

Аналитическая химия

(Автор – М.К. Беклемишев)

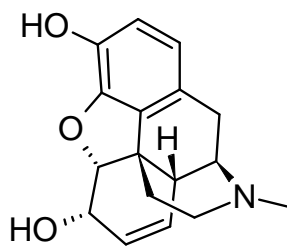
1. Рассчитайте растворимость бензойной кислоты а) в воде, б) в 0.1 М соляной кислоте. Константа равновесия процесса $\text{HA}_{(\text{тв.})} = \text{HA}_{(\text{водн.})}$ равна $1.43 \cdot 10^{-6}$, константа диссоциации – $6.1 \cdot 10^{-5}$.
2. Рассчитайте условную константу равновесия реакции кадмия с ЭДТА при рН 9.0 и общей концентрации аммиака 0.05 М. Ступенчатые константы устойчивости аммиачных комплексов кадмия (с числом молекул аммиака 1–4) равны $3.2 \cdot 10^2$, $9.1 \cdot 10^1$, $2.0 \cdot 10^1$ и 6.2, соответственно; молярная доля ЭДТА⁴⁻ при рН 9.0 составляет $5.2 \cdot 10^{-2}$.
3. Рассчитайте концентрацию свободного Sr^{2+} в ходе титрования 50.0 мл 0.0100 М раствора соли стронция 0.0200 М раствором ЭДТА в некомплексообразующем буфере при рН 11.0 после добавления 0.0, 10.0, 24.0, 25.0 и 26.0 мл титранта. (Результат оформите в виде таблицы.)

Биохимия

(Автор – А.А.Зейфман)

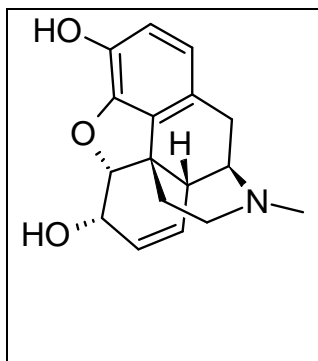
Опиоидные рецепторы – это обширное семейство G-протеин-связанных рецепторов (GPCR). Лиганды опиоидных рецепторов (к которым относятся, в частности, и многие наркотические вещества, в том числе анальгетики) вызывают различные биологические ответы в человеческом организме: они обладают анальгетическим и антидепрессивным эффектом, применяются в терапии тревожных состояний и нарушений сна. Основным недостатком опиоидов является вызываемая ими физическая и психическая зависимость, а также седация.

Одним из наиболее известных лигандов опиоидных рецепторов является морфин. Однако мало кто знает, что опиаты вырабатываются самим человеческим организмом. Так, пептиды эндоморфин 1 (А) и эндоморфин 2 (В) являются наиболее специфичными и селективными эндогенными лигандами опиоидного рецептора.



Морфин

1. На формуле морфина отметьте максимально возможный структурный фрагмент канонической аминокислоты X. Приведите её название.



Для определения молекулярной массы А и В был применён метод масс-спектрометрии MALDI. Оказалось, что А даёт пик $[MH^+]$ с m/z 611.7, а В – с m/z 572.7. В результате кислотного гидролиза из А образовалось 4 аминокислоты: пролин, фенилаланин, триптофан и зашифрованная выше в вопросе 1 аминокислота X, а из В – 3 аминокислоты: X, пролин и фенилаланин.

2. Определите аминокислотный состав А и В, приведите расчёты.

Обработка пептида А реактивом Сэнгера (2,4-динитрофторбензол) с последующим гидролизом привела к получению ДНФ производного с m/z 347 (пик M^+).

3. Определите N-концевую кислоту в А, приведите расчёты.

Мягкий гидролиз Аи Вс последующей масс-спектрометрией позволили идентифицировать ряд дипептидных продуктов. Помимо дипептидов, в масс-спектре обоих веществ был также обнаружен пик с m/z 165.2 (MH^+).

4. Предложите структуру вещества, соответствующего пику с m/z MH^+ 165.2.

5. Определите структуры пептидов А и В, если известно, что они отличаются лишь боковым радикалом, но не положением замещаемой аминокислоты.

Химическая кинетика

(Автор – И.О.Глебов)

Вещество А в водном растворе превращается в В по автокаталитической реакции:



Начальные концентрации А и В равны: 0,2 М и 0,005 М. Через $t = 10$ минут концентрации вещества В составила 0.02 М. если реакцию проводить при температуре 25°C и 0.05 если проводить при температуре 45 °C

- а) определите константы скорости реакции при обеих температурах
- б) определите энергию активации;

Ту же реакцию проводили при других начальных концентрациях – $[A] = 0.1$ М, $[B] = 0,01$ М и температуре 25 °C.

- в) определите период полураспад А
- Как изменится период полураспада если б
- г) увеличить концентрацию $[B]$ вдвое.
- д) увеличить температуру на 10 °C
- е) разбавить раствор в 2 раза.

Реакция перехода А в В также происходит при добавлении другого катализатора К:



при добавлении к 0.1 М раствору А (без вещества В) $3 \cdot 10^{-4}$ М вещества К период полураспада оказался таким же, как и в вопросе в):

- ж) определите константу k_2 ;
- з) во сколько раз будут отличаться времена распада на 75%?

Соотношение неопределенностей

(Автор – В.В.Еремин)

Для описания колебательных спектров молекул используют модель квантового гармонического осциллятора. Оператор энергии (гамильтониан) одномерного осциллятора записывается так (ω – частота, m – масса):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{m\omega^2}{2} \cdot x^2$$

(первое слагаемое соответствует кинетической энергии, а второе – потенциальной).

Энергетический спектр гармонического осциллятора – чисто дискретный:

$$E_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), n = 0, 1, \dots$$

Волновая функция первого возбужденного состояния гармонического осциллятора имеет вид:

$$\Psi_1(x) = \sqrt{\frac{2m\omega}{\hbar\sqrt{\pi}}} \cdot x \cdot \exp\left(-\frac{m\omega}{2\hbar} \cdot x^2\right).$$

1) Изобразите на одном графике (качественно) волновую функцию $\Psi_1(x)$ и соответствующую ей плотность вероятности. (2 балла)

2) Для гармонического осциллятора среднее значение кинетической энергии в любом состоянии равно среднему значению потенциальной энергии. Используя этот факт (и другие простые соображения), найдите средние значения:

$$\langle x \rangle = \langle \Psi_1 | x | \Psi_1 \rangle$$

и аналогично

$$\langle x^2 \rangle, \langle p \rangle, \langle p^2 \rangle$$

$$\left(p = -i\hbar \frac{d}{dx} \right)$$

(4 балла)

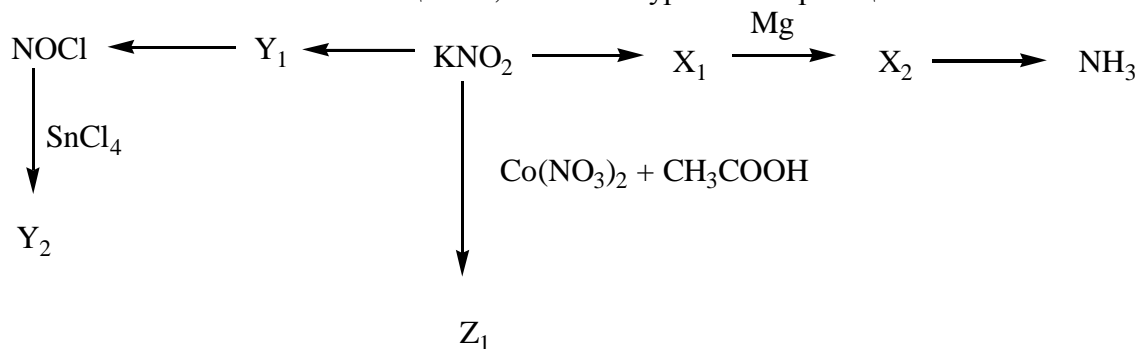
3) Найдите произведение неопределенностей $\Delta x \cdot \Delta p$ для первого возбужденного состояния гармонического осциллятора (2 балла).

4) В каком из энергетических состояний гармонического осциллятора произведение неопределенностей будет минимальным? (1 балл)

Неорганическая химия

(Автор – А.А.Дроздов)

1. Назовите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций



желтый осадок

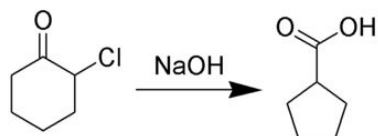
2. Анион в веществе Z_1 охарактеризуйте с точки зрения ТКП (изобразите схему расщепления орбиталей, рассчитайте ЭСКП, определите магнитный момент, охарактеризуйте кинетическую устойчивость).
3. Оцените константу кислотности азотистой кислоты по стандартным значениям потенциалов:



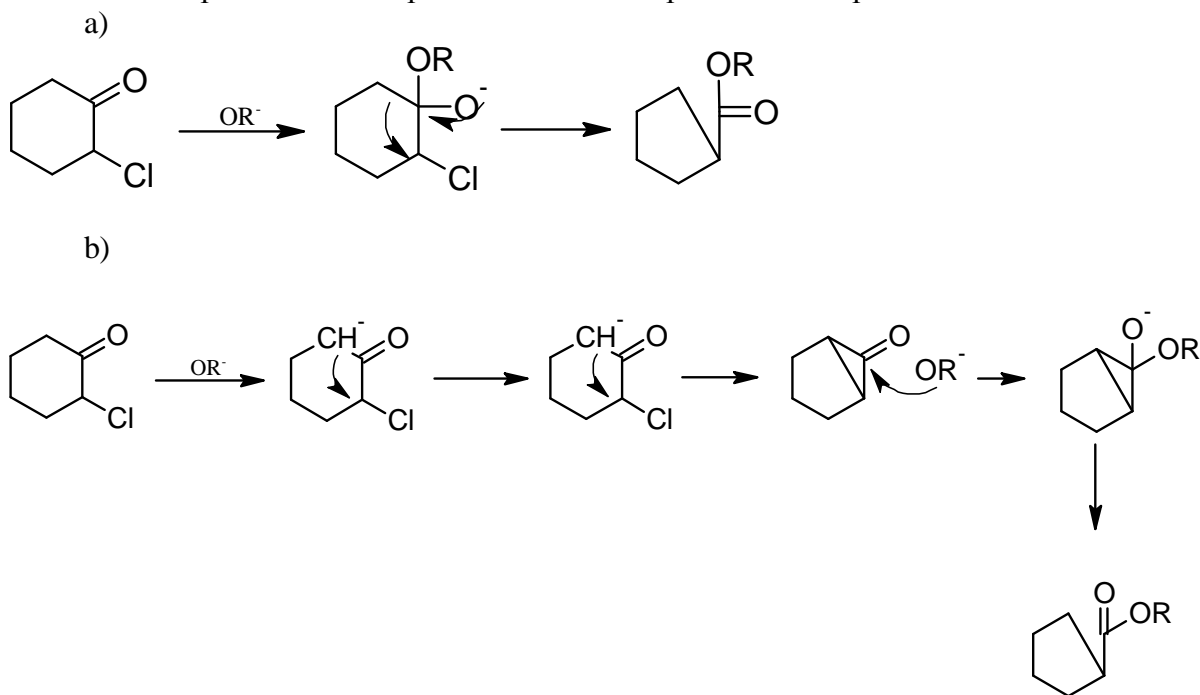
Органическая химия

(Автор – А.А.Зейфман)

Перегруппировка Фаворского, открытая Алексеем Евграфовичем Фаворским в конце XIX века, представляет собой превращение циклических α -галогеналканов в производные карбоновых кислот с сужением цикла под действием сильных оснований:



Несмотря на кажущуюся простоту реакции, точный её механизм долгое время находился под вопросом. Рассматривались два альтернативных варианта:



В то время уже была известна реакция, протекающая по аналогичному а) механизму – бензильная перегруппировка: превращение бензила (1,2-дифенилглиоксаля) А в гидрокси(дифенил)уксусную кислоту В.

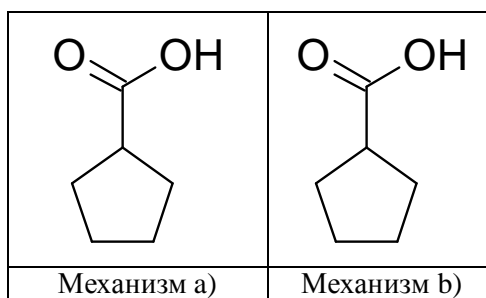
1. Приведите структуры А и В.

A	B

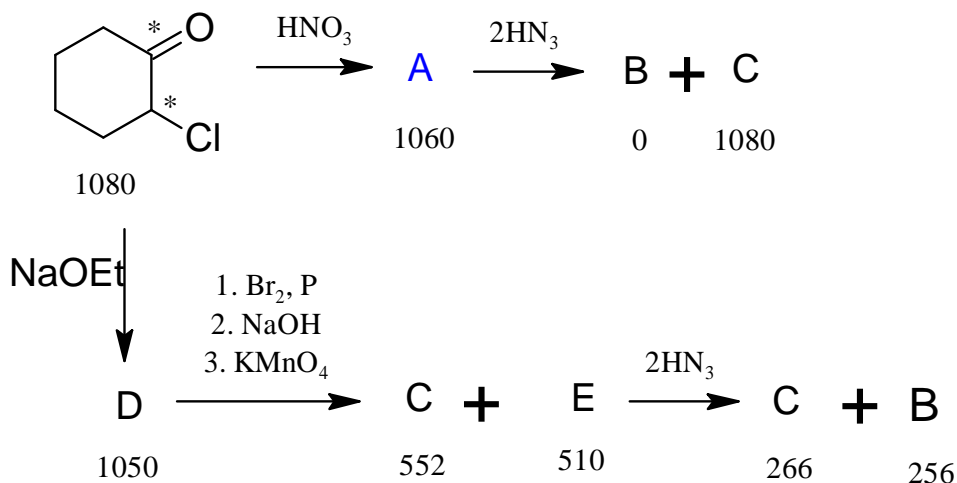
2. Приведите механизм бензильной перегруппировки.

Окончательный выбор между двумя этими механизмами позволила сделать работа Лофтфилда, опубликованная в 1951 году. Для определения механизма реакции он использовал ^{13}C -меченый альфа-хлор-циклогексанон (метка находилась на альфа-углеродном и карбонильном атомах).

3. Каким будет распределение метки при протекании реакции по первому и второму механизму? Отметьте положение меченого атома углерода *.



Лофтфилд провёл следующую цепочку превращений образовавшейся циклопентан-карбоновой кислоты:



Цифры под веществами обозначают удельную радиоактивность на 1 моль (число распадов в минуту 1/10 миллимоль карбоната бария, образующегося в результате сжигания вещества).

4. Приведите структуры веществ А-Е (положение изотопной метки указывать не нужно).

А	В	С
D	E	

5. Какой механизм реакции Фаворского объясняет наблюдаемое распределение изотопной метки и почему?

--

Химическая термодинамика

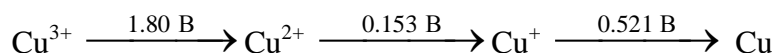
(Автор – А.С.Белов)

В своих соединениях медь способна проявлять степени окисления 0, +1, +2, +3 и +4. Последнему случаю соответствует, например, фторидный комплекс $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$, получаемый по при взаимодействии фторидного комплекса меди (III) с фторидом ксенона по уравнению



сам по себе довольно устойчивый, но нацело разлагаемый водой с выделением кислорода.

Диаграмма Латимера для меди в водном растворе при 25°C представлена ниже:



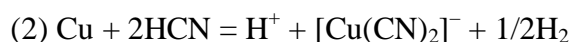
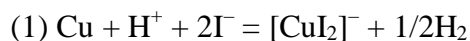
1. Рассчитайте константу равновесия реакции



при 25°C.

2. Произведение растворимости хлорида меди (I) равно $1.20 \cdot 10^{-6}$. Рассчитайте равновесную концентрацию ионов меди (II) в растворе, полученном при растворении CuCl в чистой воде, и находящемся в равновесии с твердым CuCl . Гидролизом и образованием хлоридных комплексов меди пренебрегите.

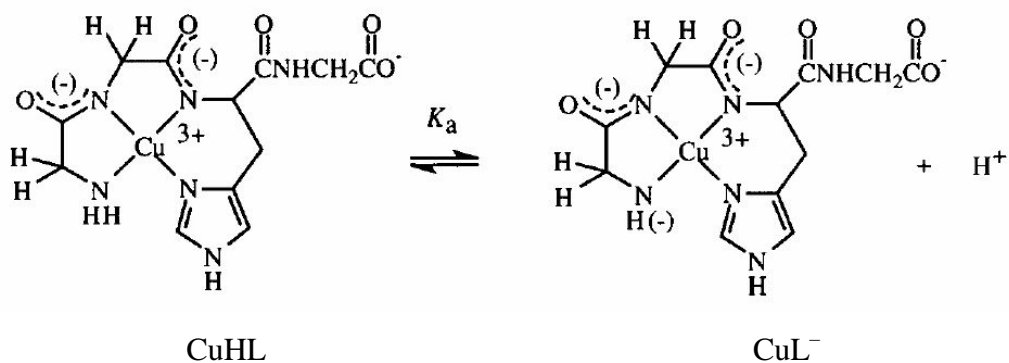
3. Рассчитайте константы равновесия следующих реакций, протекающих в водном растворе при 25°C:



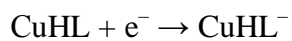
Полные константы устойчивости иодидного и цианидного комплексов меди (I) равны соответственно $7.1 \cdot 10^8$ и $1.0 \cdot 10^{16}$. Константа кислотности синильной кислоты равна $5.0 \cdot 10^{-10}$.

4. Ионы меди (II) способны образовывать комплексы с пептидами, в которых роль лигандов исполняют атомы азота – как амидных групп, так и боковых заместителей. Любопытно, что такие комплексы можно окислить, получив соответствующие комплексы

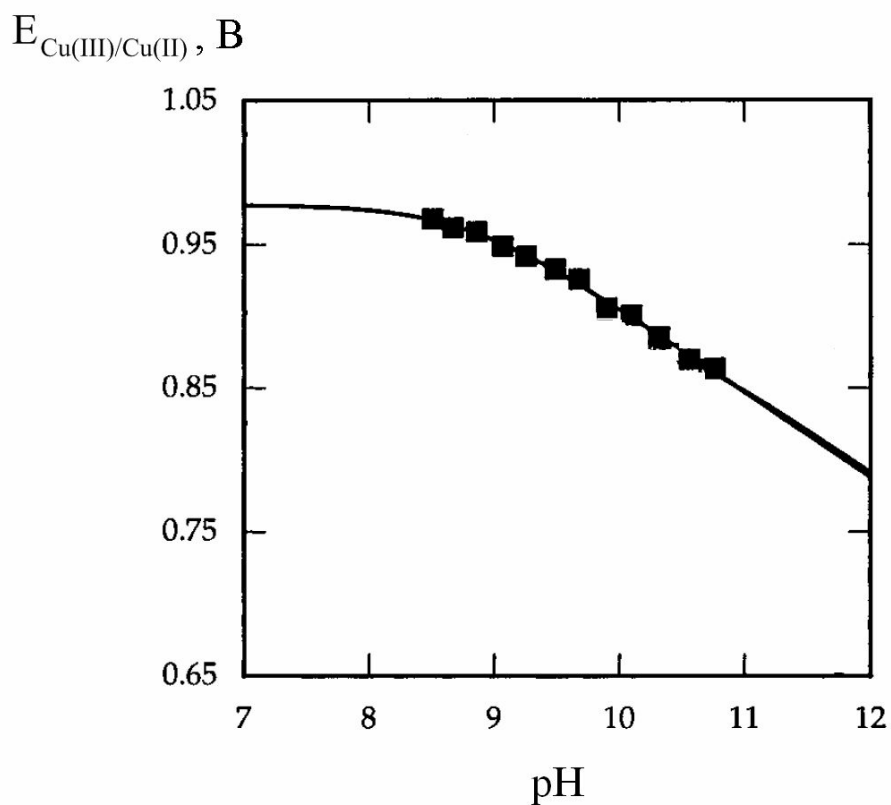
Cu^{3+} . Так, в частности, известен комплекс меди (III) с пептидом GlyGlyHisGly (далее – H_4L), имеющий состав CuHL . Он способен к кислотной диссоциации по уравнению



Экспериментально измеренная зависимость электродного потенциала полуреакции



от pH приведена на рисунке



Рассчитайте константу кислотности комплекса CuHL .