



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

## Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2022 жылғы республикалық 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 нәтижеңіз - тапсырмалардың ұпай санын ескере отырып, әрбір тапсырма бойынша ұпайлар сомасы болып табылады.

Сіз шимайпарақта есептерді шеше аласыз, бірақ барлық шешімдерді жауап парақтарына көшіруді ұмытпаңыз. **Арнайы белгіленген жолақтардың ішіне жазған шешімдер ғана тексеріледі.** Шимайпарақтар тексерілмейді. Шешімдерді жауап парақтарына көшіру үшін сізге **қосымша уақыт 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 алынған 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 соңына дейін олимпиаданың басқа қатысушыларымен сөйлесуге **рұқсат етілмейді.** Ешбір материалдарды, соның ішінде кеңсе керек-жарақтарын өзара алмаспаңыз. Кез келген ақпаратты жеткізу үшін ымдау тілін қолданбаңыз.

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

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

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

Бұл олимпиаданың шешімдері [www.gazcho.kz](http://www.gazcho.kz) сайтында жарияланады.

Химия пәнінен олимпиадаға дайындық бойынша ұсыныстар [www.kazolymp.kz](http://www.kazolymp.kz) сайтында берілген.

Республикалық химия олимпиадасының қорытынды кезеңі - 2022.  
Теориялық кезең тапсырмаларының жинағы. 10-сынып

1																	18			
1 H 1.008	2										13					14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18			
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95			
19 K 39.10	20 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	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -			
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 -

## 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 аздап зияткерлік жаттығу жасап, келесі тапсырмаларды шешуді ұсынамыз.

1. Құрамында оттегінің массалық үлесі 56,36% болатын оксидтің формуласын табыңыз.
2. а) Калий нитраты, б) мырыш нитраты, в) күміс нитратының ыдырау реакцияларының теңдеулерін жазыңыз.
3. Калий перманганатының калий нитритімен қоспасының а) күкірт қышқылында, б) суда, в) калий гидроксидіндегі жүретін реакцияларын жазыңыз.
4. 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.
5. 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?
6. Мыс атомының толық электрондық конфигурациясын жазыңыз.
7. Төмендегі заттардағы әрбір атомының тотығу дәрежелерін анықтаңыз: а)  $K_4[Fe(CN)_6]$  б)  $Na_2Cr_2O_7$  в)  $I_2$

## 2-тапсырма. Күш 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, қиындықтар да кездеседі. Мүлдем түсініксіз себептермен кейбір химиктер коронавирустық инфекциямен ауырып, **тек шындықты** (бұларды **рыцарьлар** деп атаймыз) немесе **тек өтірікті** (бұларды **өтірікшілер** деп атаймыз) айта бастайды.

Бірде коронавирустан емделген төрт химик жиналды. Бұлар Антон (А), Богдан (Б), Малена (М), Дильназ (Д) және Тания (Т). 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.

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

**Д.:** 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 ойлайсыңдар 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 мүлдем 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 шатастырмаңдаршы! **3**-ті натрий гидроксидінде еріткенде түзілетін **4** қосылысы белгілі тотықсыздандырғыш!

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

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

**А.:** **X** элементі 0-дік тотығу дәрежесінде гомолептикалық октаэдрлі парамагниттік комплексті **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 рыцарь екенін анықтаңыз. Өз дәлелдеріңізді келтіріп, есептеулеріңізді көрсетіңіз. *Нұсқау:* адам шындықты (немесе өтірікті) айтады деп болжауға тырысыңыз - мұндай болжам қайшылықтарға әкеледі ме? *Нұсқау:* алдымен өтірікшілерді анықтаңыз.
2. **X** элементін және **1-5** қосылыстарын анықтаңыз.
3. Осы топтағы рыцарьлар 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

**A** металы **B** бейметалымен әрекеттескенде **B** немесе **Г** заттарын алуға болады, бұл заттар жартылай өткізгіштер және микротолқынды сәулеленуді сіңіретін заттар ретінде қолданылады.

Сондай-ақ, синтезді гидротермиялық реакторда 100°C-ден жоғары температурада жүргізуге болады. Ол үшін **D** затының сулы ерітіндісін **B**-ны NaOH ерітіндісінде еріту арқылы алынған ерітіндімен араластырады (**1-реакция**), содан кейін қоспаға гидразинді (N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) қосып, жабық ыдыста қыздырады. Бұл қоспада 100-120°C температурада таза **Г** түзіледі (**2-реакция**), ал 180°C температурада 6 сағат қайнағаннан кейін таза **B** (**3-реакция**) түзіледі. **2- және 3-реакциялар** күрделі жүреді: онда гидразин тотықсыздандырғыш рөлін атқарады, **1-реакция** өнімдерінің бірі тотықтырғыш рөлін атқарады, ал **D** заты **A** металын алатын көз болып табылады. **D** 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 **B** және **Г** кристалдық торларының элементар ұяшықтары көрсетілген. 2.б-суретте **Г** ұяшығының алдыңғы және бүйірлік көріністерімен сәйкес келетін жоғарғы көрінісі көрсетілген. Күлгін түсті атомдар - **A**, қызғылт сары атомдар – **B**-ға сәйкес.

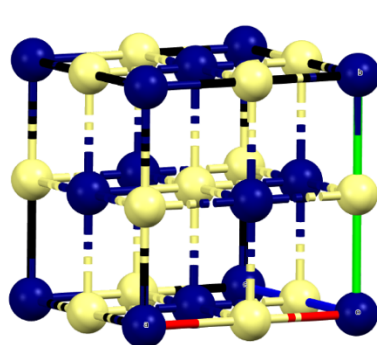


рис. 1

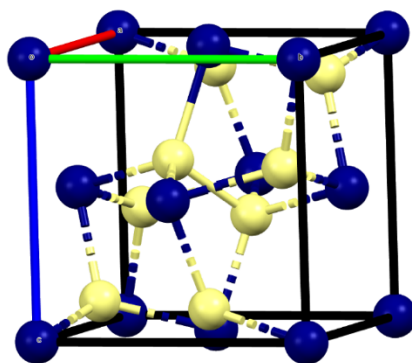


рис. 2. а

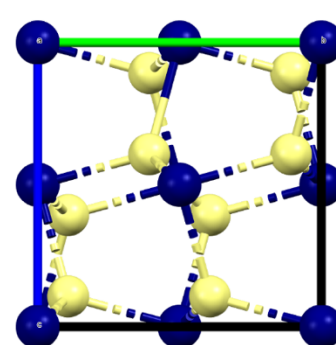


рис. 2. б

1. **B** затының бір бірлік ұяшығында қанша **A** және **B** 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.

	$a, \text{Å}$	$\rho, \text{г/см}^3$
<b>В</b>	5.440	5.52
<b>Г</b>	6.417	5.35

4. В құрамындағы А металының электрондық конфигурациясы қандай? Электрондық конфигурациясы бірдей тұрақты тотығу күйіндегі басқа элементке мысал келтіріңіз.

5. Құрылысы В-ға ұқсас (изоструктуралық) бір табиғи затқа және құрылысы Г-ге ұқсас (изоструктуралық) бір табиғи затқа мысал келтіріңіз.

6. Д затының формуласын анықтап, *1-3-реакция* теңдеулерін жазыңыз.

7. Г затының құрылысын зерттегенде Б-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 А элементінің ең жақын атомына ( $c$ -мен белгіленген) дейінгі қашықтық  $2,379 \text{ Å}$ -ге тең. Ал  $a$  атомы бойынша  $dac$  бұрышы  $75,8^\circ$ .

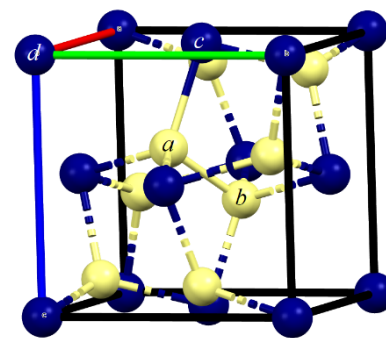


рис. 3

Г затындағы Б-Б байланысының ұзындығын (яғни  $ab$  қашықтығын) есептеңіз.

#### 4-тапсырма. Органикалық электрохимия

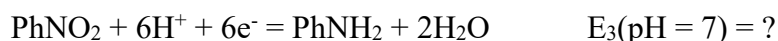
4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	Жалпы	Үлесі (%)
12	12	12	18	12	66	11

*Ескерту:* барлық есептеулерде температура  $298 \text{ K}$  деп қабылданады.

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



1. 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 ( $pH > 10$ ) мырыш ионы гидроксокомплекспен күшті байланысады:



3. Процестің стандартты электродтық потенциалын есептеңіз:



4. Анилинді мырышпен теориялық тұрғыдан тотықсыздандыратын  $pH$  диапазонын орнатыңыз.  $pH < 4.5$ -те анилиннің негізгі формасы -  $\text{PhNH}_3^+$ , ал жоғары  $pH$ -та  $\text{PhNH}_2$  жоғары екенін қабылдаңыз. Есептеулермен дәлелдеңіз.

Әлсіз сілтілік және бейтарап ортада мырыш гидроксиді тұнбаға түсуі мүмкін:



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

## 5-тапсырма. Органикалық химиядағы масс-спектрометрия.

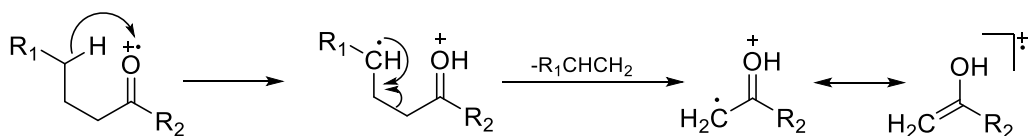
5.1	5.2	Жалпы	Үлесі (%)
6	4	10	8

Теория көпшілікке мәлім болған жағдайда ғана материалдық күшке айналады.

*Карл Маркс.  
Гегелдік заң философиясының сыны*

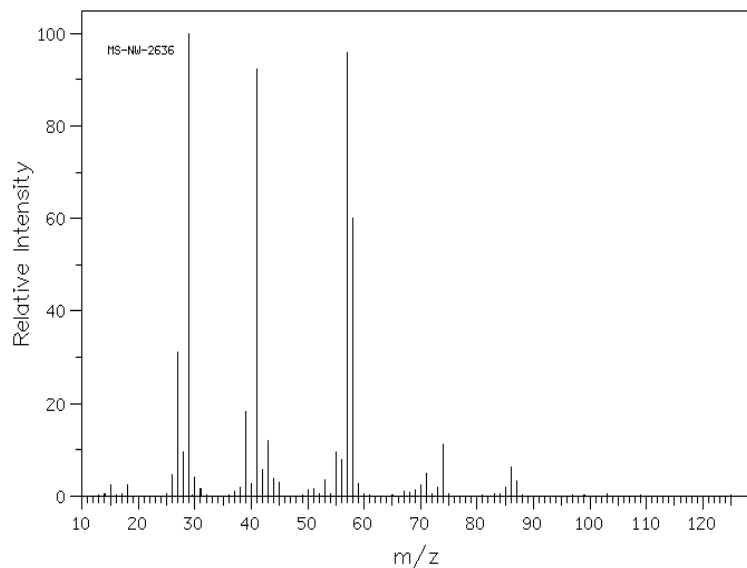
Масс-спектрометриялық талдаудың мәні үлгі молекулаларын иондалған түрге айналдыру, содан кейін алынған оң немесе теріс иондарды бөлу және тіркеу болып табылады.

Иондардың ең маңызды түрлендірулерінің бірі Мак-Лафферти қайта топтасуы болып табылады. Ол сутегі атомының  $\gamma$ -көміртек атомынан алты мүшелі ауысу күйіне 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 негіздеңіз.



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

*Циклоалкандарға арналған тарауларды  
жіберіп алғандарға 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 стереикалық аспектілерді қарастырамыз, сонымен қатар бірнеше қарапайым модельдерді қайталап, үйренеміз.

### 1-бөлім. Хиральды әлемге кіріспе

Дара C-C 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.

1. Келесі қосылыстардың конформациялары үшін Ньюман проекцияларын салыңыз және оларды энергияларының өсуімен орналастырыңыз.
  - a. н-бутан (ортаңғы С-С байланысын қарастырыңыз: C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)
  - b. (R)-бутан-2-ол (ортаңғы С-С байланысын қарастырыңыз: C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>)

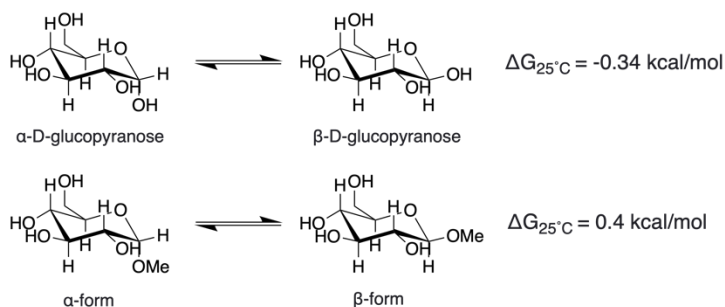
Дегенмен, барлық дара С-С байланыстары еркін айналмайды, себебі бұл байланыстардың кейбірі циклдік құрылымның бөлігі болуы мүмкін. Оған мысал - циклогексан. Реакцияларда циклогексан кәдімгі алтыбұрыш түрінде бейнеленеді, бірақ іс жүзінде ол жазық емес, өйткені циклдегі әрбір көміртегі тетраэдрге жақын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

2. Циклогексан үшін *кресло* пен *ванна* конформацияларын сызыңыз. Сутегі атомдарымен барлық байланыстарды көрсетіңіз.

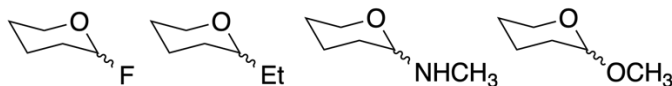
Бұл конформацияларды қолдану әр көміртек атомында әр түрлі орынбасарларды ажырату қажет болған жағдайға арналған. Жалпы, циклогексанадағы көміртектердің барлық позицияларын экваторлық және аксиальды деп бөлуге болады. Егер реакция кезінде аксиальды позициядағы үлкен орынбасарлы (*bulky*) циклогексан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

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

Тұрақтылықты анықтауда стерикалық тебілулерден басқа қосылыстың 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.



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



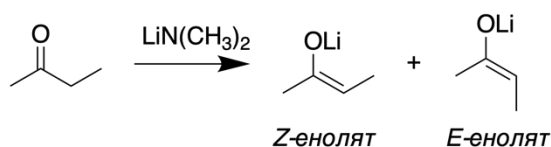
## 2-бөлім. Альдолды реакциялардағы өтпелі күйлер

Алты мүшелі циклдегі стерикалық эффекттерді түсіну стереоселективті реакциялардың тұрақтылығын талдау және болжау кезінде өте маңызды. Мысалы, бірқатар альдолды реакцияларда стереоселективті жүреді, нәтижесінде диастереомерлі немесе энантиомерлі өнімдер түзіледі.

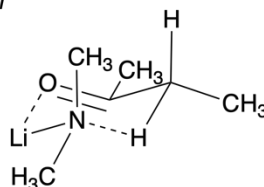
6. *Стереоспецификалық және стереоселективті* реакциялардың айырмашылығын түсіндіріңіз.

Альдолды реакцияларының стереоселективтілігін 1956 жылы Говард Циммерман мен Маржори Тракслер ұсынған алты мүшелі циклдік ауысу күйлері (transition state, TS) тұрғысынан түсіндіруге болады. Альдолды 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  $\text{Li}^+$  осы ион ретінде пайдаланылады.

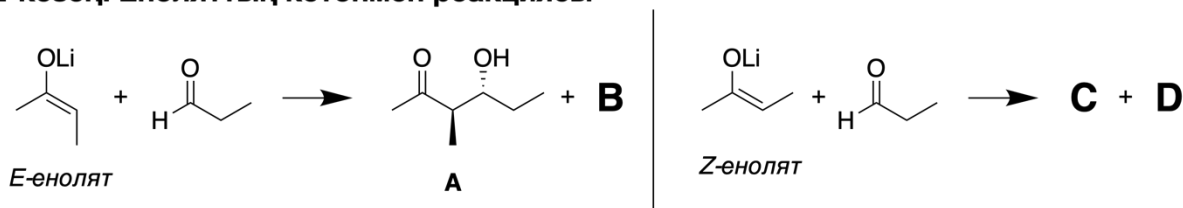
### 1-кезең – Эноляттардың түзілуі



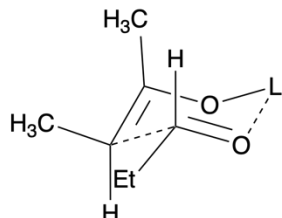
E-энолят түзілетін өтпелі күйге арналған Циммерман-Тракслер моделі



### 2-кезең. Эноляттың кетонмен реакциясы



**A** өнімі түзілетін өтпелі күйге арналған Циммерман-Тракслер моделі

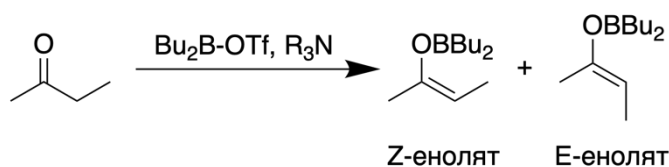


Өтпелі күй үлгілеріне сүйене отырып, келесі тапсырмаларды орындаңыз:

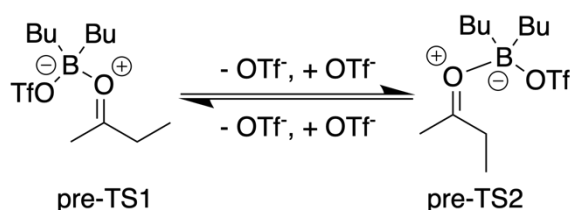
- Z*-энолятты түзу үшін Циммерман-Тракслер ауысу күйін бейнелеңіз.
- Сәйкес өтпелі күйлерге сүйене отырып, эноляттардың қайсысы термодинамикалық тұрғыдан ең қолайлы екенін көрсетіңіз.

- B** өнімінің түзілуінің өтпелі күйін сызыңыз.
- B** өнімінің формуласын сызыңыз және хираль орталықтарының конфигурациясын анықтаңыз.
- Сәйкес өтпелі күйлерге сүйене отырып, қай өнім (**A** немесе **B**) термодинамикалық тұрғыдан ең қолайлы екенін ұсыныңыз.
- Z-эноляттың кетонмен реакциясының екі ауысу күйінің моделін салыңыз. Ең тұрақты өтпелі күйді анықтаңыз және таңдауыңызды негіздеңіз.
- Стереохимияны ескере отырып, **C** және **D** заттардың құрылымын анықтаңыз.
- A**, **B**, **C** және **D** арасындағы стереохимиялық қатынас қандай?

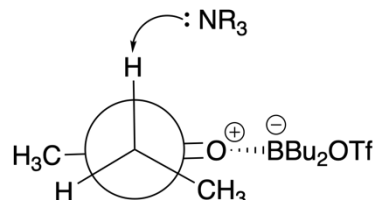
Алайда, зерттеуде белгілі болғандай, Циммерман-Тракслер моделі литий сияқты металл иондары қатысатын реакциялардың стереоселективтілігін сипаттай алады. Егер, мысалы,  $\text{LiNMe}_2$  орнына  $\text{NMe}_3$ -пен  $\text{Bu}_2\text{B-OTf}$  қолданатын болсақ, онда бірінші кезеңнің стереоселективтілігі (эноляттар түзілуі) күтпеген жерден өзгеруі мүмкін.



Энолятты түзу реакциясы үшін ұсынылатын интермедиаттар



pre-TS1-ден энолят түзілуіне арналған Ньюман проекциясы

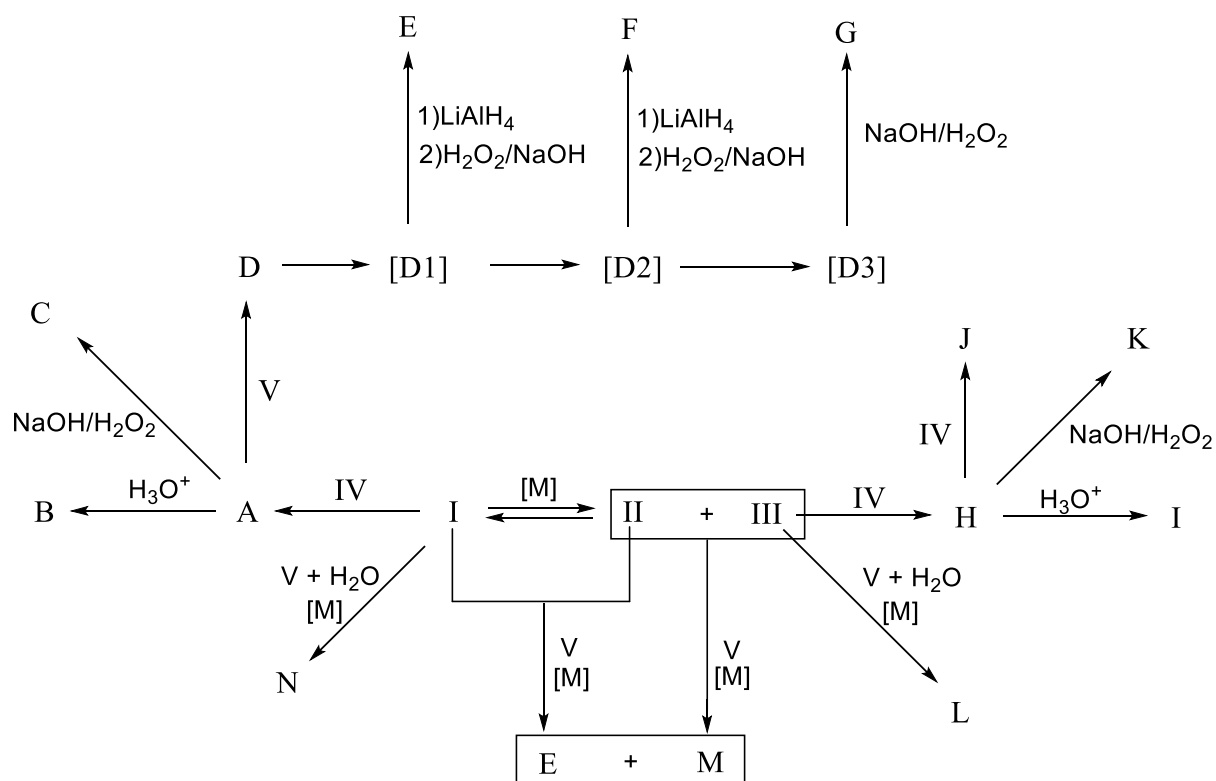


- Жоғарыдағы суреттегі ауысу күйінің үлгісіне сүйене отырып, келесі тапсырмаларды орындаңыз:
  - pre-TS2 үшін Ньюман проекциясын сызыңыз.
  - pre-TS1 мен pre-TS2 интермедиаттарының қайсы тұрақтылау екендігін анықтаңыз.
  - Интермедиаттарды өнімдерге сәйкестендіріңіз.

## 7-тапсырма. Жеңіл газдарға қатысты қиын есеп.

7.1	Жалпы	Үлесі (%)
21	21	11

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



\*[M] металлокомплекті катализаторды білдіреді. Сызбада әр жерде әр түрлі болуы мүмкін.

I газдан II мен III газдар қоспасын алуға болады. I газ IV газбен оңай әрекеттеседі. I, IV және V газдардың тығыздықтары өзара бірдей. IV - бинарлы зат және IV затында элементтерінің бірінің массалық үлесі 78,14% екені белгілі. Бұл реакция өнімін сумен өндегенде B түзіледі, ал сутегі асқын тотығының сілтілі ерітіндісімен өндегенде 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] құрылымдарын түзіп изомерленеді. Бақыланатын жағдайларда қайта реттеуді кезеңдердің бірінде тоқтатуға болады. Аралық өнімдерді өңдеу 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 өңдеу арқылы сәйкесінше **K** мен **I** заттарын алуға болады.

Металлокомплекті катализаторлардың қатысуымен **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 қатысуымен 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.