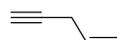
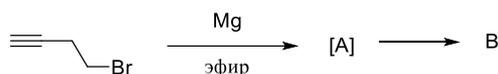


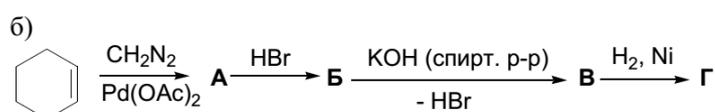
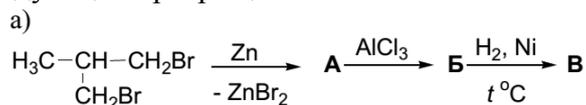
- Получите, исходя из бензола, в соответствии с правилами ориентации, следующие соединения: а). все изомерные трихлорметилнитробензолы; б). 2-метил-5-бромбензолсульфо кислоту.
- Получите, исходя из бензола, в соответствии с правилами ориентации, следующие соединения: а). 3-бром-4-метилбензойную кислоту б). все изомерные нитрохлорбензолы.
- Расположите приведенные ниже ароматические соединения в ряд по ослаблению реакционной способности их в реакциях электрофильного замещения. Дайте объяснения на основании электродонорного или электроакцепторного влияния заместителей: а). ацетанилид, анилин, нитробензол, хлорбензол; б). бензальдегид, толуол, резорцин, фенол.
- Расположите приведенные ниже ароматические соединения в ряд по ослаблению реакционной способности их в реакциях электрофильного замещения. Дайте объяснения на основании электродонорного или электроакцепторного влияния заместителей: а). *m*-ксилол, хлорбензол, *m*-дихлорбензол, толуол б). *m*-бензолдикарбоновая кислота, *m*-нитробензойная кислота, бензойная кислота, *n*-гидроксибензойная кислота.
- Вещество состава  $C_8H_9Cl$  было подвергнуто хлорированию на свету при нагревании. При этом получилось вещество состава  $C_8H_8Cl_2$ . При окислении исходного вещества получилась *n*-хлорбензойная кислота. Определите строение исходного вещества и напишите все реакции.
- Вещество состава  $C_{10}H_{14}$  было подвергнуто окислению. Получился один из изомеров двухосновной ароматической кислоты. При нитровании вещества  $C_{10}H_{14}$  нитрующей смесью получился один изомер моонитропроизводного. Каковы структурные формулы исходного вещества, двухосновной кислоты и моонитропроизводного? Все реакции напишите.
- Углеводород состава  $C_{10}H_{14}$  при окислении дает бензойную кислоту, при ацилировании по Фриделю-Крафтсу – два изомера в соотношении 50:1. Определите структурную формулу углеводорода, если известно, что он имеет асимметрический атом углерода.
- Предложите последовательность превращений бензола в *m*-хлорбензилхлорид и *m*-хлорбензойную кислоту. Укажите реагенты и условия протекания реакций.
- а) Напишите продукт присоединения молекулярного брома (1 экв.) к следующему соединению:



- Каким образом можно превратить дибутилацетилен в *цис*-дибутилэтилен?
- Осуществите гидратацию этилацетилена против правила Марковникова.
- Заполните схему превращений (соединения А и В - изомеры):

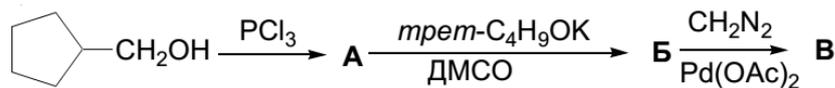


- Осуществите следующие превращения:

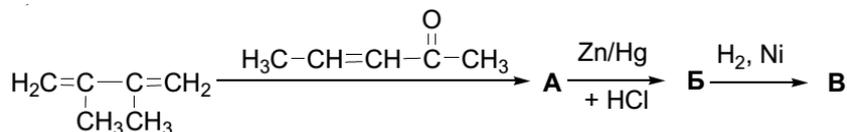


11. Осуществите следующие превращения:

а)

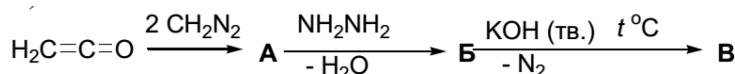


б)

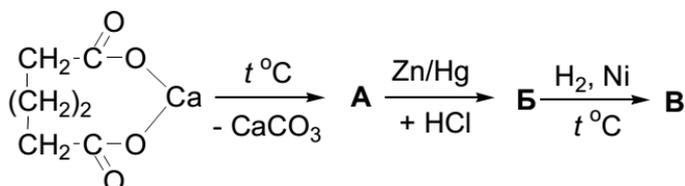


12. Осуществите следующие превращения:

а)

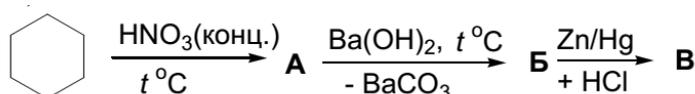


б)

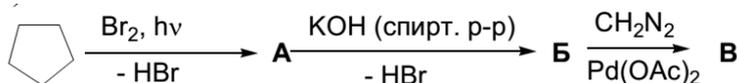


13. Осуществите следующие превращения:

а)



б)



14. Углеводород состава  $\text{C}_6\text{H}_{10}$  дает при гидрировании 2-метилпентан, в условиях реакции Кучерова присоединяет одну молекулу воды с образованием кетона, не реагирует с аммиачным раствором хлорида одновалентной меди. Каково строение этого углеводорода? Все указанные реакции приведите.

15. Из ацетилена было получено вещество состава  $\text{C}_4\text{H}_4$ . При взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра оно давало  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Ag}$ , при гидрировании – бутан, при гидрохлорировании одним молекул  $\text{HCl}$  –  $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ , полимеризующееся в  $(-\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}-)_n$ . Определите строение углеводорода. Напишите реакции его получения и всех превращений.

16. Вещество состава  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$  не дает осадка при взаимодействии с аммиачным раствором оксида серебра и хлорида одновалентной меди. При частичном гидрировании на неактивном платиновом катализаторе из него получается продукт  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ , который при озонлизе с последующим восстановительным расщеплением дает метилэтилуксусный альдегид. Определите строение углеводорода, дайте ему название. Напишите все реакции.

17. Почему при взаимодействии стильбена (1,2-дифенилэтилена) с бромом в среде метилового спирта наряду с соответствующим дибромпроизводным образуется 2-бром-1-метокси-1,2-дифенилэтан? Как можно объяснить, что при протекании реакции в среде

метилового спирта, содержащего бромид натрия, выход 2-бром-1-метокси-1,2-дифенилэтана ниже, чем при использовании в качестве растворителя чистого спирта?

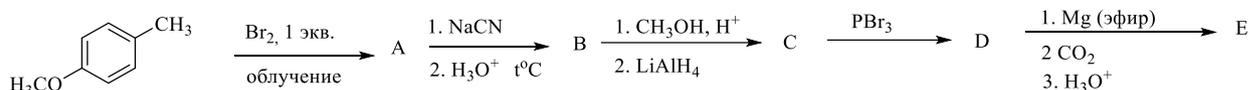
18. Смесь нескольких изомерных алкенов подвергли озонированию. После гидролиза озонидов получили ацетон и следующие альдегиды: муравьиный, уксусный, пропионовый и масляный. Плотность паров исходной смеси по водороду равна 35. Из каких соединений состояла исследуемая смесь? Приведите структурные формулы и названия алкенов.

19. Напишите схемы получения: а) изопропилового спирта из 1-хлорпропана; б) пропилового спирта из 2-хлорпропана; в) пропионовой кислоты из этилена.

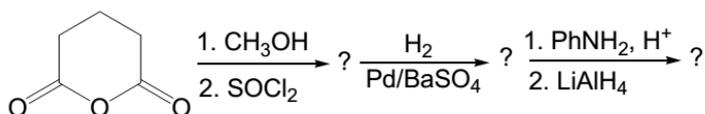
20. В результате окисления кетокислоты **A** состава  $C_5H_8O_3$   $KMnO_4$  в кислой среде при нагревании была получена смесь уксусной, янтарной и малоновой кислот. При восстановлении кетокислоты **A**  $NaBH_4$  получено соединение, которое при нагревании ( $160^\circ C$ ) образует циклический продукт. Напишите упомянутые в задаче вещества и реакции.

21. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их кислотности:  $\alpha$ -хлорфенилуксусная кислота, *n*-хлорфенилуксусная кислота, фенилуксусная кислота, фенол, *n*-нитрофенол, бензиловый спирт.

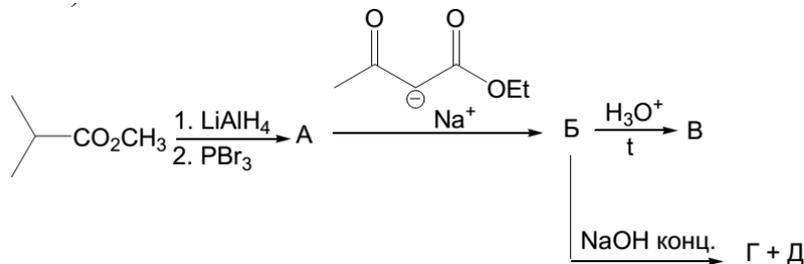
22. Укажите строение продуктов в следующих цепочках превращений:



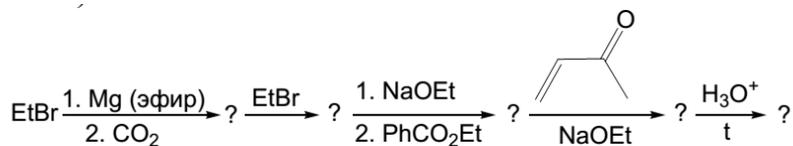
23. Укажите строение продуктов в следующих цепочках превращений:



24. Укажите строение продуктов в следующих цепочках превращений:



25. Укажите строение продуктов в следующих цепочках превращений:

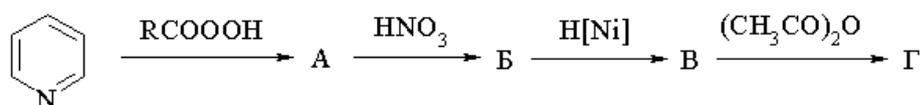


26. Напишите реакции диметилкетена с: (а) водой, (б) 1-пропанолом, (в) фенолом, (г) метиламином, (д) анилином, (е) уксусной кислотой.

27. Из этилацетата и неорганических реагентов получите ацетонилацетон.

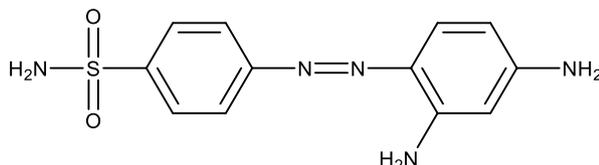
28. Предложите схему синтеза 3-этилпентанона-2 с использованием ацетоуксусного эфира.

29. Осуществите превращения:

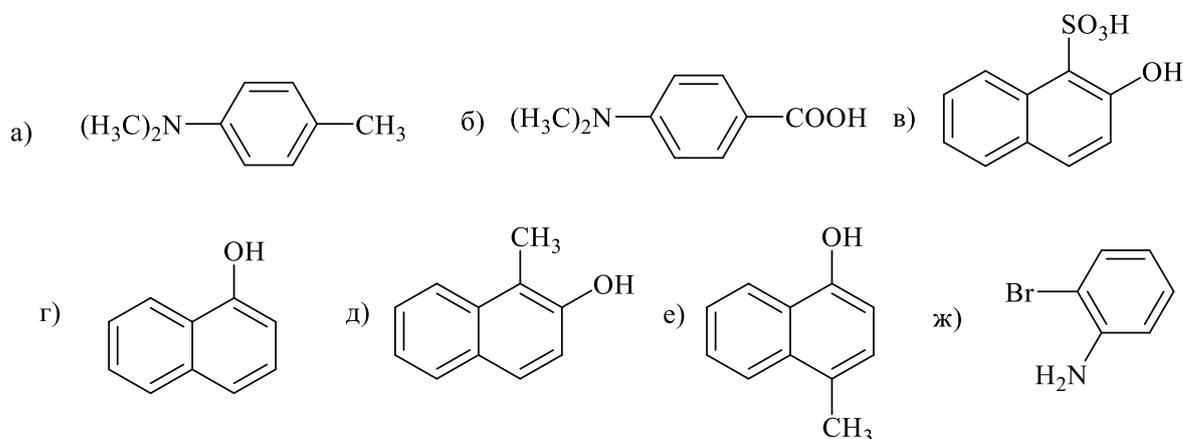


30. Используя в качестве исходного вещества ацетоуксусный эфир, синтезируйте 2,5-диметилтиофен.

31. Получите 2,3,4,5-тетраметилфуран из неорганических реагентов и метанола.  
 32. Из индола получите 5-индолилкарбовую кислоту.  
 33. Получите изониазид (гидразид пиридин-4-карбовой кислоты) из пиридина.  
 34. Получите витамин РР (никотинамид) из пиридина.  
 35. Расположите перечисленные ниже амины в порядке уменьшения легкости их диазотирования: *n*-толуидин, *n*-нитроанилин, 2,4-динитроанилин, 2,4-диметиланилин. Дайте объяснение.  
 36. Предложите способ получения красного стрептоцида из бензола.

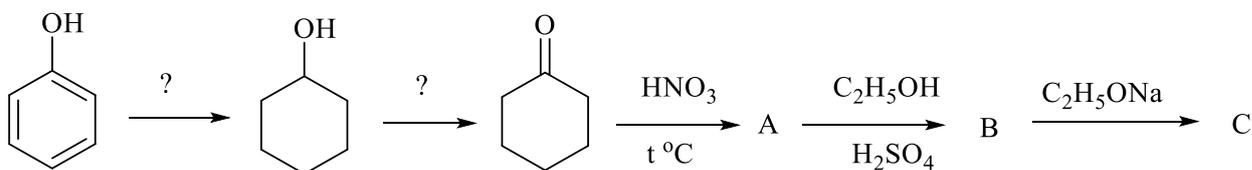


37. Напишите, какие азосоединения получаются при сочетании хлорида фенилдиазония со следующими азокомпонентами:

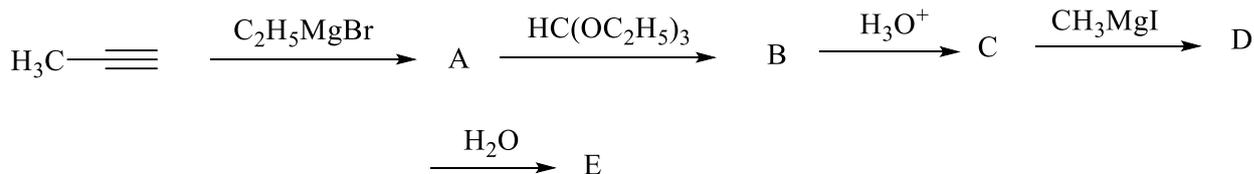


В какой среде следует проводить реакцию в каждом случае?

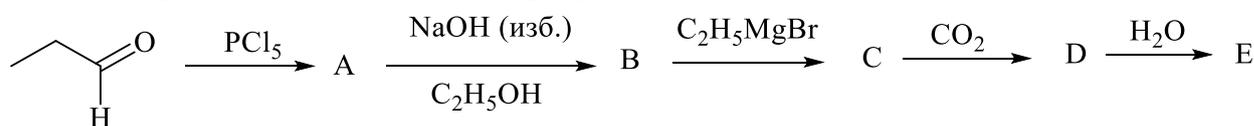
38. Получите из бензола и неорганических реагентов 4,4'-дииоддифенил.  
 39. Получите из бензола и неорганических реагентов 1,2,3-трибромбензол.  
 40. Получите из бензола и неорганических реагентов *n*-бромбензойную кислоту.  
 41. Получите из бензола и неорганических реагентов пентабромбензол.  
 42. Напишите реакции:



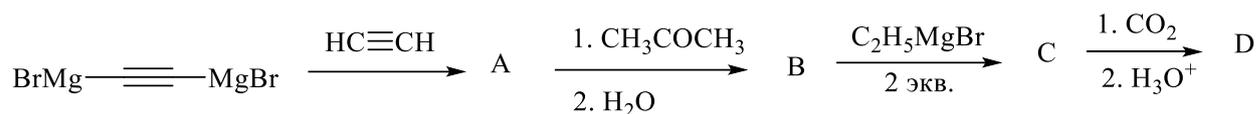
43. Расшифруйте схемы следующих превращений:



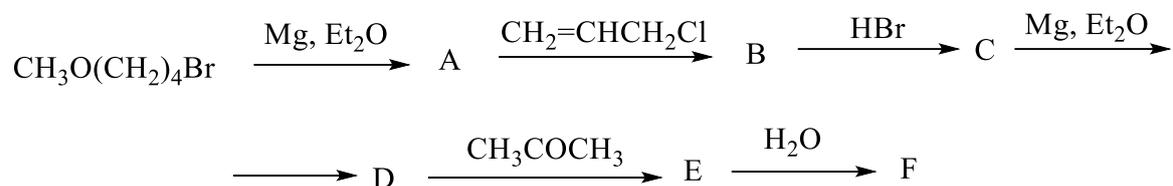
44. Расшифруйте схемы следующих превращений:



45. Расшифруйте схемы следующих превращений:



46. Расшифруйте схемы следующих превращений:



47. Используя любые органические и неорганические вещества, не содержащие меченых атомы, и  $\text{CaC}^{14}\text{O}_3$ , получите без потерь активности следующие соединения:

а). бутанон-2 (3- $\text{C}^{14}$ )

б). пентен-1 (5- $\text{C}^{14}$ ).

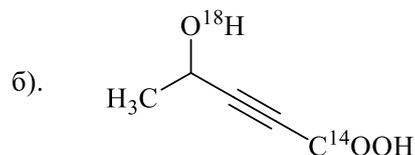
48. Используя любые органические и неорганические вещества, не содержащие меченых атомы, и  $\text{CaC}^{14}\text{O}_3$ , получите без потерь активности следующие соединения:

а). пентанон-2 (2,4- $\text{C}^{14}$ )

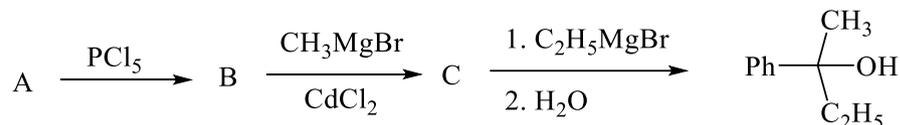
б). стирол ( $\alpha, \beta$ - $\text{C}^{14}$ ).

49. Синтезируйте соединения, содержащие одновременно  $\text{O}^{18}$  и  $\text{C}^{14}$  (доступны  $\text{CaC}^{14}\text{O}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}^{18}$ ):

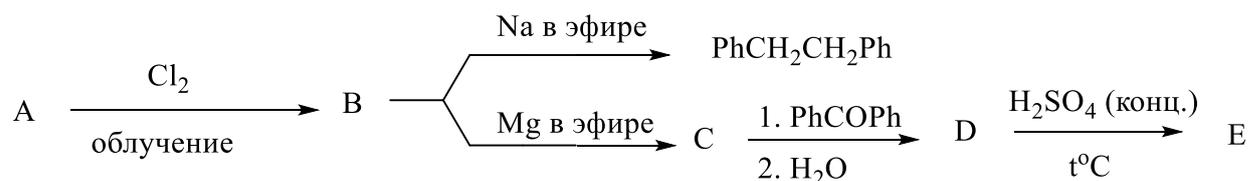
а).  $\text{CH}_3\text{C}^{14}\text{H}_2\text{O}^{18}\text{H}$



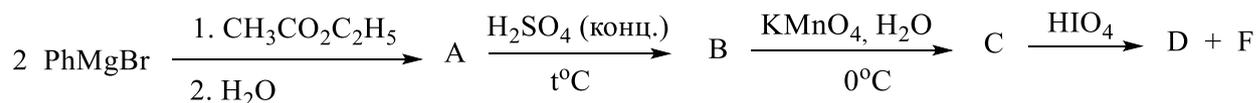
50. Расшифруйте схемы следующих превращений:



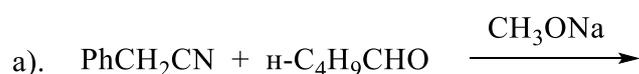
51. Расшифруйте схемы следующих превращений:



52. Расшифруйте схемы следующих превращений:



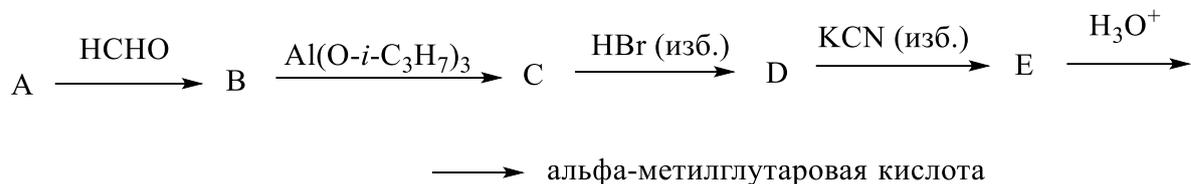
53. Каково основное направление следующих реакций:



54. Каково основное направление следующих реакций:



55. Расшифруйте следующую схему превращений:



56. На диэтиловый эфир адипиновой кислоты последовательно действовали этилатом натрия, металлическим натрием, иодистым метилом. Часть полученного продукта подвергли кислотному расщеплению, а часть - кетонному расщеплению. Напишите схемы реакций.

57. Расположите приведенные ниже соединения в порядке увеличения скорости образования циангидринов: ацетон,  $\alpha$ -хлорпропионовый альдегид, хлораль. Напишите схемы этих реакций.

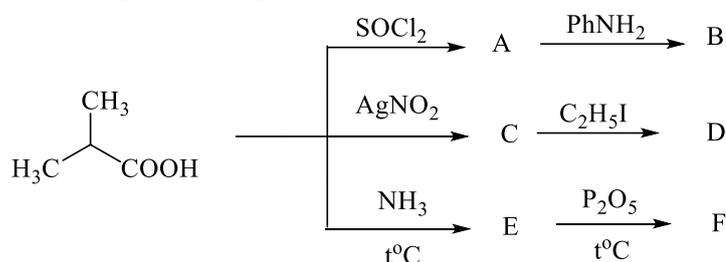
58. Исходя из толуола и неорганических реагентов получите дибензилкетон.

59. Исходя из толуола и неорганических реагентов получите бензилбензоат.

60. Получите метиловый эфир циануксусной кислоты из метанола и любых неорганических реагентов.

61. Получите глутаровую кислоту а). синтезом Гриньяра; б). нитрильным синтезом; в). из малонового эфира.

62. Напишите следующие уравнения реакций:



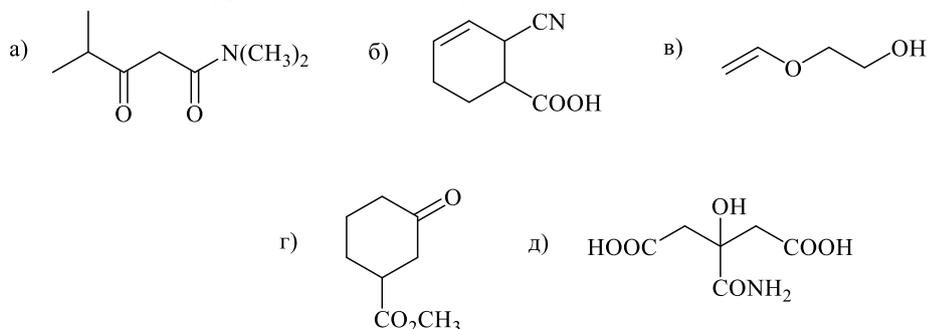
63. Установите строение соединения состава  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ , которое после кипячения с водным раствором KOH превращается в два вещества:  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{K}$  и  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ . Из  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{K}$  электролизом получен гексан, а из  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  под воздействием серной кислоты - изобутилен. Все реакции напишите.

64. Синтезируйте из циклогенсанола: а). циклогексанкарбоновую кислоту; б). нитрил циклогенсен-3-карбоновой кислоты. Напишите уравнения соответствующих реакций.

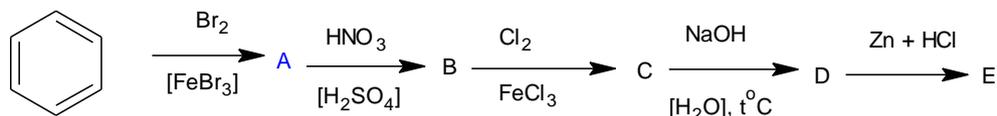
65. При нагревании с серной кислотой неопентиловый спирт образует непредельный углеводород, который в результате озонолиза с последующим восстановительным расщеплением (Zn, AcOH) превращается в ацетон и ацетальдегид. Предложите структуру этого углеводорода, механизм его образования и уравнение реакции озонолиза.

66. Относительная реакционная способность  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -водородных атомов в реакции радикального хлорирования нитрила масляной кислоты соответственно равна 0.04:3.1:1. Каково соотношение (в процентах) количеств  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -хлорзамещенных нитрилов в продуктах хлорирования?

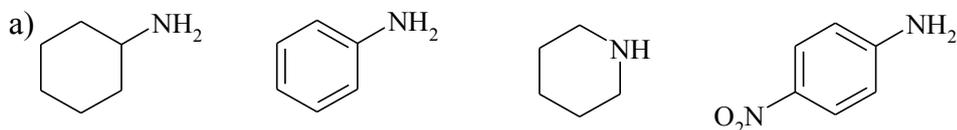
67. При нитровании изобутана азотной кислотой в газовой фазе при 450 °С образуется 65% первичного и 7% третичного нитросоединения (остальное составляют продукты деструкции). Каковы в этих условиях относительные скорости замещения первичного и третичного водорода? Как объяснить наблюдаемый результат.
68. Из пропилена и неорганических реагентов получите изопропиловый эфир пропионовой кислоты. Приведите уравнения соответствующих реакций.
69. Назовите по номенклатуре ИЮПАК следующие соединения:



70. Из бензофенона и неорганических реагентов получите бензойную кислоту, анилин, бензонитрил.
71. При озонлизе углеводорода  $C_9H_{16}$  были получены формальдегид, уксусный альдегид и дикетон  $C_6H_{10}O_2$  в молярном соотношении 1:1:1. Для установления строения дикетона он был введен в реакцию с избытком метилмагнийиодида; продукт этой реакции при нагревании с гидросульфатом калия дал в основном 2,5-диметилгексадиен-2,4. Установите строение исходного углеводорода, напишите уравнения реакций.
72. Установите строение вещества  $C_7H_{12}O$ , если при его окислении диоксидом селена образуется смесь двух веществ  $C_7H_{10}O_2$ , а при действии горячей концентрированной азотной кислоты - смесь 2- и 3-метиладипиновых кислот.
73. Расшифруйте схему химических превращений и назовите все продукты реакции:

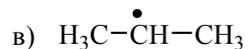
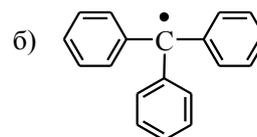
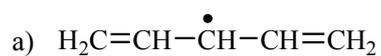


74. Какие продукты образуются при взаимодействии пропилена с: 1)  $KMnO_4$  в нейтральной среде при низкой температуре; 2)  $KMnO_4$  в кислой среде при повышенной температуре; 3) дибораном с последующей обработкой уксусной кислотой.
75. Расположите амины в порядке увеличения их основности, ответ объясните.



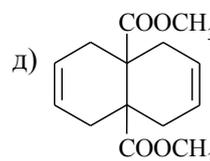
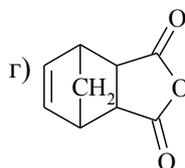
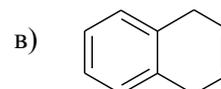
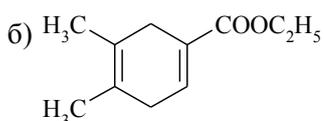
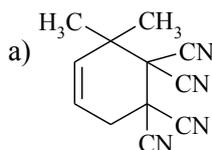
76. Напишите реакции циклопентанкарбальдегида со следующими веществами: а) бисульфит натрия; б) диэтиламин; в) метилмагниййодид; г) анилин.

77. Расположите следующие радикалы в порядке возрастания их стабильности (ответ поясните):

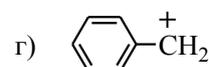
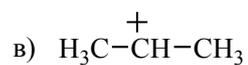
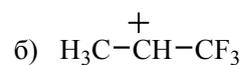
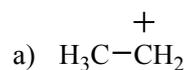


78. Расположите в порядке увеличения скорости взаимодействия с  $\text{HBr}$  следующие соединения (ответ аргументируйте): этилен, бутен-1, трифторметилэтилен, пентен-2.

79. Определите, из каких диенов и диенофилов были синтезированы указанные соединения:



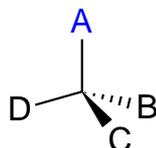
80. Расположите следующие карбокатионы в порядке возрастания их стабильности (ответ поясните):



## Задачи к междисциплинарному экзамену

### Пространственное строение молекул

1. Изобразите энантимеры глицеринового альдегида в виде стереохимических проекций и проекций Фишера. Для стереохимических проекций используйте следующую форму:



2. Сколько пространственных изомеров имеет винная кислота? Изобразите их в виде проекций Фишера и в виде стереохимических проекций.

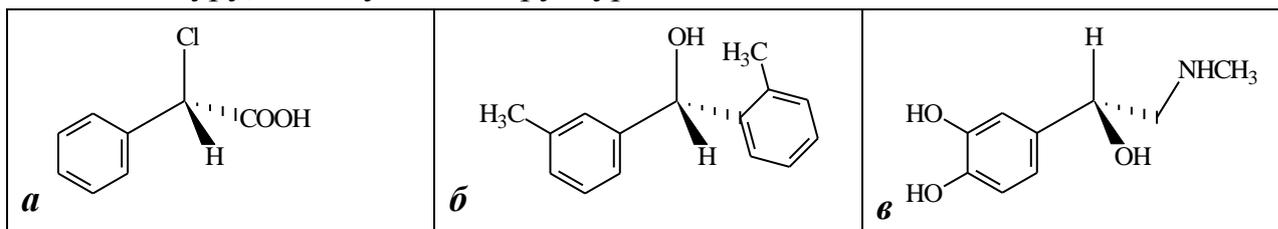
3. Изобразите структуру *мезо*-винной кислоты с помощью проекций Фишера и её конформеры с помощью проекций Ньюмена. Какие конформеры *мезо*-винной кислоты хиральны? Почему *мезо*-винная кислота оптически не активна?

4. Изобразите с помощью проекций Ньюмена структуры заторможенных конформаций 1,2-дихлорэтана и укажите наиболее устойчивый конформер.

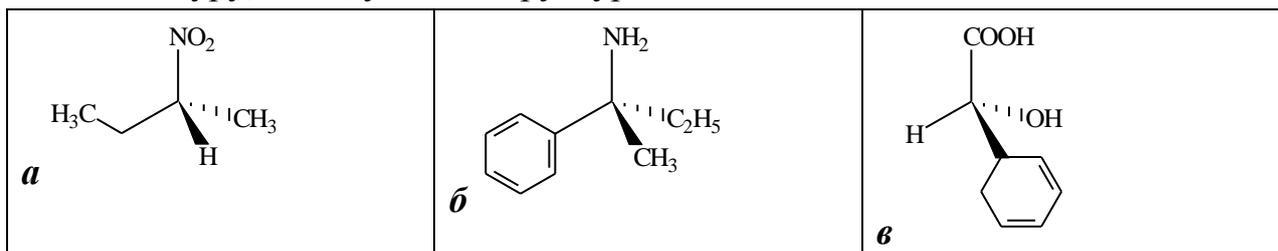
5. Изобразите с помощью проекций Ньюмена структуры заторможенных конформаций этиленгликоля и укажите наиболее устойчивый конформер.

6. Изобразите с помощью проекций Ньюмена структуры заторможенных конформаций 1,2-дибромэтана и укажите наиболее устойчивый конформер.

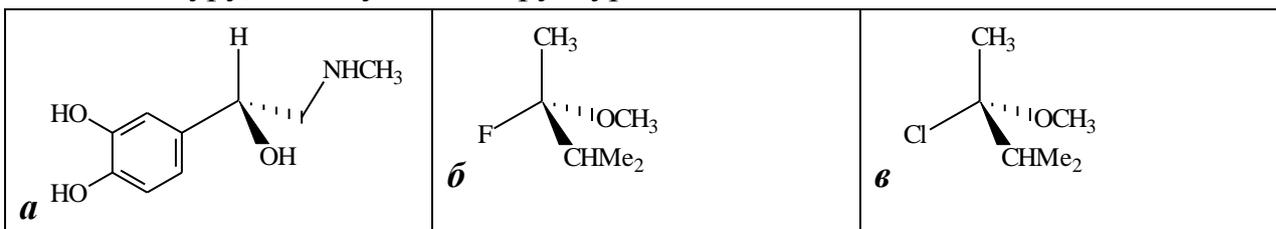
7. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



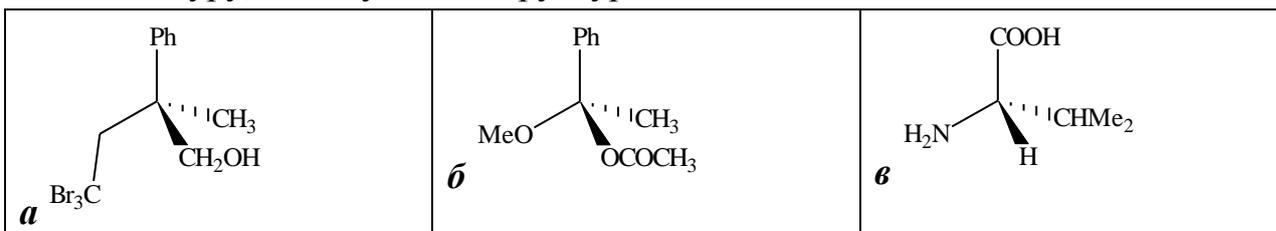
8. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



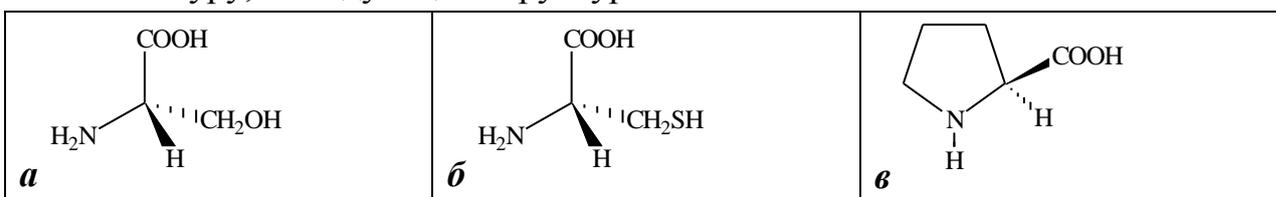
9. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



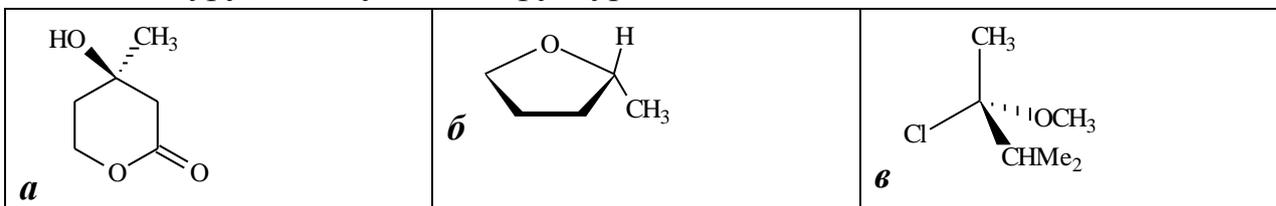
10. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



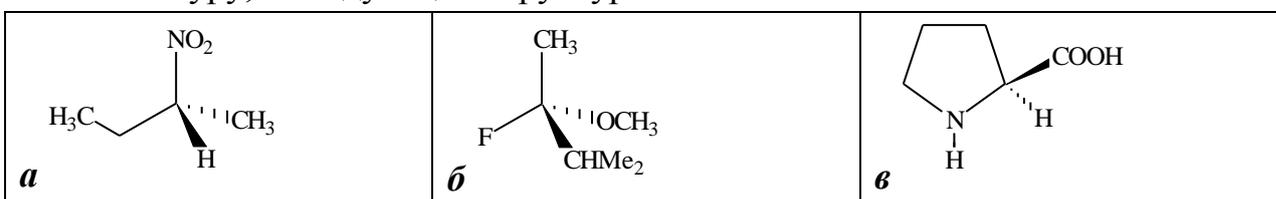
11. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



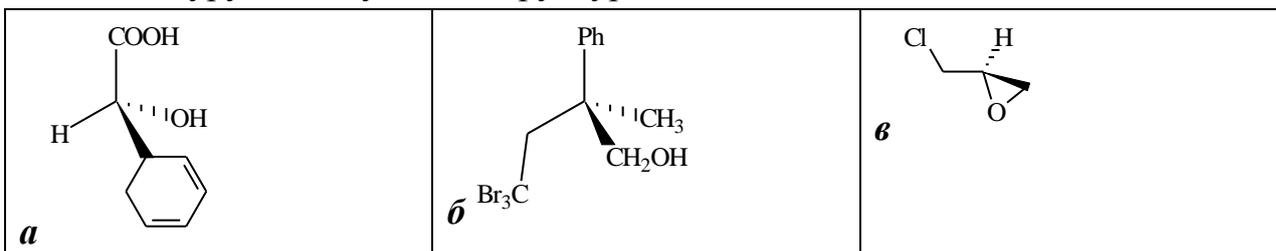
12. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



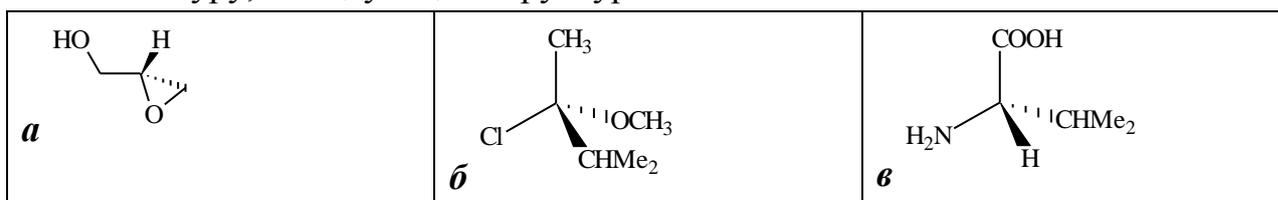
13. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



14. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



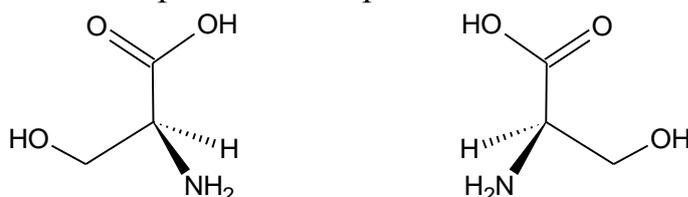
15. Обозначьте конфигурации асимметрических атомов, используя R/S-номенклатуру, в следующих структурах:



16. Обозначьте конфигурацию асимметрических атомов энантиомеров аланина по R/S-номенклатуре, изобразите их проекции Фишера и укажите отнесение энантиомеров к D- и L-рядам:



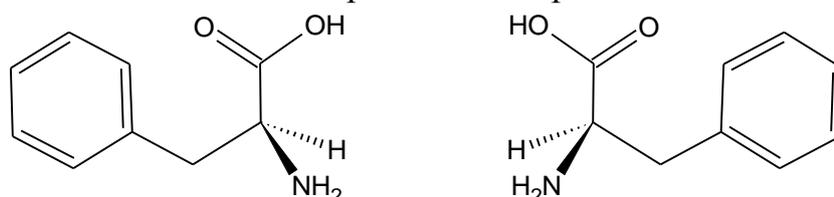
17. Обозначьте конфигурацию асимметрических атомов энантиомеров серина по R/S-номенклатуре, изобразите их проекции Фишера и укажите отнесение энантиомеров к D- и L-рядам:



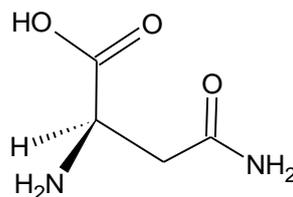
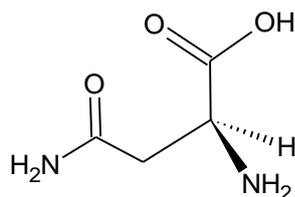
18. Обозначьте конфигурацию асимметрических атомов энантиомеров цистеина по R/S-номенклатуре, изобразите их проекции Фишера и укажите отнесение энантиомеров к D- и L-рядам:



19. Обозначьте конфигурацию асимметрических атомов энантиомеров фенилаланина по R/S-номенклатуре, изобразите их проекции Фишера и укажите отнесение энантиомеров к D- и L-рядам:



20. Обозначьте конфигурацию асимметрических атомов энантиомеров аспарагина по R/S-номенклатуре, изобразите их проекции Фишера и укажите отнесение энантиомеров к D- и L-рядам:



21. Изобразите стереохимическую проекцию соединения и укажите, хиральна молекула или нет:

а) $(2R,3R)$ -2,3-дибромпентан	б) $(3R,4S)$ -3,4-дибромгексан
в) $(2R,3S)$ -2,3-дибромгексан	

22. Изобразите стереохимическую проекцию соединения и укажите, хиральна молекула или нет:

а) $(2R,3R)$ -2,3-дихлорбутан	б) $(2R,3S)$ -2,3-дихлорбутан
в) $(2R,3S)$ -2-бром-3-хлорбутан	

23. Изобразите стереохимическую проекцию соединения и укажите, хиральна молекула или нет:

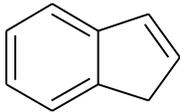
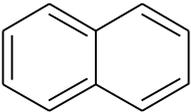
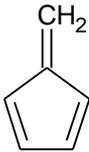
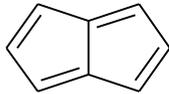
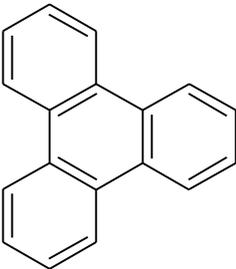
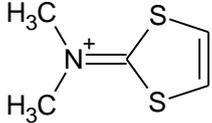
а) $(1R, 2S)$ -1,2-циклогександиол	б) $(1R, 3R)$ -1,3-циклогександиол
в) <i>цис</i> -1,4-циклогександиол	

24. Изобразите стереохимическую проекцию соединения и укажите, хиральна молекула или нет:

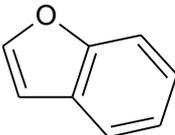
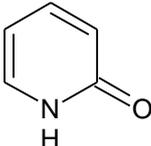
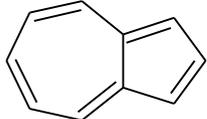
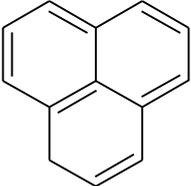
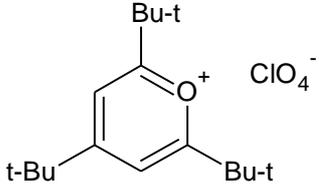
а) $(1R, 2R)$ -1,2-циклогександиол	б) $(1R, 3S)$ -1,3-циклогександиол
в) <i>транс</i> -1,4-циклогександиол	

### Квантовая химия

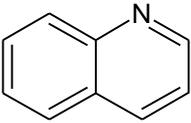
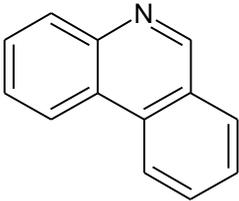
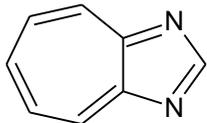
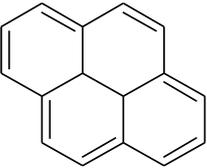
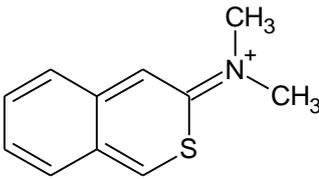
1. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:

a) 	б) 	в) 
г) 	д) 	е) 

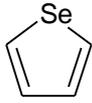
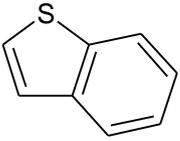
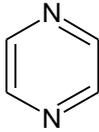
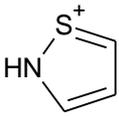
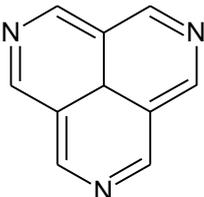
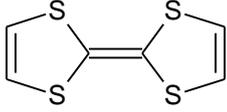
2. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:

a) 	б) 	в) 
г) 	д) 	е) 

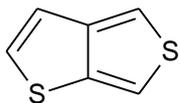
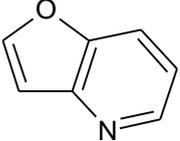
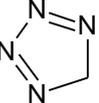
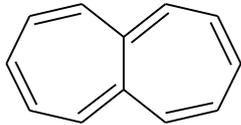
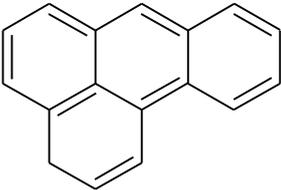
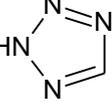
3. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:

a) 	б) 	в) 
г) 	д) 	е) 

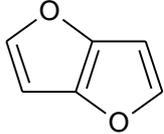
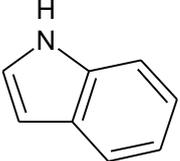
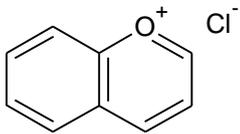
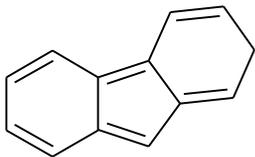
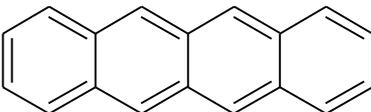
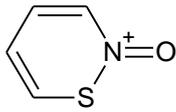
4. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:

а) 	б) 	в) 
г) 	д) 	е) 

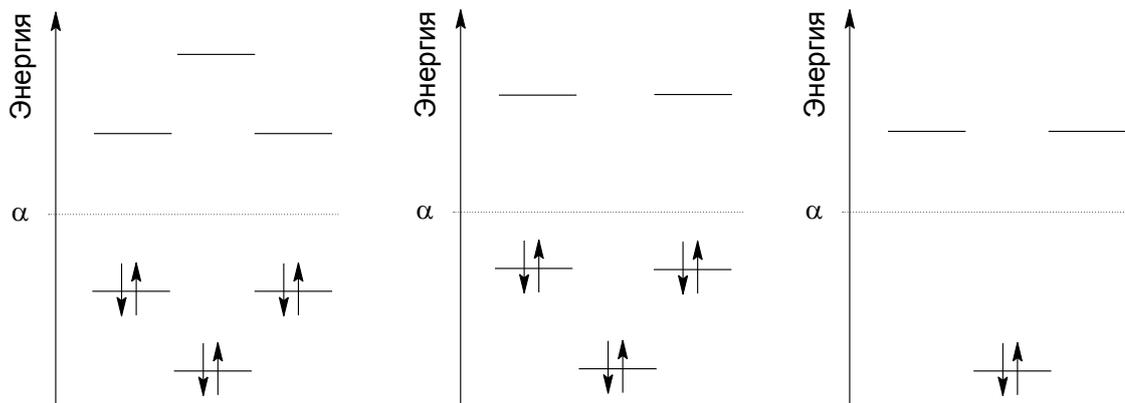
5. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:

а) 	б) 	в) 
г) 	д) 	е) 

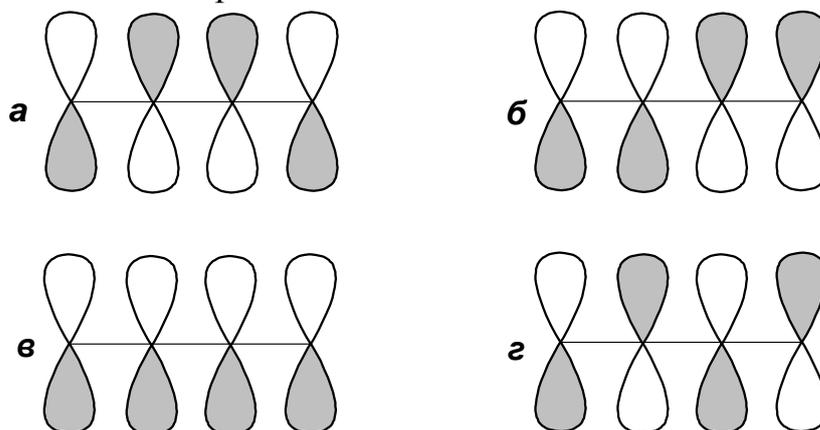
6. Сформулируйте правило ароматичности Хюккеля и определите, какие из соединений являются ароматическими:

а) 	б) 	в) 
г) 	д) 	е) 

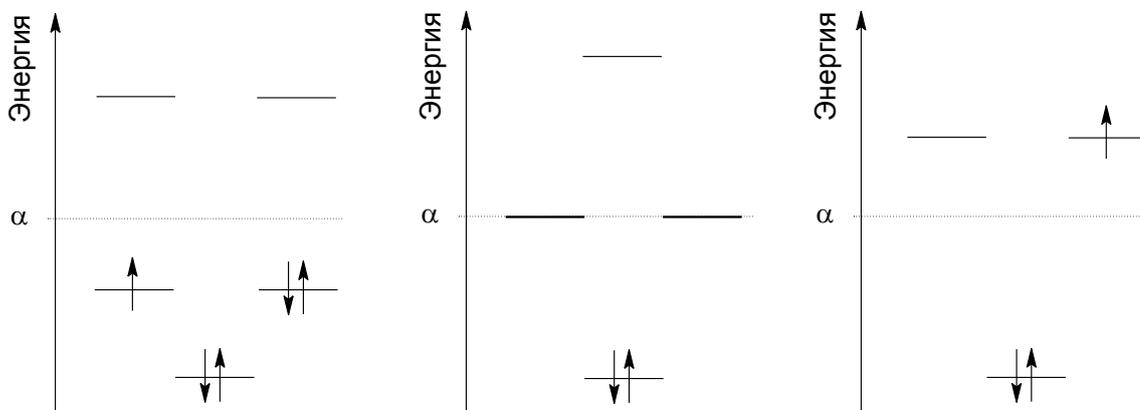
7. Изобразите структуры молекул, для которых приведены следующие энергетические диаграммы  $\pi$ -электронных уровней и укажите, какие из них являются ароматическими:



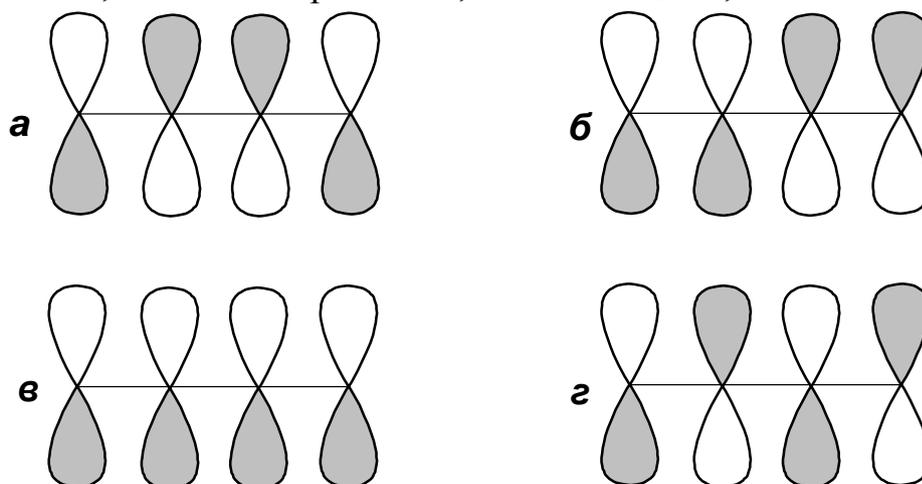
8. Укажите, для какой молекулы приведены следующие молекулярные орбитали, расставьте их в порядке возрастания энергии и приведите их классификацию по симметрии:



9. Изобразите структуры молекул, для которых приведены следующие энергетические диаграммы  $\pi$ -электронных уровней и укажите, какие из них являются ароматическими:



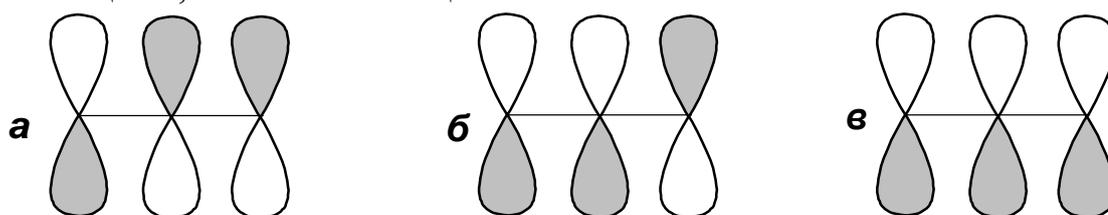
10. Расположите молекулярные орбитали 1,3-бутадиена в порядке возрастания их энергии и укажите, какие из орбиталей являются симметричными, антисимметричными, связывающими, антисвязывающими:



11. Расположите молекулярные орбитали этилена в порядке возрастания их энергии и укажите, какие из орбиталей являются симметричными, антисимметричными, связывающими, антисвязывающими:



12. Расположите молекулярные орбитали аллильного катиона в порядке возрастания их энергии и укажите, какие из орбиталей являются связывающими, антисвязывающими:



13. Расположите термы атома углерода в порядке возрастания энергии и укажите мультиплетность каждого терма:

$^1D$ , ( $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ),  $^1S$ .

14. Расположите термы атома кислорода в порядке возрастания энергии и укажите мультиплетность каждого терма:

$^1D$ , ( $^3P_2$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_0$ ),  $^1S$ .

15. Расположите термы атома азота в порядке возрастания энергии и укажите мультиплетность каждого терма:

$^2D$ ,  $^2P$ ,  $^4S$ .

16. Укажите количество базисных функций, используемых в расчёте методом Хартри-Фока в минимальном базисном наборе и в базисе 6-31G, для следующих молекул:

а)  $\text{H}_2$ , б)  $\text{CH}_4$ , в)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ , г)  $\text{HF}$ .

17. Укажите количество базисных функций, используемых в расчёте методом Хартри-Фока в минимальном базисном наборе и в базисе 6-31G, для следующих молекул:

а)  $\text{H}_2\text{O}$ , б)  $\text{CH}_3\text{F}$ , в)  $\text{LiH}$ , г)  $\text{BH}_3$ .

18. Укажите количество базисных функций, используемых в расчёте методом Хартри-Фока в минимальном базисном наборе и в базисе 6-31G, для следующих молекул:

а)  $\text{NH}_3$ , б)  $\text{CH}_3\text{OH}$ , в)  $\text{LiF}$ , г)  $\text{B}_2\text{H}_6$ .

19. Отметьте верные утверждения:

- а) метод Хартри-Фока использует одноэлектронное приближение,
- б) метод Хартри-Фока является методом самосогласованного поля,
- г) метод Хартри-Фока является корреляционным методом.

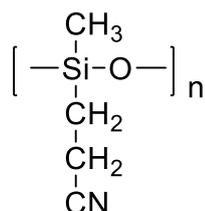
20. Отметьте верные утверждения:

- а) метод Хартри-Фока использует ододетерминантное приближение,
- б) метод Хартри-Фока является методом самосогласованного поля,
- г) метод Хартри-Фока не является корреляционным методом.

21. Отметьте верные утверждения:

- а) метод Хартри-Фока является многодетерминантным,
- б) метод Хартри-Фока относится к вариационным методам,
- г) метод Хартри-Фока не является корреляционным методом.

1. Напишите формулу сополимера бутадиена и акрилонитрила. Как будет изменяться температура стеклования у статистических сополимеров бутадиена и акрилонитрила при содержании мономерных звеньев акрилонитрила 16, 30 и 40 %.
2. Приведите структурные формулы основных продуктов деполимеризации полидиметилсилоксана в присутствии гидроксида калия.
3. Вычислите, в какой степени следует разбавить растворителем реакционную смесь при радикальной полимеризации, чтобы начальная скорость реакции уменьшилась на 45 %.
4. Напишите формулу блок-сополимера, образующегося при взаимодействии 3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-диола с полиэтиленгликолем.
5. Полимеризация винилацетата проводится в растворе, содержащем 0.01 моль/л ингибитора. Зная константу ингибирования (11.2) вычислите максимально возможную степень полимеризации винилацетата. Концентрация мономера 2 моль/л.
6. Предложите способ получения привитого сополимера, основная цепь которого построена из мономерных звеньев, образованных этиленом, а боковые цепи – из мономерных звеньев, образованных стиролом. Напишите механизм реакции.
7. Вычислите среднечисловую степень полимеризации стирола в присутствии хлорного олова, если концентрация мономера в бензоле 1.0 моль/л, отношение констант роста и обрыва цепи  $k_p/k_o = 160$ ,  $C_M = 0.0188$ ,  $C_S = 0.022$ . Концентрация бензола 12 моль/л.
8. Предложите способ получения следующего полимера



исходя из метилдихлорсилана и акрилонитрила.

9. Рассчитайте молекулярную массу и степень полимеризации полиакрилонитрила, если при измерении осмотического давления для его растворов в диметилформамиде при 25 °С получены следующие данные:

$c, \text{ г/см}^3$	0.1	0.2	0.3	0.4
$\pi_o \times 10^4, \text{ атм}$	0.3	0.7	1.5	3.1

10. Напишите формулу продукта взаимодействия полиэтиленгликоля с 2,4-диизоцианато-1-метилбензолом.

11. При катионной полимеризации получен полимер со степенью полимеризации 4000. Как изменится степень полимеризации при увеличении концентрации катализатора в 2 раза? Ответ поясните.

12. Напишите механизм термоокислительной деструкции полистирола. Какие концевые функциональные группы будут у продуктов термоокислительной деструкции.

13. Расположите следующие мономеры в ряд по увеличению их активности в реакциях анионной полимеризации:



Ответ поясните.

14. Как изменится вязкость водного раствора полиакриловой кислоты при изменении pH от 4 до 8. Ответ поясните.

15. Приведите механизм полимеризации  $\alpha$ -метилстирола, инициированной нафталенидом натрия.

16. Сравните длину статистического сегмента Куна для следующих полимеров: поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, полифенилен, полидиметилсилоксан, полипропилен. Ответ поясните.

17. Предложите способ получения привитого сополимера, основная цепь которого построена из мономерных звеньев, образованных метилметакрилатом, а боковые цепи – из мономерных звеньев, образованных винилацетатом. Напишите механизм реакции.

18. Рассчитайте молекулярную массу и степень полимеризации поливинилхлорида, если для его растворов в циклогексаноне получены следующие значения удельной вязкости:

$C, \text{ г} / 100 \text{ см}^3$     0.15    0.20    0.25    0.30

$\eta_{\text{уд}}$                     0.22    0.32    0.42    0.52

Константы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для системы поливинилхлорид - циклогексанон имеют следующие значения:  $\alpha = 1.0$ ,  $K = 1.4 \times 10^{-6} \text{ л} / \text{ г}$ .

19. На первой стадии синтеза проводят поликонденсацию диметиладипината с небольшим избытком диэтиленгликоля в присутствии изопропилата титана. Затем продукт поликонденсации взаимодействует с  $\alpha, \omega$ -дихлорполисилоксаном



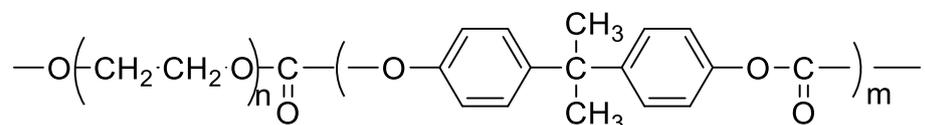
в присутствии триэтиламина. Напишите формулу образующегося блок-сополимера.

20. Определите среднечисловую молекулярную массу полидиметилсилоксана с концевыми гидроксильными группами, если при обработке 1 г полимера раствором метилмагниййодида в дибутиловом эфире выделилось 6.5 мл метана. Напишите уравнение реакции.

21. Продукт сополимеризации стирола и малеинового ангидрида обрабатывают метанолом. Напишите уравнения реакции и формулу образующегося полимера.

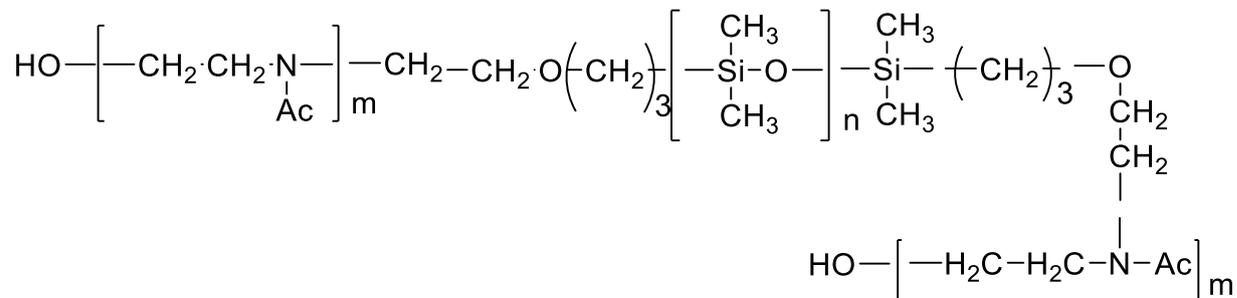
22. Дайте определение среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы. Рассчитайте среднечисловую и среднемассовую молярную массу, а также индекс полидисперсности полиизобутилена, если его смесь состоит из следующих фракций: 2 г с м.м. 750 000; 3 г с м.м. 325 000; 4 г с м.м. 200 000, 5 г с м.м. 120 000.

23. Предложите способ получения следующего блок-сополимера:



24. Дайте определение среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы. Полиизобутилен состоит из следующих фракций (масс.%/  $M_i$ ): 50 / 530000; 16 / 290000; 14 / 180000; 12 / 75000; 8 / 30000. Определить  $M_n$ ,  $M_w$  и индекс полидисперсности.

25. Предложите способ получения следующего блок-сополимера:



26. В чем состоит явление релаксации деформации и релаксации напряжения? Определите величину времени релаксации в растянутой резине, если через 5 мин после растяжения полимера  $\ln\sigma$  (логарифм напряжения) в образце равен 2 а через 30 мин равен 1.

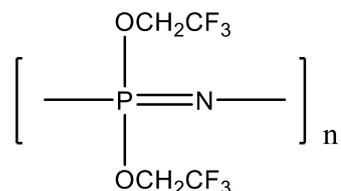
27. Напишите уравнение реакции гексаметилендиизоцианата и глицерина. Каково строение образующегося полимера?

28. Приведите формулы полимеров, имеющих следующие названия по номенклатуре IUPAC:

поли[1-(метоксикарбонил)-1-метилэтилен],  
поли(иминоэтилен)

поли(окси-1,4-фенилен),

29. Предложите способ получения следующего полимера:



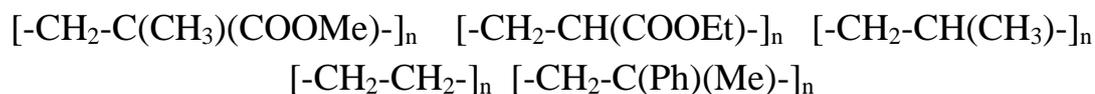
исходя из  $\text{PCl}_5$ .

30. Напишите уравнение сополимеризации стирола ( $M_1$ ) с малеиновым ангидридом ( $M_2$ ). Какими мономерными звеньями будет обогащен образующийся сополимер, если константы сополимеризации для этой реакции имеют следующие значения:  $r_1 = 0$ ,  $r_2 = 0$  ?

31. Предложите схему синтеза статистического сополимера и регулярного блок-сополимера стирола и бутадиена-1,3.

32. Как изменится скорость цепной радикальной полимеризации, если уменьшить концентрацию инициатора в 16 раз? Режим стационарный. Предполагается бимолекулярный обрыв цепи.

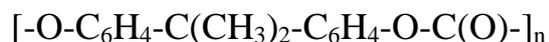
33. Какой вид распада макромолекул будет преобладать при термической деструкции следующих полимеров:



Напишите уравнения реакции.

34. Составьте схему поликонденсации пимелиновой кислоты и пропан-1,2-диола. Рассчитайте степень полимеризации и молекулярную массу полимера, если степень завершенности реакции 99,5 %.

35. Предложите метод получения следующего полимера:



Укажите мономерное и составное повторяющееся звено для данного полимера.

36. В чем состоит различие между изотактическими, синдиотактическими и атактическими полимерами. Возможны ли изотактическая и синдиотактическая структуры для следующих полимеров: полиэтилен, полиметилакрилат, полиизобутилен, поливинилиденхлорид?

Изобразите фрагмент изотактического конфигурационного изомера полипропилена.

37. Напишите механизм анионной полимеризации изопрена в присутствии *n*-бутиллития (стадии инициирования, роста и обрыва цепи). Возможен ли в данном случае самопроизвольный обрыв цепи? Приведите механизм обрыва цепи в данной реакции при добавлении диоксида углерода.

38. В чем состоит явление релаксации деформации и релаксации напряжения? Определите величину времени релаксации в растянутой резине, если через 5 мин после растяжения полимера  $\ln\sigma$  (логарифм напряжения) в образце равен 2 а через 30 мин равен 1.

39. Напишите формулу мономерного и составного повторяющегося звена поли(*para*-фенилентерифталамида). Предложите способ его получения.

40. Рассчитайте средневязкостную молекулярную массу поливинилового спирта, если известно, что характеристическая вязкость для данного образца полимера равна 0.03 л/г а константы в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для системы поливиниловый спирт - вода имеют следующие значения:  $\alpha = 0.5$ ,  $K = 3.0 \times 10^{-5}$  л/г. Дайте определение среднечисловой и среднемассовой молекулярной массы.

## Биохимия

1. При ферментативном гидролизе неизвестного тетрапептида в продуктах его гидролиза были обнаружены 3 дипептида: Ala-Phe, Met-Ala и Phe-Gly. Определите первичную структуру тетрапептида и установите его изоэлектрическую точку.
2. Напишите структурную формулу глутатиона –  $\gamma$ -Glu-Cys-Gly и установите изоэлектрическую его точку.
3. Напишите структурную формулу трипептида – Pe-Lys-Tyr и установите изоэлектрическую его точку.
4. Напишите уравнения реакций, катализируемых следующими ферментами: лактатдегидрогеназа, алкогольдегидрогеназа, глюкозофосфатизомераза.
5. Напишите уравнение реакции окисления пролина кислородом до 4-гидроксипролина с участием в качестве растворимого кофермента аскорбиновой кислоты и назовите фермент, катализирующий эту реакцию.
6. Напишите уравнения реакций, катализируемых следующими ферментами: триптофан-2,3-диоксигеназа; D-глюкозо-6-фосфат: кислород – оксидоредуктаза; L-лактат: НАД<sup>+</sup> - оксидоредуктазой, Назовите продукт реакции.
7. Назовите ферменты, катализирующие следующие реакции:  
образование яблочной кислоты из фумаровой кислоты  
образование янтарной кислоты из сукцинил-КоА  
образование лимонной кислоты из щавелевоуксусной кислоты
8. Напишите уравнения реакций гидролитического, окислительного и восстановительного дезаминирования аланина и назовите ферменты, катализирующие эти реакции.
9. Напишите уравнение реакции трансаминирования между щавелево-уксусной кислотой и фенилаланином и назовите фермент, катализирующий эту реакцию.
10. Какие метаболиты образуются из жиров при их липолизе и последующем  $\beta$ -окислении жирных кислот с четным и нечетным количеством атомов углерода. Ответ подтвердите уравнениями реакций.
11. Приведите схему  $\beta$ -окисления линолевой кислоты (18: 2; 9<sub>цис</sub>, 12<sub>цис</sub>).
12. Приведите схему деградации жирной кислоты – 18: 0. Назовите исходную кислоту и конечный продукт её  $\beta$ -окисления.
13. Напишите структурную формулу исходного соединения для синтеза изопреноидов – 5-изопентенилдифосфата (активный изопрен). Приведите схему его образования из мевалоновой кислоты.
14. К какому из классов и подклассов следует отнести ферменты следующих реакций:  
$$\text{Аспартат} + \text{пируват} \rightarrow \text{аланин} + \text{оксалоацетат}$$
$$\alpha\text{-D-глюкопираноза} + \text{АТФ} \rightarrow \text{глюкозо-6-фосфат} + \text{АДФ}$$
$$\text{лактат} + \text{НАД}^+ \rightarrow \text{пируват} + \text{НАДН} + \text{Н}^+$$
15. К какому из классов и подклассов следует отнести фермент реакции:  
$$\text{УДФ-глюкоза} + \text{фруктозо-6-фосфат} \rightarrow \text{УДФ} + \text{сахарозо-6-фосфат}$$
$$\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{АТФ} \rightarrow \text{карбамоилфосфат} + \text{АДФ}$$
$$\text{Малат} + \text{НАД}^+ \rightarrow \text{оксалоацетат} + \text{НАДН} + \text{Н}^+$$
16. Какие вещества образуются при гидролизе АТФ и УДФ?
17. Перечислите правила комплементарности Чаграффа. Приведите примеры
18. Фрагменты одной цепи ДНК имеют следующие последовательности нуклеотидов: а) ГЦААТГАЦГТГ; б) ТТАГЦЦГАТТГА. Какую нуклеотидную последовательность имеют комплементарные фрагменты второй цепи той же молекулы?
19. Перечислите коферменты оксидоредуктаз, укажите, сколько электронов и протонов каждый переносит.
20. Перечислите коферменты трансфераз, укажите, какие атомы и группы атомов каждый переносит.

21. Дайте определение понятию «фермент». Приведите компоненты, из которых построен сложный фермент.
22. Перечислите типы активации ферментов. Приведите графические зависимости для каждого типа активации.
23. Перечислите типы ингибирования ферментов. Приведите графические зависимости для каждого типа ингибирования.
24. Нарисуйте графики зависимости скорости ферментативной реакции от концентрации фермента и субстрата, температуры и pH среды.
25. Напишите уравнения Михаэлиса-Ментен и Бриггса-Холдейна. В чем заключается физический смысл  $K_s$  и  $K_m$ ?
26. Перечислите виды брожения и укажите продукты, образующиеся при каждом типе брожения.
27. Какие метаболические процессы входят в анаэробный гликолиз?
28. Напишите последовательность превращений, которые протекают в пируватдегидрогеназной реакции. Укажите участвующие в реакции коферменты.
29. Схематично изобразите расположение компонентов дыхательной цепи на внутренней мембране митохондрий. Укажите, какие переносчики электронов и протонов задействованы в дыхательной цепи.
30. Дайте определение понятиям: «Метаболизм», «Гликолиз», «Холофермент»
31. Дайте определение понятиям: «Анаболизм», «Простетическая группа», «Третичная структура белка»
32. Дайте определение понятиям: «Незаменимые аминокислоты», «Катаболизм», «Глюконеогенез»
33. Дайте определение понятиям: «Окислительное фосфорилирование», «Растворимый кофермент», « $\beta$ -окисление жирных кислот»
34. Дайте определение понятиям: «Витамин», «Анаэробный гликолиз», «Апофермент»
35. Какого типа реакции катализируют следующие ферменты: а) оксидоредуктазы; б) лигазы; в) трансферазы.
36. Какого типа реакции катализируют следующие ферменты: а) гидролазы; б) изомеразы; в) лиазы.

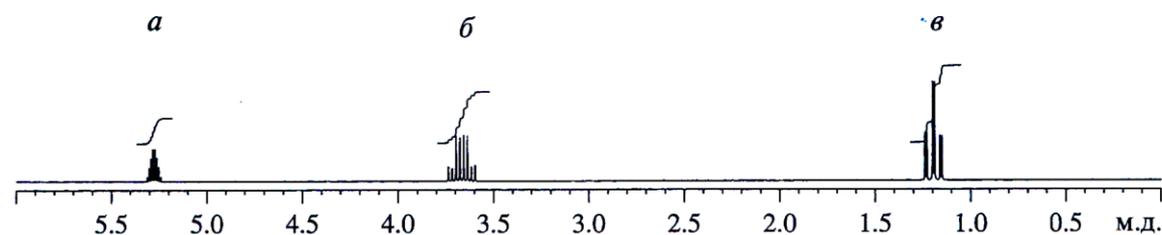
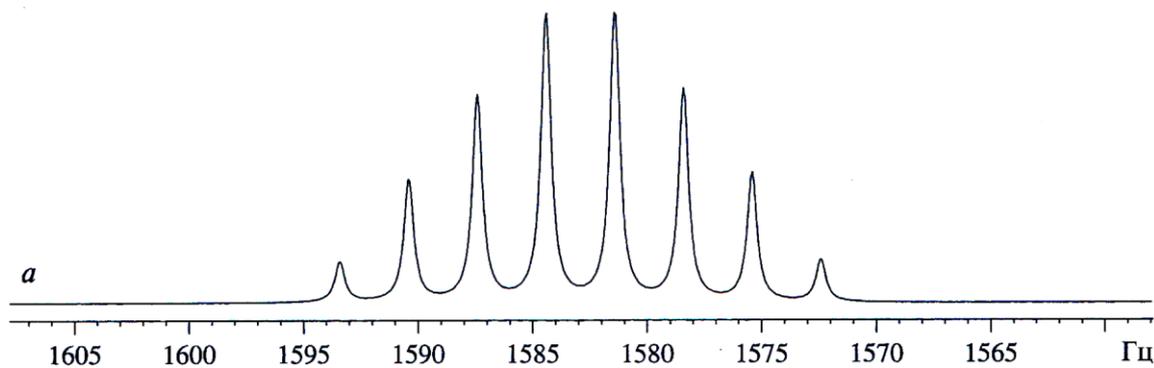
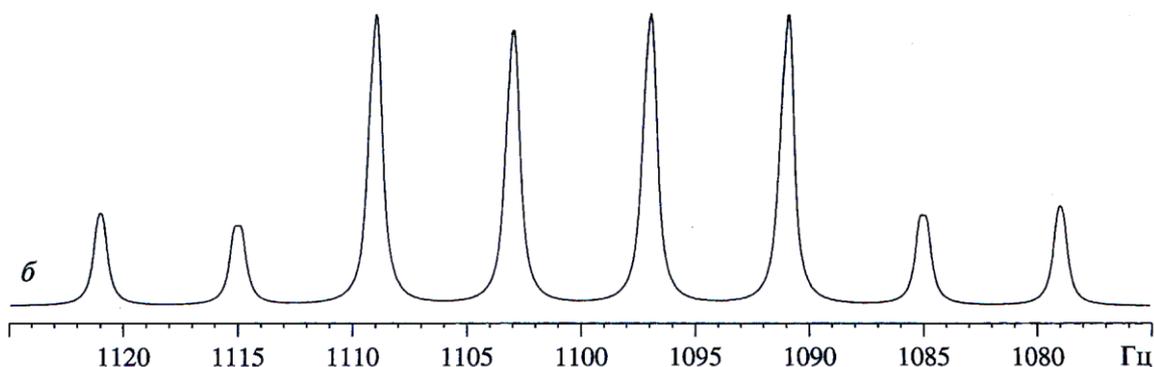
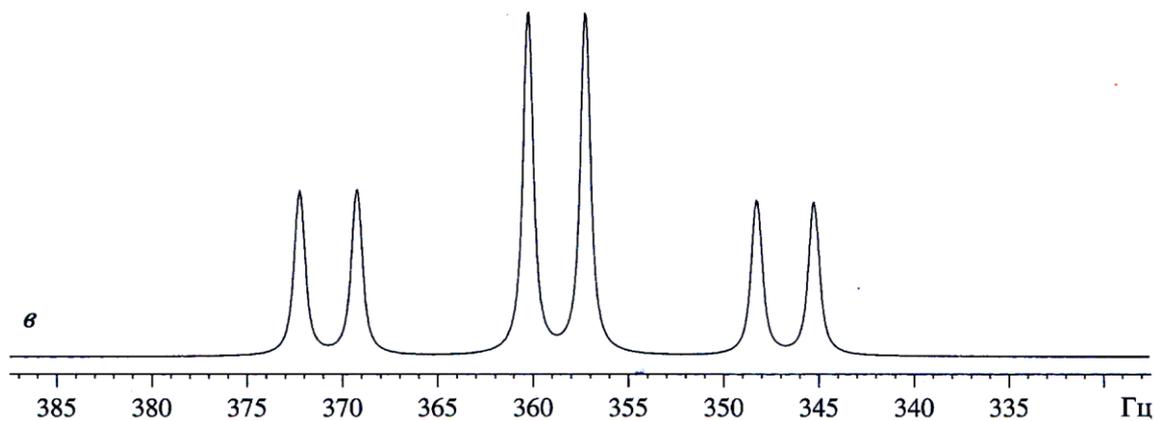
1) Изобразите спектры следующих спиновых систем с соблюдением относительных интенсивностей компонент мультиплетов:

AMX, A<sub>3</sub>MX, A<sub>2</sub>MX<sub>3</sub>. Ядро A не взаимодействует с ядром X, а КССВ J<sub>AM</sub>=10 Гц и J<sub>MX</sub>=5 Гц.

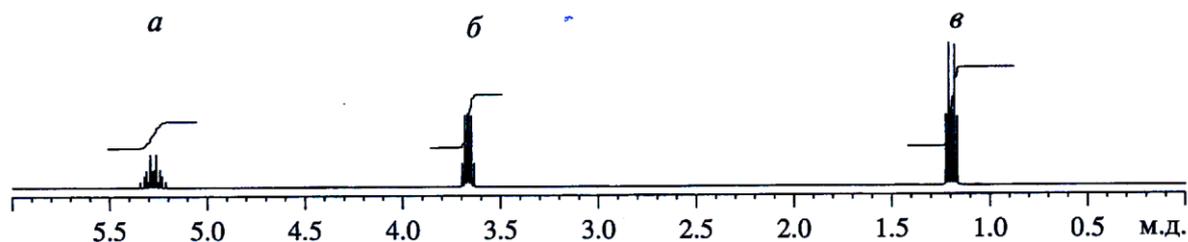
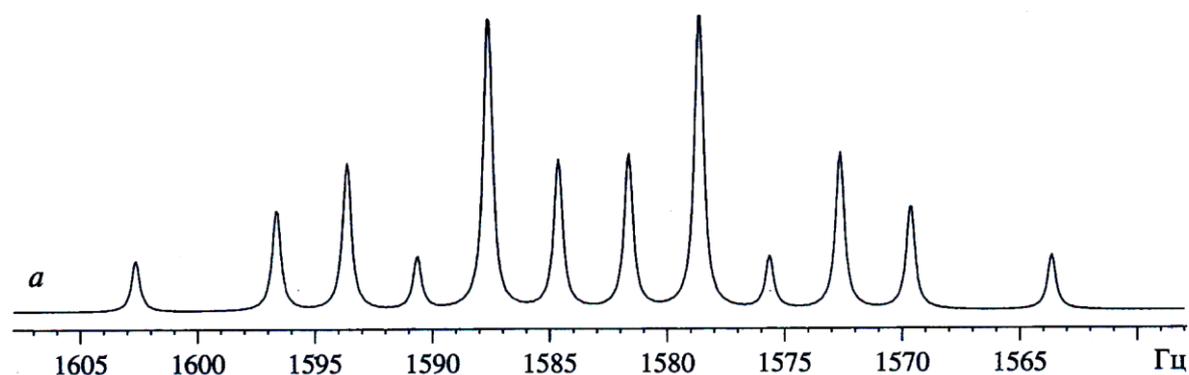
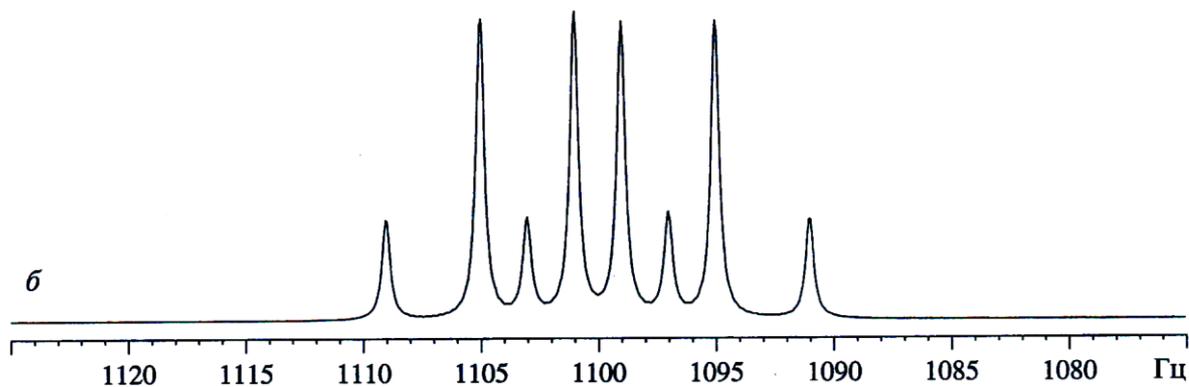
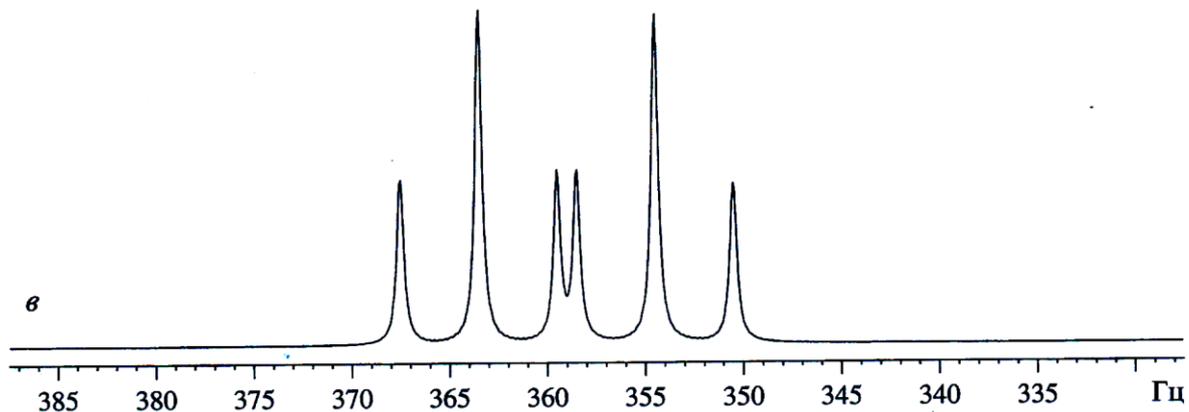
2) Изобразите спектры следующих спиновых систем с соблюдением относительных интенсивностей компонент мультиплетов:

A<sub>2</sub>MX, A<sub>2</sub>MX<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>MX<sub>3</sub>. Ядро A не взаимодействует с ядром X, а КССВ J<sub>AM</sub>=10 Гц и J<sub>MX</sub>=5 Гц.

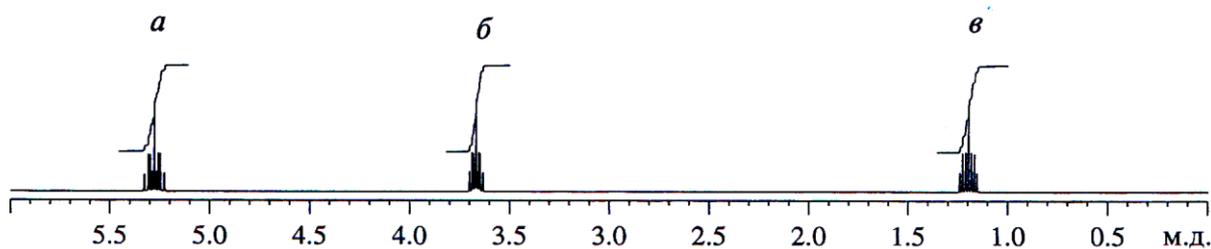
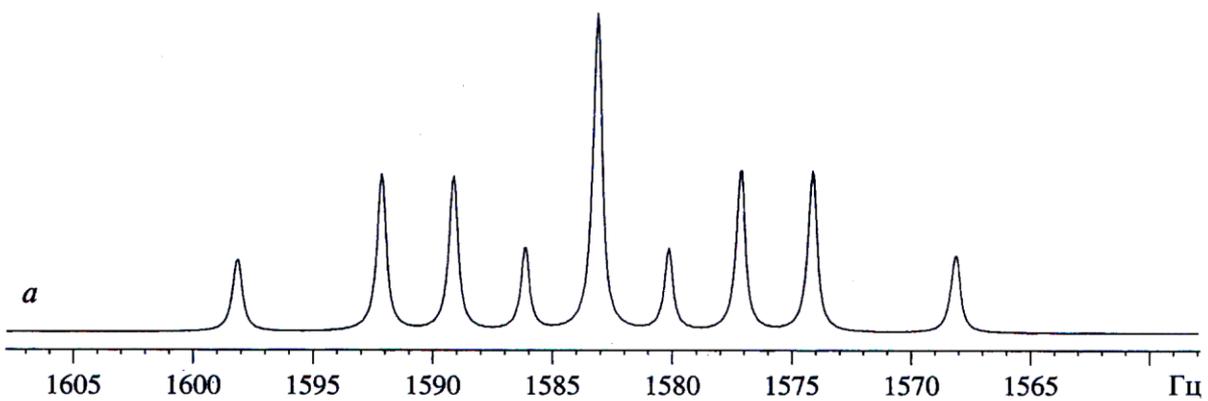
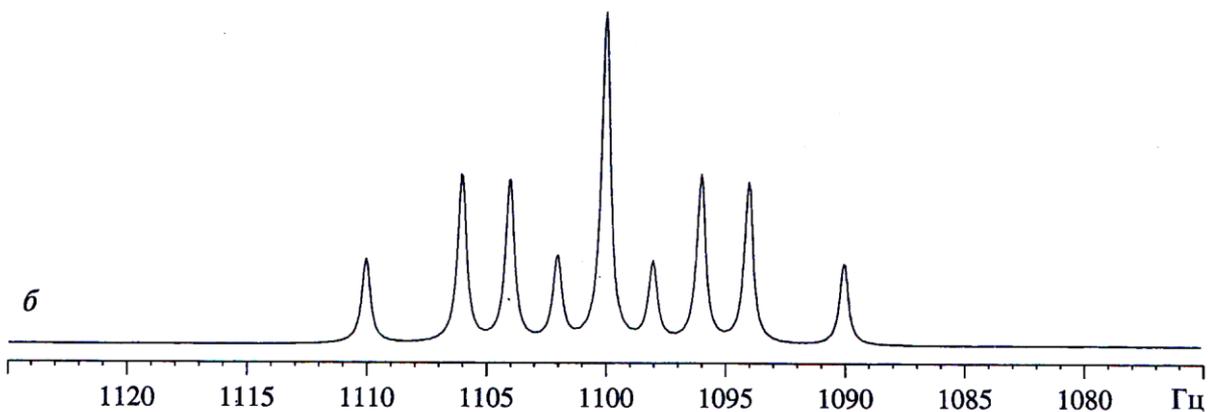
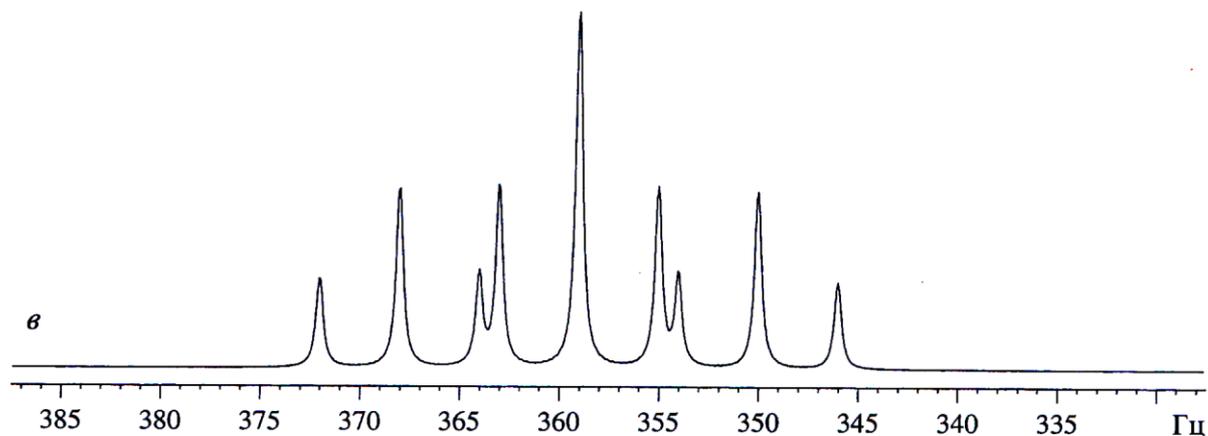
3) Установите тип каждого мультиплета и отметьте все компоненты простых мультиплетов в мультиплетах второго порядка. Изобразите линейчатую диаграмму первого порядка каждого мультиплета.



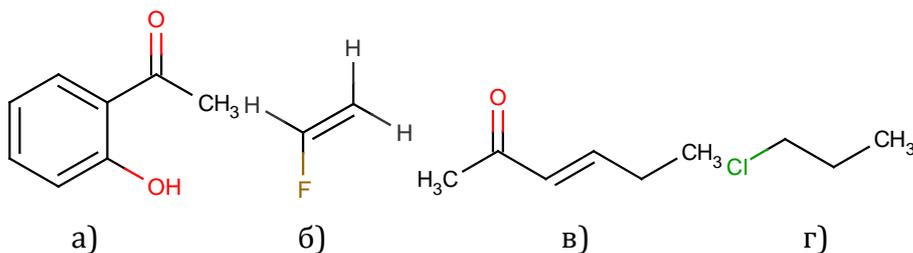
4) Установите тип каждого мультиплета и отметьте все компоненты простых мультиплетов в мультиплетах второго порядка. Изобразите линейчатую диаграмму первого порядка каждого мультиплета.



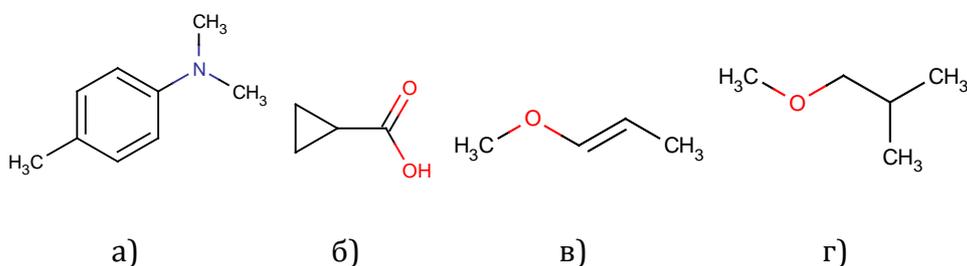
5) Установите тип каждого мультиплета и отметьте все компоненты простых мультиплетов в мультиплетах второго порядка. Изобразите линейчатую диаграмму первого порядка каждого мультиплета.



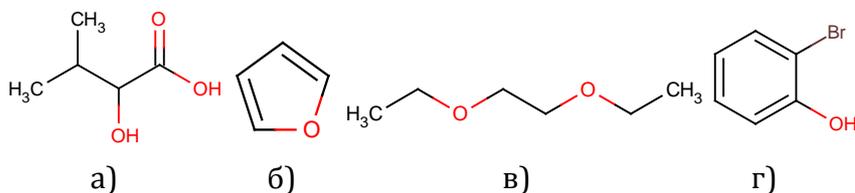
6) Для каждой структуры определите типы спиновых систем для взаимодействующих протонов с учетом химической и магнитной эквивалентности протонов. Пометьте соответствующими символами протоны в молекулах.



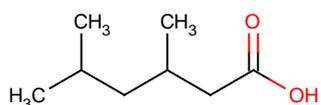
7) Для каждой структуры определите типы спиновых систем для взаимодействующих протонов с учетом химической и магнитной эквивалентности протонов. Пометьте соответствующими символами протоны в молекулах.



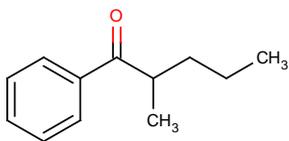
8) Для каждой структуры определите типы спиновых систем для взаимодействующих протонов с учетом химической и магнитной эквивалентности протонов. Пометьте соответствующими символами протоны в молекулах.



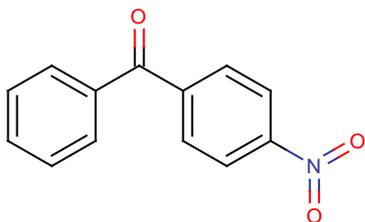
9) Нарисуйте схему главных направлений фрагментации соединения при электронной ионизации. Укажите (примерно) относительную интенсивность в спектре образующихся фрагментных ионов.



10) Нарисуйте схему главных направлений фрагментации соединения при электронной ионизации. Укажите (примерно) относительную интенсивность в спектре образующихся фрагментных ионов.



11) Нарисуйте схему главных направлений фрагментации соединения при электронной ионизации. Укажите (примерно) относительную интенсивность в спектре образующихся фрагментных ионов.



12) Нарисуйте схему главных направлений фрагментации соединения при электронной ионизации. Укажите (примерно) относительную интенсивность в спектре образующихся фрагментных ионов.

