

Задачи IX Балтийской олимпиады по химии

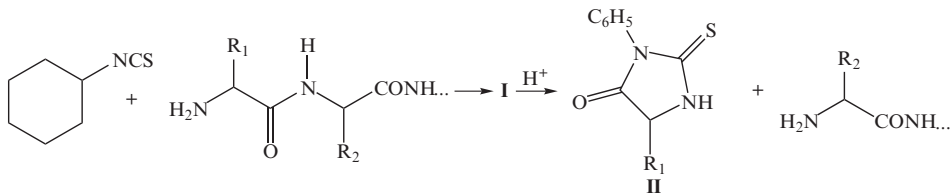
25–27 мая 2001 г., Тарту

1. Значение произведения растворимости PbC_2O_4 (K_s) при температуре 25 °C равно $8.50 \cdot 10^{-10}$ и значение стандартного электродного потенциала Pb^{2+}/Pb равно $E_1^0 = -0.126$ В.

- Для электродного процесса $\text{PbC}_2\text{O}_4(\text{тв}) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{тв}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{р-р})$ найти значение стандартного электродного потенциала E_2^0 .
- Рассчитать концентрацию Pb^{2+} -ионов в 0.0250 М растворе $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, насыщенном относительно PbC_2O_4 .
- Двумя способами рассчитайте потенциал $\text{PbC}_2\text{O}_4/\text{Pb}$ -электрода в растворе, приведенном в пункте б).

2. Дегградация (разложение) по Эдмана является основным методом идентификации N-конечных аминокислот в пептидах и белках. Этот метод основывается на реакции незаряженных N-конечных аминокислот с фенолизоцианатом. Образуется продукт присоединения **I**, который в мягких кислотных условиях разлагается на циклическое соединение **II** и на молекулу пептиду или белка, укороченную на одну аминокислоту.

Суммарная реакция имеет следующий вид:



- Написать структурную формулу промежуточного продукта **I**.
- Написать структурную формулу циклического соединения **II**, полученного из пептида, имеющего конечный глицин.
- Привести возможный механизм превращения **I** в конечный продукт.
- Назовите другие методы идентификации конечных аминокислот. Брадикинин является нонапептидом, который освобождается из глобулинов плазмы крови. Это вещество вызывает сильные боли. При полном кислотном гидролизе 1 моля брадикинина получают 3 моля Pro, 2 моля Arg, 2 моля Phe и по 1 молю каждого Gly и Ser (N- и C-конечные аминокислоты брадикинина являются остатками аргинина (Arg)). При частичном гидролизе этого нонапептида получают смесь ди- и три-пептидов: Phe-Ser, Pro-Gly-Phe, Pro-Pro, Ser-Pro-Phe, Phe-Arg, Arg-Pro.
- Написать последовательность аминокислот в брадикинине.

3. 1.50 г металлического сплава измельчили и обработали избытком раствора NaOH при этом выделилось 448 мл газообразного водорода. Не растворившийся остаток отделили фильтрованием, промыли водой и высушили. Масса полученного остатка равнялась 0.903 г. К фильтрату прибавляли 20% раствор NH_4Cl до тех пор, пока выделение осадка не прекратилось. Образовавшийся осадок отделили снова фильтрованием, промыли, высушили и нагрели. Получили 0.510 г соединения белого цвета, в котором содержание кислорода равно 47.1 массовых %. Первоначально полученный нерастворимый остаток обработали раствором хлороводородной кислоты. Выделилось 112 мл газообразного водорода. Нерастворимый остаток отделили аналогично предыдущей операции, и его масса равнялась 0.624 г. Этот остаток обработали раствором азотной кислоты, в результате чего образовался раствор синего цвета. Когда к этому синему раствору прибавили аммиачной воды, образовался синий осадок, который растворился под действием избытка аммиачной воды.

Осталось 0.179 г металлического остатка, объем которого равнялся 9.27 мм³.

- a) Найти состав сплава металлов.
- b) Рассчитать количества каждого из металлов (в молях).
- c) Написать уравнения всех реакций.

4. В сосуде находится бесцветная жидкость **A**. Вероятно это водный раствор неизвестных соединений. Раствор имеет слабокислую реакцию. В дистилляционную колбу поместили 100.0 мл этого раствора и затем прибавили туда 50 мл 20% раствора NaOH. Дистиллят собрали в приемник, который содержал 100.0 г 3.00% раствора HCl. Дистилляцию продолжили до тех пор, пока объем раствора в приемнике не стал 150 мл. От полученного раствора взяли 20.0 мл и оттитровали в присутствии метилоранжа 1.000 М раствором KOH; израсходовалось 6.96 мл.

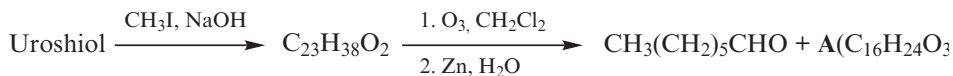
К 100 мл раствора **A** прибавили 15 г Zn и повторили приведенные выше операции. Дистилляцию закончили, когда объем раствора в приемнике равнялся 150 мл. В этом случае на титрование израсходовалось 5.62 мл 1.000 М раствора NaOH.

К 20.0 мл раствора **A** прибавили избыток раствора BaCl_2 , образовалось 0.467 г белого осадка, нерастворимого в хлороводородной кислоте. Эту операцию повторили, но вместо раствора BaCl_2 применялся раствор $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Масса образовавшегося осадка была та же (0.467 г).

К небольшому объему раствора **A** прибавили серную кислоту и раствор FeSO_4 . При прибавлении KSCN раствор окрасился в красный цвет. Присутствие других ионов не обнаружено.

- a) Найти качественный и количественный состав раствора **A**.
- b) Написать уравнения всех реакций (расставить коэффициенты).

5. Урушиолы — раздражающие соединения, содержащиеся в ядовитой камнеломке и в ядовитом дубе и вызывающие зуд кожи. Используйте следующую информацию для определения структуры одного соединения ($C_{21}H_{34}O_2$) урушиолы, которое относится к классу этих неприятных соединений. Урушиол метилировали и получили после озонлиза два соединения соответственно схеме:

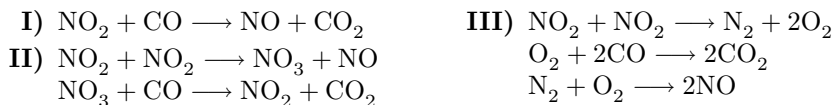


Синтез альдегида **A** проходит по следующей схеме. При обработке метоксибензена дымящейся серной кислотой и последующем нитровании концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты получают соединение **B** ($C_7H_7NSO_6$). При нагревании **B** в разбавленном водном растворе кислоты получают соединение **C** ($C_7H_7NO_3$). При обработке соединения **C** цинком в HCl и при дальнейшем прибавлении NaNO_2 в кислой среде и при нагревании получают соединение **D** ($C_7H_8O_2$). При реакции соединения **D** с CO_2 и KHCO_3 при высоком давлении (реакция Колбе) получают соединение **E** ($C_8H_8O_4$), которое с CH_3I и NaOH дает соединение **F** ($C_9H_{10}O_4$). При реакции соединения **F** с восстановителем LiAlH_4 и при дальнейшем окислении оксидом марганца (IV) получают соединение **G** ($C_9H_{10}O_3$). При реакции Виттига соединения **G** с $C_6H_5CH_2O(CH_2)_6CH=P(C_6H_5)_3$ получают ненасыщенное соединение **H** ($C_{23}H_{30}O_3$). При гидрогенизации соединения **H** водородом над Pd -катализатором получают соединение **I** ($C_{16}H_{26}O_3$), при окислении которого хлорохроматом пиридиния получают альдегид **A**. Написать структурные формулы соединений от **B** до **I** и структурную формулу урушиола.

6. Одной из реакций, протекающих в двигателях внутреннего сгорания и в выхлопных газах, является $\text{NO}_2(\text{г}) + \text{CO}(\text{г}) \longrightarrow \text{NO}(\text{г}) + \text{CO}_2(\text{г})$. Для этой модельной реакции получили следующие экспериментальные данные:

опыт	$c(\text{NO}_2)$, моль/дм ³	$c(\text{CO})$, моль/дм ³	начальная скорость
1	0.10	0.10	0.0050
2	0.40	0.10	0.080
3	0.10	0.20	0.0050

- а) Написать кинетическое уравнение реакции.
 б) Для суммарной реакции приводятся следующие возможные механизмы:



Какая из стадий лимитирующая? Какой из механизмов наиболее строго обоснован физически?

- с) Для выбранного механизма схематично нарисовать энергетическую диаграмму реакции в координатах энергия — путь реакции.