

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

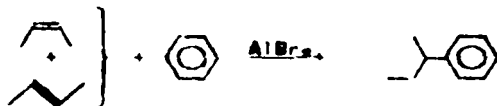
РЕШЕНИЯ  
ЗАДАНИЯ  
ВТОРОГО ТУРА  
МЕНДЕЛЕЕВСКОЙ ОЛИМПИАДЫ  
ШКОЛЬНИКОВ

г. Пудино-на-Оке  
1993 г.

Задача 1 Автор - А.П. Семенов.

1). X=H, O - 1-бутен, Э и Ф - цис- и транс-2-бутены, П - бутан,  
Δ - (1-метил-)пропилбензол.

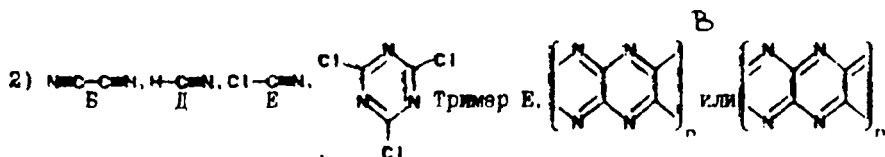
2).  $2\text{KH} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{H}_2$



3) HCl.

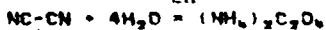
Задача 2 Автор - Г.М. Розинцев.

1) A=H<sub>2</sub>, B=(CN)<sub>2</sub>, B=(CN)<sub>n</sub>, Г=(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Д=HCN, E=ClCN

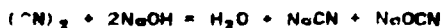


3)  $\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{HgCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + (\text{CN})_2$

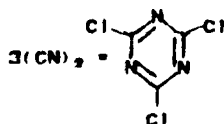
$$n(\text{CN})_2 = (\text{CN})_{2n}$$



↓  
динитрил  
малоновой кислоты



↓  
псевдогалоген





ЗАДАЧА 3. Автор - А.П. Семенова.

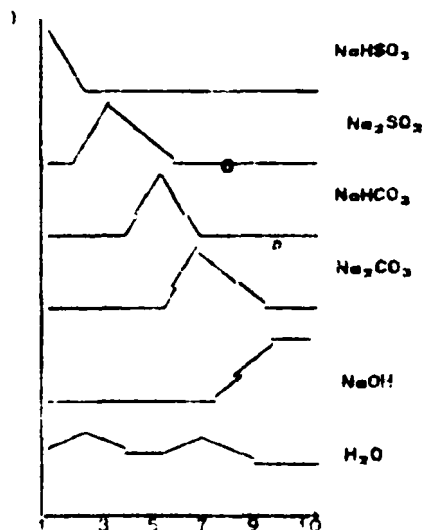
1)  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$

2) Как растворитель

3)  $\text{SO}_2$  - кислота намного более сильная, чем  $\text{CO}_2$ . I -  $\text{NaHSO}_3$ , II -  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , III -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

4)  $\text{NaHSO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{NaHCO}_3$

$\text{NaHSO}_3 + \text{NaHCO}_3 = 2\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$   
изб.

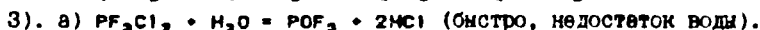
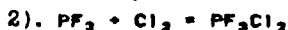


ЗАДАЧА 4. Автор - А.И. Широв.

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

II - ионное соединение,  $\text{PF}_6^+ \text{PF}_6^-$ . Первый ион - тетраэдр,

второй - октаэдр, углы F-P-F и Cl-P-Cl равны  $90^\circ$  и  $109^\circ$



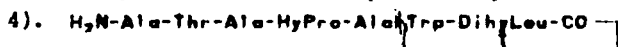
ЗАДАЧА 1Д Автор - А.П. Семейяка.

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

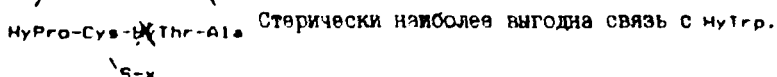
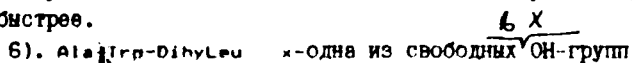
$DihyLeu$  : +1, 0 (существует в растворе в форме лактона).

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

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



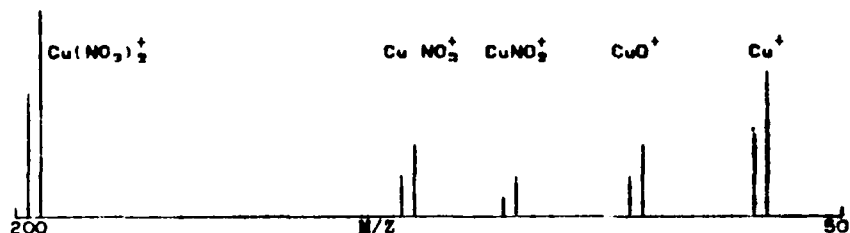
5). Николем Ренее проводят десульфирование ( $Cys \rightarrow Ala$ ). Гидролиз удаление продуктов десульфирования и раскрытие полученного циклического пептида. Амидная группа у дигидролейцина атакуется его же  $OH$ -группой, поэтому по этому положению гидролиз происходит гораздо быстрее.



ЗАДАЧА 2Д Автор - А.И. Жиров, Г. Приямов.

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 1:0,447 (средняя величина по всем ионам). Тогда три пика (1-3) с той же разностью масс могут соответствовать молекулярному димеру (два атома данного элемента), а пики 4 и 5 мономерному молекулярному иону; тогда уж ионы 6-13 являются продуктами его фрагментации. Поэтому ион с минимальной массой может соответствовать металлу. Из изотопного

соотношения ат=63,6, т.о. это медь. По равновесиям масс легко понять, что пики 10 и 11 соответствуют иону  $\text{CuO}^+$ , 8 и 9 -  $\text{CuNO}_2^+$ , 6 и 7 -  $\text{CuNO}_3^+$ , 4 и 5 -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2^+$ , 1-3 -  $\text{Cu}_2(\text{NO}_3)_4^+$ .



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

$$Mr(\text{C}) = 63,510,2273 = 279,6$$

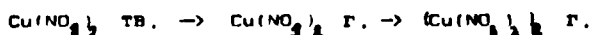
$$Mr(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2) = 187,5$$

Разность равна 92

Это соответствует 2  $\text{NO}_2$ . Т.о. С -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2 = (\text{NO})[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ , а В -  $\text{NO}_2$  или  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

2) См. выше.

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

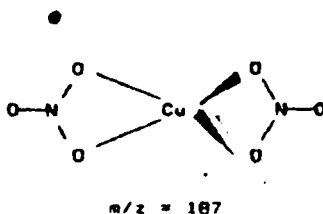
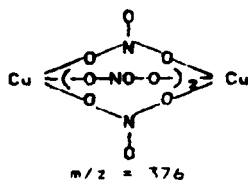


Вторая реакция протекает в незначительной степени, т.к. общее давление в условиях эксперимента мало.

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

$$\omega_1^2 : 2\omega_1\omega_2 : \omega_2^2 = 1 : 0,897 : 0,199.$$

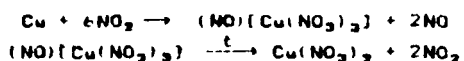
4). Вот они:



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

о.а.а., то наиболее вероятно, что в процессе разложения образуется оксид азота (IV). Тогда А -  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{NO}_2$  или  $(\text{NO})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$ , который может получаться при взаимодействии металлической меди с раствором оксида азота (IV) в апротонных донорных растворителях (ацетонитрил, этилацетат). Строение  $(\text{NO})(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2)$  - ионное соединение; катион - линейный  $\text{NO}^+$ ; анион - бидентатнокоординированный нитрат-ион, образующий октаэдрическое окружение катиона меди (II). Строение оксида азота (IV): мономер  $\text{NO}_2$  имеет угловое строение, угол  $\text{ONO}$  больше  $120^\circ$  (полузаполненная несвязывающая орбиталь); димер  $\text{N}_2\text{O}_4$  имеет плоскостное строение - молекулы мономера связаны через атомы азота.

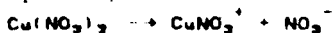
Реакции получения:



6) Ионы 4 и 5 соответствуют однозарядному молекулярному иону, который образуется при ионизации молекулярной формы в газовой фазе:



Ионы 6-13 соответствуют ионам, образующимся при последовательной фрагментации молекулярной формы:



или

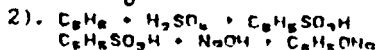
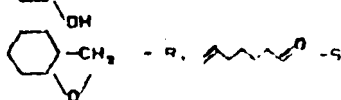
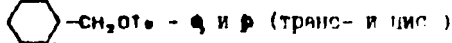


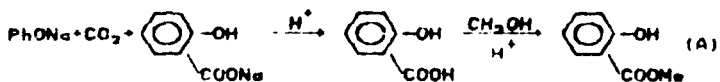
Дальнейшее фрагментирование приводит к образованию ионов  $\text{CuNO}_2^+$ ,  $\text{CuO}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ .

7) В результате процессов фрагментирования нитрата меди в газовой фазе будут находиться в заметной концентрации  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}$  (или их ионные формы). Из-за низкого значения потенциалов ионизации и, соответственно, высокой устойчивости в масс-спектре нитрата меди должны присутствовать весьма интенсивные пики  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ .

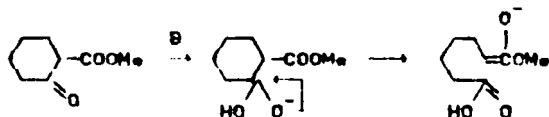
ЗАДАЧА 3Д Автор - С.В.Цитовский.

1).





3). Щелочь - ретро - сложноефирная конденсация, образуется  $^-\text{OOC}-(\text{CH}_2)_6-\text{COO}^-$ .



Кислота - гидролиз и декарбоксилирование с образованием циклогексанона.

4). м и н и р и о - диастереомеры или цис-транс изомеры, я и з - структурные изомеры.

5). - по стерическим причинам

- анкон первичного спирта образуется легче.

6). α-водород у вещества А - кислый.

ЗАДАЧА Д4. Автор Г.М. Рованцев.

1).  $\text{AX} + \text{OH}^- = \text{AX}(\text{OH})^-$

$\text{AX}(\text{OH})^- = \text{B}(\text{OH})^- + \text{X}^-$

Возможна атака либо по кобальту, либо по углероду, что соответствует разным уравнениям.

2).  $v = (k_a + k_b)(\text{OH})^2(\text{AX})$

3). pH 9-10 Co-O

12-13 C-O

