

ТЕОРЕТИЧЕН ИЗПИТ



Да правим наука заедно!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Общи инструкции

- Това задание с теоретични задачи съдържа 61 страници.
- Можете да започнете работа, веднага след като е дадена командата **Старт**.
- Имате 5 часа да завършите изпита.
- Всички резултати и отговори трябва да бъдат ясно написани с химикалка в съответните полета в изпитната работа. Отговори, написани извън полетата за отговор, няма да бъдат оценявани
- Ако имате нужда от чернова, използвайте гърба на изпитните листи. Помнете, че нищо извън означените полета няма да бъде оценявано.
- Използвайте само предоставените ви химикалка и калкулатор.
- Официалната версия на английски език на изпитната работа ще Ви бъде предоставена при поискване и служи само за доизясняване.
- Ако е необходимо да напуснете лабораторията (за тоалетна или за да хапнете) вдигнете съответната IChO карта. Квесторът ще ви придружи.
- За въпросите със затворен отговор: ако искате да промените вашия отговор, запълнете напълно квадратчето и после нарисувайте до него ново празно квадратче.
- Квесторът ще ви предупреди 30 минути преди да бъде дадена командата Stop.
- Трябва да спрете работа веднага, след като е дадена командата Stop. Ако не направите това и работите още половин минута или по-дълго, ще получите 0 точки на теоретичния изпит.
- След като бъде дадена командата Stop, поставете книжката с вашето задание в плика и изчакайте на вашето място. Квесторът ще дойде да запечата плика пред вас и да го прибере.

УСПЕХ!

Съдържание

Този теоретичен изпит съдържа 9 независими задачи. Техните тегловни коефициенти са означени в скоби.

Задача T1: Безкрайна яма и бутадиен	(6%)	стр. 8
Задача T2: Производство на водород чрез разпадане на вода	(7%)	стр. 13
Задача T3: Сребърен хлорид	(5%)	стр. 19
Задача T4: От барута до откриването на йод	(7%)	стр. 24
Задача T5: Комплекси азобензен – β -циклодекстрин за създаване на наномашини	(8%)	стр. 31
Задача T6: Характеризиране на блоков съполимер	(8%)	стр. 40
Задача T7: Движение на пръстена в [2]катенан	(6%)	стр. 48
Задача T8: Идентификация и синтез на инозитоли	(6%)	стр. 53
Задача T9: Синтез на левобупивакаин	(7%)	стр. 58

Физични константи и уравнения

При тези задачи приемаме, че активностите на всички химични форми във воден разтвор адекватно се апроксимират със съответните концентрация в mol L^{-1} . За опростяване на формули и изрази, стандартната концентрация $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ се пропуска.

Константа на Avogadro's:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Универсална газова константа:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Стандартно налягане:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Налягане в атмосфери:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

0 °C:

$$273.15 \text{ K}$$

Константа на Faraday:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Ват:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Киловатчас:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Константа на Planck:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Скорост на светлината във вакуум:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Елементарен заряд:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Електронволт

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Електрическа мощност:

$$P = \Delta E \times I$$

Коефициент на полезно действие:

$$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$$

Константа на Planck-Einstein:

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

Уравнение на идеалния газ:

$$pV = nRT$$

Свободна енергия на Gibbs:

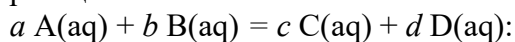
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Реакционно отношение Q за
реакцията



Уравнение на Henderson–

Hasselbalch:

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Уравнение на Nernst–Peterson:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

където Q е реакционното
отношение на полуреакцията
редукция

$$\text{при } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Закон на Beer–Lambert:

$$A = \varepsilon l c$$

Интегрални кинетични уравнения:

- Нулев порядък:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Първи порядък:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Втори порядък:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Презполовнително време за реакция
от първи порядък:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Средна бройна молна маса M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Средна масова молна маса M_w :

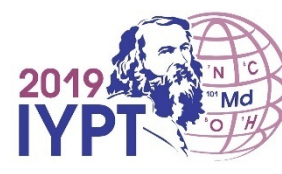
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

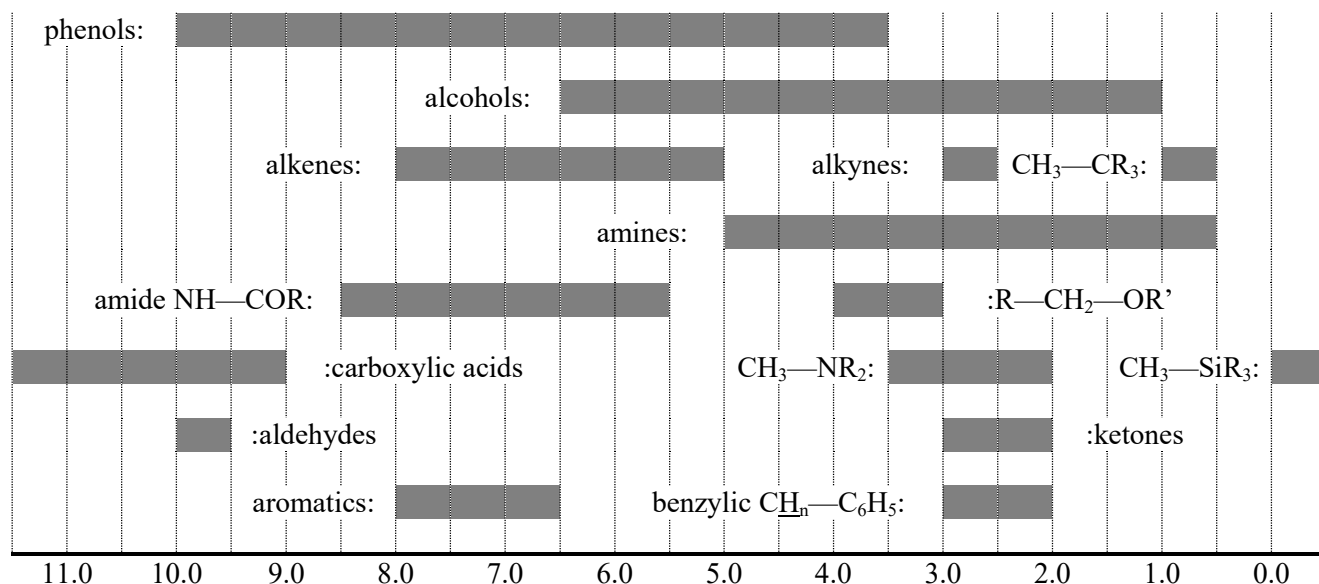
Индекс на полидисперсност I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Периодична таблица

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 -																																																											



^1H NMR**Химични отмествания на водород (в ppm / TMS)****H-H константи на спин-спиново взаимодействие (в Hz)**

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 if free rotation: 6-8 ax-ax (cyclohexane): 8-12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <i>trans</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

eq = equatorial, ax = axial

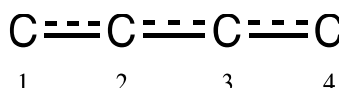
IR спектроскопски данни

Vibrational mode	σ (cm⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Общо
Т1 6%	Точки	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Оценка												

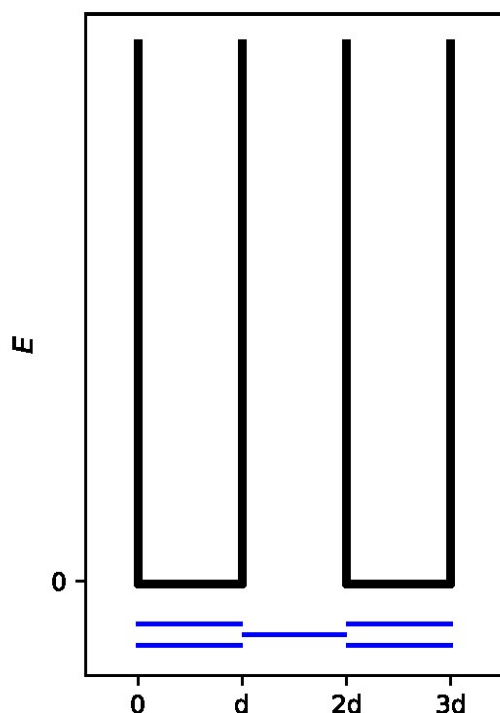
Задача Т1: Безкрайна яма и бутadiен

Молекулата на buta-1,3-diene често се записва с формулата $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$, с редуващи се единична и двойни връзки. Въпреки това, неговата химическа активност не съответства на това описание и π електроните по-добре се описват чрез разпределение по трите връзки:

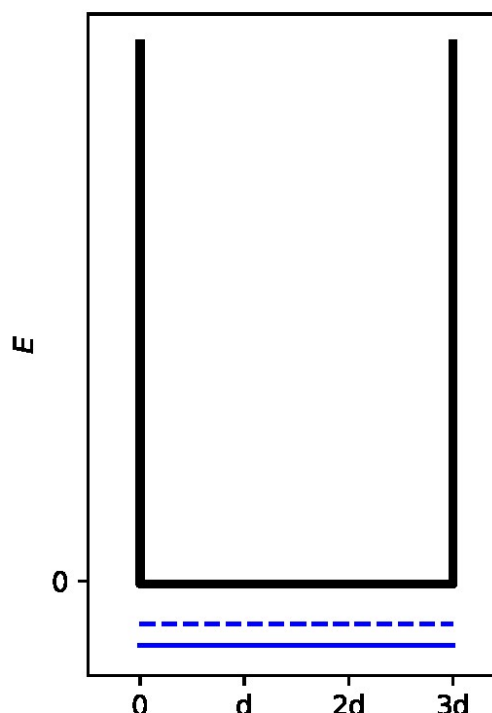


Тази система може да бъде моделирана като 1D кутия (т.е. безкрайна яма), където електроните са свободни. Енергията на електрон в безкрайна яма с дължина L е: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, където n е различно от нула положително цяло число.

- Изследвани са два различни модела. За всеки модел начертайте най-малко три най-ниски енергетични нива E_n в съответните диаграми, като покажете как съответните енергетични нива се различават в рамките на един модел и между моделите.



Модел 1 (« локализиран »): π електроните са локализирани върху външните връзки и са в две отделни безкрайни потенциални ями с дължина d .



Модел 2 (« делокализиран »): π електроните са делокализирани върху цялата молекула и са в една безкрайна потенциална яма с дължина $3d$.

2. **Поставете** π електроните в начертаната диаграма за модел 1 и **запишете** израз за общата енергия на π системата в модел 1 като функция на h , m_e и d .

$$E(1) =$$

3. **Поставете** π електроните в начертаната диаграма за модел 2 и **запишете** израз за общата енергия на π системата в модел 2 като функция на h , m_e и d .

$$E(2) =$$

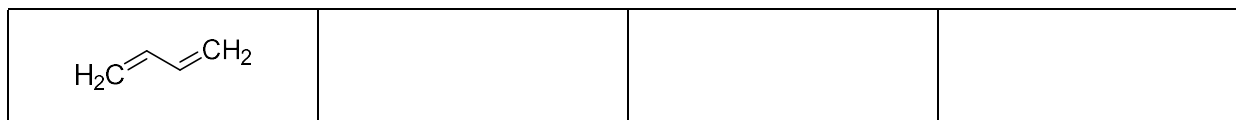
Енергията на спрягане е общата енергия на действителната π система, минус сумата от енергиите на молекули на етилена, включващи същия брой електрони.

4. **Запишете** израз за енергията на спрягане ΔE_c на бутадиен като функция на h , m_e и d .

$$\Delta E_c =$$

Моделите 1 и 2 са доста опростени. По-долу ще бъде описан нов модел.

5. **Начертайте** три други резонансни Люисови структури на бутадиен.



За да се вземе предвид размерът на въглеродните атоми, модел 2 е модифициран в модел 3, както следва:

- новата дължина на ямата е L и е разположена между абсцисата 0 и абсцисата L ;
- въглеродните атоми са разположени на абсцисите $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ и $7L/8$.

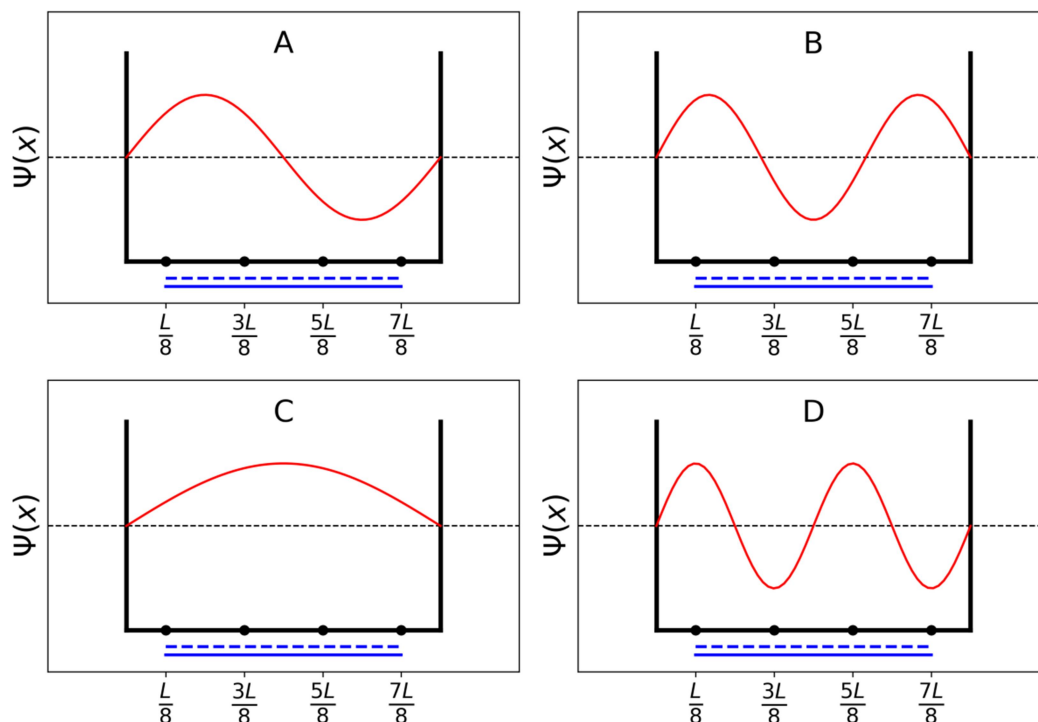
За всяко ниво n , π вълновата функция е:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

и π електронната плътност за система с N π електрони е:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Четири π вълнови функции, които съответстват на молекулните орбитали на π системата, са изобразени по-долу (**произволен ред**).



6. **Подредете** по енергия четирите π вълнови функции (E_A , E_B , E_C и E_D).

<
<
<

7. **Напишете** означенията (A, B, C или D) на орбиталите, които са запълнени с електрони в бутадиена.

8. В рамките на модел 3, **запишете** стойностите на π вълновите функции ψ_n за засти нива в позиции 0, $L/4$ и $L/2$, за $n = 1$ и $n = 2$, като функция от L .

$\psi_1(0) =$

$$\psi_1 \left(\frac{L}{4} \right) =$$

$$\psi_1 \left(\frac{L}{2} \right) =$$

$$\psi_2 (0) =$$

$$\psi_2 \left(\frac{L}{4} \right) =$$

$$\psi_2 \left(\frac{L}{2} \right) =$$

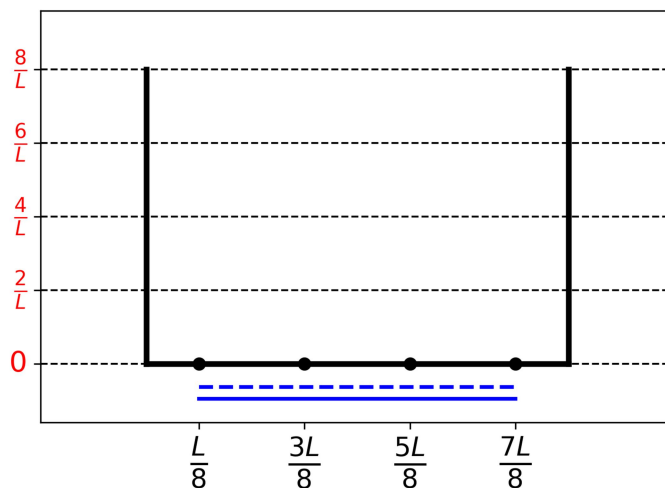
9. В рамките на модел 3, запишете стойността на π електронната плътност при позиции 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho \left(\frac{L}{4} \right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Опишете** π електронната плътност между позиции 0 и L .



11. **Подредете** СС връзките (B1, B2, ..., B5) по нарастваща дължина, като използвате символите = или < :

- B1: C1C2 в молекулата на бутадиена
 B2 : C2C3 в молекулата на бутадиена
 B3 : C3C4 в молекулата на бутадиена
 B4 : СС в молекулата на етана
 B5 : СС в молекулата на етена

Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Общо
T2	Точки	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Оценка											

Задача T2: Производство на водород чрез разпадане на вода

Данни:

Вещество	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Молекулният водород (H₂) може да се използва като алтернатива на горивата, отделящи въглероден диоксид. По тази причина, намаляването на разходите и въздействието на неговото производство върху околната среда са голями предизвикателства. В тази област разпадането на вода е перспективна технология.

1. **Запишете** изравнено уравнение на реакцията на разпадане на течна вода, като използвате стехиометричен коефициент 1 за водата.

2. Като използвате само предоставените термодинамични данни, **покажете с изчисления** дали тази реакция е термодинамично разрешена при 298 K.

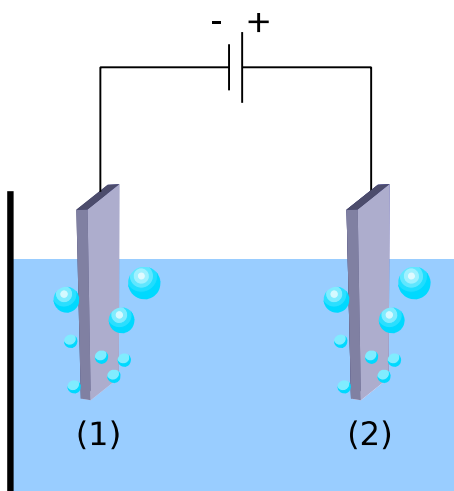
Изчисления:

Отбележете с тикче дали реакцията е термодинамично разрешена:

☐ Да

☐ Не

Разпадането на вода може да се извърши електрохимично, като се използват два електрода в кисела водна баня, свързани с генератор (фиг. 1). На двата електрода се образуват газови мехурчета.



Фиг. 1 – Електрохимична клетка за разпадане на вода.

3. Запишете с изравнени уравнения електрохимичните полуреакции, всяка от които протича на съответния електрод.

На електрод (1):

На електрод (2):

4. Като използвате само предоставените термодинамични данни (или въпрос 2), **изведете** условието за приложеното напрежение между електродите $\Delta E_{\text{applied}}$, сравнено със стойността на ΔE_{th} (да се изчисли), за да бъде процесът термодинамично възможен при 298 K, когато всички реагенти и продукти са в стандартното си състояние. **Отбележете** с тикче правилното условие и **напишете** числената стойност с точност 3 знака след десетичната запетая.

Изчисление:

$\Delta E_{\text{th}} =$ V (резултата запишете с 3 знака след десетичната запетая)

☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$

☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

Ако не сте изчислили ΔE_{th} , за следващите изчисления в тази задача използвайте стойността 1.200 V.

За да протече на практика разпадането на вода, е необходимо по-високо напрежение,. За Pt катод минималното напрежение, необходимо за разпадането на водата, ΔE_{min} , зависи от природата на анода, както е показано в таблицата по-долу

Анод	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Разликата между $\Delta E_{\min}$ и ΔE_{th} е отговорна за загубите в устройството.

5. **Запишете** израз за коефициента на полезно действие на устройството η_{elec} (частта от мощността, използвана за разпадане на водата) като функция от ΔE_{th} и $\Delta E_{\min}$. Като приемете еднаква стойност за силата на тока I , **изчислете** коефициента на полезно действие при електролиза на водата, когато се използват Pt катод и Fe_2O_3 анод. **Напишете** кой анод е най-ефективен.

$\eta_{\text{elec}} =$

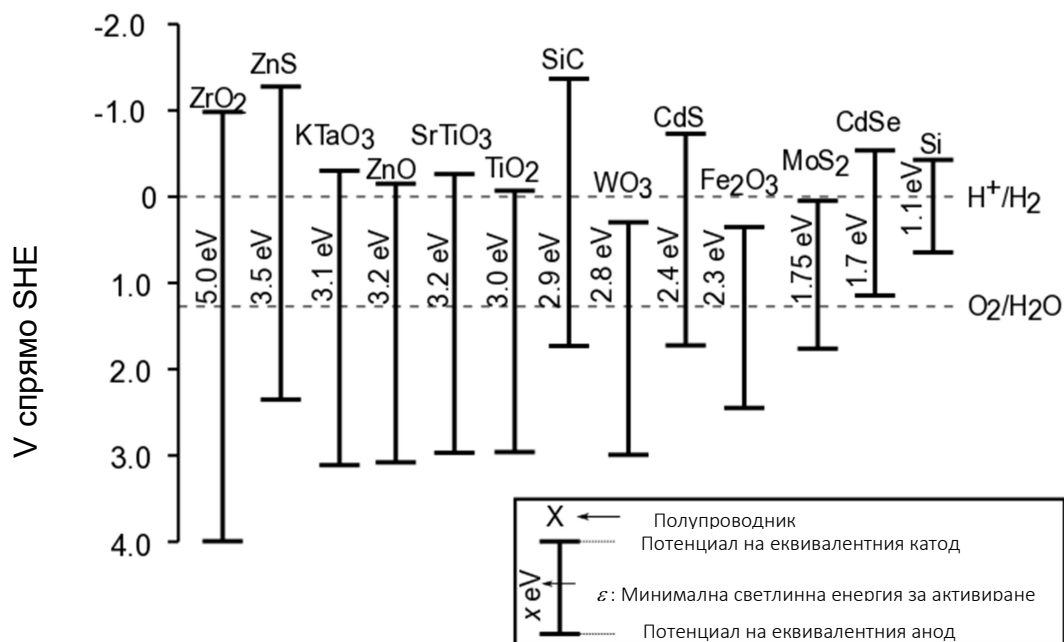
Коефициента на полезно действие, когато се използват Pt и Fe_2O_3 електроди:

$\eta_{\text{elec}} =$ %

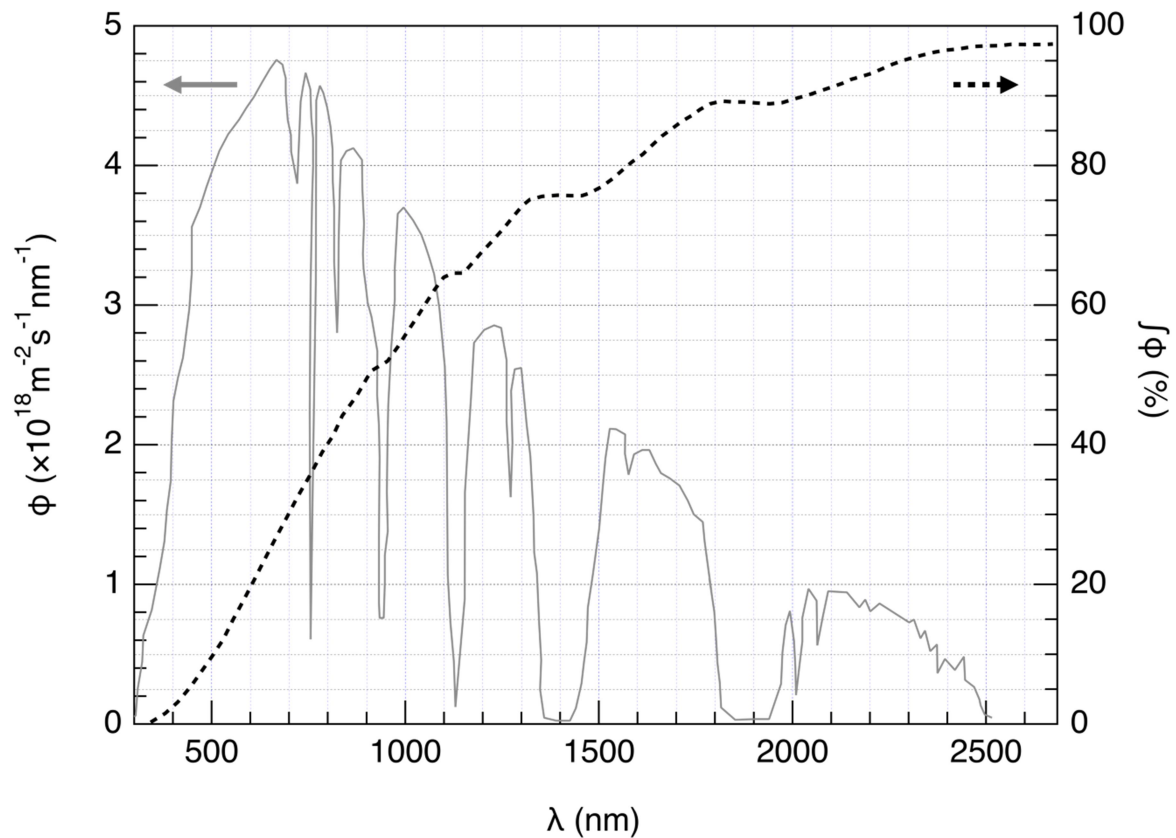
Най-ефективен анод:

Ако не сте изчислили η_{elec} , стойността $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ може да бъде използвана за следващите изчисления.

Алтернатива на електролизата на вода е директното фотокаталитично разпадане на водата. Като катализатор се използва полупроводник, който може да се активира чрез поглъщане на светлина.



Фиг. 2 – Условия за активиране и еквивалентни електродни потенциали на различни полупроводници. Пунктирните линии съответстват на потенциалите на окисление и редукция на водата. SHE = стандартен водороден електрод.



Фиг. 3 – Лява ос: Спектрално разпределение на потока на слънчевите фотони ϕ . Фотонният поток е броят на фотоните на единица площ за единица време, облъчващ полупроводника. Дясна ос и пунктирна линия: кумулативен фотонен поток (т.е. частта от фотонния поток с по-малка дължина на вълната).

6. **Изчислете** частта от потока слънчеви фотони, която може да активира следните полупроводници: TiO_2 , CdS , Si . Задължително **напишете** уравненията и единиците, използвани за изчислението.

Обяснение / изчисление:

	Приблизителна част
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Активирането на полупроводника води до модификация на повърхностните потенциали, така че той може да се разглежда като два електрода с различни потенциали.

7. Използвайки данните на фиг. 2, **изберете** с тикче полупроводника(ците) в списъка по-долу, които след като бъдат активирани, могат да играят и двете роли на анод и катод за реакцията на разпадане на водата.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Напишете** полупроводника, използван както за катод, така и за анод, който се очаква да бъде най-ефикасен за разпадането на вода под действие на слънчева светлина.

Неотдавна е направено изследване върху отделянето на H₂ и O₂, когато полупроводникът е облъчен със симулирана слънчева светлина при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и p_{atm} . При мощност на падащата светлина $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ и фотоелектрод със повърхностна площ $S = 16\text{ mm}^2$, е измерено получаване на $V = 0.37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$ след протичане на реакция в продължение на $\Delta t = 1\text{ час}$.

9. **Изчислете** коефициента на полезно действие η_{direct} на превръщането.

Изчисление:

$\eta_{\text{direct}} =$ %

Ако не сте изчислили η_{direct} , стойността $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ може да бъде използвана за следващите изчисления

Два режима на преобразуване на слънчевата енергия във водород могат да бъдат сравнени: директна фотокатализа и непряка фотоелектролиза, комбинираща слънчев панел с електролизатор. Коефициентът на полезно действие на слънчевите панели на пазара е около $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Сравнете** коефициентът на полезно действие на двата режима, η_{direct} и η_{indirect} , като използвате Fe_2O_3 и Pt електроди за електролизата.

Изчисление:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Общо
ТЗ 5%	Точки	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Оценка													

Задача ТЗ: Сребърен хлорид

Данни при 298 К:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

Константа на образуване на комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$

Потенциали спрямо стандартния водороден електрод:

$$\text{Стандартен потенциал на } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$$

$$\text{Привиден потенциал на } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (в морска вода)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Част А: Цитати от урок по химия на Louis Joseph Gay-Lussac

Следните цитати от урока по химия на Louis Joseph Gay-Lussac (френски химик и физик, 1778-1850) се отнасят до някои свойства на сребърен хлорид.

Цитат А: “Сега ще говоря за сребърен хлорид, млечно-бяло твърдо вещество. Лесно се получава чрез изливане на солна киселина във воден разтвор на сребърен нитрат.”

Цитат В: “Тази сол няма вкус, тъй като е неразтворима.”

Цитат С: “Това съединение е напълно неразтворимо в алкохол и дори в киселини, с изключение на концентрирана солна киселина, в която се разтваря лесно”

Цитат Д: “От друга страна, сребърният хлорид е силно разтворим във воден разтвор на амоняк.”

Цитат Е: “След това можем да направим отново сребърен хлорид, като добавим киселина, която реагира с амоняка.”

Цитат Ф: “Ако вземете купа от сребро, за да изпарите солена морска вода, ще получите нечист натриев хлорид, смесен с млечно-бяло твърдо вещество”.

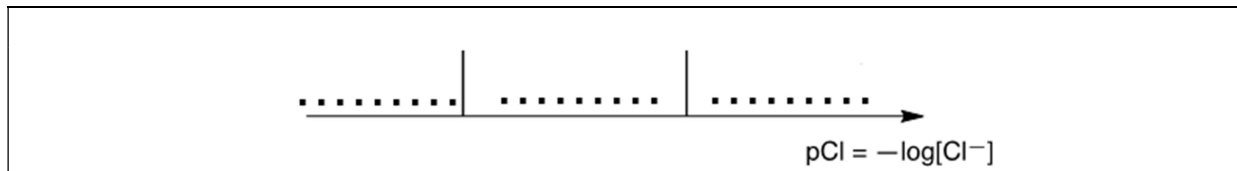
1. **Цитат А:** Напишете изравнено химично уравнение на синтеза на AgCl(s) .

2. **Цитат В:** Изчислете разтворимостта s (в mol L^{-1}) на AgCl(s) във вода при 298 К.

Изчисление:

$s =$
 mol L^{-1}

3. В силно концентриран разтвор на хлоридни йони се образува добре дефиниран комплекс със стехиометрия 1:2. На следната качествена ос (с увеличаване на pCl отляво надясно), **поставете** във всяко поле преобладаващия химичен вид, съдържащ сребро (или съществуващия вид - за твърди вещества). Не се очаква да поставяте стойности на pCl на границите на полетата.



Цитат D: Когато към сребърен хлорид се добави разтвор на амоняк, се образува добре дефиниран комплекс със стехиометрия 1: n .

4. **Напишете** изравнено уравнение на синтеза на комплекса $[Ag(NH_3)_n]^+$ от сребърен хлорид и **изчислете** съответстващата равновесна константа.

Уравнение:

Изчисление:

$$K =$$

Ако не сте изчислили K , стойността $K = 10^{-3}$ може да бъде използвана за следващите изчисления в тази задача.

5. Към 0.1 mol сребърен хлорид в 1 L вода се прибавя амоняк, докато изчезне и последната частица твърдо вещество. В този момент, $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Определете** стехиометрията на комплекса, пренебрегвайки ефектите на разреждане.

Изчисление:

$$n =$$

6. **Напишете** изравненото химично уравнение, съответстващо на **цитат Е**.

7. Ако приемем, че морската вода е леко основна и богата на кислород, и че металът сребро може да намали кислорода в такива условия, **напишете** изравненото химично уравнение, съответстващо на образуването на твърдото вещество, споменато в **цитат F**. За кислорода да се постави стехиометричен коефициент 1. **Изчислете** равновесната константа при 298 K.

Уравнение:

Изчисление:

$$K =$$

Част В: Метод на Mohr

Методът на Mohr се основава на колориметрично титруване на Cl^- със Ag^+ в присъствие на калиев хромат (2K^+ , CrO_4^{2-}). Към $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ разтвор на натриев хлорид с неизвестна концентрация C_{Cl} се прибавят три капки ($\sim 0.5 \text{ mL}$) от разтвора на K_2CrO_4 с приблизителна концентрация $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. След това този разтвор се титрува с разтвор на сребърен нитрат (Ag^+ , NO_3^-) с концентрация $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, което веднага води до образуване на твърдо вещество **A**. Червена утайка (твърдо вещество **B**) се появява при $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

8. Напишете изравнените уравнения на двете реакции, които протичат по време на експеримента. Изчислете съответните равновесни константи.

$$K^{\circ}_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Идентифицирайте** твърдите вещества.

Твърдо вещество **A**:

Твърдо вещество **B**:

10. **Изчислете** непознатата концентрация C_{Cl} на хлоридните йони в разтвора на натриевия хлорид.

Изчисление:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Ако не сте изчислили C_{Cl} , стойността $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$ може да бъде използвана за следващите изчисления в тази задача.

11. **Изчислете** минималния обем $V_{\text{Ag}}(\text{min})$, при който пада утайка от AgCl(s) .

Изчисление:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. **Изчислете** остатъчната концентрация $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ на хлоридните йони, когато сребърният хромат започне да се утаява. **Обяснете** защо CrO_4^{2-} е добър индикатор за крайната точка на титруване чрез сравняване на две стойности.

Изчисления:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} е добър индикатор за крайната точка на титруване, защото:

Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Общо
Т4 7%	Точки	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Оценка									

Задача Т4: От барута до откриването на йод

През 19^{-ти} век френският предприемач В. Courtois се специализира в производството на нитрата **A** ($M_A(NO_3)_m$), използван за барут. Първоначално съединението **A** е внасяно от Азия, а по-късно то е получено от нитрата **B** ($M_B(NO_3)_n$), чрез обменна реакция със съединението **C**, изолирано от водорасли.

1. **Намерете** формулите на нитратите **A** и **B**, като знаете, че те са безводни соли на алкален или алкалоземен метал (M_A и M_B). Един от нитратите съдържа не повече от 1 w% неметални примеси, докато другият съдържа 9 ± 3 w% примеси. Съдържанието на металите M_A и M_B в пробите е съответно 38.4% и 22.4%. **Подкрепете** отговора с изчисления.

A:

и B:

За да се получи **A**, към разтвор, съдържащ 442.8 g **B**, се добавят 262.2 g твърдо вещество **C**. **B** е в излишък. В резултат се образуват 190.0 g бяла утайка **D**, която се отстранява чрез филтруване. Филтратът се изпарява и получената твърда смес **E** се нагрява до постоянна маса на пробата (съдържаща само нитрити, NO_2^-). Единственият газообразен продукт е кислород: 60.48 L при 0 °C и 1 atm (кислородът може да се разглежда като идеален газ).

2. **Изчислете** състава (в w%) на сместа **E**, като имате предвид, че тя съдържа само съединенията **A** и **B** и никакви други примеси, и че **C** се използва в чисто безводно състояние.

w% на **A**:

и на **B**:

3. Намерете формулите на съединенията **C** и **D**, и напишете изравненото уравнение на реакцията между **B** и **C**.

C:

и D:

Реакция между **B** и **C**:

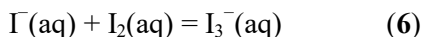
През 1811 г., при работа с пепел от водорасли, Courtois забелязал, че медните съдове се износват по-бързо от обикновено. Докато изучавал този феномен, котката му влязла в лабораторията и разляла разтвор на концентрирана сярна киселина върху сухите водорасли: виолетови пари моментално се отделили от съда (**1**, сярната киселина е окислител): в този момент е бил открит йодът (I_2)! Йодът причинява корозията на медните съдове (**2**). Въпреки това, поради фармацевтичните приложения на йода, Courtois разработва нов начин той да бъде произвеждан чрез реакция на водорасли с хлор (**3**).

В наши дни, йодът се получава от множество реагенти (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) or (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. Напишете изравнени уравнения на реакциите **1–5**.

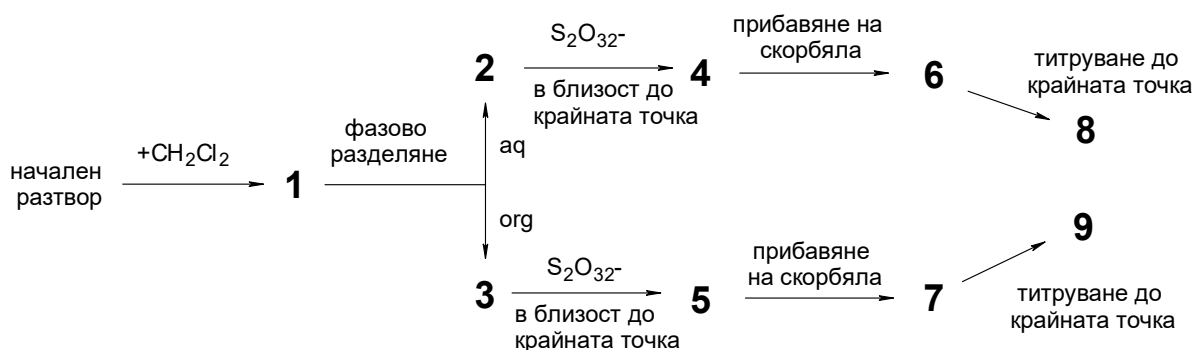
1
2
3
4
5

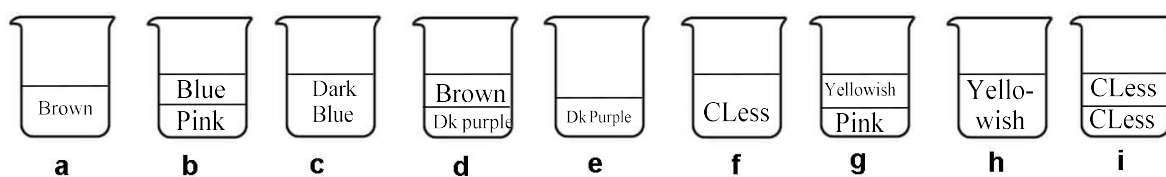
Разтворимостта на йод във вода е много ниска, но значително се увеличава при добавяне на йодидни йони. Образуват се трийодидни йони, I_3^- :



Равновесието (**6**) може да бъде изследвано чрез екстракция на I_2 с дихлорометан. В действителност, I^- и I_3^- не се разтварят в органични разтворители, докато I_2 се разтваря, и когато бъде екстрахиран, той е 15 пъти по-концентриран в дихлорометана, отколкото във водата.

Проведен е следният експеримент. За да се получи началният разтвор, няколко кристали от твърд йод се разтварят в 50.0 mL воден разтвор на калиев йодид (0.1112 g). След това се прибавят 50.0 mL дихлорометан и сместа се разклаща енергично до установяване на равновесие. След разделяне на фазите, всяка фаза се титрува с 16.20 mL (за органичната фаза) и с 8.00 mL (за водната фаза) на стандартен воден разтвор на натриев тиосулфат пентахидрат (14.9080 g в 1.000 L разтвор) в присъствие на скорбяла. Процесът схематично е представен по-долу:





CLess = coulourless Dk = dark

5. **Намерете** съответствието между етапите на схемата (1-9) и схематичните изображения, които ги представят (a-i):

Етапи	Снимка
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Напишете** изравнени уравнения за двете възможни химични реакции във водната фаза по време на титруването, включващи натриев тиосулфат и химични форми на йод.

7. **Изчислете** масата на йода, използван за приготвяне на началния разтвор.

$$m(\text{I}_2) = \quad \text{g}$$

8. **Изчислете** равновесната константа K° за равновесното състояние на реакция (6).

$$K^{\circ} =$$

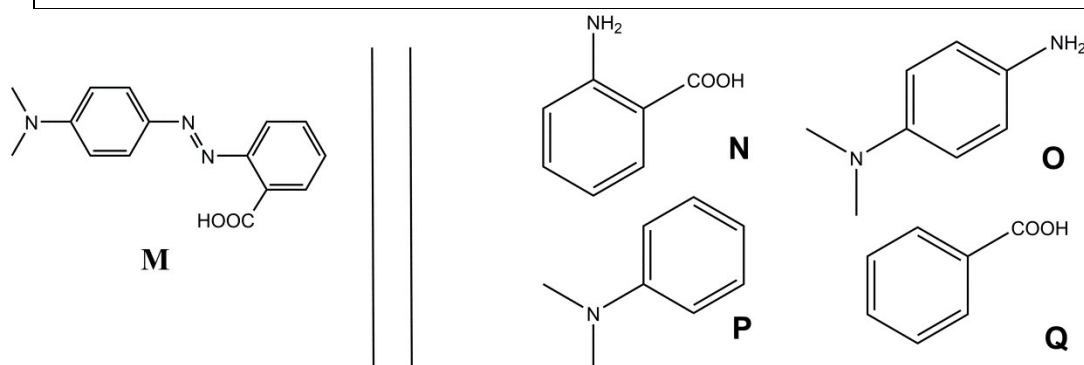
Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Общо
Т5 8%	Точки	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Оценка													

ЗАДАЧА Т5: Комплекси азобензен – β -циклодекстрин за създаване на наномашини

Наномашините са молекулни асембли, които позволяват превръщането на източник на енергия в нано-движение за различни приложения, например доставяне на лекарства. Многобройни наномашини използват изомеризацията на азосъединения ($R-N=N-R'$) при облъчване.

1. **Напишете** стереоизомерите на азобензен ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) и **свържете** с линия двата най-отдалечени въглеродни атоми. **Сравнете** тези две разстояния (d_{trans} и d_{cis}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Сравнение: d_{trans} d_{cis}	



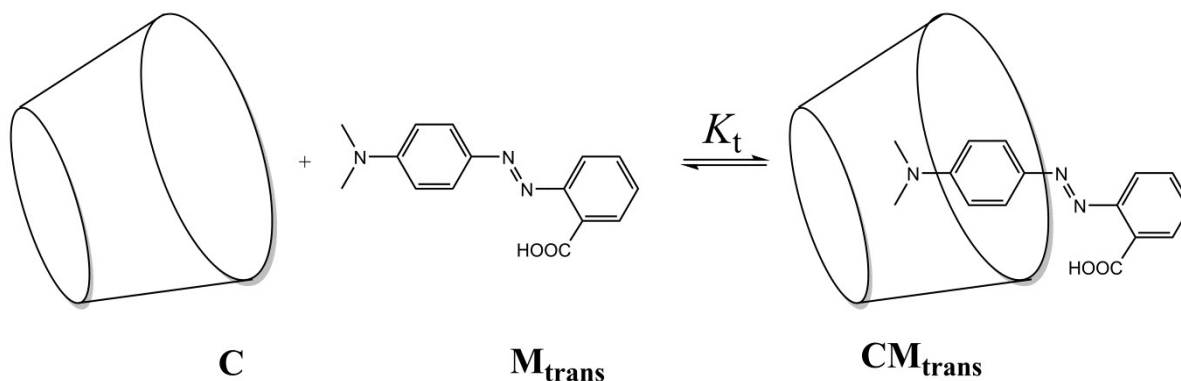
Фиг. 1 – Възможни реагенти за синтеза на **M**.

2. **M** може да се синтезира в два етапа от прости реагенти (фиг. 1). **Изберете** измежду предлаганите реагенти (N до Q) тези, от които може да се получи продукт **M** с много висока региоселективност. Натриев нитрит ($NaNO_2$) в студен разтвор на солна киселина се използва като реагент за първия етап на синтеза.

Реагенти: и

Определяне на асоциационна константа K_t

β -циклодекстринът (C, Фиг. 2) е цикличен хептамер на глюкоза, който може да образува комплекси на включване с азосъединения. Във въпроси от 3 до 6 ще определим чрез спектроскопия константата на асоциация K_t , съответстваща на образуването на комплекса на включване CM_{trans} , както е показано на фиг. 2.



Фиг. 2 – Образуване на комплекса на включване CM_{trans} .

Приготвени са няколко разтвора чрез смесване на C и M_{trans} в различни отношения за достигане на начални концентрации $[C]_0$ и $[M_{trans}]_0$. $[M_{trans}]_0$ е еднаква за всички разтвори, а $[C]_0$ варира. При фиксирана дължина на вълната е проследена разликата ΔA между абсорбцията на всеки разтвор и абсорбцията на разтвор на чисто вещество M_{trans} . Молните абсорбционни коефициенти на CM_{trans} и M_{trans} са означени съответно със символите $\epsilon_{CM_{trans}}$ and $\epsilon_{M_{trans}}$. L е дължината на оптичния път през пробата. Абсорбцията на C (ϵ_C) е незначителна.

3. **Покажете**, че $\Delta A = \alpha [CM_{trans}]$, и **напишете** израз за α като функция от позната(и) константа(и).

Извеждане на изразите:

$$\alpha =$$

4. **Покажете**, че при голям излишък на С спрямо M_{trans} (i.e. $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), концентрацията на С може да се разглежда като константа, $[C] \approx [C]_0$.

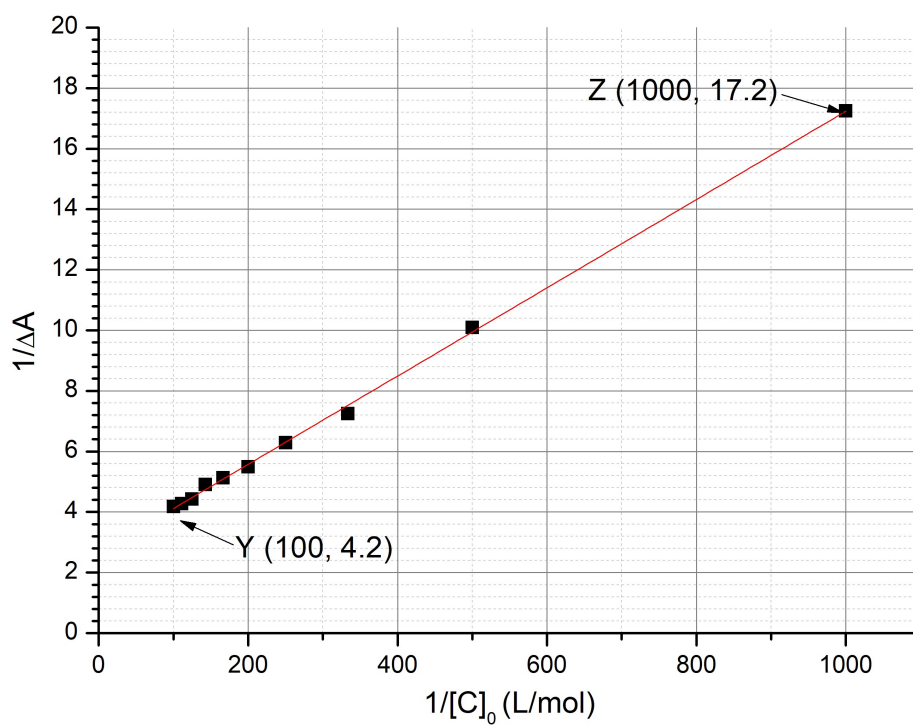
Извеждане на изразите:

5. **Покажете**, че при голям излишък на С по отношение на M_{trans} (i.e. $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ и **напишете** израз за β като функция от константа(и) и началната концентрация(и).

Извеждане на изразите:

$$\beta =$$

6. Определете K_t , като използвате следващата експериментална графична зависимост (Фиг. 3).



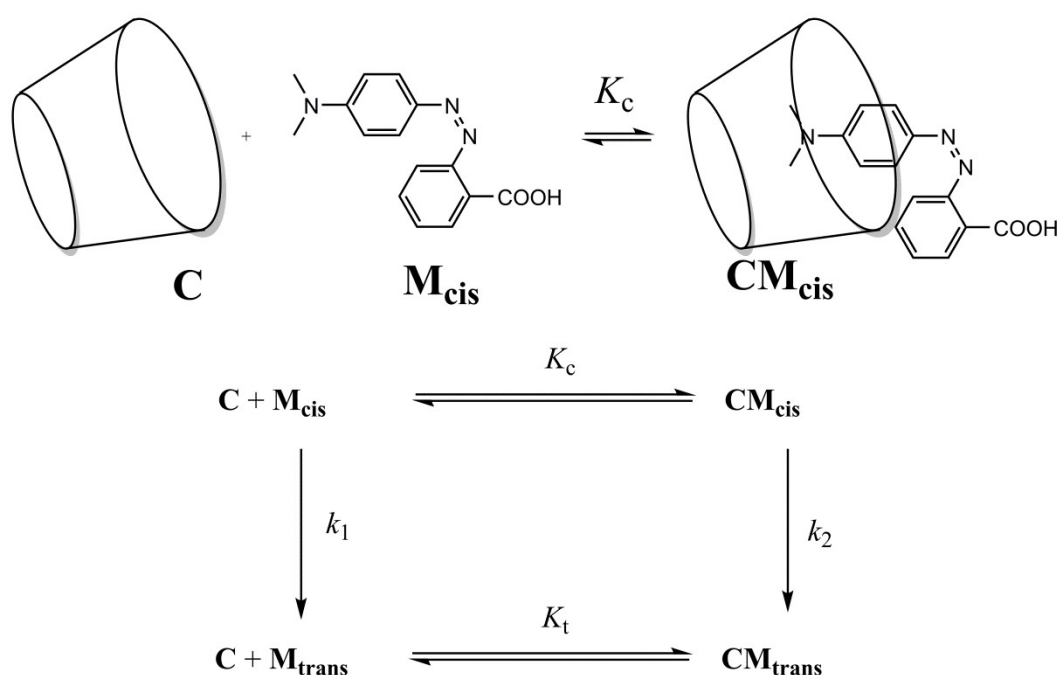
Фиг. 3 – Зависимост на $1/\Delta A$ от $1/[C]_0$.

Изчисления:

$$K_t =$$

Определяне на константата на асоциация K_c

Във въпроси от 7 до 9 ще определим чрез кинетични изследвания константата на асоциация K_c , съответстваща на образуване на комплекса на включване с M_{cis} , CM_{cis} . При облъчване на проба, съдържаща само M_{trans} , се получава известно количество M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. След това, M_{cis} (свободен или в комплекса на включване) се изомеризира термично в M_{trans} . В отсъствието на C , изомеризацията следва кинетика от първи порядък със скоростна константа k_1 . Всички равновесия на комплексообразуване са по-бързи от процесите на изомеризация. Кинетичната схема, съответстваща на този експеримент, е представена на Фиг. 4.



Фиг. 4 – Кинетична схема на изомеризацията на M_{cis} в присъствие на C .

Скоростта на изчерпване r за общото количество на M_{cis} (свободно и свързано в комплекс) се определя като

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Експериментално е показано, че r се подчинява на кинетично уравнение от псевдопърви порядък с привидна скоростна константа k_{obs} :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Покажете**, че $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ и **запишете** изрази за γ и δ като функция от позната(и) константа(и).

Извеждане на изразите:

$$\gamma =$$

и

$$\delta =$$

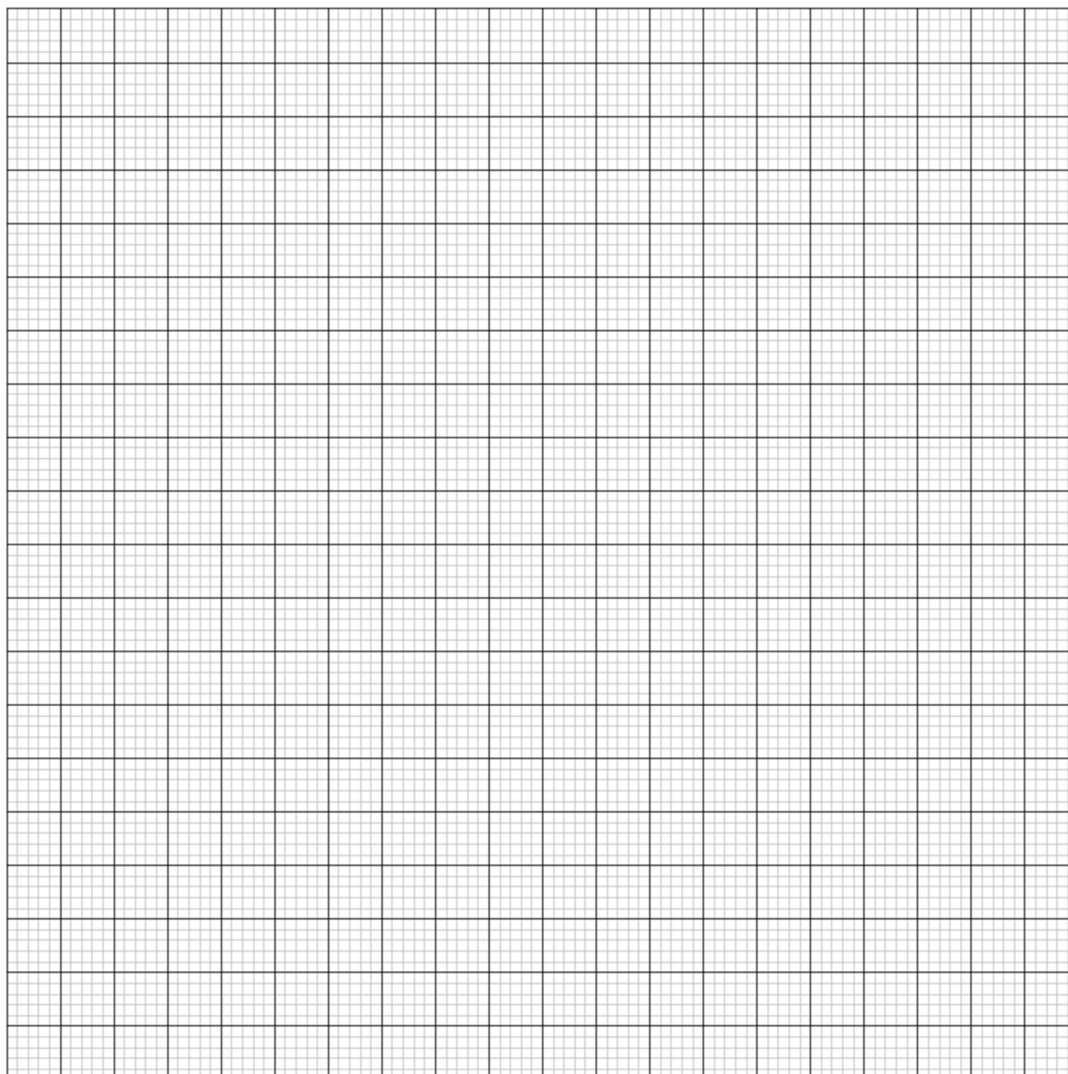
8. **Изберете** с тикче при кое(и) условие(я) презполовительното време $t_{1/2}$, съответстващо на k_{obs} , може да бъде записано като $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$, като знаете че $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$.
Обосновете математически вашия отговор.

- ☐ Много бавна изомеризация на M_{cis} в циклодекстрин
- ☐ Много бавна изомеризация на свободен M_{cis}
- ☐ CM_{cis} е много стабилен
- ☐ CM_{trans} е много стабилен

Извеждане на изразите:

9. Като предположите, че условието(ята) във въпрос 8 са изпълнени, **определете** K_c от линейна зависимост, като използвате данните от таблицата по-долу. Можете да използвате калкулатор или да построите графика.

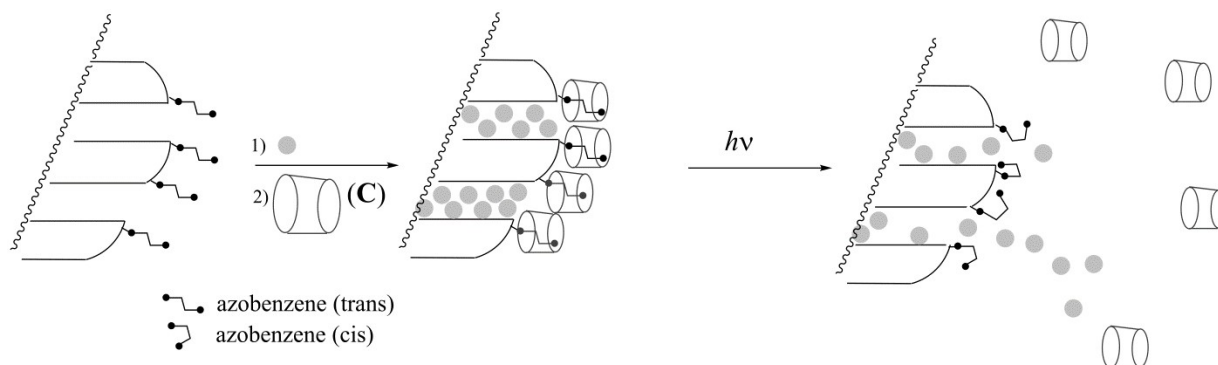
$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Уравнение на линейната зависимост:

$$K_c =$$

Получаване на нано-машини



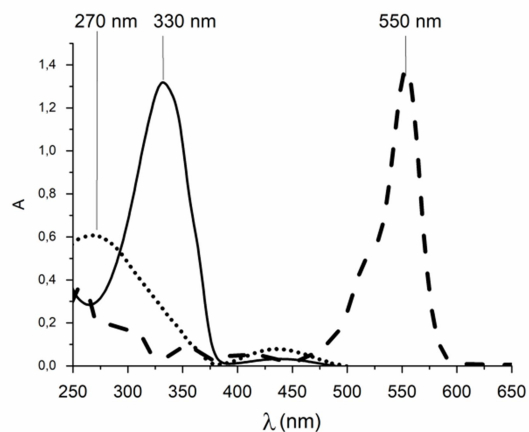
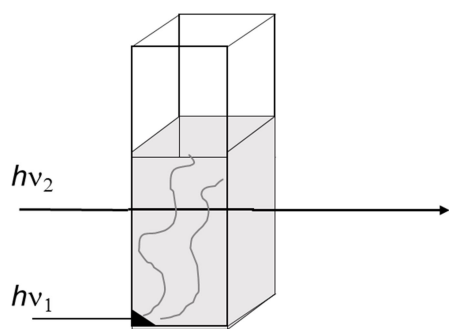
Фиг. 5 – Разпадане на азобензен-циклодекстринов комплекс на включване, индуцирано със светлинно-ускорена изомеризация, което позволява доставяне на багрилото (сиви кръгчета).

Друго азобензеново съединение (за което $K_c \ll K_t$), първоначално в транс-форма, е ковалентно присадено върху силициев диоксид (Фиг. 5). Порите на силициевия диоксид са запълнени с багрило (родамин В, сивите кръгчета на фиг. 5). При прибавяне на С се образува комплекс на включване, който блокира порите и предотвратява освобождаването на багрилото.

10. **Изберете** с тикче най-подходящото условие (само един избор), така че порите първоначално да бъдат блокирани в присъствието на С, и багрилото да може да се освободи при облъчване.

- ☐ $K_t \gg 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ и $K_c \ll 1$
- ☐ $K_t / K_c \ll 1$
- ☐ $K_t \gg 1$ и $K_c \gg 1$
- ☐ $K_c \ll 1$

Прах от азобензен-силициев диоксид, натоварен с багрилото, се поставя в ъгъла на кювета (фиг. 6), така че този прах да не може да премине в разтвора. Прахът се облъчва при дължина на вълната λ_1 , за да предизвика освобождаване на багрилото от порите (фиг. 5). За да се наблюдава това освобождаване чрез абсорбционна спектроскопия, се измерва абсорбцията на разтвора при дължина на вълната λ_2 .



Фиг. 6 – Ляво: експериментална апаратура, използвана за наблюдение на освобождаването на багрилото; дясно: абсорбционни спектри на транс-азобензен (плътна линия), цис-азобензен (пунктир с точки) и родамин В (пунктир с тирета).

11. **Определете** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Определете** λ_2 .

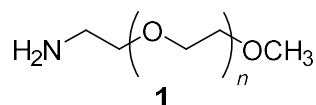
$\lambda_2 =$ nm

Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Общо
Т6 8%	Точки	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Оценка										

Задача Т6: Характеризиране на блоков съполимер

Блоковите съполимери, получени чрез свързване на различни полимери (блокове), имат уникални свойства, такива като способността им да се самоорганизират. В тази задача се изучават синтезът и характеризирането на такива макромолекули.

Изследване на първия блок



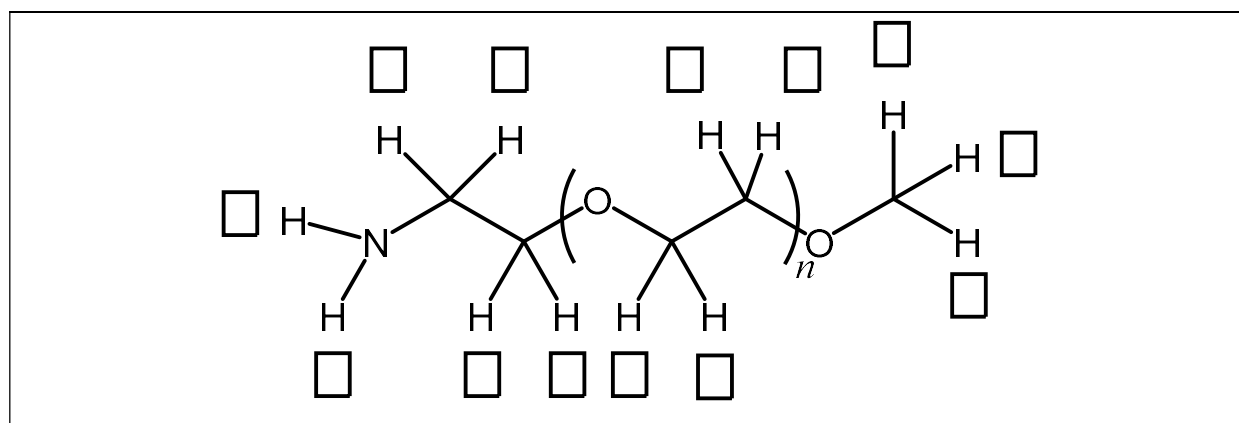
В тази първа част ще изследваме водоразтворимия хомополимер **1** (α -methoxy- ω -aminopolyethyleneglycol).

^1H ЯМР спектърът на **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) включва следните сигнали:

Индекс	δ (ppm)	Площ на пика
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Таблица 1, *в присъствие на D_2O , сигналът при 2.7 ppm изчезва.

- Припишете** на всеки от протоните съответстващия му ^1H ЯМР сигнал (a, b, c, d) от Таблица 1.



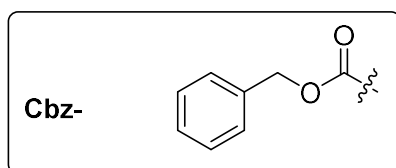
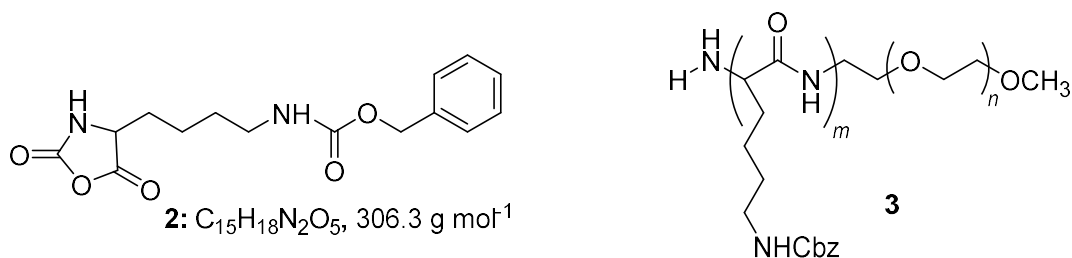
- Изразете** средната степен на полимеризация n като функция на площта $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ на ЯМР пика на повтарящата се единица и площта A_{OCH_3} от ЯМР пика на крайната метилова група. **Изчислете** n .

$$n =$$

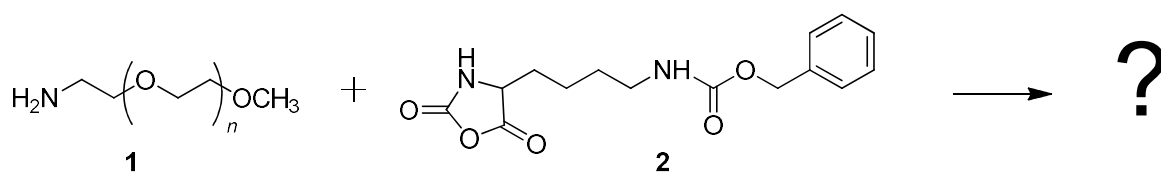
Ако не сте изчислили n , стойността $n = 100$
може да бъде използвана до края на задачата.

Изследване на диблоков съполимер

Синтезът на втория блок на съполимера се осъществява чрез реакция на **1** с **2** (ϵ -(benzyloxycarbonyl)-lysine *N*-carboxyanhydride). Това води до получаване на блоковия съполимер **3**.

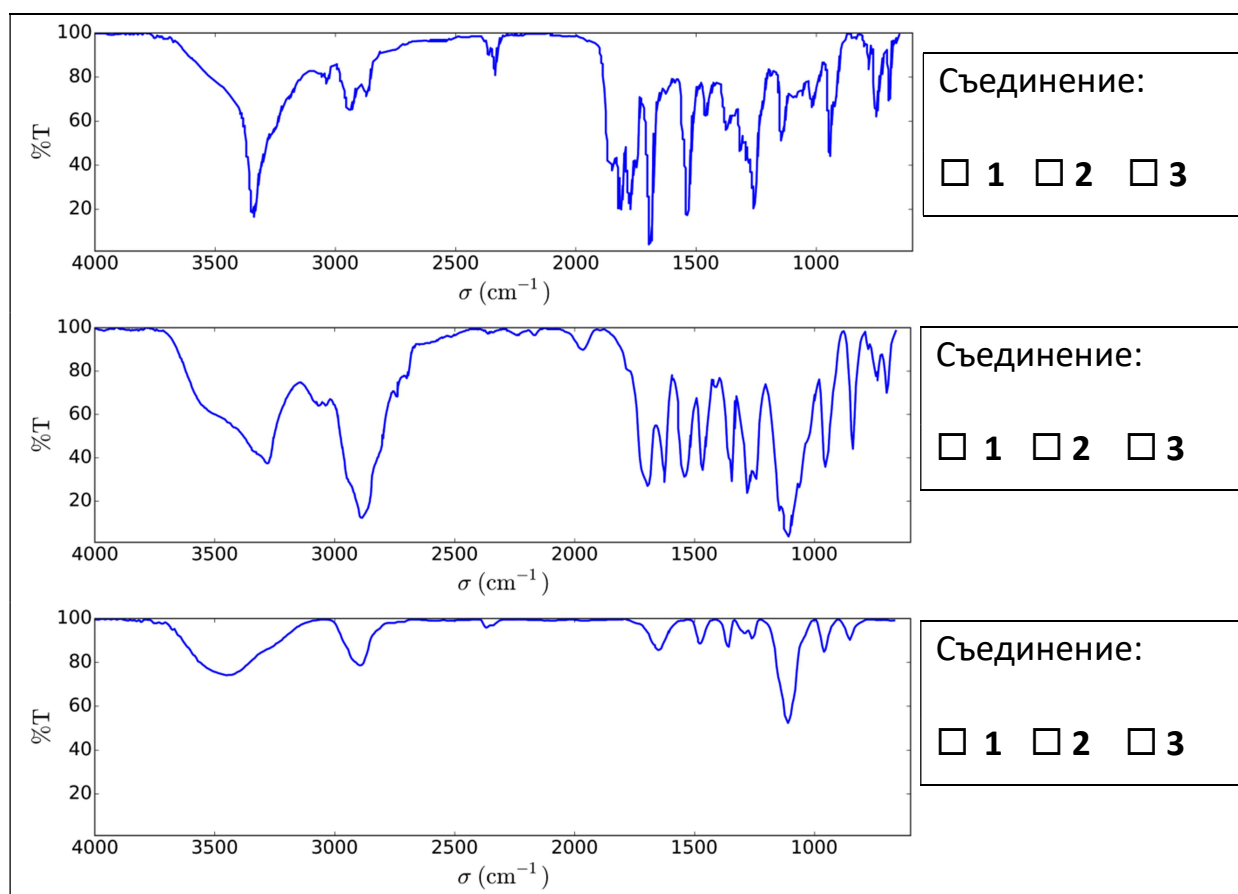


3. **Напишете** реакционния интермедиат, който се образува в първата стъпка на присъединяване на **1** към **2**. Втората стъпка на механизма води до образуване на газова молекула, **G**. **Напишете** нейната структура.



G:

4. За да се характеризират съединенията, са снети техните инфрачервени спектри (IR). Припишете на всяко от съединенията **1**, **2** и **3** съответен IR спектър.



5. На фиг. 1. е представен ^1H ЯМР спектърът на съполимера **3** (в $\text{DMSO-}d_6$, при 60°C , 500 MHz). Като използвате някои или всички ЯМР сигнали, площта на които е дадена в Таблица 2, изчислете неговата средна бройна молекулна маса M_n , като за n използвайте стойността от въпрос 2. За вашите изчисления оградете с кръг групата(ите) от атом(и), които сте използвали и дайте съответния(те) им символ(и) (α , β ...).

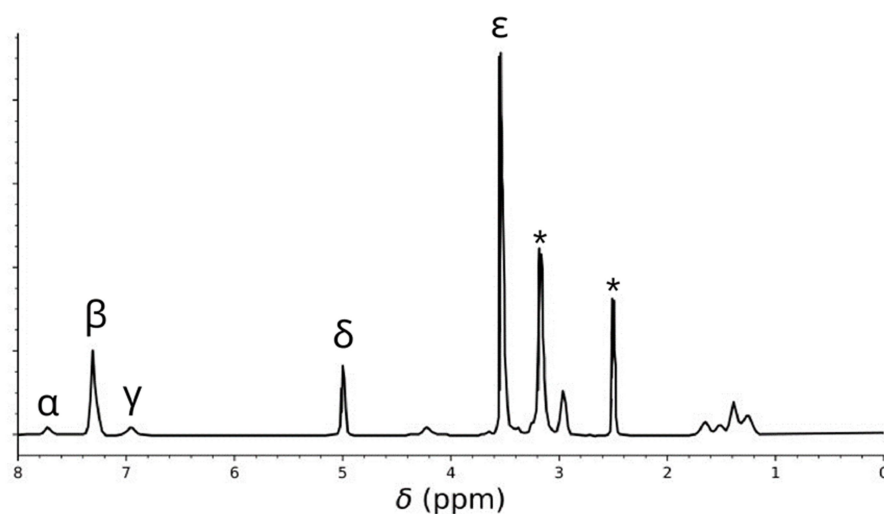
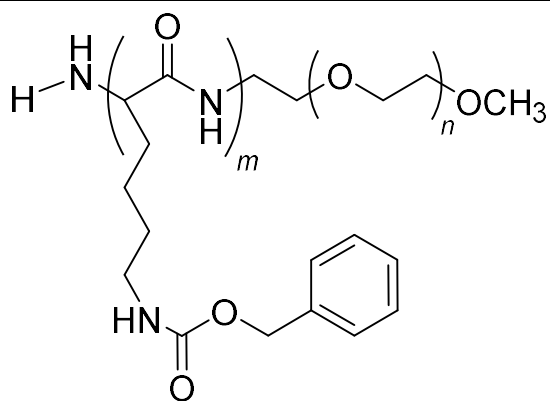


Таблица 2

Пик	Площ
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

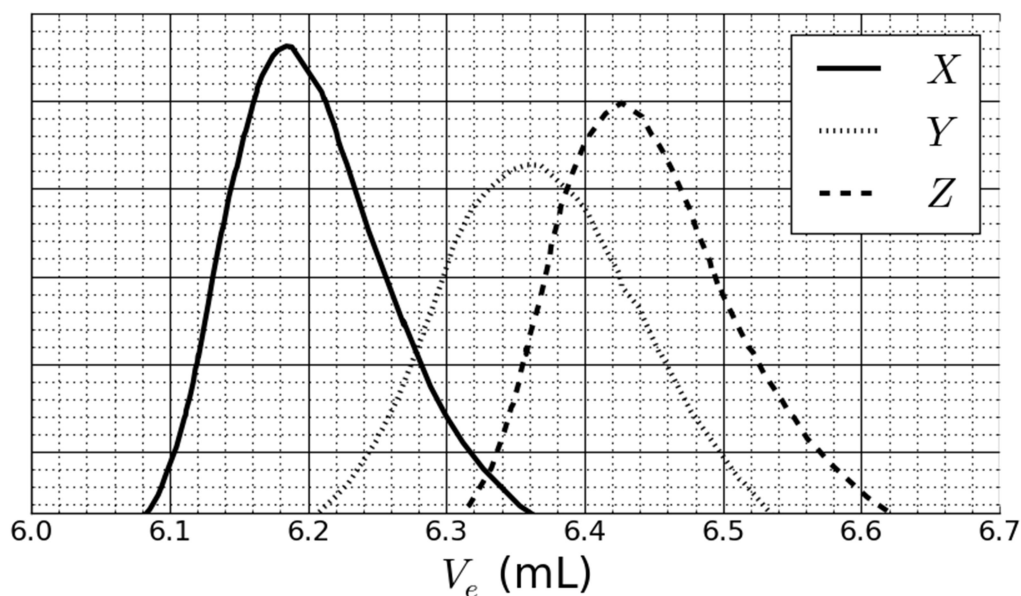
Fig. 1 – Сигналите, маркирани със звездичка*, се отнасят за разтворителя и за водата



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Представете вашите изчисления с точност две цифри след десетичната запетая.

Реакцията на **1** с **2**, проведена при 40 °C, дава съполимерите: **3a** след 20 h, **3b** след 25 h и **3c** след 30 h. Резултатите от ексклюзионната хроматография, (size-exclusion chromatography, SEC) са представени на фиг. 2.



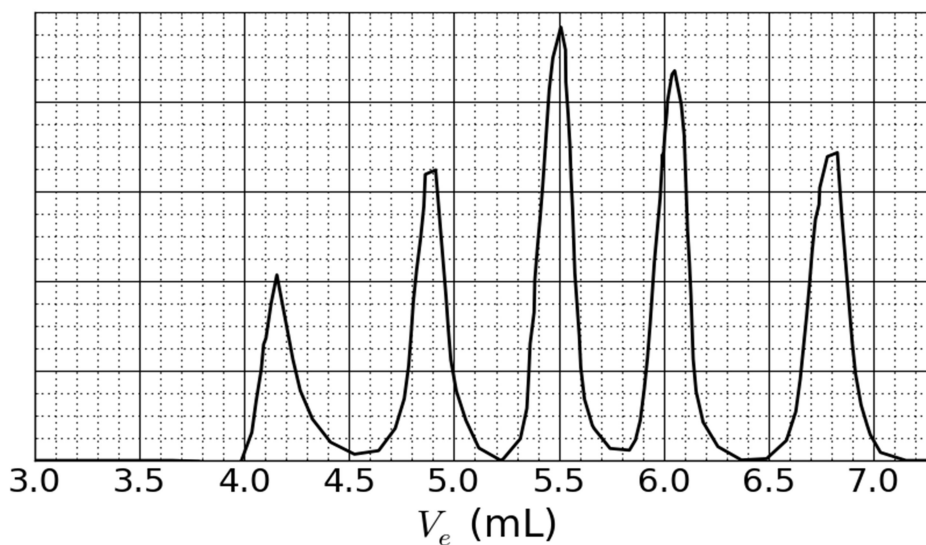
Фиг. 2 – SEC хроматограми на **3a**, **3b** и **3c** като функция от обема за елуиране, V_e .

6. Припишете на всеки от съполимерите **3a**, **3b** и **3c** съответстващите му сигнали от фиг. 2 със.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

За да се калибрира хроматограмата, е изследвана смес от стандартни полимери с познати маси (3, 30, 130, 700 и 7000 kg mol⁻¹) (фиг. 3).

Логаритъм от моларната маса е линейна функция от обема за елуиране, V_e .

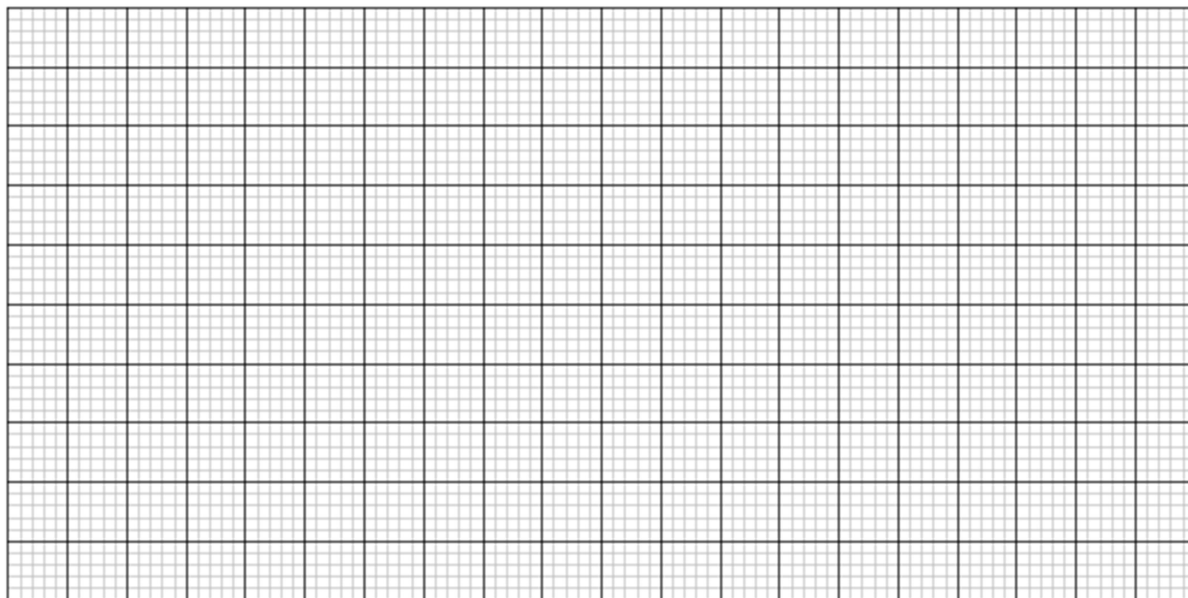


Фиг. 3 – SEC хроматограма на смес от стандарти.

7. Въз основа на SEC кривите на фиг. 2 и 3, **определете** V_e на полимера, който съответства на кривата X и го използвайте, за **да изчислите** степента на полимеризация m на неговия втори блок. **Опишете детайлно** вашето изчисление; можете да използвате калкулатор или да построите графика.

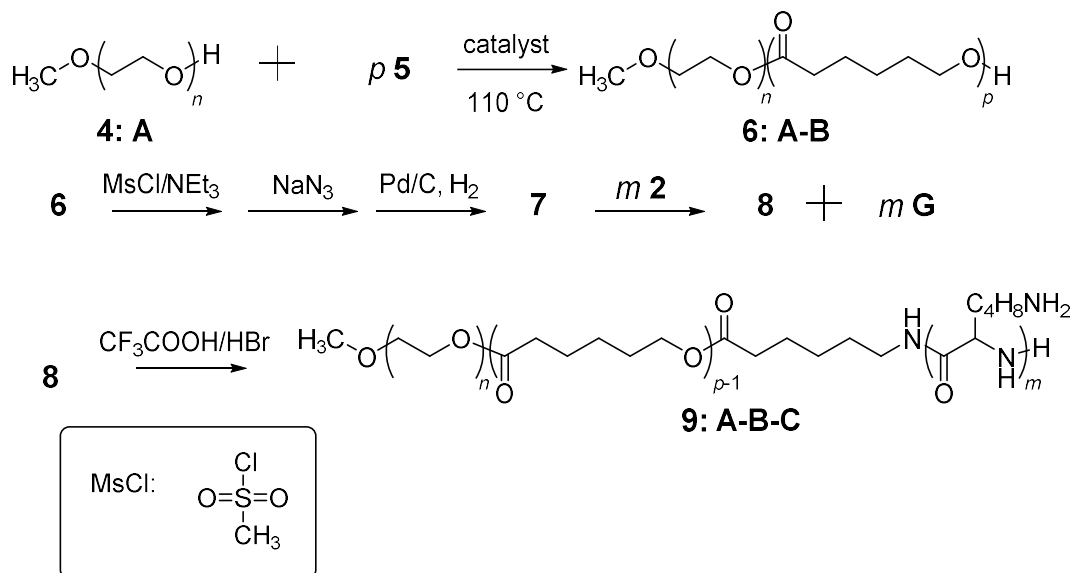
 $V_e =$

mL

 $m =$

Синтез на триблоков съполимер

За биологични приложения, включващи образуването на мицели, може да бъде синтезиран триблоков съполимер **9** чрез въвеждане на среден блок, **B**, с използване на мономера **5**.



8. Напишете структурите на **5**, **7** и **8**.

5 (не се образуват други продукти, освен **6:A-B**)

7 (образува се газ на последната стъпка)

8

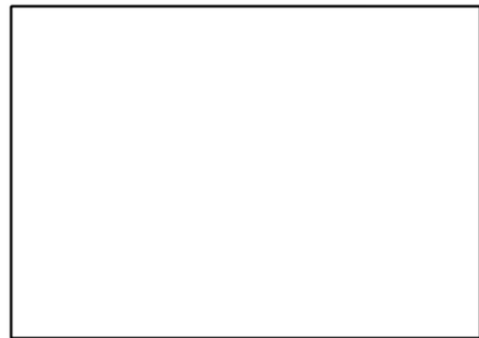
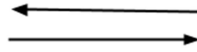
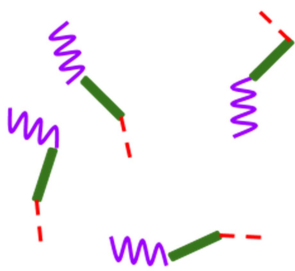
9. Амфифилни блокови съполимери като **9: A-B-C** могат да бъдат използвани за медицински цели, като те се самоорганизируют в мицели във вода ($\text{pH} = 7$), които могат да се използват като носители за лекарствени средства. Припишете на всеки блок от съполимера съответстващото му свойство. Нарисувайте схема на мицел само с 4 полимерни вериги.

A: ☐ хидрофобен ☐ хидрофилен
B: ☐ хидрофобен ☐ хидрофилен
C: ☐ хидрофобен ☐ хидрофилен

A 

B 

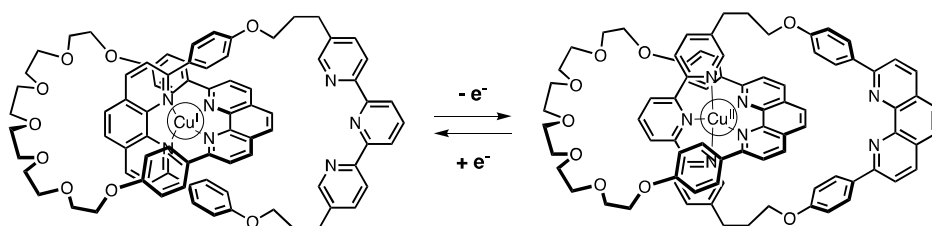
C 



Задача Т7: Движение на пръстена в [2]катенан

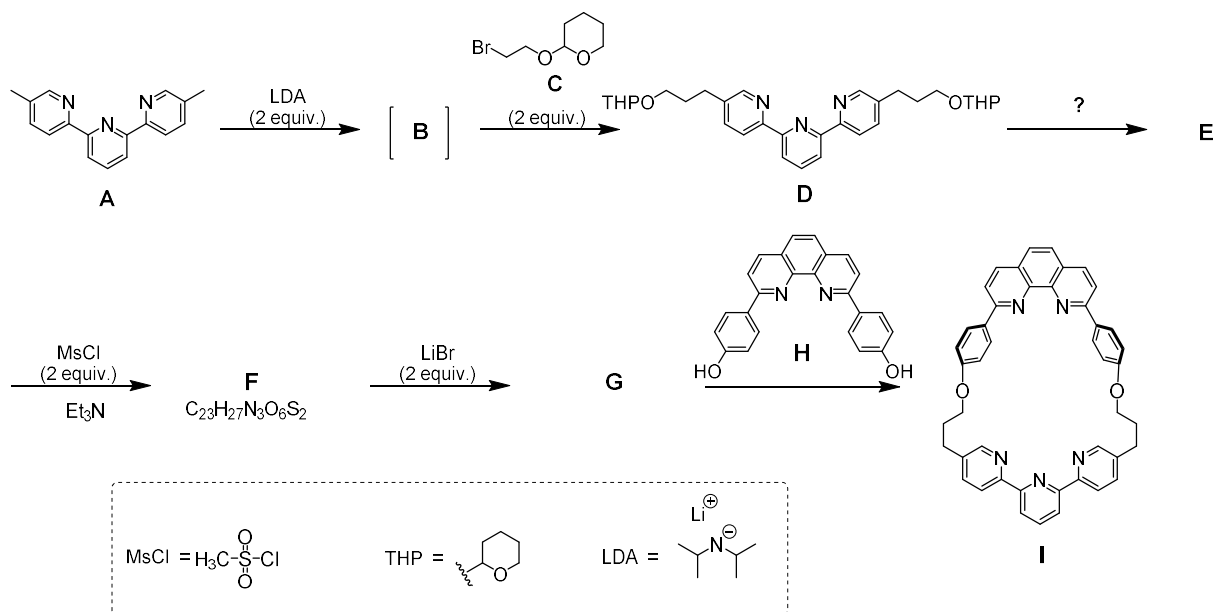
Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Общо
T7	Точки	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Оценка												

През 2016 нобеловата награда по химия е присъдена на P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart и B. L. Feringa "за дизайна и синтеза на молекулни машини". Пример за това е [2]катенан, молекула, съдържаща два взаимно свързани пръстена. В тази система единият макроцикъл съдържа един фенантролинов (бидентатен) лиганд, а вторият съдържа два лиганда: фенантролин и терпиридин (тридентат) лиганд. Медният йон е координиран от един лиганд от всеки макроцикъл. В зависимост от степента на окисление на медта (+ I или + II) са получени две конфигурации (фиг. 1).



Фиг. 1 – Мулти-стабилност на пръстена в [2]катенан.

Синтезът на макроцикъла е показан по-долу:



1. **Напишете** структурата на **B**.

B

2. Напишете структурите на **E**, **F** и **G**.

E

F

G

3. От написаните по-долу условия на реакции, изберете тази(тези), при които може да се получи **E** от **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

4. В синтетичната стратегия MsCl се използва за получаване на:

- ☐ напускаща група
- ☐ защитна група
- ☐ деактивираща група
- ☐ ориентираща група

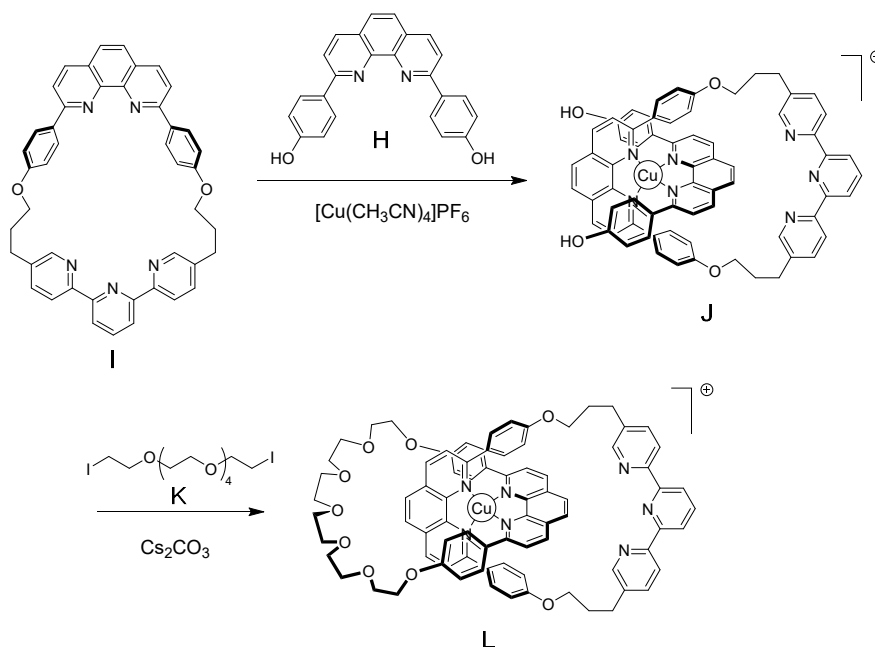
5. **G** е получен чрез реакция между **F** и LiBr в ацетон. Тази реакция е:

- ☐ електрофилно ароматно заместване
- ☐ нуклеофилно ароматно заместване
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Напишете** преходното състояние на скоростноопределящия етап на реакцията $F \rightarrow G$, като покажете 3D геометрията му. Изобразете само един реакционен център. Главната въглеродна верига може да бъде представена като група R.

Преходно състояние:

Синтезът на [2]катенан **L** използва матричния (template) ефект на медния комплекс:



7. **Напишете** пълната електронна конфигурация на $Cu(0)$ в основно състояние. Отбележете степента на окисление на Cu в комплекса **J** и напишете електронната конфигурация на Cu в свободния йон, съответстващ на **J**.

Електронна конфигурация на $Cu(0)$:

Степен на окисление на Cu в **J**:

Електронна конфигурация на Cu в **J**:

8. **Отбележете** с тикче геометрията на медния йон в **L**. Приемайки идеална симетрия на полето на лигандите около медния център, **начертайте** енергетичната диаграма на разцепване на d-орбиталите в полето на лигандите според теория на кристалното поле. **Попълнете** с електрони енергетичната диаграма. **Запишете** максималната стойност на спина (S) за този комплекс.

Геометрията на Cu в **L** е:

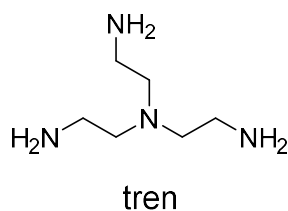
- ☐ октаедрична
☐ тетраедрична
☐ равнинно-квадратна
☐ тригонална бипирамида

Разцепване и запълване на d орбиталите:

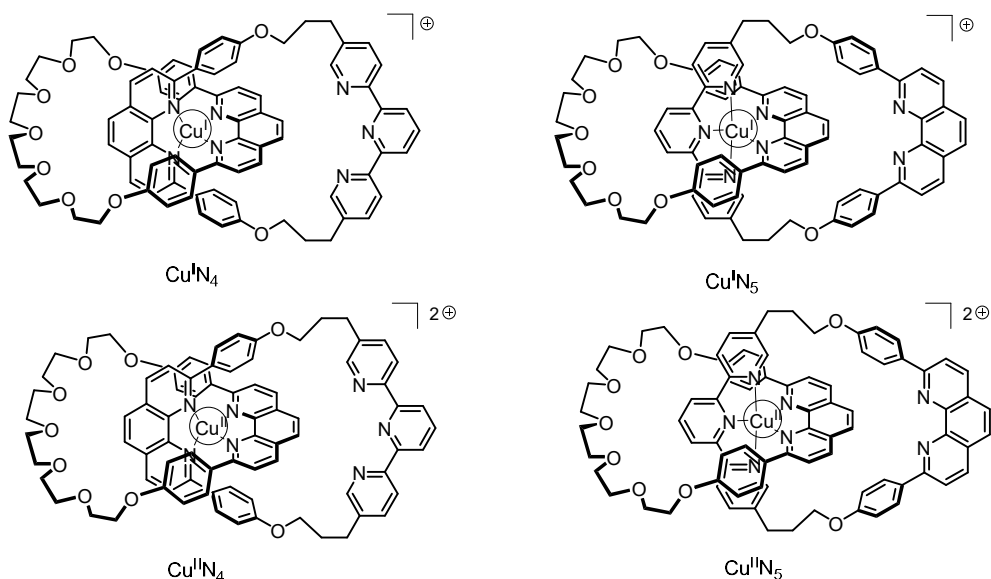
$S =$

9. От следващите съединения **изберете** това (тези), което (които) могат да отстранят медния йон в **L**, за да се получи свободен [2]катенан:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



В [2]катенан **L**, медният йон може да бъде в две степени на окисление (+I) или (+II), и всяка от тях има различна координационна сфера (тетра- или пента-координирана, съответно).



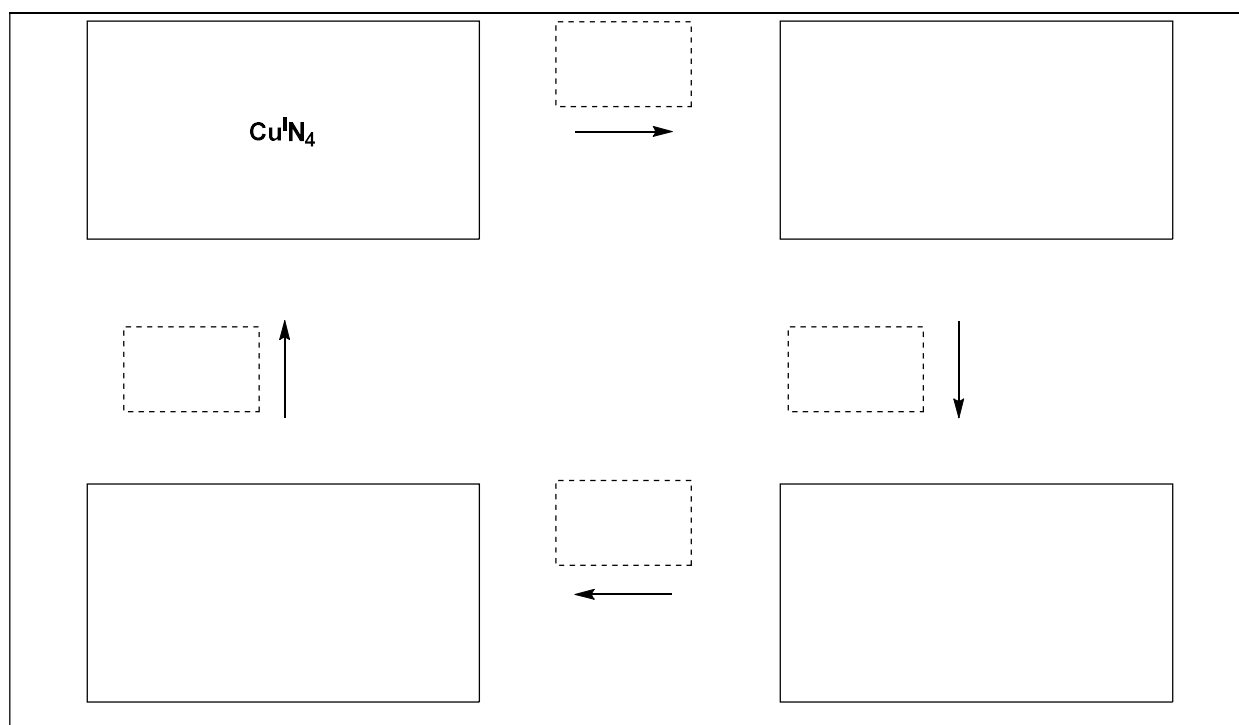
Стабилността на комплексите на Cu(I) може да се оцени чрез сравняване на тяхните електронни структури с тази на благороден газ. **Попълнете** празните места с цифра или с тикче:

Комплексът $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ има ... електрона в координационната сфера на метала.

Комплексът $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ има ... електрона в координационната сфера на метала.

Комплексът $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ е ☐ по-стабилен / ☐ по-малко стабилен от комплекса $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

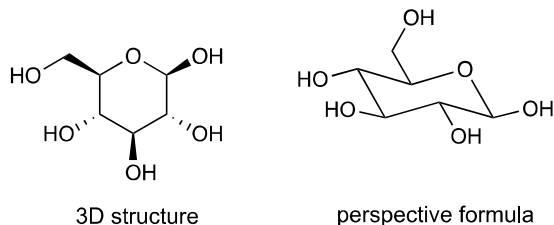
10. **Попълнете** правоъгълниците, очератни с плътна линия, с означенията на комплексите, включени във фиг. 2 и **завършете** последователността за достигане на електрохимичен контрол на системата, като в правоъгълниците, очертани с пунктирна линия, поставите следните означения:  (ротация); $+e^-$; $-e^-$.



Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Общо
Т8 6%	Точки	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Оценка																

Задача Т8: Идентификация и синтез на инозитол

В тази задача дефинираме „клиновидни формули“ (3D structure) и „конформация стол“ (perspective formula), както е показано за β -глюкоза на фигурата.



Инозитолите са cyclohexane-1,2,3,4,5,6-hexols. Някои от тези шестчленни карбоцикли, по-специално *мио*-инозитол, участват в различни биологични процеси.

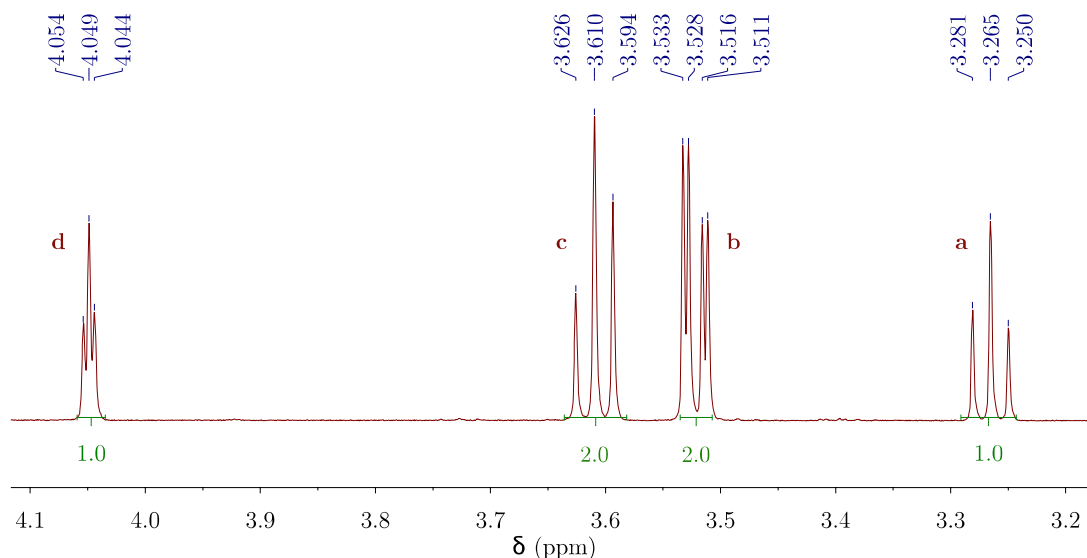
Структура на *мио*-инозитол

1. Напишете структурната формула на инозитолите, без да отчитате стереохимията.

Това семейство молекули съдържа 9 различни стереоизомера, включително енантиомери.

2. Напишете всички клиновидни структури на стереоизомерите, които са оптично активни.

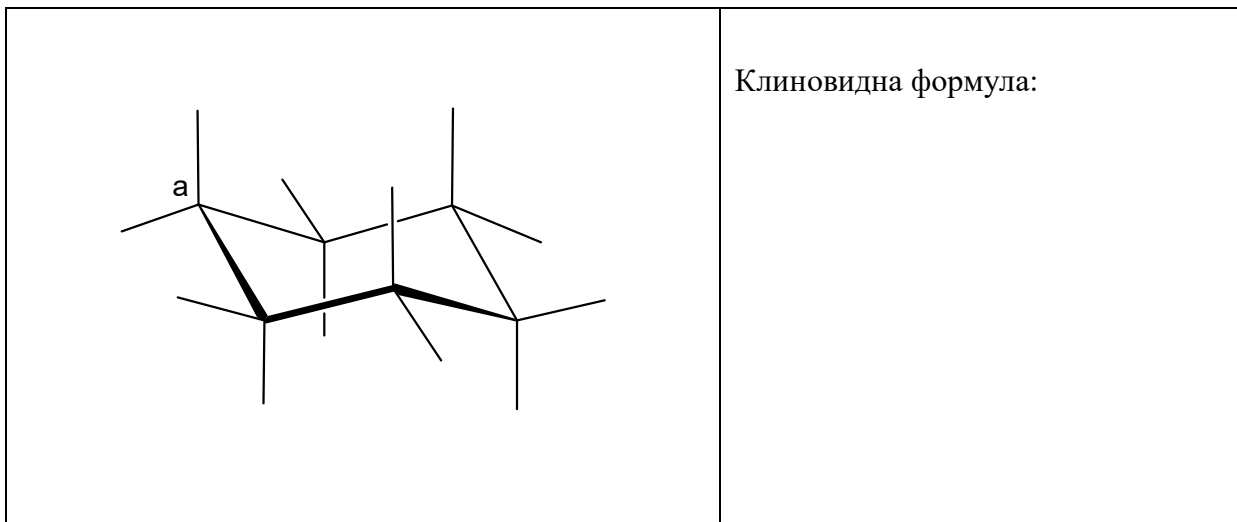
По-долу е описано изследване на структурата на специфичен инозитол, наречен *мио*-инозитол. Само една от неговите конформации „стол“ е преобладаваща и нейната структура може да бъде изведена от нейния ^1H ЯМР спектър. Спектърът по-долу е снет на 600 MHz в D_2O . В спектъра не е наблюдаван никакъв друг сигнал от това съединения. Интегрирането е показано на спектъра под всеки сигнал.



3. **Напишете** молекулната формула на преобладаващото съединение, получено от *мио*-инозитол в тази проба, което е в съответствие с броя на протоните, наблюдавани в ^1H ЯМР спектъра му.

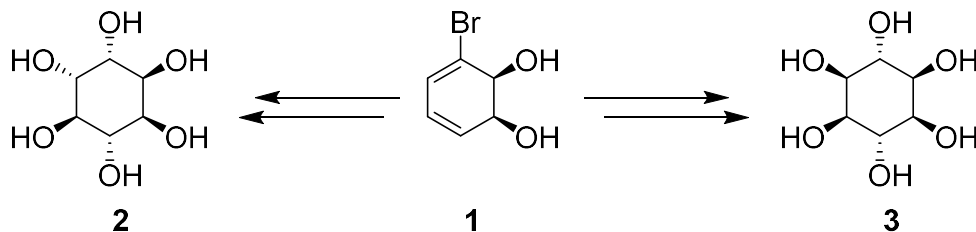
4. Въз основа на броя и интегрирането на сигналите за протоните, напишете броя на равнината(ите) на симетрия, която (които) съществуват в тази молекула.

5. **Довършете** дадената по-долу формула за конформация „стол“, записвайки най-стабилната конформация на *мио*-инозитол. След това **надпишете** всеки водороден атом със съответстващата му буква (**a**, **b**, **c** или **d**) съгласно ЯМР спектъра по-горе. Протонът **a** трябва да бъде свързан с въглерода **a** на следващото представяне. Напишете неговата **клиновидна** формула.



Синтез на инозитоли

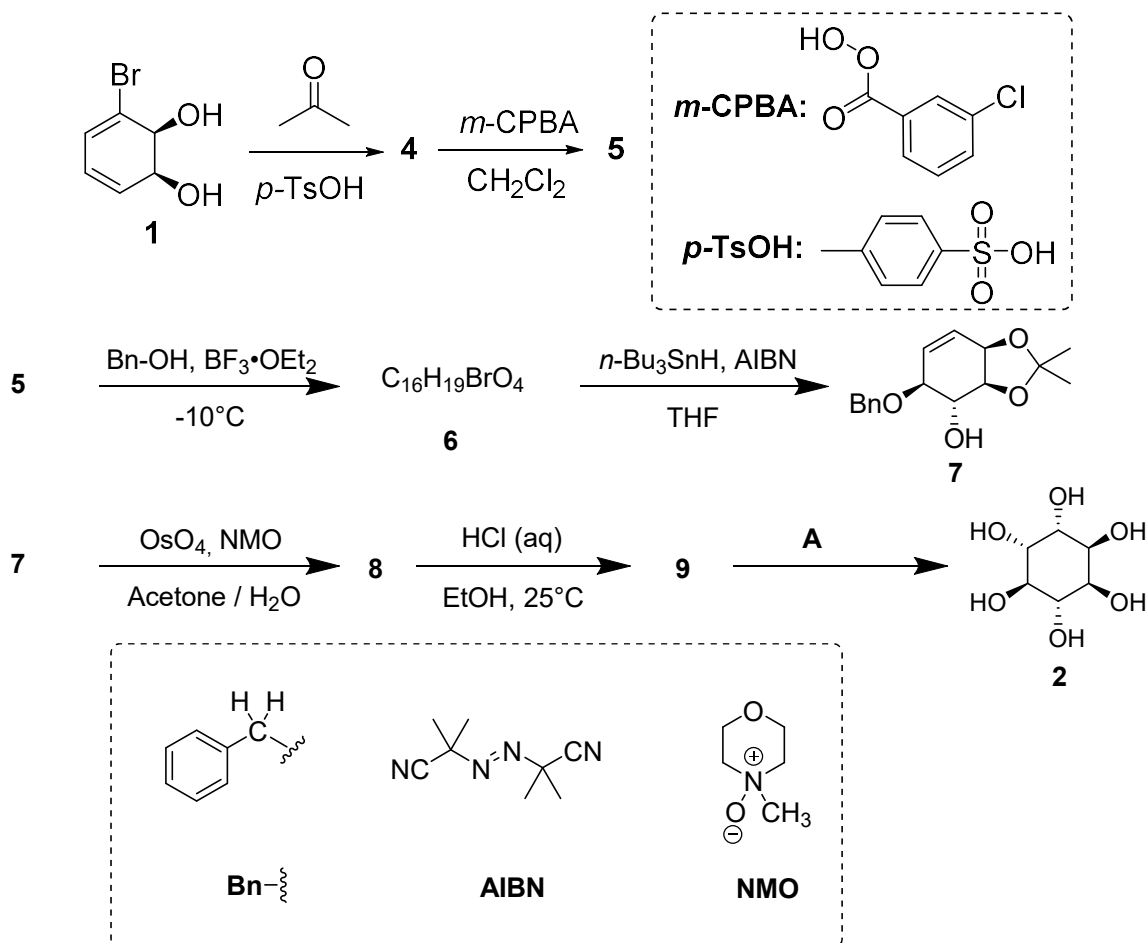
За медицински цели е полезно да се синтезират някои инозитол фосфати в големи количества. Ще изучим синтеза на инозитол **2** от бромодиол **1**.



6. Изберете правилните структурни отношение(я) между **2** и **3**.

- ☐ енантиомери
☐ епимери
☐ диастереомери
☐ атропоизомери

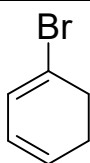
Инозитол **2** може да бъде получе от съединение **1** в 7 стъпки.



7. Напишете структурата на **4** с клиновидна формула.

4

8. Реакцията, водеща до **5**, протича при двойната връзка с най-висока електронна плътност. Разгледайте по-долу структурата на 1-bromo-1,3-cyclohexadiene, която е субструктура на **4**. Оградете с кръг двойната връзка с най-висока електронна плътност. На отделна формула представете всички електронни ефекти, дължащи се на брома.



9. Напишете структурата на главния дистереомер **5**, като използвате клиновидна формула.

5

10. Посочете общия брой стереоизомери на **5**, които е възможно да се получат при този синтез, изхождайки от енантиомерно чисто съединение **1**.

11. За прехода **5** → **6**, може да се получи друг продукт със същата молекулна формула, обозначен с **6'**. Като използвате клиновидни формули, напишете структурите на **6** и **6'**.

6

6'

12. Като използвате клиновидни формули **напишете** структурите на главните диастереомери **8** и **9**.

8	9
----------	----------

13. **Изберете** правилните условия **A** за получаване на **2**.

- ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH, H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

14. Ако бромът не присъства в съединение **1**, при присъединяване към **2**, ще се образува друг стереоизомер. Като се има предвид, че стереоселективността на реакцията, която протича при синтеза, остава непроменена, и че следващите стъпки включват същия брой еквиваленти като за **2**, като използвате клиновидни формула, **напишете** този стереоизомер и отбележете връзката му с **2**.

- ☐ енантиомери
☐ епимери
☐ диастереомери
☐ атропоизомери

15. При синтеза на **2** от **1**, **изберете** стъпка(и) за отстраняване на защитни или ориентиращи групи.

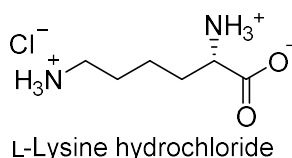
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Задача	Въпрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Общо
T9	Точки	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7%	Оценка														

Задача T9: Синтез на Левобупивакаин

Част I.

Локалният анестетик bupivacaine (продаван като Marcaine) е включен в списъка на СЗО. Въпреки че понастоящем лекарството се използва като рацемат, е показано, че единият енантиомер на bupivacaine, levobupivacaine, е по-малко кардиотоксичен и следователно по-безопасен от рацемата. Levobupivacaine може да бъде синтезиран от природната аминокиселина L-lysine.



1. **Определете** абсолютната конфигурация на стереогенния център в L-lysine-хидрохлорида и **обосновайте** отговора си чрез класифициране на заместителите по реда на тяхното старшинство.

Конфигурация:	Старшинство $1 > 2 > 3 > 4$:
☐ R	
☐ S	

2. Означението L- в L-lysine се отнася за относителна конфигурация. **Изберете** всички правилни твърдения:

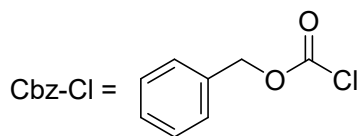
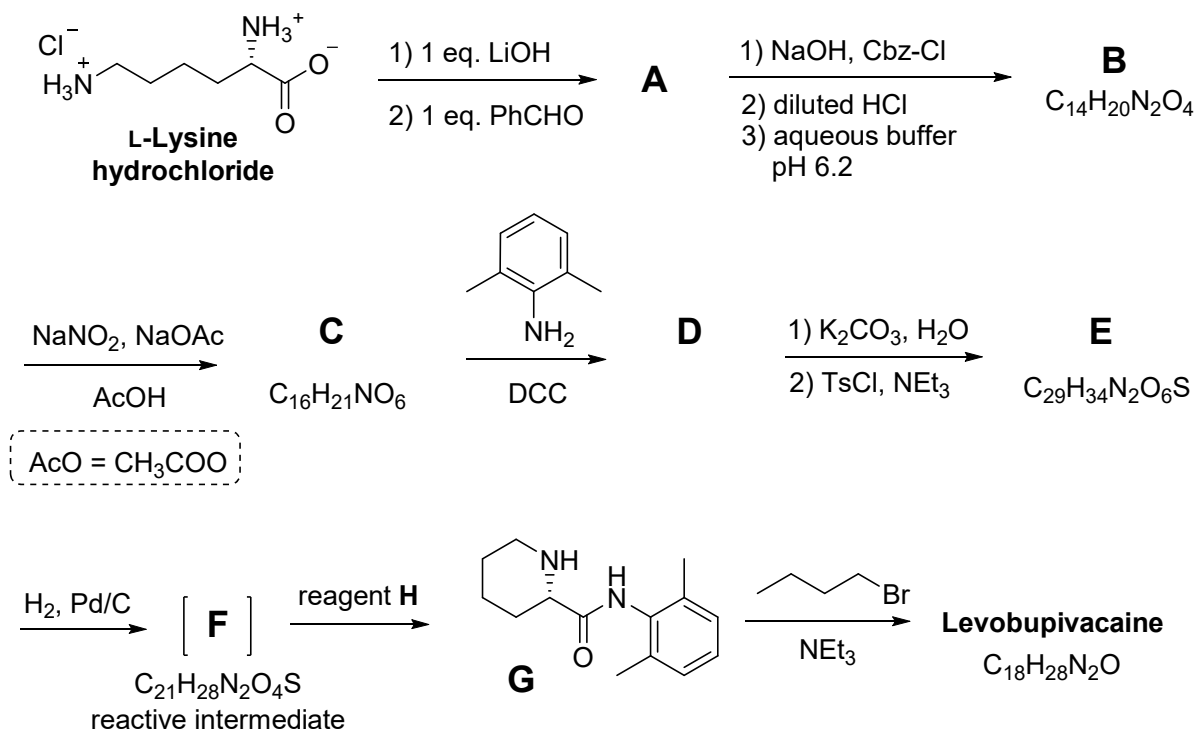
- ☐ Всички природни L-аминокиселини са лявовъртящи.
☐ Природните L-аминокиселини могат да бъдат лявовъртящи или дясновъртящи.
☐ Всички природни L-аминокиселини са с (S)-конфигурация.
☐ Всички природни L-аминокиселини са с (R)-конфигурация.

Често искаме да реагира само една от аминокрупите в L-lysine. Сол на Cu^{2+} във воден разтвор и при излишък на хидроксид може селективно да маскира реактивоспособността на една от аминокрупите. След образуване на комплекса, само несвързаната в комплекс аминокрупа е достъпна за реакция.

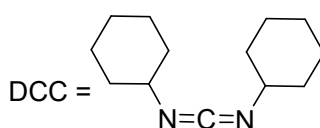
3. **Напишете** структурата на междинния комплекс, като имате предвид, че L-lysine действа като бидентатен лиганд и два L-lysine се координират към един йон Cu^{2+} във воден разтвор в присъствие на хидроксид,.

Комплекс

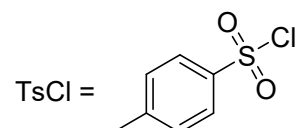
За щастие, при синтеза на levobupivacaine, показан по-долу, една и съща аминогрупа реагира дори в отсъствие на сол на Cu^{2+} .



(benzyloxycarbonyl chloride)



(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide)



(p-toluenesulfonyl chloride)

От този момент нататък използвайте съкращенията, предложени в горната схема.

4. **Напишете** структурата на съединението **A**, включително съответната стереохимия.

A

5. Превръщането на L-lysine в **A** е: (**изберете** правилния(те) отговор(и))

- ☐ енантиселективна реакция
☐ енантиспецифична реакция
☐ региоселективна реакция

6. **Напишете** структурите на съединенията **B–F**, включително съответната стереохимия.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Каква е ролята на DCC в превръщането **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Защитна група на аминогрупата.
- ☐ Защитна група за хидроксилната група.
- ☐ Активиращ агент при образуване на амидна връзка.

8. В синтеза се използва TsCl, за:

- ☐ Нуклеофилно заместване на аминогрупата
- ☐ Електрофилно заместване на аминогрупата
- ☐ Нуклеофилно заместване на хидроксилната група
- ☐ Електрофилно заместване на хидроксилната група

9. **Означете** всички възможни реагенти, които биха могли да се използват като реагента **H**:

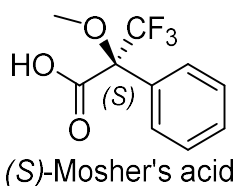
- | | |
|---|---|
| ☐ разредена HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ разреден KMnO ₄ | ☐ разредена NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Напишете** структурата на levobupivacaine, включително съответната стереохимия.

Levobupivacaine C₁₈H₂₈N₂O

Част II.

За синтеза на levobupivacaine се изисква използването на енантиомерно чист L-lysine. Общ метод за потвърждаване на енантиомерната чистота на аминокиселините е превръщането им в амиди при използване на киселина на Мошер (Mosher's acid) (виж по-долу структурата на (S) изомера).



11. **Напишете** структурата на амида, получен при дериватизация на α-аминогрупата на L-lysine с (S)-киселина на Мошер. Покажете ясно стереохимията на всеки хирален център.

12. **Колко** продукта ще се образуват от рацемичен lysine и (S)-киселина на Мошер (отчетете факта, че е дериватизирана само α-аминогрупата на lysine)?

- | |
|---|
| ☐ Два диастереомера |
| ☐ Четири диастереомера |
| ☐ Рацемична смес от два енантиомера |
| ☐ Четири съединения: два енантиомера и два диастереомера |

13. **Изберете** метод(и), който (които) можете да използвате за количествено определяне на енантиомерната чистота на lysine след дериватизацията му с (S)-киселина на Мошер:

- | |
|---|
| ☐ ЯМР спектроскопия |
| ☐ Течна хроматография |
| ☐ Мас-спектрометрия |
| ☐ UV-vis спектроскопия |