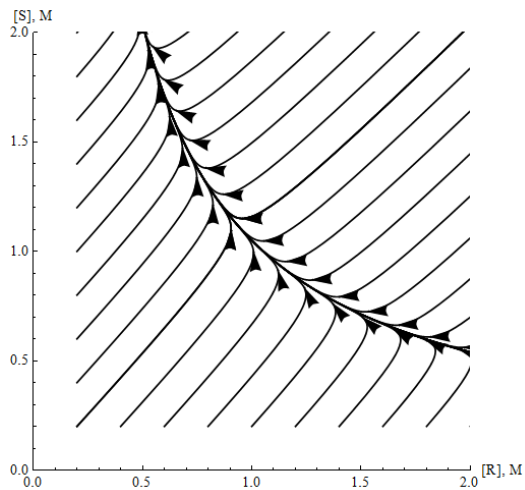
$$d[R] / dt = k_1(1+10^{-6}) - k_2[R][S]$$

$$d[S] / dt = k_1 - k_2[R][S]$$

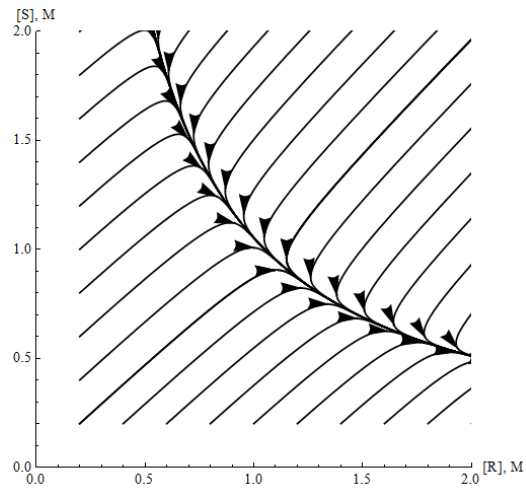
5. Возможно ли в такой системе состояние, когда концентрации R- и S-организмов не меняются со временем? Поставьте галочку в подходящую ячейку.

- ☐ возможно всегда;
- ☐ возможно при определенном соотношении между k_1 и k_2 ;
- ☐ возможно при определенных начальных концентрациях R и S;
- ☐ невозможно никогда.

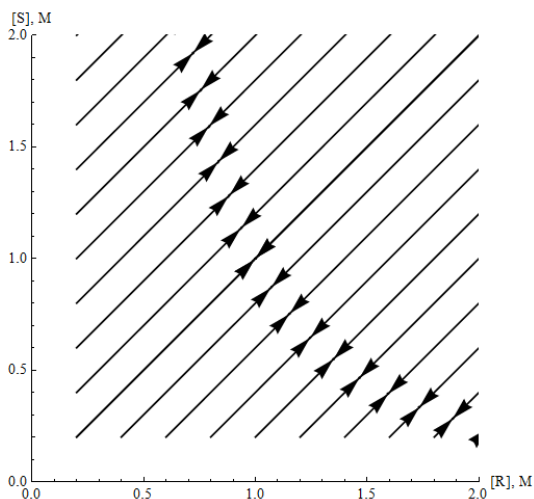
6. Какой фазовый портрет соответствует такой зеркально-несимметричной системе?
Обведите номер подходящего рисунка.



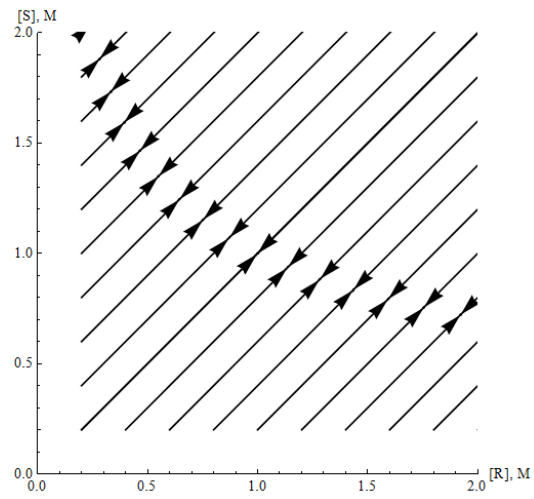
1



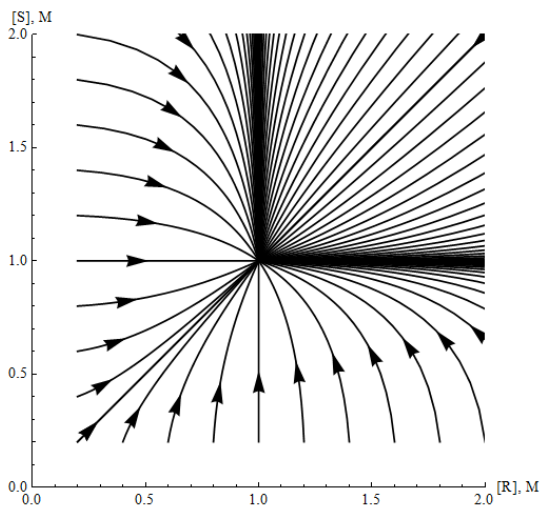
2



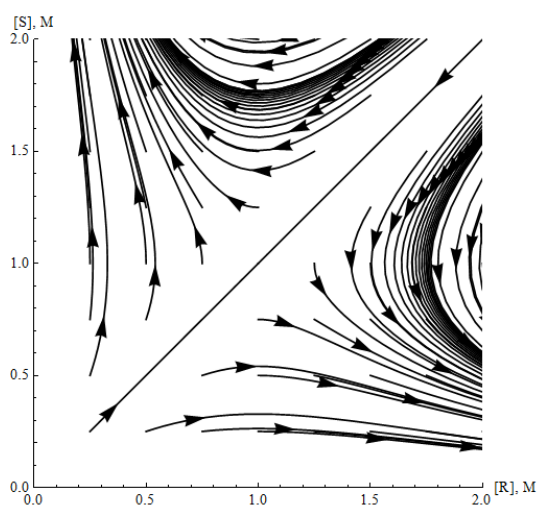
3



4



5



6