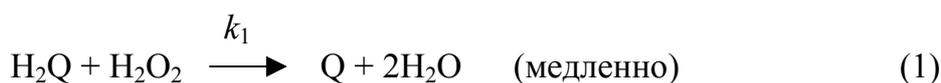


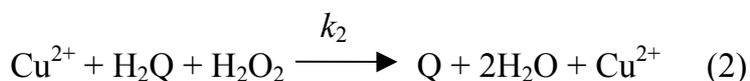
РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА I

В кинетических методах анализа используют факт зависимости начальной скорости реакции от концентрации катализатора. Например, медь(II) определяют по реакции окисления *n*-дигидроксибензола (гидрохинона) H_2Q пероксидом водорода в водном растворе. На первой стадии реакции (уравнение (1), константа скорости реакции k_1) образуется почти неокрашенный *n*-бензохинон Q:



В присутствии ионов меди(II) имеет место также следующий процесс (уравнение (2), константа скорости k_2):



На второй стадии реакции (уравнение (3), константа скорости k_3) *n*-бензохинон мгновенно реагирует с одной молекулой пероксида, образуя розовый продукт неустойчивого строения:



Считайте, что порядок и молекулярность для каждой из стадий совпадают.

1. Выберите, какую величину целесообразнее измерять с целью определения малых концентраций меди: а) скорость расхода пероксида водорода или б) скорость появления окрашенного продукта P?

2. Запишите выражение для скорости образования P в присутствии меди(II) (кинетическое уравнение по продукту P).

3. Запишите выражение для скорости расходования H_2O_2 в присутствии меди(II) (концентрация промежуточного продукта не должна фигурировать в выражениях!)

4. В растворе **1**, содержащем 1.0 нг/мл меди, начальная скорость реакции составила 22 усл. единицы, а в растворе **2**, содержащем 4.0 нг/мл меди, – 56 усл. единиц. Рассчитайте концентрацию меди в анализируемом растворе **3**, если измеренная скорость реакции в нем составила 40 усл. ед.

ЗАДАЧА 2

В 2003 г. исполняется 100 лет открытия хроматографии. Хроматография – это физико-химический метод разделения веществ, основанный на их распределении между двумя фазами – неподвижной и подвижной. Газовая хроматография (ГХ) – эффективный метод разделения и определения летучих соединений. Подвижной фазой служит инертный газ (N_2 , He, H_2),

протекающий через неподвижную фазу, обладающую большой поверхностью. Основная характеристика соединения – время удерживания (t_R). На практике чаще используют фактор удерживания (k), не зависящий от размеров хроматографической колонки и равный $(t_R - t_0)/t_0$, где t_0 – время удерживания неудерживаемого компонента. Важной характеристикой хроматографической колонки является ее эффективность (N), измеряемая в теоретических тарелках (ТТ), а также высота, эквивалентная ТТ (ВЭТТ) – H , равная отношению длины колонки к ее эффективности. Чем выше эффективность колонки, тем выше ее разделяющая способность. ВЭТТ зависит от скорости подвижной фазы, что описывается уравнением Ван-Деемтера:

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

где A , $\frac{B}{V}$ и $C \cdot V$ – члены, учитывающие три независимых процесса размывания хроматографических пиков, V – линейная скорость подвижной фазы.

Для качественной идентификации соединений в ГХ часто используют индексы удерживания Ковача I , которые, по существу, также являются относительными параметрами удерживания. В этом случае за стандарты берут два соседних алкана, один из которых удерживается слабее, а второй сильнее исследуемого соединения x , т.е. $k(z) < k(x) < k(z+1)$, где z – число атомов углерода в алкане. Индекс Ковача рассчитывается по формуле:

$$I = 100 \cdot \frac{\log(k(x)) - \log(k(z))}{\log(k(z+1)) - \log(k(z))} + 100z.$$

При разделении смеси углеводородов при температуре 80°C и скорости газа-носителя 60 мл/мин на колонке для ГХ длиной 5 м и внутренним диаметром 4 мм получены следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1.

Компонент	Неудерживаемый	н-С ₄ H ₁₀	н-С ₅ H ₁₂	н-С ₆ H ₁₄	н-С ₇ H ₁₆	н-С _x H _{2x+2} (А)	С _y H _z (В)	н-С _p H _{2p+2} (С)
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	---	---	---	68,8	98,5	?	---	124
t_R, c	20	32,5	45	70	120	418	91	200

Таблица 2. Индексы удерживания Ковача для некоторых углеводородов.

Углеводород	Бензол	Толуол	Нафталин	Циклогексан	Циклогептан
Индекс Ковача	650	740	1090	620	725

1. Определите углеводороды **A** и **B**.
2. Определите примерную температуру кипения **A**.
3. Известно, что при объемной скорости подвижной фазы $F_1 = 19$ мл/мин и $F_2 = 50$ мл/мин эффективность колонки составила соответственно 12250 и 11000 ТТ. Какова оптимальная скорость потока подвижной фазы и какой будет эффективность колонки при этой скорости потока?

ЗАДАЧА 3

Ниже приведена цитата из одного научного журнала (ЖНХ РАН, 2002, т. 47, № 3, с. 456-464):

«Проблема мочекаменной болезни является в настоящее время актуальной... Состав мочевых камней в большинстве случаев многофазный. Так, при исследовании ряда камней, удаленных во время операции, установлен следующий состав внутренней и внешней частей: ядро – вевеллит, середина – ведделлит, внешняя часть – брушит, или ядро – мочева кислота, середина – вевеллит с ведделлитом, внешняя часть – гидроксиапатит...

В настоящее время для лечения мочекаменной болезни предложен целый ряд лекарственных препаратов. Для литолиза (разрушения) уратных камней широко используют блемарен. Блемарен представляет собой буферную систему, в которую входит лимонная кислота и её трёхзамещённые соли – цитраты натрия и калия. Эффект растворения уратных камней в известной степени зависит от создания постоянно повышенного значения рН мочи (до 6,8) за счет приема блемарена... Разрушение оксалатных камней с помощью блемарена основано на связывании иона кальция цитрат-ионом ($\lg K_{\text{уст}} = 4,68$).»

1. Приведите химические формулы минералов вевеллита, ведделлита, брушита, гидроксиапатита, а также мочево кислоты, если известен их состав:

и, %	Са	С	О	Н	Р	Н
вевеллит	27,40	16,44	54,79	1,37	-	-
ведделлит	24,39	14,63	58,54	2,44	-	-
брушит	23,26	-	55,81	2,91	18,02	-
мочева кислота	-	35,71	28,57	2,38	-	33,33

Дайте химические названия этим соединениям.

2. Известно, что в растворе трехосновной лимонной кислоты $C_2H_4C(OH)(COOH)_3$ (H_3X) концентрация дигидроцитрат-ионов H_2X^- максимальна при рН = 3,95; концентрация гидроцитрат-ионов HX^{2-} макимальна при рН = 5,57; концентрации дигидроцитрат- и гидроцитрат-ионов равны при рН = 4,76.

Определите из этих данных константы кислотности лимонной кислоты K_{a1} , K_{a2} , K_{a3} .

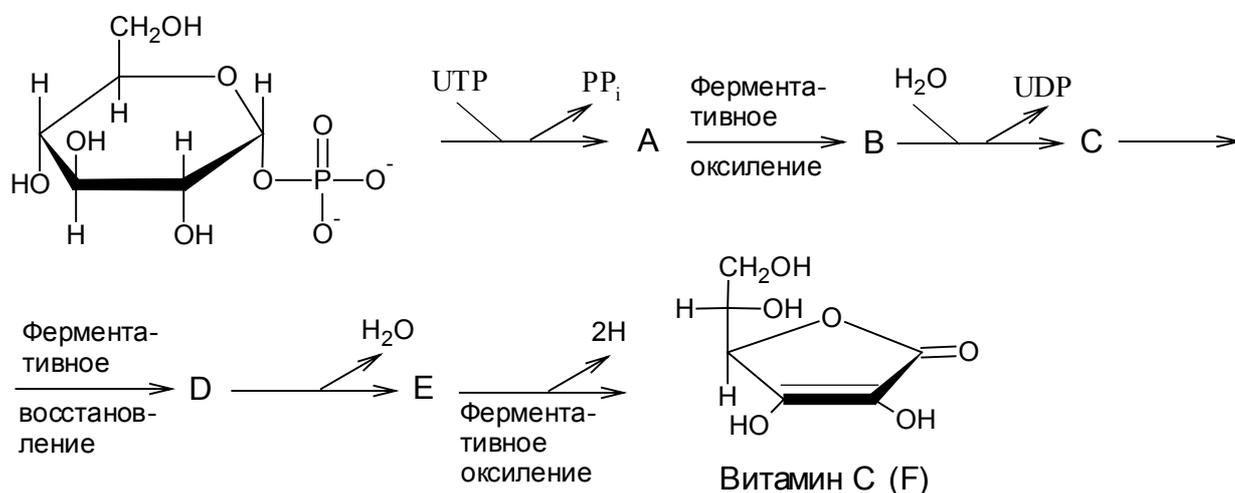
3. Не производя расчетов, укажите, при какой величине рН в растворе блемарена

- a) присутствуют практически только недиссоциированные молекулы лимонной кислоты H_3X ?
- b) присутствуют практически только депротонированные цитрат-ионы X^{3-} ?
- c) концентрации гидроцитрат- и цитрат-ионов равны?
- 4.** Каково молярное соотношение различных протонированных форм лимонной кислоты (H_3X , H_2X^- , HX^{2-} , X^{3-}) в моче после приема блемарена? Примите рН мочи равным 6,8.
- 5.** В каких молярных соотношениях следует смешать лимонную кислоту и цитрат калия для создания рН = 6,8?
- 6.** Как зависит полнота связывания ионов Ca^{2+} блемареном от рН мочи?
- 7.** Рассчитайте растворимость ведделлита в моче (г/л) под действием блемарена, если произведение растворимости ведделлита $PP = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Суммарная концентрация лимонной кислоты и её солей в моче после приема блемарена 0,012 М.
- 8.** В какой форме (молекулярной или ионной, и какой именно ионной) преимущественно существует двухосновная мочевиная кислота в моче при рН = 6,8? Справочные значения её констант кислотности $K_{a1} = 10^{-5,75}$, $K_{a2} = 10^{-10,3}$.

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ

ЗАДАЧА 1

Вещество **F**, γ -лактон 2,3-дегидро-L-гулоновой кислоты (L-аскорбиновая кислота, витамин C), без сомнения, всем вам хорошо известно. Это вещество играет очень важную биологическую роль. Недостаток вещества **F** в организме приводит к серьезным заболеваниям, в частности, к цинге. В промышленности данное соединение используется как антиоксидант. В многих учебниках по химии описан промышленный синтез витамина C. Многие растения и животные (но не человек!) способны синтезировать вещество **F**, однако последовательность реакций в живой природе отличается от пути, используемого в промышленности. Ниже приведена схема синтеза **F** в растительных и животных клетках (в качестве исходного соединения выберем α -D-глюкозо-1-фосфат).



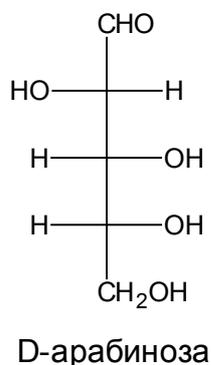
1. Расшифруйте схему превращений и приведите структуры веществ **A** – **E**. Учтите, что соединения **D** и **E** относятся к L-ряду, а в состав **B** – **D** входит карбоксилат-анион. **UDP**, **UTP** и **PP_i** – уридин-дифосфат, уридин-трифосфат и неорганический пирофосфат, соответственно. При решении задачи формулу уридина приводить необязательно. Для обозначения уридина используйте «U».

2. Учитывая, что **F** проявляет антиоксидантные свойства, приведите формулу соединения **G**, в которое превращается **F** в результате окислительно-восстановительной реакции.

3. Сколько стереоизомеров существует для вещества **F** (с учетом самого вещества **F**).

4. Приведите в проекции Фишера формулы всех стереоизомеров вещества **F**.

При обработки D-арабинозы (формула приведена ниже) синильной кислотой образуется смесь соединений **H** и **I**, последующий кислотный гидролиз которых приводит к смеси соединений **K** и **J**, соответственно. При восстановлении соединений **K** и **J** амальгамой натрия в слабокислой среде образуется смесь D-глюкозы и D-маннозы, соответственно.



5. Приведите в проекции Фишера формулы соединений **H** – **J**.

Половина всех стереоизомеров вещества **F** являются производными D-арабинозы, а остальные стереоизомеры – производными другой пентозы D-ксилозы.

6. Приведите в проекции Фишера формулы тех стереоизомеров вещества **F**, которые являются производными D-арабинозы.

7. Исходя из анализа формул тех стереоизомеров вещества **F**, которые не являются производными D-арабинозы, приведите в проекции Фишера формулу D-ксилозы.

ЗАДАЧА 2

Как известно, многие полимеры получают в реакциях поликонденсации. Однако не следует путать этот химический процесс с полимеризацией. *Полимеризация* – процесс получения высокомолекулярных соединений, при котором рост каждой макромолекулы происходит в результате последовательного присоединения молекул низкомолекулярного вещества (мономера) к активному центру, локализованному на ее конце. *Поликонденсация* – процесс синтеза высокомолекулярных соединений, в котором рост макромолекул происходит путем взаимодействия исходных молекул друг с другом, с реакционноспособными группами *n*-меров, а также *n*-меров между собой. Схематически этот процесс выглядит следующим образом:



где M_i , M_j и M_{i+j} – i , j и $i+j$ -меры соответственно, X , Y и Z – их функциональные группы, а A – низкомолекулярный продукт, выделяющийся в реакции поликонденсации. Однако существуют примеры таких реакций, которые идут без выделения низкомолекулярного продукта.

1. Приведенная в листах ответа таблица содержит структурные формулы полимеров промышленного значения, их названия и структурные формулы их мономеров. Заполните в таблице пропущенные структурные формулы исходных веществ и полимеров и определите, какой из процессов, полимеризация (1) или поликонденсация (2), соответствует реакции получения данного полимера.

Если принять, что реакционная способность функциональных групп не зависит от длины молекулярной цепи, которой она принадлежит, то этой химической реакции также можно приписать константу равновесия, зависящую от концентраций функциональных групп X, Y и Z, а также от концентрации A.

2. Приведите общую формулу этой константы равновесия.

3. Определим степень полимеризации P_n как число исходных молекул мономера, деленное на число образовавшихся цепей. Выведите зависимость P_n от степени превращения q функциональных групп для линейной поликонденсации (каждый мономер имеет две и только две функциональные группы), предполагая, что процесс протекает необратимо и $C_0(X) : C_0(Y) = 1:1$.

4. а) Чему равна P_n при $q = 1$ на основании выведенной вами формулы?

б) Почему в реальности это значение отличается от полученного вами?

в) Схематически изобразите структурную формулу продукта «полной» ($q = 1$) поликонденсации.

5. Выведите зависимость P_n от степени превращения q для общего случая $C_0(X)/C_0(Y) = r$ ($r > 1$). Чему будет равна P_n при $q = 1$ в этом случае?

6. На практике реакции поликонденсации протекают обратимо. При этом полностью удалить низкомолекулярный продукт A обычно не удается и степень превращения q оказывается значительно меньше 1. Например, при поликонденсации пентаметиленгликоля и адипиновой кислоты $K = 6.0$. Напишите уравнение этой реакции.

7. Найдите степень полимеризации P_n и степень превращения q , если указанные выше исходные реагенты были взяты в концентрациях 0.5 моль/л, остаточная концентрация низкомолекулярного продукта равна 0.02 моль/л и равновесие было достигнуто. Ответ подтвердите расчетами.

ЗАДАЧА 3

Химотрипсин принадлежит к классу сериновых протеаз – ферментов, катализирующих гидролиз пептидных связей в белках. Название «сериновые» связано с тем, что именно остаток

α -аминокислоты серина (Ser) активного центра таких протеаз атакуют атом карбонильного углерода в субстрате.

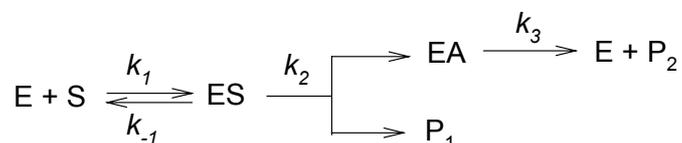
1. Дорисуйте структурную формулу серина (брутто-формула $C_3H_7O_3N$) из активного центра фермента с указанием абсолютной конфигурации у α -углеродного атома. Укажите тип конфигурационного изомера (R- или S-).

Химотрипсин также катализирует гидролиз низкомолекулярных субстратов, таких как этиловый эфир N-ацетил-L-тирозина (АТЭЭ) или *n*-нитроанилид N-ацетил-L-тирозина (АТНА).

2. Запишите уравнение реакции гидролиза АТЭЭ. Учтите, что брутто-формула тирозина (Тур) $C_9H_{11}O_3N$.

3. Запишите уравнение реакции гидролиза АТНА.

Катализ химотрипсином описывается кинетической схемой:



где E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс, EA – ацилированный фермент (промежуточное ковалентное соединение), P_2 – продукт реакции – кислота, P_1 – второй продукт реакции гидролиза., k_1 и k_{-1} – константы скорости образования и распада фермент-субстратного комплекса, k_2 – константа скорости ацилирования фермента, k_3 – константа скорости деацилирования ацилфермента.

Выражение для скорости реакции, катализируемой химотрипсином, имеет следующий вид (при условиях: стационарности по промежуточным продуктам, $[S] \cong [S]_0$ и $[E]_0 \ll [S]_0$):

$$v = \frac{k_{кат}[E]_0[S]_0}{K_m + [S]_0}$$

где $k_{кат}$ – так называемая каталитическая константа, K_m – константа Михаэлиса, $[E]_0$ и $[S]_0$ – начальные концентрации фермента и субстрата, соответственно. В общем случае $k_{кат}$ зависит и от k_2 , и от k_3 . В частных случаях, когда значения констант скоростей индивидуальных стадий различаются значительно, говорят о существовании лимитирующей стадии, которая определяет скорость всей ферментативной реакции, при этом $k_{кат}$ практически равна константе скорости лимитирующей стадии. Так, для гидролиза АТНА лимитирующей стадией является ацилирование фермента, для гидролиза АТЭЭ – деацилирование ацилфермента.

4. Как соотносятся k_2 и k_3 в случае гидролиза АТНА? Отметьте правильный ответ крестиком.

5. Как соотносятся $k_{3,АТНА}$ и $k_{3,АТЭЭ}$ для реакций гидролиза АТНА и АТЭЭ в водном растворе?.

6. Выразите $k_{\text{кат}}$ через k_2 и k_3 для случая, когда значения k_2 и k_3 соизмеримы.

Введение в среду дополнительного нуклеофила, например, изопропанола, сказывается на протекании ферментативной реакции.

7. Запишите кинетическую схему для реакции гидролиза, катализируемой химотрипсином, в присутствии небольшого количества изопропанола (изопропанол обозначить как Nu – нуклеофил).

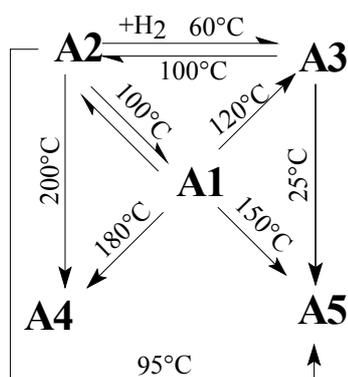
8. Приведите схематически график зависимости общей скорости расхода субстрата в катализируемых химотрипсином реакциях (при условиях стационарности по промежуточным продуктам, $[S] \cong [S]_0$ и $[E]_0 \ll [S]_0$), от концентрации изопропанола в реакционной среде (реакционная среда – смеси вода-изопропанол различного состава) в предположении, что константа Михаэлиса от концентрации изопропанола не зависит.

РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА I.

Простое вещество X при действии галогена Y_2 дает удушливый газ XY_3 . При действии раствора YZ на XY_3 образуется кислота.

При действии NaZ на XY_3 образуется бинарное вещество $A1$, принадлежащее к обширному классу соединений. Взаимопревращения между некоторыми веществами из этого класса показаны на схеме.



$A1$, $A2$, $A4$ и $A5$ воспламеняются во влажном воздухе. В следующей таблице собраны некоторые свойства веществ $A1$ - $A5$.

Вещество	Агрегатное состояние	$\omega(X)$, %	Количество атомов X в молекуле
$A1$	газ	78,3	?
$A2$	газ	81,2	4
$A3$	жидкость	83,1	?
$A4$	жидкость	85,7	?
$A5$	твердый	88,5	10

1. Определите $A1$ - $A5$, X - Z .
2. Напишите уравнения реакций, о которых шла речь.
3. Почему растворы YZ не хранят в стеклянной посуде?
4. Нарисуйте структуру $A1$.
5. При действии избытка NaZ на XY_3 образуется соль. Изобразите пространственное строение аниона этой соли. Предложите формулы двух частиц с таким же пространственным и электронным строением.

ЗАДАЧА 2

Смесь XCl_n ($m = 12,41$ г) и YCl (четырёхкратный избыток, $m = 12,52$ г) поместили в закрытую с одной стороны трубку, другой конец которой соединен со склянкой с разбавленной

H_2SO_4 , и нагревали при $145^{\circ}C$ в течение 6 часов. Хлориды прореагировали в эквимольных количествах, и выделилось 5,24 л (н.у.) HCl . Из образовавшейся смеси при $50^{\circ}C$ петролевым эфиром экстрагировали вещества **Б** и **В**, а из остатка выделили масло **Г** ($M = 1577-2389$ г/моль), при кипячении которого образовался каучукоподобный полимер **Д** и осталось 0,21 г XCl_n , не вступившего в реакцию. После испарения эфира **Б** и **В** разделили перегонкой при $140^{\circ}C$ и давлении P , Па. Элементный состав **Б**, **В** и **Д** оказался одинаков, а изменение температур кристаллизации растворов в петролевым эфире ($W_B=W_B$) относятся как $\Delta t_B:\Delta t_B = 0,75:1$. Некоторые данные о строении веществ приведены в таблице.

Вещество	t° , кипения		Длина связи, Å		Угол, град		Форма молекулы	Ароматичность
	$1,7 \cdot 10^3$, Па	10^5 , Па	X-Y'	X-Cl	X-Y'-X	Y'-X-Y'		
Б	127	256	1,56	1,99	120			Да
В	188	329			132	123	кресло	
Г	–	–	1,56 1,67	1,92 1,98 2,15	–	–	линейный полимер	–
Д	–	–			–	–		–
XCl_n (твердый)	–	–	–	1,92 2,15	–	–	–	–

1. Выполните расчеты и расшифруйте вещества. Напишите уравнения реакций.
2. Изобразите структурные формулы веществ **Б**, **В**, **Д**, XCl_n (газ) и фрагменты структуры XCl_n (твердый).
3. Укажите степень полимеризации в масле **Г**.
4. Заполните пропуски в таблице.
5. Предложите простой способ фиксации окончания реакции.
6. Оцените энтальпию кипения вещества **Б** и давление (P) при вакуумной перегонке.

ЗАДАЧА 3

Одним из структурных типов сложных оксидов является шпинель. Ионы кислорода образуют плотноупакованную кубическую решетку с 8 тетраэдрическими и 4 октаэдрическими пустотами, приходящимися на одну формульную единицу $X_2Y_2O_4$. В так называемой "нормальной шпинели" двухзарядные ионы (X^{2+}) занимают одну восьмую часть тетраэдрических пустот, а трехзарядные ионы (Y^{3+}) — половину октаэдрических пустот. В шпинелях с "обращенной" структурой ионы X^{2+} и половина ионов Y^{3+} меняются местами, т.е.

ионы X^{2+} и половина ионов Y^{3+} занимают октаэдрические пустоты, а другая половина ионов Y^{3+} — тетраэдрические пустоты. Шпинели используются как керамические красители ("Тенарова синь" — $CoAl_2O_4$), магнитные материалы.

1. Рассчитайте число формульных единиц, приходящихся на одну элементарную ячейку для шпинели.
2. На диаграммах трёхкомпонентных систем $ZnO - CoO - Al_2O_3$; $MgO - CoO - Al_2O_3$; $MgO - Cr_2O_3 - Al_2O_3$ укажите область, соответствующую шпинельным фазам. Приведите общие формулы шпинельных фаз в указанных системах. Укажите формулы, отвечающие их граничным составам. (Диаграммы приводятся в моль.%, вершины треугольников соответствуют 100 моль % указанной фазы).
3. Для приведенных шпинельных фаз укажите, являются ли они нормальными или обращенными (ненужное зачеркнуть).
4. Окраска шпинелей (и не только шпинелей) определяется $d-d$ электронными переходами ионов, входящих в состав соединения. Например, окраска минерала рубина (твердый раствор до 5 % моль Cr_2O_3 в Al_2O_3 , состав которого можно записать $(Al_{1-x}Cr_x)_2O_3$, где $x \leq 0,05$) определяется $d-d$ электронными переходами иона хрома (минерал Al_2O_3 — лейкосапфир — бесцветный). Отметьте (обведите) на диаграмме область составов, соответствующую рубину. Сколько неспаренных электронов содержит ион хрома, определяющий окраску рубина?
5. На вершине короны работы Позье, в которой короновалась Екатерина II, находится крупный красный камень, длительное время считавшийся рубином. Более поздние исследования показали, что камень является благородной шпинелью. Отметьте (обведите) на диаграмме область, соответствующую составу этого камня.
6. Для шпинели состава $CoAl_2O_4$ определите координационный полиэдр иона кобальта (тетраэдр или октаэдр). Определите число неспаренных электронов иона кобальта.
7. Твердые растворы CoO в ZnO (с гексагональной структурой типа ZnS вюрцит) до 7% моль. имеют зеленую окраску (Ринманова зелень). Какую окраску имеют твердые растворы CoO в MgO (с кубической решеткой типа $NaCl$)? Отметьте эти составы на диаграммах.
8. Предложите составы керамических красителей красного и белого цвета:
 - а) составленные только из соединений со структурой шпинели;

б) из соединений, обладающих любой структурой.

Используйте только соединения из приведенных тройных диаграмм.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ЗАДАЧА 1.

В последнее время соединения, содержащие фенольные и пиррольные единицы находят все большее применение в медицине и промышленности (фенолформальдегидные смолы, каликсарены и фталоцианины). По строению они близки к соединениям, известным в природе, часто легко окисляются на воздухе, при этом в УФ-спектре наблюдается смещение максимума поглощения в длинноволновую область (батохромный сдвиг).

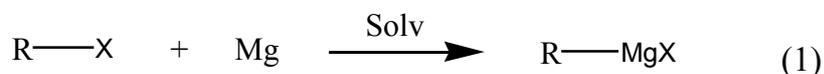
Одно из таких соединений (**A**) было получено реакцией пиррола с ацетоном, катализируемой трифторуксусной кислотой, при комнатной температуре в течение двух часов с выходом 50 – 60%. В реакции образуются еще два побочных продукта: 5% **B** и 25% **C**. По данным ПМР **A**, **B** и **C** имеют 3, 7 (при обработке образца D₂O остается 5 сигналов) и 5 типов сигналов в спектре. Ученых заинтересовали реакции **B** с альдегидами. С бензальдегидом в присутствии различных кислот Льюиса реакция не привела к успеху. Однако с пентафторбензальдегидом реакция идет, и после действия окислителя (например, после пропускания O₂) можно выделить с 10% выходом макроциклическое соединение **D**. Если его растворить в дихлорметане, промыть 1М раствором соляной кислоты и медленно упарить, выпадают кристаллы соединения **E**, содержащего 3,73% хлора и 8,83% азота.

1. Изобразите структуры соединений **A**, **B**, **C** и **D**. Почему выход соединения **A** намного больше, чем выход **B**?
2. Напишите уравнения реакции образования соединения **E**. Предложите механизм образования **C**.

ЗАДАЧА 2

Часть 1.

Реактивы Гриньяра (в общем виде RMgX, где R – органический радикал, X – галоген) – магнийорганические соединения, за открытие которых в 1912 году Виктор Гриньяр был удостоен Нобелевской Премии по химии. Образование этих соединений протекает в соответствии с нижеследующим уравнением:



Здесь R – различные арильные, алкильные или винильные радикалы, Solv – растворитель.

1. Напишите, в каких из нижеперечисленных растворителей (Solv) можно проводить реакцию получения реактива Гриньяра:

а. CH_2Cl_2 б. Диэтиловый эфир в. Вода г. Ацетон.

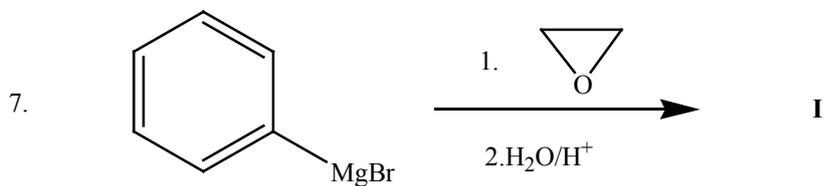
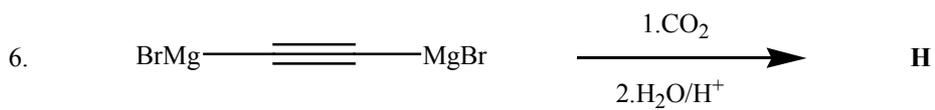
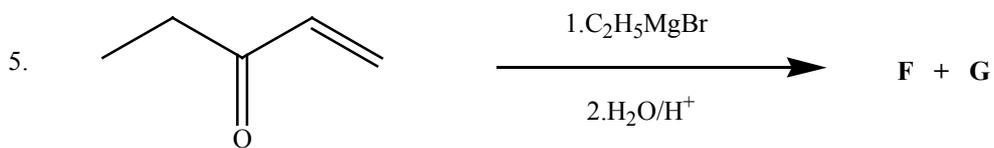
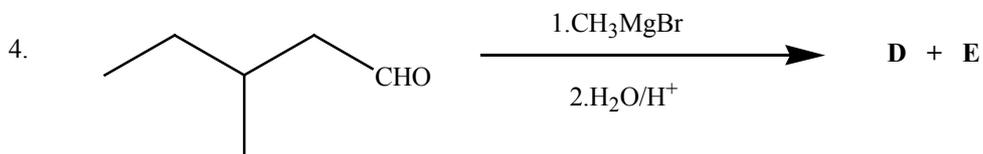
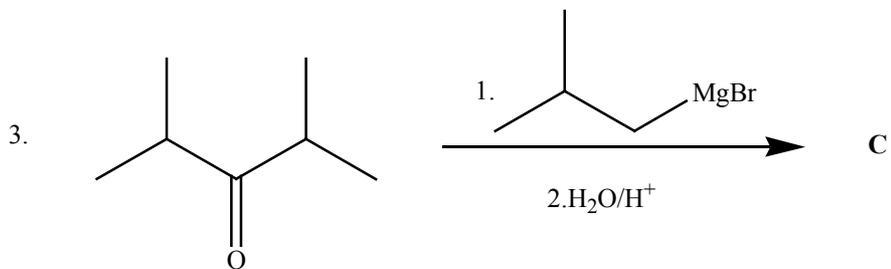
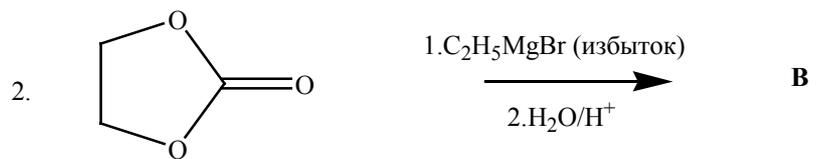
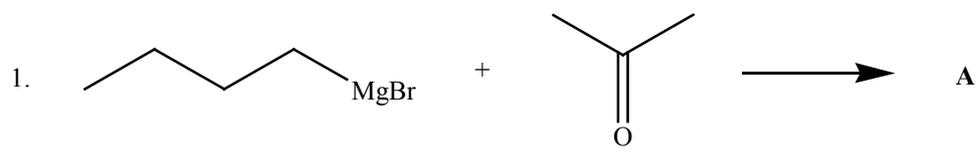
2. Для каких галогенов X в принципе возможно получение реактивов Гриньяра по уравнению (1)?

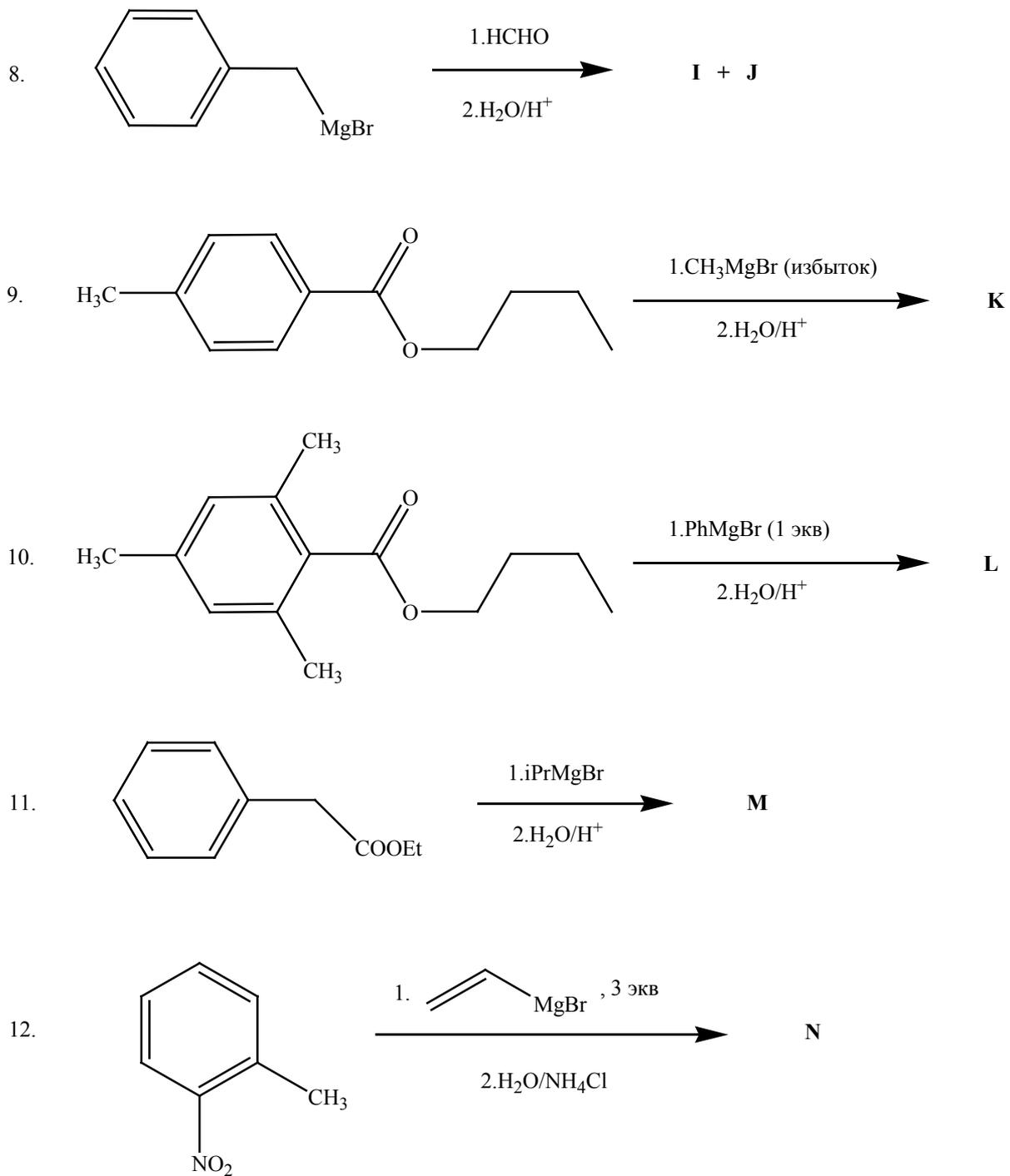
а. F б. Cl в. Br г. I

Часть 2.

Реактивы Гриньяра вступают в широчайший спектр реакций, многие из которых имеют препаративное значение. Ниже приведены неоконченные уравнения реакций с их участием. Напишите структурные формулы зашифрованных органических продуктов каждой реакции. При решении задачи учтите, что:

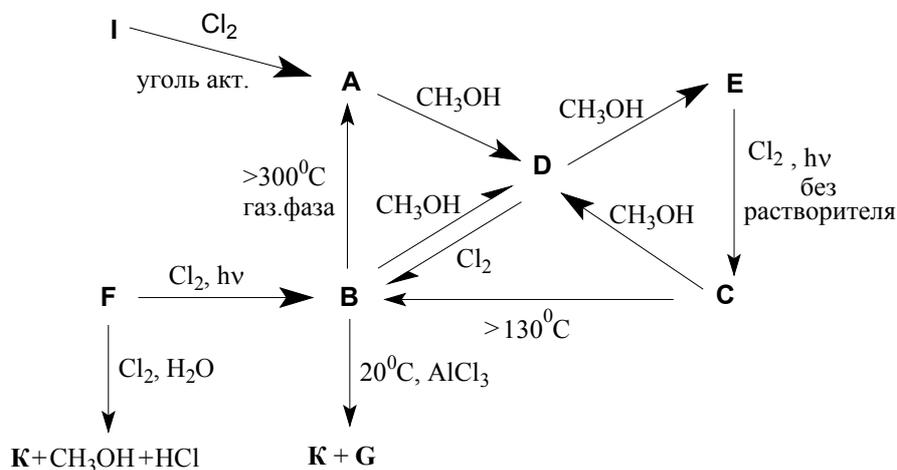
- соединения **A**, **B**, **C**, **D**, и **E** являются изомерами;
- соединения **F** и **G** являются изомерами;
- соединения **I** и **J** являются изомерами;
- соединения **K** и **L** содержат по 10 атомов углерода;
- молекулярная формула соединения **M** – $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_3$;
- ароматическое соединение **N** содержит метильную группу и имеет молекулярную формулу $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$.





ЗАДАЧА 3

На приведенной ниже схеме приведены способы получения и некоторые реакции соединений **A**, **B** и **C**, широко используемых в органическом синтезе, в частности, в химии пептидов:



По результатам элементного анализа **B** содержит 12,12% углерода и 16,16% кислорода (по массе). Соединения **A**, **K** и **I** при обычных условиях – газы.

Соединение **C** получается при пропускании хлора в жидкость **E** при $20-60^\circ\text{C}$ в присутствии инициаторов свободнорадикальных процессов. Было установлено, что при перегонке **C** заметно разлагается с образованием **B**. Соединение **B** устойчиво при обычных условиях, но в присутствии кислот Льюиса разлагается с образованием смеси соединений **K** (относительная плотность паров по воздуху равна 1,517) и **G**. При нагревании выше 300°C **B** полностью распадается в газовой фазе с образованием **A**.

1. Напишите структурные формулы соединений **A–K** и приведите их названия (для соединений **A**, **B** и **C** приведите по три названия для каждого).
2. Методом ^1H ЯМР было установлено, что при получении вещества **C** образуются 8 промежуточных соединений. Напишите их структурные формулы.
3. Напишите уравнения последовательных реакций соединений **A**, **B**, **C** с избытком органической кислоты и с избытком вторичного амина, а также с первичным амином и N-метилформамидом.

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

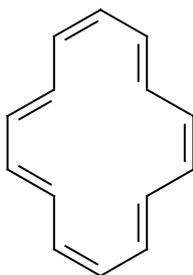
ЗАДАЧА 1

Для описания π -электронных состояний молекулы бензола можно использовать модель свободных электронов, движущихся по окружности радиуса r . В этой модели уровни энергии электронов описываются выражением

$$E_n = \frac{\hbar^2 n^2}{2m_e r^2},$$

где $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, $m_e = 9,11 \times 10^{-31}$ кг – масса электрона, n – квантовое число ($n = 0, 1, 2 \dots$). Для каждого n , кроме $n = 0$, существуют два уровня с одинаковой энергией; уровень с $n = 0$ невырожден.

1. Сколько π -электронов имеет молекула C_6H_6 ?
2. Изобразите распределение π -электронов по энергетическим уровням в молекуле бензола (используйте те же принципы, что и при заполнении атомных орбиталей). Какое значение квантового числа n имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии C_6H_6 ? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C_6H_6 в соответствии с этой моделью?
3. Рассчитайте радиус движения π -электронов в молекуле C_6H_6 , если известно, что разница в энергии между высшим заполненным уровнем и низшим свободным уровнем составляет 600 кДж/моль. Определите длину связи С–С, если предположить, что σ -скелет бензола вписан в окружность, по которой движутся электроны.
4. [14]Аннулен – циклическое соединение с сопряженной системой связей, которое имеет плоскую структуру:



Определите молекулярную формулу этого соединения и число π -электронов в сопряженной системе связей. Можно ли считать это соединение ароматическим?

К π -электронной системе [14]аннулена можно применить модель движения по окружности, если считать, что длина окружности равна сумме длин связей С–С. Используя длину связи С–С, рассчитанную в п.3, определите разницу в энергии (в кДж/моль) между высшим заполненным и низшим свободным уровнями [14]аннулена.

ЗАДАЧА 2

Некоторые контактные ионные пары, малоустойчивые в водных растворах, могут стабилизироваться в органических растворителях и характеризоваться константой образования:

$B^+ + B^- = B^+, B^- (K)$. В конце 40-х годов Basolo F., а в начале 60-х Tobe M. опубликовали цикл работ по изучению кинетики взаимодействия дихлоро-бис-(этилендиамин)-кобальта(III) (далее ACl^+) с азид-ионом (N_3^-) в различных растворителях. Оказалось, что в водном растворе $v = \frac{dC_{ACl^+}}{d\tau} = -k_3 \cdot C_{ACl^+}$, причем k_3 не зависит от $[N_3^-]$. В метанольном растворе кинетическое уравнение осталось таким же, однако k_3 зависит от $[N_3^-]$ (табл.).

$[N_3^-]$, моль/л	0	0,001	0,002	0,006	0,015	0,03
$k_3 \cdot 10^3$	2,00	2,70	3,21	4,35	5,27	5,77

После добавления первых порций N_3^- к метанольному раствору одного из изомеров ACl^+ наблюдается смещение полос поглощения в УФ-спектре. В случае другого изомера или обоих изомеров в водном растворе такого смещения не наблюдается.

1. Предложите механизм реакции в водном растворе.

2. Воспользовавшись фрагментом механизма



выведите зависимость $k_3 = f([N_3^-])$ в метанольном растворе. Докажите, что приведенный фрагмент не описывает данные таблицы и является только частью механизма.

3. Для получения полного механизма дополните фрагмент еще двумя стадиями, одна из которых является лимитирующей (k_1). Выведите полную зависимость $k_3 = f([N_3^-])$ в метаноле.

4. Вычислите k_1 , k_2 и K .

5. Почему реакцию в метаноле следует проводить в буферном растворе?

6. Опишите строение изомеров ACl^+ .

7. Укажите изомер, соответствующий данным таблицы. Обоснуйте выбор.

8. Предскажите кинетическое уравнение для другого изомера.

ЗАДАЧА 3

Для построения корреляций структура-свойство в современной органической химии широко используются разнообразные *топологические индексы*, которые представляют собой числа, рассчитываемые по структурной формуле молекулы. С помощью этих индексов можно, в частности, предсказывать разные физические свойства веществ, например, температуру кипения и ван-дер-ваальсов объем (т.е., собственный объем молекулы, определенный по зависимости объема вещества от давления).

Первые индексы были предложены в 1947 г. американским химиком Винером для выяснения зависимости температуры кипения алканов от их структуры. Винер ввел два индекса

– p и W , которые определяются по углеродному скелету следующим образом: p – число пар атомов углерода, разделенных ровно тремя связями C–C,

$$W = \sum_{k=1}^{n-1} k \cdot N_k,$$

где n – число атомов углерода в алкане, N_k – число всех углеродных цепочек, содержащих ровно k связей C–C.

Пример: для н-бутана C–C–C–C

$p = 1$ (тремя связями разделена только одна пара – крайние атомы углерода). Число цепочек разной длины: $k = 1$, $N_1 = 3$ (3 связи C–C); $k = 2$, $N_2 = 2$ (C1–C2–C3, C2–C3–C4); $k = 3$, $N_3 = 1$ (C1–C2–C3–C4)

$$W = 1 \times 3 + 2 \times 2 + 3 \times 1 = 10.$$

1. Вычислите индексы p и W для изобутана и всех углеводородов C_5H_{12} .

2. Для неразветвленного алкана C_nH_{2n+2} определите:

а) индекс $p(n)$

б) индекс $W(n)$, зная, что $W(n)$ – многочлен 3-й степени, причем $W(0) = W(1) = 0$.

3. Выберите из следующих 4-х утверждений два верных:

Из 2-х изомеров изомер с бóльшим p :

- а) кипит при более низкой температуре;
- б) кипит при более высокой температуре.

Из 2-х изомеров изомер с бóльшим W имеет:

- с) бóльший ван-дер-ваальсов объём;
- д) меньший ван-дер-ваальсов объём.

При достаточно больших n (10–20) ван-дер-ваальсов объём V_{vdw} неразветвленного алкана пропорционален n . Для расчета V_{vdw} остальных алканов используют эмпирическое соотношение

$$V_{vdw} \approx CW^x$$

где W – индекс Винера, C и x – неизвестные коэффициенты, одинаковые для всех алканов.

4. Используя формулу для $W(n)$ из вопроса 2, найдите неизвестные коэффициенты C и x , если известно, что $V_{vdw}(n-C_{20}H_{42}) = 300$ мл/моль.

В работе Винера было установлено следующее эмпирическое соотношение:

$$\Delta t = \frac{a}{n^2} \cdot \Delta W + b \cdot \Delta p,$$

где Δt – разность температур кипения алкана и его *n*-изомера, ΔW и Δp – разность их соответствующих индексов, a и b – неизвестные коэффициенты, одинаковые для всех алканов.

5. Используя данные таблицы, вычислите a и b и найдите температуру кипения изобутана, если температура кипения *n*-бутана равна -0.5 °C.

Соединение	<i>n</i> -пентан	2-метилбутан	2,2-диметилпропан
$t_{\text{кип}},$ °C	+36.1	+27.9	+9.5

6. Предложите свой собственный топологический индекс и рассчитайте его для всех алканов от C_3 до C_5 . Необходимое условие: для любых двух веществ индексы должны различаться.