

## Тұрақтылар

Авогадро саны, $N_A$	$6.022 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Элементар заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19}$ Кл
Әмбебап газ тұрақтысы, $R$	$8.314$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Фарадей тұрақтысы, $F$	$96\,485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Планк тұрақтысы, $h$	$6.626 \times 10^{-34}$ Дж с
Кельвиндегі температура (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, $\text{Å}$	$1 \times 10^{-10}$ м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

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 -



Республикалық химия олимпиадасы

Заключительный кезең (2022-2023).

11-сыныпқа арналған ресми тапсырмалар жинағы.

## Олимпиада ережелері:

Сізге химия пәнінен 2022-2023 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 егіледі.**

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.** **Мұқаба бетінде** периодтық жүйенің нұсқасы беріледі. Кесетеді көрсетілген атомдық массалардың дәл міндерін қолданыңыз.

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).** Маңызды сандар бар екені есіңізде болсын.

Тапсырмалар жинағында сандардың бөлшектік бөлігі ондық түрде **нүктемен бөлінетін түрде** берілген.

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

Бұл олимпиаданың шешімдері [www.qazcho.kz](http://www.qazcho.kz) сайтында жарияланады. Химия пәнінен олимпиадаға дайындық бойынша ұсыныстар [www.qazolymp.kz](http://www.qazolymp.kz) сайтында берілген

## №1 Есеп. Қыздыру

1.1	Барлығы	Үлесі(%)
17	17	5

Мыс пен күміс құймасының үлгісін 64 мл қышқылдың массалық үлесі 15% және тығыздығы  $1.083 \text{ г мл}^{-1}$  азот қышқылының ерітіндісінде ерітгі, нәтижесінде тығыздығы  $1.339 \text{ г л}^{-1}$  (қ.ж.) газ бөлінді. Алынған ерітіндіге массасы 10 г мырыш пластинкасы салынды. Барлық химиялық реакциялар аяқталған соң пластинканың массасы 1.955 г-ға ұлғайды, ал ерітіндінің массасы 1.530 г-ға азайды, оған қоса тығыздығы  $1.339 \text{ г л}^{-1}$  (қ.ж.) тура сондай газ бөлінді. Бастапқы құймадағы металдардың массалық үлестерін анықтаңыз.

## №2 Есеп. Белгісіз қосылыстар мен комплекстер

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Барлығы	Салмағы (%)
8	4	2	4	3	2	5	3	31	8

**А** қатты заты **Б** тұзының күшті ерітіндісімен ауа үрлеп тұрған кезде әрекеттескенде 25.18% азоттан, 5.44% сутегіден, 21.57% оттегіден, 15.93% хлордан тұратын **В** түзіледі. **В** қышқылдармен әрекеттескенде кейбір комплекстерді алудың ыңғайлы көзі болып табылады: осылайша, мысалы, тұз қышқылымен әрекеттескенде ол **Г** құрамының мүмкін екі изомерінің бірін түзеді. **В** және **Г**-ның орталық атомдарының координация сандары бірдей, ал ішкі сферадағы лигандтарының сандары 1 санға ерекше. **Б** тұзы 4 элементтен тұрады және қыздырғанда қатты қалдықсыз, ауа бойынша тығыздығы 0.828-ге тең газ қоспасына ыдырайды. Газ қоспасын барит суына өткізгенде қышқылдарда еритін ақ тұнба тұнады.

- А**, **Б**, **В** және **Г**-ны анықтаңыз; егер 0.100 г **А** ерітіндісі күміс нитратымен суда әрекеттескенде  $\text{NH}_3$  ерітіндісінде еритін 172.8 г ақ тұнба түзілетіні белгілі болса, **В** және **Г**-ның синтездерінің реакция теңдеулерін жазыңыз.
- В** және **Г**-ның күміс нитратымен реакция теңдеулерін жазыңыз. Олардың құрамындағы комплекс бөлшектер лиганд алмасу реакцияларына кинетикалық инертті екенін ескеріңіз.
- Г** тұзының катионының геометриясын көрсетіп, құрылымдық формуласын бейнелеңіз. Осы тәсілмен алынатын изомерді ғана бейнелеу қажет екенін ескеріңіз!

**Д** комплекс қосылысы **Д** қосылысының құрамындағы металлды кейбір биомолекулалармен байланыстыру моделін жасауда кейбір жұмыстар барысында қолданылған. **Д** нейтрал комплекстің (яғни **Д**-дағы комплекс бөлшек зарядталмаған) кристаллогидраты болып табылады. Ол **В** мен **Г**-дағы сол металл және дәл сол тотығу дәрежесін қамтиды, және **В**-дағыдай көпдентатты лигандтарды, сонымен қатар, сол мөлшерде қамтиды. Одан бөлек,  $\text{D H}_x\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  қатарынан шыққан полифосфор қышқылмен ішінара депротондалған бидентатты лигандын қамтиды.

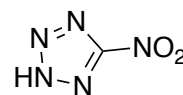


Рис. 1: 5-нитротетразол

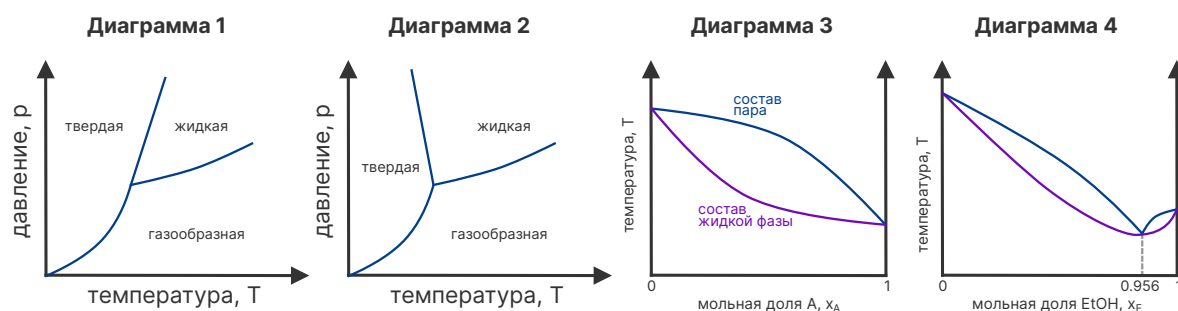
- Егер элементар ұяшығының көлемі  $624.71 \text{ \AA}^3$ -ге тең кристалдық тор түзсе, **Д**-ның формуласын анықтаңыз,  $\rho(\text{Д}) = 2.123 \text{ г см}^{-3}$ , әр ұяшық **Д**-ның 2 формулалық бірлігін қамтиды.
- Д**-дағы бидентат лиганд 7 атомнан және одан артықтан тұратын циклдер түзбейтіндей координацияланатыны белгілі. **Д** комплексінің құрылымдық формуласын бейнелеңіз (гидратты суды ескермеңіз).
- Д** үшін изомерияның қай түрі мүмкін? Қысқаша түсіндіріңіз.

Комплекстерді синтездеу үшін бастапқы қосылыс ретінде **Г**-ны қолдану едәуір күрделі лигандтар жағдайында да тиімділік көрсетті. **Г**-ны 60% хлор қышқылымен өңдегенде ерітіндіде 2 су молекуласынан тұратын комплекс катион **Е** түзілді. 5-нитротетразол натрий тұзын қосқанда (оның бейтарап түрі суретте бейнеленген) **Ж** комплексі түзілді, ондағы азоттың массалық үлесі 43.14%-ды құрайды.

- Е** катионының, **Ж** затының формулаларын анықтаңыз.
- Берілген реакцияда **Ж**-ның термодинамикалық тұрақтырақ, стерикалық кернеуі азырақ изомері алынғаны қызық. Геометриясын көрсете отырып, **Ж**-ның құрылымын бейнелеңіз

### №3 Есеп. Физхимиктің блиці

3.1	3.2	3.3	Барлығы	Үлесі(%)
4	2	4	10	5



- Жоғарыда екі фазалық диаграмма келтірілген. Олардың бірі типті және заттардың айтарлықтай көбін сипаттайды. Басқасы суға сәйкес келеді. Қай диаграмма (1 немесе 2) суға, ал қайсысы заттардың көбіне сәйкес келетінін анықтаңыз. Көмек: фазалық диаграммалардағы қисықтардың көлбеулігі Клапейрон теңдеуімен анықталады:  $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$
- Диаграмма 3 А мен В екі затының қоспасы үшін сұйықтық-бу фазалық ауысуын көрсетеді.  $x_A^{(1)}$ -тің белгілі бір құрамында сұйық қоспаның қайнау үдерісі  $x_A^{(1)}$  құрамымен бу түзе отырып белгіленген температурада қайнайды. Заттардың қайсысы (А немесе В) жоғарырақ қайнау температурасына ие? Белгіленген температурада қай фаза (сұйық немесе газ тәрізді) көбірек В затын қамтиды?
- Диаграмма 4 этанол мен су қоспасы үшін сұйықтық-бу фазалық ауысуын көрсетеді. Этанол қай температурада қайнайды:  $100^\circ\text{C}$ -тан жоғары немесе төмен? 80%-дық этанолды қамтитын сұйықтықты дистилляциялау жолымен 100%-дық этанолды алуға бола ма?

### №4 Есеп. Араластырдық

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	4.7	4.8	Барлығы	Үлесі (%)
2	3	1	2	1	3	4	4	20	9

Бұл есепте біз екі сұйықтықты араластырудағы термодинамикалық эффектерді зерттейтін боламыз. Егер  $\nu_A$  моль Аны  $\nu_B$  моль В-мен араластырса, энтропия өзгерісі құрайды (мұндағы,  $n = \nu_A + \nu_B$ , ал  $\chi_A, \chi_B$  - А мен В-ның мольдік үлестері):

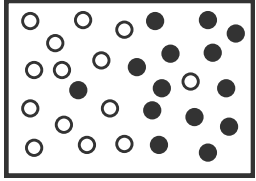
$$\Delta_{mix}S = -nR (\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad (1)$$

- 1 моль этанолды 3 моль сумен араластырғандағы энтропия өзгерісін есептеңіз. Этанол орнына метанолды, ал су орнына дихлорметанды алса, энтропия өзгерісі қаншалықты өзгереді?
- Энтропия өзгерісін максимумға жеткізу үшін А мен В-ны қандай қатынаста араластыру керек?

Идеал ертінділер үшін энтальпия өзгерісі араластыру барысында нөлге тең ( $\Delta_{mix}H = 0$ ), бұл тек молекулалар арасындағы өзара әрекет болмаған шартта ғана емес, бірақ сонымен қатар, А-А (А молекуласының басқа А молекуласымен) және В-В әрекеттесу энергиясының арифметикалық ортасы А-В-ның әрекеттесу энергиясына тең болған жағдайда да жұмыс істейді. Мұндай шарт өте ұқсас молекулалар араласқанда орындалады:

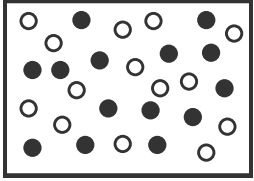
- 298 К-де 1 моль толуолды 3 моль бензолмен араластырғандағы Гиббс энергиясының өзгерісін есептеңіз.

Разделенное состояние



$$\Delta_{mix}S = \nu_A R(0.07 \ln 0.07 + 0.93 \ln 0.93) + \nu_B R(0.93 \ln 0.93 + 0.07 \ln 0.07)$$

Смешанное состояние



$$\Delta_{mix}S = -(\nu_A + \nu_B)R(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5)$$

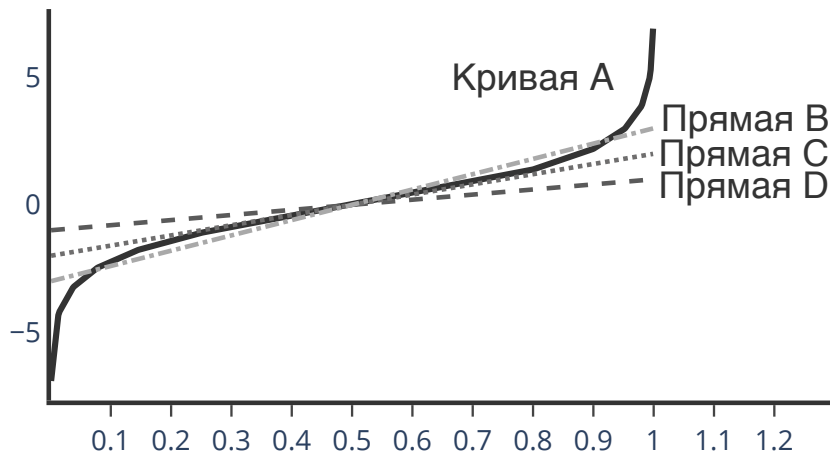
4. Теңдеу (1) диффузия нәліктен болатынын түсіндіруге мүмкіндік береді. Диффузия үдерісін бөлінген күйден (жоғарыдағы суретті қараңыз) араласқан күйге өту ретінде модельдеуге болады. Жоғарыдағы суреттің конфигурациясы үшін (яғни,  $\Delta_{mix}S$  үшін берілген өрнекті қолдана отырып) үдеріс кенет (спонтанды) екенін көрсетіңіз.

Идеал емес ерітінділер үшін энтальпия өзгерісі  $\Delta_{mix}H = n\xi RT\chi_A\chi_B$  ретінде анықталады, мұндағы  $\xi$  (кси) - А-В әрекеттесуінің энергиясын А-А мен В-В әрекеттесу энергиялары арқылы көрсететін өлшемсіз параметр.

5. Егер А-А мен В-В әрекеттесулеріне қарағанда А-В әрекеттесуі энергия бойынша ұнамдырақ болса,  $\xi$ -дің таңбасы қандай болмақ?
6.  $\Delta H \neq 0$ -ны ескере отырып саналған  $\Delta_{mix}G$  үшін сындық нүктелер теңдеу (2)-мен анықталатынын көрсетіңіз, ал кейін  $\chi_A^* = 0.5$  теңдеу (2)-нің шешімі екенін көрсетіңіз.

$$\ln \frac{\chi_A^*}{1 - \chi_A^*} = -\xi (1 - 2\chi_A^*) \quad (2)$$

Теңдеу (2) трансцендентті теңдеу болып табылады, яғни, оның аналитикалық жолмен шығару амалдары жоқ. ( $\chi_A^* \neq 0.5$ )-дің тривиал емес түбірін табу үшін графикалық тәсілді қолданайық: теңдеу (2)-нің сол жақ бөлігін бөлек және  $\xi$ -дің түрлі мәндері үшін оң жақ бөлігін бөлек салайық.



7. Жоғарыдағы суретте (абсциссалар осінде А-ның мольдік үлесі  $\chi_A$  салынған)  $y = \ln \chi_A/(1 - \chi_A)$ ,  $y = -(1 - 2\chi_A)$ ,  $y = -2(1 - 2\chi_A)$  және  $y = -3(1 - 2\chi_A)$  функциялары көрсетілген. А қисығына қай функция сәйкес келеді? В-Д түзулеріне ше?  $\xi = 3$  болғанда теңдеу (2)-нің қандай түбірлері бар? Жауаптар парағына  $\xi = 4, 5, 6$  болғандағы  $y = -\xi(1 - 2\chi_A)$  функциясының графиктерін салыңыз.

Теңдеу (2)-нің түбірлерінің физикалық мағынасын түсіну үшін Гиббс энергиясы  $\chi_A = 0.5$ -те, егер бұл жалғыз түбірі болса, және егер басқа да түбірлері болса,  $\chi_A \neq 0.5$ -те минимумға жететінін байқауымыз қажет. Басқашалап айтқанда, идеал емес ерітінділерде энергия бойынша минимум реттелген күйде көбірек бақылана алады! Мұндай жүйелер тұрмыста да (судағы майдың тамшылары), ғылыми дамудың шекарасында да кездеседі: 2000-шы жылдардың соңына қарай конфокалды құралдардың дамуы аталмыш мембранасыз органеллалардың, яғни сұйықтық-сұйықтық фазаларының бөлінуі өтетін тірі жасушалардың бөліктері, бар екенін дәлелдеді. Мембранасыз

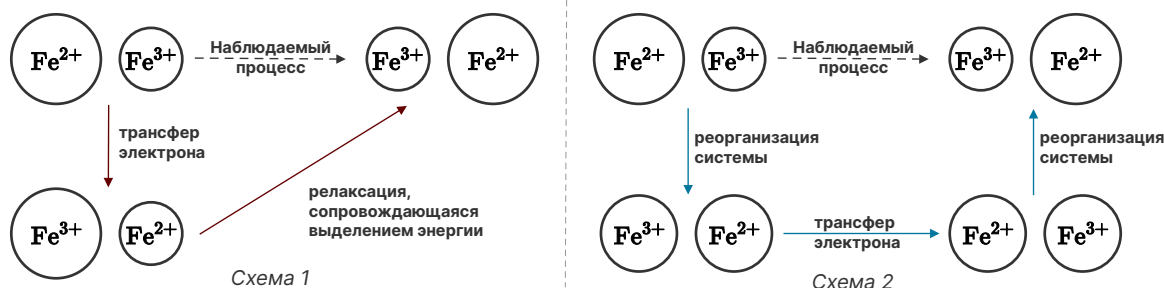
органеллаларға, мысалы, транскрипция мен трансляцияда маңызды рөл ойнайтын ядрошық, Р-денелері мен Р-түйіршіктері жатады.

8.  $\xi RT$  шамасы А-В әрекеттесуінің А-А және В-В әрекеттесулеріне қарағанда қаншалықты энергетикалық ұнамдырақ екенін көрсетеді. Осы шаманың адам ағзасында (температураны  $37^\circ\text{C}$ -қа тең деп алыңыз) сұйықтық-сұйықтық фазаларының бөлінуі орын алғандағы минимум мәнін есептеңіз және бұл мәнді сутектік байланыс энергиясымен ( $5 \text{ ккал моль}^{-1}$ ) салыстырыңыз. Қандай қорытынды жасай аласыз?

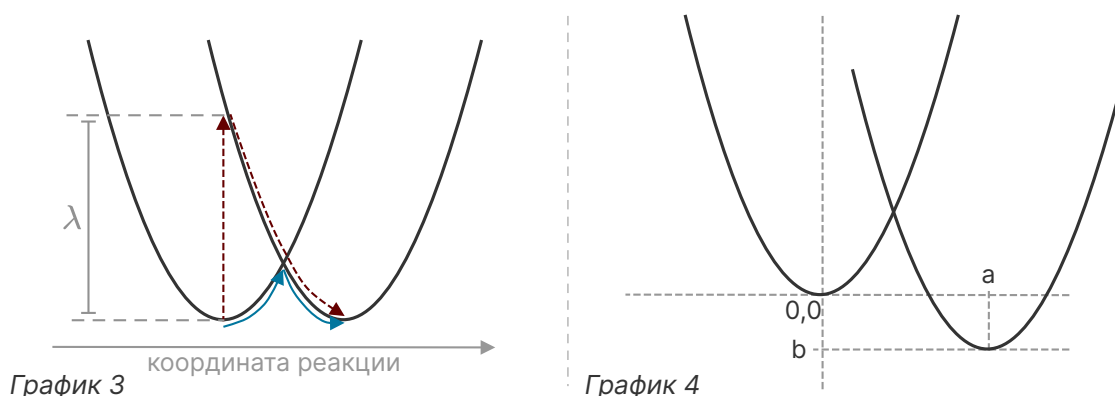
## №5 Есеп. Нобель сыйлығының геометриясы

5.1	5.2	5.3	5.4	5.5	Барлығы	Үлесі(%)
1	2	3	3	6	15	11

Бұл есепте біз  $y = x^2$  қарапайым параболалық функцияның қолданысы химия бойынша Нобель сыйлығын алуға қалай алып келе алатынын көретін боламыз. Екі центр арасында электрон трансфер реакциясы өтіп жатыр делік, мысалы, темір (II) мен темір (III) арасында. Бұл үдерісті қалай модельдеуге болады? Бірінші, интуитивті нұсқа, *Сұлба 1*-де көрсетілген. Франк-Кондонның принципі бойыншы электронның трансфері атомдардың релаксациясына (бұл үдеріс вертикаль трансфер деп аталады) қарағанда тезірек жүреді. Нәтижесінде аралық күй пайда болады, ондағы  $\text{Fe}^{3+}$  ионы тым үлкен радиусқа, ал  $\text{Fe}^{2+}$  ионы тым кішкентай радиусқа ие. Тепе-тең иондық радиустарға дейінгі релаксация энергияны босатумен қатар жүреді (аталмыш реорганизация энергиясы,  $\lambda$ ). Бірақ бұл энергия қайдан алынады?



Энергияны сақтау заңын бұзбау үшін, үдеріс үш кезеңмен модельделеді (*Сұлба 2*): энергияны жұтумен жүретін жүйені реорганизациялау, электрон трансфері, энергияны бөлумен жүретін релаксация.



Үдерістің энергетикасын зерттейік. Жүйенің энергиясын параболалық функциямен модельдеуге болады. Гипотеза жүзінде *сұлба 1* бойынша электрон трансфері *график 3*-те (вертикаль бағыт еркін энергияға сәйкес) пунктирлі бағдаршалармен көрсетілген. Қарапайым бағдарлар *сұлба 2* бойынша электрон трансферін көрсетеді. *график 4*-те жалпы жағдайдағы үдеріс көрсетілген,  $\Delta G^\circ \neq 0$  болған жағдайда донор мен акцептор әртүрлі химиялық ортадан болуы мүмкін, әртүрлі элементтер немесе тіпті әртүрлі молекулалар болуы мүмкін. Жалпы жағдайда реорганизация энергиясы элементтердің иондық радиустарының өзгерісін ғана анықтап қоймайды, бірақ сонымен қатар, ең жақын лигандтар мен жүйені сольватациялайтын еріткіштердің молекулаларын реорганизациялауды да ескереді.

1. (График 4)-тің бастапқы күйіне сәйкес келетін парабола арқылы өтетін декарттық координата жүйесін енгізейік. Осылайша, бірінші параболаның теңдеуі  $y = x^2$ . Екінші параболаның теңдеуін  $y = f(x)$  (теңдеу  $a, b$  параметрлеріне тәуелді болуы мүмкін) түрінде жазыңыз.
2. Екі параболаның қиылысу нүктесін табыңыз (жауабыңыз  $a, b$  параметрлеріне қатысты болады).
3.  $a$  мен  $b$  параметрлерін  $\lambda$  мен  $\Delta G^\circ$  арқылы өрнектеңіз. Сосын  $\Delta G^\ddagger$ -ді (белсендіру энергиясы)  $\lambda$  мен  $\Delta G^\circ$  арқылы өрнектеңіз.

$\Delta G^\ddagger$  үшін алған мәнінің 1956 жылы Рудольф Маркус шығарған Маркус теориясының негізі болып табылады. Егер  $\Delta G^\circ$  белгіленген  $\lambda$ -мен түрлендірсе, үш параболаны алуға болады: А, В және С (схема 5). Салыстырмалы үлкен емес (бірақ теріс)  $\Delta G^\circ > -\lambda$  (парабола А),  $\Delta G^\ddagger > 0$ . Алайда  $\Delta G^\circ$  теріс бола берген сайын,  $\Delta G^\circ = -\lambda$  болғанда (парабола В), белсендіру энергиясы нөлге тең болады. Басқашалап айтқанда,  $\Delta G^\circ$  теріс болған сайын, электронның трансфер үдерісі тезірек өтеді. Моельдің мұндай болжамы тәжірибелік бақылауларға сәйкес келді.

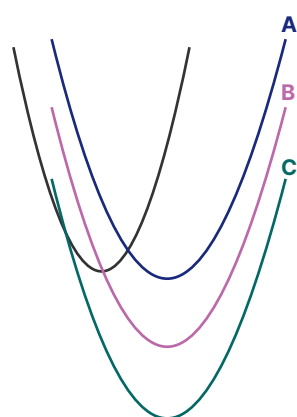


Схема 5

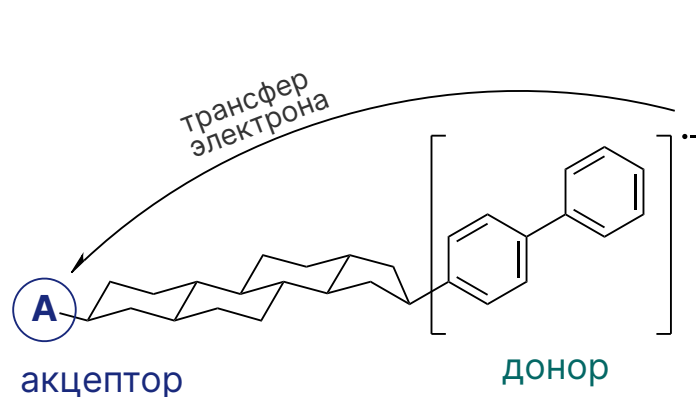
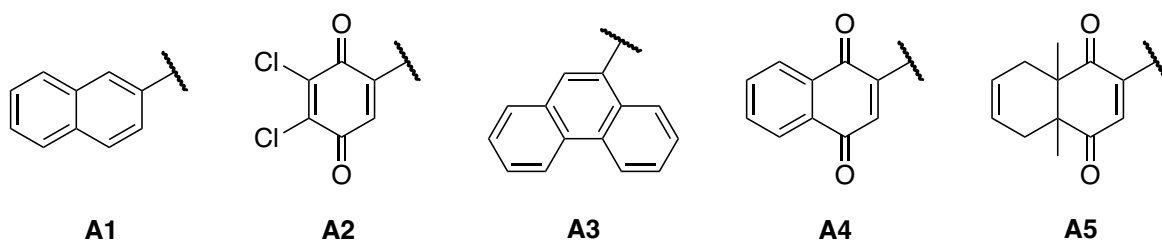


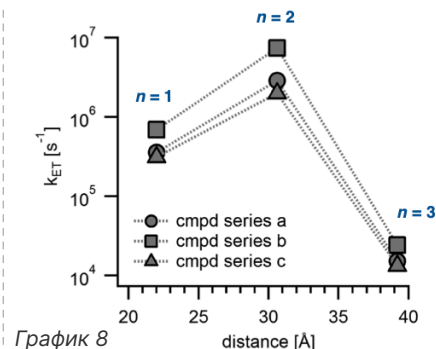
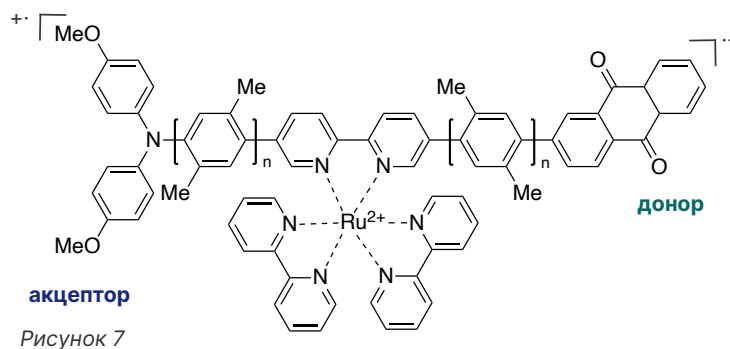
Схема 6

Алайда Маркус теориясының бір кемшілігі болды — егер  $\Delta G^\circ$ -ты ары қарай төмендете берсе, белсендіру энергиясы қайтадан оң болып кетеді (парабола С), ал бұл электрондарды трансфер жылдамдығы баяулайды дегенді білдіреді. Ол кезде  $\Delta G^\circ$  азаюы реакцияның баяулауына алып келетін бірде бір жүйе белгілі болған жоқ еді. Чикаго университетінің профессоры Герхард Клосс Аргонн ұлттық зертханасынан Джон Миллермен бірге аталмыш *Marcus inverted region*-ды байқап, Маркустың теориясын дәлелдеген уақыттан бері шамамен 30 жыл өтті.



4. Клосс пен Миллер акцептор рөліне түсетін молекулаларды түрлендіріп Сұлба 6-да көрсетілген жүйені қолданды. А1-А5 акцепторларын  $\Delta G^\circ$ -дың кемуі (азырақ терістен көбірек теріске дейін) бойынша қатарға тізіңіз.

2016 жылы Базель университетінен (Швейцария) Оливер Венгердің тобының мақаласы шықты, онда донор мен акцептор арасындағы қашықтықтың ерітінділердегі электрон трансфер жылдамдығына әсері зерттелді. Олар мәндерімен ғана ерекшеленетін үш ұқсас молекуланы ( $n = 1, 2, 3$ ) синтездеді (7-суретті қараңыз).



5. Бұл үдерістер үшін  $\Delta G^\circ$  тізбектің ұзындығына мүлдем тәуелді емес және ол теріс мәнді шама болып шықты. Дей тұра, электронның трансфер үдерісінің жылдамдығы  $k_{ET}$  айтарлықтай түрленеді (График 8). Графике 8 байқалатын  $k_{ET}$ -тің  $n$ -ға тәуелділігін қалай түсіндіруге болады?

## №6 Есеп. Кинетикалық модельдер

6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Барлығы	Үлесі(%)
1	1	1	5	10	18	11

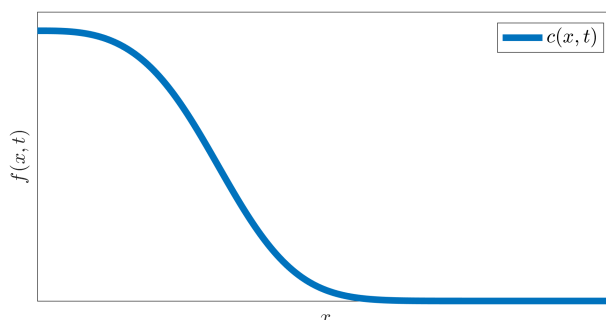
Жасөспірім химиктердің көбінің мәселесі кинетикалық теңдеулер бір заттар екінші заттарға айналатын процестерді ғана сипаттайды деген пікірде жатыр. Алайда химиялық реакциялар кез келген динамикалық жүйені аналитикалық түрде сипаттай алатын дифференциалдық теңдеулерден жүйелерді қолданудың дербес жағдайы ғана. Бұл есепте Сізге кеңінен химиялық кинетикадан танымал теңдеулер жасушалық тасымалды сипаттуға қалай тиімді қолданылатынын қарастыру ұсынылады.

Кез келген ағзадағы қарапайым тасымал — диффузия, және әрбір табиғи құбылыс секілді ол да теңдеумен сипатталады, ол Фиктің бірінші заңы деген атпен танымал (қарапайымдылық үшін өрнек бірөлшемді жағдайға дейін ықшамдалды)

$$\phi(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Мұндағы,  $\phi(x, t)$  — диффузия ағымы (diffusion flux), оның таңбасы  $x$  координатасына қатысты диффузияның бағытына сәйкес келеді,  $D$  — диффузияның сандық коэффициенті, ал  $C(x, t)$  — анықталған  $t$  уақыт сәтіндегі анықталған  $x$  координатасындағы зат концентрациясы.  $\partial/\partial x$  таңбасы  $t$  константа деп ала отырып,  $x$ -дан  $C(x, t)$ -ның туындысын алу дегенді білдіреді.

1. Фиктің бірінші заңындағы диффузия ағымы  $\phi(x, t)$ -дің өрнегінде  $x$  координатасы бойынша концентрация градиентінің теріс таңбасы нені білдіреді?
2. Егер қандай да бір зат бірөлшемді ыдыста біркелкі үлестірілгені (барлық  $x$  координаталары үшін зат концентрациясы бірдей) белгілі болса, онда берілген жүйе үшін  $\phi(x, t)$  диффузия ағымының мәні туралы қандай тұжырым жасауға болады?
3. Төменде қандай да бір жүйе үшін  $C(x, t)$  концентрация профилі келтірілген. Сәйкесінше  $\phi(x, t)$  диффузия ағымын сұлба ретінде бейнелеңіз. Төменде берілген графиктің үстінен бейнелеуге болады. Функцияның сандық мәндерінің қатынасы маңызды емес — функция түрін дұрыс анықтау ғана қажет  $\phi(x, t)$ .





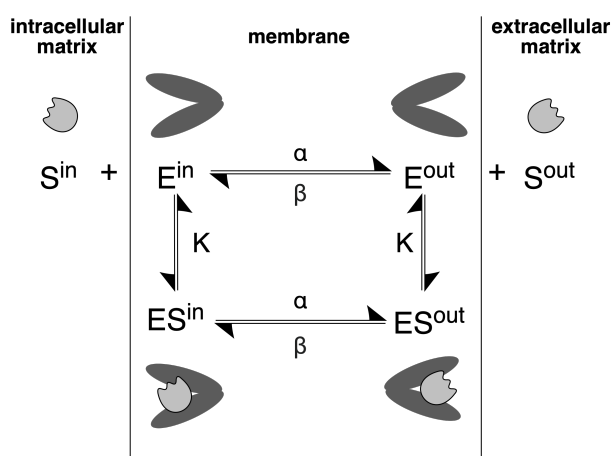
Кейбір жүйелердің кішкентайлығы сонша, оларға квазиастационарлы жуықтау (steady state approximation) қолданылмалы, ол диффузия ағымы  $\phi(x, t)$  тұрақты шама ретінде қолданылады дегенді білдіреді. Мұндай жүйенің мысалына жасушалық мембраны жатқызуға болады. Есептеулерді қарапайымдату үшін ары қарай бірөлшемді әлемдеміз деп санаймыз және сондықтан жасуша да, жасушадан тыс орта да, мембрана да бірөлшемді деп қабылданады.

Сізге жасушалық мембрананың ені,  $d$ , мембрана ішіндегі диффузияның коэффициенті,  $D$ , жасуша ішіндегі диффузияланбалы заттың концентрациясы,  $C^{in}$ , және жасуша сыртындағы диффузияланбалы заттың концентрациясы,  $C^{out}$ , белгілі деп саналық. Сонымен қатар, тепе-теңдіктің ең қарапайым формасы бола отырып, мембрана сыртындағы диффузияланбалы заттың және мембрананың өзінің ішіндегі шекара айналасындағы заттың концентрациялары қалай қатынасатынын көрсететін  $k$  үлестірім коэффициентінің бағамы да белгілі:

$$k = \frac{C(x=0, t)}{C^{in}} = \frac{C(x=d, t)}{C^{out}}$$

4. Мембрана ішіндегі диффузия ағымы  $\phi(x, t)$ -дің мәнін бағалауға арналған өрнекті қорытып шығарыңыз.

Полярлығы және/немесе өлшемінің әсерінен барлық заттар бірдей қарапайым диффузияның көмегімен жасушалардың ішіне ене алмайды. Сондықтан біз пассивті тасымалдың кішкене күрделірек моделін қарастыратын боламыз, яғни мембранаға енгізілген тасымалдаушы ақуыздардың (carrier-mediated transport) көмегімен. Төменде осындай механизмнің ең қарапайым моделі ұсынылған.



Мұнда  $\alpha$  мен  $\beta$  тасымалдаушы ақуыздың конфигурациясының өзгерістерінің жылдамдығының константаларына сәйкес келеді, сол екі арада  $K$  - тасымалданбалы молекула және диссоциацияланған күй мен ұшырасқан ақуыз арасындағы тепе-теңдік константасы.

Бұл ретте келесі тепе-теңдіктер сақталады:

- Материалды теңгерімнің теңдеуі келесі жолмен өрнектеле алады:

$$C_E^{total} = [ES^{in}] + [ES^{out}] + [E^{in}] + [E^{out}] \quad (3)$$

- Бұл жағдайда сәйкес реакциялардың жылдамдықтары ретінде ұсынуға болатын диффузия ағымдарын келесі жолмен өрнектеуге болады:

$$\phi_{ES} = \phi_S = \alpha[ES^{in}] - \beta[ES^{out}] \quad (4)$$

$$\phi_E = \alpha[E^{in}] - \beta[E^{out}] \quad (5)$$

- Ақуыздардың ағымының қосындысы нөлге тең, себебі ақуыз үнемі мембрана ішінде тұрады:

$$\phi_{ES} + \phi_E = 0 \quad (6)$$

- $K$  тұрақтысы, тасымалданбалы заттардың концентрациясы жасушаның ішінде де, сыртында да елеулі және  $C_S^{out}$  и  $C_S^{in}$ -ға тең болған жағдайда, сәйкесінше болады:

$$\frac{C_S^{out}[E^{out}]}{[ES^{out}]} = \frac{C_S^{in}[E^{in}]}{[ES^{in}]} = K \quad (7)$$

5. Жоғарыдағы ақпаратты қолдана отырып,  $\phi_S$  тасымалданбалы затының ағымы үшін өрнекті шығарыңыз. Көмек: Жоғарыдағы механизмді ескере отырып,  $S^{in} + E^{in} \rightarrow S^{out} + E^{out}$  гипотезалық реакциясының ( $\phi_S$ ) жылдамдығын іздестірудемін деп елестетіңіз. Қосымша  $\phi_{S,max}$  диффузияның шектік (максимум) ағымының өрнегін анықтаңыз.

## №7 Есеп. Темірді титрле ...

7.1	7.2	7.3	7.4	7.5	7.6	7.7	7.8	7.9	7.10	7.11	Барлығы	Үлесі (%)
4	26	2	3	3	3	3	15	15	4	6	84	12

Желтоқсан басталды, ал бұл университеттің екінші курс студенттеріне аналитикалық химиядан сынақ тапсыратын уақыт келді дегенді білдіреді, онда оларға оқытушы беретін үлгінің сапалық және сандық құрамы анықталуы тиіс. Доцент екінші курс студенті Васяға қара сұр түсті және металдық жылтыр ұнтағы бар бюксті берді.

### 1-бөлім. Сапалық анализ

”Болат – деп Вася ойлады да, концентрленген тұз қышқылын алмақ болды. Үлгінің ілмегі тұз қышқылында толығымен ери қоймады [1]. Вася 1 қара тұнбасын (1) тұнбаүсті сұйықтығынан бөліп алды. (1) тұнбаүсті сұйықтығының бір бөлігіне Вася концентрленген азот қышқылын [2], ал кейін аммоний роданидінің ерітіндісін тамшылатып тамызды, нәтижесінде ерітінді ашық қызыл түске боялды [3].” Болаттың дәл өзі! деп өз болжамын растаған Вася бірінші расталған X элементін үлгі сипаттамасына жазып қойды.

Тұнбаүсті сұйықтықтың басқа бөлігіне (1) Вася концентрленген азот қышқылын, ал кейін натрий сульфидін тамшылатып тамызды. Түзілген тұнба 2 қараға боялған жоқ және қыздырғанда толығымен еріп кетті [4]. ”Бұл анализді айтарлықтай жеңілдетті! деп Вася саңқ етті және қуанышты күйде жұмысын жалғастырды. Алынған ерітіндіге Вася мүсәтірдің бірнеше кристалшаларын себеледі де, рН 10-11-ге дейінгі аммиактың концентрленген сулы ерітіндісін тамшылата бастады [5]. Гел тәріздес тұнбаны 3 тұнбаүсті сұйықтықтан (2) бөліп алып, 3 тұнбасына концентрлі күйдіргіш натр ерітіндісін [6] тамшылатып тамызды, ал кейін концентрленген сутегі асқынототығын [7] тамшылатып тамызды. Алынған (3) ерітіндісін 4 қалдығынан бөліп алып, (3)-ті екі бөлікке бөлді. Біріншісіне нашатырдың қатысумен ализарин ерітіндісін тамшылатып тамызды және осы тұста сынауықта еш өзгеріс байқалмады. Ерітіндінің екінші бөлігіне күкірт қышқылын, сутегі асқынототығын және диэтилді эфирдің бірнеше тамшысын тамызды. Васяның қуанышына орай, эфирлі қабат көкшіл күлгін түске боялды [8]. ”Ақыры таптым-ау - Вася деп ойлады да, болат үлігісінің сипаттамасына тағы да бір G элементін жазып қойды. 4 қалдығы концентрленген азот қышқылы мен сутегі асқынототығының қоспасында толығымен еріп кетті, ал кейін натрий висмутының қалақшасы қосылып, кейіннен қыздырылғанда ерітінді кішкене күрең қызыл түске боялды [9]. ”А-ның іздік мөлшері болуы мүмкін деп Вася оорытындылады да, тағы да бір элементті болаттың сипаттамасына енгізді.

(2) тұнбаүсті сұйықтығы үш бөлікке бөлінді. Бірінші бөлікке диметилглиоксимнің этанолды ерітіндісін тамызды, нәтижесінде ерітінді ашық күрең түске боялды [10]. ”Тамаша! деп Вася ойлады да, тағы да B элементін үлгі сипаттамасына енгізді. Тұнбаүсті сұйықтықтың (2) екінші бөлігіне Вася жарты шпатель аммоний роданидін және бірнеше тамшы изоамил спиртін қосты, алайда қанша дәмеленсе де, органикалық қабат көк түске боялмады. ”Демек, K мұнда жоқ!”. Тұнбаүсті сұйықтықтың (2) соңғы бөлігіне қышқылдық реакцияға дейін сұйылтылған күкірт қышқылын және 2 тамшы сұйылтылған сутек асқынототығын қосты, нәтижесінде ерітіндінің қызғылт сары түсі байқалды [11]. ”Бәрі түсінікті - деп Вася ойлады да A, B, G және X-ке тағы да Z элементін жазып қойды.

Сумен жуылған 1 қара тұнбасына Вася концентрленген азот қышқылын тамшылап қосты, ал кейін сутегі асқынототығын және 2 мл суды қосып, алынған қоспаны 10 минут қыздырды. Қайнату нәтижесінде қалдық қара түсін жоғалтады, ал фарфор тостағанның түбінде ақшыл сары түсті тұнба көрінді [12]. Алынған 5 тұнбасына Вася бірнеше түйіршік мырыш пен тұз қышқылын қосты. Қыздырғанда тұнба түсі ақшыл сарыдан ашық көк түске өзгерді [13]. ”Жетпегені осы еді - деп Вася Y элементін үлгі сипаттамасына күйінішпен жазды. Сапалық анализді аяқтап, Вася берілген үлгі расымен X (шамамен 85%), Y (шамамен 10%), Z (шамамен 2%) және  $\approx 0.2\%$ -дан A мен B-дан тұратынын оқытушыдан растап алды. ”Болаттарыңдағы X пен Y-тің сандық анализіне кірісулеріне болады - деді оқытушы және осы сәтте Васяда үрей басталды.

### 2-бөлім. Сандық анализ.

Мәселе Васяның X-ті анықтау үшін классикалық дихроматометрлік тәсілді қалай қолданатынын түсінбегенінде еді, себебі ол X калий дихроматымен титрлеуге келетін +2 тотығу дәрежесіне

дейін тотықсызданады дегенді білдіреді, ал **G** мен **Z**-тің қатысуымен оны селективті түрде жасау мүмкін емес. Сондықтан Вася кітапханадағы ескі кітаптар мен тотығу-тотықсыздану потенциалдарының кестесін зерттеуге жөнелді (олар төменде ұсынылған), нәтижесінде ол мұндай құймаларда **X**-ті анықтау **X** тотыққан күйде және **C** реагентін стандартталған ерітіндімен титрленетін тотыққан күйге ауыстыратын күйде болғанда орынбасушыны титрлеу тәсілі арқылы жүргізу жақсырақ екен деген тұжырымға келді. Сонымен қатар, басқа элементтер **C**-ны тотықтырмайды, яғни **X**-ті анықтауды селективті түрде жүргізуге болады. **Y**-ды ең дұрысы гравиметрикалық жолмен анықтау, себебі дегидратацияның өнімі **5 Y** үшін өте жақсы гравиметрикалық күй.

0.6998 г болат ілмегін Вася сыйымдылығы 400 мл стақанда 30 мл қайната отырып сутегінің бөлінгені тоқтағанша конц. HCl-да ерітті. Кейін тамшылатып 20 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ті енгізді және пастатәріздес күйге дейін булады. Қалдықты 20 мл сумен өңдеді, араластыра отырып, тамшылатып 20 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ті енгізді, ал кейін тамшылатып 20 мл 30%-дық сутегі асқынотығын қосты. Стақанның құрамындағысын пастатәріздес күйге дейін булап, фильтрледі. Филтраттың жалпы көлемі 200 мл-ден аспайтындай, тұнбаны судың аз ғана мөлшерлерімен жуды. Филтратты 200 мл колбаға ауыстырды да, белгіге дейін жеткізіп, мұқият араластырды. Массасы 17.4111 г фильтр тигельде тұрақты масса (17.4893 г)-ге жеткенше шілтердің отында күлденді. Сандық анализдің осы кезеңінің нәтижесінде Вася болаттағы **Y**-дың массасын санады. Алынған филтраттың 10.00 мл аликвотты бөлігін Вася пипеткамен сыйымдылығы 200 мл титрлеуге арналған конус колбаға ауыстырды, 2 мл 1 моль л<sup>-1</sup> тұз қышқылын, 25 мл 5% **C** ерітіндісін қосты да, колбаны 3 мин қараңғыда ұстады және 0.0453 моль л<sup>-1</sup> **D** ерітіндісімен ерітіндінің әлсіз сары түске боялуына дейін титрледі. Кейін 6 тамшы **E** индикаторының ерітіндісін қосып, ерітіндінің көк түсі толығымен жоқ болғанға дейін баяу титрлеуді жалғастыра берді. 3 аликвотаның әрбіріне кеткен **D** ерітіндісінің орташа көлемі 11.52 мл-ді құрады. Сандық анализдің бұл кезеңінің нәтижесі бойынша Вася оған берілген құймадағы **X**-тің құрамын санап шықты. Ал сынақ тапсырмасы бойынша бар жұмысы үшін оқытушыдан "5" деген лайықты бағасын алды.

**Стандартты электрод потенциалдары E° (В):**

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7996	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}$	0.951
$\text{Al}(\text{OH})_4^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.328	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4030	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.630
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+}$	-0.9
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.913	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.502
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{U}$	-1.98
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.521	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}$	-1.175
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447	$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771	$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.337
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.536	$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0.991
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185	$\text{W}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{W}$	0.1
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.5415	$2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	-0.029
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7618
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo}$	-0.200	$\text{ZrO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O}$	-1.553
$\text{MoO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0.152	$\text{ZrO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2.36
$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1.099	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zr}$	-1.45

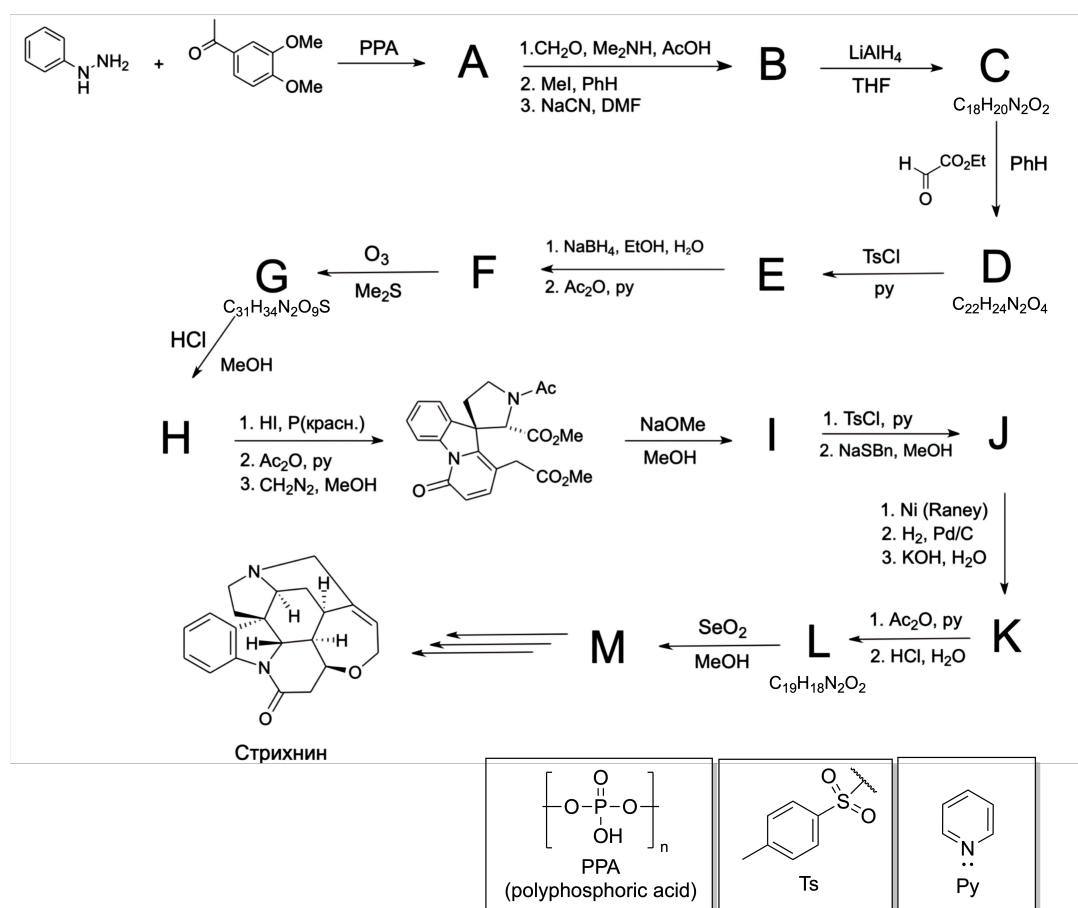
- (1) – (2) тұнбаүсті сұйықтықтарының және 1 – 5 тұнбаларының элементті құрамын анықтаңыз. **X**, **Y**, **Z**, **G**, **A** және **B**-ге қатысы жоқ оттегі, азот, сутегі, хлор және басқа элементтерді тұнбаүсті сұйықтықтарда ескерудің еш қажеті жоқ! Назар аударыңыз! Әр элемент үшін реакциялар (пункт 2-дегі) мен сөзбен түсіндірулердің (қажет жағдайда) көмегімен түсіндірулер толыққанды болмаса, тіпті дұрыс жауаптар да қабылданбайтын болады.
- [1] – [13] белгіленген сәттердегі реакциялардың сұлбаларын (қысқартылған иондық түрде) жазыңыз.
- Ализариннің көмегімен Вася қай элементті анықтамақ болды?
- X**, **Y**, **Z**, **G**, **A** мен **B** элементтерін анықтаңыз. Назар аударыңыз! Әр элемент үшін реакциялар (пункт 2-дегі) мен сөзбен түсіндірулердің (қажет жағдайда) көмегімен түсіндірулер толыққанды болмаса, тіпті дұрыс жауаптар да қабылданбайтын болады.

- 4 қалдығының соңына дейін ерімеуі қай элементтің (элементтердің) бар екендігін көрсетті? Жауабыңызды түсіндіріңіз.
- 2 тұнбасы ақшыл түсті болғанына және азот қышқылында ерігеніне Вася неліктен қуанғанын түсіндіріңіз.
- (2) тұнбаүсті сұйықтығындағы аммоний роданидінің көмегімен Вася табуға тырысқан К қай элемент және неліктен ол оны ертерек жасай алмайды?
- RedOx жүйелер бойынша анықтамалық материалдар мен реакциялардың сұлбаларының көмегімен X(+2) калий дихроматының тотығу-тотықсыздану титрлеуін Васяның тапсырмасында неліктен жүргізуге болмайды?
- RedOx жүйелер бойынша анықтамалық материалдар мен реакциялар теңдеулерінің көмегімен құймадағы X-ті анықтау үшін орынбасушыны титрлеудің қай тәсілін Вася таңдағанын анықтаңыз. Неліктен ілмекті царь арағында емес, тұз қышқылы мен күкірт қышқылында ерітті?
- Құймадағы Y-дың массалық үлесін есептеңіз.
- Құймадағы X-ті анықтау үшін орынбасушыны титрлеу барысында орын алатын реакция сұлбаларын (қысқартылған иондық түрдегі) жазыңыз. C, D және E белгісіз заттарын анықтаңыз. Құймадағы X-тің массалық үлесін санаңыз.

## №8 Есеп. Ескендір Зұлқарнайынды өлтірген не?

8.1	8.2	8.3	8.4	Барлығы	Үлесі(%)
13	1	2	6	22	11

Стрихнин - гептацикликалық құрылым мен көміртектің алты іргелес хиралды атомдары бар күрделі құрылымының арқасында синтетикалық химиктер тарапынан ерекше қызығушылыққа ие өте улы индолды алколоид. Ескендір Зұлқарнайын стрихнинмен уланды деп болжанады. Алғаш рет бұл табиғи алколоидтың толық синтезін 1954 жылы Роберт Вудвард сәтті жүргізді және ол циклдердің бірізді синтездерінен тұрды. Вудвардтың алғашқы алты циклінің синтезін қарастырайық (синтездің сұлбасы келесі бетте көрсетілген).



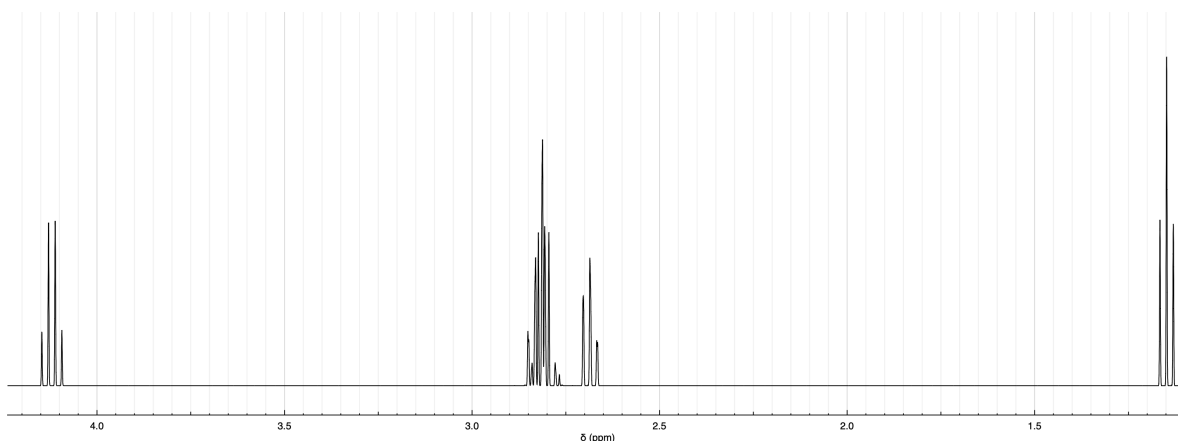
Примечания:

- Бірінші реакция - Фишер бойынша индолдың синтезі;
- Циклдің түзілуі А, Е, I, М-нің түзілуінің кезеңдерінде орын алады;
- L қосылысының ИҚ спектрінде  $1725\text{ см}^{-1}$ -дегі жіңішке интенсивті шың байқалады.

1. А-М құрылымдарын анықтаңыз.

Вудвардтың стрихниннің толық синтездеуі 29 бірізді кезеңнен тұрады, олардың бір бөлігін жоғарыдағы сұлбада қарастырып өттік. Алайда 1954 жылы химиктер бұл молекуланың синтезінің қысқа жолдарын ұсына бастады. Осылайша, 2010 жылы Ганс Райсег стрихниннің 9 кезеңнен тұратын синтез жолын ұсынып, заманауи тәсілдердің бірін көрсетті. 3-индолацетофенон мен молекулалық формуласы  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Cl}$  N қосылысы синтездің прекурсорлары ретінде алынды.

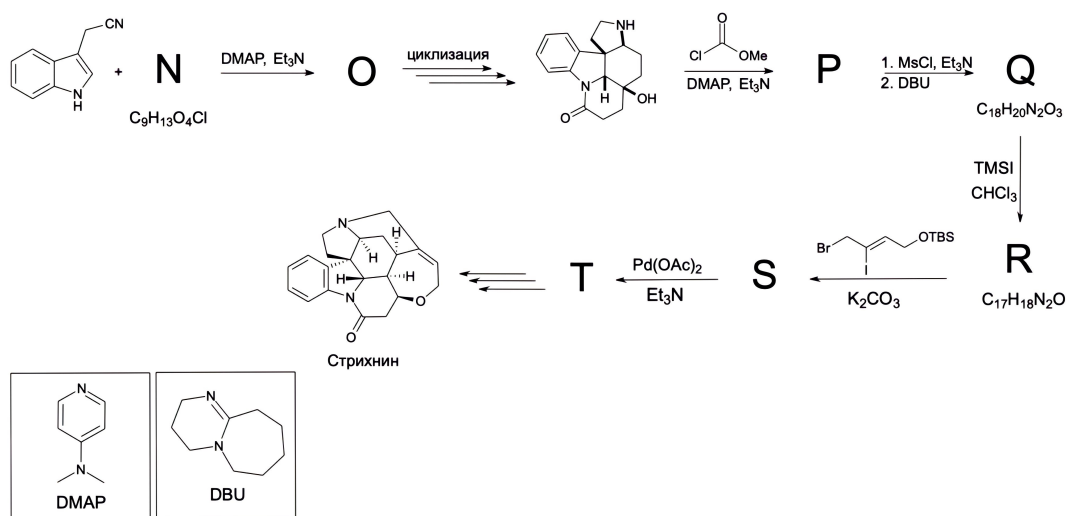
N қосылысының  $^1\text{H}$  ЯМР-і төменде ұсынылған



$^1\text{H}$  ЯМР:  $\delta$  1.15 (3H, t, J = 7.1 Гц), 2.63-2.89 (8H, 2.69 (t, J = 7.5 Гц), 2.79 (t, J = 7.5 Гц), 2.82 (t, J = 7.5 Гц), 2.83 (t, J = 7.5 Гц)), 4.12 (2H, q, J = 7.1 Гц).

2. Ғалымдардың сол немесе басқа заттың толық синтезін қасқартуға неліктен тырысатынына екі себеп келтіріңіз.
3. N қосылысын анықтаңыз. Пайымдауларыңызды жазыңыз.

Райсегтің стрихнин синтезі төменде келтірілген:



4. O-T құрылымдарын анықтаңыз.