

Аналитическая химия (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Техн. баллы	10	10	30	20	30	100
Проверка						

I. Обязательная программа

Идентификация веществ в газовой хроматографии и поиск оптимальных параметров работы колонки

Газовая хроматография (ГХ) – эффективный метод разделения и определения летучих соединений. Подвижной фазой в ГХ служит инертный газ-носитель (азот, гелий, водород), протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой площадью поверхности. Идентификация методом ГХ – это, прежде всего, идентификация по параметрам удерживания (время удерживания t_R , исправленное время удерживания t'_R , удерживаемый или исправленный удерживаемый объемы – V_R и V'_R).

Закономерность изменения параметров удерживания от числа атомов углерода или температуры кипения в гомологическом ряду органических соединений создает основу для их идентификации. Если установлено, что соединение относится к данному гомологическому ряду, то для его идентификации достаточно знать характеристики удерживания нескольких членов данного ряда.

1. На основании данных таблицы определите углеводород **A** и его примерную температуру кипения.

Компонент	Неудерживаемый	$n-C_4H_{10}$	$n-C_5H_{12}$	$n-C_6H_{14}$	$n-C_7H_{16}$	$n-C_xH_{2x+2}$ A	C_yH_z B
$t_{кип}, ^\circ C$	–	-0,5	36,1	68,8	98,5	?	–
t_R, c	20	32,5	45	70	120	418	91

Для идентификации органических соединений, не принадлежащих к данному гомологическому ряду, но имеющих близкие параметры удерживания, что и соединения ряда алканов, удобно пользоваться индексами удерживания Ковача (см. таблицу ниже), которые также являются относительными параметрами удерживания. В этом случае в качестве стандартных веществ берут два соседних алкана, один из которых элюируется до исследуемого соединения, а другой – после: $t'_{R(z)} < t'_{R(x)} < t'_{R(z+1)}$, где z – число атомов углерода в алкане.

Логарифмический индекс удерживания рассчитывают по формуле:

$$I = 100z + 100 \cdot \frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{R(z)}}$$

2. Используя данные таблицы 1 и справочные данные по индексам Ковача, определите углеводород **В**.

Углеводород	Бензол	Толуол	Нафталин	Циклогексан	Циклогептан
Индекс Ковача, <i>I</i>	650	740	1090	620	725

Важной характеристикой колонки является ее эффективность, измеряемая числом теоретических тарелок (ТТ) (*N*), а также высота, эквивалентная ТТ (ВЭТТ) – *H*, равная отношению длины колонки к ее эффективности. Чем выше эффективность колонки, тем выше ее разделяющая способность и тем меньше высота ТТ. В идеальном случае *H* стремится к диаметру частиц сорбента (*d_p*). Зависимость ВЭТТ от линейной скорости подвижной фазы (*u*) описывается уравнением Ван-Деемтера:

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u$$

где *A*, *B/u* и *C · u* – члены, учитывающие вихревую диффузию, молекулярную диффузию и сопротивление массопереносу.

Вихревая диффузия *A* зависит от структуры сорбента следующим образом: $A = 2 \cdot \lambda \cdot d_p$, где λ – коэффициент гомогенности упаковки колонки (обычно изменяется от 0,1 до 0,8 и увеличивается с ухудшением упаковки).

3. Для разделения смеси углеводородов использовали колонку для ГХ длиной 5 м и внутренним диаметром 4 мм, размер частиц сорбента составлял 50 мкм. При объемных скоростях подвижной фазы $F_1 = 19$ мл/мин и $F_2 = 50$ мл/мин эффективность колонки составляет соответственно 12 250 и 11 000 теоретических тарелок. Какова оптимальная объемная скорость потока подвижной фазы и какой будет эффективность колонки при этой скорости? Считайте, что колонка упакована равномерно и коэффициент гомогенности минимален.

II. По просьбам трудящихся

Расчет pH начала осаждения

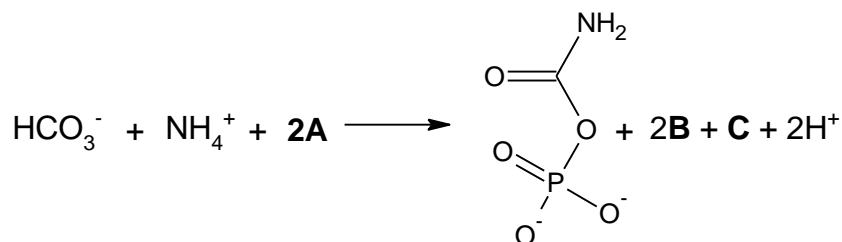
Перед определением общего содержания железа его обычно полностью переводят в одну из форм, например, Fe(III). После окисления всего железа осаждают Fe(OH)₃, затем прокаливают осадок до Fe₂O₃ и взвешивают.

4. Рассчитайте величину pH (с точностью 0.05) в 0,01 М водном растворе FeCl₃. Катион Fe(OH₂)₆³⁺ считайте одноосновной кислотой с константой кислотности $K_a = 6,3 \cdot 10^{-3}$.
5. Какое значение pH (с точностью 0.05 pH) необходимо создать в этом растворе для того, чтобы начал выпадать осадок Fe(OH)₃? Произведение растворимости Fe(OH)₃ равно $K_{sp} = 6,3 \cdot 10^{-38}$.

О важности локализации биохимических процессов (8 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	3	5	8	4	20
Проверка					

Существуют две формы фермента карбамоилфосфатсинтетазы, катализирующего приведенную ниже реакцию:



1. Изобразите субстрат **A** и продукты **B** и **C** (3 балла).

A	B	C

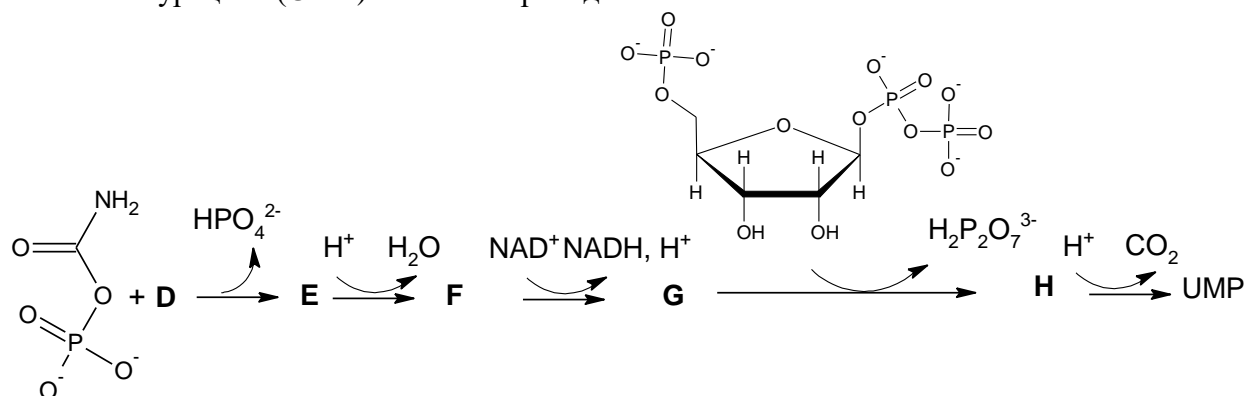
Карбамоилфосфатсинтетаза I локализована в митохондриальном матриксе клеток печени. Один из продуктов этой реакции поступает в цикл мочевины, основной физиологической задачей которого является выведение из организма излишков азота в нетоксичной форме.

В печени животного происходит окислительное расщепление глутаминовой кислоты, меченной ^{14}C по второму атому углерода и ^{15}N по аминогруппе. В каком положении могут быть обнаружены метки в следующих метаболитах глутаминовой кислоты: а) мочевины, б) сукцинат, с) аргинин, d) цитруллин, е) орнитин?

2. Изобразите вышеперечисленные соединения, обозначая все возможные меченные атомы надстрочными индексами 14 и 15 , соответственно. (5 баллов)

a)	b)	c)	d)	e)

Карбамоилфосфатсинтетаза II локализована в цитозоле. Катализируемая ею реакция оказывается в начале превращения, ведущего к мононуклеотиду пириимидинового основания урацила (UMP) согласно приведенной ниже схеме:



3. Изобразите соединения **D-H** и UMP, если **D** – каноническая α -аминокислота (48,08 мас. % O), а все стадии на схеме – ферментативные реакции (**8 баллов**).

D	E	F
G	H	UMP

Тимин является метилированным по положению 5 производным урацила.

4. Изобразите (или приведите ключевые фрагменты) двух метилирующих агентов, которые могут быть использованы организмом для превращения урацила в тимин. Укажите, какие канонические α -аминокислоты служат реальными источниками метильной группы в случае каждого метилирующего агента (**4 балла**).

Метилирующий агент		
Соответствующая α -аминокислота		

Простая неорганическая задача (9 баллов)

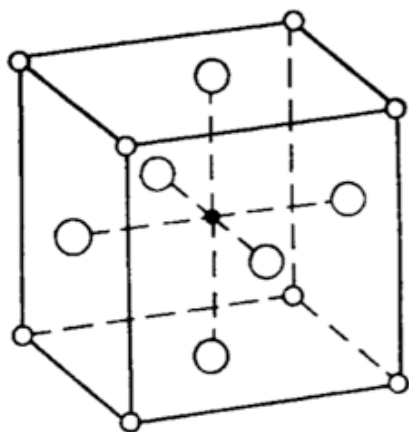
Вопрос	1	2	3	4	Всего
Техн. баллы	5	3	3	4	15
Проверка					

Темно-фиолетовые, почти черные блестящие кристаллы вещества А очень хорошо растворимы в воде. При действии на насыщенный раствор А хлоридом калия выпадает кристаллический осадок вещества Б. При действии на А разбавленным раствором серной кислоты выделяется белый кристаллический осадок В. При нагревании раствора вещества А с гидроксидом бария наблюдается выделение газа и образование темно-зеленого осадка Г. При прокаливании Г превращается в вещество Д. Известно, что вещества А, Б, Г, Д выделяют хлор из соляной кислоты. Теоретически из 1.00 г вещества А по описанной выше реакции может быть получено 1.28 г Д.

1) Назовите неизвестные вещества и запишите уравнения реакций.

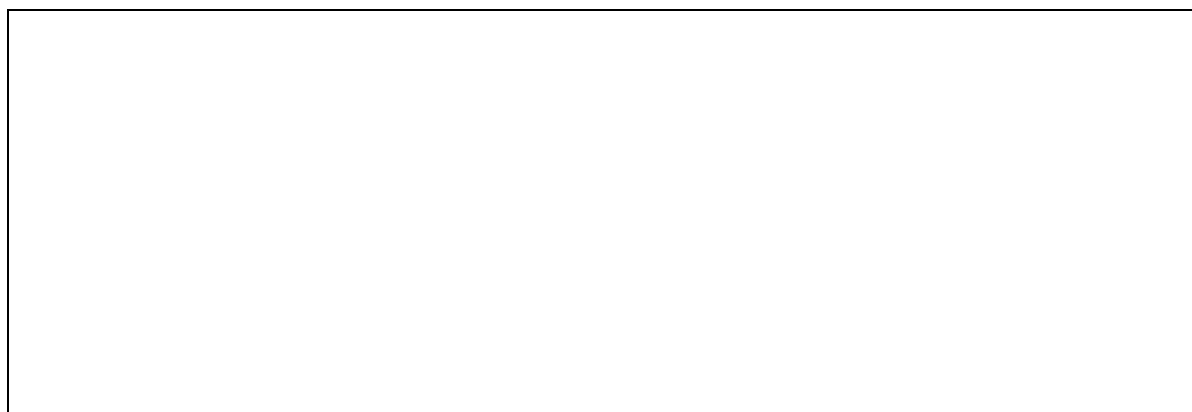
Вещества: А - _____, Б - _____, В - _____, Г - _____, Д - _____

2) Одно из веществ А – Д имеет структуру, представленную на рисунке. Соотнесите ее с формулой вещества. Опишите ее в терминах ПШУ. Определите координационное число каждого из катионов.

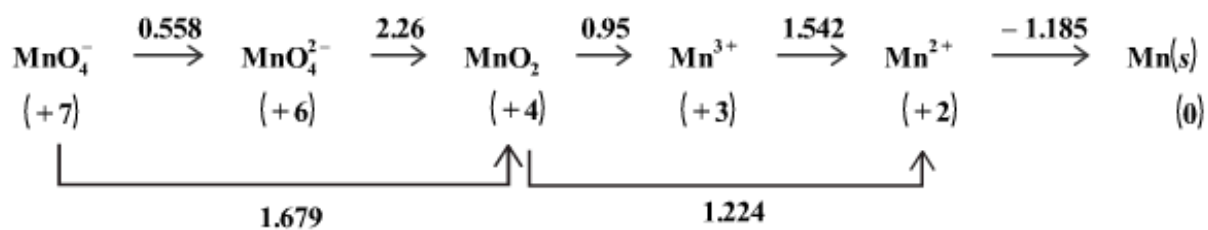


Вещество -
Структура -

3) Для катиона, показанного на рисунке черной точкой, изобразите диаграмму расщепления орбиталей кристаллическим полем и рассчитайте ЭСКП. Определите, будет ли координационный полиэдр правильным или искаженным.



4) Рассчитайте, в каком интервале pH протекает реакция А с гидроксидом бария, если рПР вещества Г равен 9.6, а стандартный потенциал O_2/H_2O при pH = 0 равен 1.229 В.



Ответы

Автор – А.А. Дроздов

А – $\text{Ba}(\text{MnO}_4)_2$

Б – BaMnO_4

В – BaSO_4

Г – BaMnO_3

Структура перовскита, вещество Г. Трехслойная ПШУ ионов А (Ba) и X (O), ионами В (Mn) заполнена $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот. Для А – КЧ = 12, кубоктаэдр, для В – КЧ = 6, октаэдр

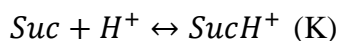
Mn^{4+} , d^3 , t_{2g}^3 , ЭСКП = $-6/5\Delta_o$, правильный октаэдр

Реакция протекает при $\text{pH} > 1.77$

Химическая кинетика (9 баллов)

Задание	1	2	3	4	5	6	Всего
Техн. баллы	2	1	2	2	1	3	11
Проверка							

Сахароза (*Suc*, $C_{12}H_{22}O_{11}$) – широко распространённый дисахарид, являющийся, как и большинство природных соединений, оптически активным. В водной среде медленно гидролизуется на глюкозу (*Glc*) и фруктозу (*Fru*). В ходе реакции удельное вращение раствора меняет знак, поэтому она получила название инверсия сахарозы. Этот процесс катализируется кислотами:



В рамках квазистационарного приближения скорость процесса выражается как

$$r = kK[H^+][H_2O][Suc] = k_{eff}[Suc]$$

Карабас-Барабас решил изучить кинетику реакции инверсии сахарозы. Он выдал Мальвине и Пьеро раствор сахарозы 1.5М, при этом поручил Мальвине использовать для подкисления HCl, а Пьеро – CH₃COOH. Концентрации обеих кислот в изучаемой системе были равны 10⁻³ М. При температурах 7°C и 17°C герои получили следующие эффективные константы скорости (**k_{eff}**):

Подкисление	7°C	17°C
HCl	2.1 ч ⁻¹	6.0 ч ⁻¹
CH ₃ COOH	0.25 ч ⁻¹	0.71 ч ⁻¹

1. Вычислите величину kK при 17°C ($\rho = 1.19$ г/мл) и укажите её размерность.

$kK =$ _____

2. Вычислите энергию активации реакции инверсии сахарозы.

$E_A =$ _____ кДж/моль

3. Рассчитайте по кинетическим данным константу кислотности CH_3COOH при 7°C

$K_{\text{a, AcOH}} =$ _____

У Карабаса-Барабаса испортилось настроение, и он решил наказать Мальвину и Пьеро, велел им измерить константу скорости при температуре -3°C . Ребята нашли выход из положения и решили добавить KCl для понижения температуры плавления раствора. Криоскопическая константа воды равна $1.86 \text{ K}\cdot\text{л/моль}$.

4. Рассчитайте массу KCl , который необходимо добавить к 1 литру 1.5M раствору сахарозы, чтобы температура замерзания раствора стала равна -3°C , и ионную силу, создаваемую этим электролитом.

$m(\text{KCl}) =$ _____ г

$I =$ _____ М

5. Выберите из списков пункты, относящиеся к системам Мальвины и Пьеро.

При добавлении KCl (-3°C):

А) Солевой эффект не наблюдается	1) k_{eff} совпадёт с рассчитанной по ур. Аррениуса
Б) Наблюдается первичный солевой эффект	2) k_{eff} превысит рассчитанную по ур. Аррениуса
В) Наблюдается вторичный солевой эффект	3) k_{eff} меньше рассчитанной по ур. Аррениуса

Мальвина: ____ ____

Пьеро: ____ ____

6. Рассчитайте эффективные константы (k_{eff}), которые получают Мальвина и Пьеро при -3°C в присутствии KCl. Температурной зависимостью константы диссоциации уксусной кислоты пренебрегите, берите значение из п.3. Если Карабас-Барабас вас напугал, и вы не смогли её рассчитать, используйте значение 10^{-5} .

Мальвина: $k_{\text{eff}} = \underline{\hspace{2cm}}$ ч⁻¹

Пьеро: $k_{\text{eff}} = \underline{\hspace{2cm}}$ ч⁻¹

Справочная информация:

$$k^{(p-p)} = k^{(\text{газ})} \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma^\ddagger}$$

$$\lg \frac{a}{c} \equiv \lg \gamma = -\frac{2624}{T^{3/2}} z^2 \sqrt{I}$$

$$K_a = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}$$

Молекулярные орбитали и уровни энергии (8 баллов)

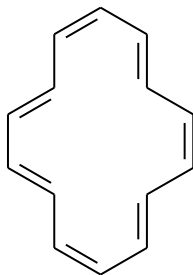
Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Техн. баллы	3	3	2	3	1	12
Проверка						

1. В таблице приведены данные о двухатомных гомоядерных молекулах и положительных ионах. Заполните пустые места в таблице. Укажите частицы с одинаковым порядком связи и объясните (качественно), почему энергия связи у них заметно различается. (3 балла)

Частица				
Энергия связи, кДж/моль	498	623	841	945
Длина связи, пм	121	112	112	110
Порядок связи				
Число валентных электронов	12	11	9	10

Объяснение

Аннулены – циклические углеводороды с сопряженной системой двойных связей. В названиях аннуленов число атомов С в цикле обозначают цифрой в квадратных скобках:



[14]Аннулен

В рамках теории Хюккеля уровни энергии π -электронов для всех аннуленов выражаются формулой

$$E_n = \alpha + 2 \cos\left(\frac{\pi}{N} \cdot n\right) \cdot \beta$$

где α и β – параметры молекулы (α называют кулоновским интегралом, β – резонансным интегралом, $\beta < 0$), N – число двойных связей в аннулене, n – номер уровня ($n = 0, 1, \dots, N$). Уровни с $n = 0$ и $n = N$ однократно вырождены, все остальные вырождены двукратно.

2. Составьте диаграмму энергетических уровней для [6]аннулена, изобразите распределение электронов по уровням для основного и первого возбужденного состояния (3 балла).

Расчет:	Схема уровней энергии
---------	-----------------------

Основное состояние	Первое возбужденное состояние
--------------------	-------------------------------

3. Найдите энергию резонанса в [6]аннулене (выразите через α и β) (2 балла)

Расчет:
$E_{\text{резон}} =$

4. Ниже приведены нормированные волновые функции [6]аннулена в приближении Хюккеля (φ_i обозначает $2p_z$ -АО i -го атома углерода). Для каждой из них определите номер уровня n (3 балла)

Ψ	Номер уровня n
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_6)$	
$0.5(\varphi_1 - \varphi_3 + \varphi_4 - \varphi_6)$	
$0.408(\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \varphi_5 + \varphi_6)$	
$0.408(\varphi_1 - \varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 + \varphi_5 - \varphi_6)$	
$0.289(\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 - 2\varphi_5 + \varphi_6)$	
$0.289(\varphi_1 + 2\varphi_2 + \varphi_3 - \varphi_4 - 2\varphi_5 - \varphi_6)$	

5. В электронном спектре [6]аннулена максимум наблюдается при 256 нм. Найдите значение β (в кДж/моль) (1 балл)

Расчет:

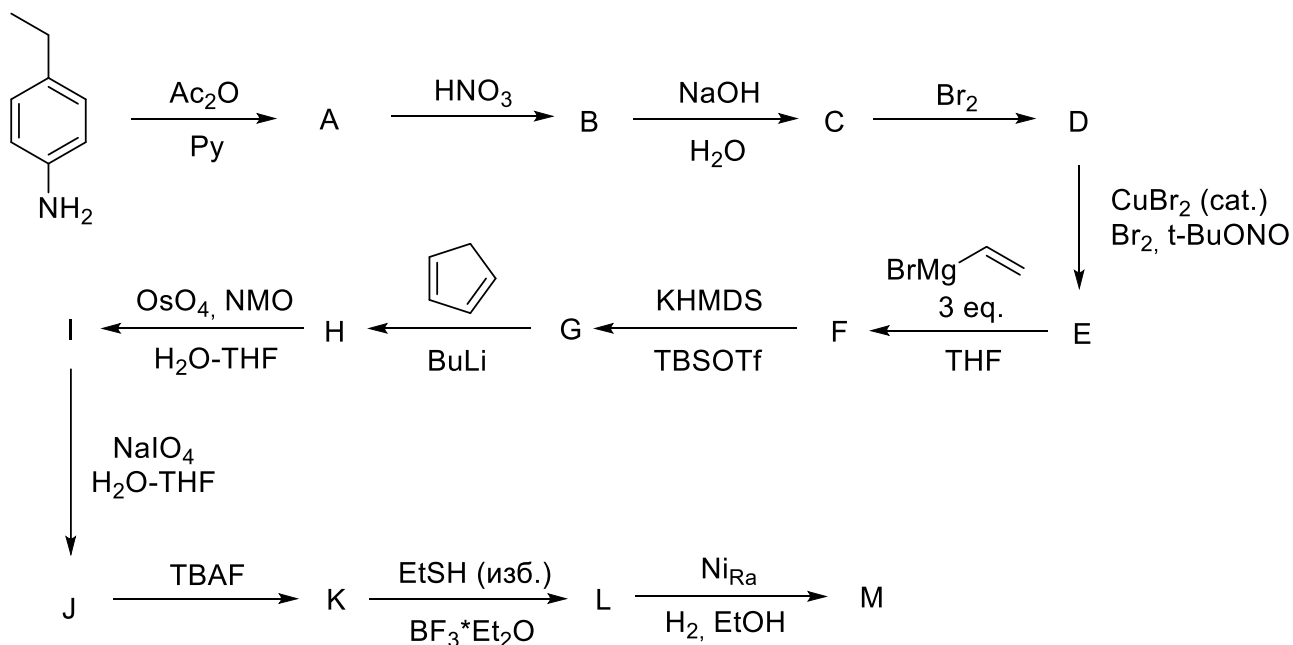
$\beta =$ кДж/моль

Формула:

$$\Delta E = \frac{hcN_A}{\lambda}, h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}.$$

Органическая химия (9 баллов)

В 2008 году был осуществлен полный синтез метаболита **М**, выделенного из морских губок. Синтез начинался с *para*-этиланилина. Определите неизвестные вещества. Как называется стадия превращения **Е** в **Ф**?



Обозначения:

Ac – ацетил,
 THF – тетрагидрофуран,
 KHMDS – гексаметилдисилазид калия,
 TBSOTf – трет-бутилдиметилсилилтрифлат,
 NMO – N-метилморфолин-N-оксид,
 TBAF – фторид тетрабутиламмония,
 Ni_{Ra} – никель Реннея.

Фамилия	Тех. баллы (из 14)	Итоговый балл

Органическая химия (бланк ответов)

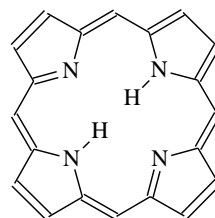
За каждое соединение дается по 1 баллу. Дополнительный балл за название реакции. Итого возможно набрать 14 технических баллов

A	B	C	D
E	F	G	H
I	J	K	L
M	Название реакции E в F		

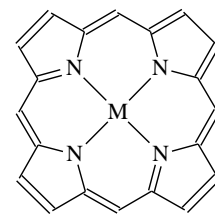
Самосборка полиядерных комплексов (9 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Макс. тех. балл	3	4	5	8	20
Тех. балл					

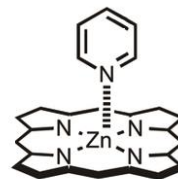
Металлопорфирины можно рассматривать как комплексы, образованные катионом металла и порфином – ароматическим лигандом с четырьмя атома азота. Благодаря ароматичности молекулы металлопорфиринов плоские и весьма жесткие. Так как атомы азота порфина занимают всего четыре места в координационной сфере металла, металлопорфирины способны к дополнительной координации одного или двух лигандов. Например, цинк-порфирин может связываться с одной или двумя молекулами пиридина (см. рис. справа; пиридин обозначен как Py). Заметьте, что две дополнительные координационные связи перпендикулярны плоскости порфиринового кольца. Похожим образом разнообразные производные порфина связаны в веществах природного происхождения – гемоглобине, витамине В12 и хлорофилле.



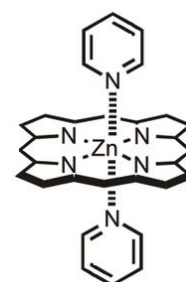
Порфин



Металлопорфирин



Zn-порфирин·Py



Zn-порфирин·Py₂

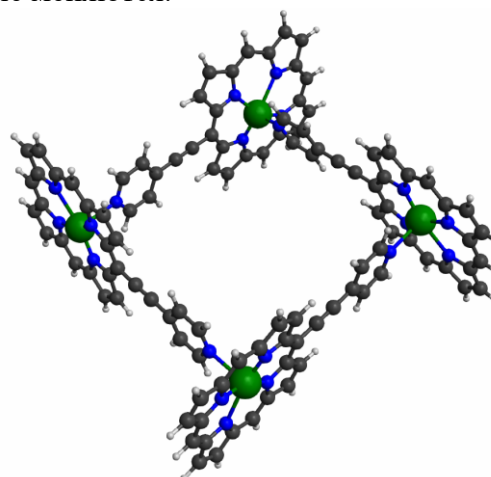
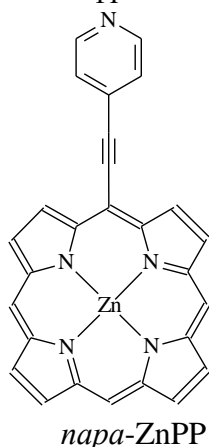
1. В ячейках укажите, атомы какого металла присутствуют в данных молекулах.

Гемоглобин

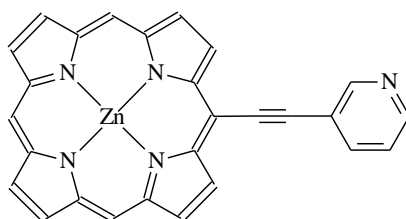
Витамин В12

Хлорофилл

А если молекула вещества содержит и порфириновый фрагмент, и лиганд? Такое вещество способно к самокоординации с образованием полиядерных комплексов. Например, изображенное ниже производное Zn-порфирина и пиридина (*para*-ZnPP) может образовывать четырехъядерный квадратный комплекс. Заметьте, что в нем нет углового напряжения (вызванного изменением валентных углов): координационные связи перпендикулярны плоскости порфирина, а углы между порфириновым, ацетиленовым и пиридиновым фрагментами при координации не меняются.

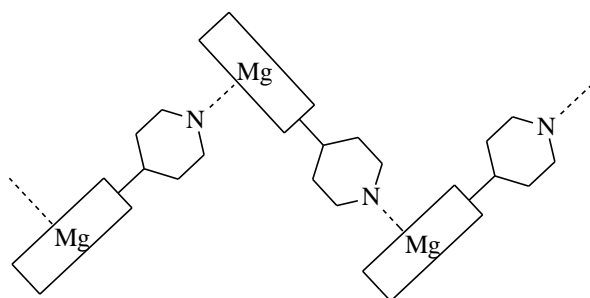


2. Вещество, изображенное ниже (*мета*-ZnPP), также способно образовывать при самокоординации цикл без углового напряжения. Определите минимальный размер (т.е. число молекул) в таком цикле приняв, что: а) все атомы цинка и все атомы азота пиридиновых колец находятся в одной плоскости и б) пиридиновые кольца – правильные шестиугольники.



Количество молекул в цикле =

Такие молекулы могут образовывать не только циклы, но и координационные полимеры. Например, *пара*-ZnPP помимо тетрамера, может образовать и бесконечную цепь, в которой сетка координационных связей простирается в одном направлении (см. схему). Таким образом, образуется одномерный полимер.



3. Нарисуйте структуру Zn-порфирина-пиридинового производного, которое само по себе полимерным не является, но может образовать полимер с двумерной сеткой координационных связей без угловых напряжений. Помимо структурной формулы, нарисуйте также схему образуемого этим веществом полимера (для схемы используйте обозначения как показано выше).

Структурная формула:

Полимер:

Из-за тепловых колебаний некоторые связи в полиядерных комплексах разрываются и в равновесии с ними присутствуют разнообразные олигомеры. В следующем вопросе вам предстоит проанализировать равновесие между олигомерами, образованными *para*-ZPP. Если принять, что атом цинка в *para*-ZPP (далее обозначен как M) координируется только один раз, то это вещество может образовать два типа олигомеров:

а) цепи с числом молекул $N \geq 1$ (обозначайте цепи длины N как M_N^C)

б) кольца, содержащие $N = 4$ или $N \geq 6$ молекул (обозначайте кольца из N молекул как M_N^R)

Различие между кольцами и цепями существенно, т.к. M_N^R содержит N координационных связей, а M_N^C – $(N - 1)$ координационных связей. В хлороформе при 25°C равновесия между различными формами характеризуются константами, равными

$$\begin{aligned} M_N^C + M &= M_{N+1}^C & K_1 &= 3400 \\ M_N^C &= M_N^R & K_2 &= 4600 \end{aligned}$$

и не зависящими от N .

4. Имеется раствор 0.01 моль *para*-ZPP в 1 л хлороформа при 25°C. Рассчитайте равновесную концентрацию некоординированных молекул *para*-ZPP. Определите, какой из олигомеров преобладает (т.е. имеет наибольшую концентрацию) из всех, и оцените, какая доля от всего количества *para*-ZPP в растворе связана в этот преобладающий олигомер.

Указание: Вам придется сделать разумные допущения для ответа на этот вопрос, т.к. точно система уравнений «равновесия + материальный баланс» не решается. Вам могут пригодиться следующие формулы:

Для $0 < x < 1$ верно:

$$\sum_{N=1}^{\infty} x^N = \frac{x}{1-x}$$

$$\sum_{N=1}^{\infty} Nx^N = \frac{x}{(1-x)^2}$$

$$\sum_{N=6}^{\infty} x^N = \frac{x^6}{1-x}$$

$$\sum_{N=6}^{\infty} Nx^N = \frac{x^6(6-5x)}{(1-x)^2}$$

Концентрация несвязанного мономера $[M] =$ _____

Преобладающий олигомер: _____

Доля M в нем: _____