

Аналитическая химия (10 баллов)

Один из методов количественного определения иода в органических веществах включает следующие последовательные операции:

- 1) Навеску вещества сжигают в атмосфере кислорода
- 2) Выделившийся свободный иод окисляют бромной водой
- 3) Избыток брома восстанавливают муравьиной кислотой
- 4) Образовавшийся раствор, содержащий иодноватую кислоту, обрабатывают раствором иодида калия в присутствии разбавленной серной кислоты
- 5) Выделившийся иод отгоняют
- 6) Серию операций 2-5 повторяют
- 7) Иод, выделившийся после двукратного проведения операций 2-5, оттитровывают раствором тиосульфата натрия известной концентрации

1. Приведите уравнения реакций, протекающих при количественном определении иода в органическом веществе.

2. Объясните, для чего повторяют операции 2-5. Не проще ли сразу оттитровать тиосульфатом натрия иод, выделившийся в результате сжигания исходного вещества?

3. Выведите расчетную формулу для вычисления процентного содержания иода, обозначив m – масса навески анализируемого вещества в мг; V – объем раствора тиосульфата в мл; c – его концентрация в моль/л.

4. Предположите структуру органического вещества, чистота которого составляет 99,1%, если на титрование иода, полученного из него по приведенной методике из навески 5 мг, затрачено 13,35; 13,40; 13,65; 13,35 мл 0,1010 М раствора тиосульфата натрия.

5. Почему следует избегать титрования тиосульфатом в сильноокислых растворах? Напишите уравнение реакции.

6. С каким индикатором можно проводить титрование иода тиосульфатом натрия? Можно ли титровать без индикатора, если да, то почему?

Биохимия (10 баллов)

Автор – К.В.Суховерков

Ангиотензин-превращающий фермент (АПФ), относящийся к классу цинковых протеаз, играет особую роль в регуляции кровяного давления. Природным субстратом АПФ является ангиотензин I, гидролиз которого приводит к ангиотензину II, сигнальному белку, вызывающему рост кровяного давления.

Ниже приведена формула ангиотензина I:

Asp-Arg-Val-Tyr-Ile-His-Pro-Phe-His-Leu

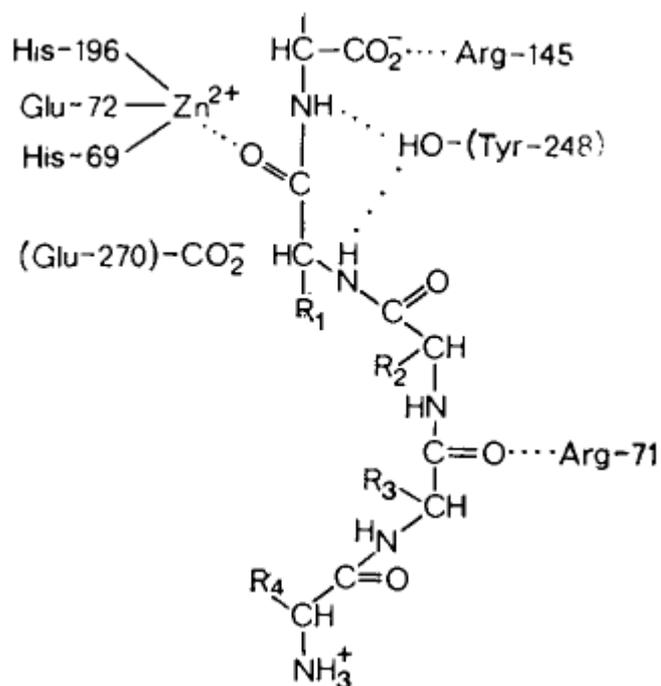
Известно, что в ангиотензине I гидролизу под действием фермента подвергается только одна пептидная связь. При этом лишь один из продуктов этого процесса гидролизуется при обработке химотрипсином, ферментом, который гидролизует связи образованные карбоксильными группами ароматических аминокислот: Trp, Tyr, Phe.

Для одного из продуктов гидролиза было установлено, что при $pH = 7$ он заряжен положительно.

(1) Напишите реакцию гидролиза ангиотензина I, ответ обоснуйте.



На рисунке показано строение активного центра фермента:

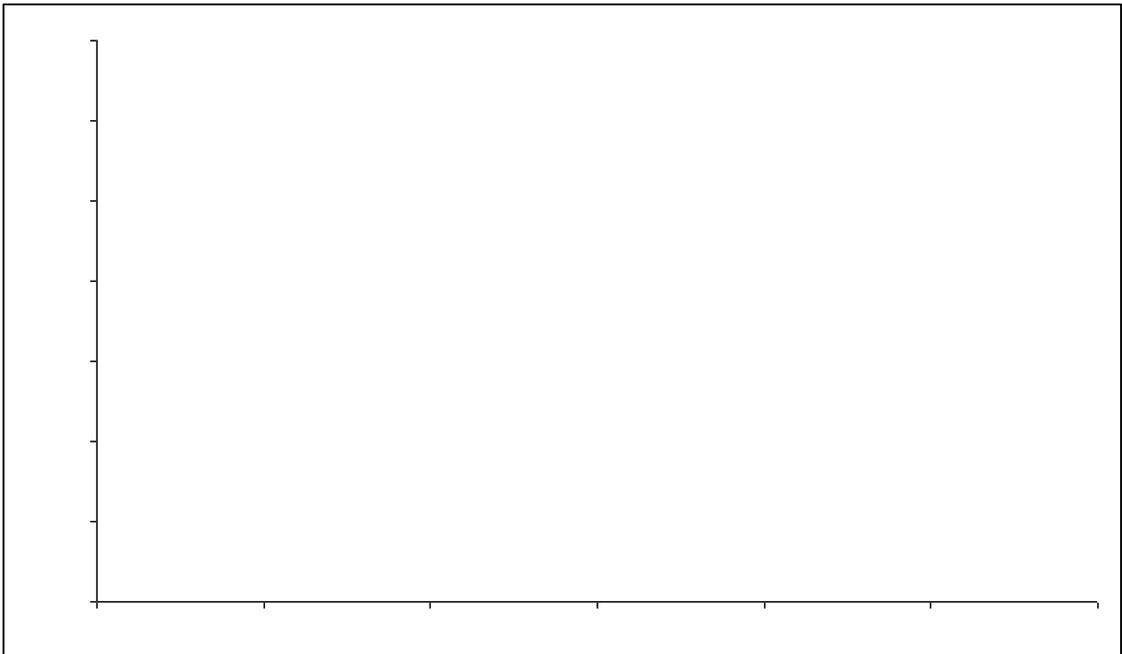


(2) Предложите механизм действия фермента.

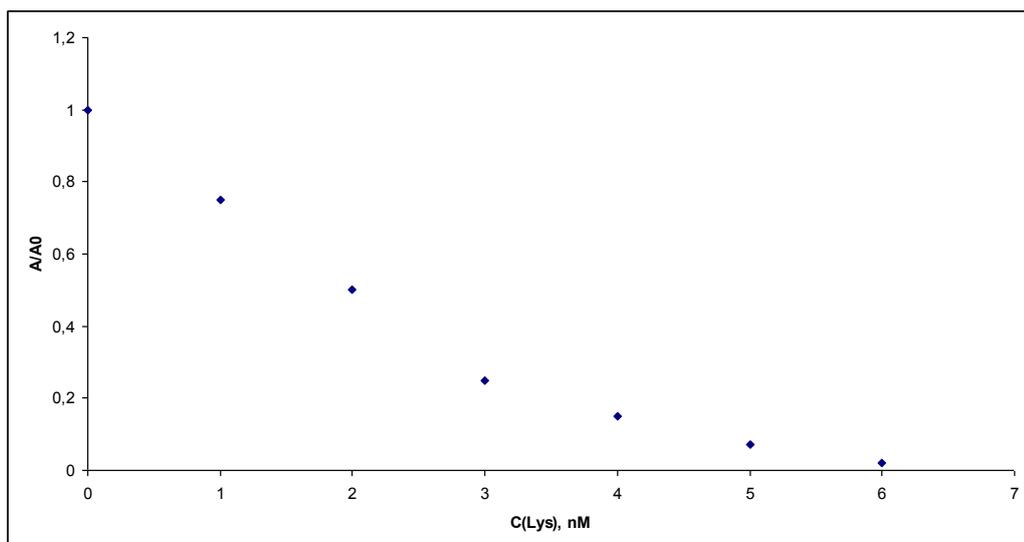
Лизиноприл – один из ингибиторов АПФ. Активность фермента определяли в отсутствии ингибитора и в присутствии 1 нМ ингибитора. Ниже приведены данные о зависимости активности фермента от концентрации субстрата в вышеописанных условиях.

S_0 , мМ	r , мМ/с	$r_{инг}$, мМ/с
$1,00 \cdot 10^{-2}$	$1,58 \cdot 10^{-4}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$
$5,00 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-5}$	$3,99 \cdot 10^{-5}$
$3,33 \cdot 10^{-3}$	$5,31 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-5}$
$2,50 \cdot 10^{-3}$	$3,99 \cdot 10^{-5}$	$2,00 \cdot 10^{-5}$
$2,00 \cdot 10^{-3}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-5}$

(3) Определите тип ингибирования и константу ингибирования АПФ лизиноприлом.

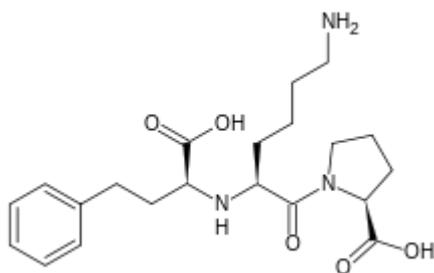


Зависимость активности АПФ определяли при постоянной концентрации субстрата и разных концентрациях лизиноприла. Ниже приведена зависимость отношения A/A_0 от концентрации ингибитора, где A – скорость реакции в присутствии ингибитора, A_0 – скорость реакции в отсутствии ингибитора.



(4) Можно ли по этим данным определить концентрацию фермента в реакционной смеси? Если да, то предложите способ и определите её. Если нет, то обоснуйте почему.

Ниже приведена структурная формула лизиноприла:



(5) Можете ли Вы, исходя из данных о типе ингибирования, структурах активного центра и лизиноприла, предложить механизм ингибирования АПФ лизиноприлом?

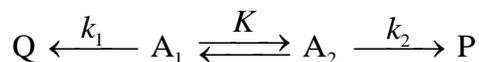
(6) Известно, что при обработке ЭДТА фермент утрачивает активность. Можете ли Вы объяснить этот факт?

	Leu	His	Tyr	Val	Arg	Asp	Phe	Pro
pK ₁	2,36	1,82	2,2	2,32	2,17	1,88	1,83	1,99
pK ₂	9,6	6	9,11	9,62	9,04	3,65	9,13	10,6
pK ₃		9,17	10,1		12,84	9,6		

Химическая кинетика (10 баллов)

Сопряженные параллельные реакции

Органическое вещество А может существовать в виде двух конформеров – A_1 и A_2 , которые находятся в равновесии друг с другом и вступают в параллельные реакции конверсии:



(K – константа равновесия).

1) При высоких температурах равновесие между конформерами устанавливается намного быстрее конверсии. В этих условиях:

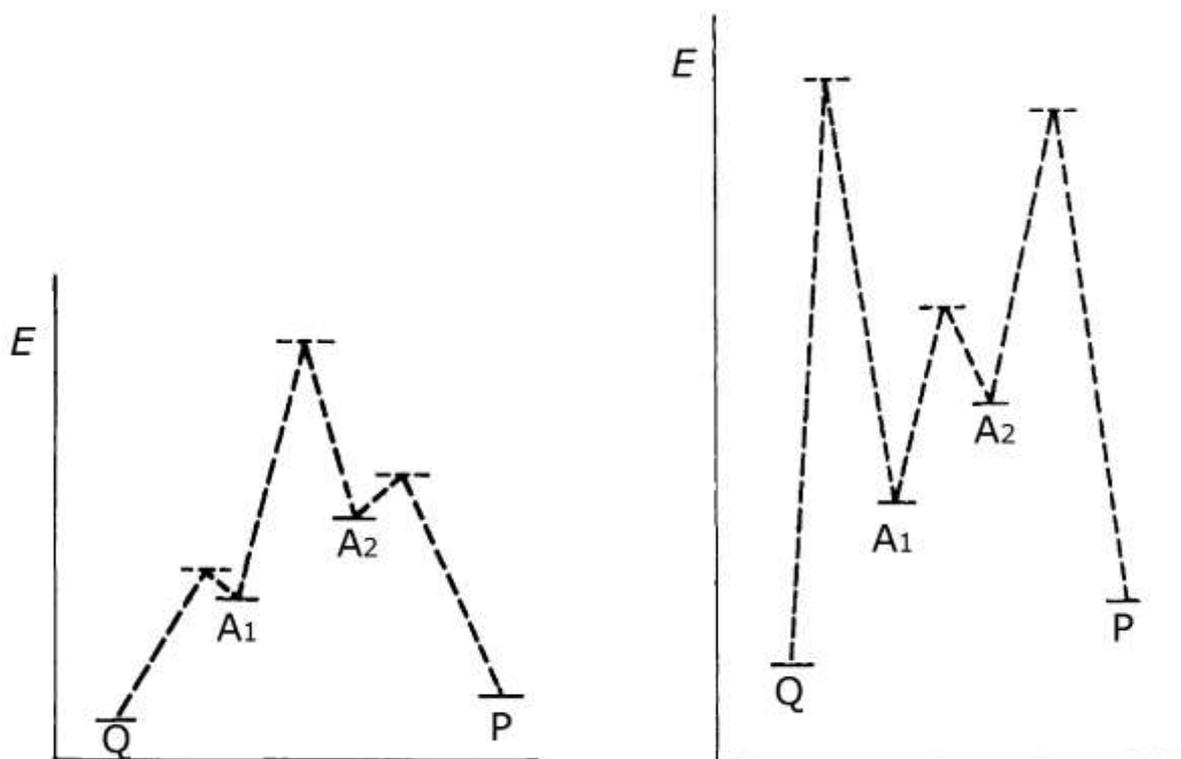
а) определите молярные доли конформеров в веществе А; (1 балл)

б) выразите общую скорость конверсии А через общую концентрацию А и найдите опытную константу скорости конверсии; (3 балла)

в) Определите концентрации продуктов Q и P после окончания реакции, если начальная концентрация $[A]_0 = 1$ М. (3 балла)

2) Рассмотрим случай, когда скорость конверсии по каждому направлению намного выше скорости установления равновесия, при этом $k_1 > k_2$. Определите концентрации продуктов Q и P после окончания реакции, если в начальный момент времени общая концентрация $[A]_0 = 1$ М, а конформеры находились в равных количествах. (2 балла)

3) На рисунке изображены два энергетических профиля. Какой из них соответствует случаю (1), а какой – случаю (2). Кратко объясните. (1 балл)



Максимальная оценка – 10 баллов

Неорганическая химия (10 баллов)

Черный порошок бинарного соединения А содержащий 73,44% элемента X, растворяют при кипячении в 20%-ной соляной кислоте с выделением газа и образованием синего раствора **1**, который при разбавлении водой изменяет окраску (раствор **2**). Полученный раствор подкисляют уксусной кислотой, добавляют нитрит натрия и пропускают через него сильный ток воздуха. Образуется желтый раствор вещества Б, служащий реагентом на один широко распространенный однозарядный катион.

- 1) Назовите элемент X и бинарное соединение А (1 балл)
- 2) Изобразите строение ионов, содержащих элемент X, которые находятся в растворах **1** и **2**, назовите цвет раствора **2** (2 балла)
- 3) Рассмотрите строение этих ионов методом ТКП. Изобразите расщепление орбиталей, рассчитайте ЭСКП. (2 балла)
- 4) Объясните, почему раствор **1** легко переходит в раствор **2** (1 балл)
- 5) Определите вещество Б, запишите реакцию его образования и реакцию с участием Б (в сокращенном ионном виде), используемую в аналитической химии (1 балл)
- 6) Рассмотрите строение аниона в Б с позиций ТКП (1 балл)
- 7) Определите, к какому типу шпинели AB_2O_4 , прямой или обратной, относится вещество А. А – это двухзарядный катион, В – трехзарядный. В прямой шпинели А находится в тетраэдрическом поле из атомов О, а В – в октаэдрическом. В обратной шпинели в тетраэдрическом поле находится половина атомов В, а атомы А и другая половина атомов В – в октаэдрическом (2 балла)

Органическая Химия (10 баллов)

Автор – Е.А.Будынина

Циперолон был впервые выделен из *Superusrotundus* (ореховая трава, применяемая в традиционной японской медицине) в 1966 году группой японских химиков под руководством Хикино. Они же разработали первый полный синтез этого соединения из α -циперона. В прошлом году немецкими химиками был предложен новый альтернативный синтез (+)-циперолона ($C_{15}H_{24}O_2$) из природного терпеноида (R)-(-)-карвона (Схема 1).

Расшифруйте Схему 1 и напишите структурные формулы (с учетом стереохимии) соединений А-О, принимая во внимание, что:

- 1) в масс-спектре А наблюдается два пика молекулярного иона в соотношении 3:1, тогда как в спектре В только один такой пик;
- 2) В содержит 72.49% С и 9.95% Н;
- 3) С – это продукт реакции В с эквимолярным количеством триизопропилсилилхлорида;
- 4) соединение D является продуктом перегруппировки С при действии на него хлорхромата пиридиния (PCC); на Схеме 2 приведен пример подобной перегруппировки;
- 5) бициклический кетон G получается в результате перегруппировки, которая аналогична пинакон-пинаколиновой и которую претерпевает карбокатионный интермедиат, образующийся из F при действии на него каталитической системы $PtCl_4$ -циклооктадиен (cod) (Схема 3);
- 6) при восстановлении H DIBAL-ом образуется I с брутто-формулой $C_{23}H_{42}OSi$;
- 7) при окислении J в трициклическое соединение K *трет*-бутилгидропероксидом катализатор $VO(acac)_2$ координируется по гидроксильной группе гомоаллильного спирта и одновременно координирует гидропероксид, тем самым однозначно определяется хемо- и стереонаправленность реакции;
- 8) мягкое окисление первичной спиртовой группы в K системой $SO_3 \cdot Py$ -диизопропилэтиламин приводит к альдегиду L;
- 9) превращение L в алкин M – это реакция гомологизации по Сейферту-Гилберту (модификация классической реакции Виттига), в которой нуклеофилом является анион диазометилфосфоната; реакция сопровождается выделением азота.

Схема 1

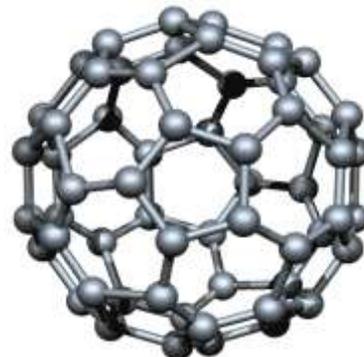
Схема 2

Схема 3

Термодинамика фуллеренов (10 баллов)

Автор – Д.В.Хохлов

Несмотря на то, что прошло уже больше 20 лет с момента открытия первого фуллерена C_{60} , данные соединения по-прежнему привлекают исследователей своими необычными химическими и физическими свойствами. Наиболее известными представителями являются относительно небольшие фуллерены C_{60} и C_{70} , чьи термодинамические свойства были хорошо изучены в 90-х годах[1].



Фуллерен C_{60}

1. Для определения энтальпии образования C_{60} в калориметрической бомбе измерили теплоту сгорания C_{60} , которая оказалась равной 36.12 кДж/г для реакции C_{60} (тв) + 60 O_2 (г) \rightarrow 60 CO_2 (г). Определите $\Delta_f H^0(298.15, C_{60})$, если $\Delta_f H^0(298.15, CO_2) = 393$ кДж/моль.

$$\Delta_f H^0(298.15, C_{60}) =$$

2. В области 260 К теплоемкость фуллерена C_{60} имеет аномально высокие значения. Это явление связывают с фазовым переходом первого рода из низкотемпературной простой кубической решетки в гранцентрированную кубическую. Данному переходу приписывают следующие значения $\Delta H^0 = 7.0$ кДж/моль и $\Delta S^0 = 28$ Дж/(моль·К).

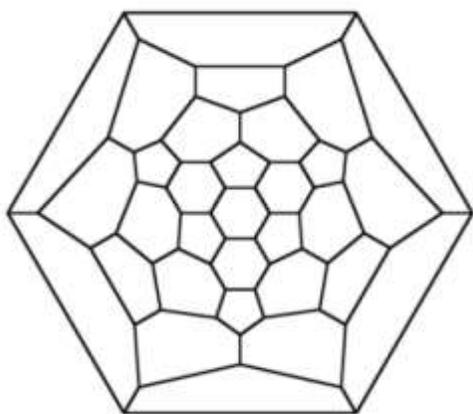
а) Приняв внешний радиус C_{60} равным 5.1 Å, оцените плотности низкотемпературной и высокотемпературной фаз.

$$\rho(\text{ПК}) =$$

$$\rho(\text{ГЦК}) =$$

б) Определите температуру фазового перехода при давлении 15 атм.

$T_{\text{ф.п.}} =$



C₆₀ в проекции Шлегеля

3. Теорема Эйлера связывает число вершин, ребер и граней выпуклого многогранника следующим уравнением:

$$V - P + G = 2$$

а) Используя данную теорему, рассчитайте число связей С-С в фуллерене C₆₀.

б) Определите энергию связи С-С в C₆₀. Вам могут пригодиться следующие данные: $\Delta_{\text{subl}}H^0(298.15, \text{C}) = 716.7$ кДж/моль, зависимость давления пара фуллерена имеет

следующий вид: $\lg\left(\frac{P}{\text{Па}}\right) = \frac{-9777}{T} + 11.58$.

в) Оцените порядок связи С-С в фуллерене, если энергия типичной одинарной связи С-С равна

348 кДж/моль, а двойной — 612 кДж/моль.

N(C-C) =

E(C-C) =

Порядок связи =

4. Для реакции образования фуллерена $60 \text{ C(г)} \rightarrow \text{C}_{60}\text{(г)}$ $\Delta_r S^0(298.15) = -8.95$ кДж/(моль·К), а для твердофазной реакции $60 \text{ C(тв)} \rightarrow \text{C}_{60}\text{(тв)}$ $\Delta_r H^0(298.15) = 2422$ кДж/моль, $\Delta_r S^0(298.15) = 81$ Дж/(моль·К). Пренебрегая температурной зависимостью $\Delta_r H^0$ и $\Delta_r S^0$, определите область температур, в которой фуллерен C_{60} стабилен. На основании полученных данных объясните, почему синтез фуллеренов ведется при высоких (≈ 2000 — 3000 К) температурах.