



Общи указания



Пишете само с химикалка. Трябва да използвате непрограмируем калкулятор.

Теоретичното изпитно задание съдържа **63 страници**, които не включват общите указания.

Изпитът има **9 задачи**.

Имате **5 часа**, за да решите задачите.

Започнете работа, когато чуете командата **СТАРТ**.

- Всички резултати трябва да бъдат написани с химикалка в съответните боксове в **answer sheets**. Използвайте гърба на листата от изпитното задание като чернова. Не забравяйте, че написаното извън очертанията на боксовете няма да бъде оценявано.
- Напишете съответните изчисления в съответстващите им боксове, когато е необходимо. Максимален брой точки ще получите за верни отговори, само когато сте показали как сте стигнали до тях.
- Квесторът ще ви предупреди, когато са останали **30-минути** до обявяване на командата **Stop**.
- Вие **трябва да спрете** да работите, когато чуете командата **STOP**. В противен случай, вашият изпит може да бъде анулиран.
- Официалната английска версия на заданието е достъпна при поискване само за пояснения.
- Нямате право да напускате работното си място без разрешение. Ако имате нужда от помощ (счупен калкулятор, трябва да посетите тоалетната и т.н.), вдигнете ръка и изчакайте, докато пристигне квестор.

Успех!

**Задачи & Оценяване**

Задача №	Заглавие	Общ брой точки	% от Общия брой точки
1	Две красавици на Турция: котката Ван и котката Анкара	24	8
2	Историята на реактивоспособния интермедиат	77	10
3	(±)-Coerulescine	51	8
4	Симетрията има значение!	66	10
5	Кония, Морков, Бета-каротен, Витамин А, Имунна система, Зрение	100	14
6	Термодинамика при междузвездно пътуване	80	12
7	Фталоцианини	85	12
8	Съединения на бор и съхранение на водород	58	14
9	Количествено определяне на йони на тежки метали	100	12
	Общо	641	100



Автори

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Редактор

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Физични константи и уравнения

Avogadro's number	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann constant	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Universal gas constant	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Speed of light	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck's constant	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday's constant	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Mass of electron	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standard pressure	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Zero of the Celsius scale	273.15 K
1 picometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Charge of an electron	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Ideal gas equation	$PV = nRT$



Физични константи и уравнения

Enthalpy	$H = U + PV$
Gibbs free energy	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropy change	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, where q_{rev} is heat for the reversible process
Entropy change	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (for isothermal expansion of an ideal gas)
Nernst equation	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energy of a photon	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrated rate law	
Zeroth-order	$[A] = [A]_0 - kt$
First-order	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Second order	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius equation	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Equation of linear calibration curve	$y = mx + n$
Lambert-Beer equation	$A = \varepsilon lc$



Периодична таблица

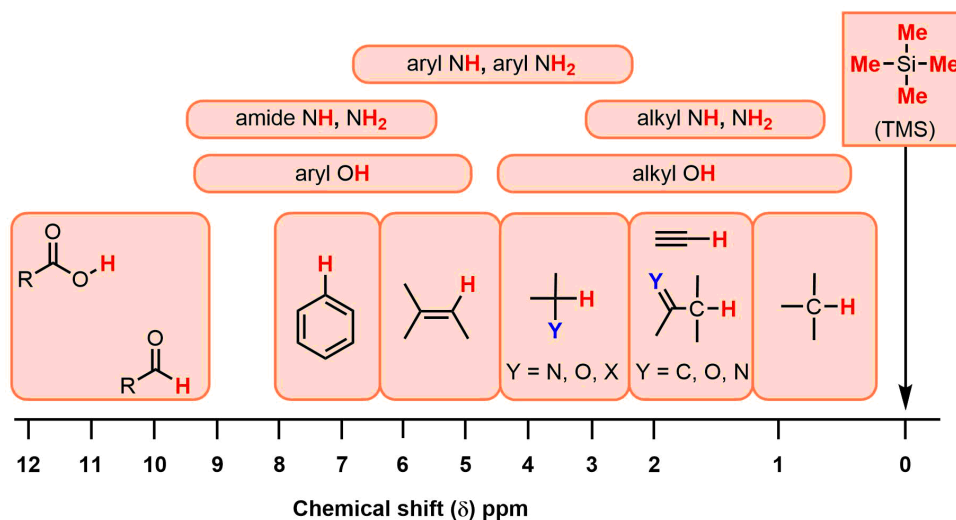
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		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 -

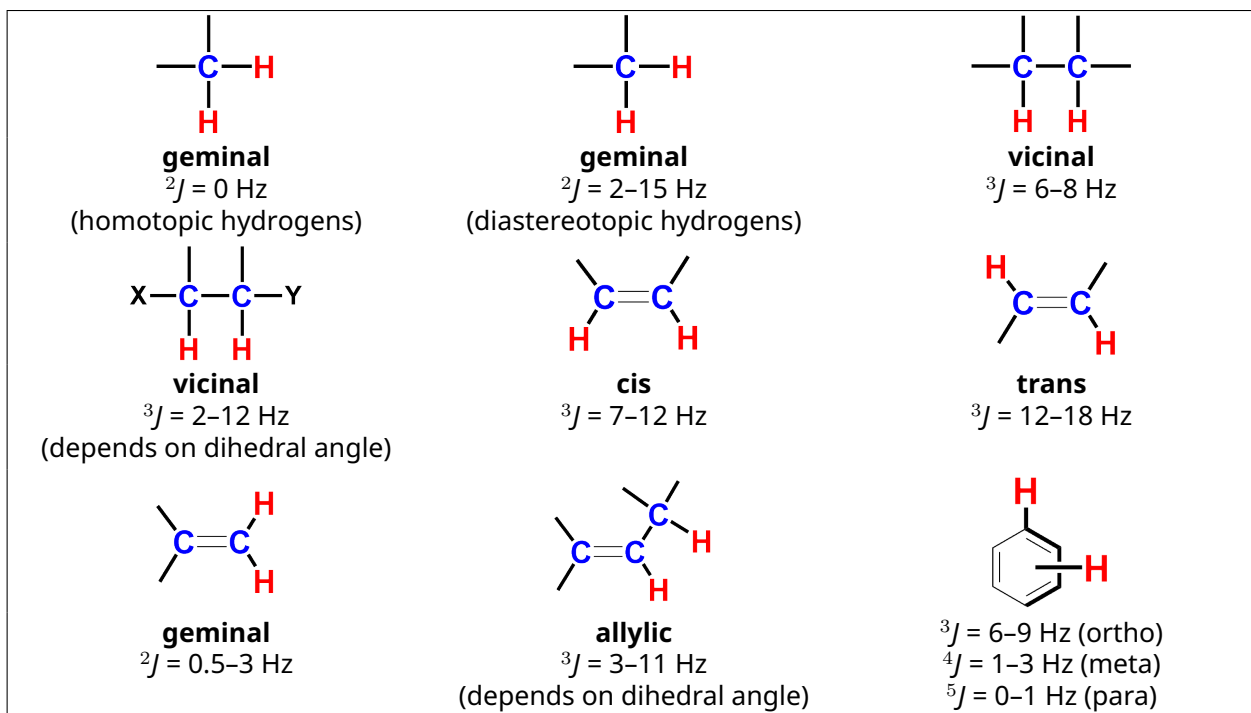


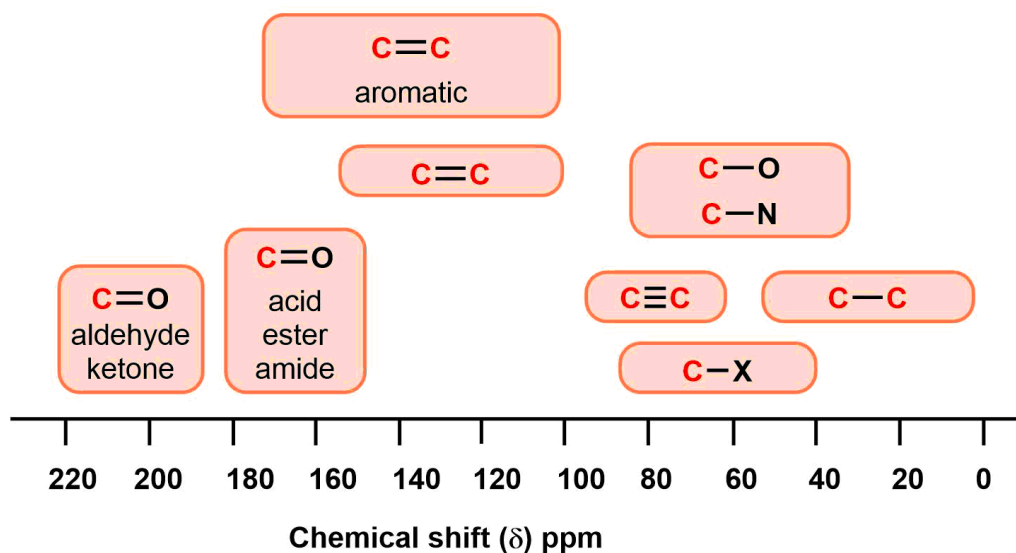
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

¹H-ЯМР Химични отмествания

Типични константи на свързване



¹³C-ЯМР Химични отмествания



ИЧ Абсорбционни честоти

Функционална група	Тип на вибрация	Честота на абсорбция (cm^{-1})	Интензитет
Alcohol			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600-3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700-3500	strong, sharp
C-O	(stretch)	1150-1050	strong
Alkane			
C-H	stretch	3000-2850	
	bending	1480-1350	variable
Alkene			
=C-H	stretch	3100-3010	medium
	bending	1000-675	strong
C=C	stretch	1680-1620	variable
Alkyl Halide			
C-F	stretch	1400-1000	strong
C-Cl	stretch	800-600	strong
C-Br	stretch	600-500	strong
C-I	stretch	500	strong
Alkyne			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
$\text{C}\equiv\text{C}$	stretch	2260-2100	variable, not present in symmetrical alkynes



ИЧ Абсорбционни честоти

Amine			
N-H	stretch	3500-3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C-N	stretch	1360-1080	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
Aromatic			
C-H	stretch	3100-3000	medium
C=C	stretch	1600-1400	medium-weak, multiple bands
Carbonyl			
C=O	stretch	1820-1670	strong
Acid			
C=O	stretch	1725-1700	strong
O-H	stretch	3300-2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320-1210	strong
Aldehyde			
C=O	stretch	1740-1720	strong
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	medium, two peaks
Amide			
C=O	stretch	1690-1640	strong
N-H	stretch	3500-3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640-1550	



ИЧ Абсорбционни честоти

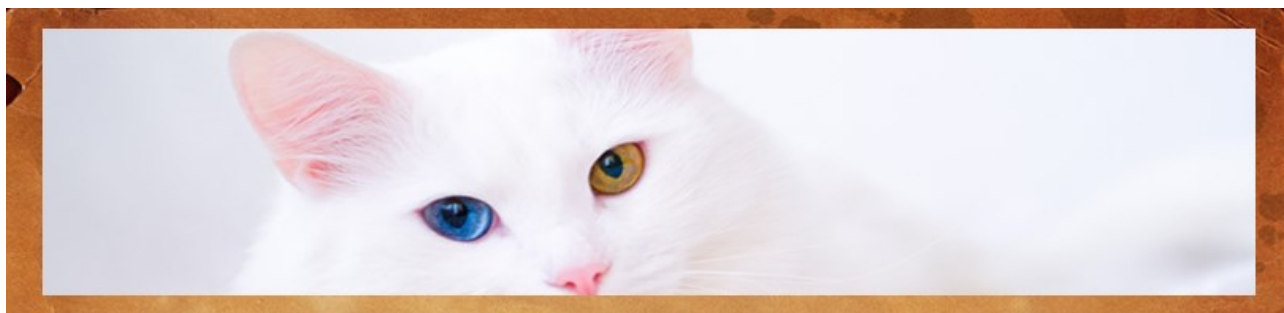
Anhydride			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	two bands
Ester			
C=O	stretch	1750-1735	strong
C-O	stretch	1300-1000	two bands or more
Ketone			
acyclic	stretch	1725-1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
α, β -unsaturated	stretch	1685-1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700-1680	strong
Ether			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	strong
Nitrile			
C $\equiv$ N	stretch	2260-2210	medium
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	strong, two bands



Q1-1

Bulgarian (Bulgaria)

Две красавици на Турция: котката Ван и котката Анкара



Най-красивата от котките, котката Ван е чиста порода, живееща само в басейна на езерото Ван. Друга ендемична порода котки е котката Анкара. Наричат се ангорски котки. Най-важната им характеристика са двата им различни цвята на очите.

Van cat

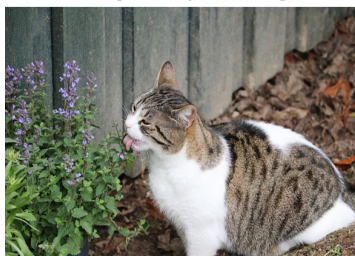


Ankara cat

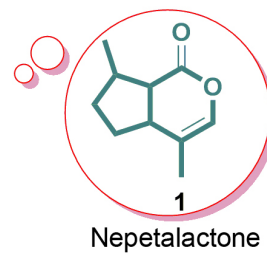
*Nepeta cataria* (catnip)

Точно като хората, котките понякога могат да бъдат стресирани и разгневени. Както мелатонинът прави хората щастливи, стресът на котките може да бъде намален и те могат да бъдат щастливи благодарение на природен продукт. **Nepetalactone** е органично съединение, изолирано от билката *Nepeta cataria*, което действа като атрактант при котките. **Nepetalactone** е бициклично монотерпеноидно съединение с десет въглеродни атоми, получено от изопрен, съдържащо два кондензирани пръстена: циклопентан и лактон.

Cat eating catnip in the garden

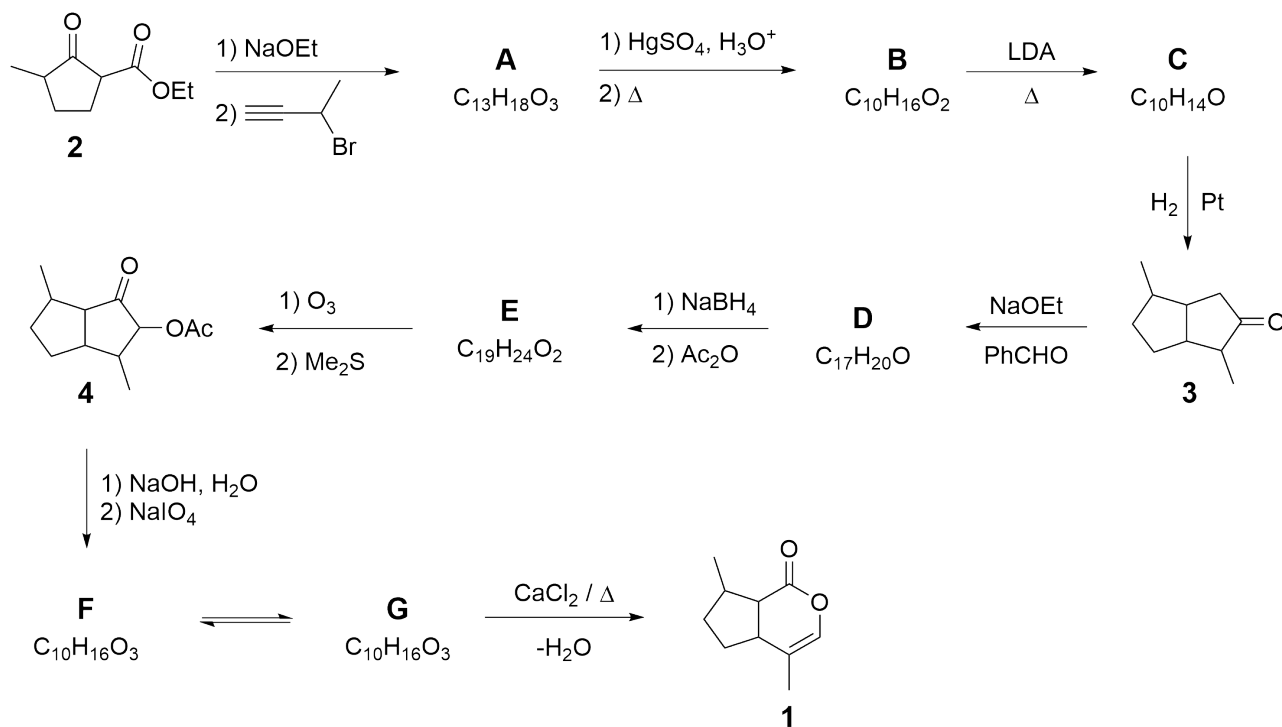


Cat's dream





Тотален синтез на nepetalactone:



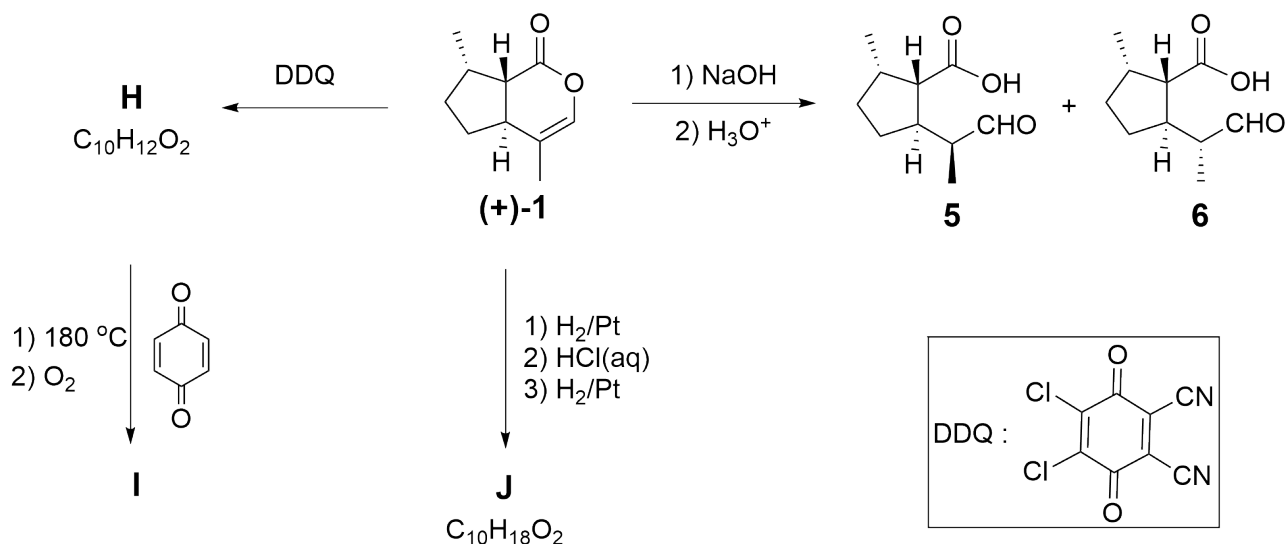
- 1.1** Горната схема описва тоталния синтез на nepetalactone. 14.0pt
Напишете структурните формули на съединенията **A-G**, без да отчитате стереохимичните детайли.

Жокери:

- Съединението **A** има интензивна и остра ивица при 3300 cm^{-1} в ИЧ спектъра.
- **A**, **B** и **F** са моноциклични, докато **C**, **D**, **E** и **G** са бициклични съединения.
- **F** има един дублет $\sim 9.8\text{ ppm}$ в 1H -ЯМР спектъра.



Реакции на nepetalactone:



Горната схема включва няколко реакции на един от изомерите на nepetalactone **1**, който е енантиомерно чист. Три от продуктите на реакциите - **5**, **6**, и **J** се използват като репеленти срещу насекоми в индустрията.

- 1.2** За връзката между **5** и **6** кое(и) от следното(ите) твърдение(я) е(са) вярно(и)? **Отбележете с тикче** верния(ите) отговор(и) в квадратчето(та) в answer sheets. 4.0pt

Реакцията на **1** с DDQ дава силно спрегнатото съединение **H**. Освен това, термично иницирираната реакция на съединението **H** с *p*-quinone дава **I** с молна маса 226.28 g/mol.

- 1.3** Напишете структурните формули на **H**, **I**, и **J**, като означите стереохимията им. 6.0pt

Жокери:

- По време на образуването на **I** последователно протичат перициклени реакции и окислителна реакция (заради наличие на O_2), и се образува добре известен газ.
- В ИЧ спектъра на **J** има интензивна и широка ивица в интервала между 3300 и 2500 cm^{-1} .



A1-1

Bulgarian (Bulgaria)

Две красавици на Турция: котката Ван и котката Анкара

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Bulgarian (Bulgaria)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Енантиомери
- ☐ Диастереомери
- ☐ Идентични
- ☐ СтереоиЗОмери

1.3 (6.0 pt)

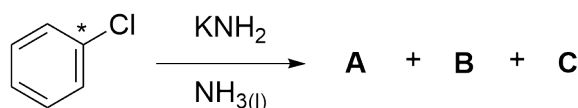
H	I
J	



Историята на реактивоспособния интермедиат

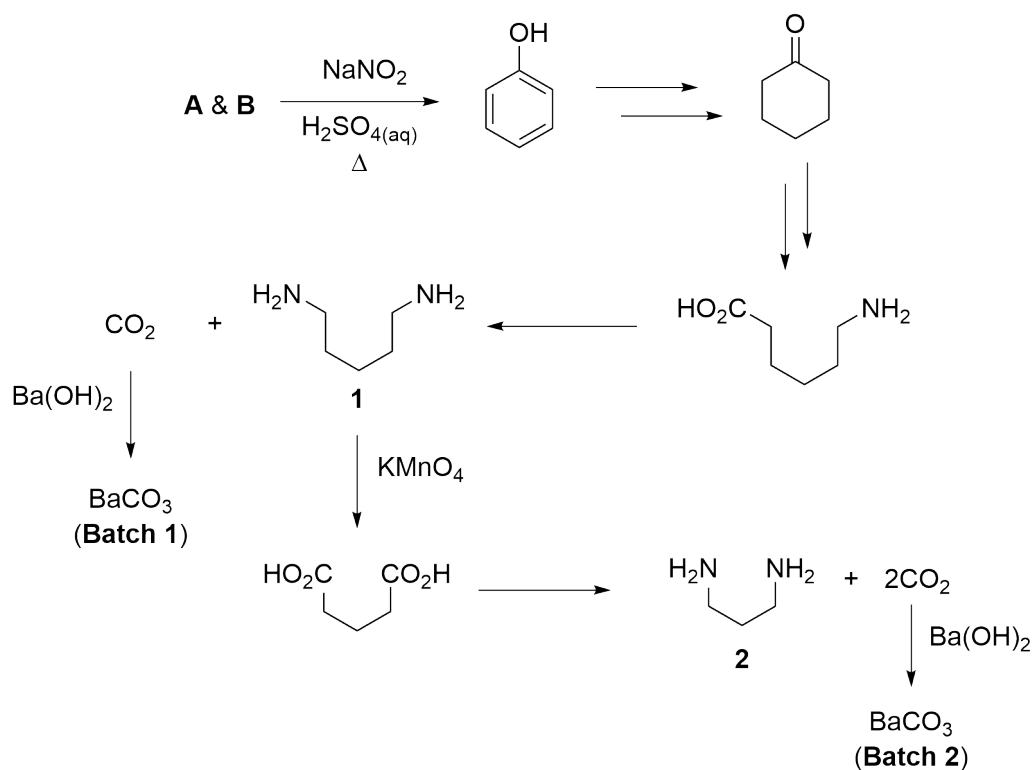
Арините представляват специален клас реактивоспособни интермедиати. Първите експериментални доказателства за структурата на арин (бензин) са направени през 1953 г. от John D. Roberts и съавтори чрез провеждане на елегантен експеримент с използване на белязани атоми.

В такъв експеримент, хлоробензенът, чийто въглероден атом в позиция 1 е белязан с радиоактивния изотоп ^{14}C , реагира с KNH_2 в течен NH_3 и дава почти равни количества от изотопните изомери **A** и **B** и неорганичната сол **C**. Тази реакция протича чрез образуване на ариновия интермедиат **D**.



2.1 Напишете структурните формули на съединенията **A**, **B** и **D**, и дайте формула за **C**. Означете със звездичка (*) позицията на ^{14}C -въглероден(и) атом(и), където е приложимо. 7.0pt

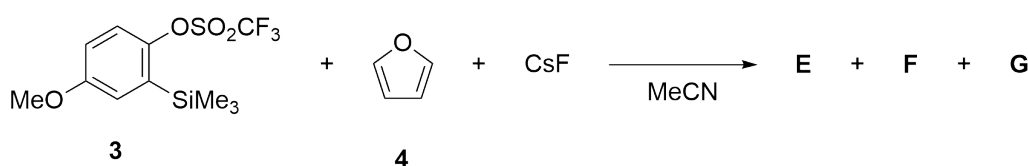
Анализът на ^{14}C -белязаните продукт(и) е проведен чрез експерименти на разпадане (^{14}C -белязаните въглеродни атоми не са показани върху структурите). Изследвани са радиоактивността на интермедиатите и на крайните продукти.





2.2 Поставете тикче в съответните квадратчета в answer sheet за интермедиатите и продуктите, които очаквате да проявяват радиоактивност. 9.0pt

За да се улесни образуването на арин, Kobayashi и сътр. са разработили флуорид-индуциран протокол за генериране на арин. При използването на този метод бензеновото производно **3** реагира с фуран (**4**) в присъствие на CsF, което води до получаване на **E**, **F** и **G**.



- Елементният анализ, получен при изгарянето на **E**, показва следното съдържание: 75.8% въглерод, 5.8% водород и 18.4% кислород.
- В ^1H -ЯМР спектъра на **E** няма протон, който да може да се обмени с D_2O .
- **F** е йонно съединение.

2.3 Определете структурите на **E**, **F** и **G** (без стереохимични детайли). 8.0pt

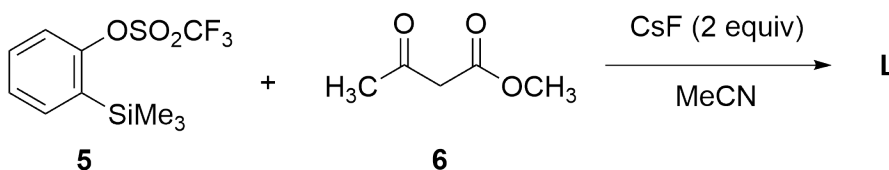
В отсъствие на нуклеофил или улавящ агент, арините могат да претърпят реакции от тип [2+2] циклодимеризация или от тип [2+2+2] циклотримеризация при подходящи условия. Ариновото производно, което се получава при обработка на **3** с един еквивалент CsF в MeCN, може да даде, по принцип, четири различни продукта на димеризация и тримеризация (**H-K**).

- **H** има две равнини на симетрия.
- Очаква се в ^{13}C -ЯМР спектъра на **I** да се появят 21 сигнала.
- **I** и **J** показват m/z стойност от 318.1 в техните мас-спектри.

2.4 Напишете структурните формули на **H-K**. 16pt

Когато **5** реагира с β -кетоестера **6** в присъствие на 2 еквивалента CsF при 80°C , **L** се получава като главен продукт. Данните от ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР спектрите на **L**, снети в CDCl_3 , показват:

- ^1H -ЯМР: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -ЯМР: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





2.5 Напишете структурната формула на **L**.

5.0pt

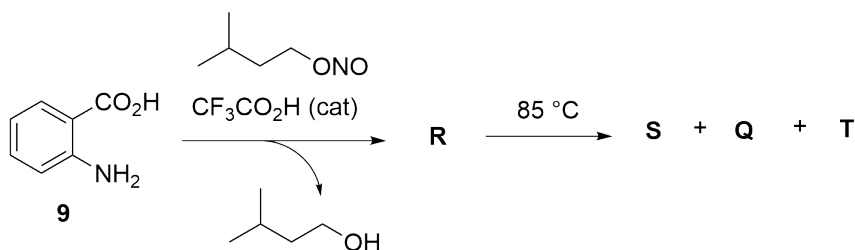
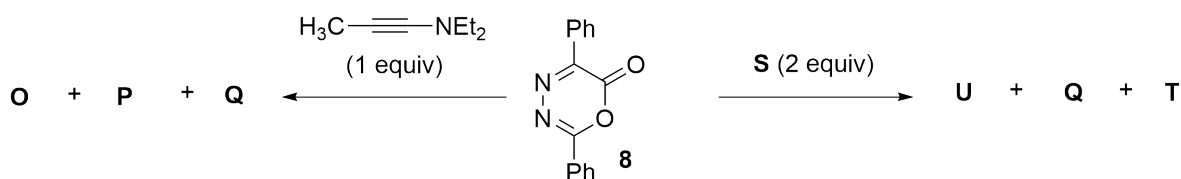
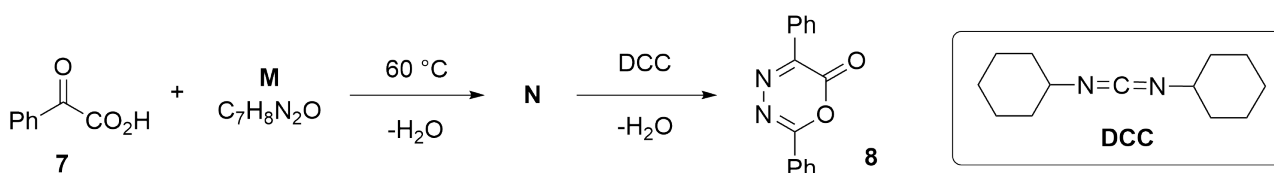
2.6 В реакцията, показана в подусловие **2.5**, кой(и) твърдение(я) в листа с отговори описва(т) ролята на CsF?

4.0pt

- pK_a стойностите за HF и β -кетоестера **6** в диметилсулфоксид (DMSO) са около 15 и 14, съответно.

Показано е, че диазапирановото производно **8** е полезен реагент за изграждане на различни циклични фрагменти. Получаването му от phenylglyoxylic acid (**7**) и използването му в две различни реакции са описани по-долу.

- **Q** и **T** са газове при условията на околната среда.
- **O** и **P** са конституционни изомери.
- **Q** няма никакви сигнали в ИЧ спектъра си.
- Нагряването на 1 mol **R** при 85 °C генерира 1 mol от реактивоспособния интермедиат **S**.
- Реакцията на **8** с два еквивалента **S** дава **U**, **Q** и **T**.



Note:

equiv= equivalent (еквивалент)

cat= catalyst (катализатор)

2.7 Напишете структурните формули на **M-U**.

28.0pt

**Историята на реактивоспособния интермедиат****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Като се има предвид само **A**:

- ☐ Съединение 1
- ☐ BaCO_3 (партида, Batch 1)
- ☐ Съединение 2
- ☐ BaCO_3 (партида, Batch 2)

Като се има предвид само **B**:

- ☐ Съединение 1
- ☐ BaCO_3 (партида, Batch 1)
- ☐ Съединение 2
- ☐ BaCO_3 (партида, Batch 2)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- хидролизира trifluoromethanesulfonate (O_3SCF_3) групата на **5**.
- ☐ F^- атакува $-\text{SiMe}_3$ групата на **5**.
- ☐ F^- действа като база за депротониране на **6**.
- ☐ F^- действа като нуклеофил и атакува естерната група на **6**.



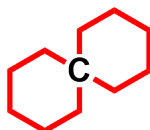
2.7 (28.0 pt)

M	N
O и P	Q
R	S
T	U



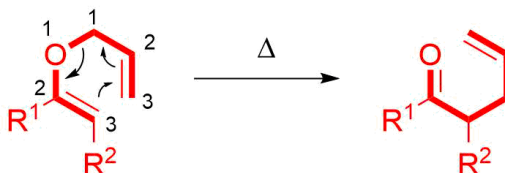
(±)-Coerulescine

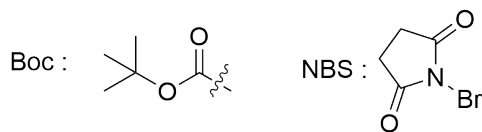
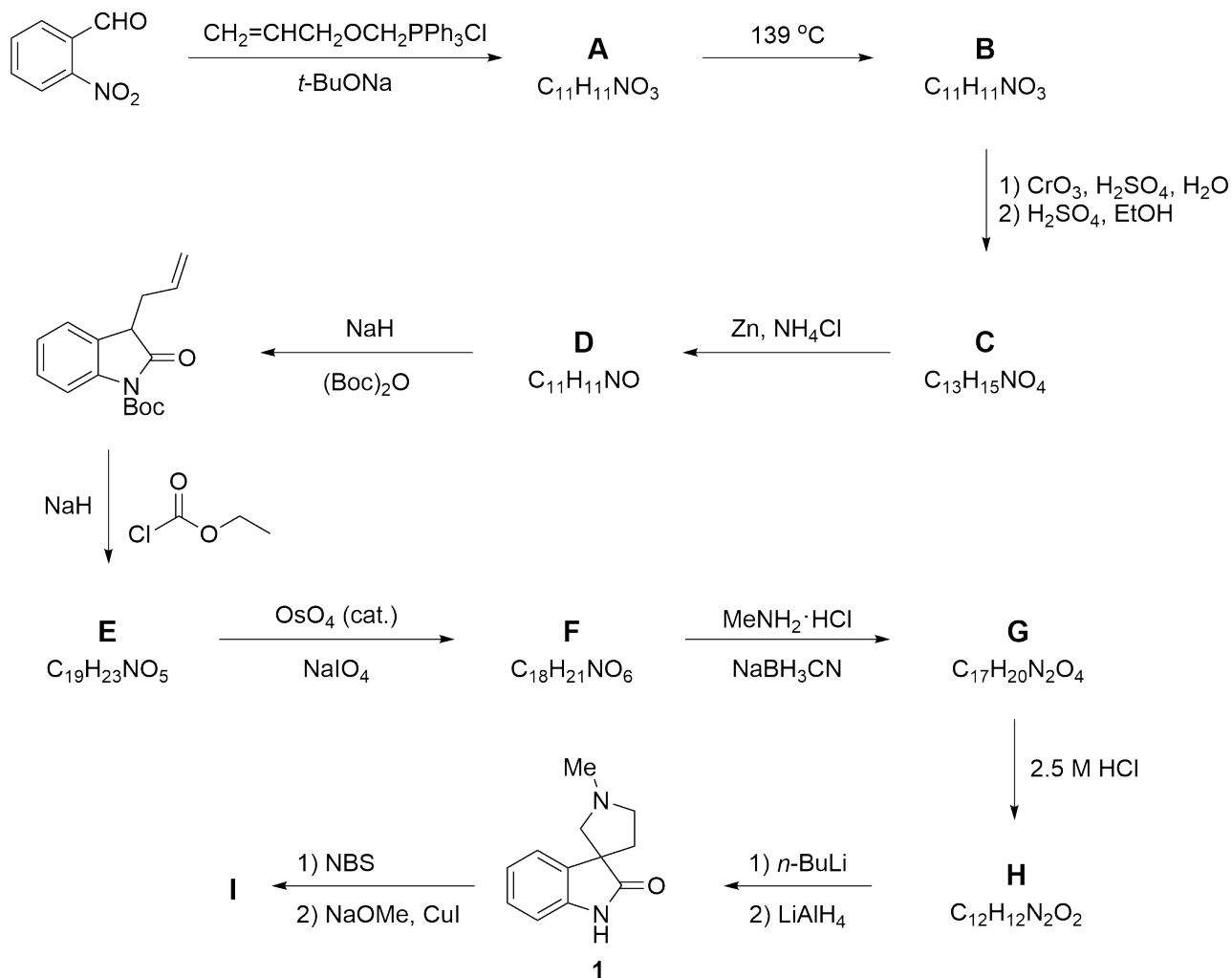
Спиро-съединение обикновено е органично съединение, съдържащо пръстени, свързани помежду си с един общ атом (спироатом), потъмнен на фигурата по-долу. Пръстенната система spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] е структурен фрагмент, включен в състава на няколко цитостатични алкалоиди и синтетични съединения. Coerulescine (**1**) и horsfiline са най-простите членове на прототипите от това подсемейство, които показват разнообразна биологична активност и могат да бъдат синтезирани по пътя, показан по-долу.



Прегрупирането на Клайзен е [3,3]-сигматропна прегрупировка и е реакция за създаване на връзка въглерод-въглерод, при която алилвинилов етер се превръща термично в ненаситено карбонилно съединение, както е показано на схемата по-долу. При нагряване, съединение **A** претърпява Клайзенова прегрупировка и дава карбонилното съединение **B**.

За тази задача, Вашият отговор може да не дава стереохимията на съединенията.







- 3.1 **Напишете** структурните формули на **A** и **B**. 8.0pt
- **A** е неразделима смес от *cis/trans* изомери.
 - **B** има ИЧ абсорбция при 1726 cm^{-1} .

- 3.2 **Напишете** структурните формули за **C**, **D**, **E** и **F**. 16.0pt
- **D-F** имат бициклична структура.

- 3.3 **Изберете** правилната последователност от реакции за превръщането на **F** в **G**. 4.0pt

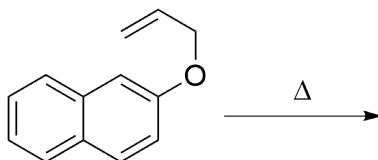
- 3.4 **Напишете** структурните формули на **G** и **H** (и двете са спиро съединения). 8.0pt

- 3.5 **Напишете** структурата на интермедиата, получен при третиране с *n*-BuLi на съпката **H** → **coerulescine (1)**. 5.0pt

Coerulescine (1), при обработка с *N*-bromosuccinimide (NBS), дава бромно производно, което при нагряване със sodium methoxide (натриев метоксид) в присъствие на cuprous iodide дава **horsfiline (I)** с 60% добив.

- 3.6 **Изберете** правилната структура за съединение **I** в съответствие със следните избрани ^1H -ЯМР данни: δ 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm. 5.0pt

- 3.7 При нагряване на алиловия етер на 2 naphthol се инициира сигматропна прегрупировка. **Напишете** структурната формула на главния продукт, изолиран при тази реакция. 5.0pt





(±)-Coerulescine

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Получаване на имин, следвано от редукция и амидиране
- ☐ Амидиране, следвано от получаване на имин и редукция
- ☐ Редукция, следвана от амидиране и получаване на имин

3.4 (8.0 pt)

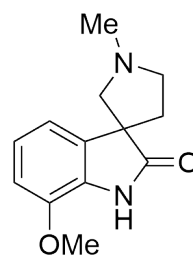
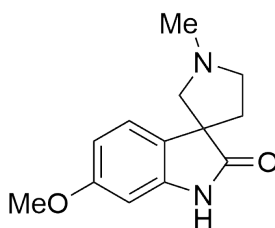
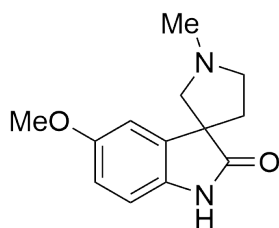
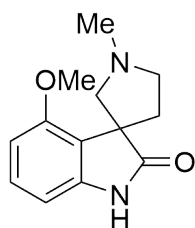
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

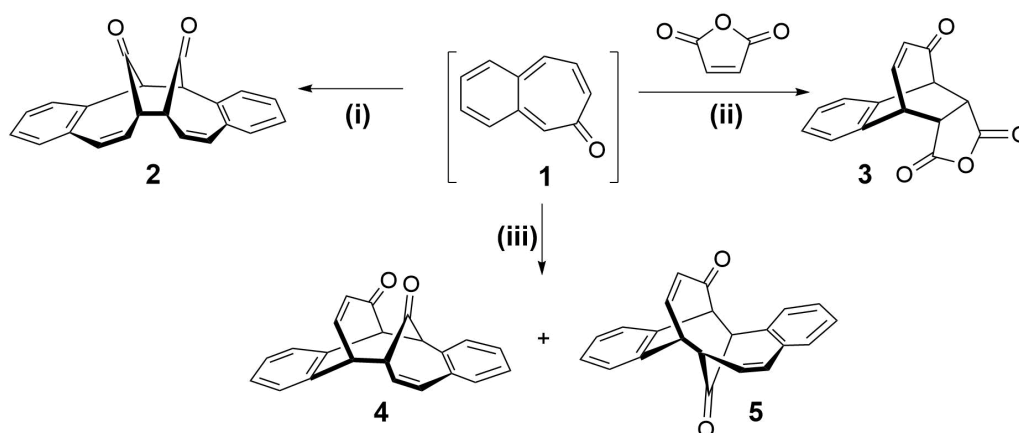


3.7 (5.0 pt)



Симетрията има значение!

В органичната химия има много органични реакции, които протичат през циклично преходно състояние. Тези реакции се определят като перицикленни реакции. Правилата на Woodward-Hoffmann, разработени от Robert B. Woodward и Roald Hoffmann, се използват за рационално обясняване на стереохимичните аспекти и активиращата енергия на перицикленните реакции.



Правила на Woodward-Hoffmann				
	Електроциклични реакции		Циклоприсъединявания	
Брой електрони	Термични (Δ)	Фотохимични ($h\nu$)	Термични (Δ)	Фотохимични ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Конротаторни (con)	Дисротаторни	Неблагоприятни	Благоприятни
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Дисротаторни (dis)	Конротаторни	Благоприятни	Неблагоприятни

4.1 Попълнете таблицата за реакциите (i)–(iii) или продуктите 2–5:

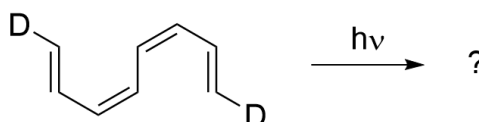
12.0pt

Възможни са три изомера на benzotropone. Макар че са изолирани два от бензотропоновите изомери, 3,4-benzotropone (**1**) не е изолиран. Неговата нестабилност се отдава на *o*-quinoidal структура на **1**, тъй като тя няма секстет от електрони в бензеновия пръстен.

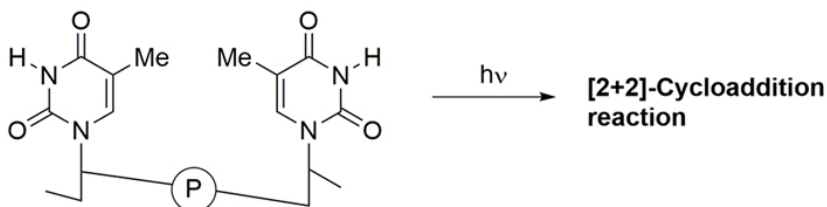
4.2 Напишете структурите на стабилните benzotropone изомери **A** (с 6 сигнала в неговия ^{13}C -ЯМР) и **B** (с 11 сигнала в неговия ^{13}C -ЯМР). 6.0pt



- 4.3 Когато следният тетраен реагира при фотохимични условия, могат да се образуват разрешени по симетрия продукт(и) с три различни размери на пръстена, съгласно правилата на Woodward–Hoffmann. **Отбележете с тикче** правилния отговор във всеки ред. 6.0pt

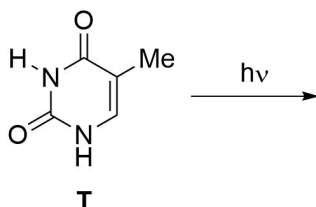


Prof. Dr. Aziz Sancar



През 2015 г. Нобеловата награда по химия беше присъдена съвместно на турския химик Aziz Sancar, шведския химик Tomas Lindahl и американския химик Paul Modrich за техните "изследвания върху механизма на поправка на DNA (ДНК)". Pyrimidine (пиримидин) базите на DNA (ДНК) могат да претърпят фотохимично **[2+2] циклоприсъединяване** (виж фигурата) под действие на UV светлината, която достига до кожата на човека, причинявайки увреждане на DNA (ДНК), което може да доведе до рак на кожата. Изследването на проф. Aziz Sancar е фокусирано върху механизма на поправка на DNA (ДНК) при такъв тип увреждания.

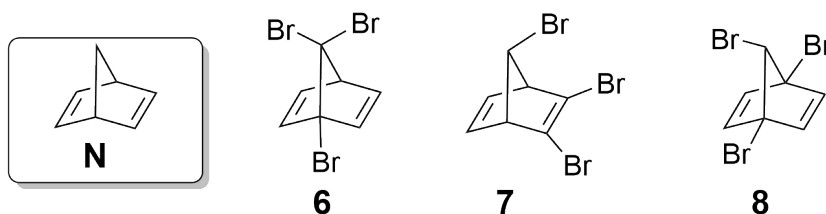
Thymine (тимин, **T**) е една от азотните бази, която може да претърпи подобна фотохимична реакция под действие на UV светлина. Нека приемем, че имаме разтвор на свободен тимин, който е бил подложен на UV облъчване.





- 4.4** Като отчетете стереохимията, напишете структурните формули на **всички възможни продукти** при тази реакция между две свободни молекули тимин (**T**). **Оградете** съединението(ята), което(които) е/са хирални. Достатъчно е да напишете само един енантиомер от дадена енантиомерна двойка. Обърнете внимание, че в тази реакция участват само C=C връзки. 16.0pt

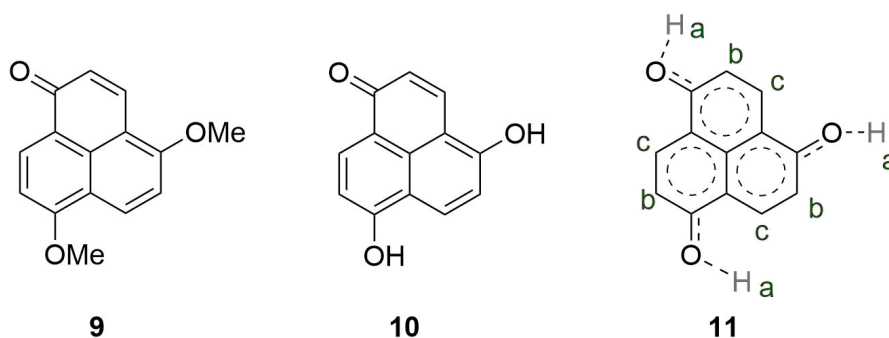
В литературата са известни широка гама от халогенирани производни на norbornadiene (**N**). Tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) има шест ахирални (meso) изомери. Три от тези изомери (**6**, **7** и **8**) са дадени по-долу.



- 4.5** Колко сигнала очаквате да има в ^{13}C -ЯМР спектрите на изомерите **6**, **7** и **8**? **Попълнете** следните полета (боксове). 9.0pt

- 4.6** Напишете структурите на останалите ахирални (мезо) tribromo-norbornadiene ($C_7H_5Br_3$) ахирални (мезо) изомери (**C**, **D** и **E**) в допълнение на **6-8** върху дадените фигури в боксовете. 9.0pt

ЯМР спектърът на етера **9** е сложен. Двете MeO- групи са различни, както са различни и всички водородни атоми в пръстените. Обаче, diphenol **10** има много прост ЯМР спектър, в който има само три типа протони (означени като a, b и c). Приемлива усреднена структура, съответстваща на всички резонансни структури и тяхната симетрия, е показана като **11**.

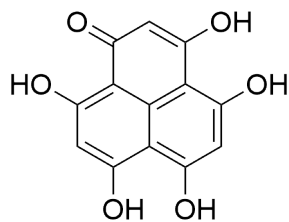


- 4.7** Колко сигнала очаквате да има в ^{13}C - и 1H -ЯМР спектрите на **12** и **13**? 8.0pt

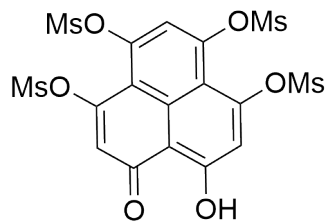


Q4-4

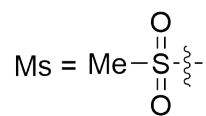
Bulgarian (Bulgaria)



12



13



**A4-1**

Bulgarian (Bulgaria)

Симетрията има значение!**4.1** (12.0 pt)

Реакция	Продукт	[? + ?] циклоприсъединяване	Δ или $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)**A****B**

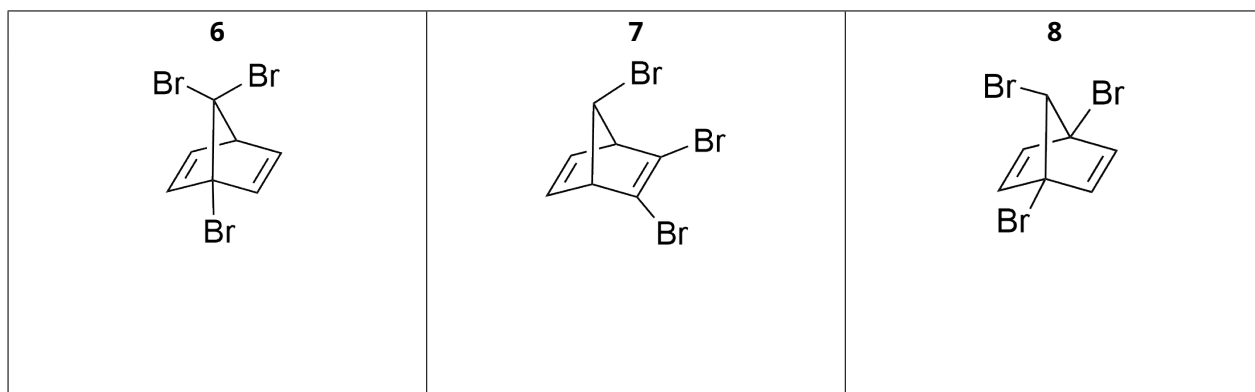
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

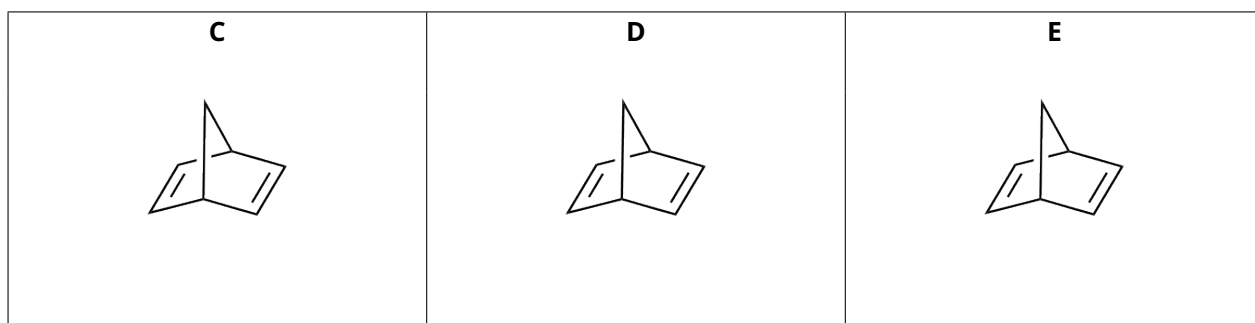
4.4 (16.0 pt)



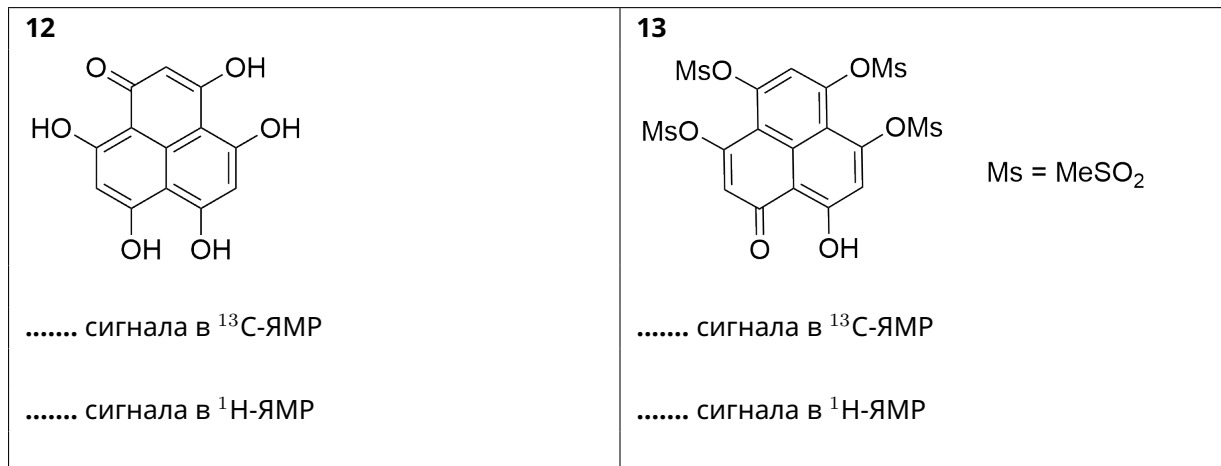
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

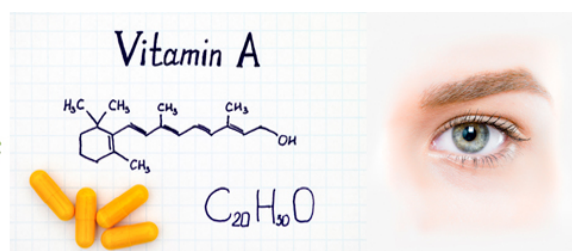


4.7 (8.0 pt)





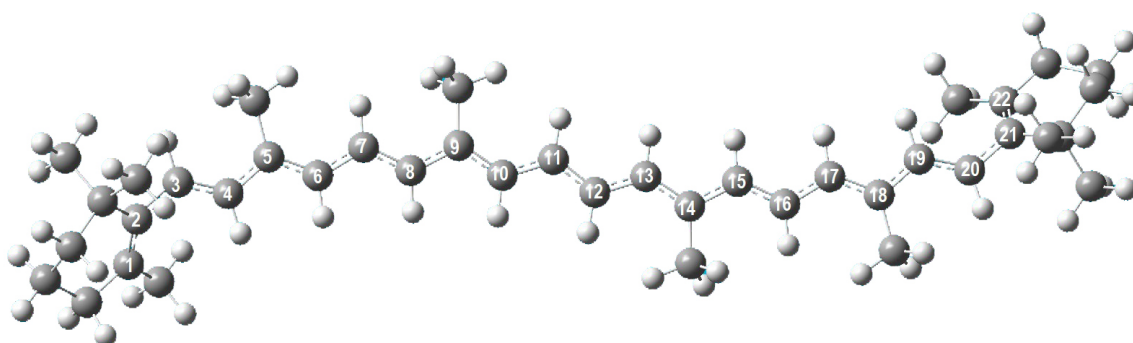
Кония, Морков, Бета-каротен, Витамин А, Имунна система, Зрение



Mevlana (Rumi) е бил велик мистик и суфистичен поет, живял в Кония през 13-ти век. Непрякото отношение на Кония към химията е, че градът осигурява 65% от производството на моркови в страната, от които се получава един от основните витамини (витамин А).

Морковите са важен източник на β -carotene (бета-каротен), който е причина за оранжевия им цвят. Тази молекула е червено-оранжев пигмент, който се среща в природата в растения и плодове, и е provitamin A каротеноид. Той се превръща във витамин А, който е важен за нормалния растеж и развитие, имунната система и зрението.

Бета-каротенът представлява полиенова верига, състояща се от 22 въглеродни атома. Той е спрегнатата π -система, с алтерниращи прости и двойни връзки. Експериментално определената дължина на вълната при максимална абсорбция (λ_{max}) е 455 nm. Приемаме, че всички връзки между C_1 и C_{22} са спрегнати и има 22 π -електрона в молекулата (Фигура 1).



Фигура 1. Структурата на β -carotene е представена с топки и пръчки. Сивите и бели сфери съответстват на въглеродните и водородните атоми. Номерираните въглеродни атоми принадлежат към линейния и спрегнат π -участък от молекулата.

При грубо приближение, електроните в $C-2p_z$ орбиталите, перпендикулярни на равнината на молекулата, се приемат за свободно движещи се в рамките на цялата молекула без да си взаимодействат. Те са като независими частици, ограничени в молекулата, и движещи се по x -оста в едно измерение. Тези характеристики на π -електроните дават възможност за третирането им с прост модел на **частица в едномерна потенциална яма**.



Q5-2

Bulgarian (Bulgaria)

Вълновата функция и енергиите на квантовите нива на електрон, движещ се в едномерна яма с безкрайна енергия по стените, се дават с:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

където n е квантовото число, $n=1,2,3,4,\dots, \infty$, и L е дължината на ямата.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

В две измерения, в рамките на приближението за независими частици, вълновата функция е изразена като произведение от едномерните вълнови функции, а енергията е изразена като сума от едномерните енергии. Енергетичните нива на двумерната правоъгълна яма се дават с:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

където n_x, n_y са квантовите числа и те са положителни цели числа. L_x, L_y са размерите на ямата в 2D модела и те са положителни числа.

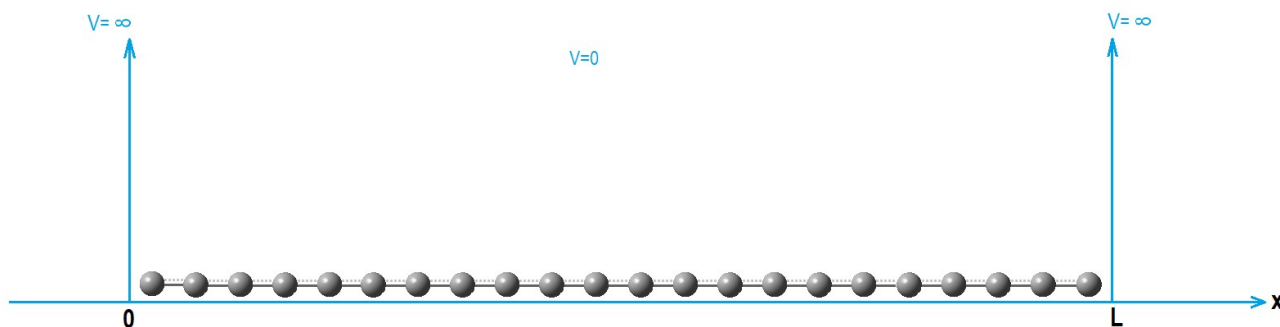
5.1 Кои две изречения, дадени по-долу, са верни? **Отбележете с тикче** само един отговор, който включва верните изречения във Вашия answer sheet. 13.0pt

Бета-каротенът е оранжев на цвят, защото:

- i) той поглъща във видимата област на електромагнитния спектър.
- ii) НОМО → LUMO преходът настъпва при поглъщане на IR (инфракчервен) фотон.
- iii) разликата между 22 и 23 енергетично ниво е равна на енергията на IR фотона в оранжевата област от спектъра.
- iv) той поглъща зелено/синя светлина, докато червено/жълтата светлина преминава.
- v) той поглъща в UV-Vis областта, тъй като молекулата няма диполен момент.

Въпреки, че е нереалистичен модел, нека приемем, че спрегнатата част от молекулата е линейна и се описва с модела за частица в едномерна яма, както е показано на фигура 2. В този случай, дължината на ямата се пресмята приблизително по формулата $L=1.40 \times n_C$ (в Å), където n_C е броят на въглеродните атоми в спрегнатата част от молекулата.

Използвайте тази информация, за да отговорите на въпроси 5.2-5.6.



Фигура 2. Схематично представяне на линейната и спрегната част от молекулата, състояща се от въглеродните атоми на бета-каротена в едномерна яма с дължина L .

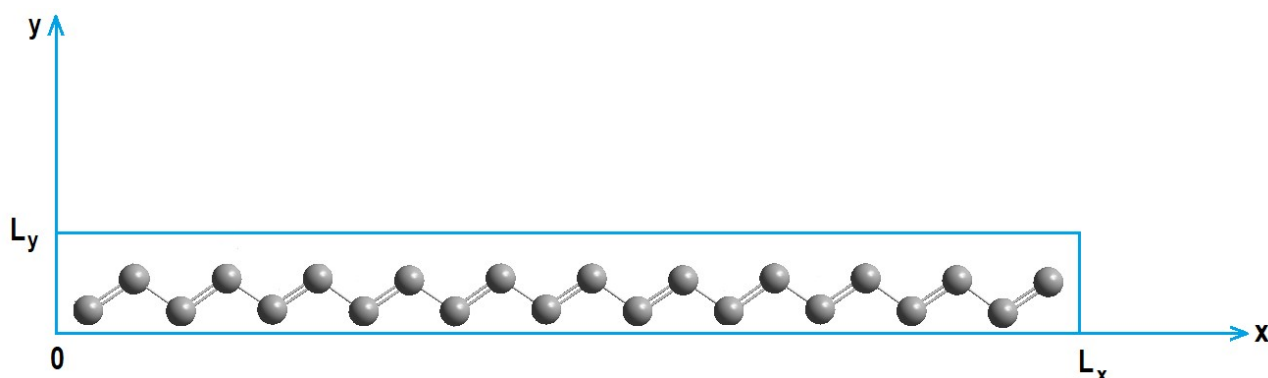


Q5-3

Bulgarian (Bulgaria)

5.2	Изчислете енергиите (в J) на двете най-ниски енергетични нива.	13.0pt
5.3	Нарисувайте вълновите функции, съответстващи на двете най-ниски енергетични нива, като означите x-оста по подходящ начин.	15.0pt
5.4	Скицирайте енергетичната диаграма до $n = 4$, отчитайки относителните разстояния между нивата.	8.0pt
5.5	Каква е общата π -енергия (в J) на молекулата?	12.0pt
5.6	Изчислите дължината на вълната (в nm), която съответства на прехода между най-високото заето и най-ниското незаето енергетични нива.	10.0pt

Използвайте модела за частица в двумерна потенциална яма, за да отговорите на въпроси 5.7–5.8.



Фигура 3. Схематично представяне на спрегнатите въглеродни атоми на бета-каротена в двумерна яма.

Приемете, че спрегнатата част на молекулата е изградена от въглеродни атоми, като всички са в *trans* разположение помежду си. Движението на π -електроните се изучава в двумерна правоъгълна яма с размери $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Фигура 3).

5.7	Изчислете енергиите (в J) на най-високото заето и най-ниското незаето енергетични нива, както и дължината на вълната (в nm), при която се осъществява преходът между тези енергетични нива.	17.0pt
5.8	Каква трябва да бъде стойността L_x (в $\text{\AA}$), така че молекулата да поглъща светлина при $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$, определена от експеримента? Приемете, че L_y е равно на $3.0 \text{ \AA}$. (Приемете, че квантовите числа за h_{omo} и l_{umo} са същите като от въпрос 5.7.)	12.0pt



A5-1

Bulgarian (Bulgaria)

Кония, Морков, Бета-каротен, Витамин А, Имунна система, Зрение

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| ☐ a) i и ii | ☐ b) i и iii | ☐ c) i и iv | ☐ d) i и v |
| ☐ e) ii и iii | ☐ f) ii и iv | ☐ g) ii и v | ☐ h) iii и iv |
| ☐ j) iii и v | ☐ k) iv и v | | |

5.2 (13.0 pt)

Изчисление:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Изчисление:

5.7 (17.0 pt)

Изчисление:



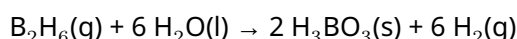
5.8 (12.0 pt)



Термодинамика при междувъздно пътуване

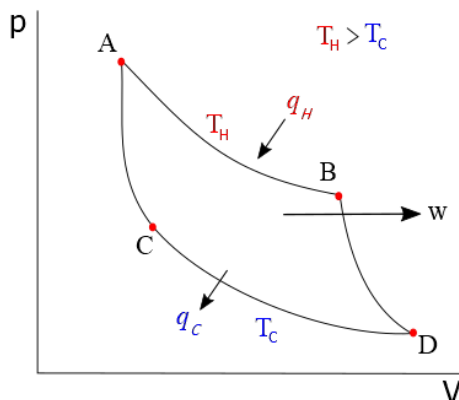
Част 1

В хипотетична вселена неизвестно количество диборан участва в следната реакция:



Приемете, че в тази хипотетична вселена, $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$, получена от тази реакция, е напълно сублимирана при 300 K. Необходимата енергия за сублимация е получена чрез работа, извършена от един мол моноатомен идеален газ в рамките на **един цикъл** на идеална топлинна машина, описан в диаграмата налягане (P) - обем (V), представена по-долу:

- A → B; изотермично обратимо разширение при температура 1000 K (T_H), получавайки 250 J чрез пренос на топлина (q_H) от топлинен източник.
- B → D; обратимо адиабатно разширение.
- D → C; изотермично обратимо свиване при температура 300 K (T_C), отделяйки някакво количество топлина (q_C) към студен резервоар.
- C → A; обратимо адиабатно свиване.

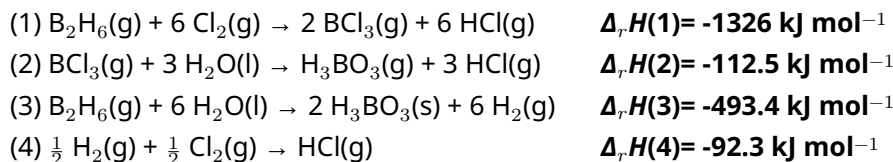


След преноса на топлина, останалата енергия се освобождава като работа (w). Също така, q_H и q_C са свързани с T_H и T_C както следва:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Ефективността на цикъла може да се намери чрез работата (w), извършена от цикъла, разделена на топлината (q_H), погълната от цикъла.

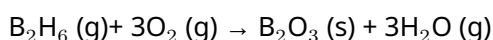
Разполагате с данни за изменението на енталпиите на следните реакции при 300 K.



- | | | |
|-----|--|--------|
| 6.1 | Изчислете молната енталпия на сублимация (в kJ mol^{-1}) за H_3BO_3 при 300 K. | 5.0pt |
| 6.2 | Изчислете $\Delta_r U$ (вътрешна енергия) в kJ mol^{-1} при 300 K за реакциите (2) и (4), дадени по-горе (приемете газовете във всяка реакция за идеални). | 12.0pt |
| 6.3 | Изчислете пълната работа, извършена от топлинната машина, ($ w $) в J и цялото количество топлина, отделено към студения резервоар ($ q_C $) в J. | 6.0pt |
| 6.4 | Изчислете ефективността на топлинната машина, описана по-горе. | 3.0pt |
| 6.5 | Изчислете изменението на ентропията (ΔS) за процесите $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ в топлинната машина в J K^{-1} . | 6.0pt |
| 6.6 | Изчислете изменението на енергията на Гибс (ΔG) в J за процесите $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ в топлинната машина. | 6.0pt |
| 6.7 | Изчислете отношението на налягането в точка A към налягането в точка B от цикъла (стандартно налягане: 1 bar). | 5.0pt |
| 6.8 | Изчислете количеството $\text{H}_2(\text{g})$ (в молове), получено в хода на дадената в началото на задачата реакция за един цикъл на машината. | 3.0pt |

Част 2

Междувездни пътувания могат да се извършват, като се използва диборан като ракетно гориво. Изгарянето на диборан е показано по-долу:



Изгарянето на диборан е експериментирано в 100-литров затворен контейнер при различни температури и равновесните условия са дадени по-долу.



Q6-3

Bulgarian (Bulgaria)

	8930 K	9005 K
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	0.38 mol	0.49 mol
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	0.20 mol	0.20 mol

Парциалното налягане на $\text{O}_2(\text{g})$ е стабилизирано на 1 bar и се поддържа постоянно при всички условия. Приемете, че в тази хипотетична вселена $\Delta_r S^\circ$ and $\Delta_r H^\circ$ са температурно независими, стандартната молна ентропия (S°) на $\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$ не се променя с налягането, всички газови химични форми имат поведение на идеален газ, и всички химични форми остават в една и съща фаза, без по-нататъшно разлагане преди или след реакцията, при всички температури.

6.9 Изчислете K_p (равновесна константа, базирана на налягане) при 8930 K и 9005 K. 8.0pt

6.10 Изчислете $\Delta_r G^\circ$ на реакцията в kJ mol^{-1} при 8930 K и 9005 K. 6.0pt
(Ако не сте изчислили K_p , използвайте $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$)

6.11 Изчислете $\Delta_r G^\circ$ (в kJ mol^{-1}), $\Delta_r H^\circ$ (в kJ mol^{-1}), и $\Delta_r S^\circ$ (в $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) за реакцията на горене при 298 K. 6.0pt
(Ако не сте изчислили K_p , използвайте $K_p(8930 \text{ K}) = 2$, $K_p(9005 \text{ K}) = 0.5$).

6.12 Отбележете правилния отговор в таблицата в answer sheet, като определите дали реакциите на горене са спонтанни или не при дадената T при стандартно налягане (1 bar). 8.0pt

6.13 Изчислете $\Delta_f H^\circ$ (в kJ mol^{-1}) и S° (в $\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) на $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ като използвате данните от таблицата по-долу. ($\Delta_f H^\circ$ = енталпия на образуване, S° = стандартна ентропия) 6.0pt
(Ако не сте изчислили $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ на горенето, използвайте $\Delta_r H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$	$S^\circ(298 \text{ K})$
$\text{B}_2\text{H}_6(\text{g})$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{O}_2(\text{g})$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\text{B}_2\text{O}_3(\text{s})$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Термодинамика при междוזвездно пътуване

6.1 (5.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

6.2 (12.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

6.3 (6.0 pt)

Покажете вашето изчисление:



6.4 (3.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

6.5 (6.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

6.6 (6.0 pt)

Покажете вашето изчисление:



6.7 (5.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

6.8 (3.0 pt)

Покажете вашето изчисление:



6.9 (8.0 pt)

Покажете вашето изчисление:



6.10 (6.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

6.11 (6.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

**6.12** (8.0 pt)

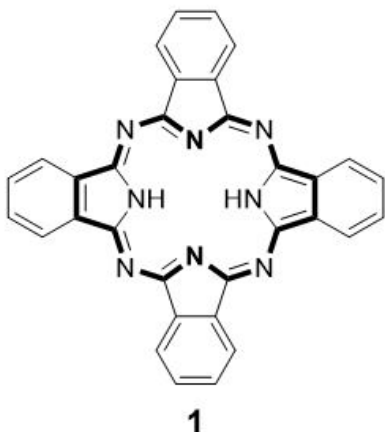
	спонтанен	неспонтанен
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Покажете вашето изчисление:



Фталоцианини

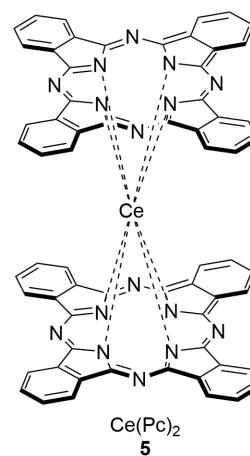
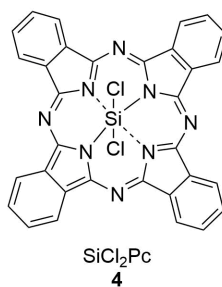
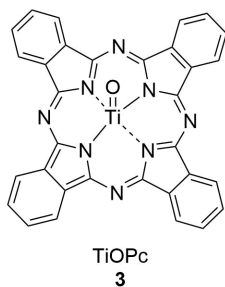
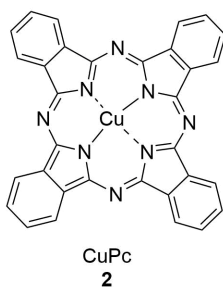


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Терминът фталоцианин (Pc) произхожда от гръцкото "naphtha", което означава каменно масло, и "cyanine", което означава тъмносиньо. Турският учен Özer Bekaroğlu може да бъде считан за пионер на химията на Pc в Турция.

Несъдържащият метал фталоцианин (**1**, H₂Pc) е голямо равнинно макроциклично съединение с формула (C₈H₄N₂)₄H₂.

7.1 Колко π -електрона има в удебеления (bold) регион на молекулата H₂Pc в съединение **1**, показано по-горе? 4.0pt





Pcs, съдържащи един или два метални йони, се наричат метало-фталочианини (MPcs) и те имат различни геометрии, както е дадено по-горе.

7.2 **Попълнете** таблицата във вашия answer sheet, като определите координационното число на централните йони в **2-5**. 8.0pt

7.3 **Попълнете** таблицата във вашия answer sheet, като определите степента на окисление на всеки метал (Cu, Ti, и Ce) в **2, 3, и 5**. 6.0pt

7.4 **Попълнете** таблицата във вашия answer sheet, като определите геометрията на съединенията **2-5**. 8.0pt

7.5 **Попълнете** таблицата във вашия answer sheet, като определите магнитните свойства на съединенията **2-5**. 8.0pt

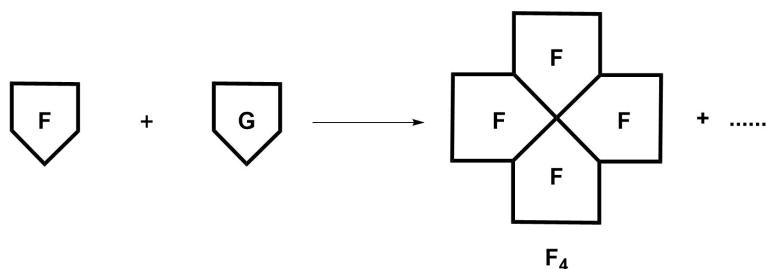
- Използвайте буквата "p" за парамагнитни свойства и буквата "d" за диамагнитни свойства.

7.6 **Напишете** електронната конфигурация в основно състояние на силициев (Si) йон в съединението **4** и **определете** всички квантови числа за 2p електроните в неговото основно състояние. 14.0pt

Несъдържащият метал фталочиаин (**1**, H₂Pc) обикновено се образува чрез циклотетрамеризация на фталонитрили. От друга страна, Pcs с различни заместители се наричат асиметрични и могат да бъдат получени чрез статистическа циклизация на два различни фталонитрили. Този метод няма селективност и продуктът е смес от всички възможни изомери.

7.7 **Начертайте** структури на възможните продукти, които могат да се получат по метода на статистическата циклизация, като използвате **F** и **G**. Ако има стереоизомери, означете ги като *cis*- или *trans*-. 19.0pt

- **F** и **G** са два различни симетрични фталонитрили.
- Един от продуктите е **F₄**, както е показано по-долу.
- Начертайте структури на други продукти във формат, подобен на структурата на **F₄**.





Pcs се използват като фотосенсибилизатори във фотодинамичната терапия (PDT) на рака, поради интензивната им абсорбция във видимата част на спектъра и високите молни абсорбционни коефициенти. PDT се състои от три основни компоненти: **фотосенсибилизатор**, светлина и кислород. Нито един от тях не е токсичен поотделно, но заедно те инициират фотохимична реакция, която води до генериране на цитотоксичен синглетен кислород ($^1\text{O}_2$), който може да унищожи раковите клетки.

(мултиплетност) $^1\text{O}_2$

- Мултиплетността на енергетично ниво се дефинира като $2S+1$
- Ако два спина са паралелни ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, и ако два спина са антипаралелни ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 **Начертайте** молекулоорбиталната (МО) диаграма на най-ниско енергетичното синглетно състояние на дикислород ($^1\text{O}_2$) и изчислете порядъка на връзката.

• В това състояние няма несдвоени електрони!

12.0pt

7.9 Ако дължината на вълната на светлината, необходима за възбуждане на триплетен кислород в синглетен кислород, е 1270 nm, **изчислете** енергията (в kJ на мол), необходима за този процес на преход.

6.0pt



Фталоцианини

7.1 (4.0 pt)

Брой на π -електроните в H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Централен йон	Меден йон	Титанов йон	Силициев йон	Цериев йон
Координационно число				

7.3 (6.0 pt)

Метал в съединенията	2	3	5
Степен на окисление			

7.4 (8.0 pt)

Геометрия	Съединение
Октаедрична	
Квадратна призма	
Квадратна пирамида	
Равнинен квадрат	



7.5 (8.0 pt)

Съединение	Магнитни свойства
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

Електронна конфигурация:				
Квантови числа за 2p електроните:	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m_l</i>	<i>m_s</i>



7.7 (19.0 pt)

Продукти:



A7-4
Bulgarian (Bulgaria)

7.8 (12.0 pt)

МО диаграма:

Порядък на връзката:

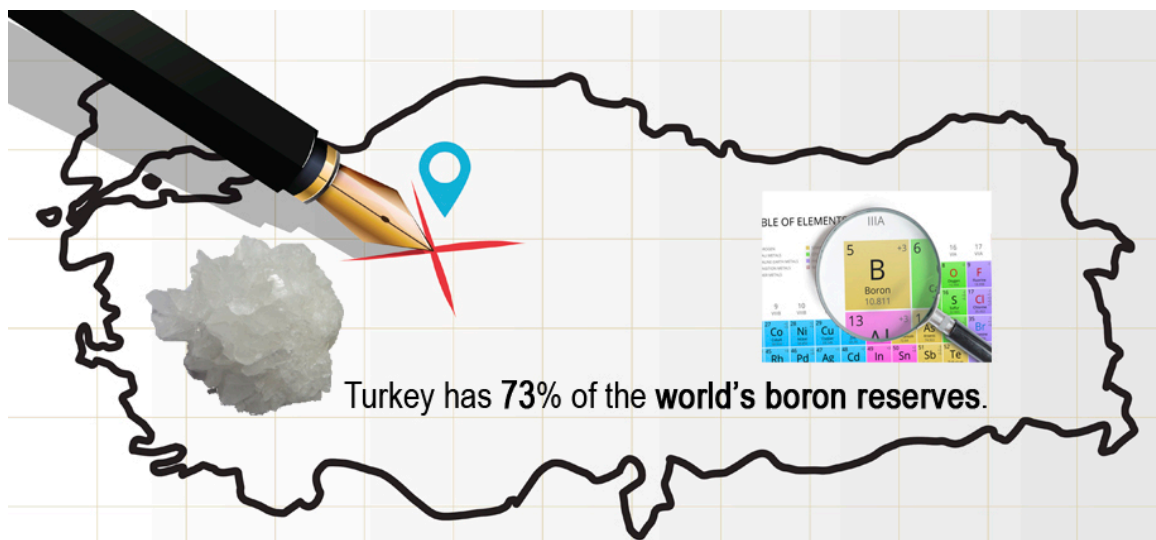
7.9 (6.0 pt)

Покажете вашите изчисления:

Енергия = kJ/mol



Съединения на бор и съхранение на водород



Натриевият борхидрид (NaBH_4) и амин-боранът (BNH_6) са най-изследваните материали за химическо съхранение на водород. В тази задача ще проучите химията на бора и използването на борни съединения като материали за съхранение на водород.

Бораксът ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) е минерал на бор, който се произвежда от ETI Mining Company в Турция. NaBH_4 може да се синтезира чрез редукция на безводен боракс с метален натрий под високо налягане на газ водород в присъствие на силициев диоксид при 700°C - метод, известен като процес на Байер. В този процес цялото количество водород се съхранява в NaBH_4 . От друга страна е показано, че амин-боранът (BNH_6) може да бъде синтезиран чрез реакцията между NaBH_4 и амониев сулфат в сух тетраhydroфуран (THF) при 40°C (**Жокер**: Синтезът на BNH_6 трябва да се провежда в добре вентилирана камина, тъй като един от страничните продукти е запалим газ). Докато NaBH_4 е йонно съединение, амин-боранът е Люисов киселинно-основен адукт.

8.1 Напишете изравнено химично уравнение за синтеза на NaBH_4 от безводен боракс. 3.0pt

8.2 Напишете изравнено химично уравнение за синтеза на амин-боран от NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Начертайте молекулните геометрии на йона BH_4^- и на молекулата BNH_6 . 4.0pt

8.4 Изчислете съдържанието в масови проценти (wt%) на водород в NaBH_4 и BNH_6 . 4.0pt

Водородът, съхраняван и в двете съединения, може да бъде освободен чрез реакции на хидролиза



в присъствие на подходящ катализатор при стайна температура. При хидролизните реакции се освобождават съответно 4 и 3 мола газ H_2 от хидролизата на 1 мол от NaBH_4 и от BNH_6 , заедно с метаборатен анион, включващ връзки B-O.

- 8.5** Напишете изравнени химични уравнения за хидролизата на NaBH_4 и BNH_6 . 4.0pt

Един от най-простите стабилни борати е диборен триоксид (B_2O_3). По-висши борати като $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ с циклични структури, съдържащи B-O връзки, също могат да бъдат получени. Тъй като B_2O_3 е киселинно съединение, той лесно реагира с вода до борна киселина (H_3BO_3). От друга страна, реакцията на B_2O_3 с амоняк при висока температура и високо налягане води до получаване на двумерен борен нитрид, който се състои от плоски графитоподобни листове от редуващи се атоми B и N.

- 8.6** Напишете изравнени химични уравнения за синтеза на борна киселина и борен нитрид. 4.0pt

- 8.7** Начертайте молекулните структури на йона $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, на борна киселина и на един двумерен лист борен нитрид. (**Жокер:** покажете най-малко 10 атома B в структурата на борния нитрид). 6.0pt

Освен това, B-H съединенията, наречени борани, са важен клас борни съединения. Най-простият стабилен боран е диборан (B_2H_6) и много от по-висшите борани могат да бъдат получени чрез пиролиза на диборан. Диборан може да бъде синтезиран чрез метатеза на борен халогенид и хидриден източник.

- 8.8** Напишете изравнено химично уравнение за синтеза на диборан по реакцията между BF_3 и LiBH_4 . (**Жокер:** и двата продукта са борни съединения) 3.0pt

- 8.9** Начертайте молекулната геометрия на молекулата на диборан. (**Жокер:** в молекулата няма B-B връзка) 2.0pt

BH_3 (боран) е нестабилна и силно реактивоспособна молекула. Следователно не е възможно да се изолира като BH_3 при обикновени условия. Въпреки това, той може да бъде стабилизирен чрез реакцията му с въглероден оксид, при което се получава съединението боран-карбонил (BH_3CO), което е адукт на боран. Получаването на BH_3CO играе важна роля в изследването на химията на бораните, тъй като показва вероятното съществуване на молекула боран.

- 8.10** Начертайте Люисова структура на молекулата BH_3CO като покажете формалните заряди. 3.0pt

- 8.11** Кое от твърденията, дадени в answer sheet, е вярно за връзката C-O в молекулата CO при образуването на връзка между BH_3 и CO? Отбележете верния отговор. 2.0pt

Боразинът се състои от свързани в цикъл B-N структурни единици с прости и двойни връзки, и



водороди, свързани с тези атоми; има молекулна формула $B_3N_3H_6$ и е изоструктурен на бензен. Боразинът може да бъде синтезиран чрез двустадийна процедура, включваща синтез на симетрично тризаместени хлорни производни на боразин ($B_3N_3H_3Cl_3$) от реакцията между амониев хлорид и борен трихлорид, и след това редукция на $B_3N_3H_3Cl_3$ с $LiBH_4$ в THF.

8.12 Напишете изравнени химични уравнения за двустепенния синтез на боразин от амониев хлорид в THF. (**Жокер:** THF стабилизира един от продуктите чрез образуване на Люисов киселинно-основен адукт). 4.0pt

8.13 Начертайте молекулните структури на боразин и неговото симетрично тризаместено хлорно производно. 4.0pt

Катализаторите са вещества, които увеличават скоростта на реакциите, като променят реакционния път през по-ниска енергетична бариера. Каталитичната активност на катализаторите обикновено се определя от т. нар. turnover frequency (TOF), който се изчислява като се разделят моловете продукт на моловете активен катализатор и на времето ($TOF = \text{молове продукт} / (\text{молове катализатор} \times \text{време})$). Проведена е хидролиза на BNH_6 в 10.0 mL вода, като се използва 100.0 mM BNH_6 и 5.0 mg CuPt/C катализатор (CuPt сплавени наночастици, отложени върху активен въглен, съдържащи 8.2 wt% Pt атоми). 67.25 mL газ водород се образуват за 5 минути.

8.14 Като приемете, че катализираната реакция се провежда при стандартни условия (1 atm и 273.15 K), изчислете TOF (min^{-1}) на катализатора CuPt/C като **функция само на атомите Pt** за хидролизата на BNH_6 , като вземете предвид обема на генерирания газ водород. 4.0pt

В резултат на детайлен кристалоструктурен анализ на синтезираните сплавени наночастици Cu_xPt_y (долните индекси показват отношението на молните проценти на атомите в структурата на сплавта), е установено, че стенно-центрираната кубична (fcc) елементарна клетка е образувана от атоми Pt и атомите Pt върху стената на fcc елементарната клетка се предполага, че ще бъдат заместени с атоми Cu, за да образуват Cu_xPt_y сплавени наночастици. В съответствие с тази информация отговорете на следните въпроси.

8.15 Определете състава на сплавените наночастици, като намерите x и y в Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 Начертайте формата на описаната кристална елементарна клетка на сплавените наночастици Cu_xPt_y , като покажете разположението на атомите върху елементарната клетка. 2.0pt

8.17 Друга сплав има състав Cu_2Pt_1 . Приемете, че тази сплав също има fcc елементарна клетка с дължина на ръба 380 pm, но атомите Cu и Pt са случайно разположени в атомните позиции. Изчислете плътността на тази сплав в g/cm^3 . 4.0pt



Съединения на бор и съхранение на водород

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Борна киселина	Борен нитрид



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**8.11** (2.0 pt)

- ☐ Става по-дълга, поради π -дативното обратно свързване на BH_3 към CO.
- ☐ Става по-дълга, защото CO е донор на π -свързващи електрони към BH_3
- ☐ Няма или е малка промяната, защото CO е донор главно на несвързващите си електрони към BH_3
- ☐ Става по-къса, защото CO е донор на π^* антисвързващи електрони към BH_3 .

8.12 (4.0 pt)**8.13** (4.0 pt)**8.14** (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6
Bulgarian (Bulgaria)





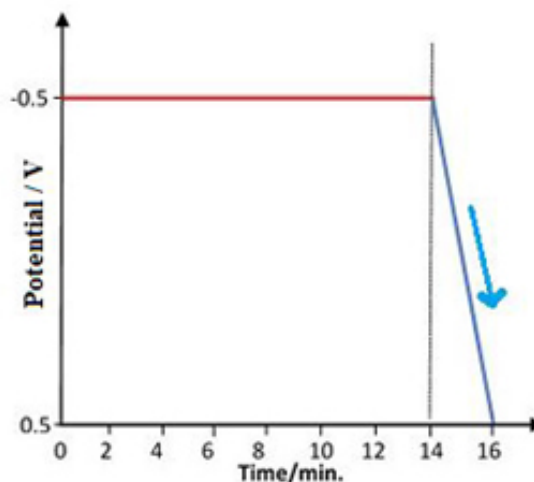
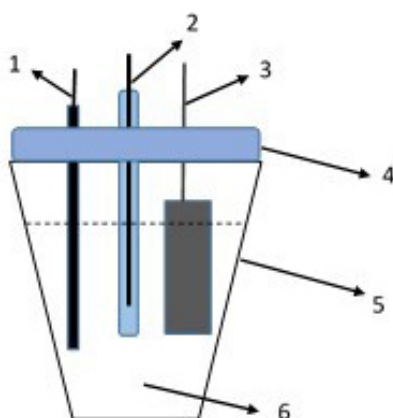
Количествено определяне на йони на тежки метали

За количествения анализ на йони на тежки метали в басейна за отпадни води на фабрика са приложени следните стъпки при 298 K:

Стъпка 1) От пет различни региона на басейна за отпадни води са взети проби от по 10 mL, които са смесени в 100-милилитрова чаша и след това са разбъркани в продължение на 5 минути с магнитна бъркалка.

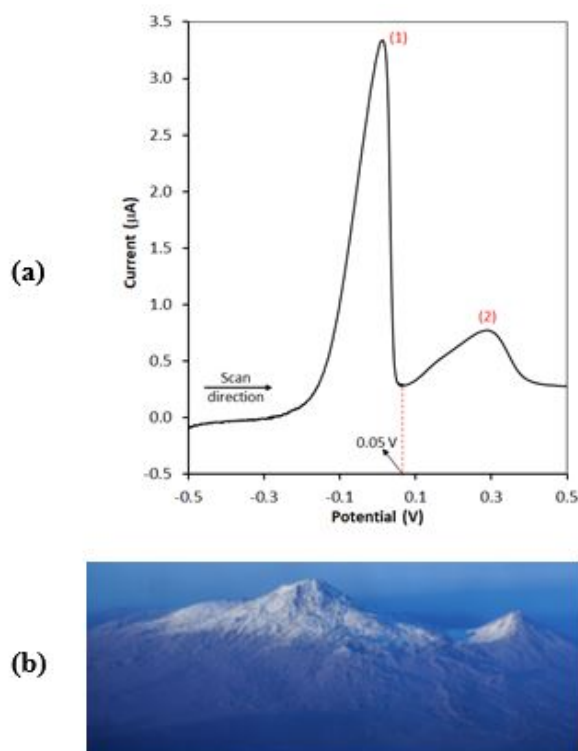
Стъпка 2) От 100-милилитровата чаша е взета проба от 10-mL и към нея при разбъркване са прибавени 142 mg Na_2SO_4 , последвано от прехвърляне в триелектродна клетка, както се вижда на Фигура 1а. В тази електрохимична клетка Pt-ова тел, Ag/AgCl (3 M KCl) и Pt-ово фолио служат съответно като работен, референтен и измервателен електроди.

Стъпка 3) Тези електроди са свързани към потенциостат и спрямо Ag/AgCl е приложен постоянен потенциал $-0,50\text{ V}$ за 14 минути, както се вижда от фигура 1б (хоризонтална линия). Предполага се, че 14 минути са достатъчни за завършване на очакваните електрохимични реакции.



Фигура 1. а) Схема на електрохимична клетка; 1) Работен електрод (Pt тел), 2) референтен електрод (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) измервателен електрод (Pt фолио), 4) cell tap, 5) електрохимична клетка, 6) 10-mL проба. **б)** Изменение на потенциала на работния електрод като функция от времето. у-ос: потенциал/V спрямо Ag/AgCl, х-ос: време/min.

Стъпка 4) Електродите са промити с дестилирана вода, поставени в друга електрохимична клетка, съдържаща 10 mL 0.1 M разтвор на H_2SO_4 , и потенциалът се сканира между -0.50 и $+0.50\text{ V}$, както се вижда от фигура 1б (наклонената линия надолу за 2 минути). Данните за ток спрямо потенциал за тази стъпка са представени на Фигура 2а, което е като прекрасна гледка към планината Ararat (*Ağrı Dağı*), най-високата планина в Турция (Фигура 2б).

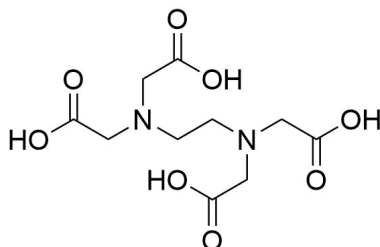


Фигура 2. а) Сканиране на потенциала на работния електрод като функция на тока в 0,1 М разтвор на H_2SO_4 след поддържането му постоянен при потенциал -0,50 V в 10-mL проба от отпадъчни води, както се вижда на фигура 1б (хоризонтална линия). у-ос: ток/ μA , х-ос: потенциал/V спрямо Ag/AgCl, б) Изглед на върховете Велик и Малък Арарат.

Стъпка 5) Вzeti са още 10 mL от пробата, приготвена в *стъпка 1* и са приложени процесите от *стъпки 2* и *3* в същия ред. Електродите са промити с дестилирана вода и са поставени в 10 mL 0.1 М разтвор на H_2SO_4 . Така потенциалът на работния електрод се поддържа постоянен при +0.05 V в продължение на 14 минути. Предполага се, че 14 минути са достатъчни за завършване на очакваните електрохимични реакции.

Стъпка 6) След като се извърши стъпка 5, разтворът в електрохимичната клетка е поставен в подходяща сушилня, за да се изпари при 150°C , докато се получи сухо твърдо вещество.

Стъпка 7) Към твърдото вещество, получено в стъпка 6, са прибавени 5 mL разтвор на етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA, H^4Y) (Фигура 3). Разтварянето е извършено при разклащане. Известно е, че 1 mL разтвор на EDTA е еквивалентен на 3.85 mg/mL BaCO_3 . След това рН на разтвора е нагласен на 10.0. Излишъкът от EDTA е титруван с 0.0010 М стандартен разтвор на $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Изразходени са 95.60 mL разтвор на $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ до крайната точка на титруване (еквивалентен пункт).



Фигура 3. Химична структура на EDTA (H_4Y).

- Във вода, наситена със H_2S , равновесната концентрация $[H_2S]$ е 0.1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Реакция	E° / V (при 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 Кое от дадените по-долу може да се счита съответно за пик 1 и пик 2 на Фигура 2а? **Отбележете** правилния отговор в answer sheet. 5.0pt

9.2 Кои е вярното твърдение, ако се приложи потенциал $-1.2 V$ вместо $-0.5 V$ на първата стъпка (хоризонтална линия) на фигура 16? **Отбележете** правилния отговор в answer sheet. 5.0pt

9.3 **Изчислете** скоростта на сканиране на данните, представени на фигура 2а, като mV/s при 298 K. 8.0pt

За клетката по-долу е измерен потенциал 0.437 V.

$Pt, H_2 (0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} M), AgCl(sat) | Ag$

9.4 **Изчислете** стандартния електроден потенциал (V) на полуклетката $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ при 298 K. 16.0pt
Забележка: Трябва да покажете всички изчисления.

9.5 Кое от твърденията е основната цел на стъпка 5 в този анализ? **Отбележете** правилния отговор в answer sheet. 5.0pt



Q9-4

Bulgarian (Bulgaria)

- | | | |
|-----|---|--------|
| 9.6 | Напишете нетни йонни уравнения за комплексообразуването и реакцията на обратното титруване на <i>стъпка 7</i> в answer sheet. | 6.0pt |
| 9.7 | Изчислете концентрацията на Ni^{2+} в mg/L в отпадните води на фабриката. <i>Забележка:</i> Трябва да покажете всички изчисления. | 25.0pt |
| 9.8 | Изчислете минималната стойност на pH, при която започва утаяването на Ni^{2+} йони в разтвора, получен в <i>стъпка 5</i> , като през разтвора се пропуска газ H_2S до насищане. Ако не можете да решите въпрос 9.7 , използвайте проба 20 mg/L Ni^{2+} за този въпрос. <i>Забележка:</i> Трябва да покажете всички изчисления. | 30.0pt |



Количествено определяне на йони на тежки метали

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Пик 1: електрохимична редукция на Ni / Пик 2: електрохимична редукция на Cu
- ☐ Пик 1: електрохимична редукция на Cu / Пик 2: електрохимична редукция на Ni
- ☐ Пик 1: електрохимична редукция на Ni / Пик 2: електрохимично окисление на Cu
- ☐ Пик 1: електрохимично окисление на Ni / Пик 2: електрохимично окисление на Cu
- ☐ Пик 1: електрохимично окисление на Cu / Пик 2: електрохимично окисление на Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ Отделя се NO
- ☐ Отделя се NO₂
- ☐ Отделя се азот
- ☐ Отделя се кислород
- ☐ Отделя се водород

9.3 (8.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

Скорост на сканиране = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

Стандартен електроден потенциал = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Модификация на Pt тел с филм от Ni-Cu сплав
- ☐ Модификация на Pt тел с филм от Ni
- ☐ Електрохимично отнемане (stripping) както на Cu, така и на Ni от Cu-Ni-модифицирана Pt тел към разтвора
- ☐ Електрохимично отнемане (stripping) на Cu от Cu-Ni-модифицирана Pt тел към разтвора
- ☐ Електрохимично отнемане (stripping) на Ni от Cu-Ni-модифицирана Pt тел към разтвора

9.6 (6.0 pt)

Комплексообразуване:

Обратно титруване:



A9-3
Bulgarian (Bulgaria)



A9-4

Bulgarian (Bulgaria)

9.7 (25.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

концентрация на Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Покажете вашето изчисление:

Минимална стойност на рН: