

Ассоциация по химическому образованию
Российское химическое общество им. Д.И.Менделеева
Попечительский совет Менделеевской олимпиады

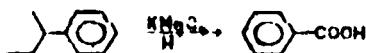
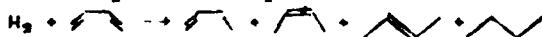
РЕШЕНИЯ
ЗАДАНИЙ
ВТОРОГО ТУРА
МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
ШКОЛЬНИКОВ

г. Пушкино-на-Оке
1993 г.

Задача 1 Автор - А.П. Семеника.

1). X=H, П - 1-бутен, Σ и Φ - цис- и транс-2-бутены, П - бутан, Δ - (1-метил-)пропилензол.

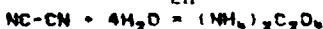
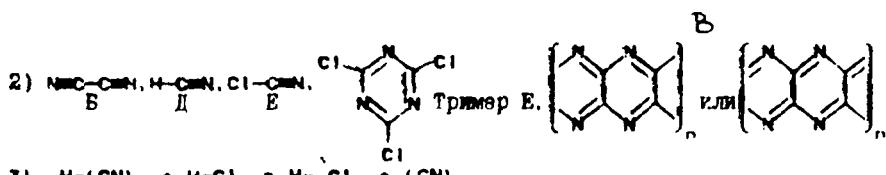
2). 2KН + Cl₂ = 2KCl + H₂



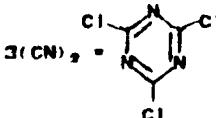
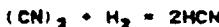
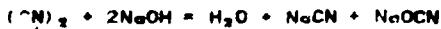
3) KCl.

Задача 2 Автор - Г.М. Розенштейн.

I) A=Hg, B=(CN)₂, В=(CN)_n, Г=(NH_n)₂C₂O₄, Д=HСN, Е=С1СN



↓
дипирил
малоновой кислоты





ЗАДАЧА 3. Автор - А.П. Семеняка.

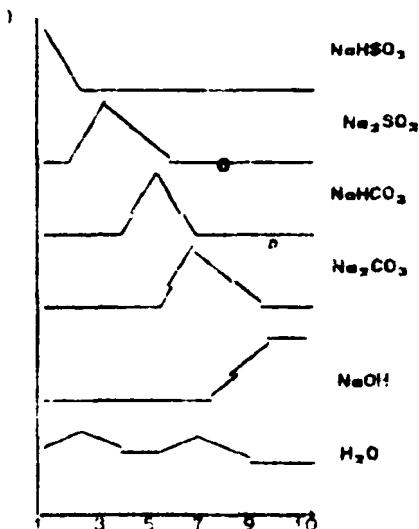
I) $(CH_3)_2O$

2) Как растворитель

3) SO_2 - кислота сильнее, чем CO_2 . I- $NaHSO_3$, II- Na_2SO_3 , III- Na_2CO_3 .

4) $NaHSO_3 + Na_2CO_3 = Na_2SO_3 + NaHCO_3$

$NaHCO_3 + NaHSO_3 = 2Na_2SO_3 + CO_2 + H_2O$
изб.

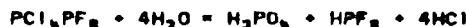
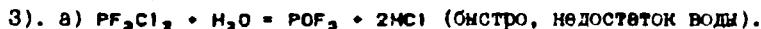


ЗАДАЧА 4. Автор - А.И. Жиров.

I). I - ковалентное соединение, молекула - тригональная бипирамида, атомы хлора в аксиальных положениях. Углы F-P-F, F-P-Cl, Cl-P-Cl равны $120^\circ, 90^\circ, 180^\circ$ соответственно.

II - ионное соединение, $PCl_4^+ \cdot PF_6^-$. Первый ион - тетраэдр,

второй - октаэдр., углы F-P-F и Cl-P-Cl равны 90° и 109°



ЗАДАЧА 1Д Автор - А.П. Семёняка.

1). Заряды - Ala , HyPro , HyTrp , Thr : +1, -1

DihyLeu : +1, 0 (существует в растворе в форме лактона).

2). Из-за этой лактонизации нет свободной COOH-группы в пептиде.

3). У гидрокситролина не первичная, а вторичная аминогруппа, поэтому соответствующая амидная связь рвется с трудом.

4). $\text{H}_2\text{N}-\text{Ala}-\text{Thr}-\text{Ala}-\text{HyPro}-\text{Ala}-\text{Trp}-\text{DihLeu}-\text{CO}$

5). Никелем Ренея проводят десульфирование ($\text{Cys} \rightarrow \text{Ala}$). Гидролиз удаление продуктов десульфирования и раскрытие полученного циклического пептида. Амидная группа у дигидролейцина атакуется его же OH-группой, поэтому по этому положению гидролиз происходит гораздо быстрее.

6). $\text{Ala}-\text{Trp}-\text{DihLeu}$ - одни из свободных OH-групп

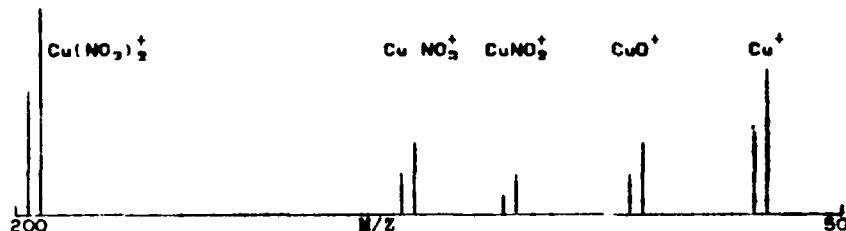
$\text{HyPro-Cys}-\text{X-Thr-Ala}$. Стерически наиболее выгодна связь с HyTrp .

S-X

ЗАДАЧА 2Д Автор - А.И. Широв, Г.Приймов.

Анализ результатов масс-спектра Д (m/z) показывает, что в состав ионов 4-13 входит по одному атому некоторого элемента, имеющего два изотопа с $\Delta m=2$ у.е. в соотношении I:0,447 (средняя величина по всем ионам). Тогда три пика (I-3) с той же разностью масс могут соответствовать молекулярному лимеру (два атома данного элемента), а пики 4 и 5 мономерному молекулярному иону; тогда уже ионы 6-13 являются продуктами его фрагментации. Поэтому ион с минимальной массой может соответствовать металлу. Из изотопного

соотношения $\Delta r = 63,6$, т.о. это медь. По разностям масс легко понять, что пики I0 и II соответствуют иону CuO^+ , 8 и 9 - CuNO_3^+ , 6 и 7 - CuNO_2^+ , 4 и 5 - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$, I-3 - $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_3^+$.



I) А - Cu, Д - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

$$\text{Mr(C)} = 63,5 : 0,2273 = 279,6$$

$$\text{Mr}(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 187,5$$

Разность равна 92

Это соответствует 2 NO_3^- . Т.о. С - $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \pm 2\text{NO}_3^- = (\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, а В - NO_3^- или N_2O_4 .

2) См. выше.

3) Пик 376 соответствует димеру молекулярной формы, которая может появляться в результате димеризации молекулярной формы в газовой фазе:

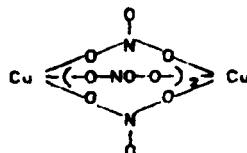


Вторая реакция протекает в незначительной степени, т.к. общее давление в условиях эксперимента мало.

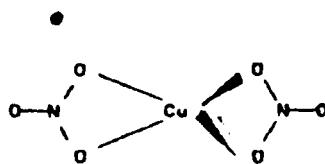
Распределение изотопов по молекулам димера - статистическое, поэтому интенсивности соответствующих пиков относятся как:

$$w_1^2 : 2w_1w_2 : w_2^2 = 1 : 0,897 : 0,199.$$

4). Вот они:



$m/z = 376$

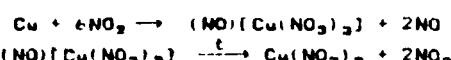


$m/z = 187$

5) $\text{Mr(C)} = 63,546 : 0,2273 = 279,57$ Т.к. при разложении С образуется нитрат меди, а разность молекулярных масс составляет 92

0.8.8., то наиболее вероятно, что в процессе разложения образуется оксид азота (IV). Тогда A = $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$ или $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$, который может получаться при взаимодействии металлической меди с раствором оксида азота (IV) в апротонных донорных растворителях (ациетонитрил, этилацетат). Строение $(\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_3]$ – ионное соединение; катион – линейный NO^+ ; анион – бидентатнокоординированное нитрат иона, образующие октаэдрическое окружение катиона меди (II). Строение оксида азота (IV): мономер NO_2 имеет угольковое строение, угол ОМО больше 120° (полузаполненная несвязывающая орбиталь); димер N_2O_4 имеет плоскостное строение – молекула мономера связана через атомы азота.

Реакции получения:



8) Ионы 4 и 5 соответствуют одновалентному молекуларному иону, который образуется при ионизации молекуллярной формы в газовой фазе:



Ионы 6–13 соответствуют ионам, образующимся при последовательной фрагментации молекуллярной формы:

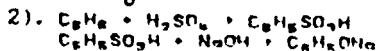
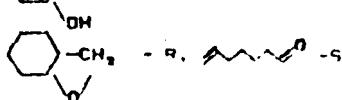


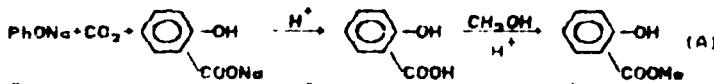
или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuNO}_3 + \text{NO}_3^-$ (с последующим ионизацией. Дальнейшее фрагментирование приводит к образованию ионов CuNO_3^+ , CuO^+ , Cu^+ .

7) В результате процессов фрагментации нитрата меди в газовой фазе будут находиться в заметной концентрации NO_3 , NO_2 , NO (или их ионные формы). Из-за низкого значения потенциалов ионизации и, соответственно, высокой устойчивости в масс-спектре нитрата меди должны присутствовать весьма интенсивные пики NO^+ , NO_3^+ .

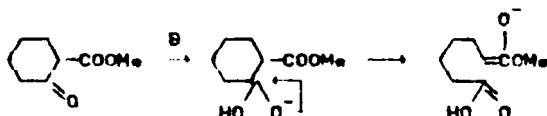
ЗАДАЧА ЗД Автор – С.В.Цитонской.

1).





3). Щелочь - ретро - сложное-эфирная конденсация, образуется $\text{HOOC-(CH}_2)_4-\text{COO}^-$.



Кислота - гидролиз и декарбоксилирование с образованием циклогексанона.

- 4). м и ч1 р и о - дивстероиды или цис-транс изомеры, в и з - структурные изомеры.
- 5). - по стерическим причинам
- анион первичного спирта образуется легче.
- 6). α -водород у вещества А - кислый.

ЗАДАЧА №4. Автор Г.М. Розандев.

- 1). $\text{AX} + \text{OH} = \text{AX(OH)}$
 $\text{AX(OH)} = \text{B(OH)} + \text{X}$
- Возможна атака либо по кобальту, либо по углероду, что соответствует разным уравнениям.
- 2). $v = k_a k_b [\text{OH}] [\text{OH}] [\text{AX}]$
- 3). pH 9-10 Со-О
I2-I3 С-О

