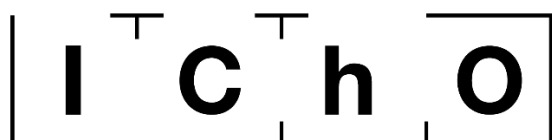


ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!
Создаваме 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
---	---	--

Општи инструкции

- Брошурата за теоретски испит содржи 59 страни.
- Започни со решавање веднаш по давањето на командата Старт.
- Имаш 5 часа да го завршиш тестот.
- Сите резултати и одговори мора да бидат читко напишани со пенкало во предвидениот простор за тоа. Одговорите надвор од одбележаниот простор нема да се вреднуваат.
- Ако ти треба место за скицирање, користи ја задната страница од тестот. Запомни, ништо надвор од одбележаниот простор нема да се оценува.
- Дозволено е користење на пенкало и калкулатор.
- Официјалната верзија на брошурата со тестот на англиски јазик е достапна по барање и служи само за појаснување.
- Ако имаш потреба да излезеш од просторијата за тестирање (до тоалет или да јадеш), крени ја соодветната IChO картичка. Тестаторот ќе те придружува.
- Во врска со прашањата со повеќе понудени одговори: ако сакаш да го смениш твојот одговор, обој го квадратчето, а потоа нацртај ново квадратче до него.
- Тестаторот ќе најави дека има уште 30 минути до командата Стоп.
- Престани со решавање веднаш откако ќе биде изречена командата Стоп. Ако не прекинеш со пишување $\frac{1}{2}$ минута или повеќе, твојот тест ќе биде поништен.
- По давање на командата Стоп, стави ја брошурата со тестот во твојот коверт, а потоа чекај на твоето место. Тестаторот ќе дојде да го залепи ковертот пред тебе и ќе го земе.

Среќно!

Содржина

Теорискиот дел од испитот е составен од 9 независни проблеми. Нивниот удел во вкупниот број поени е даден во заграда.

Проблем Т1: Бесконечна потенцијална јама и бутадиен	(6 %)	стр. 8
Проблем Т2: Добивање водород со електролиза на вода	(7 %)	стр. 13
Проблем Т3: Нешто во врска со сребро хлорид	(5 %)	стр. 19
Проблем Т4: Од барут до откривањето на јод	(7 %)	стр. 24
Проблем Т5: Комплекс за образување на наномашини	(8 %)	стр. 30
Проблем Т6: Карактеризација на блок-кополимер	(8 %)	стр. 38
Проблем Т7: Движење на прстенот во [2]катенан	(6 %)	стр. 46
Проблем Т8: Идентификација и синтеза на инозитол	(6 %)	стр. 51
Проблем Т9: Синтеза на левобупивакаин	(7 %)	стр. 56

Физички константи и равенки

Во овие проблеми, сметаме дека активитетите на сите видови во воден раствор може да се апроксимираат со соодветните концентрации во mol L^{-1} . За дополнително поедноставување на формулите и изразите, стандардната концентрација $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ е изоставена.

Авогадрова константа:

$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Универзална гасна константа:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Стандарден притисок:

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

Атмосферски притисок:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Нула на целзиусова скала:

$$273,15 \text{ K}$$

Фарадеева константа:

$$F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Ват:

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

Киловат час:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Планкова константа:

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Брзина на светлината во вакуум:

$$c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Елементарен електричен полнеж:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Електронволт

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Моќност (електрична):

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

Коефициент на полезно дејство:

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

Планк-Ајнштајнова релација:

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

Равенка за состојбата на идеален гас:

$$pV = nRT$$

Гибсова енергија:

$$G = H - TS$$

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

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

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

Реакционен квоциент Q за реакцијата

$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:

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

Хендерсон-Хазелбахова равенка:

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

Нернстова равенка:

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

каде Q е реакционен квоциент

за полуреакцијата на редукција

$$\text{при } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Ламбер Беров закон:

$$A = \epsilon lc$$

Интегрален облик на кинетичките закони:

- Нулти ред:

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

- Прв ред:

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

- Втор ред:

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

Полувреме за реакција од прв ред:

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

Бројно усреднета моларна маса M_n :

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

Моларна маса усреднета по маси M_w :

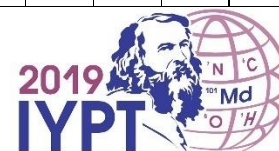
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

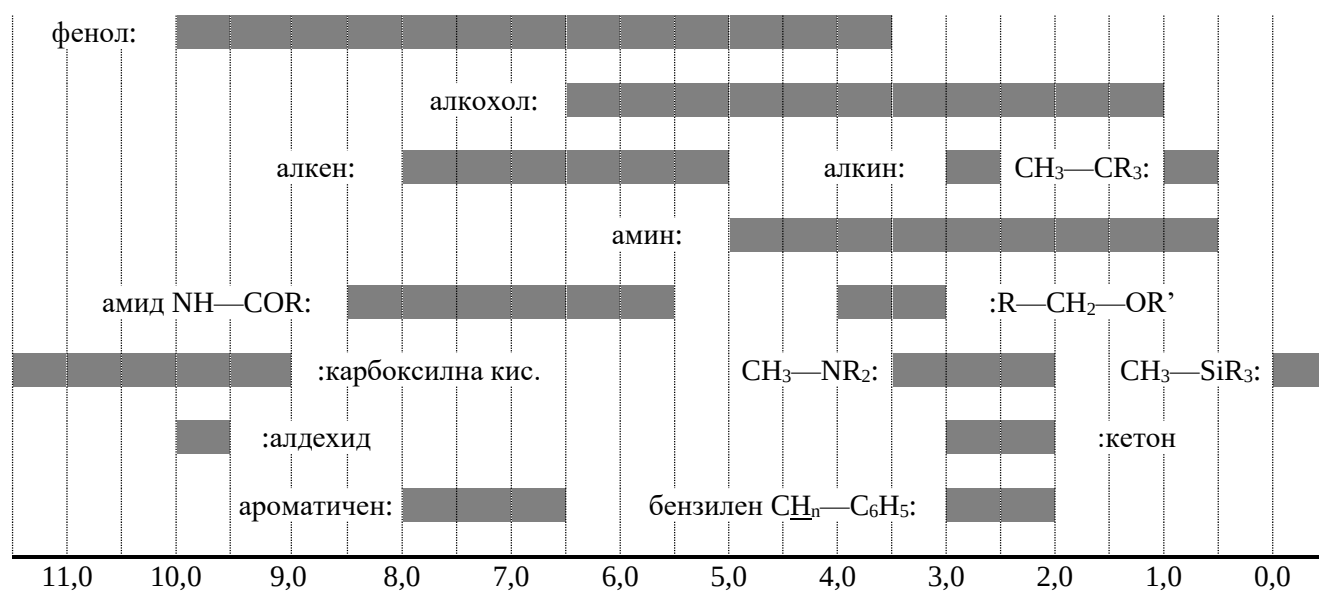
Индекс на полидисперзност I_p :

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

Периоден систем

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 -	



^1H NMR**Хемиски поместувања на водород (во ppm / TMS)****Н-Н константи на куплување (во Hz)**

Тип на водороди	$ 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

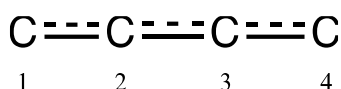
IR спектроскопска таблица

Вибрационен мод	σ (cm ⁻¹)	Интензитет
алкохол O—H (stretching)	3600-3200	strong
кабоксилна кис. 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
алдехид C=O (stretching)	1740-1720	strong
анхидрид C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
естер C=O (stretching)	1750-1720	strong
кетон C=O (stretching)	1745-1715	strong
амид C=O (stretching)	1700-1500	strong
алкен C=C (stretching)	1680-1600	weak
ароматичен 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

Проблем Т1 6 %	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Вкупно
	Поени	3	4	4	2	3	2	2	4,5	2,5	3	3	33
	Резултат												

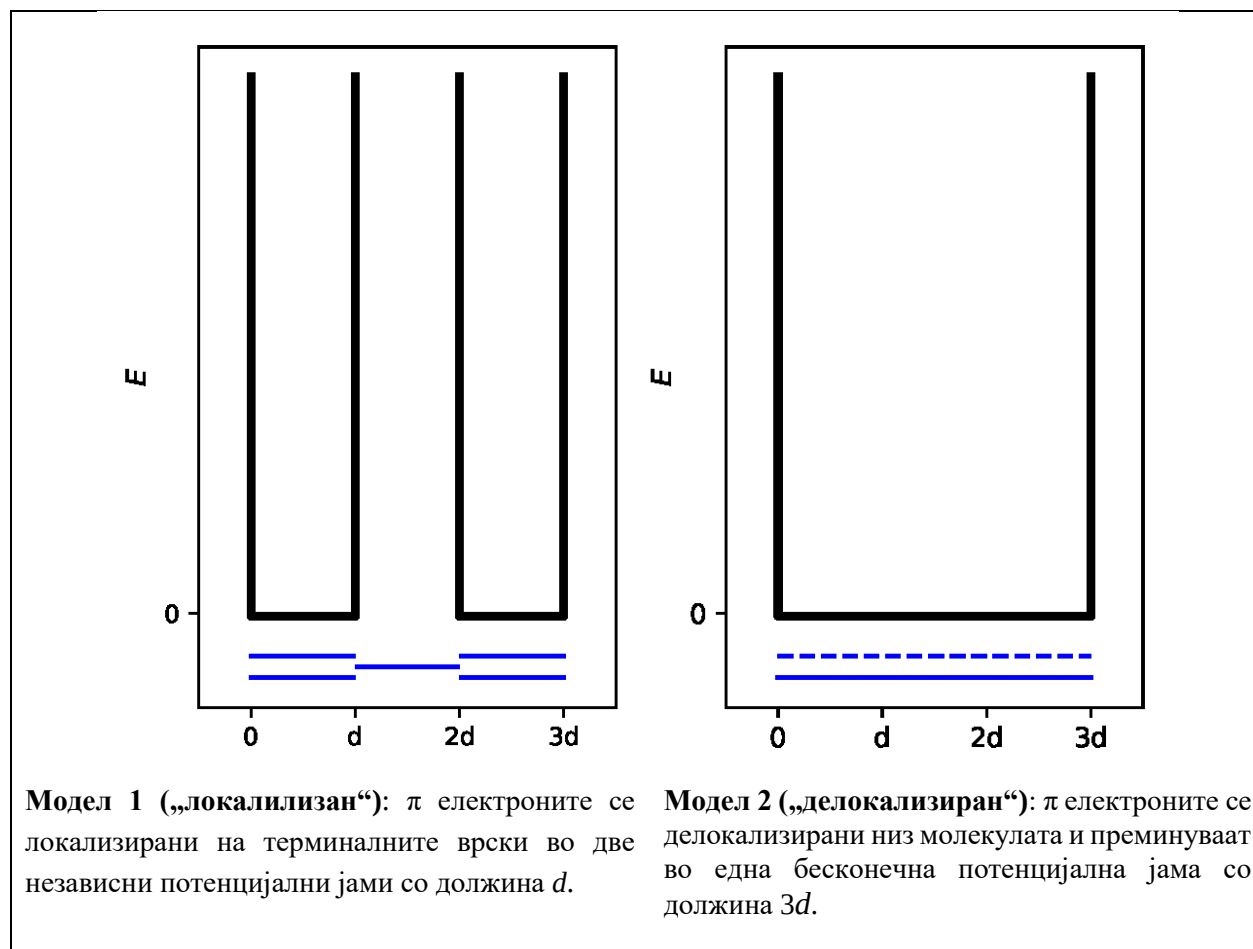
Проблем Т1: Бесконечна потенцијална јама и бутадиен

Молекулата на бута-1,3-диен честопати ја претставуваме како $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, најизменично запишувајќи ги единечните и двојните врски. И покрај тоа, неговата реактивност не е во согласност со овој опис, а π електроните може подобро да се прикажат преку нивна распределба долж трите врски:



Овој систем може да се разгледува како еднодимензионална кутија (т.е. како бесконечна потенцијална јама) во која електроните се слободни. Енергијата на електроните во оваа потенцијална јама со должина L е: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, каде n е цел број **различен од нула**.

- Изучувани се два модела. Во соодветниот дијаграм, за **секој модел скицирај** најмалку три нивоа со најниска енергија E_n , водејќи сметка за тоа како се менува релативната енергија на нивоата во рамките на секој модел и меѓу моделите.



2. Во претходниот дијаграм за моделот 1, **постави ги** π електроните и **запиши го** изразот за пресметување на вкупната енергија на π електронскиот систем како функција од h , m_e и d .

$$E(1) =$$

3. Во претходниот дијаграм за моделот 2, **постави ги** π електроните и **запиши го** изразот за пресметување на вкупната енергија на π електронскиот систем како функција од h , m_e и d .

$$E(2) =$$

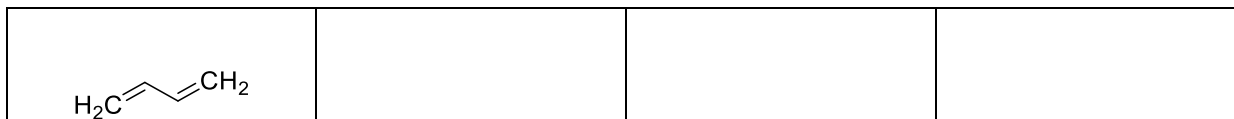
Енергијата на конјугација е вкупната енергија на реалниот π електронски систем, намалена за сумата на енергиите на етиленските молекули со ист број електрони.

4. **Напиши** израз за пресметување на енергијата на конјугација ΔE_c за бутадиенот како функција од h , m_e и d .

$$\Delta E_c =$$

Моделите 1 и 2 се премногу поедноставени. Нов модел ќе биде разгледан подетално.

5. **Нацртај** три други резонантни структури на бутадиен користејќи луисовски симболи.



За да се земе предвид големината на јаглеродниот атом, моделот 2 е модифициран во модел 3, на следниов начин:

- новата должина на потенцијалната јама е L и јамата е поставена меѓу 0 и L на апцисната оска;
- јаглеродните атоми се поставени на позиции $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ и $7L/8$ во однос на апцисната оска.

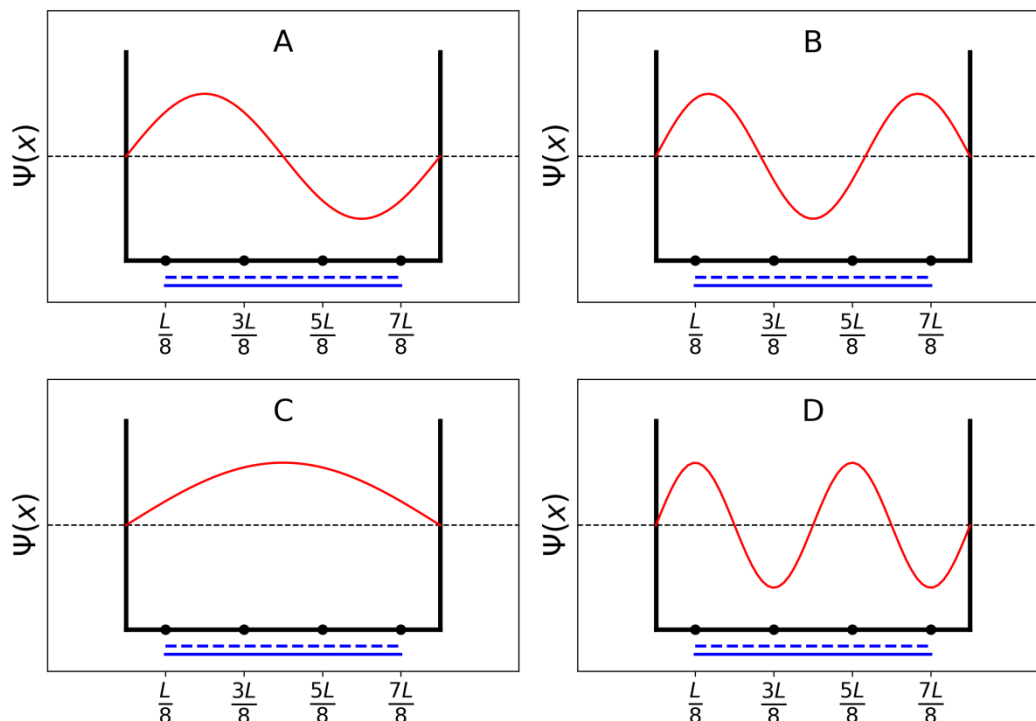
За секое ниво n , брановата функција за π електроните е:

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

А π електронската густина за систем од N π електрони е:

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

Четири бранови функции за π електроните кои одговараат на молекулските орбитали на π електронскиот систем се прикажани подолу (по произволен редослед).



6. **Подреди ги** енергиите на четирите бранови функции за π електроните (E_A , E_B , E_C и E_D).

<
<
<

7. **Give** the labels (A, B, C or D) of the orbitals that are filled with electrons in butadiene.

8. Во рамките на моделот 3, **напиши ги** изразите за брановите функции ψ_n за π електроните за пополнетите нивоа на позиции 0 , $L/4$ и $L/2$, за $n = 1$ и $n = 2$, како функција од L .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2 (0) =$$

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

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

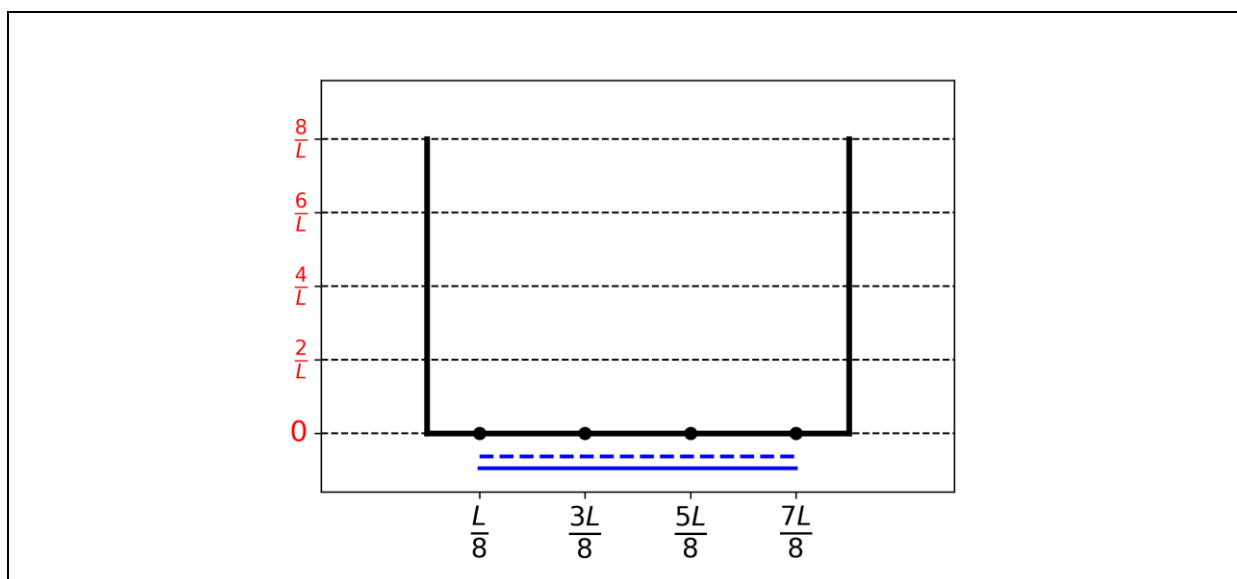
9. Во рамките на моделот 3, **напиши ги** изразите за π електронската густина при позиции 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Нацртај ја** кривата за π електронската густина меѓу 0 и L .



11. **Подреди ги** СС врските (B1, B2, ..., B5) според растењето на нивната должина, користејќи ги ознаките „=“ или „<“:

- B1: C1C2 во молекулата на бутадиен
 B2 : C2C3 во молекулата на бутадиен
 B3 : C3C4 во молекулата на бутадиен
 B4 : СС во молекулата на етан
 B5 : СС во молекулата на етен

Проблем T2 7 %	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Вкупно
	Поени	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Освоени											

Проблем T2: Добивање водород со електролиза на вода

Податоци:

Соединение	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

Молекуларниот водород (H₂) може да се искористи како алтернативно гориво. Затоа, намалувањето на цената на производство и влијанието на животната средина, се главен предизвик. Како резултат на тоа, разложувањето на вода е добар потенцијален кандидат во оваа област.

1. Напиши ја и изедначи ја равенката за разложување на водата користејќи 1 за стехиометрискиот коефициент на водата.

2. Користејќи ги само дадените термодинамички податоци, со пресметки покажи дека оваа реакција е термодинамички повољна при 298 K.

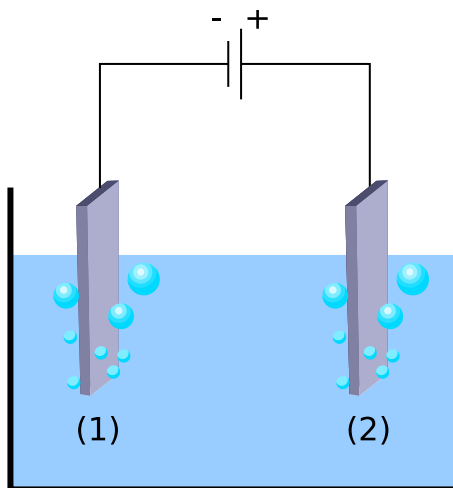
Пресметки:

Дали реакцијата е термодинамички повољна?

☐ Да

☐ Не

Разложувањето на водата може да се направи електрохемиски со две електроди поставени во закиселена вода и поврзани со генератор (Слика 1). Меурчиња гас се образуваат на двете електроди.



Слика 1. Електрохемиска ќелија за разложување вода.

3. **Напиши ги** и изедначи ги електрохемиските полуреакции кои се одвиваат на електродите.

На електрода (1):

На електрода (2):

4. Користејќи ги само дадените термодинамички податоци (и резултатите од прашање 2), при кои услови на приложениот потенцијал меѓу електродите $\Delta E_{\text{applied}}$ во однос на вредноста ΔE_{th} (определи ја) процесот ќе биде термодинамички поволен? Температурата е 298 K, сите реактанти и продукти се во стандардните состојби. **Штиклирај го** соодветниот услов и **пресметај ја** бројната вредност со точност до трета децимала.

Пресметки:

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

☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V}$ (резултат со 3 децимални места)

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

Ако не успееш да ја пресметаеш вредноста за ΔE_{th} , користи 1,200 V во понатамошните пресметки.

Експериментално, потребно е поголем напон за да се постигне разложувањето на водата. За Pt катода, минималниот напон кој е потребен за да дојде до разложување на водата ΔE_{min} , зависи од природата на анодата, како што е прикажано во табелата подолу:

Анода	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

Разликата што се јавува меѓу ΔE_{min} и ΔE_{th} е причината за губитоците на енергија во уредот.

5. **Запиши го** изразот за коефициентот на полезно дејство на инструментот η_{elec} (формула страна четири) како функција од ΔE_{th} и ΔE_{min} . Препоставувајќи иста вредност за јачина на струјата I , **пресметај го** коефициентот на полезно дејство при електролиза на вода кога се користи Pt катода и Fe_2O_3 анода. Според табелата, **запиши ја** најефикасната анода.

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

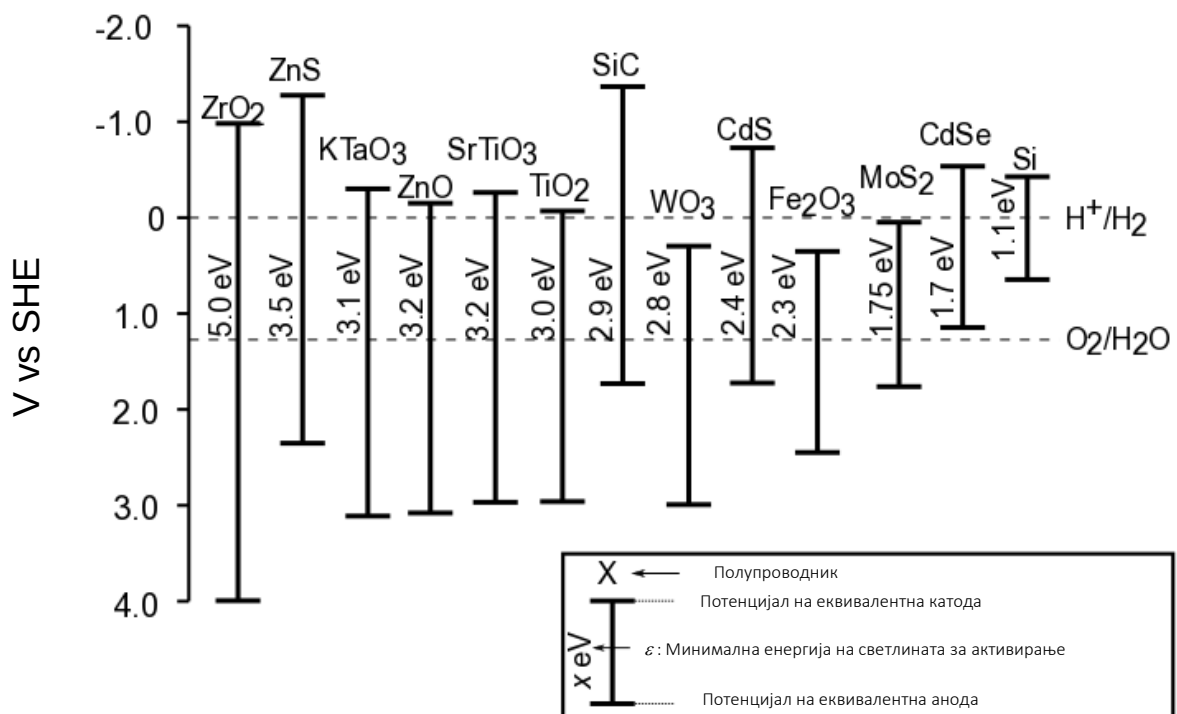
Коефициент на полезно дејство при користење на Pt и Fe_2O_3 електроди:

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

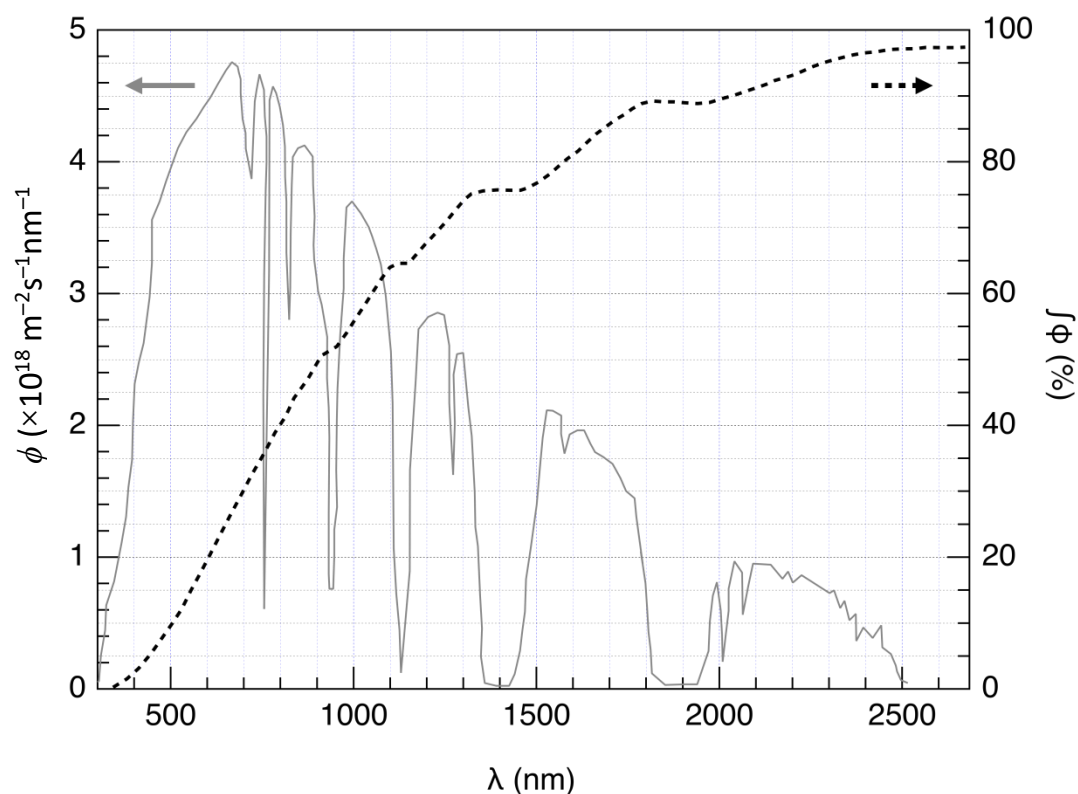
Најефикасна анода:

Ако не успееш да ја пресметаеш вредноста за η_{elec} , користи 75 % во понатамошните пресметки.

Алтернатива на електролизата е фотокаталитичко разложување на водата. При тоа се користи полупроводник кој може да се активира преку апсорпција на светлина.



Слика 2. Услови за активација и еквивалентни електродни потенцијали на различни полупроводници. Испрекинатите линии одговараат на потенцијалите на оксидација и редукција на водата. SHE = Стандардна Водородна Електрода



Слика 3. Лева оска: Спектрална распределба на флуks од сончеви фотони ϕ . Флуks на фотони е број на фотони на единица површина во единица време кои паѓаат на полупроводникот. Десна оска и испрекината линија: кумулативен флуks од фотони (т.е. удел на фотони со помала бранова должина).

6. **Процени го** уделот на флуksот од сончеви фотони кој може да ги активира полупроводниците TiO_2 , CdS , Si . Експлицитно **напиши ги** равенките за пресметките и единиците мерки искористени при пресметките.

Пресметки / објаснување:

	Приближен удел
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Активирањето на полупроводникот доведува до промена на потенцијалот на неговата површина, па може да се разгледува како систем од две електроди со различен потенцијал.

7. Според податоците од Слика 2, **одбери ги** полупроводник(е) кои откако ќе се активираат може да играат улога и на анода и на катода при електролиза на вода.

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

8. **Кој** полупроводник, што може да се користи и како катода и како анода, се очекува да биде најефикасен за разложување на водата при дадено сончево зрачење.

Добивањето H₂ и O₂, кога полупроводникот се озрачува со сончева светлина при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и p_{atm} , е изучувано неодамна. Користејќи упадна светлина со моќност од $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ и фото-електрода со површина од $S = 16\text{ mm}^2$, добиен е H₂(g) со $V = 0,37\text{ cm}^3$ по реакција од $\Delta t = 1\text{ h}$.

9. **Пресметај го** коефициентот на полезно дејство η_{direct} за конверзијата.

Пресметки:

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

Ако не успееш да ја пресметааш вредноста за η_{direct} , користи 10 % за понатамошните пресметки.

Може да се користат два пристапи за преведување на сончевата енергија во водород: директна фотокатализа и индиректна фотоелектролиза во која се комбинирани фотоволтаични панели со електролизер, чија ефикасност е околу $\eta_{\text{panels}} = 20 \%$.

10. **Спореди ги** коефициентите на полезно дејство кај двата модела, η_{direct} и η_{indirect} , користејќи Fe_2O_3 и Pt електроди за електролиза.

Пресметки:

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

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

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

Проблем ТЗ 5 %	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Вкупно
	Поени	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Освоени													

Проблем ТЗ: Нешто во врска со сребро хлорид

Податоци при 298 К:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Кумулативна константа на образување } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7,2}$$

Потенцијали во однос на стандардната водородна електрода:

$$\text{Стандарден потенцијал на } \text{Ag}^+/\text{Ag(s)}: E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$$

$$\text{Потенцијал на } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (во морска вода)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$$

Дел А: Цитати од предавањата на Луј Жозеф Геј-Лисак (Louis Joseph Gay-Lussac)

Наведените цитати од предавањата на Геј-Лисак (француски хемичар и физичар) се во врска со некои својства на сребро хлоридот.

Цитат А: „Сега ќе зборувам за сребро хлоридот, млечно бела цврста супстанца. Може лесно да се добие со додавање хлороводородна киселина на воден раствор од сребро нитрат.“

Цитат В: „Како резултат на тоа што е нерастворлива во вода, оваа сол е без вкус.“

Цитат С: „Ова соединение е целосно нерастворливо во алкохол, па дури и во киселини, освен во концентрирана хлороводородна киселина.“

Цитат Д: „Од друга страна, тој е многу растворлив во воден раствор од амонијак.“

Цитат Е: „Потоа, може да направиме, сребро хлоридот повторно да се појави со додавање киселина која реагира со амонијакот.“

Цитат Ф: „Ако за испарување морска вода користите сребрен сад, ќе добиете натриум хлорид онечистен со млечно-бела супстанца.“

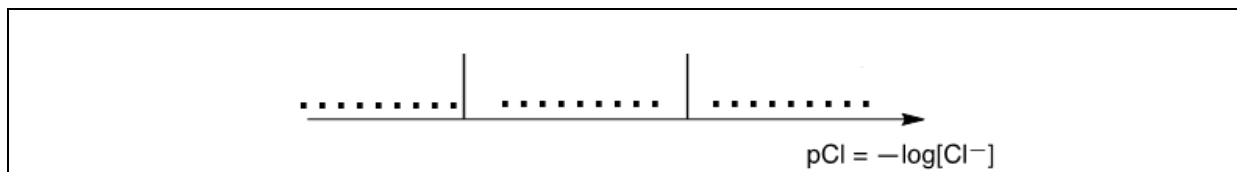
1. **Цитат А: Напиши ја** и изедначи ја равенката за синтеза на AgCl(s) .

2. **Цитат В: Пресметај ја** растворливоста s на AgCl(s) во вода при 298 К, изразена во mol L^{-1} .

Пресметки:

$s =$ mol L^{-1}

3. **Цитат С:** Во многу концентриран раствор кој содржи хлоридни јони, се образува комплекс со добро познат стехиометриски однос од 1 : 2. На дадената оска (pCl се зголемува од лево на десно), **напиши ги** сите честички што содржат сребро и се доминантни при соодветната концентрација на хлоридни јони.



Цитат D: Кога ќе се додаде амонијак на сребро хлоридот, се образува комплекс со познат состав во стехиометриски сооднос n .

4. **Напиши ја** и изедначи ја равенката за синтеза на комплексот $[Ag(NH_3)_n]^+$ почнувајќи од сребро хлорид и **пресметај ја** соодветната константа на рамнотежа.

Равенка:

Пресметки:

$$K =$$

Ако не успееш да ја пресметааш вредноста за K , користи 10^{-3} во понатамошните пресметки.

5. Се додава амонијак кон 0,1 mol сребро хлорид во 1 L вода до негово целосно растворање. Во овој момент $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Опреди ја** стехиометријата на комплексот, занемавајќи го ефектот на разрежување.

Пресметки:

$$n =$$

6. **Напиши ја** и изедначи ја хемиската равенка која одговара на **цитатот Е**.

7. Знаејќи дека морската вода е слабо базна и богата со дикислород, како и дека металното сребро може да го редуцира дикислородот при тие услови, **напиши ја** и изедначи ја хемиската равенка која се однесува на образувањето на цврстата супстанца спомената во **цитатот F**. Стехиометрискиот коефициент пред дикислородот да биде 1. **Пресметај ја** константата на рамнотежа при 298 K.

Равенка:

Пресметки:

$K =$

Дел В: Метод на Мор

Моровиот метод се базира на колориметриска титрација на Cl^- со Ag^+ во присуство на калиум хромат (2K^+ , CrO_4^{2-}). Три капки ($\sim 0,5 \text{ mL}$) од раствор на K_2CrO_4 со концентрација од околу $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ се додадени кон $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ раствор од натриум хлорид со непозната концентрација на $c(\text{Cl}^-)$. Потоа, овој раствор се титрира со раствор од сребро нитрат (Ag^+ , NO_3^-) со концентрација $c(\text{Ag}^+) = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$, што води до образување на талог **A**. Црвено-кафен талог **B** се образува при $V(\text{Ag}^+) = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Напиши ги** и изедначи ги равенките на двете реакции кои се одвиваат во текот на експериментот. Пресметај ги соодветните константи на рамнотежа.

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

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

9. **Идентификувај ги** цврстите супстанции.

Цврста супстанца **A**:

Цврста супстанца **B**:

10. **Пресметај ја** непознатата конц. на хлоридните јони $c(\text{Cl}^-)$ во растворот од натриум хлорид.

Пресметки:

$$c(\text{Cl}^-) = \text{mol L}^{-1}$$

Ако не успееш да ја пресметааш вредноста за $c(\text{Cl}^-)$, искористи $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ во понатамошните пресметки.

11. **Пресметај го** минималниот волумен $V_{\min}(\text{Ag}^+)$ при кој почнува таложење на AgCl(s) .

Пресметки:

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

12. **Пресметај ја** преостанатата рамнотежна концентрација на хлоридните јони $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ кога почнува да таложи сребро хромат. Со математичко неравенство, со кое ќе споредиш две вредности, **прикажи** зошто CrO_4^{2-} е добар индикатор за определување на завршната точка.

Пресметки:

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

CrO_4^{2-} е добар индикатор за определување на завршната точка, затоа што:

Проблем	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	Вкупно
Т4 7 %	Поеени	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Освоени									

Проблем Т4: Од барутот до откривањето на јодот

Во XIX век, францускиот претприемач Куртоа (Courtois) специјализирал во производство на нитрат **A** ($M_A(NO_3)_m$), кој се користел за производство на барут. На почетокот **A** се увезувал од Азија за подоцна да се произведува од нитратот **B** ($M_B(NO_3)_n$) преку реакција на замена со соединението **C** добиено од алгите.

1. **Опреди ги** формулите на нитратите **A** и **B** знаејќи дека тие се безводни соли на алкален или земноалкален метал (M_A и M_B). Еден од нитратите содржи не повеќе од 1 масен процент (w%) неметални нечистотии, додека другиот содржи 9 ± 3 w% нечистотии. Содржината на металите M_A и M_B во примероците е 38,4 w% и 22,4 w%, соодветно. Поткрепи го одговорот со пресметки.

A:

B:

За да се добие **A**, 262,2 g од цврстата супстанца **C** е внесена во раствор кој содржи 442,8 g од **B**. Се знае дека **B** е во вишок. При тоа се образуваат 190,0 g бел талог **D** кој се отстранува со филтрирање. Филтратот се испарува и добиената смеса **E** се загрева до константна масата (содржи само нитрити, NO_2^-). Единствениот гасовит продукт е дикислород: 60,48 L при 0 °C и 1 atm (дикислородот може да се смета како идеален гас).

2. **Пресметај го** составот на смесата **E** (масен удел $w\%$) претпоставувајќи дека ги содржи само **A** и **B** и нема други нечистотии, како и тоа дека **C** е во чиста безводна состојба.

$w(\mathbf{A})$ % $w(\mathbf{B}) =$ %

3. Опреди ги формулите на соединенијата **C** и **D** и напиши ја изедначената равенка на реакција на **B** со **C**.

C:

D:

Равенка на реакција на **B** со **C**:

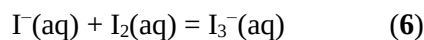
Во 1811, додека работел со пепел од алги, Куртоа увидел дека бакарните садови се оштетувале многу побрзо од вообичаеното. Додека го изучувал овој феномен, неговата мачка влегла во лабораторијата и ја истурила концентрираната сулфурна киселина на пепел од суви алги. Во истиот момент, виолетови пари почнале да излегуваат од садот (1, сулфурната киселина е оксидационо средство): штотуку бил откриен јодот (I_2)! Јодот бил причината за корозија на бакарот (2). Како резултат на употребата на јод за медицински цели, Куртоа отворил нова работилница за производство на јод од алги со помош на хлор (3).

Денес, јодот се произведува од низа реактанти (NO_3^- , I^- , H^+) (4) или (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

4. **Напиши ги** и изедначи ги равенките за реакциите 1–5.

1
2
3
4
5

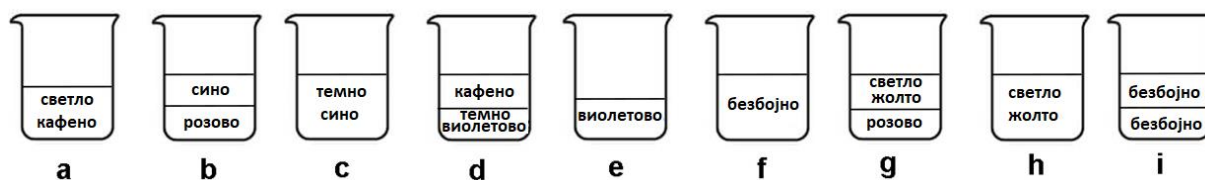
Јодот е многу слабо растворлив во вода, а растворливоста значително се зголемува кога ќе се додадат јодидни јони. При тоа, се образуваат тријодидни јони I_3^- :



Рамнотежата (6) може да се изучува преку екстракција на I_2 со дихлорометан. Впрочем, I^- и I_3^- не се раствораат во органски растворувачи, но I_2 се раствора, и кога ќе се екстрахира неговата концентрација во дихлорометан е 15 пати поголема отколку во вода.

Бил изведен следниот експеримент. За подготовка на почетниот раствор, неколку кристали јод биле растворени во 50,0 mL воден раствор од калиум јодид (0,1112 g). Потоа биле додадени 50,0 mL дихлорометан и смесата била интензивно мешана до воспоставување рамнотежа. По разделувањето, секоја од фазите е титрирана со стандарден раствор подготвен со растворање на натриум тиосулфат пентахидрат (14,9080 g во 1,00 L од растворот) при што биле потрошени 16,20 mL (за органската фаза) и 8,00 mL (за водната фаза) во присуство на скроб. Шематски:





5. **Најди ја** врската меѓу чекорите од шемата (1–9) и сликите кои им одговараат (a–i).

Чекори	Слика
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Напиши ги** и изедначи ги равенките за двете можни хемиски реакции во водна фаза во текот на титрацијата кои ги вклучуваат двата облици на јод, и натриум тиосулфат.

7. **Пресметај ја** масата на јод која била растворена во почетниот раствор.

$$m(I_2) =$$

$$g$$

8. **Пресметај ја** константата на рамнотежа K° за рамнотежата од реакцијата (6).

$$K^\circ =$$

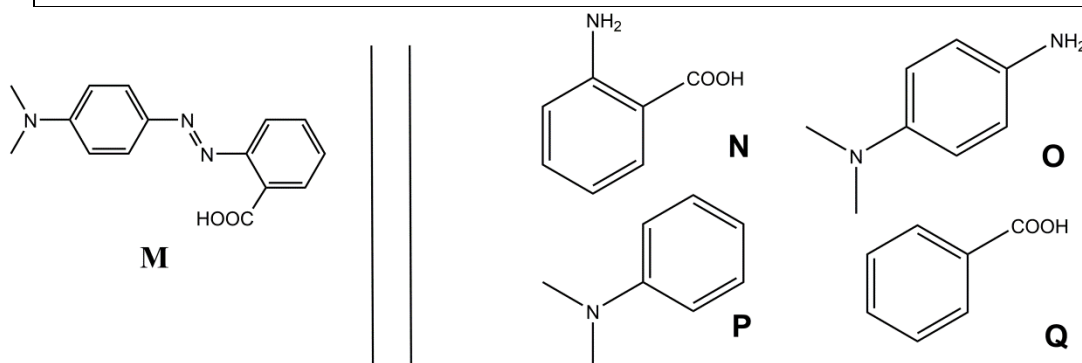
Проблем	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Вкупно
T5	Поени	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8 %	Освоени													

Проблем T5: Азобензен – β -циклодекстрин комплекси за образување наномашини

Наномашините се молекулски агрегати кои овозможуваат трансформација на енергијата на изворот во нано-движење, па наоѓаат примена при транспортот на лековите. Многу наномашини се базирани на изомеризацијата на азо соединенија ($R-N=N-R'$) кога се озрачуваат.

- Нацртај ги** стереоизомерите на азобензенот ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) и **поврзи ги** со двојна стрелка двата јаглеродни атоми кои се најоддалечени еден од друг. Со знак за неравенство, **спореди ги** (d_{trans} и d_{cis}).

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



Слика 1. Можни реактанти за синтеза на **M**.

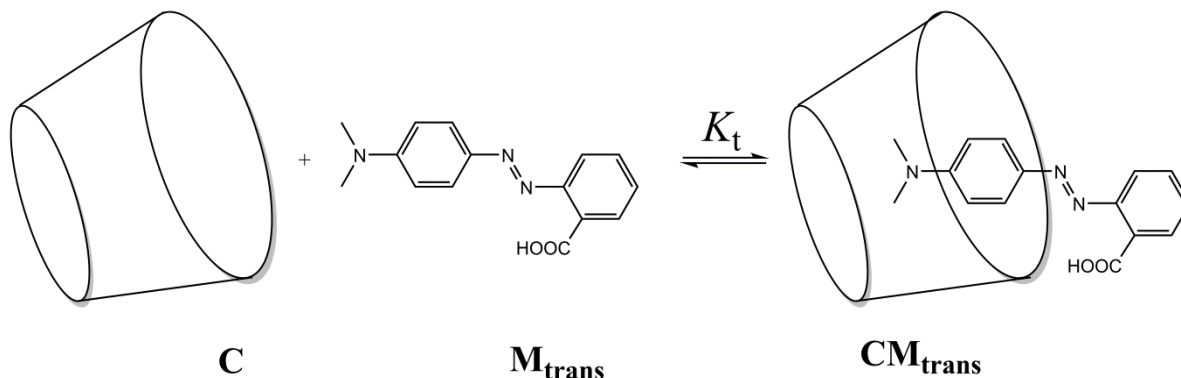
- M** може да се синтетизира во два чекора од едноставни реактанти (Слика 1). Од предложените реактанти **одбери ги** оние (**N** до **Q**) оа кои при региоселективна реакција св добива **M**. Натриум нитритот ($NaNO_2$) во студен воден раствор од хлороводородна киселина, се користи како реагенс за првиот чекор од синтезата.

Реактанти:

и

Определување на константата на асоцијација K_t

β -циклодекстрин (**C**, Слика 2) е цикличен хептамер на глюкозата кој може да образува комплекс со азосоединенија. Во деловите 3 до 6, спектроскопски треба да ја определиш константата K_t , која се однесува на образување на комплексот CM_{trans} според Слика 2.



Слика 2. Образување на комплексот CM_{trans} .

Подготвени се неколку раствори со мешање на **C** и M_{trans} во различни односи со цел да се постигне почетна концентрација од $[C]_0$ и $[M_{trans}]_0$. Вредноста за $[M_{trans}]_0$ е иста за сите раствори, а онаа на $[C]_0$ се менува. При определена бранова должина, се следи промената на апсорбанцата ΔA на секоја смеса во однос на чистиот раствор од M_{trans} . Моларните апсорпциони коефициенти на CM_{trans} и M_{trans} се $\epsilon_{CM_{trans}}$ и $\epsilon_{M_{trans}}$, соодветно. l е должината на патот кој го минува зракот низ примерокот. Моларниот апсорпционен коефициент на **C** (ϵ_C) е занемарлив.

3. Изведи израз со кој ќе покажеш дека $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ и изрази го α како функција од познатите констант(и).

Изведување на израз:

$$\alpha =$$

4. **Изведи израз** со кој ќе покажеш дека: кога **C** е во голем вишок во однос на **M_{trans}** (т.е. кога $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), концентрацијата на **C** може да се смета за константна $[C] \simeq [C]_0$.

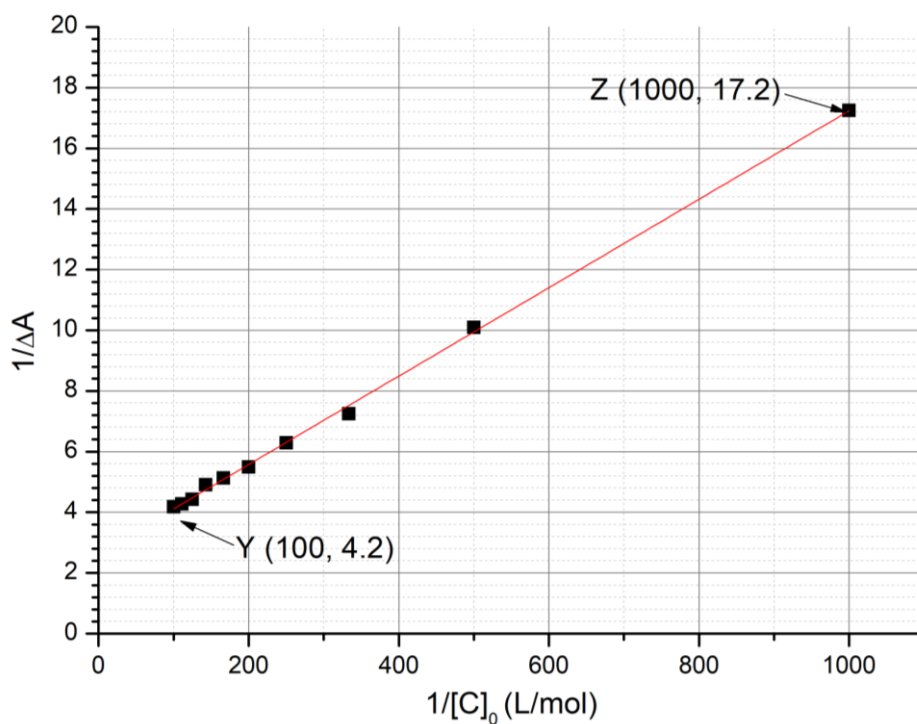
Изведување на израз:

5. **Изведи израз** со кој ќе покажеш дека: кога **C** е во голем вишок во однос на **M_{trans}** (т.е. кога $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$. **Изрази го β** како функција од познатата констант(а) и почетната концентрациј(а).

Изведување израз:

$$\beta =$$

6. **Определи го** K_t врз основа на експериментално добиената права (Слика 3).



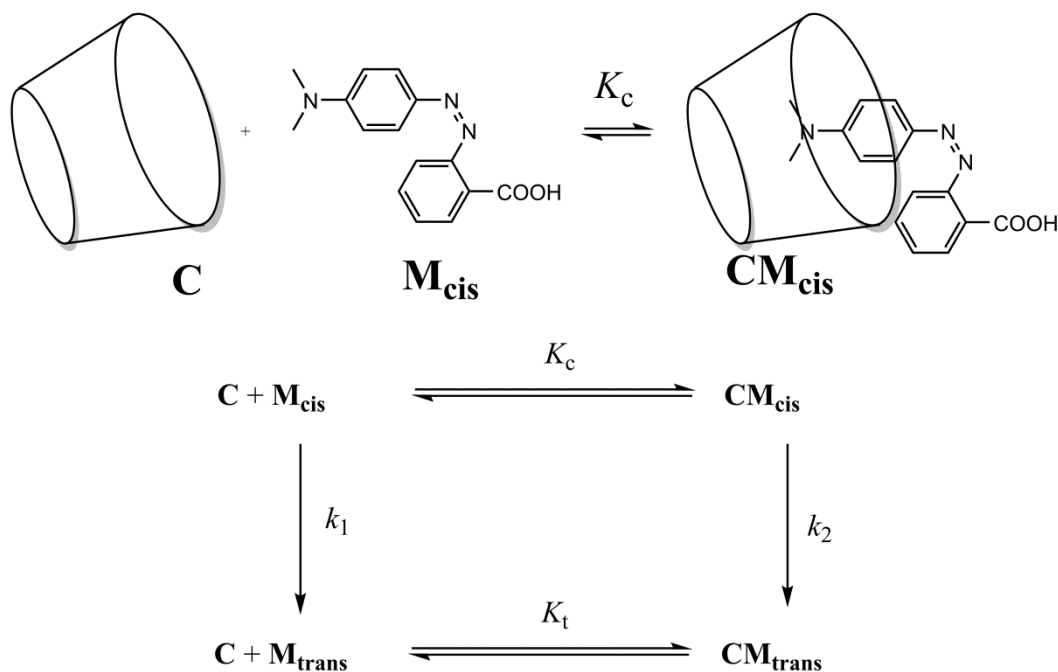
Слика 3. Изменување на $1/\Delta A$ како функција од $1/[C]_0$.

Пресметки:

$$K_t =$$

Определување на константата на асоцијација K_c

Во деловите од 7 до 9, со помош на кинетички изучувања, ќе ја определиш константата на асоцијација K_c , која одговара на образување на комплексот CM_{cis} од M_{cis} . Проба која содржи само M_{trans} е озрачена при што се образува познато количество M_{cis} , означено како $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (слободен или врзан во комплексот) термички изомеризира во M_{trans} . Во отсуство на C , изомеризацијата се покорува на кинетика од прв ред со константа k_1 . Сите рамнотежи на реакциите за комплексирање се побрзи од процесот на изомеризација. Кинетичката шема која одговара на овој експеримент е прикажана на Слика 4.



Слика 4. Кинетичка шема за изомеризација на M_{cis} во присуство на C .

Брзината на губење, v , за цела количина M_{cis} (слободен и комплексиран) е дефинирана како:

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

Експериментално, јасно е дека v следи кинетика од прв ред со константа на брзината k_{obs} :

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

7. **Изведи израз** со кој ќе покажеш дека $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$. **Изрази ги** γ и δ како функција од познатите константи.

Изведување израз:

$$\gamma =$$

и

$$\delta =$$

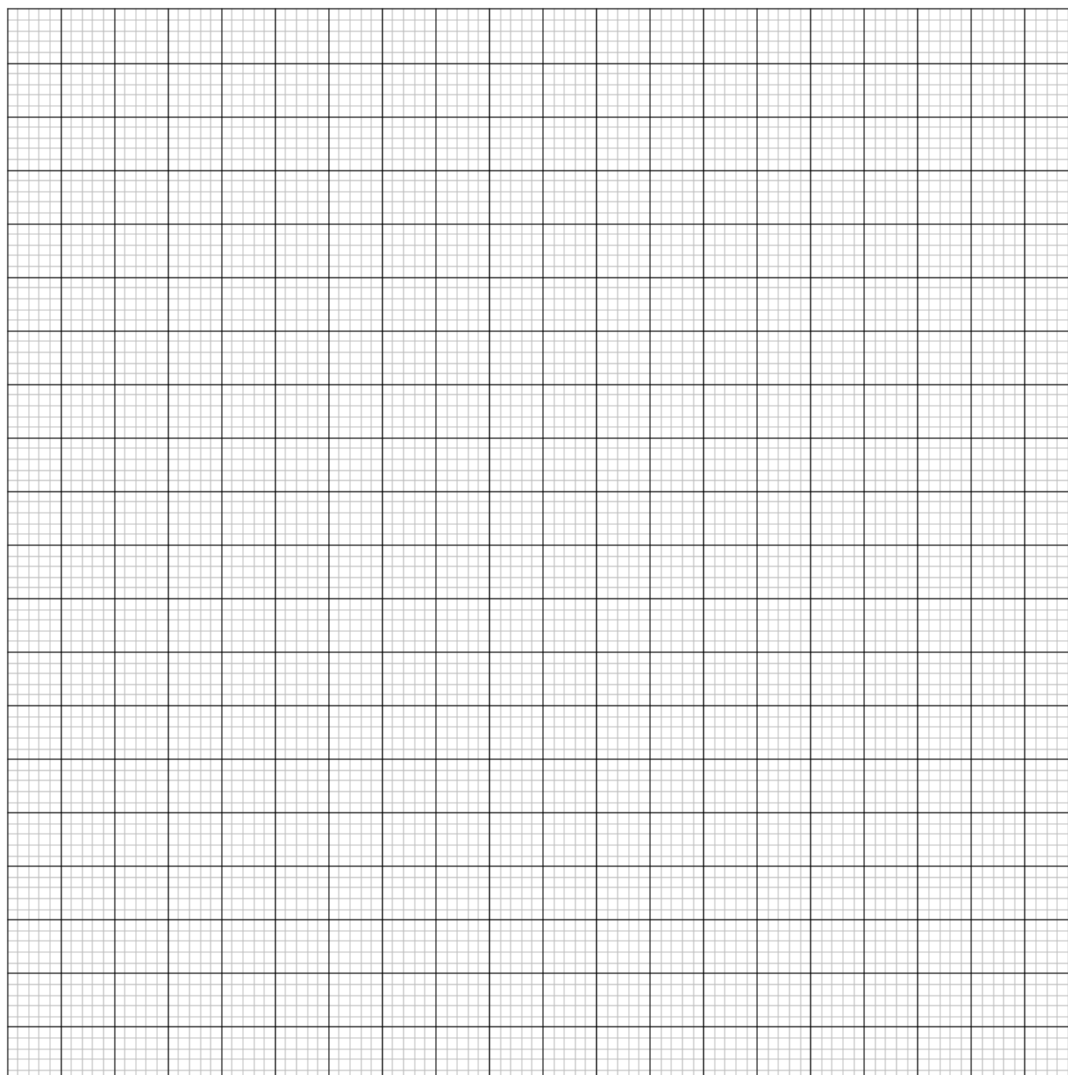
8. **Одбери** при кој услов(и) полувремето $t_{1/2}$ кое одговара на k_{obs} , може да се изрази како $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [C]_0)$, знаејќи дека $[C]_0 \gg [M_{\text{cis}}]_0$. **Потврди го** одговорот математички.

- ☐ Многу бавна изомеризација на M_{cis} во рамките на циклодекстрин
☐ Многу бавна изомеризација на слободниот M_{cis}
☐ Многу стабилен CM_{cis}
☐ Многу стабилен CM_{trans}

Изведување израз за потврда:

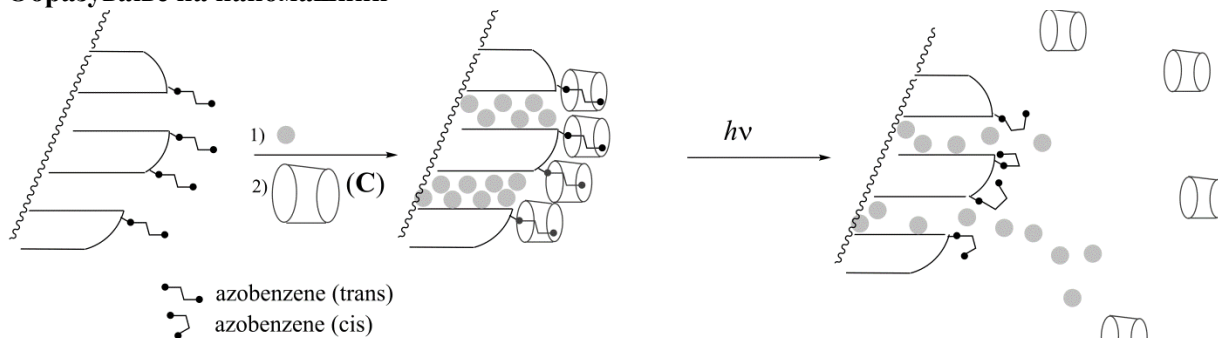
9. Претпоставувајќи дека условот/ите во делот 8 се задоволени, **определи ја** K_c со помош на линеарна регресиона анализа на податоците дадени во табелата подолу. Може да го користиш калкулаторот или да нацрташ график.

$[C]_0$ (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



Равенка на правата:

$$K_c =$$

Образување на наномашини

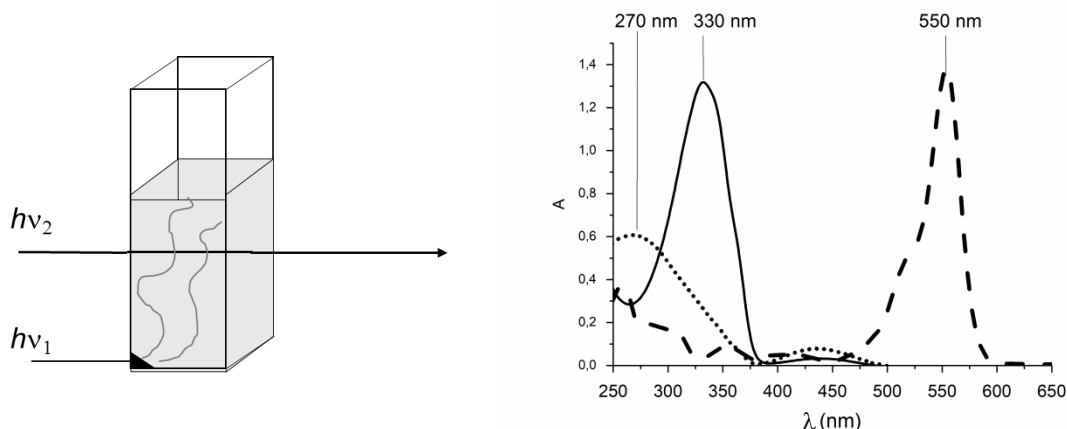
Слика 5. Раскинување на комплексот азобензен-циклодекстрин иницирано од изомеризација предизвикана од светлинско зрачење, овозможува пренос на боја (сиви крукчиња).

Друго соединение на азобензен (за кое $K_c \ll K_t$), во *trans* облик на почетокот, е ковалентно поврзано на силика гел (Слика 5). Порите од силика гелот се исполнети со боја (родамин В, сиви крукчиња на Слика 5). По додавање на **C**, се образува комплекс кој ги блокира порите и спречува да излезе бојата.

10. **Одбери го** најсоодветниот услов (само еден), така што на почетокот порите се блокирани во присуство на **C**, а бојата може да се ослободи при озрачување со светлина.

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

Соединението азобензен-силика гел заедно со бојата е ставено во аголот од киветата (Слика 6) така што соединението да не може да премине во растворот. Потоа, тоа е озрачено при бранова должина λ_1 за да се иницира ослободување на бојата од порите (Слика 5). За да може да се набљудува ослободувањето на бојата со помош на апсорпциона спектроскопија, се мери апсорбанцата на растворот при бранова должина λ_2 .



Слика 6. Лево: експериментална поставка; десно: апсорпциони спектри на *trans*-азобензен (полна линија), *cis*-азобензен (точкаста линија) и родамин В (испрекината линија).

11. **Опреди ја** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Опреди ја** λ_2 .

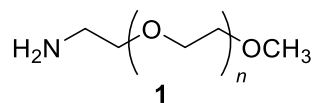
$\lambda_2 =$ nm

Проблем Т6 8 %	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Вкупно
	Поени	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Освоени										

Проблем Т6: Карактеризација на блок-кополимер

Блок-кополимерите, добиени со сврзување на различни полимери (блокови), имаат невообичаени својства, како способноста за самообразување. Во овој проблем се изучени синтезата и карактеризацијата на ваква макромолекула.

Изучување на првиот блок



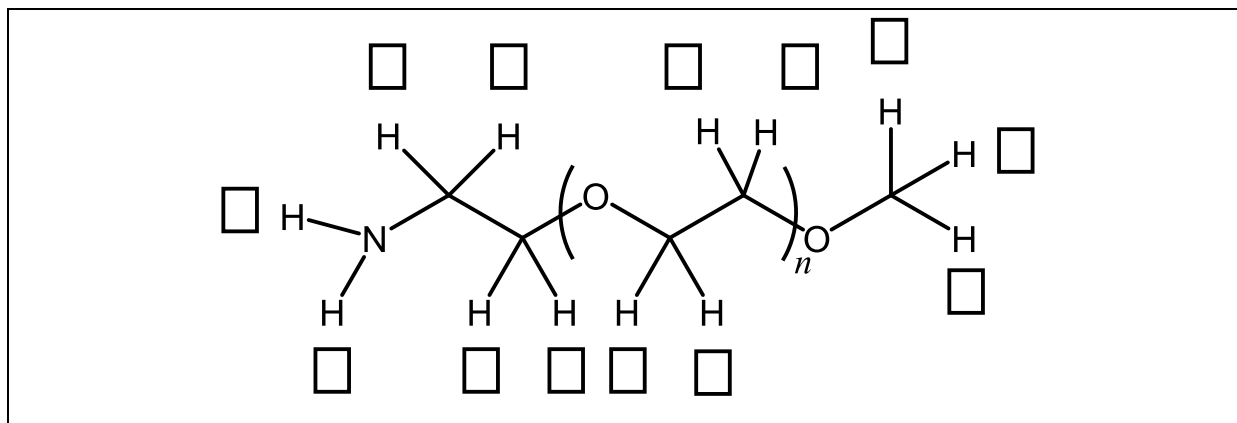
Во првиот дел, ќе го испитуваме растворливиот во вода хомополимер **1** (α -метокси- ω -аминополиетиленгликол).

Во ^1H NMR спектарот на **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) се забележуваат следните сигнали:

Индекс	δ (ppm)	Површина под пик
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Табела 1, *во присуство на D_2O , сигналот на 2,7 ppm исчезнува.

1. **Впиши ги** ^1H NMR сигналите (a, b, c, d) од Табела 1 со соодветните протони.



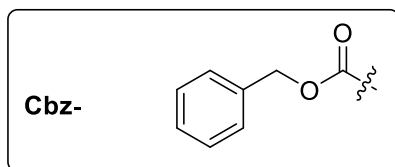
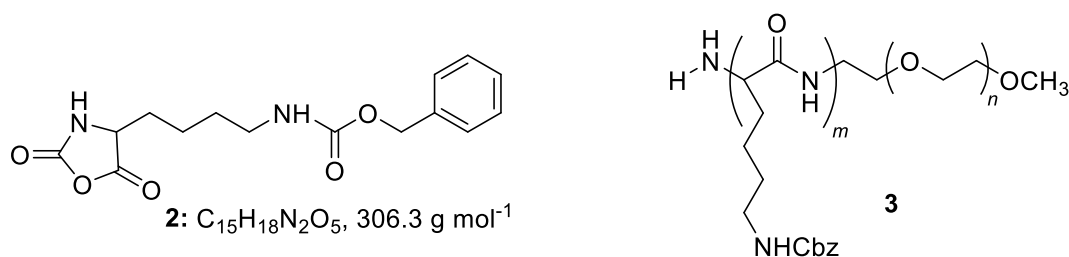
2. **Изрази** го средниот степен на полимеризација n како функција од површината под пик $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ на повторувачката единица и површината под пик A_{OCH_3} на крајната метил група во NMR. **Пресметај го** n .

$$n =$$

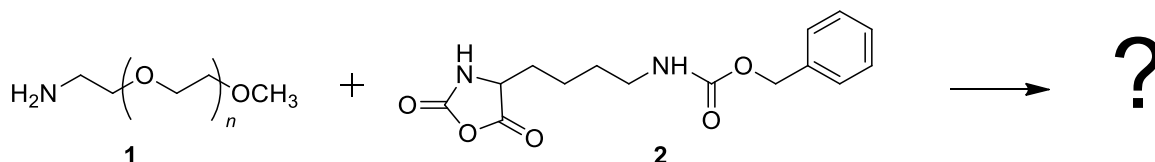
Ако не успееш да го пресметаеш n , користи $n = 100$ во понатамошните пресметки

Изучување на диблок-кополимер

Извршена е синтеза на вториот блок од кополимерот. При реакција на **1** со **2** (ϵ -(бензилоксикарбонил)-лизин N -карбоксианхидрид) се добива блок-кополимер **3**.

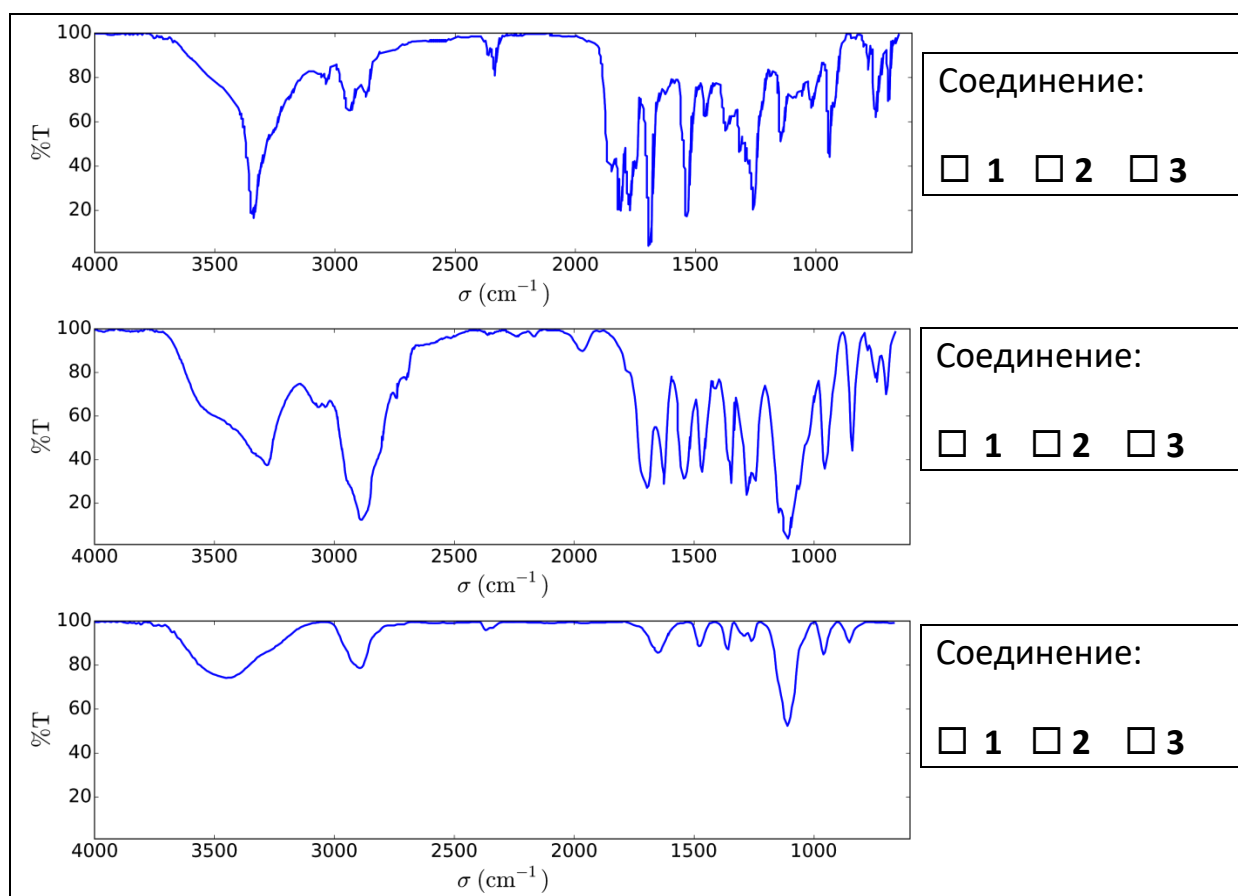


3. **Нацртај** ја структурата на реакциониот интермедијар што се образува при првиот чекор на адиција на **1** кон **2**. Понатаму, во вториот чекор од овој механизам се издвојува молекула гас, **G**. **Нацртај** ја неговата структура.

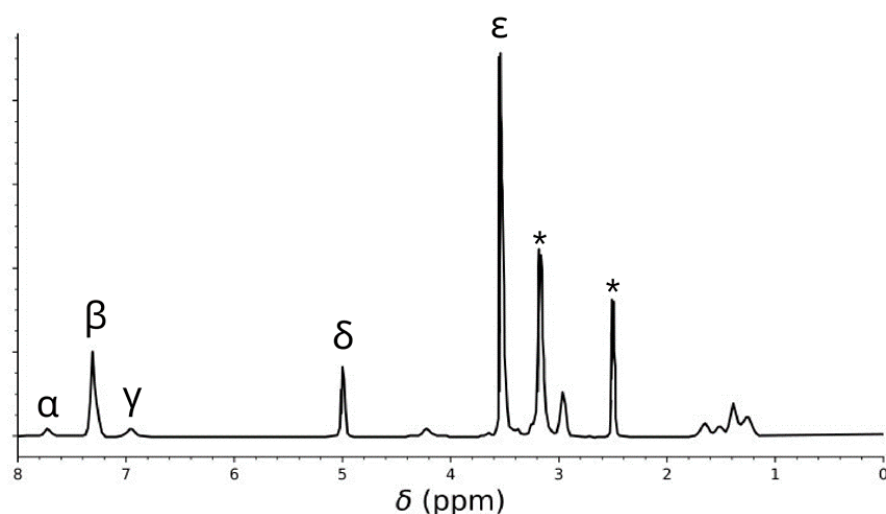


G:

4. Карактеризацијата на соединенијата е направена со инфрацрвена спектроскопија (IR) Поврзи ги трите IR спектри со соединенијата **1, 2 и 3**.



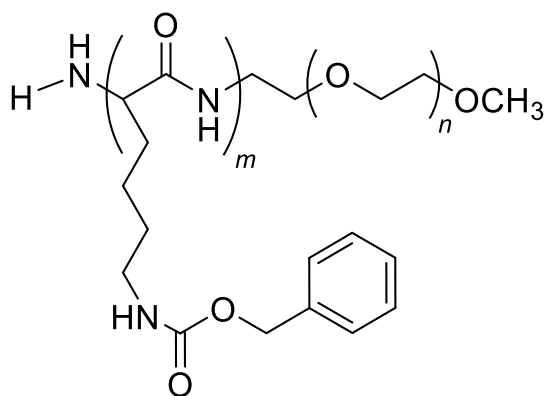
5. На Слика 1 е прикажан ^1H NMR спектарот на кополимерот **3** (во $\text{DMSO-}d_6$, на 60°C , 500 MHz). Во Табела 2 се дадени површините под пиковите на NMR сигналите. Користејќи ги, пресметај ја бројно усреднетата моларна маса M_n , земајќи го во предвид n од прашањето 2. На молекулата дадена подолу, заокружи ги атомските групи и напиши го соодветниот симбол на пикот ($\alpha, \beta, \dots$).



Табела 2

Пик	Површина
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

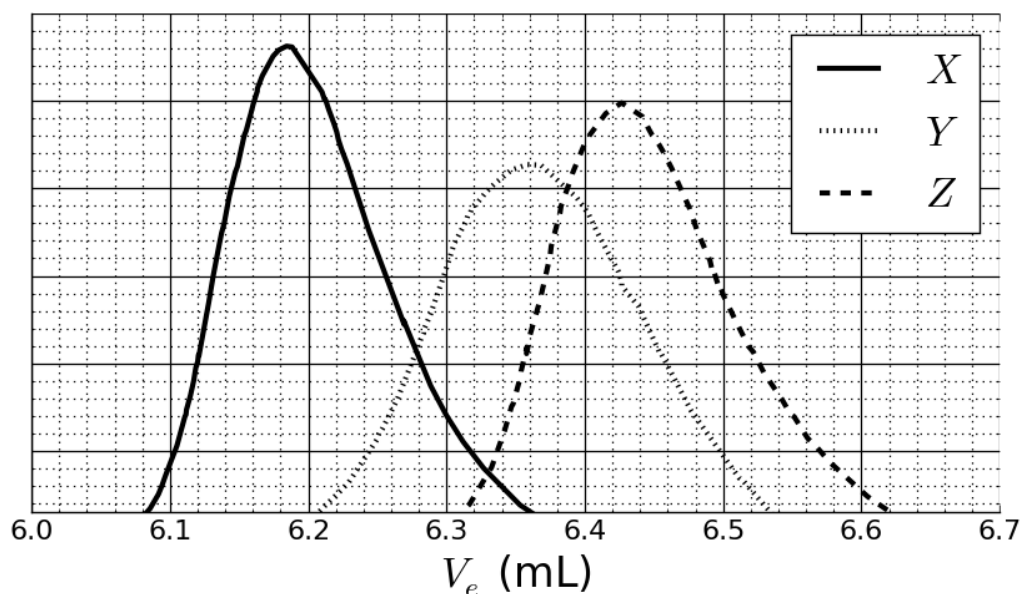
Слика 1. пиковите одбележани со * се однесуваат на растворувачот и водата.



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

Запиши го одговорот со точност од две децимали.

При реакција на **1** со **2** се добиваат кополимерите **3a** после 20 h, **3b** по 25 h и **3c** по 30 h загревање на реакционата смеса на 40 °C. Добиените резултати од димензионално-исклучувачката хроматографија (SEC - size-exclusion chromatography) се претставени на Слика 2.



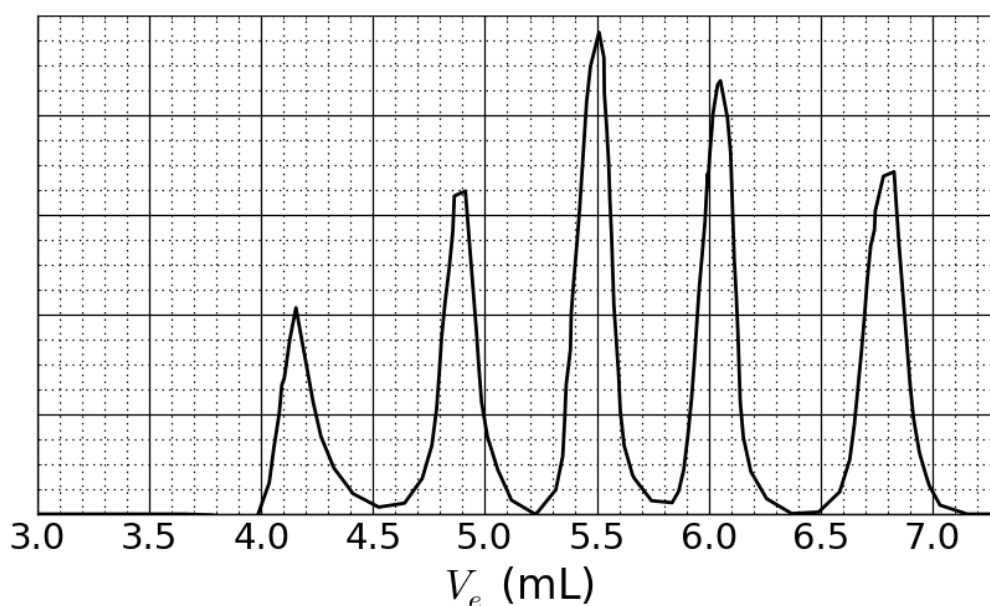
Слика 2. SEC хроматограми на **3a**, **3b** и **3c** како функција од волуменот за елуирање V_e .

6. Поврзи ги сигналите на Слика 2 со соодветните кополимери **3a**, **3b** и **3c**.

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

Со цел да се калибрира хроматограмот, изучувана е смеса од стандарди на полимери со познати маси (3, 30, 130, 700 и 7000 kg mol⁻¹) (Слика 3).

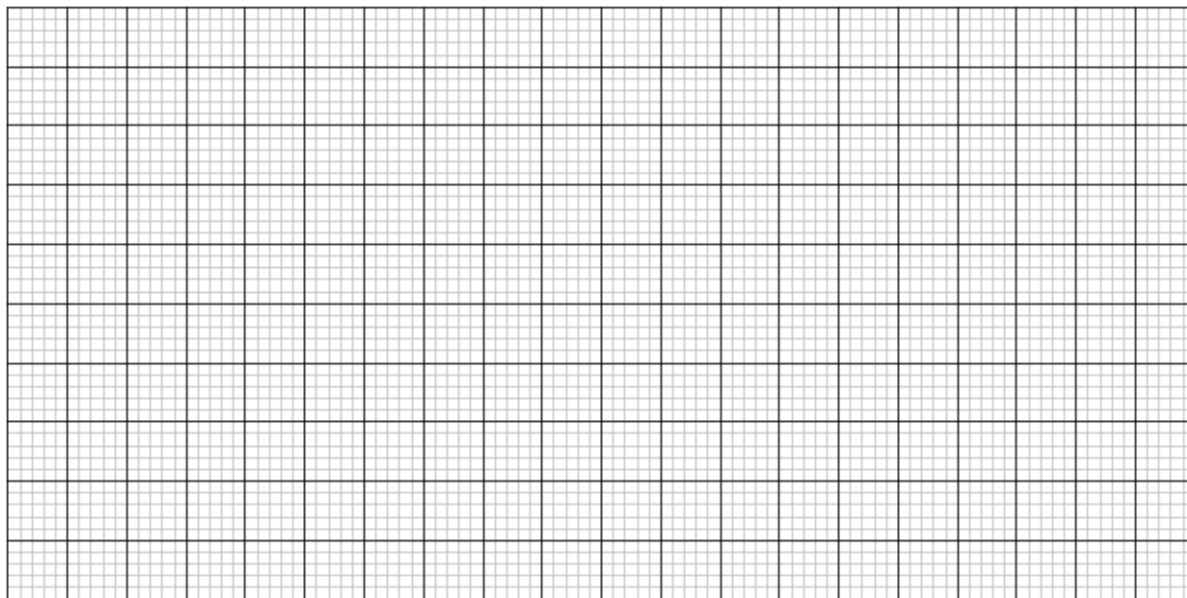
Логаритамската вредност на моларната маса претставува линеарна функција од волуменот за елуирање V_e .



Слика 3. SEC хроматограм од смеса на стандарди.

7. Врз основа на SEC кривите на Слика 2 и 3, **определи го** V_e на полимерот кој соодветствува на кривата X и искористи го за да го **процениш** степенот на полимеризација m на вториот блок. **Детално прикажи ги** пресметките; може да користиш калкулатор или да конструираш график.

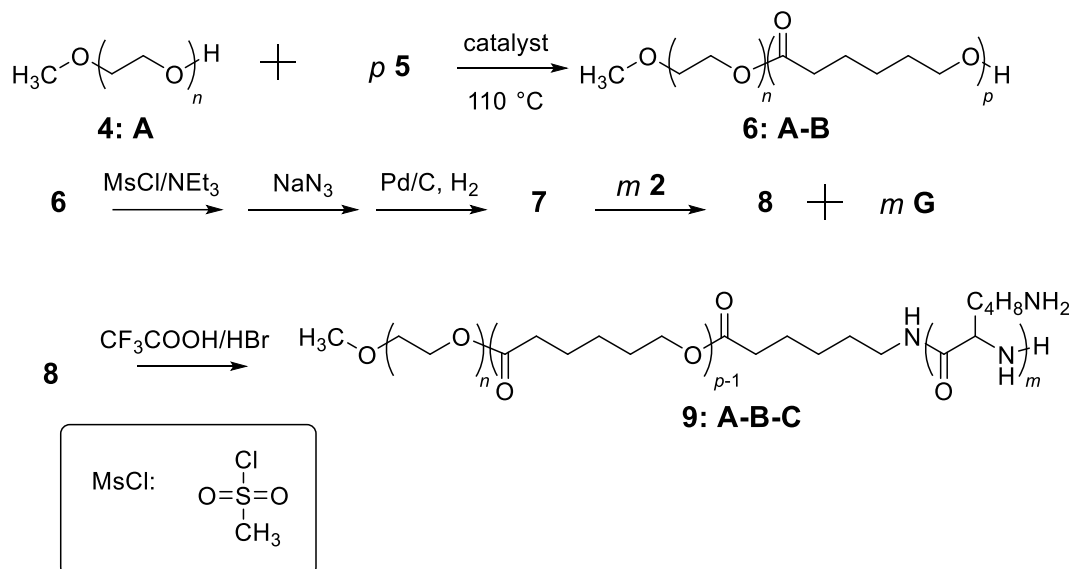
$V_e =$ mL



$m =$

Синтеза на кополимер од три блока

Кополимер од три блока **9** може да се синтетизира преку воведување на среден блок, **B**, за што се користи мономерот **5**.



8. Нацртај ги структурите на **5**, **7** и **8**.

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

7 (се издвојува гас во последниот чекор)

8

9. Амфифилните блок кополимери, како **9: A-B-C**, може да најдат примена во медицината како носачи на лекови, поради својството самите да се здружуваат во мицели, во вода при pH = 7. Штиклирај го својството кое одговара на блокот од кополимерот. Нацртај шема на мицелата која содржи 4 полимерни синцири.

A: ☐ хидрофобен

☐ хидрофилен

B: ☐ хидрофобен

☐ хидрофилен

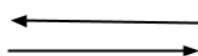
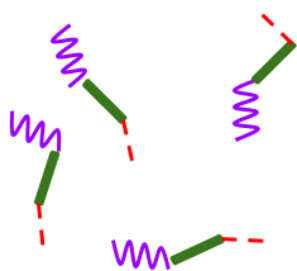
C: ☐ хидрофобен

☐ хидрофилен

A 

B 

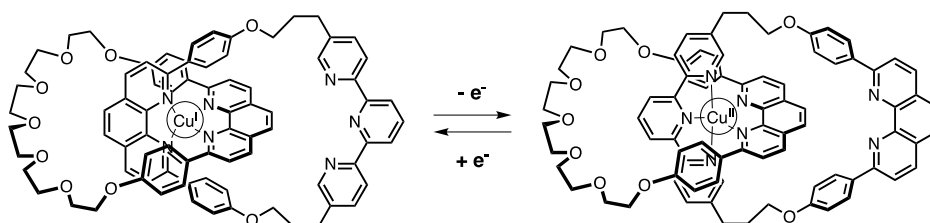
C 



Проблем	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Вкупно
Т7 6 %	Поени	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Освоени												

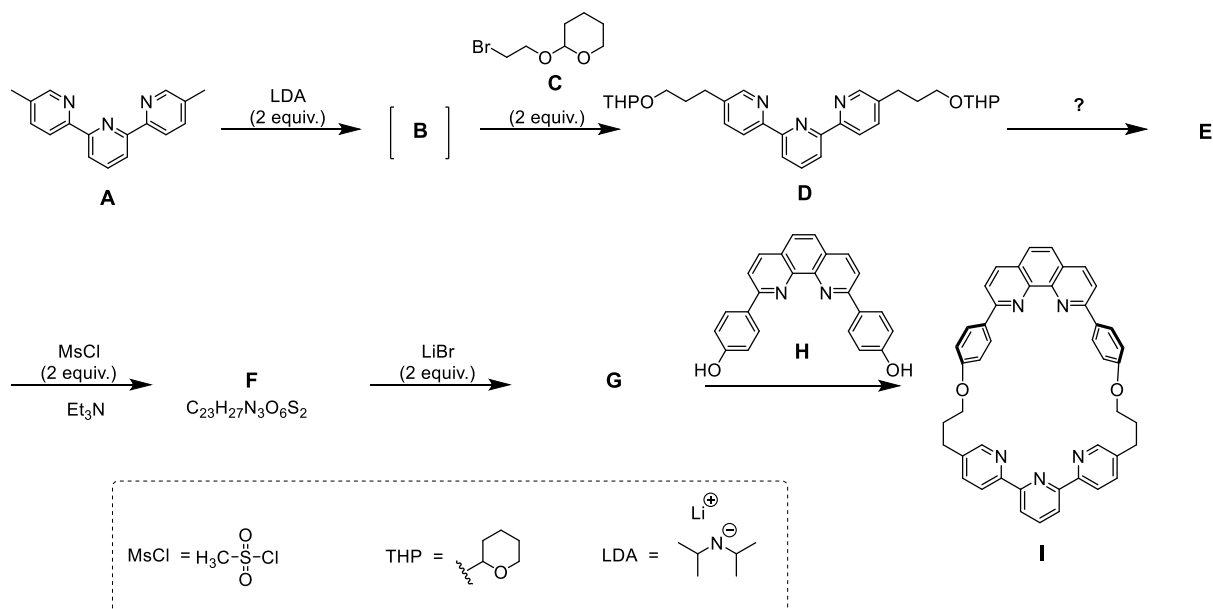
Проблем Т7: Движење на прстенот во [2]катенан

Во 2016 година е доделена Нобелова награда за хемија на J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart и B. L. Feringa „за дизајн и синтеза на молекуларни машини“. Пример за тоа е [2]катенан, молекула која содржи два преплетени прстени (како алки во синџир). Во овој систем едната макроциклична структура содржи фенантролин (бидентатен лиганд), а втората содржи два лиганди: фенантролин и терпиридин (тридентатен лиганд). Бакарниот јон е координиран со еден од лигандите во секој макропрстен. Во зависност од оксидациската состојба на бакарот (+I или +II), можни се две конфигурации (Слика 1).



Слика 1. Мултистабилност на прстените во [2]катенан.

Прикажана е синтезата на макропрстенот (макроциклична структура):



1. Нацртај ја структурата на **B**.

B

2. **Нацртај ги** структурите на **E**, **F** и **G**.

E

F

G

3. Од наведените реакциони услови, **избери** кој(и) може да дадат **E** оа **D**:

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

4. Од синтетска гледна точка, MsCl са користи за добивање на:

- ☐ заминувачка група
- ☐ заштитна група
- ☐ деактивиращка група
- ☐ насочувачка група

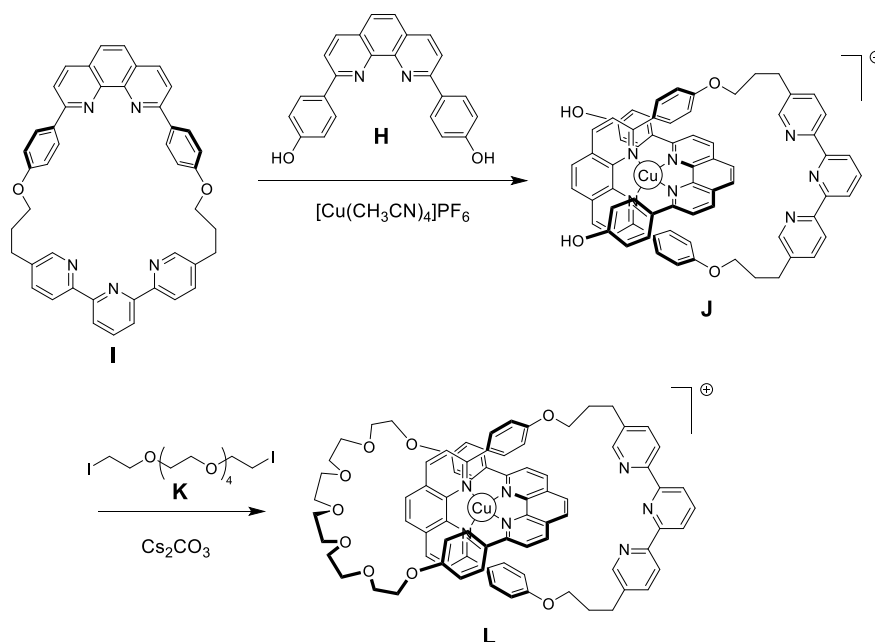
5. **G** се добива при реакција меѓу **F** и LiBr во ацетон. Оваа реакција е:

- ☐ електрофилна ароматична супституција
- ☐ нуклеофилна ароматична супституција
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Нацртај ја** 3D структурата на преодната состојба за реакцијата $F \rightarrow G$. Илустрирај на еден реакционен центар. Јаглеродната низа може да ја претставиш со R.

Преодна состојба:

Синтезата на [2]катенан **L** се одвива според шемата за образување на комплекс со бакар:



7. **Напиши ја** електронската конфигурација на $Cu(0)$ во неговата основна состојба. Наведи ја оксидационата состојба на Cu во комплексот **J** и напиши ја електронската конфигурација на Cu во слободниот јон кој одговара на **J**.

Електронска конфигурација на $Cu(0)$:

Оксидациона состојба на Cu во **J**:

Електронска конфигурација на Cu во **J**:

8. **Означи ја** геометријата на бакарниот јон во **L**. Под претпоставка дека геометријата на лигандите околу центарот сѐ бакар е идеална, **нацртај ги** електронските нивоа на d орбиталите под влијание на кристалното поле. **Пополни ги** орбиталите во дијаграмот. **Напиши ја** максималната вредност на спинот (S) за овој комплекс.

Геометријата на Cu во **L** е:

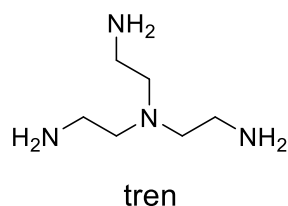
- ☐ Октаедарска
☐ Тетраедарска
☐ Квадратно планарна
☐ Тригонално бипирамидална

Цепење и пополнување на d орбиталите:

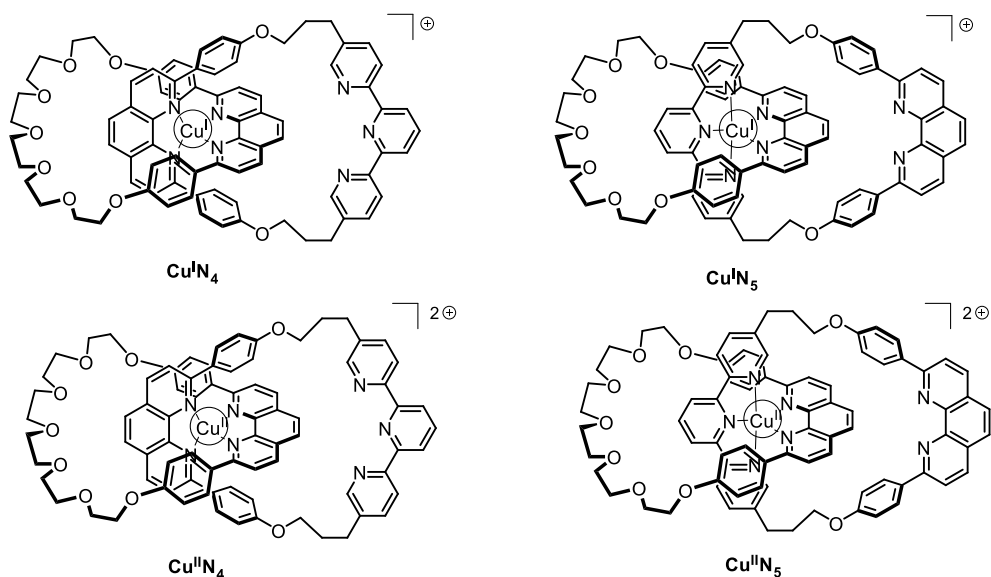
$S =$

9. **Кое(и)** од наведените соединенија може да го отстрани бакарниот јон **L** за дв сг добие слободен [2]катенан:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



Кај [2]катенан **L**, јонот на бакар постои во две оксидациски состојби (+I) или (+II) и секоја од нив покажува различна координациона сфера (тетра- или пента-координирани, соодветно).



Стабилноста на Cu(I) комплексите може да се претпостави преку споредување на нивните електронски структури со таа на идеален гас.

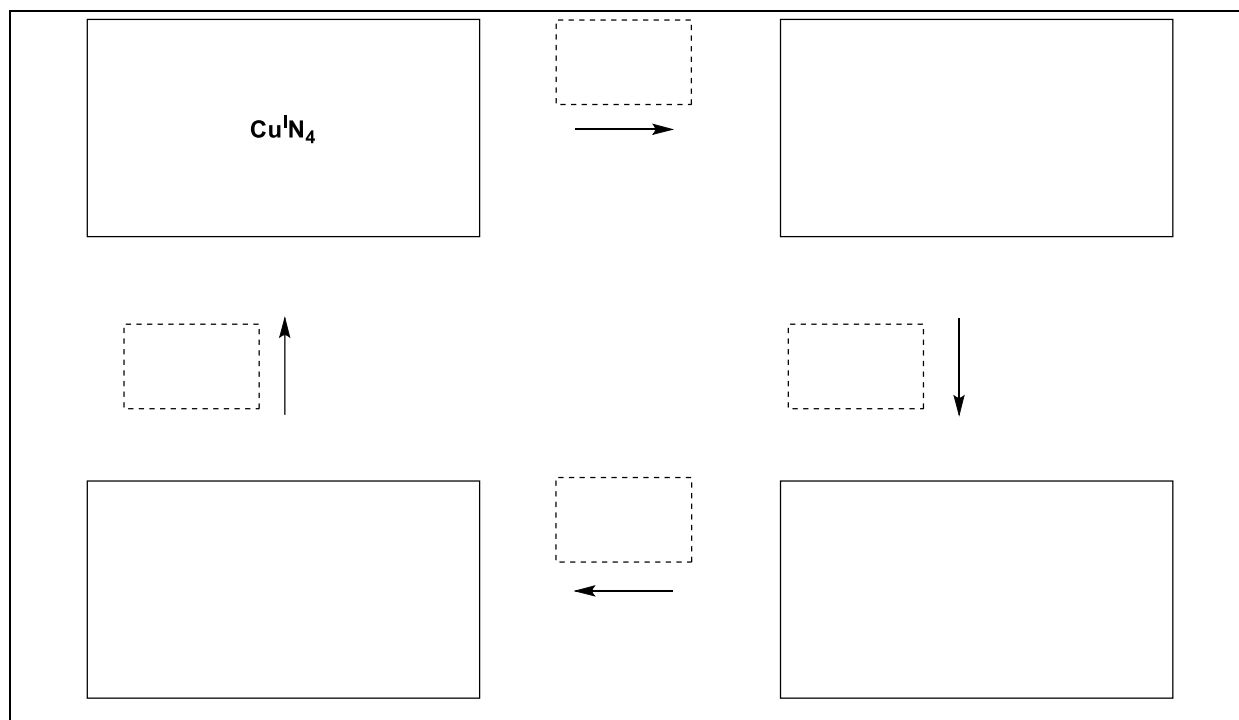
10. Дополни и штиклирај:

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ комплексот има ... електрони во координационата сфера на металот.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ комплексот има ... електрони во координационата сфера на металот.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ комплексот е ☐ повеќе / ☐ помалку стабилен од $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ комплексот.

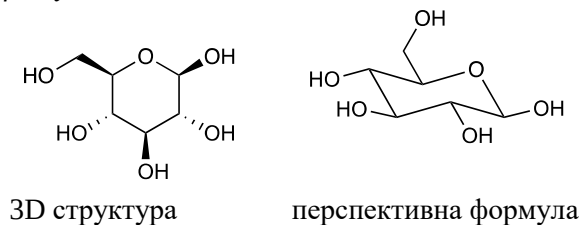
11. Во квадратчињата со полни линии внеси ги ознаките на комплексите од Слика 2. Дополни ја секвенцата за да се постигне електрохемиска контрола на системот. Во квадратчињата со испрекинати линии внеси ги ознаките:  (ротација), $+\text{e}^-$ или $-\text{e}^-$.



Проблем	Прашање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
Т8 6 %	Посни	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Освоени																

Проблем Т8: Идентификација и синтеза на инозитол

Во овој проблем, „3D структура“ и „перспективна формула“ ги дефинираме како што е прикажано на примерот за β -глюкоза на следнава слика.



Инозитолите претставуваат циклохексан-1,2,3,4,5,6-хексоли. Некои од овие 6-члени карбоциклически соединенија, особено мио-инозитол, се вклучени во голем број биолошки процеси.

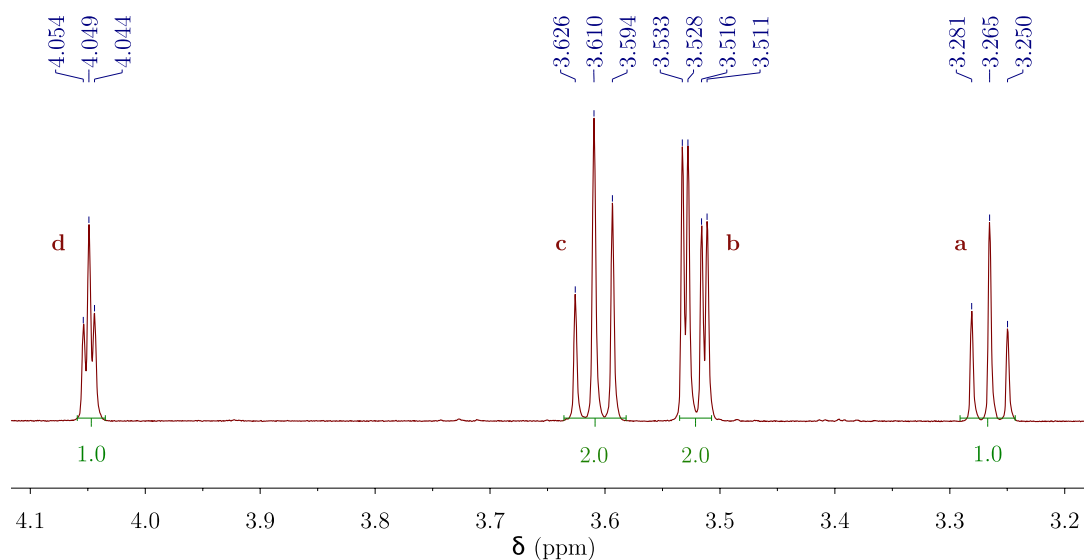
Структура на мио-инозитол

1. Нацртај ја структурната формула на инозитолите, без стереохемиски детали.

Оваа класа на молекули има 9 различни стереоизомери, вклучувајќи ги и енантиомерите.

2. Нацртај ги 3D структурите на двата оптички активни стереоизомери.

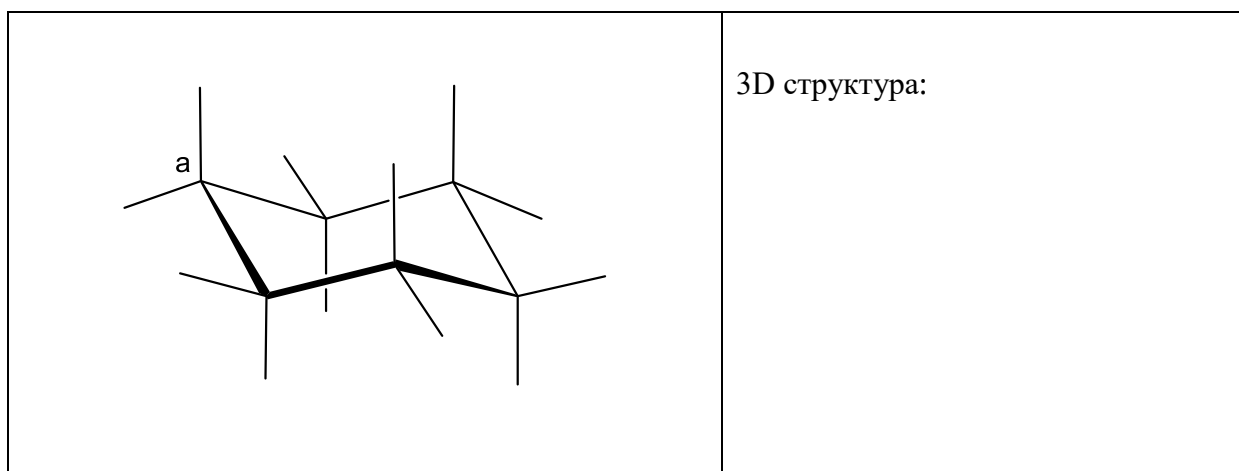
Изучувана е структурата на специфичниот инозитол, наречен мио-инозитол. Доминантен е само еден од конформерите со коформација на столица, чија структура може да се определи според ^1H NMR спектарот. Спектарот даден подолу е добиен на 600 MHz во D_2O . Други сигнали од ова соединение во спектарот не се забележуваат. Резултатите од интегрирањето се наведени под секој сигнал во спектарот.



3. **Напиши ја** молекулската формула на мио-инозитолот, имајќи ги предвид растворувачот во кој е снимен ^1H NMR спектарот и бројот на протони што се забележуваат во него.

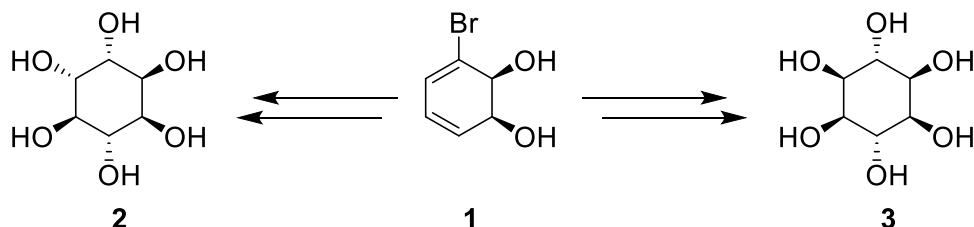
4. Врз основа на бројот и интегрирањето на сигналите од протоните, **напиши го** бројот на рамнина(и) на симетрија кој(и) постојат кај оваа молекула.

5. **Комплетирај ја** перспективната формула на најстабилната конформација на мио-инозитол. Потоа, **одбележи го** секој водород со буквите (**a**, **b**, **c** или **d**) соодветно на NMR спектарот даден претходно. Протонот **a** мора да биде на јаглеродот **a** во следната слика. **Нацрај ја** неговата 3D структура.



Синтеза на инозитоли

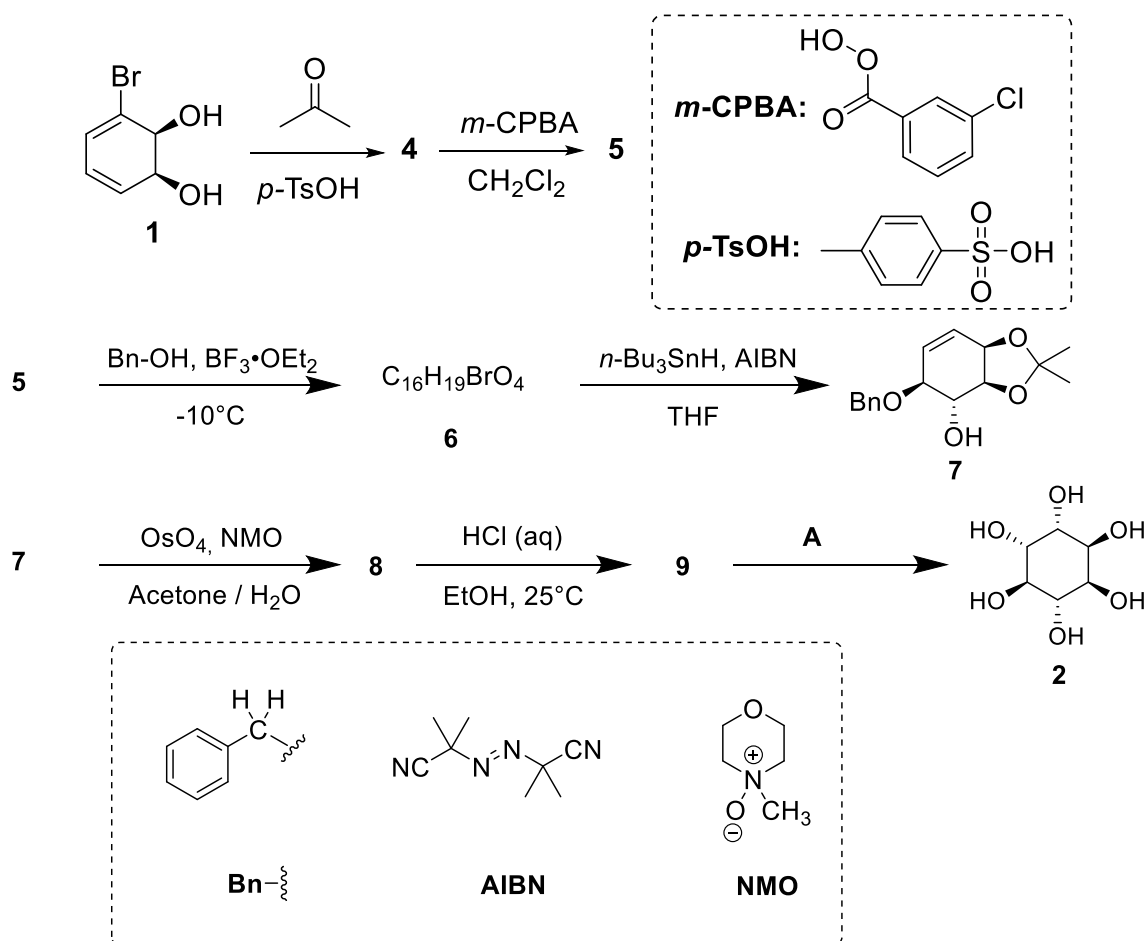
За медицински цели, потребно е да се синтетизираат некои инозитол фосфати во макроскала. Ќе ја проучиме синтезата на инозитол **2** од бромодиол **1**.



6. **Одбери ја(ги)** точната поврзаност(и) меѓу структурите нб **2** и **3**.

- ☐ енантиомери
☐ епимери
☐ дијастереоизомери
☐ атропоизомери

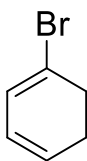
Инозитолот **2** може да се добие од соединението **1** во 7 чекори.



7. **Нацртај ја** 3D структурата на **4**.

4

8. Реакцијата при која се добива **5** се одвива на двојната врска со најголема електронска густина. Земи ја во предвид структурата на 1-бромо-1,3-циклохексадиен, која е дел од структурата на **4**. **Заокружи ја** двојната врска со најголема електронска густина. **Претстави ги** електронските ефекти кои се должат на присуството на бромот на две одделни структури.



9. **Нацртај ја** 3D структурата на најзастапениот дијастереоизомер **5**.

5

10. **Напиши го** бројот на можни стереоизомери на **5**, што може да се добијат при оваа синтеза, тргнувајќи од чист енантиомер на соединението **1**.

11. Во чекорот **5** → **6**, може да се добие уште еден продукт со иста молекулска формула, **6'**. **Нацртај ги** 3D структурите на **6** и **6'**.

6

6'

12. **Нацртај ги** 3D структурите на **8** и **9** (нивните најзастапени дијастереоизомери).

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

13. **Одбележи ги** вистинските услови **A** за добивање на **2**.

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

14. Доколку во соединението **1** не е присутен бром, може да се добие уште еден стереоизомер на **2**. Имајќи предвид дека стереоселективноста на реакциите во оваа синтеза останува непроменета и дека во следните чекори вклучуваат ист број на еквиваленти со **2**, **нацртај ја** 3D структурата на овој стереоизомер и **определи** која е неговата поврзаност са структурата **2**.

- ☐ енантиомери
☐ епимери
☐ дијастереоизомери
☐ атропоизомери

15. При синтезата на **2** од **1**, **одбележи го(ги)** чекорот(ите) при кои се отстранува заштитната или насочувачка група(и).

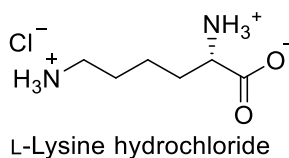
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Проблем	Прашања	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Вкупно
Т9 7 %	Поени	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Освоени														

Проблем Т9: Синтеза на левобупивакаин

Дел I.

Локалниот анестетик бупивакаин (во трговија Marcaine) се наоѓа на листата оновни лекови на Светската Здравствена Организација. Иако лекот моментално се користи како рацемска смеса, потврдено е дека еден од енантиомерите на бупивакаин, левобупивакаин, е помалку кардиотоксичен, според тоа и побезбеден од рацематот. Левобупивакаин може да се синтетизира од аминокиселината L-лизин.



- Одбележи ја** апсолутната конфигурација на хиралниот центар во молекулата на L-лизин хидрохлорид и **потврди го** твојот одговор преку подредување на супституентите според нивниот приоритет.

Конфигурација:	Приоритет 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

- Префиксот L во L-лизин се однесува на релативната конфигурација. **Штиклирај го** точниот исказ:

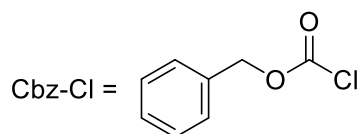
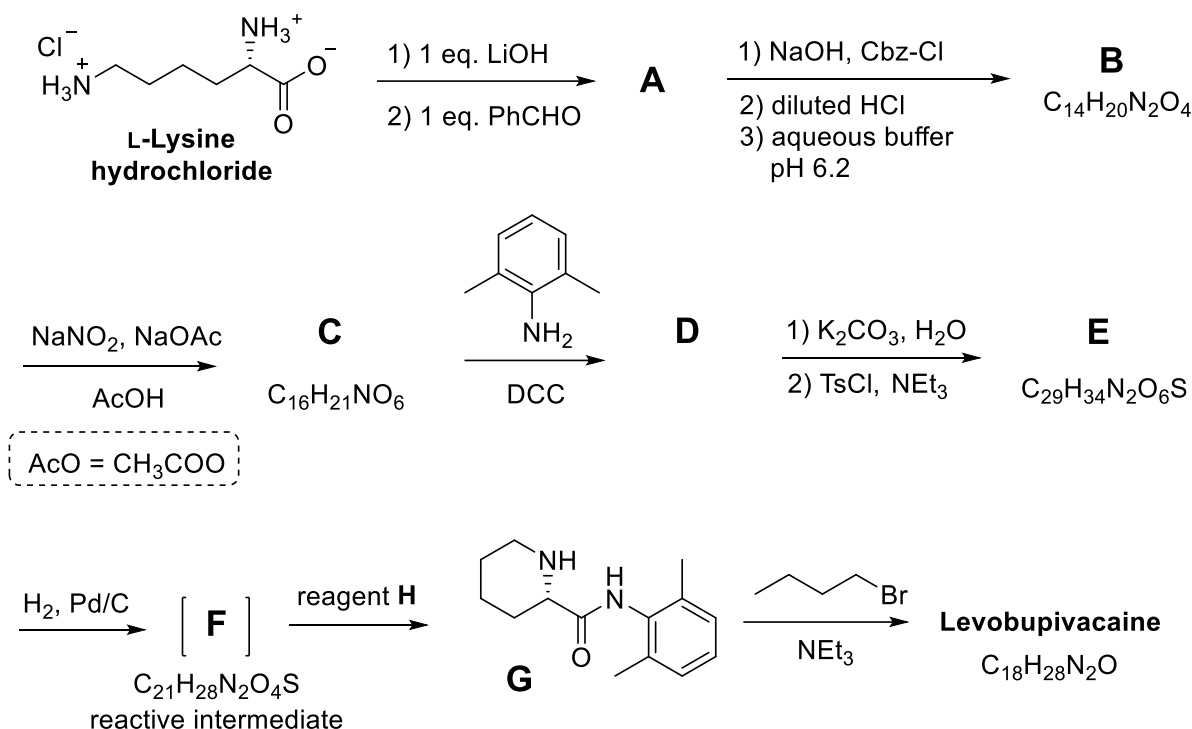
☐ Сите L-аминокиселини во природата се леворотаторни. ☐ L-аминокиселините во природата може да бидат леворотаторни или десноротаторни. ☐ Сите L-аминокиселини во природата се (S). ☐ Сите L-аминокиселини во природата се (R).

Најчесто, сакаме само една од amino групите во L-лизин да стапува во реакција. Воден раствор на Cu^{2+} сол во вишок на хидроксид, може селективно да ја маскира реактивноста на една од amino групите. Откако ќе се образува комплекс, во реакција стапува само некомплексираниот NH_2 група.

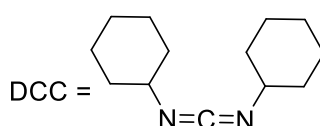
- Имајќи предвид дека L-лизинот се однесува како бидентатен лиганд и дека за еден Cu^{2+} јон се координираат две молекули L-лизин во воден раствор на хидроксид, **нацртај ја** структурата на интермедијарниот комплекс.

Комплекс:

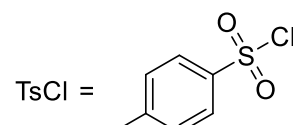
За среќа, при синтезата на левобупивакаин дадена подолу, истата аминокислотна група реагира и без присуство на Cu^{2+} сол.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Оттука па натаму, може да ги користиш кратенките дадени во шемата погоре.

4. **Нацртај ја** структурата на соединението **A**, внимавајќи на неговата стереохемија.

A

5. Трансформацијата на L-лизин во **A** претставува (**одбележи гв** точниот одговор(и)):

- ☐ енантоселективна реакција.
☐ енантоспецифична реакција.
☐ региоселективна реакција.

6. **Нацртај ги** структурите на соединенијата **B–F**, внимавајќи на стереохемијата.

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. Која е улогата на DCC в трансформацијата **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Заштитна група за amino групата.
- ☐ Заштитна група за хидроксилната група.
- ☐ Активирачки агенс за образување на амидна врска.

8. TsCl се употребува во синтезата за дв овозможи:

- ☐ Нуклеофилна супституција на amino групата.
- ☐ Електрофилна супституција на amino групата.
- ☐ Нуклеофилна супституција на хидроксилната група.
- ☐ Електрофилна супституција на хидроксилната група.

9. **Одбележи ги** сите можни реагенси кои може да се употребат како реагенси **H**:

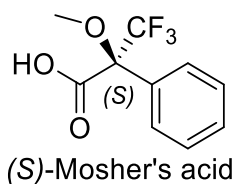
- | | |
|---|---|
| ☐ разредена HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ разреден KMnO ₄ | ☐ разреден NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Нацртај ја** структурата на левобупивакаин, внимавајќи на стереохемијата.

Левобупивакаин C₁₈H₂₈N₂O

Дел II.

За синтезата на левобупивакаин е потребно да се користи чист енантиомер L-лизин. Вообичаен метод за потвдување на енантиомерната чистота на аминокиселините е нивната трансформација во амиди со употреба на Мошерава киселина (подолу е дадена е структурата на (S) изомерот).



11. **Нацртај ја** структурата на амидот кој се образува при дериватизација на α-амино групата на L-лизин со (S)-Мошерава киселина. Јасно прикажи ја стереохемијата на секој хирален центар.

12. **Колку продукти** ќе се образуваат од рацемска смеса на лизин и (S)-Мошерава киселина (имајќи предвид дека само α-амино групите на лизин се дериватизираат)?

- | |
|---|
| ☐ Два дијастереоизомери. |
| ☐ Четири дијастереоизомери. |
| ☐ Рацемска смеса од два енантиомери. |
| ☐ Четири соединенија: два енантиомери и два дијастереоизомери. |

13. **Избери метод(и)** кој(и) можеш да го(и) употребиш за квантитативно определување на енантиомерната чистота на лизин па неговата дериватизација со (S)-Мошерава киселина:

- | |
|---|
| ☐ NMR спектроскопија. |
| ☐ Течна хроматографија. |
| ☐ Масена спектрометрија. |
| ☐ UV-vis спектроскопија. |