

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

**ЗАДАНИЯ
ВТОРОГО ТУРА
МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ
ШКОЛЬНИКОВ**

г. Пущино-на-Оке
1993 г.

ОБЯЗАТЕЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Задача 1. При взаимодействии в закрытом сосуде недостатка хлора с соединением ~~КХЛ~~ образуется простое вещество X_2 и твердый остаток. Это вещество X_2 , способно при определенных условиях вступать в реакцию с бутадиеном с образованием продуктов Ω , Φ , Σ , Π , причем вещества Ω , Φ и Σ получаются при недостатке X_2 , а Π - при избытке. Известно, что

- при окислительном озонолизе и Σ и Φ дают одно и тоже вещество.
- и Σ , и Φ вступают в реакцию с бензолом в присутствии $AlBr_3$, с образованием преимущественно одного продукта Δ , при окислении которого перманганатом в кислой среде получается монскарбоновая кислота.
- ни Σ , ни Φ при нормальных условиях с аммиаком не реагируют.

Вопросы...

1. Определите вещества X_2 , Ω , Σ , Φ , Π и Δ .
2. Напишите уравнения всех реакций.
3. Что получается при взаимодействии избытка хлора с КХ? Опишите структуру продуктов взаимодействия.

Задача 2. Две соли металла А, одна из которых хлорид, а вторая имеет массу 0,931 г, нагрели до 300°C . Выделился газ Б, и образовалось 1,74 г твердого хлорида, степень окисления металла в котором изменилась в два раза. Если прокаливание проводить при 450°C , то, кроме указанных соединений образуется твердое вещество В, которое возгоняется при 850°C , превращаясь в газ Б.

Газ Б медленно гидролизуется водой с образованием соли Г, диспропорционирует в щелочи, реагирует с водородом и хлором с образованием веществ Д и Е, соответственно.

Вещество Е способно тримеризоваться, присоединяться по кратным связям и реагировать с этилмагнийбромидом.

Известны некоторые структурные характеристики веществ:

вещество	Б	Д	Е	тритер Е
длины связей, Å	1.38; 1.15	1.16; 1.10	1.63; 1.16	1.37; 1.67
валентные углы, °	180	180	180	~120

Вопросы...

1. Расшифруйте молекулы, указанные буквами.
2. Изобразите структурные формулы веществ, приведенных в таблице и варианты возможного строения В, если в нем есть сопряженные кольца.
3. Напишите уравнения всех описанных в тексте реакций.

Задача 3. При сжигании 6 г вещества X, содержащего 7.69% водорода и 20.51% кислорода получилось 4.15 г индивидуального вещества, жидкого при $\frac{67}{\text{°}}\text{у}.$ и газовая смесь. После поглощения ее в 10 последовательно соединенных склянках с раствором едкого натра оказалось, что только в I-й, 3-й и седьмой находятся растворы индивидуальных веществ I, II и III. Известно, что растворы веществ I и II быстро обесцвечиваются раствором Mg_2 , а вещество III — только при кипячении. При попарном слиянии растворов этих веществ видимых изменений не происходит.

1. Определите X.
2. Как применяется вещество X?
3. Объясните результаты эксперимента.
4. Какие реакции могут происходить между веществами I, II и III?
5. Постройте для всех веществ в склянках график зависимости их количества от номера склянки в последовательности.

Задача 4. Смешанный галогенид фосфора PF_3Cl_2 существует в двух формах: I — бесцветный газ ($T_{\text{пл.}} = -125^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 7.1^{\circ}\text{C}$); II — бесцветное кристаллическое вещество (сублимируется выше 135°C).

1. Определите строение I и II (координационное число фосфора, взаимное расположение атомов, значение валентных углов).
2. Предложите способы получения I и II.
3. Напишите реакции гидролиза I и II:
 - а) водой.
 - б) водным раствором щелочи.

ЗАДАЧИ ПО ВЫБОРУ

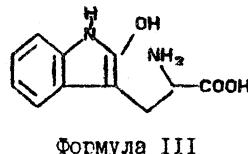
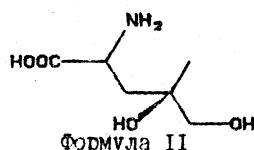
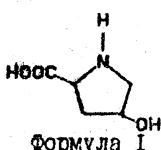
(Оцениваться будет только одна задача!)

(Жары предупреждает: решение всех задач опасно для вашего здоровья!)

Задача Д1. Биохимия.

Фаллоидин - известный яд, природный белок с молекулярной массой 782 подвергли действию никеля Ренея с последующим гидролизом соляной кислотой. Полученный линейный пептид X был подвергнут исследованиям. Выяснилось, что

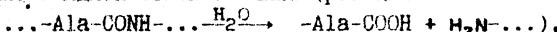
а) В состав X входят гидроксипролин (формула I), дигидроксилейцин (формула II), аланин, гидрокситриптофан (формула III), треонин (формулы которых Вам следовало бы знать...).



б) Заряд молекулы X при pH 3 и 10 равен +1 и 0 соответственно.

в) При действии лейцинаминопептидазы (фермента, отщепляющего по очереди аминокислоты с NH₂-конца пептида) образуется две аминокислоты - аланин и треонин, и пентапептид Y (молекула которого при pH 3 и 10 имеет заряд +1 и 0 соответственно).

г) При действии эластазы в условиях, когда она катализирует расщепление амидной связи аланина (реакция



образуется одна аминокислота и три дипептида. При pH все они имеют заряд +1, при pH - один дипептид не имеет заряда, а остальные - +1.

Вопросы...

1. Укажите заряды всех аминокислот, составляющих X, при pH 3 и 10.
2. Чем можно объяснить отсутствие заряда у пептида X и некоторых продуктов его гидролиза?
3. Что может препятствовать гидролизу Y лейцинаминопептидазой?
4. Восстановите аминокислотную последовательность в пептиде X.
5. Объясните действие никеля Ренея на фаллоидин и опишите процессы, происходящие при последующем гидролизе. Почему при

гидролизе образуется только один продукт?

6. Предложите варианты строения фаллоидина, если известно, что

- при его полном гидролизе образуются серин и 5 аминокислот, образующихся при гидролизе X.
- с продуктом мягкого кислотного гидролиза фаллоидина лейцинаминопептидаза дает гексапептид и аланин.
- молекула фаллоидина не заряжена ни при pH 3, ни при pH 10.

Задача Д3. Неорганическая химия.

Взаимодействием металла A с раствором вещества В был получен раствор, при упаривании которого образуется вещество С. Термическое разложение С (100°C) приводит к образованию вещества Д. При масс-спектрометрическом исследовании Д (88°C) в интервале значений m/z 400-60 (положительно заряженных ионов) получены следующие значения:

m/z , у.е.	I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	II	12	13
	378	376	374	189	187	127	125	III	109	81	79	65	63
$I/I_{\max}, \%$	0,19	0,87	0,97	45	100	12	27	2,8	6,2	15,6	35	37	82,4

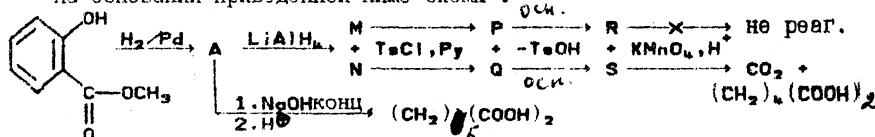
(Точность определения I - 2%, m/z - 0,2 у.е.).

Вопросы...

- Определите состав А, В, С, Д. Напишите уравнения реакций превращений.
- Установите состав ионов, зафиксированных в масс-спектре Д.
- Укажите причины определяющие относительную интенсивность (I/I_{\max}) для иона $m/z=376$.
- Определите геометрическое строение ионов $m/z=376$; 187.
- Каково геометрическое строение веществ В и С, учитывая, что содержание А в С составляет 22,73%?
- Напишите уравнения реакций, приводящих к образованию ионов, зафиксированных в масс-спектре.
- Какие еще положительные ионы (m/z , I) могут быть зафиксированы в масс-спектре Д?

Задача Д3. То ли Органика, то ли Стереохимия.

На основании приведённой ниже схемы:

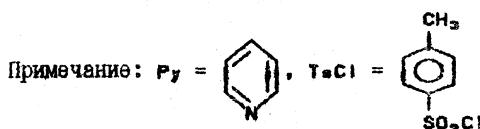


Известно, что А имеет брутто-формулу $C_{8}H_{12}O_3$, а пары веществ М и N,

Р и Q и S - изомеры с брутто-формулами $C_7H_{14}O_2$, $C_{14}H_{20}SO_4$, и $C_7H_{12}O$ соответственно, а S дает реакцию серебряного зеркала.

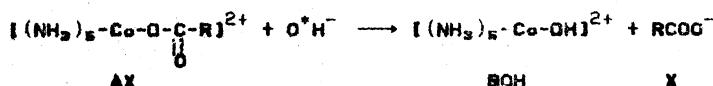
Вопросы...

1. Расшифруйте схему.
 2. Предложите синтез исходного вещества из бензола и спиртов.
 3. Напишите механизм взаимодействия A с концентрированным раствором NaOH; что будет образовываться из A при кипячении с разбавленной серной кислотой?
 4. Как называется вид изомерии между M и N; R и S?
 5. Объясните причины, по которым в реакции с t_{eC} не получается значительных количеств других изомеров веществ P и Q?
 6. Почему при реакции A с литийалюмогидридом выделяется водород?



Задача А4. Координационная химия.

При изучении основного гидролиза



Были получены следующие результаты:

- при pH 9-10 кинетическое уравнение реакции $v=k_a[AX][OH^-]$, изотопная метка в гидроксокомплексе.
 - при pH 12-13 кинетическое уравнение реакции $v=k_b[AX][OH^-]^2$, изотопная метка в карбоксилатном анионе.

Вопросы...

- Предложите механизмы реакций в указанных интервалах pH и докажите, что они соответствуют приведенным кинетическим уравнениям.
 - Напишите кинетическое уравнение для интервала pH 10-12.
 - Укажите, разрыв какой из связей С=О или С-О происходит в условиях опыта.

