

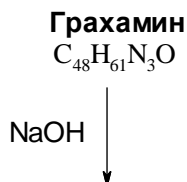
Фамилия _____

Грахамин

Грахамин ($C_{48}H_{61}N_3O_{12}$) – тропановый алкалоид, выделенный из растения

Schizanthus grahamii. **Грахамин** не реагирует с уксусным ангидридом и $NaHCO_3$.

Щелочной гидролиз **грахамина** с последующей нейтрализацией приводит к образованию 2-метил-4-фенилциклобутан-1,2,3-трикарбоновой кислоты (**A**), **B** ($C_8H_{15}NO_2$), ангеликовой (**C**) и мезаконовой (**D**) кислот в соотношении 1:3:1:1.



A + **B** ($C_8H_{15}NO_2$) + ангеликовая к-та (**C**) + мезаконовая к-та (**D**)
1 : 3 : 1 : 1

1. Какое наиболее вероятное химическое превращение произошло при обработке **грахамина** щелочью? Поясните.

Окисление **ангеликовой кислоты** подкисленным раствором $KMnO_4$ приводит к образованию пировиноградной и уксусной кислот в соотношении 1:1; окисление **мезаконовой кислоты** в тех же условиях даёт пировиноградную кислоту и углекислый газ в соотношении 1:2. **Ангеликовая кислота** – одноосновная, **мезаконовая кислота** – двухосновная.

2. Рассчитайте количество атомов углерода в смеси 1:1 **ангеликовой** и **мезаконовой кислот**.

3. Определите структуры **ангеликовой** и **мезаконовой кислот**, если известно, что двойная связь в них имеет транс-конфигурацию.

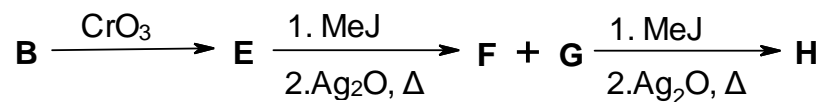
Кислота **A**, выделенная при гидролизе **грахамина**, оптически активна, и может быть получена при облучении смеси **цитраконовой** и **аллокоричной кислот** (изомеры конфигурации двойной связи мезаконовой и коричной кислот, соответственно).

4. Сколько диастеремеров имеет 2-метил-4-фенилциклобутан-1,2,3-трикарбоновая кислота? Приведите их структуры. Какие из них оптически активны?

5. Приведите структурную формулу **A** с указанием относительной конфигурации стереоцентров.

Фамилия _____

Окисление **B** избытком CrO_3 привело к образованию продукта **E**. **E** обработали избытком MeI , затем – Ag_2O при нагревании, образовались продукты **F** и **G**. Их также обработали избытком метилиодида и затем Ag_2O при нагревании, что привело к образованию единственного продукта – циклогепта-2,5-диен-1,4-диона (**H**).



6. *Определите структуры B, E-H.*

Обработка **грахамина** OsO_4 и затем NaIO_4 привела к образованию продукта состава $\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{N}_3\text{O}_{15}$.

7. *Какую дополнительную информацию о структуре **грахамина** даёт этот эксперимент?*
8. *Приведите наиболее вероятную структуру **грахамина**. Какую информацию о структуре невозможно установить из данных задачи?*

Фамилия _____

Лист ответов

1. *Какое наиболее вероятное химическое превращение произошло при обработке грахамина щелочью? Поясните.*

--

2. *Рассчитайте количество атомов углерода в смеси 1:1 ангеликовой и мезаконовой кислот.*

--

3. *Определите структуры ангеликовой и мезаконовой кислот, если известно, что двойная связь в них имеет транс-конфигурацию.*

Ангеликовая кислота	Мезаконовая кислота

4. *Сколько диастеремеров имеет 2-метил-4-фенилциклобутан-1,2,3-трикарбоновая кислота? Приведите их структуры. Какие из них оптически активны?*

Фамилия _____

--	--	--

5. *Приведите структурную формулу А с указанием относительной конфигурации стереоцентров.*

--

6. *Определите структуры В, Е-Н.*

В	Е
Г, Г	Г, Г
Н	

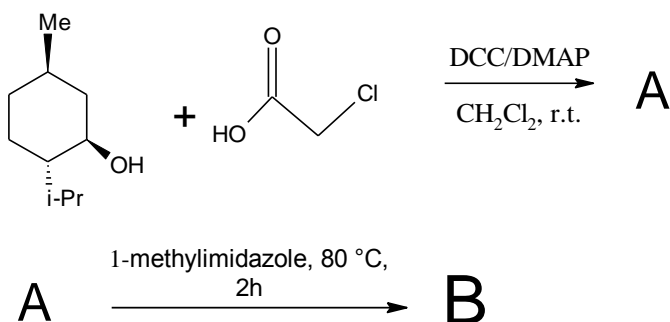
Фамилия _____

7. *Какую дополнительную информацию о структуре **грахамина** даёт этот эксперимент?*

8. *Приведите наиболее вероятную структуру **грахамина**. Какую информацию о структуре невозможно установить из данных задачи?*

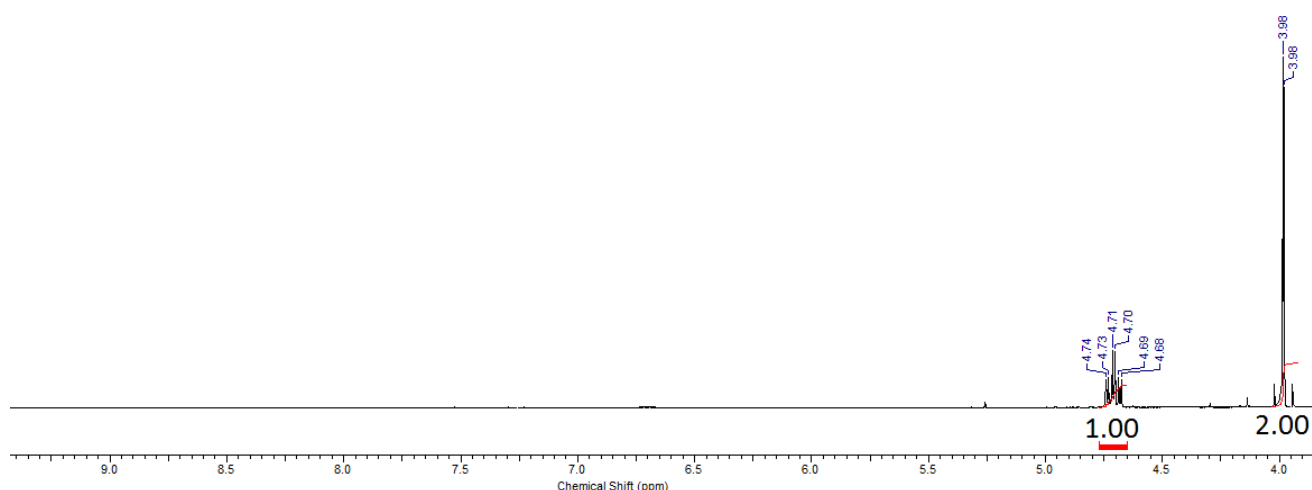
Ментол

В последнее время все большее распространение получают так называемые «ионные соединения». В частности, эти соединения хорошо зарекомендовали себя в асимметрическом катализе. Причем они могут быть использованы в качестве катализаторов, источников хиральности и растворителей, а иногда получается сочетать все эти свойства в одной молекуле. Для синтеза хиральных «ионных соединений» широко используются природные оптически активные вещества. Среди них наиболее распространены аминокислоты и оптически активные спирты, например, *L*-ментол. Ниже приведена двухстадийная схема получения «ионного соединения». На первой стадии проводят этерификацию ментола в присутствии DCC (дициклогексилкарбодиимид) и DMAP (*n*-*N,N*-диметиламинопиридин). DMAP берут в количестве 5 % (мольн.) от количества исходного ментола. Вторая стадия предполагает кватернизацию 1-метилимидазола соединением **A** и получение целевого продукта.

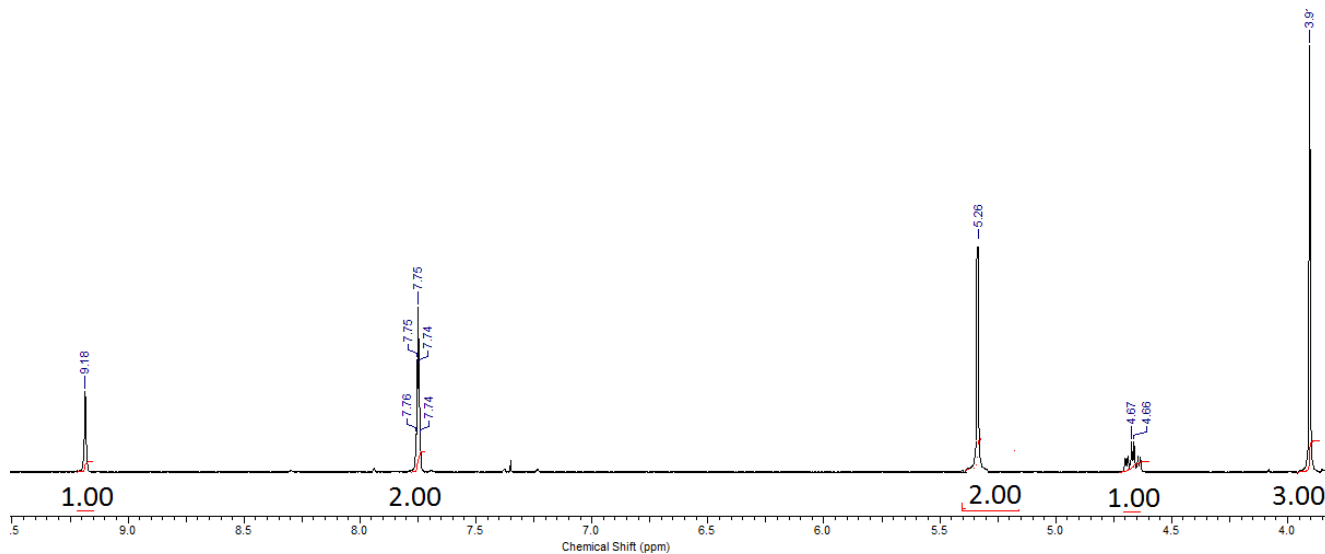


Фрагменты ЯМР-спектров в диапазоне 4,0-9,0 м.д. и их описание (в таблице)

A

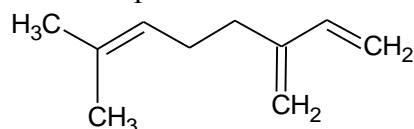


B



	Хим. Сдвиг, м.д.	Количество протонов	Номер(а) протона(ов)	Мультиплетность
Соединение А	3.98	2	H-1,2	с
	4.68 – 4.74	1	H-3	м
Соединение В	3.91	3	H-1,2,3	с
	4.66 – 4.67	1	H-4	м
	5.26	2	H-5,6	с
	7.74-7.76	2	H-7,8	м
	9.18	1	H-9	с

1. Напишите уравнения реакций, изобразите структурные формулы **A**, **B**, DCC и DMAP.
2. Определите абсолютные конфигурации асимметрических атомов в ментоле.
3. Напишите механизмы протекающих реакций. Сохраняются ли конфигурации всех асимметрических центров при протекании реакций?
4. Какой атом азота 1-метилимидазола кватернизируется?
5. Одним из существенных преимуществ «ионных соединений» является возможность варьировать их свойства (например, температуры фазовых переходов), изменяя строение. Предположите, как изменится температура плавления полученного «ионного соединения», если заменить 1-метилимидазол на 1-бутилимидазол, ответ поясните.
6. Проанализируйте фрагменты ЯМР-спектров. На структурных формулах соединений **A** и **B** подпишите протоны, используя номера, указанные в таблице.
7. Известно, что количество натурального ментола существенно уступает потребностям пищевой и фармацевтической промышленности. В связи с этим данное соединение производится синтетическим путем из мирцина (приведен на рис. ниже). Предложите способ синтеза оптически активного *L*-ментола из мирцина.



Фамилия _____

Ментол

1. Напишите уравнения реакций.

1)
2)

Изобразите структурные формулы **A**, **B**, **DCC** и **DMAP**.

A	B
DCC	DMAP

2. Определите абсолютные конфигурации асимметрических атомов в ментоле (подпишите у каждого центра *R* или *S*).

--

Фамилия _____

3. *Напишите механизмы протекающих реакций.*

Конфигурации всех асимметрических центров сохраняются :

В реакции 1

Да Нет

В реакции 2 Да Нет

4. *Какой атом азота 1-метилимидазола кватернизируется? Выберите один или несколько правильных ответов.*

- В реакцию алкилирования вступает атом азота 3 из-за сохранения ароматичности
- В реакцию алкилирования вступает атом азота 3 из-за стерических препятствий, создаваемых метильной группой при 1 атоме азота.
- В реакцию алкилирования вступает атом азота 3, поскольку вступление в реакцию атома 1 приведет к нарушению ароматичности
- В реакцию алкилирования вступает атом азота 1, поскольку обладает более высокой реакционной способностью, чем атом 3.
- В реакцию алкилирования вступает атом азота 1, поскольку метильный заместитель оказывает благоприятное стерическое влияние.
- Однозначный вывод сделать невозможно.

5. *Предположите, как изменится температура плавления полученного «ионного соединения», если заменить 1-метилимидазол на 1-бутилимидазол, ответ поясните. Выберите один правильный ответ.*

- Повысится
- Понизится
- Не измениться
- Предсказать невозможно из-за недостатка данных

Фамилия _____

6. Подпишите на формулах протоны, используя номера, указанные в таблице.

А	В

7. Предложите способ синтеза оптически активного L-ментола из мирцина.

Фамилия _____

Неорганическая химия

Задание 1.

Предложите метод получения из металлической платины цис-дихлородипиримидинплатины(II).

1. Предскажите основные продукты, образующиеся при действии на полученный комплекс а) хлорной воды и б) пероксида водорода.

2. Объясните, почему при растворении в диметилсульфоксиде цис-дихлородипиримидинплатина(II) претерпевает изомеризацию.

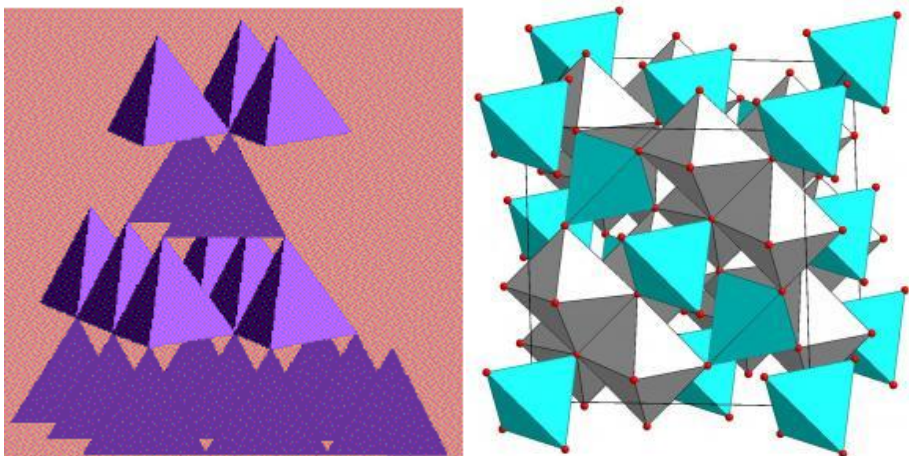
3. Какие продукты образуются при действии на цис-дихлородипиримидинплатину(II) и транс-дихлородипиримидинплатину(II) а) избытка тиомочевины и б) избытка тиосульфата натрия? Запишите уравнения реакций.

Задание 2.

При действии хлора на раствор тетраоксида осмия в хлориде серы(II) образуются красные кристаллы X с магнитным моментом 4,02 МБ, которые при нагревании разлагаются с образованием хлорида осмия. Изобразите строение X, зная, что его анион представляет собой октаэдр. Предскажите, будет ли октаэдр правильным или искаженным. Запишите уравнение реакции образования X.

Задание 3.

В кристаллохимии структуры часто изображают с помощью полиэдров. Определите структурные типы, представленные на рисунках (а – слева) и (б - справа).



Приведите примеры двух соединений, кристаллизующихся в каждом типе (всего надо указать 4 формулы), укажите, могут ли они быть описаны в терминах плотнейших шаровых упаковок, если да – укажите процент заполнения пустот.

Фамилия _____

**Необычная кинетика гидроборирования
(8 баллов)**

№	1	2	3			всего
			а	б	в	
Макс. балл	1	2	1	2	2	8
Оценка						

Гидроборирование жидких алкенов проводили с помощью димера 9-борабицикло[3.3.1]нонана (обозначим $(RBH)_2$) в CCl_4 при $25\text{ }^\circ C$ ¹. Кинетику реакции изучали хроматографически, измеряя концентрацию непрореагировавшего алкена. Для циклопентена получена следующая кинетическая кривая (алкен и $(RBH)_2$ были взяты в стехиометрическом соотношении):

Время, с	0	298	1205	2713	4540	6297
$[C_5H_8]$, М	0.400	0.382	0.332	0.263	0.198	0.151

Далее для циклопентена и циклогексена была исследована зависимость начальной скорости реакции гидроборирования от начальной концентрации. Получены следующие данные:

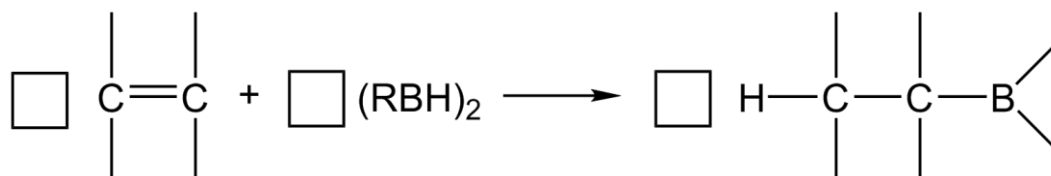
а) реакция с циклопентеном:

Начальная концентрация, М		Начальная скорость, М/с
C_5H_8	$(RBH)_2$	
0.400	0.150	$2.32 \cdot 10^{-5}$
0.200	0.150	$2.32 \cdot 10^{-5}$

б) реакция с циклогексеном:

Начальная концентрация, М		Начальная скорость, М/с
C_6H_{10}	$(RBH)_2$	
0.400	0.200	$5.78 \cdot 10^{-5}$
0.400	0.100	$4.09 \cdot 10^{-5}$
0.200	0.100	$2.04 \cdot 10^{-5}$

1. Составьте уравнение реакции гидроборирования алкенов – расставьте **все** коэффициенты в схеме:



(1 балл)

2. Для каждого алкена определите порядок реакции по каждому реагенту и константу скорости реакции (2 балла).

¹ H.C.Brown et al. Hydroboration kinetics: Unusual kinetics for the reaction of 9-borabicyclo[3.3.1]nonane with representative alkenes // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1980, vol. 77, no. 2, pp. 698-702.

Фамилия _____

Порядок по C_5H_8 :	Порядок по $(RBH)_2$:	$k =$
Порядок по C_6H_{10} :	Порядок по $(RBH)_2$:	$k =$

3. Несмотря на различие кинетических уравнений, обе реакции протекают **по одному и тому же механизму** (три стадии), но с разными лимитирующими стадиями.

а) Предложите этот механизм (1 балл).

б) Используя квазистационарное приближение, выразите в общем случае скорость образования продукта через концентрации всех реагентов и (если потребуется) интермедиатов (2 балла).

в) **Для каждого алкена** укажите лимитирующую стадию и, опираясь на результат п. (б), докажите, что этот механизм соответствует кинетическим данным. Выразите опытную константу скорости через константы скорости отдельных стадий (2 балла).

а) Механизм:

б)

Фамилия _____

в) Реакция с циклопентеном.

Лимитирующая стадия:

$$k_{\text{оп}} =$$

Реакция с циклогексеном.

Лимитирующая стадия:

$$k_{\text{оп}} =$$

Фамилия _____

**Химическая и электрохимическая термодинамика
(9 баллов)**

№	1		2	3		всего
	а	б		а	б	
Макс. балл	3	1	2	1	2	9
Оценка						

1. При температуре 1396 К и общем давлении 1 бар степень диссоциации водяного пара на простые вещества равна $5.67 \cdot 10^{-5}$, а степень диссоциации диоксида углерода – на монооксид и молекулярный кислород – $1.55 \cdot 10^{-4}$.

а) Определите состав водяного газа, образовавшегося из равных количеств монооксида углерода и водяного пара при этих условиях. **(3 балла)**

б) Найдите парциальное давление молекулярного кислорода в системе, описанной в п. а) **(1 балл)**

а) Расчет:

Ответ:

б) Расчет:

Ответ:

Фамилия _____

2. При какой температуре степени диссоциации H_2O и CO_2 станут одинаковыми? (2 балла)

Расчет:

Ответ:

3. Вообразим топливный элемент, работающий на CO и кислороде.

а) Запишите уравнения полуреакций на катоде и аноде, если электролит обладает протонной проводимостью (1 балл).

б) Определите эдс цепи при температуре 350 К. (2 балла)

а)

б) Расчет:

Ответ:

Информация:

удельная теплота сгорания водорода (до газообразной воды) – 121 кДж/г,

удельная теплота сгорания CO – 10.1 кДж/г,

энтальпии и энтропии полагаем не зависящими от температуры

Растворимость H_2S в воде составляет 0.378 г на 100 г раствора при парциальном давлении газообразного H_2S над раствором 1 бар и температуре 298 К.

1. Оцените pH насыщенного раствора H_2S . Для кислоты H_2S : $K_{a1} = 8.9 \cdot 10^{-8}$, $K_{a2} = 1.0 \cdot 10^{-14}$.

pH = _____

2. Рассчитайте константу равновесия $\text{H}_2\text{S}(\text{г}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{р-р})$ ($\text{М} \cdot \text{бар}^{-1}$).

$K =$ _____

В атмосферном воздухе концентрация H_2S может достигать 0.01 мг/м^3 . Считайте, что при такой концентрации сероводорода над раствором H_2S из него не выделяется.

3. Рассчитайте значение pH в 0.001 М свежеприготовленном растворе Na_2S .

pH = _____

4. Какова равновесная концентрация сероводорода в таком растворе? Каково равновесное давление p сероводорода над раствором при такой концентрации? Каково пороговое значение давления сероводорода, при котором он перестает/начинает выделяться из раствора? Будет ли выделяться H_2S из этого раствора?

Расчеты

$[H_2S] = \text{_____ М.}$ $p = \text{___ бар.}$ Будет / не будет выделяться (ненужное зачеркнуть).

5. Каким станет pH раствора после длительного стояния его на воздухе до прекращения выделения H_2S (т.е. 0.01 мг/м^3)? Испарением воды и поглощением газов из воздуха пренебречь.

pH = _____

6. Определите концентрации Na_2S , $NaHS$ и $NaOH$ в полученном растворе.

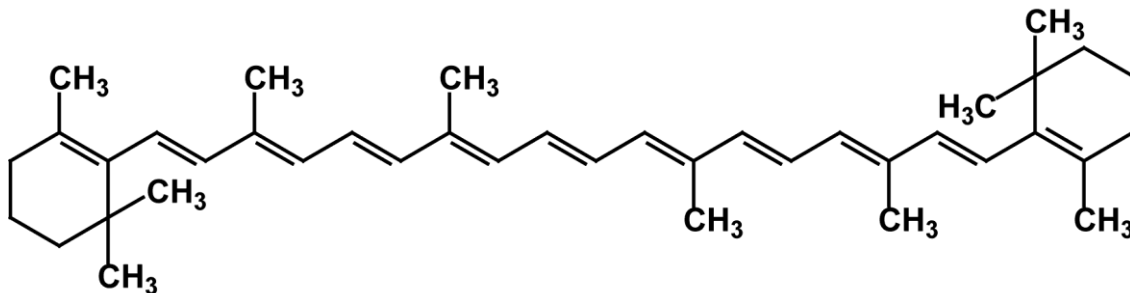
Расчет

Вещество	Концентрация
Na_2S	
$NaHS$	
$NaOH$	

Квантовая механика (8.5 баллов)

№	1	2	3	4	всего
Макс.балл	2	2.5	2	2	8.5
Балл					

1. Переход из основного в первое возбужденное состояние бета-каротина



вызывается светом с длиной волны 470 нм. Считая, что π -электроны в этом веществе подчиняются модели «частица в ящике», рассчитайте длину ящика.

Расчет:

Ответ: $L =$ _____

2.a. В двумерном потенциальном ящике уровни с квантовыми числами $(n_x, n_y) = (5, 6)$ и $(10, 3)$ вырождены. Как соотносятся между собой стороны L_x и L_y ?

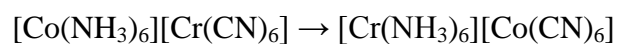
Расчет:

Ответ: $L_x / L_y =$ _____

2.б. Приведите квантовые числа для любой другой пары вырожденных состояний в этом же ящике.

3. Металл **M**, принадлежащий первому ряду переходных элементов, образует три соединения: K_4MO_4 , K_3MO_4 и K_2MO_4 , характеризующиеся магнитными моментами 4.7, 3.7 и 2.8 магнетонов Бора (в расчете на один атом **M**), соответственно. Определите металл **M** и нарисуйте схему распределения *d*-электронов **M** по орбиталям (с учетом их расщепления) для каждого соединения.

4. Пользуясь теорией кристаллического поля, рассчитайте тепловой эффект реакции



Энергии расщепления *d*-орбиталей в ионах таковы:

$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	22900 cm^{-1}	$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$	21500 cm^{-1}
$[Cr(CN)_6]^{3-}$	26600 cm^{-1}	$[Co(CN)_6]^{3-}$	34800 cm^{-1}

Расчет:

Ответ: _____ см⁻¹

Справочная информация

Постоянная Планка

$$h = 2\pi\hbar = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

Масса электрона

$$m_e = 9.109 \cdot 10^{-31} \text{ кг}$$

Скорость света

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

Энергия состояния в потенциальном ящике

$$E[n_x, n_y, \dots] = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \dots \right)$$

Магнитный момент (в магнетонах Бора)

$$\mu = \sqrt{n(n+2)}, \text{ где } n - \text{ число неспаренных электронов}$$