



Республиканская олимпиада по химии
Заключительный этап (2021-2022).
Официальный комплект заданий 10 класса

Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **странице 3** предоставляем единую версию периодической таблицы.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически оценена в 0 баллов**, а прокторы получат право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы измерения (ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Соблюдайте правила использования числовых данных в арифметических операциях. Иными словами, помните про существование значащих цифр.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0** баллов, даже если ответ правильный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте www.qazcho.kz

Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте www.kazolymp.kz.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

1 H 1.008	2 Be 9.01	3 Li 6.94	4 Mg 24.31	5 Sc 44.96	6 Ti 47.87	7 V 50.94	8 Cr 52.00	9 Mn 54.94	10 Fe 55.85	11 Co 58.93	12 Ni 58.69	13 Cu 63.55	14 Zn 65.38	15 B 10.81	16 C 12.01	17 N 14.01	18 O 16.00	19 F 19.00	20 Ne 20.18
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3
87 Fr -	88 Ra -	89- 103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -		

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

Задача №1. Химический блиц.

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Всего	Вес (%)
2	3	3	4	4	2	3	21	8

Предлагаем вам сделать небольшую интеллектуальную разминку и решить следующие задачи.

- Установите формулу оксида, в котором массовая доля кислорода равна 56.36%.
- Запишите уравнения реакций разложения а) нитрата калия, б) нитрата цинка, в) нитрата серебра.
- Запишите уравнения реакций перманганата калия с нитритом калия в а) серной кислоте, б) воде, в) гидроксиде калия.
- На полное восстановление 7.57 г. смеси оксидов железа (II) и меди потребовалось 2.24 л молекулярного водорода (при н.у.). Определите массовые доли оксидов в исходной смеси.
- «Нужно больше олеума» подумал химик. Какую массу 20% (по массе) олеума необходимо добавить к 50 г. 98% (по массе) серной кислоты, чтобы получить олеум с массовой долей в 1.804%?
- Запишите полную электронную конфигурацию атома меди.
- Определите степени окисления каждого атома в следующих веществах: а) $K_4[Fe(CN)_6]$ б) $Na_2Cr_2O_7$ в) I_2

Задача №2. В чем сила?

2.1	2.2	2.3	2.4	Всего	Вес (%)
6	8	4	5	23	11

Некоторые химические элементы обладают уникальными свойствами – можно только поражаться многообразию и красоте их соединений. Но, к сожалению, бывают и трудности. Например, по совершенно необъяснимой причине, некоторые химики, переболев коронавирусной инфекцией, начинают говорить либо только правду (таких мы назовем **рыцарями**), либо только ложь (таких мы назовем **лжецами**).

Однажды собралась компания из пяти химиков, переболевших коронавирусом. Это Антон (**А**), Богдан (**Б**), Малена (**М**), Дильназ (**Д**), Тания (**Т**). Среди них есть два рыцаря. Они обсуждали соединения элемента **X**. Если химики говорят об окислительно-восстановительных свойствах соединений, образованных из **X**, они говорят о процессах, в которых **X** изменяет свою степень окисления.

А.: Соединение **2** (содержит 32.84% **X** по массе) образуется в результате реакции **X** с желто-зеленым газом **1**, состоящим из одного элемента.

Д.: Ну, вообще-то, газ **1**, состоящий из одного элемента, – светло-зеленый. Но да, реагируя с **X** он образует **2** (содержит 34.90% **X** по массе).

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

М.: Ребята, вы серьезно? При комнатной температуре **1** – темно-красная жидкость (которая при испарении образует коричневый газ, но все же это жидкость), которая состоит из одного элемента и реагируя с **X** образует **2** (содержит 18.90% **X** по массе).

Б.: Господа! Заметим, что **2** способно к автопротолизу. Разве это не примечательно?

М.: Я бы сказала примечательно то, что темно-красная жидкость **1** может вступать в реакцию с хлоридом натрия с образованием желто-зеленого газа. Магия химии, ничем не меньше!

А: **X** образует оранжевый оксид **3**, массовая доля **X** в котором ровно 52.00%!

Д: Глупости! Массовая доля **X** в высшем оксиде **3** составляет 56.01%.

Т.: Хотя бы давайте согласимся, что растворяясь в кислотах, высший оксид **3** образует оранжевые растворы, а растворяясь в щелочах – желтые.

Б.: Еще чего! Растворы **3** в кислотах – светло-желтые, а в щелочах и вовсе бесцветные!

Д.: Если растворить **3** в гидроксиде натрия, получится соль **4** (содержащая 27.70% **X** и 37.50% натрия по массе), которая, вопреки ожиданиям, не проявляет сильных окислительных свойств. Поразительно, да?

А.: Ну как же так: **4** – сильный и широко применяемый окислитель.

Т.: Зачем вводить людей в заблуждение? Продукт растворения **3** в гидроксиде натрия, соединение **4** известный восстановитель!

Д.: А вы знали, что соединение **3** катализирует одну из стадий важнейшего промышленного процесса?

М.: Конечно, ведь соединение **3** катализирует процесс Борна-Габера.

А.: Элемент **X** в нулевой степени окисления образует гомолептический октаэдрический парамагнитный комплекс **5** (23.63% **X** по массе), в состав которого входит ядовитый газ **6** с плотностью по водороду равной 14.

Б.: Да, плотность по водороду газа **6** равна 14, но какой же он ядовитый? Это же основной компонент воздуха!

Д.: Вообще-то массовая доля **X** в гомолептическом (XL_6) октаэдрическом комплексе **5** слегка меньше и составляет 23.25%.

1. Определите, кто в этой компании лжет, а кто – рыцарь. Приведите вашу аргументацию и покажите ваши расчеты. *Подсказка:* попробуйте допустить, что человек говорит правду (или ложь) – приводит ли такое допущение к противоречиям? *Подсказка:* попробуйте сначала найти всех лжецов.
2. Определите элемент **X** и соединения **1-5**.
3. Приведите уравнения реакций, к которым ссылались рыцари в этой компании.

К компании присоединяется Санжар, который утверждает, что 1 моль соединения **3** содержит нечетное кол-во моль атомов, и **3** вступает в кислотно-основную реакцию с концентрированной азотной кислотой, образуя нитрат **7** (35.14% X по массе). А вот с концентрированной серной кислотой, **3** вступает в окислительно-восстановительную реакцию, образуя очень красивый синий раствор соли **8** (31.25% X по массе).

4. Кем является Санжар – лжецом или рыцарем? Если лжецом – обоснуйте, если рыцарем – укажите формулы **7** и **8**.

Задача №3. Кристаллохимия

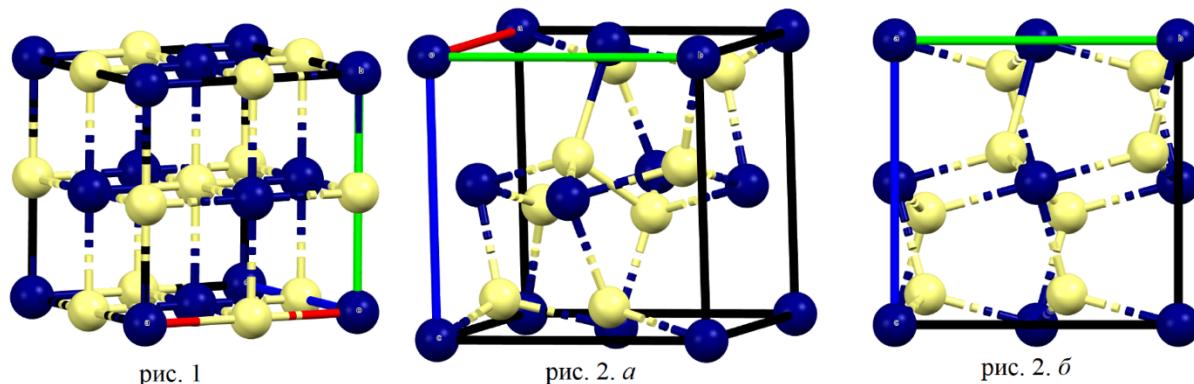
3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Всего	Вес (%)
4	4	6	4	4	10	8	40	10

При взаимодействии металла **A** с неметаллом **B** можно получить вещества **V** или **Г**, которые могут применяться как полупроводники и вещества, поглощающие микроволновое излучение.

Также синтез можно провести в гидротермальном реакторе при температурах выше 100°C. Для этого смешивают водный раствор вещества **D** с раствором, полученным растворением **B** в растворе NaOH (*реакция 1*), затем добавляют к смеси гидразин (N_2H_4) и нагревают в закрытой бомбе. В этой смеси при температурах 100-120°C образуется чистый **Г** (*реакция 2*), а при температуре 180°C через 6 часов кипения образуется чистый **V** (*реакция 3*). *Реакции 2* и *3* протекают сложно: в них гидразин играет роль восстановителя, один из продуктов *реакции 1* – роль окислителя, а **D** – источник металла **A**. Известен массовый состав вещества **D**.

w(A)	w(C)	w(O)	w(H)
26.28%	22.98%	45.92	4.82%

На рисунках 1 и 2.а показаны элементарные ячейки кристаллических решеток **V** и **Г**, соответственно. На рисунке 2.б показан также вид сверху, совпадающий с видом спереди и сбоку, на ячейку **Г**. Сиреневые атомы – **A**, оранжевые – **B**.



1. Сколько атомов **A** и атомов **B** расположено в одной элементарной ячейке вещества **V**? вещества **Г**?

2. Каково координационное число **A** в веществе **V**? в веществе **Г**?

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

3. Используя плотности и параметр ячеек **В** и **Г**, определите молярные массы элементов **A** и **B**, запишите формулы **В** и **Г** и укажите степени окисления элементов в них.

	$a, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
В	5.440	5.52
Г	6.417	5.35

4. Какова электронная конфигурация металла **A** в **В**? Приведите пример еще одного элемента в устойчивой степени окисления с такой же электронной конфигурацией.

5. Приведите пример хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **В**, и хотя бы одного природного вещества, изоструктурного **Г**.

6. Определите формулу вещества **Д** и напишите уравнения *реакций 1 – 3*.

7. Подробное рассмотрение структуры **Г** показывает, что 2 атома **B** (на рис. 3 помечены *a* и *b*) расположены на диагонали куба и равноудалены от вершин куба, образующих её концы. Известно, что расстояние от атома *a* до ближайшего атома элемента **A** (помечен *c*) составляет 2.379 Å, а угол *dac* при атоме *a* равен 75.8°.

Рассчитайте длину связи **Б-Б** (то есть расстояние *ab*) в веществе **Г**.

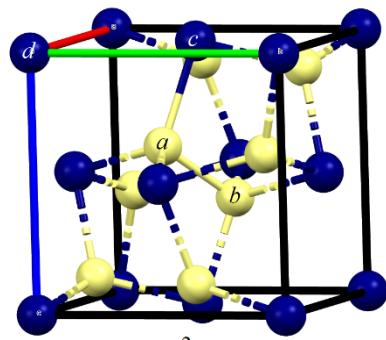


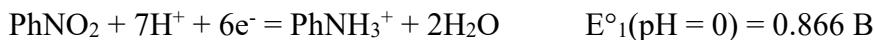
рис. 3

Задача №4. Органическая электрохимия

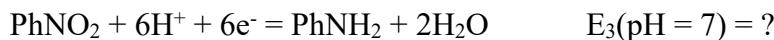
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Всего	Вес (%)
12	12	12	18	12	66	11

Указание: во всех расчётах температуру полагайте равной 298 K

Восстановление нитробензола гранулами цинка в кислом или щелочном растворе – известный способ получения анилина. В кислой среде образуется преимущественно ион анилинания, поэтому стандартные электродные потенциалы при pH = 0 и pH = 14 различаются:



1. В нейтральной среде протекает реакция ниже. Рассчитайте стандартный электродный потенциал этого процесса.



2. Установите величину рK_b анилина в водном растворе.

Известен стандартный электродный потенциал восстановления цинка в кислой среде:

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**



В щелочных средах ($\text{pH} > 10$) ион цинка прочно связывается в гидроксокомплекс:



3. Рассчитайте стандартный электродный потенциал процесса:



4. Установите диапазон pH , в которых теоретически возможно восстановление анилина цинком. Примите, что при $\text{pH} < 4.5$ основной формой анилина является PhNH_3^+ , а при более высоких pH - PhNH_2 . Аргументируйте ваш ответ расчётами.

В слабощелочных и нейтральных средах возможно выпадение осадка гидроксида цинка:



5. Возможно ли образование осадка гидроксида цинка в диапазоне pH , найденных в пункте 4? Если да, то установите диапазон pH , в котором происходит образование осадка. Концентрации форм Zn^{2+} ($\text{pH} < 10$) и $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\text{pH} > 10$) примите стандартными и равными 1 М.

Задача №5. Масс-спектрометрия в органической химии.

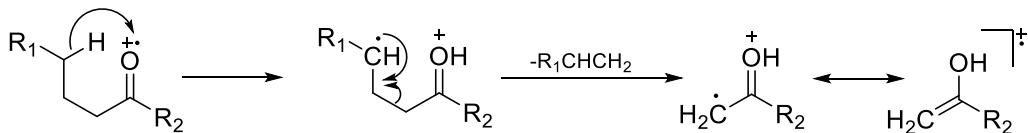
5.1	5.2	Всего	Вес (%)
6	4	10	8

Теория становится материальной силой,
как только она овладевает массами.

*Карл Маркс.
К критике гегелевской философии права*

Суть масс-спектрометрического анализа заключается в переводе молекул образца в ионизированную форму с последующим разделением и регистрацией образующихся при этом положительных или отрицательных ионов.

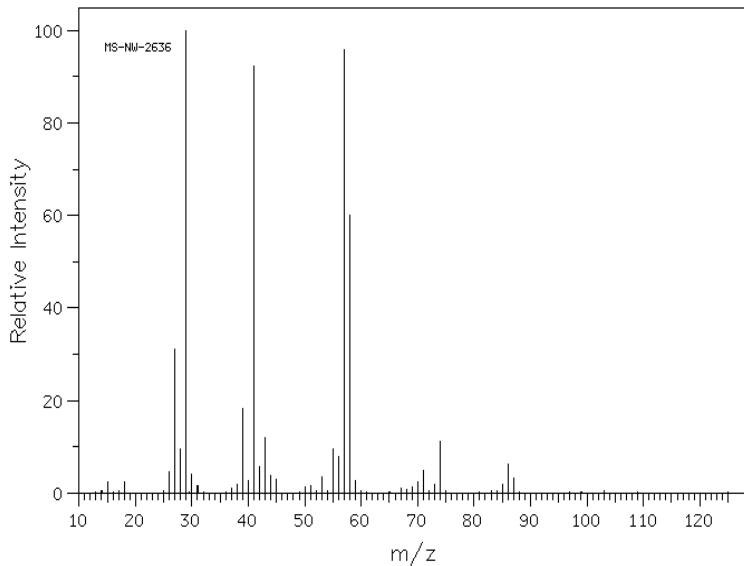
Одним из важнейших преобразований ионов является перегруппировка Мак-Лафферти. Она протекает благодаря миграции атома водорода от γ -атома углерода через шестичленное переходное состояние:



- Для каких соединений произойдет перегруппировка Мак-Лафферти и для каких она будет подавлена? Ответ предоставьте схематически. Считайте, что катион-радикальный центр расположен на атоме кислорода.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

- a) пентаналь
b) гептен-5-он-2
c) бутанон-2
d) деканон-4
e) октен-4-он-3
2. Какому из изомерных соединений (пентаналь или 2-метилбутаналь) принадлежит указанный масс-спектр электронной ионизации? Ответ обоснуйте.



m/z	I, %	m/z	I, %
18.0	2.3	51.0	1.5
26.0	4.5	53.0	3.6
27.0	31.1	55.0	9.4
28.0	9.4	56.0	7.8
29.0	100.0	57.0	95.8
30.0	4.0	58.0	60.0
31.0	1.7	59.0	2.7
37.0	1.1	67.0	1.1
38.0	1.9	69.0	1.3
39.0	18.4	70.0	2.3
40.0	2.7	71.0	4.9
41.0	92.4	73.0	1.8
42.0	5.8	74.0	11.1
43.0	11.9	85.0	1.8
45.0	3.0	86.0	6.3
50.0	1.4	87.0	3.2

Задача №6. Стереохимический рай

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Всего	Вес (%)
3	2	2	4	2	1	14	4	32	11

*Посвящается тем, кто пропускал
главы по циклоалканам*

Каждый раз, когда мы видим химические реакции на уроках химии в школе, они представляются нам на плоских поверхностях – на доске учителя, в учебнике или тетради. Однако сомнению не поддается тот факт, что мы с Вами существуем в трехмерном мире, а это значит, что и все химические процессы, которые мы видим на листе бумаги также протекают с учетом трехмерных координат. В этой задаче мы рассмотрим стерические аспекты, которые влияют на стабильность соединений и протекание реакций, а также повторим и узнаем некоторые простейшие модели.

Часть 1. Введение в хиральный мир

Известно, что одинарная С-С связь моделируется как свободно вращающаяся, но, несмотря на это, не все варианты соединения (*конформации*) при вращении такой связи являются эквивалентными по энергии. Для того, чтобы оценить стабильность тех или иных конформаций мы используем проекции Ньюмана.

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

1. Изобразите проекции Ньюмана для всевозможных энергетически отличных конформаций следующих соединений и расположите их по возрастанию энергии.

- a. н-бутан (рассмотрите центральную С-С связь: C₂-C₃)
b. (R)-бутан-2-ол (рассмотрите центральную С-С связь: C₂-C₃)

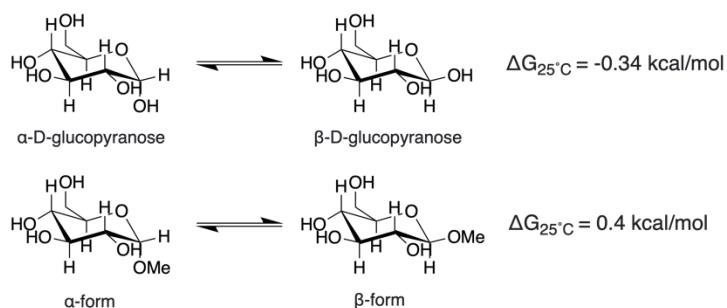
Однако не все одинарные С-С связи вращаются свободно – некоторые такие связи лишены такой возможности если они являются частью циклической структуры. Хорошим примером является циклогексан. В реакциях циклогексан нередко отображается как обычный шестиугольник, но на самом деле он не является плоским, ведь каждый углерод в цикле имеет геометрию близкую к тетраэдрической. Самые часто встречающиеся и стабильные конформации циклогексана называются *кресло* (*chair*) и *козёл* (*boat*, *boat*).

2. Изобразите конформации *кресло* и *козёл* для циклогексана. Укажите все связи с атомами водорода.

Использование этих конформаций архиважно для случаев, когда необходимо различить разные заместители при одном и том же атоме углерода. В целом, все позиции у углерода в циклогексане можно разделить на экваториальные и аксиальные. Если в ходе реакции образуется циклогексановое кольцо с большим (*bulky*) заместителем в аксиальном положении, то молекула проходит через инверсию кольца (*ring flip*), чтобы перейти в конформацию, где такой заместитель окажется в экваториальном положении.

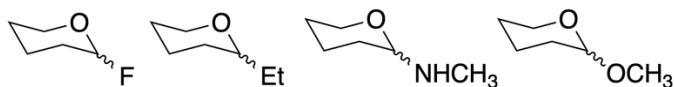
3. Объясните почему экваториальные заместители являются более стабильным, чем аксиальные. Изобразите реакцию инверсии кольца на примере метилциклогексана (*ring flip*).

Помимо стерических отталкиваний важную роль в определении стабильности также играет и полярность соединения – образование дипольного момента за счёт разницы в электроотрицательности элементов. Давайте рассмотрим две реакции взаимопревращений аномеров глюкозы и её производного.



4. Основываясь на предоставленных значениях энергии Гиббса, рассчитайте мольное соотношение α- и β-аномеров для обоих реакций. Определите наиболее стабильный аномер и объясните, чем обоснована его стабильность.
5. Расположите приведенные ниже соединения в порядке возрастания стабильности заместителя в экваториальном положении (убывание соотношения axial:equatorial).

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**



Часть 2. Переходные состояния в альдольных реакциях

Понимание стерических эффектов в шестичленном цикле оказывается очень важным при анализе и предсказании стабильности продуктов стереоселективных реакций.

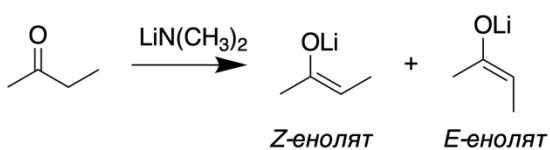
Например, ряд альдольных реакций протекает стереоселективно, приводя к диастереомерным или энантиомерным продуктам.

6. Объясните, в чем заключается разница между *стереоспецифичными* и *стереоселективными* реакциями?

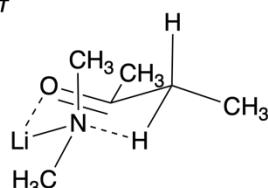
**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

Стереоселективность альдольных реакций может быть объяснена с помощью шестичленных циклических переходных состояний (transition state, TS) предложенных Говардом Циммерманом и Маржори Тракслер в 1956 году. Альдольная реакция состоит из двух этапов, оба из которых протекают стереоселективно. На первом этапе под воздействием основания на карбонильное соединение образуются E- и Z-еноляты, из которых доминирующим будет тот изомер, который образуется из более стабильного переходного состояния. Далее же, каждый из этих енолятов может образовывать шестичленные циклические переходные состояния с карбонильным соединением (в примере ниже – альдегид), и уже стабильность этих переходных состояний будет определять доминирующий продукт реакции. В модели Циммермана-Тракслер важную роль играет координация ионом металла. На схемах ниже в качестве этого иона используется Li^+ .

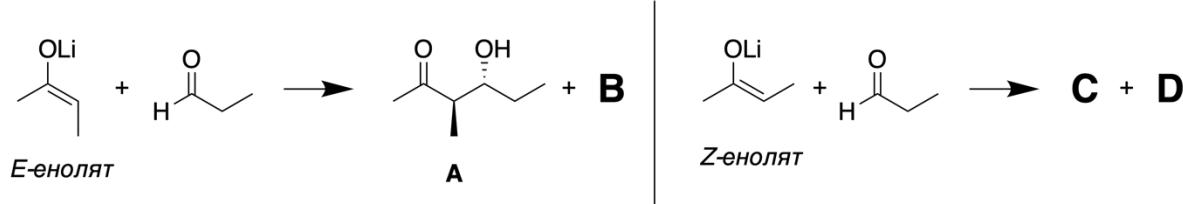
Этап 1. Образование енолятов



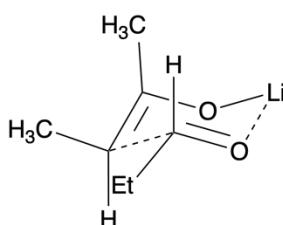
Модель Циммермана-Тракслер для переходного состояния, из которого образует E-енолят



Этап 2. Реакция енолята с альдегидом



Модель Циммермана-Тракслер для переходного состояния, из которого образуется продукт A



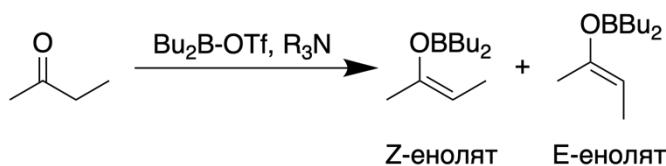
7. Основываясь на моделях переходных состояний, выполните следующие задания:

- Изобразите переходное состояние Циммермана-Тракслер для образования Z-енолята.
- Основываясь на соответствующих переходных состояниях, предположите какой из енолятов является наиболее термодинамически предпочтительным.
- Изобразите переходное состояние для образования продукта B.
- Изобразите формулу продукта B и определите конфигурации хиральных центров.

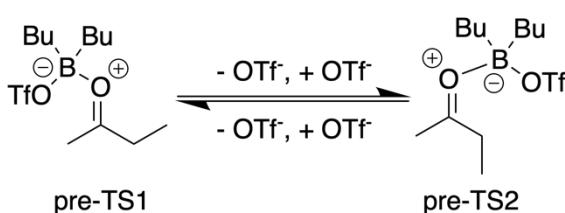
**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

- e. Основываясь на соответствующих переходных состояниях, предположите какой продукт (**A** или **B**) является наиболее термодинамически предпочтительным.
- f. Изобразите две модели переходных состояний для реакции Z-енолята с кетоном. Определите наиболее стабильное переходное состояние и обоснуйте свой выбор.
- g. Определите структуры веществ **C** и **D** с учетом стереохимии.
- h. Какое стереохимическое отношение между **A**, **B**, **C**, и **D**.

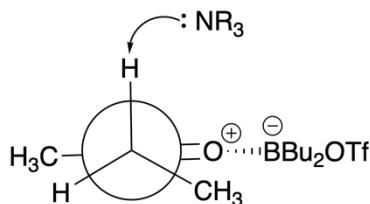
Однако, как оказалось в следствии, модель Циммермана-Тракслер способна описывать Стереоселективность лишь тех реакций, где участвуют ионы металлов вроде лития. Если, например, вместо LiNMe_2 мы будем использовать $\text{Bu}_2\text{B-OTf}$ с NMe_3 , то уже стереоселективность первого этапа (образование енолята) может неожиданно измениться.



Предложенные интермедиаты для реакции образования енолятов



Проекция Ньюмана для образования енолята из pre-TS1



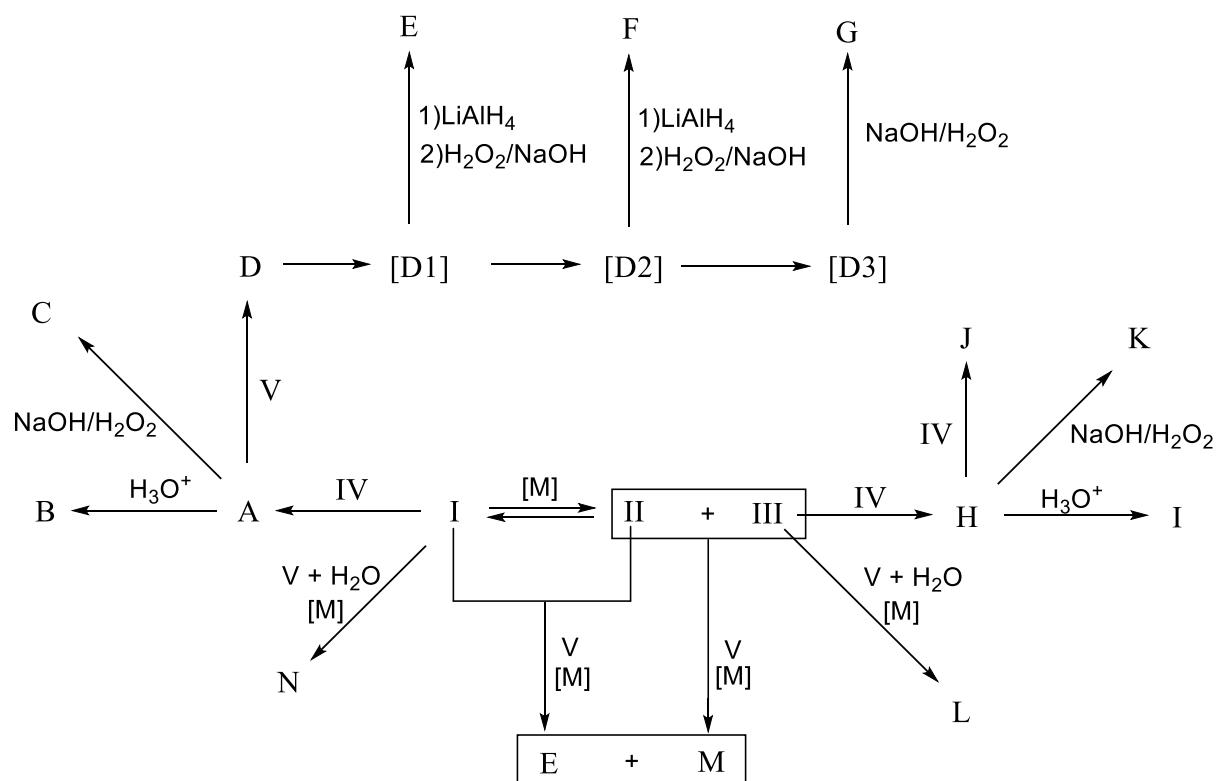
8. Опираясь на модель переходного состояния на изображении выше, выполните следующие задания:

- a. Изобразите проекцию Ньюмана для pre-TS2.
- b. Определите какой из интермедиатов pre-TS1 или pre-TS2 является наиболее стабильным.
- c. Соотнесите интермедиаты с продуктами.

Задача №7. Трудная задача о легких газах.

7.1	Всего	Вес (%)
21	21	11

Газообразные при н.у. вещества **I-V** с плотностью ниже плотности воздуха широко используются в органическом синтезе и образуют при взаимодействии ряд ценных продуктов. Приведённая ниже схема демонстрирует возможные превращения, связанные с этими веществами:



* $[\text{M}]$ означает металлокомплексный катализатор, не обязательно один и тот же.

Смесь газов **II** и **III** может быть получена из газа **I**. Газ **I** легко вступает во взаимодействие с газом **IV**. Газы **I**, **IV** и **V** имеют практически одинаковые плотности. Известно, что **IV** – бинарное вещество, а массовая доля одного из элементов **IV** равна 78.14%. Обработка продукта этой реакции водой ведёт к образованию **B**, щелочным раствором перекиси водорода – к образованию **C**. Двухстадийный процесс от **I** к **C** через **A** – это одна из самых распространенных реакций в органической химии. В то же время **A** легко образует с газом **V** аддукт **D**, при нагревании последовательно изомеризующийся с образованием нестабильных структур **[D1]-[D3]**. В контролируемых условиях перегруппировку можно остановить на одной из стадий. Обработка промежуточных веществ ведёт к образованию соединений **E**, **F** и **G**, являющихся представителями одного класса органических соединений.

Взаимодействие газов **III** и **IV** ведёт к образованию единственного продукта **H**, который способен реагировать с **IV** с образованием бициклического соединения **J**. Обработка **H**

**Заключительный этап республиканской олимпиады по химии 2022.
Комплект заданий теоретического тура. 10 класс.**

щелочным раствором перекиси водорода или кислотой приводит к образованию веществ **K** и **I** соответственно.

Взаимодействие **I** и **III** с газом **V** в присутствии металлокомплексных катализаторов широко используется в промышленности. Например, из **III** и **V** в присутствии воды может быть получена двухосновная кислота **L**. Газовые смеси **I**, **II**, **V** и **II**, **III**, **V** в зависимости от условий могут быть превращены в соединения **E** или **M**, однако в каждом случае обычно образуется небольшая примесь второго продукта. Если проводить взаимодействие **I** с **V** в присутствии воды, единственным продуктом реакции будет вещество **N**.

Дополнительно известно, что соединения **C** и **E**, а также соединения **K** и **M** – ближайшие гомологи.

1. Приведите структурные формулы соединений **I-V** и **A-N**, включая нестабильные соединения **[D1]-[D3]**.



Республикалық химия олимпиадасы
Қорытынды кезең (2021-2022).
10-сыныпқа арналған ресми тапсырмалар жинағы

Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2022 жылғы респубикалық олимпиаданың есептер жинағы берілді. Төмендегі нұсқаулар мен ережелердің барлығын **мұқият** оқып шығыңыз. Олимпиада тапсырмаларын орындау үшін сізде **5 астрономиялық сағат (300 минут)** беріледі. Сіздің жалпы нәтиженің - тапсырмалардың ұпай санын ескере отырып, әрбір тапсырма бойынша ұпайлар сомасы болып табылады.

Сіз шимайпаратқа есептерді шеше аласыз, бірақ барлық шешімдерді жауап параптарына көшіруді ұмытпаңыз. **Арнайы белгіленген жолақтардың ішіне жазған шешімдер ғана тексеріледі.** Шимайпараттар тексерілмейді. Шешімдерді жауап параптарына көшіру үшін сізге **қосымша ұақыт берілмейтінін** ескеріңіз.

Сізге графикалық немесе инженерлік калькуляторды пайдалануға **рұқсат етіледі**.

Сізге кез келген анықтамалық материалдарды, оқулықтарды немесе жазбаларды пайдалануға **тыйым салынады**.

Сізге ішкі жадты немесе интернеттен жүктеп алғынған мәтіндік, графикалық және аудио пішімінде ақпаратты сақтауға қабілетті кез келген байланыс құрылғыларын, смартфондарды, смарт сағаттарды немесе кез келген басқа гаджеттерді пайдалануға **тыйым салынады**.

Осы тапсырмалар жинағына кірмейтін кез келген материалдарды, соның ішінде периодтық кесте мен ерігіштік кестесін **пайдалануға рұқсат етілмейді**. 3-бетте периодтық жүйенің нұсқасы беріледі.

Кезең сонына дейін олимпиаданың басқа қатысушыларымен сөйлесуге **рұқсат етілмейді**. Ешбір материалдарды, соның ішінде кеңсе керек-жараптарын өзара алмаспаңыз. Кез келген ақпаратты жеткізу үшін ымдау тілін қолданбаңыз.

Осы ережелердің кез келгенін бұзғаныңыз үшін сіздің жұмысының **автоматты түрде 0 ұпаймен бағаланады** және бақылаушылар сізді аудиториядан шығаруға құқылы.

Жауап параптарынызға шешімдерді **анық** әрі **түсінікті** етіп жазыңыз. Қорытынды жауаптарды қарындашпен дөңгелектеу ұсынылады. **Өлшем бірліктерін көрсетуді ұмытпаңыз (өлшем бірліктерін жазылмаған жауап есептелмейді)**. Арифметикалық амалдарда сандық мәліметтерді қолдану ережелерін сақтаңыз. Басқаша айтқанда, маңызды сандар бар екені есінізде болсын.

Сайкес есептерді бермей шешімнің соңғы нәтижесін ғана көрсетсеңіз, онда жауап дұрыс болса да **0 ұпай** аласыз.

Бұл олимпиаданың шешімдері www.qazcho.kz сайтында жарияланады.

Химия пәнінен олимпиадаға дайындық бойынша ұсыныстар www.kazolymp.kz сайтында берілген.

**Респубикалық химия олимпиадасының қорытындысы кезеңі - 2022.
Теориялық кезең тапсырмаларының жинағы. 10-сынып**

1 H 1.008	2 Be 9.01	3 Li 6.94	4 Mg 24.31	5 Na 22.99	6 Cr 52.00	7 Mn 54.94	8 Fe 55.85	9 Co 58.93	10 Ni 58.69	11 Cu 63.55	12 Zn 65.38	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
3 K 39.10	4 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71 Hf 178.5	72 Ta 180.9	73 W 183.8	74 Re 186.2	75 Os 190.2	76 Ir 192.2	77 Pt 195.1	78 Au 197.0	79 Hg 200.6	80 Tl 204.4	81 Pb 207.2	82 Bi 209.0	83 Po -	84 At -	85 Rn -	
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Rf -	104 Db -	105 Sg -	106 Bh -	107 Hs -	108 Mt -	109 Ds -	110 Rg -	111 Cn -	112 Nh -	113 Fl -	114 Mc -	115 Lv -	116 Ts -	118 Og -	

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

1-тапсырма. Химиялық блиц.

1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	Жалпы	Үлесі (%)
2	3	3	4	4	2	3	21	8

Сізге аздал зияткерлік жаттығу жасап, келесі тапсырмаларды шешуді ұсынамыз.

- Құрамында оттегінің массалық үлесі 56,36% болатын оксидтің формуласын табыңыз.
- а) Калий нитраты, б) мырыш нитраты, б) күміс нитратының ыдырау реакцияларының тендеулерін жазыңыз.
- Калий перманганатының калий нитритімен қоспасының а) күкірт қышқылында, б) суда, б) калий гидроксидіндегі жүретін реакцияларын жазыңыз.
- 7,57 г темір (II) оксиді және мыс оксиді қоспасын толық тотықсыздандыру үшін 2,24 л сутегі (қ.ж.) қажет. Бастапқы қоспадағы оксидтердің массалық үлесін анықтаңыз.
- Химик көбірек олеум керектігін түсінді. Массалық үлесі 1,804%-дық олеум алу үшін 50 г 98%-дық (масса бойынша) күкірт қышқылына массалық үлесі 20%-дық олеумнен қанша қосу керек?
- Мыс атомының толық электрондық конфигурациясын жазыңыз.
- Төмендегі заттардағы әрбір атомының тотығу дәрежелерін анықтаңыз: а) $K_4[Fe(CN)_6]$ б) $Na_2Cr_2O_7$ в) I_2

2-тапсырма. Құш неде?

2.1	2.2	2.3	2.4	Жалпы	Үлесі (%)
6	8	4	5	23	11

Кейбір химиялық элементтер бірегей қасиеттерге ие - олардың қосылыстарының әртүрлілігі мен әдемілігіне таң қалуға болады. Бірақ, өкінішке орай, қындықтар да кездеседі. Мұлдем түсініксіз себептермен кейбір химиктер коронавирустың инфекциямен ауырып, тек шындықты (бұларды рыцарьлар деп атайды) немесе тек өтірікті (бұларды өтірікшілер деп атайды) айта бастайды.

Бірде коронавиустан емделген төрт химик жиналды. Бұлар Антон (**A**), Богдан (**B**), Малена (**M**), Дильназ (**D**) және Тания (**T**). Олардың арасында «екі рыцарь» бар. Олар **X** элементінің қосылыстарын талқылады. Химиктер **X**-тен түзілетін қосылыстардың тотығу-тотықсыздану қасиеті туралы айтса, **X** өзінің тотығу дәрежесін өзгертетін процестер туралы айтады.

A.: 2 қосылысы (массасы бойынша құрамында 32,84% **X** бар) **X** затының бір элементтен құралған сарғыш-жасыл түсті газben реакциясы нәтижесінде пайда болады.

D.: Иә, бір элементтен құралған газ 1 сарғыш-жасыл түсті. Бірақ ол **X**-пен реакцияласып 2 қосылысын түзеді (оның құрамында 34,90% **X** бар).

М.: Химиктер, сендер осылай ойлайсындар ма? Бөлме жағдайында **1** заты - қою қызыл түсті сұйық (буланғанда қоңыр газға айналады), бірақ ол бір элементтен тұрады және **X**-пен реакцияласып, **2** затын түзеді (құрамында 18,90% **X** бар).

Б.: Мырзалар! **2** автопротолизге ұшырайды. Бұл керемет емес пе?

М.: Қою қызыл сұйықтық **1** натрий хлоридімен реакцияға түсіп, сарғыш жасыл түсті газ түзеді. Химияның сиқыры осы емес пе!

А: **X** қызғылт сары **3** оксидін құрайды, ондағы **X**-тің массалық үлесі дәл 52,00% құрайды!

Д: Ақымақтық! **3** жоғары оксидтегі **X**-тің массалық үлесі 56,01%-ға тең.

Т.: Ең болмағанда барлығымыз қышқылдарда еріген кезде **3** жоғары оксиді қызғылт сары түсті ерітінді, ал сілтілерде еріткенде сары түсті ерітінді пайда болатынына келісейік.

Б.: Қайдағы! Қышқылдардағы **3** заты ерітінділері ашық сары түсті, ал сілтілерде мұлдем түссіз!

Д.: Егер **3** затын натрий гидроксидінде ерітсек, **4** тұзы алынады (оның құрамында 27,70% **X** және 37,50% натрий бар), бұл тұз күшті тотықтырғыштық қасиет көрсетпейді. Қызық, иә?!

А.: Олай емес қой! **4** - ол күшті әрі кеңінен қолданылатын тотықтырғыш.

Т.: Бізді шатастырмандашы! **3**-ті натрий гидроксидінде еріткенде түзілетін **4** қосылысы белгілі тотықсыздандырғыш!

Д.: **3** қосылысы ең маңызды өнеркәсіптік процестің бірін катализдейтінін білесіндер бе?

М.: Әрине білеміз, **3** қосылысы Бор-Габер процесін катализдейді.

А.: **X** элементі 0-дік тотығу дәрежесінде гомолептикалық октаэдрлі параметрлік комплексі **5** (құрамында 23,63% **X** бар) құрайды, оның құрамына сутек бойынша тығыздығы 14-ке тең улы газ **6** кіреді.

Б.: Иә, **6** газының сутек бойынша тығыздығы 14-ке тең, бірақ ол улы емес. Ол – ауаның негізгі құрам бөлігі!

Д.: Іс жүзінде **5** гомолептикалық (XL_6) октаэдрлік комплексіндегі **X**-тің массалық үлесі 23,25%-ді құрайды.

1. Осы топта кімнің өтірік айтқанын, кімнің рыңдарь екенін анықтаңыз. Өз дәлелдерінізді келтіріп, есептеулерінізді көрсетіңіз. *Нұсқау*: адам шындықты (немесе өтірікті) айтады деп болжауға тырысының - мұндай болжам қайшылықтарға әкеледі ме? *Нұсқау*: алдымен өтірікшілерді анықтаңыз.
2. **X** элементін және **1-5** қосылыстарын анықтаңыз.
3. Осы топтағы рыңдарьлар айтқан реакция теңдеулерін жазыңыз.

Топқа Санжар қосылып, 3 қосылыстың 1 моліндегі атомдар саны тақ санды құрайды және 3 концентрлі азот қышқылымен қышқыл-негізді әрекеттесіп, 7 нитратын (құрамында 35,14% X бар) түзеді деп айтты. Бірақ 3 концентрлі күкірт қышқылымен тотығу-тотықсыздану реакциясына түсіп, әдемі көк түсті 8 тұзының ерітіндісін (құрамында 31,25% X бар) түзеді.

4. Санжардың өтірікші не рыцарь екенін анықтаңыз. Егер өтірікші болса – негізденіз, рыцарь болса – 7-8 заттар формулаларын жазыңыз.

3-тапсырма. Кристаллохимия

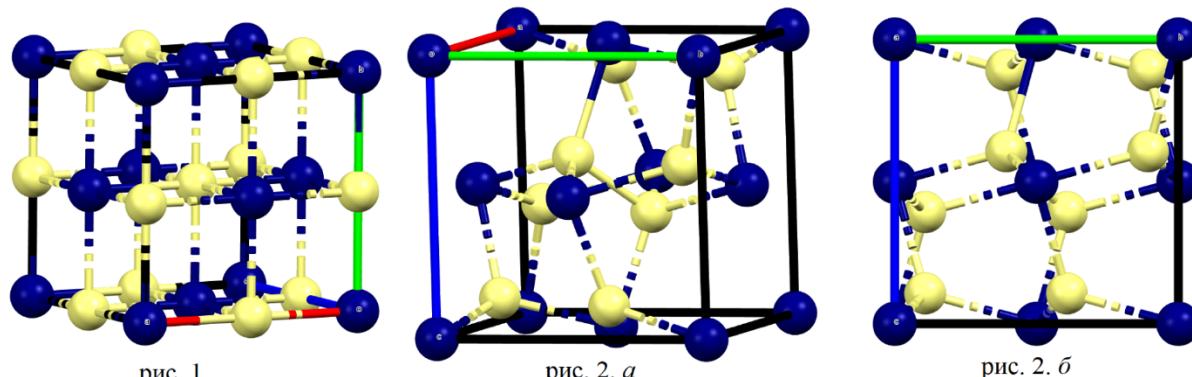
3.1	3.2	3.3	3.4	3.5	3.6	3.7	Жалпы	Үлесі (%)
								10

А металы Б бейметалымен әрекеттескенде В немесе Г заттарын алуға болады, бұл заттар жартылай өткізгіштер және микротолқынды сәүлеленуді сініретін заттар ретінде қолданылады.

Сондай-ақ, синтезді гидротермиялық реакторда 100°C-ден жоғары температурада жүргізуге болады. Ол үшін Д затының сулы ерітіндісін Б-ны NaOH ерітіндісінде еріту арқылы алынған ерітіндімен арапастырады (*1-реакция*), содан кейін қоспаға гидразинде (N_2H_4) қосып, жабық ыдыста қыздырады. Бұл қоспада 100-120°C температурада таза Г түзіледі (*2-реакция*), ал 180°C температурада 6 сағат қайнағаннан кейін таза В (*3-реакция*) түзіледі. *2- және 3-реакциялар* күрделі жүреді: онда гидразин тотықсыздандырығыш рөлін атқарады, *1-реакция* өнімдерінің бірі тотықтырығыш рөлін атқарады, ал Д заты А металын алатын көз болып табылады. Д затының массалық құрамы мынадай:

w(A)	w(C)	w(O)	w(H)
26.28%	22.98%	45.92	4.82%

Төмендегі 1 және 2.а суреттерінде сәйкесінше В және Г кристалдық торларының элементар ұяшықтары көрсетілген. 2.б-суретте Г ұяшығының алдыңғы және бүйірлік көріністерімен сәйкес келетін жоғарғы көрінісі көрсетілген. Күлгін түсті атомдар - А, қызылт сары атомдар – Б-га сәйкес.



1. В затының бір бірлік ұяшығында қанша А және Б атомдары орналасқан? Г затында қанша?

2. В затындағы А-ның координациялық саны қанша? Г затында қанша?

3. В мен Г ұяшықтарының тығыздықтары мен параметрлерін пайдаланып, А және Б элементтерінің молярлық массаларын анықтаңыз. В мен Г-ның формулаларын жазыңыз және олардағы элементтердің тотығу дәрежелерін көрсетіңіз.

	$a, \text{ \AA}$	$\rho, \text{ г/см}^3$
В	5.440	5.52
Г	6.417	5.35

4. В құрамындағы А металының электрондық конфигурациясы қандай?

Электрондық конфигурациясы бірдей түрақты тотығу күйіндегі басқа элементке мысал келтіріңіз.

5. Құрылышы **B-fa** ұқсас (изоструктуралық) бір табиғи затқа және құрылышы **G-ge** ұқсас (изоструктуралық) бір табиғи затқа мысал келтіріңіз.

6. Д затының формуласын анықтап, **I-3-реакция** теңдеулерін жазыңыз.

7. Г затының құрылышын зерттегендеге **B-ның** 2 атомы (3-суретте *a* және *b* деп белгіленген) кубтың диагоналында орналасқанын және оның ұштарын құрайтын кубтың төбелерінен бірдей қашықтықта орналасқанын көрсетеді. *a* атомынан **A** элементінің ең жақын атомына (*c*-мен белгіленген) дейінгі қашықтық 2,379 Å-ге тең. Ал *a* атомы бойынша *dac* бұрышы 75,8°.

Г затындағы **B-B** байланысының ұзындығын (яғни *ab* қашықтығын) есептеңіз.

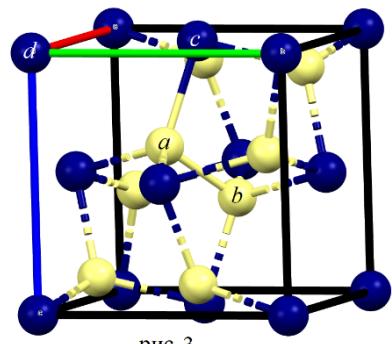


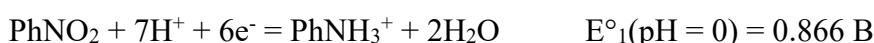
рис. 3

4-тапсырма. Органикалық электрохимия

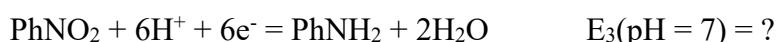
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Жалпы	Үлесі (%)
12	12	12	18	12	66	11

Ескерту: барлық есептеулерде температура 298 K деп қабылданады.

Нитробензолды мырыш түйіршіктерімен қышқыл немесе сілтілі ерітіндіде тотықсыздандыру анилин алудың бір әдісі болып табылады. Қышқылды ортада негізінен анилиний-ионы түзіледі, сондықтан pH=0 және pH=14 стандартты электродтық потенциалдары өзгеше болады:



- Бейтарап ортада реакция төмендегідей жүреді. Осы процестің стандартты электродтық потенциалын есептеңіз.



2. Анилиннің сулы ортадағы pK_b мәнін есептеңіз.

Қышқылды ортада мырыштың тотықсыздануы үшін стандартты электродтық потенциал белгілі:



Сілтілік ортада ($\text{pH} > 10$) мырыш ионы гидроксокомплекспен құшті байланысады:



3. Процестің стандартты электродтық потенциалын есептеңіз:



4. Анилинді мырышпен теориялық түрғыдан тотықсыздандыратын pH диапазонын орнатыңыз. $\text{pH} < 4.5$ -те анилиннің негізгі формасы - PhNH_3^+ , ал жоғары pH -та PhNH_2 жоғары екенін қабылдаңыз. Есептеулермен дәлелденіз.

Әлсіз сілтілік және бейтарап ортада мырыш гидроксиді тұнбаға түсіү мүмкін:



5. 4-пункте табылған pH диапазонында мырыш гидроксиді тұнбаға түсеме? Түсетін болса, тұнба пайда болатын pH диапазонын орнатыңыз. Zn^{2+} ($\text{pH} < 10$) және $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ ($\text{pH} > 10$) формаларының концентрациясы 1М деп алыңыз.

5-тапсырма. Органикалық химиядағы масс-спектрометрия.

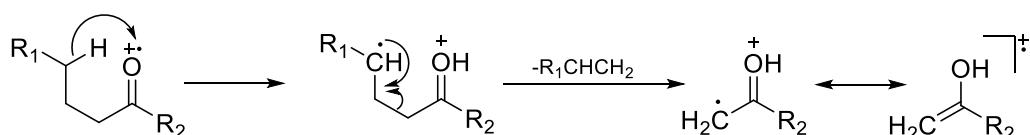
5.1	5.2	Жалпы	Үлесі (%)
6	4	10	8

Теория көпшілікке мәлім болған жағдайда ғана материалдық құшке айналады.

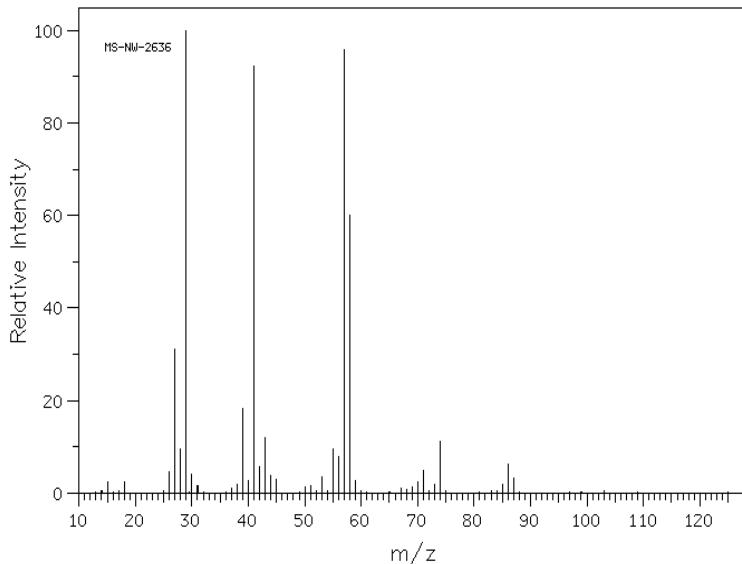
Карл Маркс.
Гегелдік заң философиясының сыны

Масс-спектрометриялық талдаудың мәні үлгі молекулаларын иондалған түрге айналдыру, содан кейін алынған он немесе теріс иондарды бөлу және тіркеу болып табылады.

Иондардың ең маңызды түрлендірulerінің бірі Мак-Лафферти қайта топтасуы болып табылады. Ол сутегі атомының γ -көміртек атомынан алты мүшелі ауысу қүйіне өтуіне байланысты жүреді:



- Қай қосылыстар үшін Мак-Лафферти қайта топтасуы орын алады және қайсысы үшін орындалмайды? Сызбалы түрде жауап беріңіз. Радикалды-катион орталығы оттегі атомында орналасқан деп есептеңіз.
 - пентаналь
 - гептен-5-он-2
 - бутанон-2
 - деканон-4
 - октен-4-он-3
- Көрсетілген электронды иондану масс-спектрі изомерлі қосылыстардың (пентаналь немесе 2-метилбутаналь) қайсысына тиесілі? Жауапты негізденіз.



m/z	I, %	m/z	I, %
18.0	2.3	51.0	1.5
26.0	4.5	53.0	3.6
27.0	31.1	55.0	9.4
28.0	9.4	56.0	7.8
29.0	100.0	57.0	95.8
30.0	4.0	58.0	60.0
31.0	1.7	59.0	2.7
37.0	1.1	67.0	1.1
38.0	1.9	69.0	1.3
39.0	18.4	70.0	2.3
40.0	2.7	71.0	4.9
41.0	92.4	73.0	1.8
42.0	5.8	74.0	11.1
43.0	11.9	85.0	1.8
45.0	3.0	86.0	6.3
50.0	1.4	87.0	3.2

6-тапсырма. Стереохимиялық «жұмақ»

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6	6.7	6.8	Жалпы	Үлесі (%)
3	2	2	4	2	1	14	4	32	11

Циклоалкандарга арналған тарауларды
жіберіп алғандарга арналған

Біз химия реакцияларды мектептегі химия сабағында көргенде олар бізге жазық беттерде (тақтада, оқулықта немесе дәптерде) болғандай көрінеді. Алайда, біз үш өлшемді әлемде өмір сүріп жатқандықтан, химиялық процестер де үшөлшемді әлемде жүріп жатыр. Бұл тапсырмада біз қосылыстардың тұрақтылығына және реакциялардың жүруіне әсер ететін стерикалық аспектілерді қарастырамыз, сонымен қатар бірнеше қарапайым модельдерді қайталап, үйренеміз.

1-бөлім. Хиральды әлемге кіріспе

Дара С-С байланысы еркін айналатын модель ретінде белгілі, бірақ мұндай байланысты айналдыру кезінде қосылыстың айналуының барлық нұсқаларының (конформациялары) энергиялары өзара тең. Белгілі бір конформациялардың тұрақтылығын бағалау үшін біз Ньюманның проекциясын қолданамыз.

- Келесі қосылыштардың конформациялары үшін Ньюман проекцияларын салыңыз және оларды энергияларының өсуімен орналастырыңыз.
 - н-бутан (ортанғы С-С байланысын қарастырыңыз: C₂-C₃)
 - (R)-бутан-2-ол (ортанғы С-С байланысын қарастырыңыз: C₂-C₃)

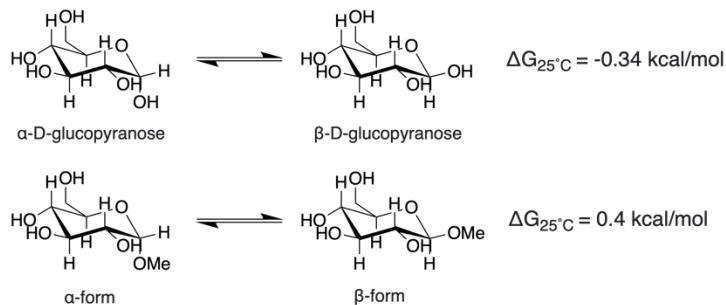
Дегенмен, барлық дара С-С байланыстары еркін айналмайды, себебі бұл байланыстардың кейбірі циклдік құрылымның бөлігі болуы мүмкін. Оған мысал - циклогексан. Реакцияларда циклогексан кәдімгі алтыбұрыш түрінде бейнеленеді, бірақ іс жүзінде ол жазық емес, өйткені циклдегі әрбір көміртегі тетраэдрге жақын геометрияға ие. Циклогексанның ең көп тараған және тұрақты конформациялары *кресло* (*chair*) және *ванна* (*boat*) деп аталады.

- Циклогексан үшін *кресло* пен *ванна* конформацияларының салыңызы. Сутегі атомдарымен барлық байланыстарды көрсетіңіз.

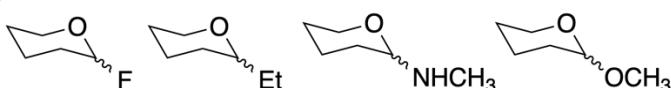
Бұл конформацияларды қолдану әр көміртек атомында әр түрлі орынбасарларды ажырату қажет болған жағдайға арналған. Жалпы, циклогексанадағы көміртектердің барлық позицияларын экваторлық және аксиальды деп бөлуге болады. Егер реакция кезінде аксиальды позициядағы үлкен орынбасарлы (bulky) циклогексан сақинасы пайда болса, онда молекула сақина инверсиясы (ring flip) арқылы өтеді. Конформацияға өту үшін ол орынбасар экваторлық позицияда болады.

- Неліктен экваторлық орынбасарлар аксиальды орынбасарларға қарағанда тұрақтырақ екенін түсіндіріңіз. Метилциклогексан мысалында сақинаның инверсия (ring flip) реакциясын суреттеңіз.

Тұрақтылықты анықтауда стерикалық тебілулерден басқа қосылыштың полярлығы да маңызды рөл атқарады. Яғни, полярлық - элементтердің электртерістігінің айырмашылығына байланысты дипольдік моменттің пайда болуы. Глюкоза мен оның туындысының аномерлерінің өзара айналуының екі реакциясын қарастырайық.



- Берілген Гиббс энергияларына сүйене отырып, екі реакция үшін α- және β- аномерлерінің мольдік қатынасын есептеңіз. Ең тұрақты аномерді анықтаңыз және оның тұрақтылығы неге негізделгенін түсіндіріңіз.
- Төмендегі қосылыштарды экваторлық позициядағы орынбасарлар тұрақтылығының өсу ретімен орналастырыңыз (төмендеу қатынасы: axial:equatorial).



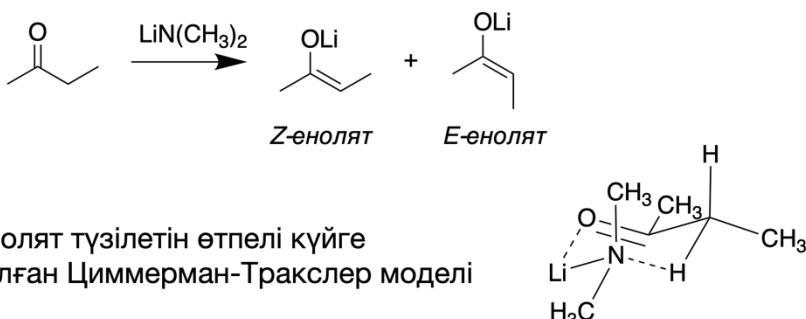
2-бөлім. Альдольды реакциялардағы өтпелі күйлер

Алты мүшелі циклдегі стерикалық эффектілердің түсіну стереоселективтің реакциялардың тұрақтылығын талдау және болжау кезінде өте маңызды. Мысалы, бірқатар альдольды реакцияларда стереоселективті жүреді, нәтижесінде диастереомерлі немесе энтантиомерлі өнімдер түзіледі.

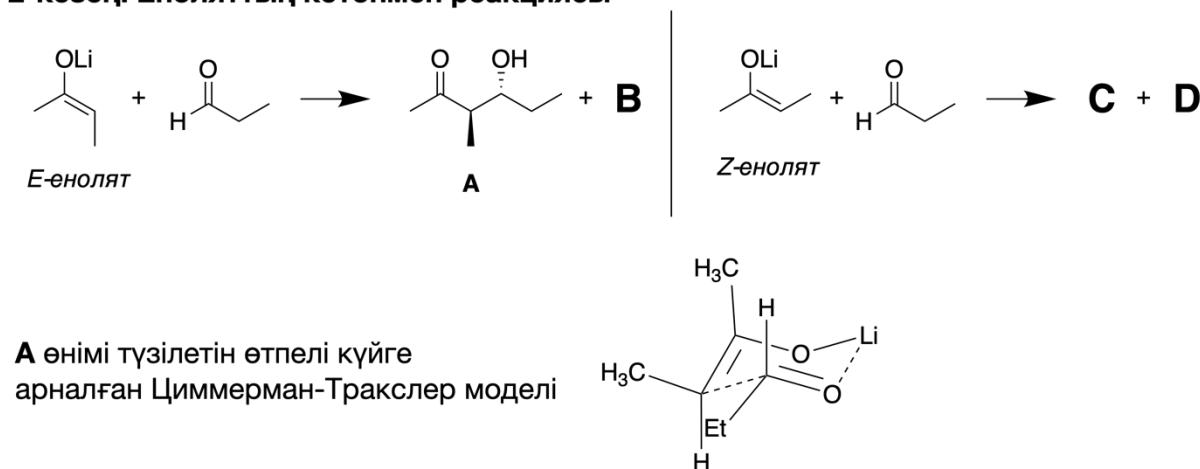
6. Стереоспецификалық және стереоселективтің реакциялардың айырмашылығын түсіндіріңіз.

Альдольды реакцияларының стереоселективтілігін 1956 жылы Говард Циммерман мен Маржори Тракслер ұсынған алты мүшелі циклдік ауысу күйлері (transition state, TS) тұрғысынан түсіндіруге болады. Альдольды реакция екі кезеңнен тұрады, олардың екеуі де стереоселективті. Бірінші кезеңде негіздің карбонилді қосылысқа әсерінен E-және Z-эноляттар түзіледі, олардың ішінде неғұрлым тұрақты өтпелі күйден түзілетін изомер басым болады. Әрі қарай, осы эноляттардың әрқайсысы карбонилді қосылыспен (төмендегі мысалда - альдегид) алты мүшелі циклдік ауысу күйлерін құра алады және осы ауысу күйлерінің тұрақтылығы басым реакция өнімін анықтайды. Циммерман-Тракслер моделінде металл ионымен координация маңызды рөл атқарады. Төмендегі диаграммаларда Li^+ осы ион ретінде пайдаланылады.

1-кезең – Еноляттардың түзілуі



2-кезең. Енолаттың кетонмен реакциясы

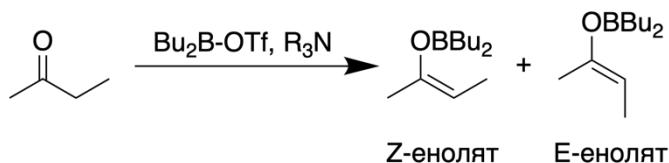


Өтпелі күй үлгілеріне сүйене отырып, келесі тапсырмаларды орындаңыз:

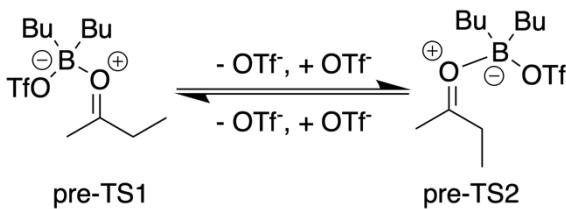
- Z-энолатты түзу үшін Циммерман-Тракслер ауысу күйін бейнелеңіз.
- Сәйкес өтпелі күйлерге сүйене отырып, эноляттардың қайсысы термодинамикалық тұрғыдан ең қолайлы екенін көрсетіңіз.

- c. **B** өнімінің түзілуінің өтпелі күйін сыйыңыз.
- d. **B** өнімінің формуласын сыйыңыз және хирадаль орталықтарының конфигурациясын анықтаңыз.
- e. Сәйкес өтпелі күйлерге сүйене отырып, қай өнім (**A** немесе **B**) термодинамикалық тұрғыдан ең қолайлышекенің ұсыныңыз.
- f. Z-эноляттың кетонмен реакциясының екі аудису күйінің моделін салыңыз. Ең тұрақты өтпелі күйді анықтаңыз және таңдауынызды негіздеңіз.
- g. Стереохимияны ескере отырып, **C** және **D** заттардың құрылымын анықтаңыз.
- h. **A**, **B**, **C** және **D** арасындағы стереохимиялық қатынас қандай?

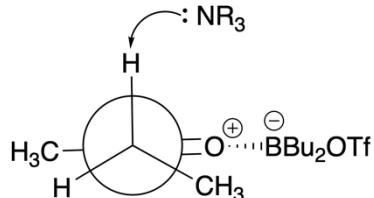
Алайда, зерттеуде белгілі болғандай, Циммерман-Тракслер моделі литий сияқты металл иондары қатысатын реакциялардың стереоселективтілігін сипаттай алады. Егер, мысалы, LiNMe_2 орнына NMe_3 -пен $\text{Bu}_2\text{B-OTf}$ қолданатын болсақ, онда бірінші кезеңнің стереоселективтілігі (эноляттар түзілуі) күтпеген жерден өзгеруі мүмкін.



Енолятты түзу реакциясы
үшін ұсынылатын интермедиаттар



pre-TS1-ден енолят түзілуіне
арналған Ньюман проекциясы



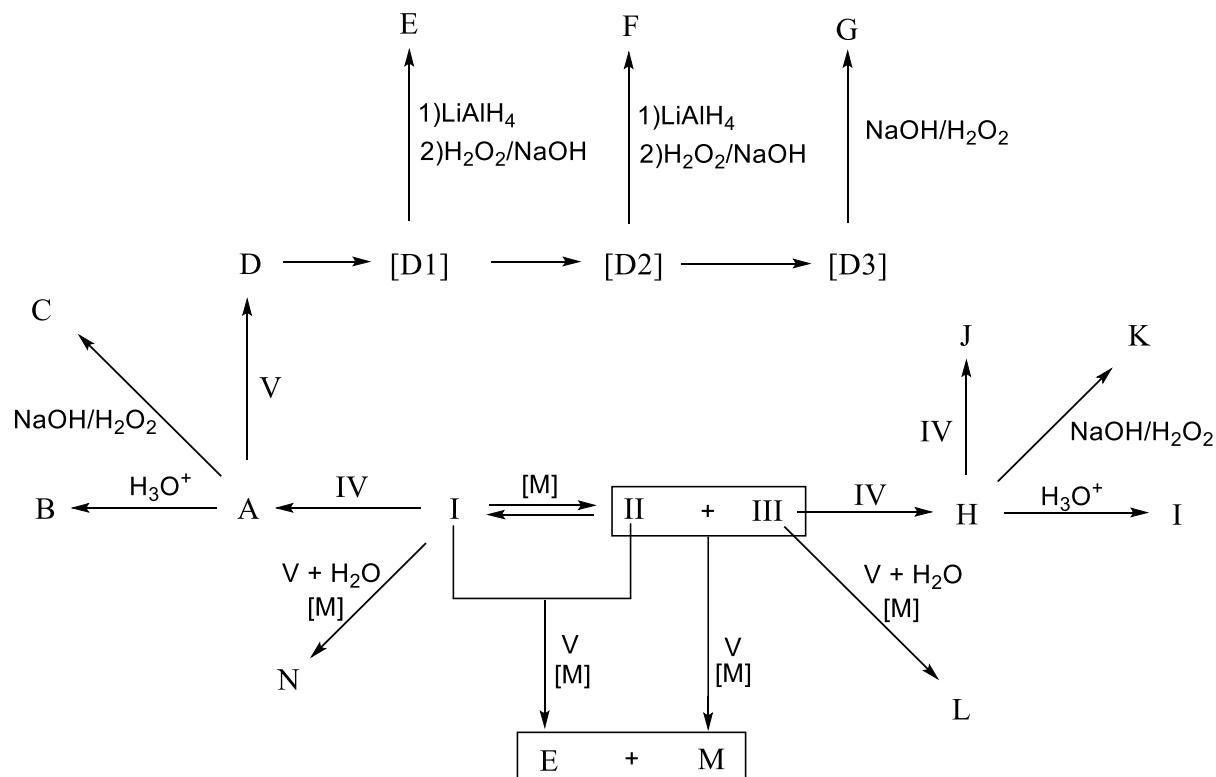
7. Жоғарыдағы суреттегі аудису күйінің үлгісіне сүйене отырып, келесі тапсырмаларды орындаңыз:

- a. pre-TS2 үшін Ньюман проекциясын сыйыңыз.
- b. pre-TS1 мен pre-TS2 интермедиаттарының қайсы тұрақтылау екендігін анықтаңыз.
- c. Интермедиаттарды өнімдерге сәйкестендіріңіз.

7-тапсырма. Женіл газдарға қатысты қызын есеп.

7.1	Жалпы	Ұлесі (%)
21	21	11

Газ тәріздес (қ.ж.), тығыздығы ауаның тығыздығынан төмен болатын I-V заттары органикалық синтезде кеңінен қолданылады және өзара әрекеттескендегі бірқатар бағалы өнімдер түзеді. Төмендегі сұзбада осы заттармен байланысты ықтимал түрлендірүлөр көрсетілген:



*[M] металлокомплексті катализаторды білдіреді. Сұзбада әр жерде әр түрлі болуы мүмкін.

I газдан II мен III газдар қоспасын алуға болады. I газ IV газben оңай әрекеттеседі. I, IV және V газдардың тығыздықтары өзара бірдей. IV - бинарлы зат және IV затында элементтерінің бірінің массалық ұлесі 78,14% екені белгілі. Бұл реакция өнімін сумен өндегендеге B түзіледі, ал сутегі асқын тотығының сілтілі ерітіндісімен өндегендеге C заты түзіледі. A арқылы I-ден C-ға дейін екі сатылы процесс органикалық химиядағы ең көп таралған реакциялардың бірі болып табылады. Сонымен қатар, A V газымен оңай D аддуктын түзеді; D заты қыздыруға тұрақсыз - [D1]-[D3] күрылымдарын түзіп изомерленеді. Бақыланатын жағдайларда қайта реттеуді кезеңдердің бірінде тоқтатуға болады. Аралық өнімдерді өндеу органикалық қосылыстардың бір класының өкілдері болып табылатын E, F және G қосылыстарының түзілуіне әкеледі.

III және IV газдардың өзара әрекеттесуі нәтижесінде H өнімі түзіледі. H IV-мен әрекеттесіп, бициклді қосылыс J түзе алады. H затын сутегі асқын тотығының сілтілі

ерітіндісімен немесе қышқылмен өндідеу арқылы сәйкесінше **K** мен **I** заттарын алуға болады.

Металлокомплексті катализаторлардың катысуымен **I** және **III** газдарының **V**-пен әрекеттесуі өнеркәсіпте кеңінен қолданылады. Мысалы, екі негізді қышқыл **L**-ды суға **III** және **V** заттарын қосуы арқылы алуға болады. Газ қоспалары **I**, **II**, **V** және **II**, **III**, **V** шартқа байланысты **E** немесе **M** қосылыстарына айналуы мүмкін, бірақ әр жағдайда, әдетте, екінші өнім қоспасы түзіледі. Егер **I**-дің **V**-пен әрекеттесуі судың катысуымен жүзеге асса, реакция өнімі жалғыз **N** заты болады.

Сонымен қатар, **C** және **E** қосылыстары, сондай-ақ **K** және **M** қосылыстары өзара ең жақын гомологтар екені белгілі.

1. **I-V** және **A-N** қосылыстарының, оның ішінде тұрақсыз қосылыстардың **[D1]-[D3]** құрылымдық формулаларын салыңыз.