



Bendrieji nurodymai



- Naudokite tik tamsų rašiklį ir neprogramuojamą skaičiuotuvą
- Užduotį sudaro **63 puslapiai** (bendrieji nurodymai neįskaičiuojami)
- Jums pateikiamos **9 užduotys**.
- Užduotims atlikti skirtos **5 valandos**.
- **Pradėkite** tik po **START** komandos.
- Visi sprendimai ir atsakymai turi būti parašyti tam skirtuose **atsakymų lapų** laukeliuose tamsiu rašikliu. Juodraščiams naudokite užduočių lapų antrąsias puses. Tai, kas parašyta už laukelių ribų nebus vertinama.
- Nepakanka parašyti tik atsakymą. Būtinai parašykite ir sprendimus. Taškai skiriami tik pateikus sprendimą.
- Egzamino vykdytojai paskelbs, kai iki sprendimų pabaigos liks **30 minučių**.
- Išgirdę **STOP** komandą iš karto turite baigti sprendę. Jei delsite, jūsų darbas nebus vertinamas.
- Esant reikalui patikrinti užduoties formuluotę, paprašę vykdytojo galite gauti oficialią anglišką versiją.
- Be leidimo negalite išeiti iš egzamino patalpos. Jei prireikė pas nykštukus ar sugedo skaičiuotuvas, ar atsitiko kita bėda, pakelkite ranką ir laukite, kol prieis egzamino vykdytojas.

SÉKMĖS IR STIPRYBĖS! MES UŽ JUS! :)



Užduotys ir vertinimo informacija

Užduotėlės Nr.	Pavadinimas	Mėlynieji taškai	Raudonieji taškai
1	Du Turkijos gražuoliai: katukas Van ir katytė Ankara	24	8
2	Sakmė apie labai aktyvią tarpinę dalelę	77	10
3	(±)-Koerulescinas	51	8
4	Ir kas pasakys, kad simetrija nesvarbu!	66	10
5	Konija, morka, Beta-karotenas, vitaminas-A, imuninė sistema ir rega	100	14
6	Tarpžvaigždinių kelionių termodinamika	80	12
7	Ftalocianinai	85	12
8	Boro junginiai ir vandenilio kaupimas	58	14
9	Sunkiųjų metalų jonų kiekybinis nustatymas	100	12
	Iš viso	641	100



Užduočių autoriai

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*

Redaktoriai

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Fizikinės konstantos ir lygtys

Avogadro konstanta	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmann'o konstanta	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Universalioji dujų konstanta	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Šviesos greitis vakuume	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planck'o konstanta	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faraday'jaus konstanta	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Elektrono masė	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standartinis slėgis	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosferos slėgis	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Celsius skalės nulis	273.15 K
1 pikometras (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometras (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Elektrono krūvis	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Idealiųjų dujų lygtis	$PV = nRT$



Fizikinės konstantos ir lygtys

Entalpija	$H = U + PV$
Gibbs'o energija	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropijos pokytis	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, čia q_{rev} yra grįžtamojo proceso šiluma
Entropijos pokytis	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (idealiųjų dujų izoterminio plėtimosi atveju)
Nernst'o lygtis	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Fotono energija	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integruotosios kinetinės lygtys	
Nulinio laipsnio reakcijai	$[A] = [A]_0 - kt$
Pirmojo laipsnio reakcijai	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Antrojo laipsnio reakcijai	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrhenius lygtis	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Tiesės lygtis	$y = mx + n$
Lambert-Beer lygtis	$A = \varepsilon lc$

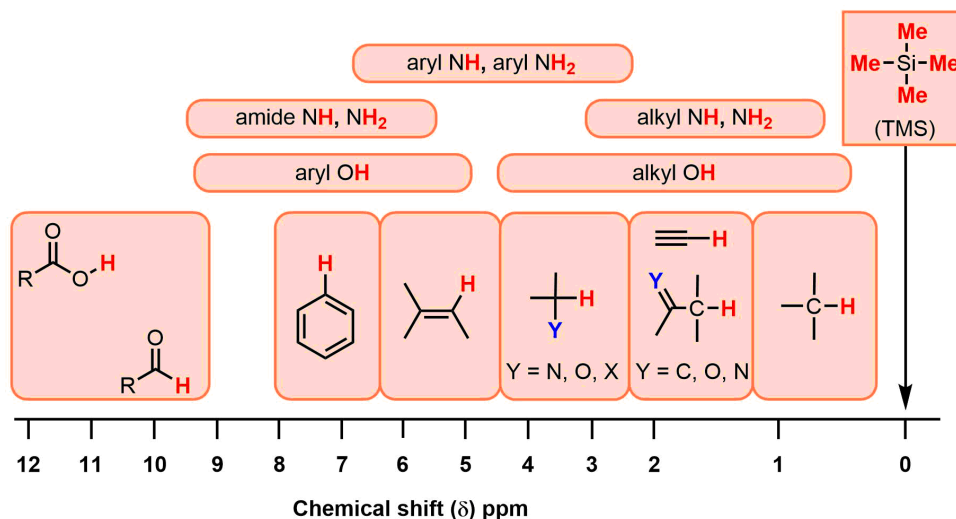


Periodinė cheminių elementų lentelė

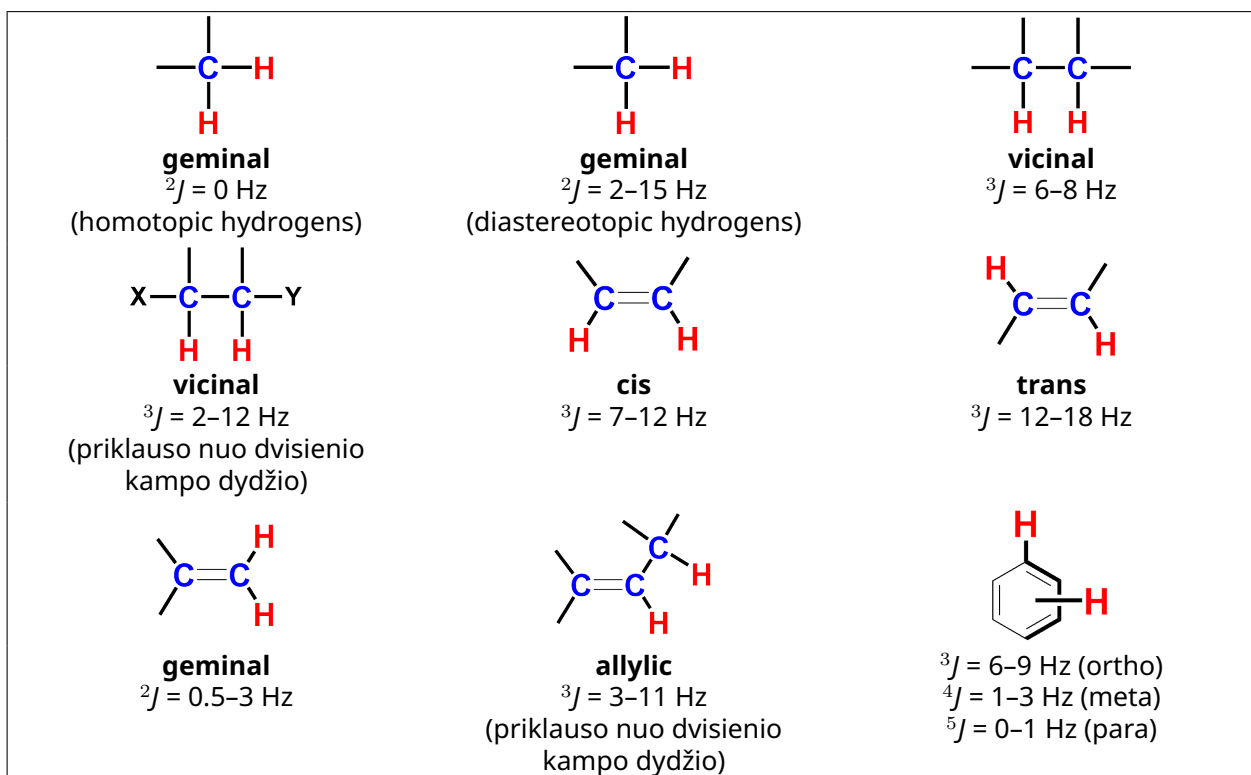
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11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

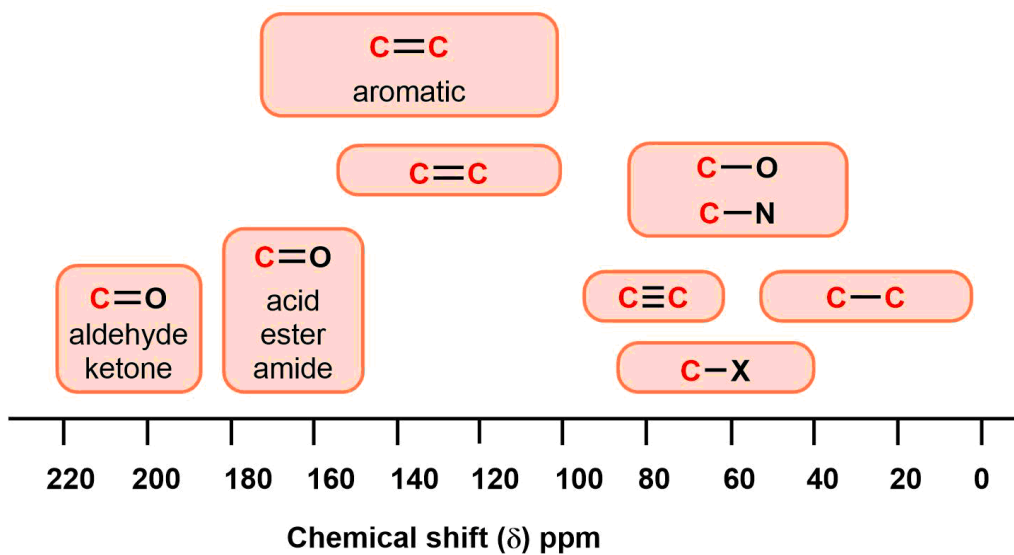
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



¹H-BMR cheminiai poslinkiai

Būdingosios sąveikos konstantos



¹³C-BMR cheminiai poslinkiai



IR sugerties dažnių lentelė

Funkcinė grupė	Virpesių tipas	Sugerties dažnių sritis (cm ⁻¹)	Intensyvumas
Alkoholis			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600–3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700–3500	strong, sharp
C-O	(stretch)	1150–1050	strong
Alkanas			
C-H	stretch	3000–2850	strong
	bending	1480–1350	variable
Alkenas			
=C-H	stretch	3100–3010	medium
	bending	1000–675	strong
C=C	stretch	1680–1620	variable
Alkilhalogenidas			
C-F	stretch	1400–1000	strong
C-Cl	stretch	800–600	strong
C-Br	stretch	600–500	strong
C-I	stretch	500	strong
Alkinas			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
C≡C	stretch	2260–2100	variable, not present in symmetrical alkynes



IR sugerties dažnių lentelė

Aminas			
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
Aromatiniai			
C-H	stretch	3100-3000	medium
C=C	stretch	1600-1400	medium-weak, multiple bands
Karbonilas			
C=O	stretch	1820-1670	strong
Rūgštis			
C=O	stretch	1725-1700	strong
O-H	stretch	3300-2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320-1210	strong
Aldehydas			
C=O	stretch	1740-1720	strong
C-H	stretch	2850-2820 & 2750-2720	medium, two peaks
Amidas			
C=O	stretch	1690-1640	strong
N-H	stretch	3500-3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640-1550	

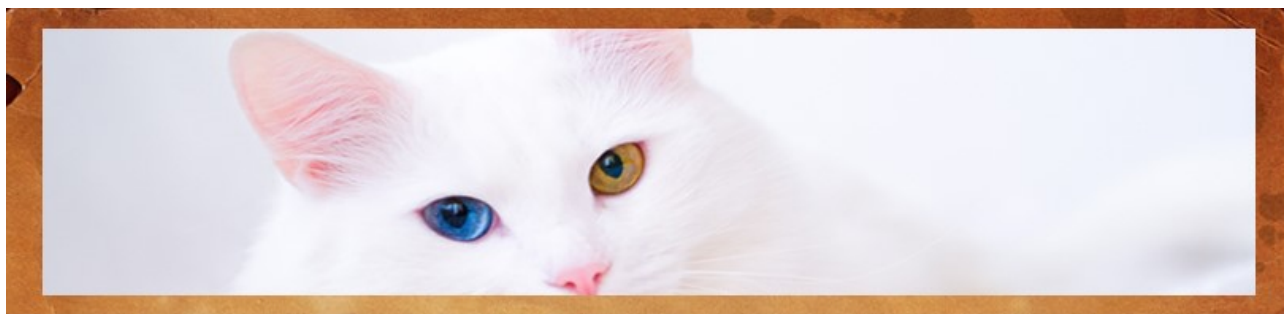


IR sugerties dažnių lentelė

Anhidridas			
C=O	stretch	1830-1800 & 1775-1740	two bands
Esteris			
C=O	stretch	1750-1735	strong
C-O	stretch	1300-1000	two bands or more
Ketonas			
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
Eteris			
C-O	stretch	1300-1000 (1150-1070)	strong
Nitrilas			
C $\equiv$ N	stretch	2260-2210	medium
Nitro			
N-O	stretch	1560-1515 & 1385-1345	strong, two bands



Du Turkijos gražuoliai: katukas Van ir katytė Ankara



Nuostabioji katė Van - tai grynaveislė turkų kilmės kačių rūšis, gyvenanti tik Van ežero apylinkėse. Kita Turkijos išskirtinė kačių rūšis - Ankara. Abi kartu šios rūšys vadinamos Angora katėmis. Jų išskirtinis bruožas - skirtingos abiejų akių spalvos.

Van cat



Ankara cat

*Nepeta cataria* (catnip)

Taip, kaip ir žmonės, katės kartais stresuoja, būna suirzė, imasi „nekalbadienių“ taktikos. Žinoma, kad už žmonių nuotaikos gerėjimą atsakingas melatoninas. Labai panašiai kačių nuotaiką pakelti ir stresą sumažinti gali natūralūs, gamtoje randami junginiai. Nepetalaktonas - iš paprastosios katžolės (*Nepeta cataria*) išskirtas organinis junginys, kurį katinukai labai mėgsta. Nepetalaktonas yra biciklinis monoterpenoidinis junginys (struktūroje galima įžvelgti izopreninius fragmentus), turintis 10 anglies atomų. Šio junginio molekulė sudaryta iš dviejų kondensuotųjų ciklų (ciklopentano ir laktono).

Cat eating catnip in the garden



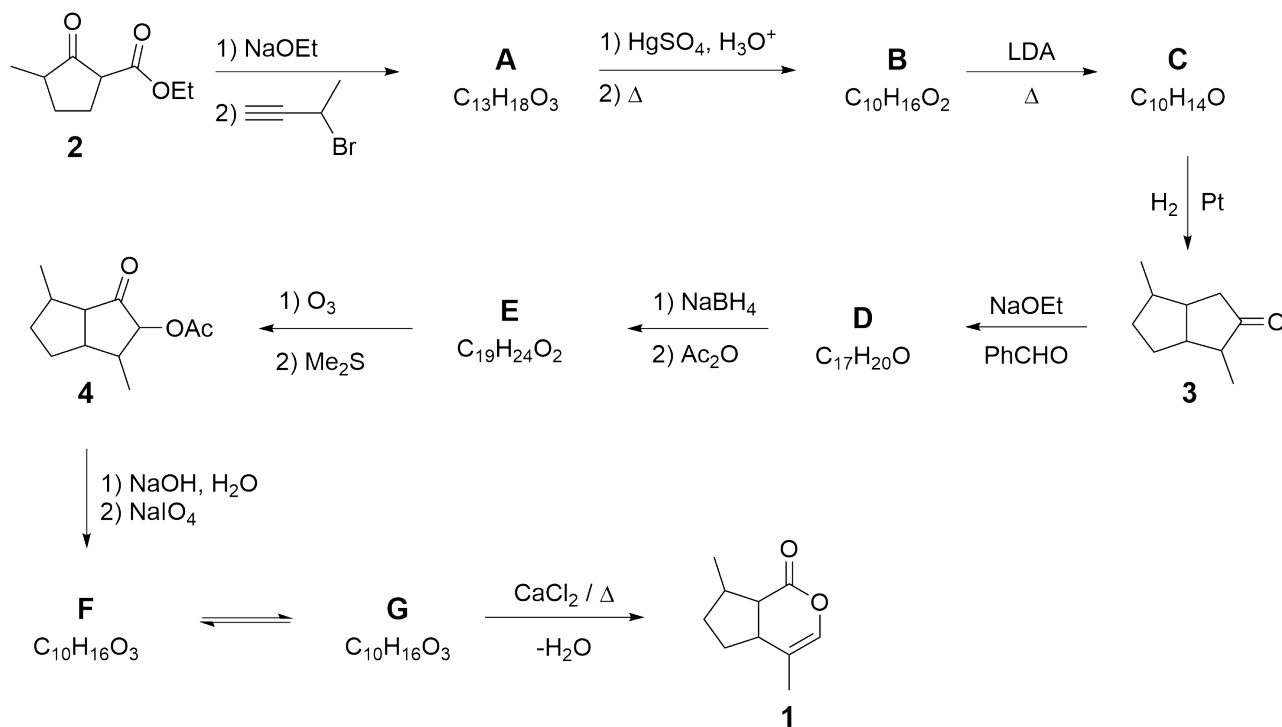
Cat's dream



Nepetalactone



Nepetalaktono sintezė:



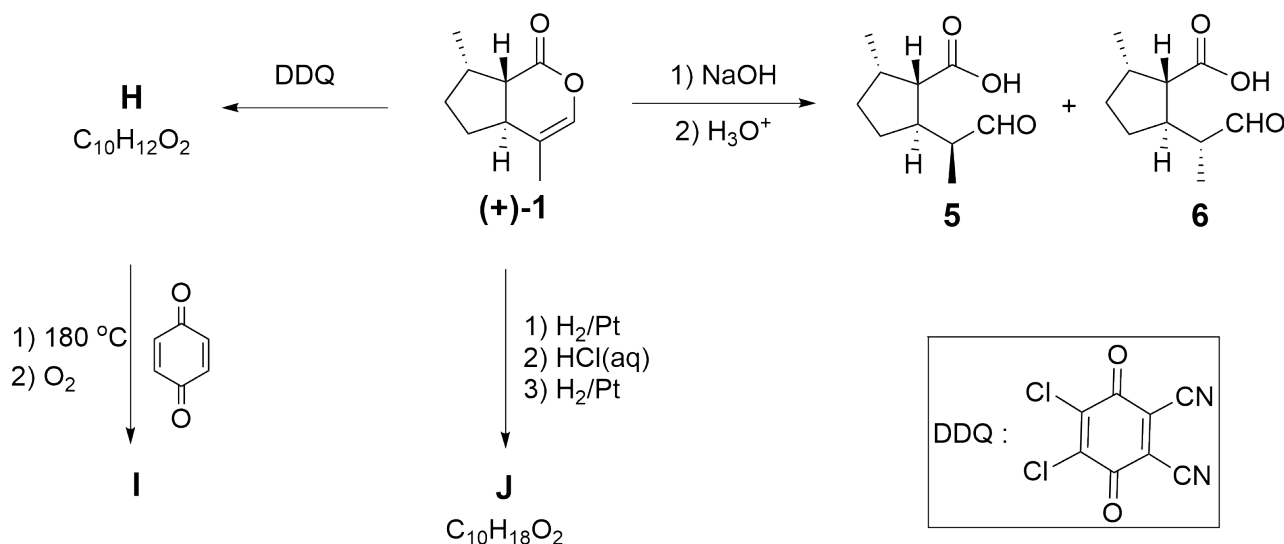
1.1 Aukščiau pateiktoje schemoje matote nepetalaktono sintezę. 14.0pt
Pavaizduokite junginių **A–G** struktūrines formules. Stereocheminės informacijos pateikti nereikia.

Užuominos:

- Junginio **A** IR spektre stebimas didelio intensyvumo, aštrus (angl. sharp) signalas ties 3300 cm^{-1} .
- **A**, **B** ir **F** yra monocikliniai junginiai, **C**, **D**, **E** ir **G** - bicikliniai junginiai.
- **F** junginio 1H -BMR spektre stebimas dubletas prie $\sim 9.8\text{ ppm}$



Nepetalaktono reakcijos:



Viršuje esančioje schemoje pateiktos kelios reakcijos, kuriose dalyvauja enantiomeriškai grynas vienas iš nepetalaktono izomerų **1**. Iš visų pavaizduotų reakcijų produktų, trys (**5**, **6** ir **J**) buityje naudojami kaip repelentai (priemonės, atbaidančios vabzdžius).

- 1.2** Kas vienas kitam yra junginiai **5** ir **6**? Atsakymų lapuose pažymėkite varnele, kuris(-ie) teiginys(-iai) yra teisingas(-i). 4.0pt

Junginiui **1** reaguojant su DDQ susidaro labai konjuguotas junginys **H**. Aukštoje temperatūroje junginiui **H** reaguojant su *p*-chinonu susidaro junginys **I**, kurio molinė masė yra 226.28 g/mol.

- 1.3** Pavaizduokite junginių **H**, **I** ir **J** struktūrines formules su stereochemine informacija. 6.0pt

Užuominos:

- Sintetinant junginį **I**, įvyksta kelios periciklinės reakcijos bei oksidacijos reakcija (kurioje reaguoja O_2), taip pat reakcijos metu išsiskiria gerai žinomos dujos.
- Junginio **J** IR spektre stebimas didelio intensyvumo ir labai išplitęs (angl. broad) signalas tarp 3300 ir 2500 cm^{-1} .



A1-1

Lithuanian (Lithuania)

Du Turkijos gražuoliai: katukas Van ir katytė Ankara

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Lithuanian (Lithuania)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Enantiomera
- ☐ Diastereomera
- ☐ Identiški
- ☐ Stereoizomera

1.3 (6.0 pt)

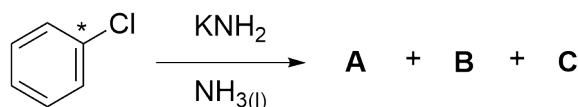
H	I
J	



Sakmė apie labai aktyvią tarpinę dalelę

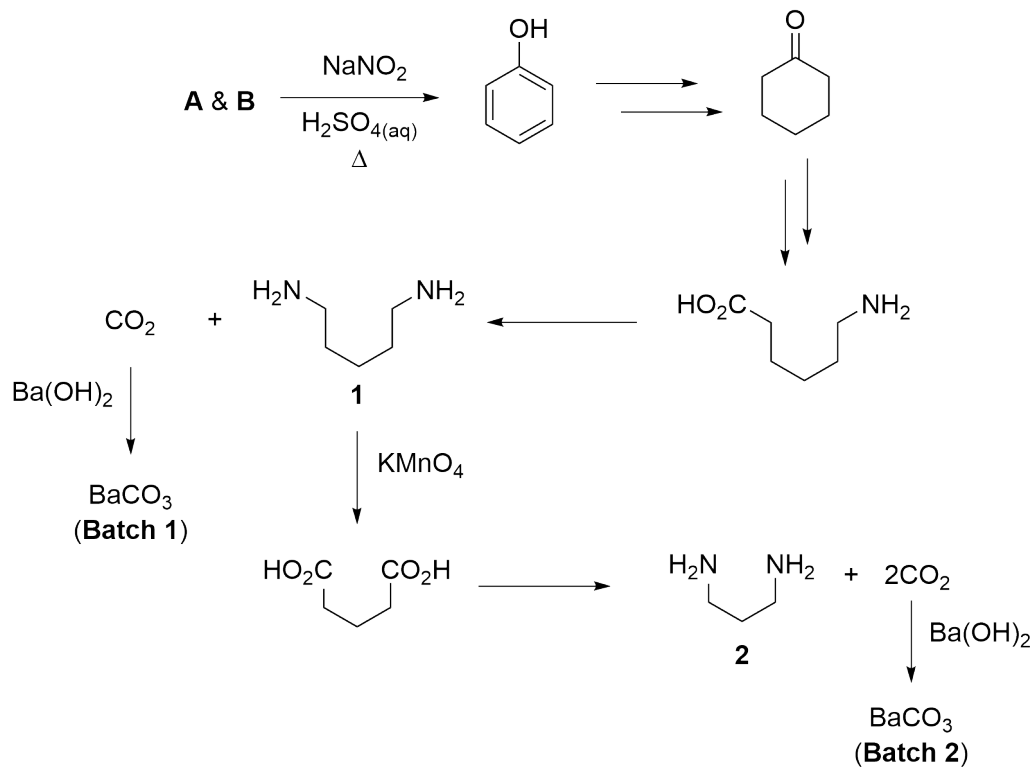
Labai išskirtinė aktyvių tarpinių dalelių grupė - arinai (angl. arynes). 1953 metais John D. Roberts su kolegomis atliko pirmąjį eksperimentą, skirtą arino (konkrečiai benzino (angl. benzyne)) struktūrai nustatyti. Mokslininkai šiam tikslui panaudojo radioaktyviuosius izotopus.

Šiam eksperimentui buvo panaudotas chlorbenzenas, kurio 1 padėties anglies atomas, buvo radioaktyvusis ^{14}C izotopas. Šiam junginiui skystame amoniake $\text{NH}_3(\text{l})$ reaguojant su KNH_2 susidarė beveik vienodi kiekiai izotopinių izomerų **A** ir **B**, taip pat neorganinė druska **C**. Ši reakcija vyksta susidarant tarpiniam arinui **D**. Izotopiniai izomerai - izomerai, besiskiriantys radiokatyviojo izotopo padėtimi molekulėje.



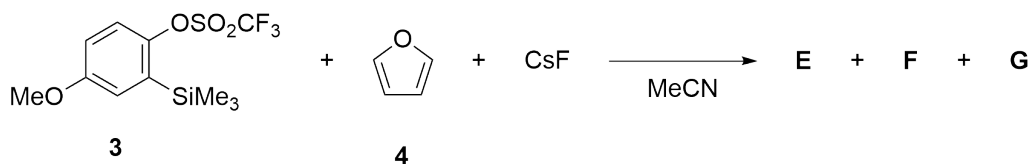
- 2.1** Pavaizduokite junginių **A**, **B** ir **D** struktūrines formules ir pateikite junginio **C** 7.0pt cheminę formulę. Ten, kur reikia, radioaktyviojo(-ių) anglies izotopo(-ų) ^{14}C padėtis molekulėje(-ėse) pažymėkite žvaigždute (*).

Vėliau buvo atlikta ką tik nagrinėtos reakcijos metu susidariusių junginių, turinčių radioaktyvųjį ^{14}C anglies izotopą, analizė. Analizės schema pateikta žemiau. Šios analizės esmė - junginių degradacija, dalinis suskaidymas į fragmentus. Buvo matuojamas tarpinių ir galutinių junginių radioaktyvumas. Atkreipkite dėmesį, kad radioaktyviųjų ^{14}C izotopų padėtys schemoje nepažymėtos.



2.2 Atsakymų lapuose **varnele pažymėkite** tarpinius ir galutinius junginius, kurie bus radioaktyvūs. Paaiškinimas: Batch 1 - mėginys nr.1; batch 2 - mėginys nr.2. 9.0pt

Kobayashi su savo bendražygiais ieškojo būdo, kaip palengvinti arino susidarymą. Jie pasiūlė fluorida jonu inicijuojamą arino susiformavimo metodą. Benzeno darinys **3** reaguoja su CsF ir furanu (**4**) ir susidaro **E**, **F** ir **G**.



- Sudeginus junginį **E** buvo nustatyta molekulės elementinė sudėtis: 75.8% anglies, 5.8% vandenilio ir 18.4% deguonies.
- Junginyje **E** nėra tokio protono, kurio signalas ^1H -BMR spektre išnyktų, spektrą užrašius tirpiklyje D_2O .
- F** yra joninis junginys.

2.3 **Pavaizduokite** junginių **E**, **F** ir **G** struktūrines formules (stereocheminės informacijos pateikti nereikia). 8.0pt



Q2-3

Lithuanian (Lithuania)

Jei reakcijos mišinys visgi nėra joks nukleofilo ar kito junginio, su kuriuo arinas galėtų sureaguoti, arinai gali dalyvauti [2+2] ciklodimerizacijos arba [2+2+2] ciklotrimerizacijos reakcijose, esant palankioms reakcijos sąlygoms. Kuomet junginys **3** acetonitrile (MeCN) paveikiamas vienu ekvivalentu CsF, susidaro arinas, kuris gali sudaryti keturis skirtingus dimerizacijos ir trimerizacijos produktus (**H-K**).

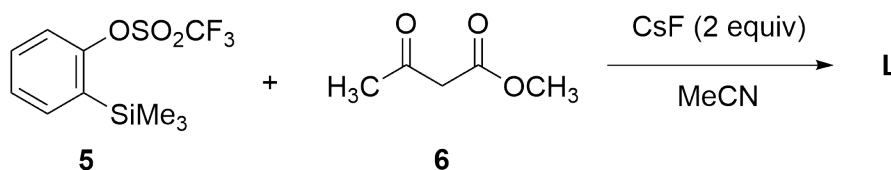
- Junginys **H** turi dvi simetrijos plokštumas.
- Junginio **I** ^{13}C -BMR spektre yra 21 signalas.
- Abiejų junginių **I** ir **J** masės spektruose yra smailės ties 318.1.

2.4 Pavaizduokite junginių H-K struktūrinės formules.

16pt

80 °C temperatūroje junginiui **5** reaguojant su β -ketoesteriu **6** (reakcijos mišinys esant 2 ekvivalentams CsF), kaip pagrindinis junginys susidaro junginys **L**. Šio junginio ^1H -BMR ir ^{13}C -BMR spektriniai duomenys pateikti žemiau. Spektrai buvo rašyti CDCl_3 tirpiklyje.

- ¹H-BMR: 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.
- ¹³C-BMR: 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 Pavaizduokite junginio L struktūrinę formulę.

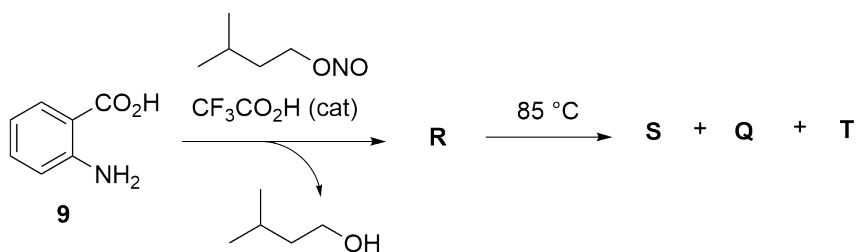
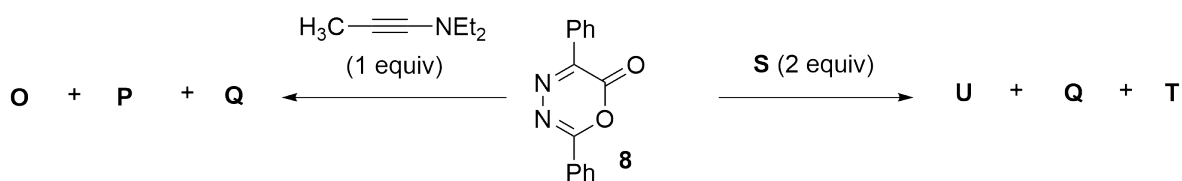
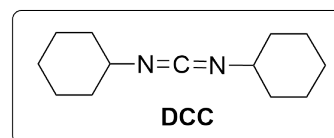
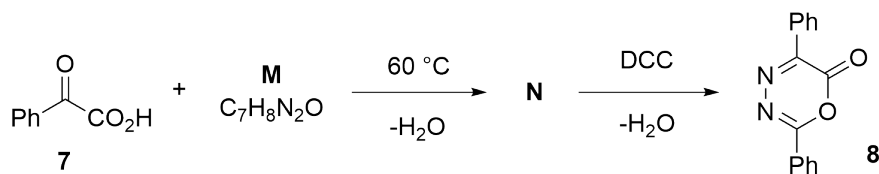
5.0pt

2.6 Atsakymų lapuose varnele pažymėkite teiginį(-ius), kuris(-ie) nusako CsF atliekamą funkciją **2.5** klausime minimoje reakcijoje. 4.0pt

- HF ir β -ketoesterio **6** pK_a vertės dimetilsulfoksido (DMSO) atitinkamai yra apytiksliai 15 ir 14.

Diazapirono darinys **8** yra vertingas reagentas sintetinant įvairius ciklinius organinių molekulių fragmentus. Žemiau pateikta šio junginio sintezė iš fenilglioksirūgšties (**7**) bei jo panaudojimas dviejose reakcijose.

- **Q** ir **T** kambario sąlygomis yra dujos.
- **O** ir **P** yra struktūriniai izomerai.
- Junginio **Q** IR spektre nėra jokių signalų.
- 85 °C temperatūroje kaitinant 1 mol junginio **R**, susidaro 1 mol aktyvaus tarpinio junginio **S**.
- Junginiui **8** reaguojant su dviem ekvivalentais junginio **S** susidaro **U**, **Q** ir **T**.

**Pastaba:**

equiv = ekvivalentas

cat = katalizatorius

2.7 Pavaizduokite junginių M–U struktūrines formules.

28.0pt

**Sakmė apie labai aktyvią tarpinę dalelę****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Jei būtų analizuojamas tik junginys **A**:

- ☐ Junginys **1**
- ☐ BaCO₃ mėginys nr.**1** (Batch **1**)
- ☐ Junginys **2**
- ☐ BaCO₃ mėginys nr.**2** (Batch **2**)

Jei būtų analizuojamas tik junginys **B**:

- ☐ Junginys**1**
- ☐ BaCO₃ mėginys nr.**1** (Batch **1**)
- ☐ Junginys **2**
- ☐ BaCO₃ mėginys nr.**2** (Batch **2**)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



A2-3
Lithuanian (Lithuania)

2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- hidrolizuoja junginyje **5** esančią trifluormetansulfonatinę grupę (O_3SCF_3).
- ☐ F^- atakuoja junginyje **5** esančią $-\text{SiMe}_3$ grupę.
- ☐ F^- elgiasi kaip bazė ir deprotonizuoja junginį **6**.
- ☐ F^- elgiasi kaip nukleofilas ir atakuoja junginio **6** esterinę grupę.



2.7 (28.0 pt)

M	N
O ir P	Q
R	S
T	U

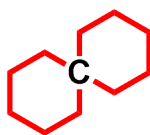


Q3-1

Lithuanian (Lithuania)

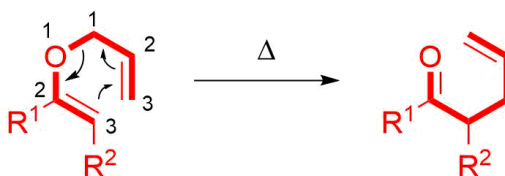
(±)-Koerulescinas

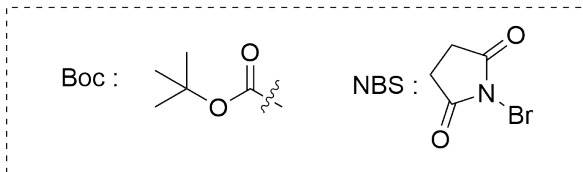
Spiro junginys - tai organinis junginys, sudarytas iš ciklų, kuriuos tarpusavyje jungia vienas bendras anglies atomas (spiro atomas) - jis paveiksliuke paryškintas. Spiro[pirolidin-3,3'-oksindolo] fragmentas dažnai randamas citostatinių alkaloidų bei sintetinių junginių struktūrose. Koerulescinas (**1**) ir horsfilinas yra du būtent tokių jau minėtų junginių pavyzdžiai, kurie pasižymi biologiniu aktyvumu ir gali būti susintetinti žemiau pavaizduotu būdu.



Klaizeno persigrupavimas, priklausantis [3,3]-sigmatropinių persigrupavimų grupei, yra puikus metodas C-C ryšio formavimui. Jo metu, kaitinant alilvinileterius, susidaro nesotūs karboniliniai junginiai, kaip pavaizduota žemiau esančioje scheme. Kaitinant junginį **A**, įvyksta Klaizeno persigrupavimas ir susidaro junginys **B**.

Sprendžiant visą šią užduotį, stereocheminės informacijos atsakymuose vaizduoti nereikia.







- 3.1** Pavaizduokite junginių **A** ir **B** struktūrines formules. 8.0pt
- **A** yra *cis/trans* izomerų mišinys.
 - Junginio **B** IR spektre stebimas signalas ties 1726 cm^{-1} .

- 3.2** Pavaizduokite junginių **C**, **D**, **E** ir **F** struktūrines formules. 16.0pt
- **D–F** yra bicikliniai junginiai.

- 3.3** Pasirinkite vieną atsakymą, kuriame teisingai nurodyta vykstančių reakcijų eilės tvarka, iš junginio **F** sintetinant junginį **G**. 4.0pt

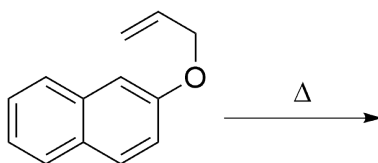
- 3.4** Pavaizduokite junginių **G** ir **H** struktūrines formules (abu jie yra spiro junginiai). 8.0pt

- 3.5** Pavaizduokite struktūrinę formulę tarpinės dalelės, kuri susidaro reakcijos **H** → **koerulescinas (1)** metu, kai į reakcijos mišinį įdedama *n*-BuLi. 5.0pt

Koerulesciną (1) paveikus *N*-bromosukcinimidu (NBS), susidaro bromintas junginys, kurį pakaitinus kartu su natrio metoksidu ir vario(I) jodidu, susidaro **horsfilinas (I)** (išeiga 60%).

- 3.6** Išrinkite, kuri struktūrinė formulė atitinka junginį **I**, jei žinoma, kad šio junginio ^1H -BMR spektro duomenys yra: 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** Kaitinant 2-naftolio alileterį, vyksta sigmatropinis persigrupavimas. Pavaizduokite struktūrinę formulę pagrindinio produkto, kuris buvo išskirtas iš šios reakcijos mišinio. 5.0pt





(±)-Koerulescinas

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F

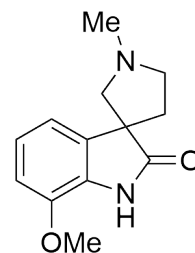
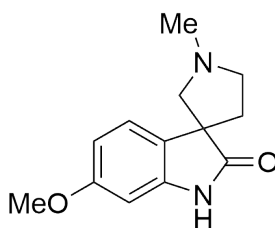
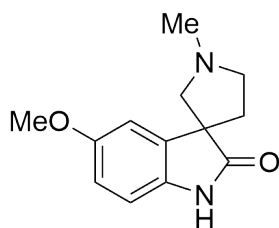
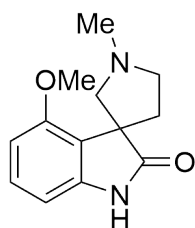
**3.3** (4.0 pt)

- ☐ Imino susiformavimas, tada redukcija, tada amido susidarymas
- ☐ Amido susidarymas, tada imino susiformavimas, tada redukcija
- ☐ Redukcija, tada amido susidarymas, tada imino susiformavimas

3.4 (8.0 pt)**G****H****3.5** (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

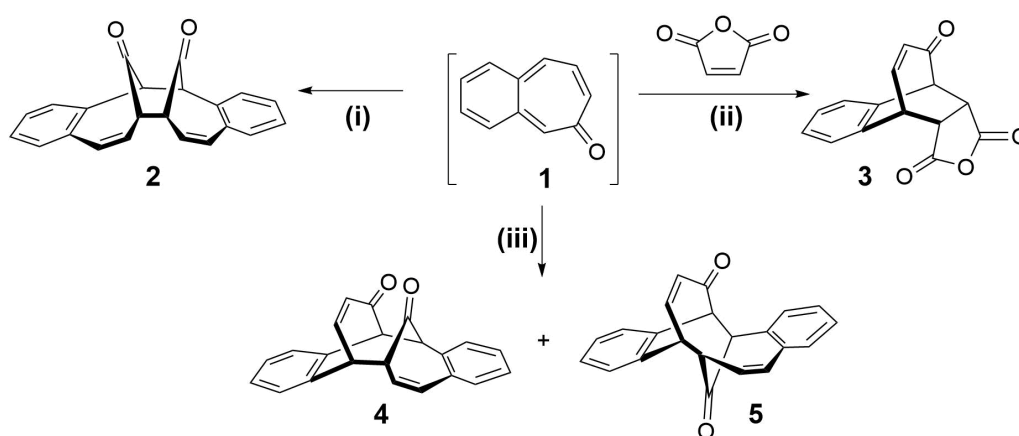


3.7 (5.0 pt)



Ir kas pasakys, kad simetrija nesvarbu!

Organinėje chemijoje rasime begalę reakcijų, kurios vyksta susidarant ciklinėms pereinamosioms būsenoms - šios reakcijos vadinamos periciklinėmis. Mokslininkų Robert B. Woodward ir Roald Hoffmann susistemintos gairės (vadinamos Woodward-Hoffmann taisyklėmis) dar ir šiandien yra naudojamos norint nustatyti periciklinių reakcijų stereochemiją bei aktyvavimo būdus.



Woodward-Hoffmann taisyklės				
	Elektrociklinės reakcijos		Cikloprijungimai	
Elektronų skaičius	Šiluminis (Δ)	Fotocheminis ($h\nu$)	Šiluminis (Δ)	Fotocheminis ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Konrotacinis (con)	Disrotacinis	Negalimas	Galimas
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Disrotacinis (dis)	Konrotacinis	Galimas	Negalimas

4.1 Užpildykite lentelės trečią ir ketvirtą stulpelius.

12.0pt

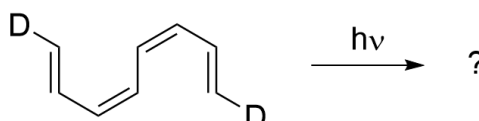
Egzistuoja trys galimi benzotropono izomerai. Tačiau tik du benzotropono izomerai iš reakcijos mišinių buvo išgryninti kaip atskiri produktai, 3,4-benzotroponas (**1**) nebuvo išgrynintas dėl savo nestabilumo. Šis junginys **1** nestabilumas susijęs su *o*-chinoidine struktūra, nes šis junginys benzeno žiede neturi seksto elektroninės sistemos.

4.2 Pavaizduokite stabilių benzotropono izomerų **A** (^{13}C -BMR spektre matomi 6 signalai) ir **B** (^{13}C -BMR spektre matoma 11 signalų) struktūrines formules.

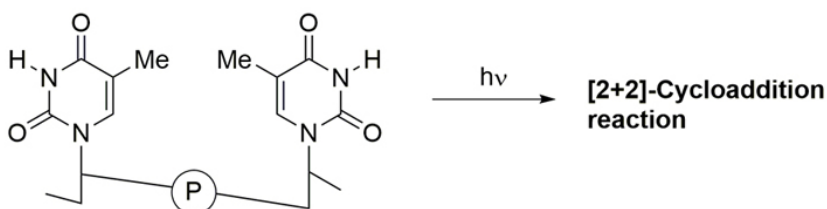
6.0pt



- 4.3** Kuomet žemiau pavaizduotas tetraenas reaguoja fotocheminėmis sąlygomis, pagal Woodward–Hoffmann taisyklės orbitalių simetriją leidžia susidaryti trims skirtingo žiedo dydžio junginiams. Atsakymų lapuose kiekvienoje iš trijų eilučių pasirinkite ir **varnele pažymėkite** vieną galintį susidaryti junginį. 6.0pt

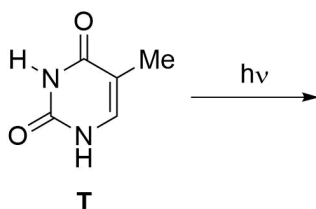


Prof. Dr. Aziz Sancar



2015 chemijos Nobelio premija paskirta turkų mokslininkui Aziz Sancar, švedų mokslininkui Tomas Lindahl ir USA mokslininkui Paul Modrich už jų "DNR regeneracijos mechanizmų tyrimus". DNR randamos pirimidininės bazės gali dalyvauti fotocheminėje **[2+2]-cikloprijungimo reakcijoje** (žr. aukščiau esančiame paveikslėlyje). Reakcijos aktyvacijos šaltiniu gali būti iš saulės atkeliaujanti UV šviesa, kuri, pasiekusi žmogaus odą, sukelia DNR pakitimus ir veda prie odo vėžio. Profesoriaus Aziz Sancar tyrimai buvo orientuoti į mechanizmus, kuriais DNR gali būti regeneruojama.

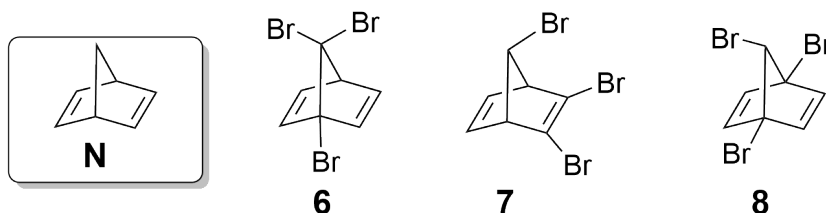
Timinas (**T**) yra viena iš nukleobazių, kuri gali dalyvauti tokiose UV šviesos inicijuotose fotocheminėse reakcijose. Tarkime, kad turime timino tirpalą ir paveikiame jį UV šviesa.



- 4.4** Atsižvelgdami į stereochemiją, **pavaizduokite** struktūrines formules **visų įmanomų produktų**, kurie gali susidaryti tokios reakcijos tarp dviejų timino (**T**) molekulių metu. **Apibraukite** junginį(-ius), kuris(-ie) yra chiralinis(-iai). Pakanka nupiešti viena enantiomerą iš enantiomerų poros. Turėkite omeny, kad šioje reakcijoje dalyvauja tik C=C ryšiai. 16.0pt



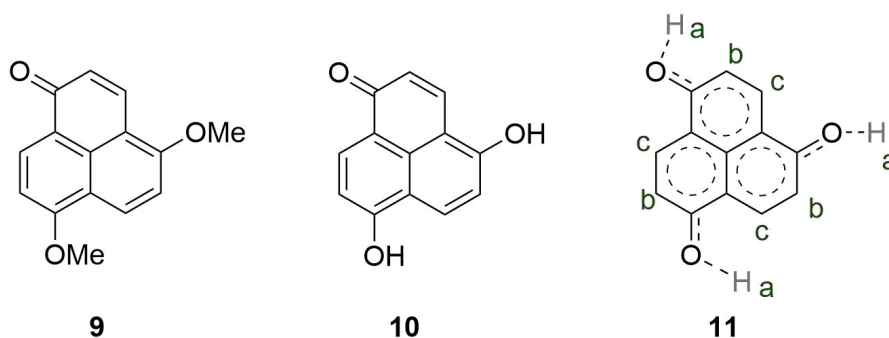
Literatūroje žinoma daugybė halogenintų norbornadieno (**N**) darinių. Tribrom-norbornadienas ($C_7H_5Br_3$) turi šešis achiralinius (mezo) izomerus. Trys iš jų (**6**, **7** ir **8**) pavaizduoti žemiau.



- 4.5** Kiek signalų matysime izomerų **6**, **7** ir **8** ^{13}C -BMR spektruose? Atsakymų lapuose prie junginių formulių **parašykite** signalų skaičių. 9.0pt

- 4.6** Trys achiraliniai (mezo) tribrom-norbornadieno izomerai jau pavaizduoti (**6-8**). **Pavaizduokite** likusių trijų achiralinių (mezo) tribrom-norbornadieno ($C_7H_5Br_3$) izomerų struktūrines formules (**C**, **D** ir **E**). 9.0pt

Eterio **9** BMR spektras yra labai sudėtingas. Abi MeO– grupės yra skirtingos, kaip ir visi vandenilio atomai yra skirtingi. Tačiau, difenolio **10** BMR spektras labai paprastas, nes yra tik trijų skirtingų rūšių protonai (pažymėti a, b ir c). Tikėtina suvidurkinta rezonansinė formulė, kuri atspindi molekulės simetriją ir pagrindžia spektro paprastumą, pavaizduota **11**.

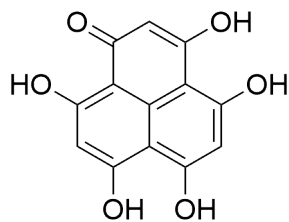


- 4.7** Kiek signalų matysime junginių **12** ir **13** ^{13}C -BMR ir 1H -BMR spektruose? 8.0pt

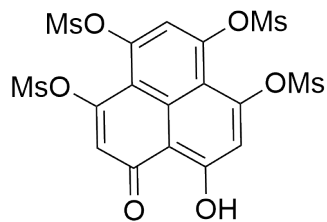


Q4-4

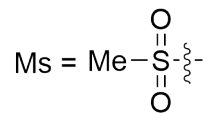
Lithuanian (Lithuania)



12



13



**A4-1**

Lithuanian (Lithuania)

Ir kas pasakys, kad simetrija nesvarbu!**4.1** (12.0 pt)

Reakcija	Produktas	[? + ?] cikloprijungimas	Δ ar $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

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

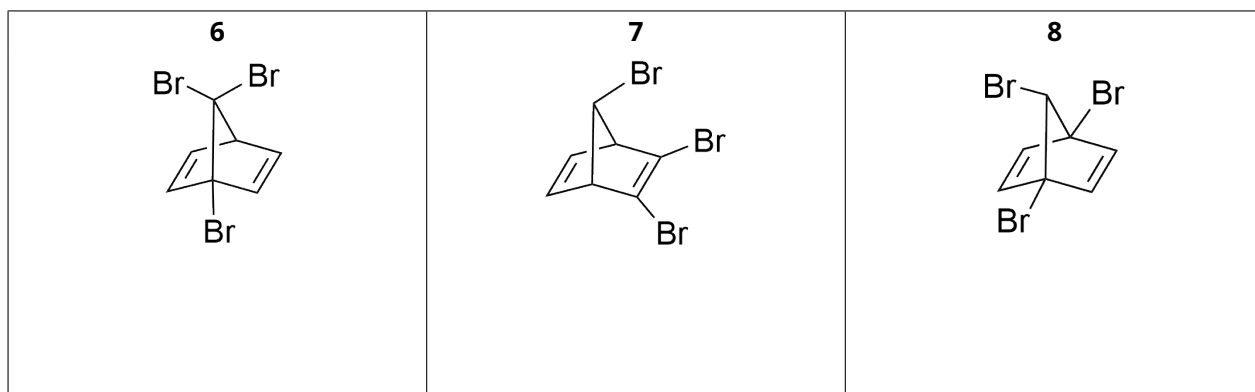
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

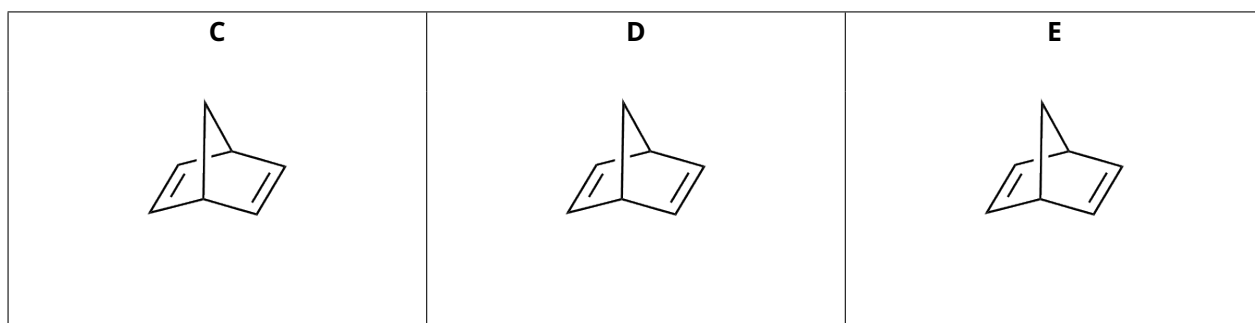
4.4 (16.0 pt)



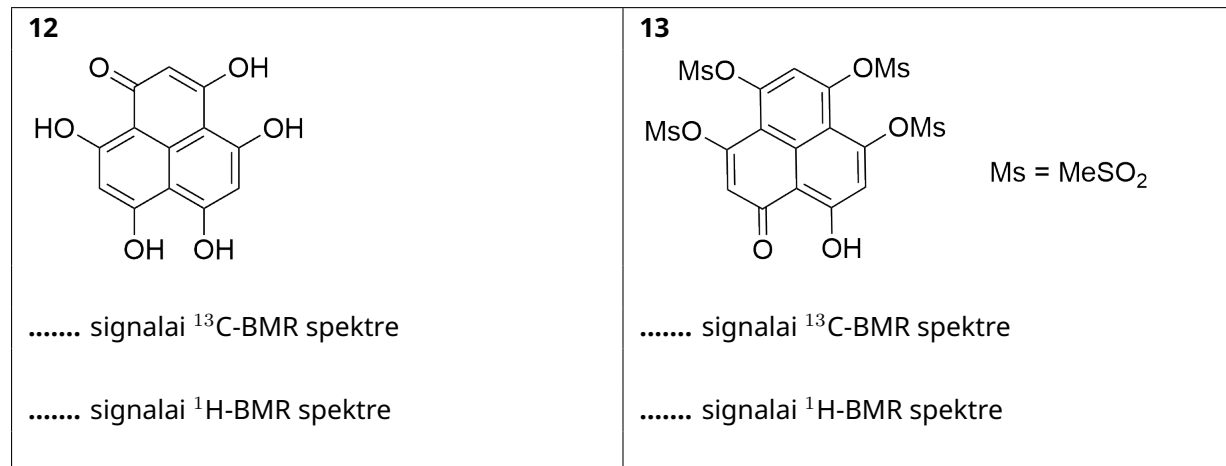
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

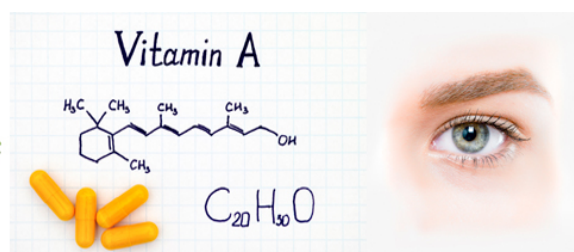




Q5-1

Lithuanian (Lithuania)

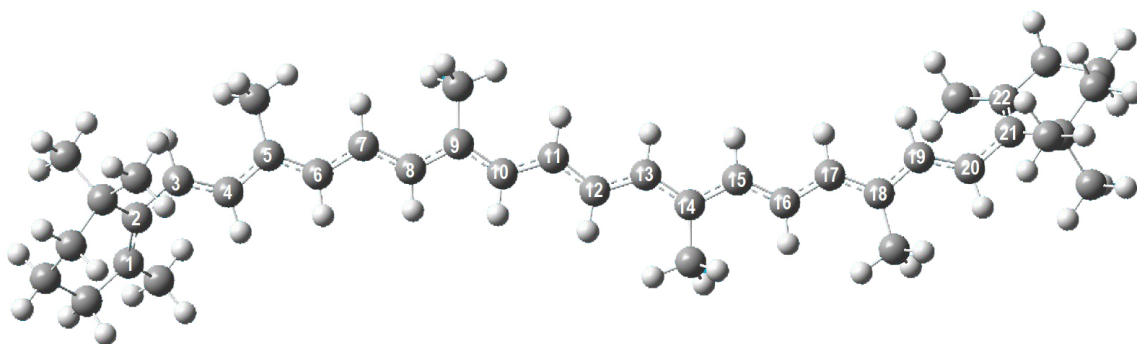
Konija, morka, Beta-karotenas, vitaminas-A, imuninė sistema ir rega



XIII amžiuje Konijos mieste (Turkija) gyveno didis sufių poetas mistikas Mevlana (Rumi). Kuo jis susijęs su chemija? Konijoje užauginama 65% Turkijos morkų. O iš morkų apsirūpiname vitaminu A.

Morkos yra β -karoteno šaltinis. Ši medžiaga morkoms suteikia raudonai oranžinę spalvą. Karotenas yra vitamino A provitaminas - iš karoteno susidaro augimui, imuninei sistemai ir regai svarbus vitaminas A.

β -karoteno molekulėje yra polieninė 22 anglies atomų grandinė. Tai konjuguotoji π -sistema, sudaryta iš pakaitomis išsidėsčiusių viengubųjų ir dvigubųjų ryšių. Eksperimentiškai nustatytas, kad ši medžiaga labiausiai sugeria (jos (λ_{max})) 455 nm bangos ilgio šviesą. Laikykime, kad visi ryšiai nuo C_1 iki C_{22} yra konjuguotieji ryšiai. Šioje molekulėje yra 22 π -elektronai (1 pav.).



1 pav. Rutulinis-strypinis β -karoteno modelis. Tamsūs ir šviesūs rutuliukai simbolizuoja atitinkamai anglies ir vandenilio atomus. Konjuguotąją π -sistemą sudarantys anglies atomai pažymėti skaičiais.

Labai supaprastintai galime įsivaizduoti, kad molekulės plokštumai statmenose $C-2p_z$ orbitalėse esantys elektronai laisvai, tarpusavyje nesąveikaudami, juda per visą molekulės ilgį. Laikykime juos nepriklausomomis dalelėmis, judančiomis vienmatėje erdvėje išilgai x ašies. Toks supaprastinimas leidžia π -elektronams taikyti paprasčiausią **dalelės vienmatėje potencinės energijos duobėje** modelį.

Vienmatėje begalinio gylio potencinės energijos duobėje judančio elektrono banginė funkcija ir kvantuo-
tų lygmenų energija aprašome lygtimis:



Q5-2

Lithuanian (Lithuania)

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

čia n yra kvantinis skaičius, $n=1,2,3,4,\dots, \infty$, o L yra duobės plotis.

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

Jei dalelės nepriklausomai juda dvimatėje duobėje, banginė funkcija išreiškiama kaip vienmačių banginių funkcijų sandauga, o energija kaip vienmačių energijų suma. Dvimatės stačiakampės duobės atveju energijos lygmenis aprašo lygtis:

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

kur n_x, n_y yra teigiamieji sveikieji kvantiniai skaičiai. L_x, L_y yra 2D modelio duobės matmenys. Jie irgi yra teigiamieji skaičiai.

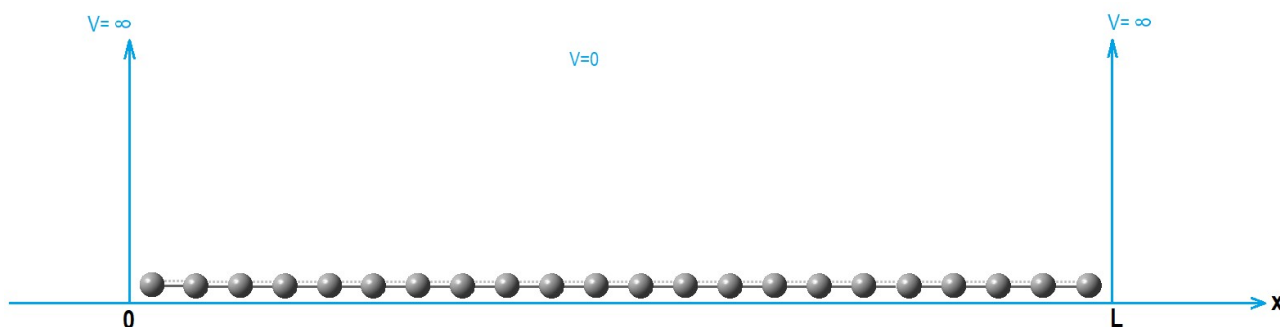
- 5.1** Kurie du iš žemiau parašytų karoteno spalvos paaiškinimų yra teisingi? Atsakymų lape **pažymėkite** tik vieną galimą atsakymą. 13.0pt

β -karotenas yra oranžinis, nes:

- i) ji sugeria elektromagnetinio spektro regimosios šviesos diapozone.
- ii) HOMO $\rightarrow$ LUMO perėjimas įvyksta sugėrus IR fotoną.
- iii) atstumas tarp 22^{ojo} and the 23^{ojo} energijos lygmenų lygi energijai IR fotono, atitinkančio oranžinį bangos ilgį.
- iv) ji sugeria žalią/mėlyną šviesą ir praleidžia raudoną/geltoną šviesą.
- v) ji sugeria UV-Vis srityje, nes molekulė neturi suminio dipolio momento.

Nors tai ir nereali prielaida, laikykime, kad konjuguotoji molekulės dalis yra tiesės pavidalo (2 pav.) ir jai galima taikyti dalelės vienmatėje duobėje modelį. Tokiu atveju galime laikyti, kad $L=1.40 \times n_C$ (išreikšta Å), kur n_C yra anglies atomų skaičius konjuguotoje sistemoje.

Naudokite šią informaciją atsakydami į 5.2–5.6 klausimus.



2 pav. Scheminis tiesės pavidalo anglies atomų konjuguotosios sistemos β -karotene modelis. Vienmatės duobės plotis L .

- 5.2** Apskaičiuokite dviejų žemiausios energijos lygmenų energijas (išreikštas J). 13.0pt



Q5-3

Lithuanian (Lithuania)

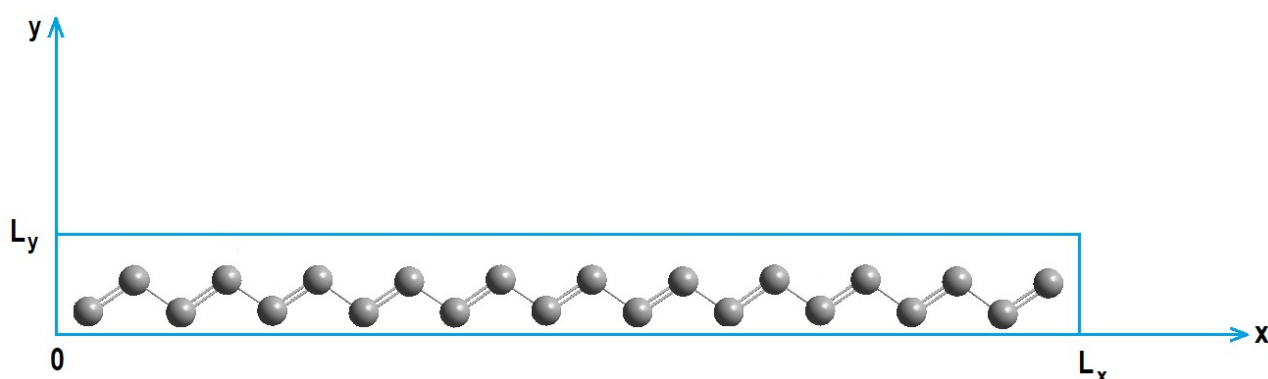
5.3 Nubrėžkite dviejų žemiausios energijos lygmenų banginių funkcijų grafikus. 15.0pt
Aiškiai nurodykite, kas atidėta x ašyje.

5.4 Nubrėžkite energijos lygmenų diagramą iki $n=4$ parodydami santykinius atstumus tarp lygmenų. 8.0pt

5.5 Kokia yra suminė molekulės π -energija (išreikšta J)? 12.0pt

5.6 Apskaičiuokite bangos ilgį (išreikštą nm), kuriam esant įvyksta perėjimas iš aukščiausio užimto į žemiausią neužimtą lygmenį. 10.0pt

Atsakydami į 5.7-5.8 klausimus naudokite dalelės dvimatėje duobėje modelį.



3 pav. Scheminis β -karoteno molekulės konjuguotosios dalies pavaizdavimas dvimatėje duobėje.

Tarkime, kad konjuguotojoje dalyje visi anglies atomai vienas kito atžvilgiu yra *trans* padėtyse. π -elektronai juda dvimatėje stačiakampėje duobėje, kurios matmenys $L_x = 26.0 \text{ Å}$, $L_y = 3.0 \text{ Å}$ (3 pav).

5.7 Apskaičiuokite aukščiausio užimto ir žemiausio neužimto lygmens energiją (išreikšdami J) ir bangos ilgį (nm), kuris susijęs su perėjimais tarp šių lygmenų. 17.0pt

5.8 Apskaičiuokite, kokia turi būti L_x reikšmė (išreikšta Å), kad molekulė sugertų $\lambda_{max}=455 \text{ nm}$ bangos ilgio šviesą. Laikykite, kad L_y yra 3.0 Å . (Laikykite, kad HOMO ir LUMO kvantiniai skaičiai yra tokie patys, kaip 5.7 dalyje.) 12.0pt



A5-1

Lithuanian (Lithuania)

Konija, morka, Beta-karotenas, vitaminas-A, imuninė sistema ir rega

5.1 (13.0 pt)

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

5.2 (13.0 pt)

Skaičiavimas:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Skaičiavimas:

5.7 (17.0 pt)

Skaičiavimas:



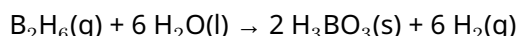
5.8 (12.0 pt)



Tarpžvaigždinių kelionių termodinamika

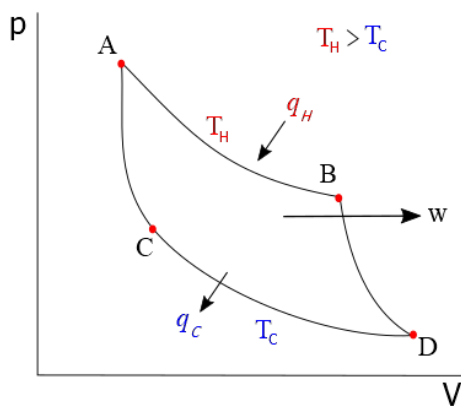
1 dalis

Hipotetinėje visatoje nežinomas kiekis diborano sureagavo su vandeniu:



Tarkime, kad visas susidaręs kietas $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ sublimavosi 300 K temperatūroje. Sublimacijai sunaudota šiluminės mašinos **vieno ciklo** darbo pavidalo energija. Šioje mašinoje naudojamos vienaatomės idealiosios dujos. Su šiomis dujomis atliekami tokie veiksmai (žr. slėgio p ir tūrio V diagramą žemiau):

- A → B; izoterminis (1000 K temperatūroje (T_H)) grįžtamas plėtimasis; per jį iš karšto šaltinio gaunama 250 J šilumos (q_H).
- B → D; grįžtamas adiabatinis plėtimasis.
- D → C; izoterminis (300 K temperatūroje (T_C)) grįžtamas suspaudimas, per kurį mašina šaldytuvui perduoda kažkokį šilumos kiekį q_C .
- C → A; grįžtamas adiabatinis suspaudimas.

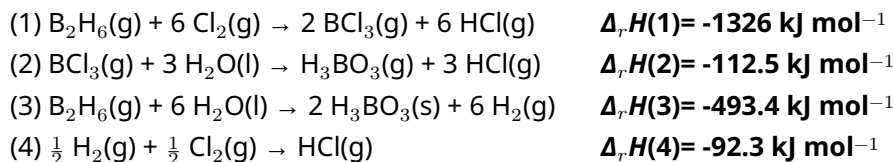


Gautos ir atiduotos šilumos skirtumas paverčiamas darbu (w), o dydžiai q_H ir q_C bei T_C ir T_H susiję taip:

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

Šiluminės mašinos naudingumo koeficientas apskaičiuojamas padalijus vieno ciklo metu atliktą darbą (w) iš sugertos šilumos (q_H).

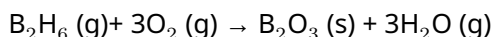
Žemiau pateiktos termocheminės lygtys. Entalpijos nurodytos 300 K temperatūroje.



- | | | |
|-----|---|--------|
| 6.1 | Apskaičiuokite H_3BO_3 molinę sublimacijos entalpiją 300 K temperatūroje (išreikštą kJ mol^{-1}). | 5.0pt |
| 6.2 | Apskaičiuokite (2) ir (4) reakcijos vidinės energijos pokytį $\Delta_r U$ 300 K temperatūroje (kJ mol^{-1}). Laikykite, kad visos dujos yra idealiosios. | 12.0pt |
| 6.3 | Apskaičiuokite per vieną ciklą šiluminės mašinos atliktą darbą ($ w $) ir šaldytuvui perduotą šilumą ($ q_C $) atsakymus išreikšdami J. | 6.0pt |
| 6.4 | Apskaičiuokite aprašytos šiluminės mašinos naudingumo koeficientą. | 3.0pt |
| 6.5 | Apskaičiuokite šiluminės mašinos entropijos pokyčius (ΔS) žingsnyje $A \rightarrow B$ ir žingsnyje $D \rightarrow C$. Atsakymus pateikite J K^{-1} . | 6.0pt |
| 6.6 | Apskaičiuokite Gibbso energijos pokyčius (ΔG) (išreikštus J) kai vyksta $A \rightarrow B$ žingsnis ir kai vyksta $D \rightarrow C$ žingsnis. | 6.0pt |
| 6.7 | Apskaičiuokite santykį tarp slėgio taške A ir slėgio taške B. | 5.0pt |
| 6.8 | Apskaičiuokite susidariusio $\text{H}_2(\text{g})$ kiekį (mol). Žr. reakcijos lygtį ir jos susiejimą su šiluminės mašinos vienu ciklu pačioje užduoties pradžioje. | 3.0pt |

2 dalis

Diboranas gali būti naudojamas kaip erdvėlaivių kuras. Diborano degimo lygtis:



Tiriant diborano degimą bandymai atlikti 100 L uždaramame reaktoriuje esant skirtingoms temperatūroms. Lentelėje nurodyti medžiagų kiekiai nusistovėjus pusiausvyrai.



	8930 K	9005 K
$B_2H_6(g)$	0.38 mol	0.49 mol
$H_2O(g)$	0.20 mol	0.20 mol

Visą laiką, visomis sąlygomis buvo palaikomas pastovus 1 bar dalinis $O_2(g)$ slėgis. Laikykite, kad hipotetinėje visatoje $\Delta_r S^\circ$ ir $\Delta_r H^\circ$ nepriklauso nuo temperatūros, $B_2O_3(s)$ standartinė molinė entropija (S°) nepriklauso nuo slėgio, visos dujos yra idealiosios, visose temperatūrose medžiagos išlieka tokios būsenos, kokia nurodyta lygtyje, jo neskyla ar kaip nors kitaip nepakinta.

6.9 Apskaičiuokite diborano degimo reakcijos K_p (slėginę pusiausvyros konstantą) 8930 K ir 9005 K temperatūroje. 8.0pt

6.10 Apskaičiuokite reakcijos $\Delta_r G^\circ$ (kJ mol^{-1}) 8930 K ir 9005 K temperatūroje. (Jei nepavyko apskaičiuoti K_p , laikykite, kad K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5) 6.0pt

6.11 Apskaičiuokite degimo reakcijos $\Delta_r G^\circ$ ir $\Delta_r H^\circ$ (kJ mol^{-1}), bei $\Delta_r S^\circ$ ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) 298 K temperatūroje. (Jei nepavyko apskaičiuoti K_p , laikykite, kad K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0.5) 6.0pt

6.12 Pažymėkite tinkamus atsakymus lentelėje (nurodydami, ar ta temperatūra yra palanki (favored) ar nepalanki degimo reakcijai vykti). Slėgis visais atvejais standartinis (1 bar). 8.0pt

6.13 Apskaičiuokite $H_2O(g)$ susidarymo entalpiją $\Delta_f H$ (kJ mol^{-1}) ir standartinę entropiją S° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$). Naudokite žemiau lentelėje duotus duomenis. (Jei nepavyko apskaičiuoti degimo reakcijos $\Delta_r H^\circ$ ir $\Delta_r S^\circ$, laikykite, kad $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) 6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$B_2H_6(g)$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$O_2(g)$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$B_2O_3(s)$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$



Tarpžvaigždinių kelionių termodinamika

6.1 (5.0 pt)

Užrašykite sprendimą:

6.2 (12.0 pt)

Užrašykite sprendimą:

6.3 (6.0 pt)

Užrašykite sprendimą:



6.4 (3.0 pt)

Užrašykite sprendimą:

6.5 (6.0 pt)

Užrašykite sprendimą:

6.6 (6.0 pt)

Užrašykite sprendimą:



6.7 (5.0 pt)

Užrašykite sprendimą:

6.8 (3.0 pt)

Užrašykite sprendimą:



6.9 (8.0 pt)

Užrašykite sprendimą:



6.10 (6.0 pt)

Užrašykite sprendimą:

6.11 (6.0 pt)

Užrašykite sprendimą:

**6.12** (8.0 pt)

	Palanki (favored)	Nepalanki (Unfavored)
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

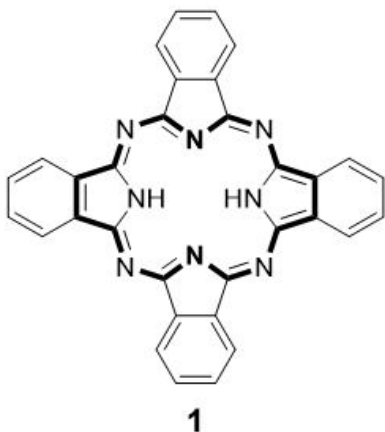
Užrašykite sprendimą:



Q7-1

Lithuanian (Lithuania)

Ftalocianinai

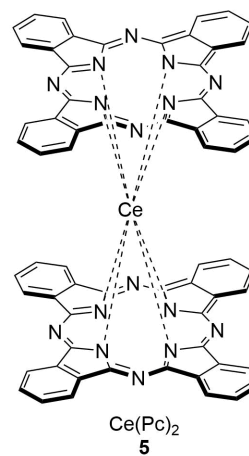
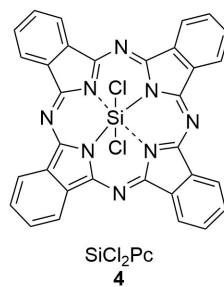
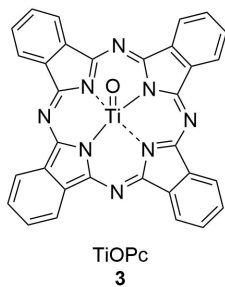
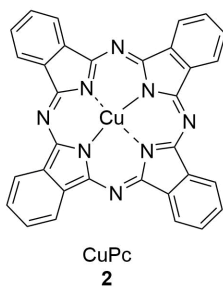


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Ftalocianinų (žymėsime (Pc) pavadinimas kilo iš graikų “naphtha” (uolienu aliejus) , ir “cyanine” (tamsiai mėlynas). Turkų chemikas Özer Bekaroğlu yra Turkijos ftalocianinų chemijos “tėvas”.

Paveiksle skaičiumi **1** pažymėto metalo neturinčio ftalocianino supaprastinta formulė H_2Pc . Tai didelis plokščias makrociklas, kurio formulė $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

7.1 Nurodykite, kiek π -elektronų yra tamsiomis (bold) jungtimis pažymėtoje **1** junginio (H_2Pc) molekulėje. 4.0pt





Vieną arba du metalo jonus turintys ftalocianinai vadinami metaloftalocianiniais ir žymimi MPc. Jiems būdingos įvairios geometrinės formos (žr. paveikslą).

7.2 **Užbaikite** pildyti lentelę atsakymų lapuose (nustatykite centrinio metalo jono koordinacijos skaičių junginiuose **2–5**). 8.0pt

7.3 **Užbaikite** pildyti lentelę atsakymų lapuose (nustatykite kiekvieno metalo (Cu, Ti, Ce) oksidacijos laipsnį junginiuose **2, 3, ir 5**). 6.0pt

7.4 **Užbaikite** pildyti lentelę atsakymų lapuose (nustatykite molekulių **2–5** geometrinę formą). 8.0pt

7.5 **Užbaikite** pildyti lentelę atsakymų lapuose (nustatykite junginių **2–5** magnetines savybes). 8.0pt

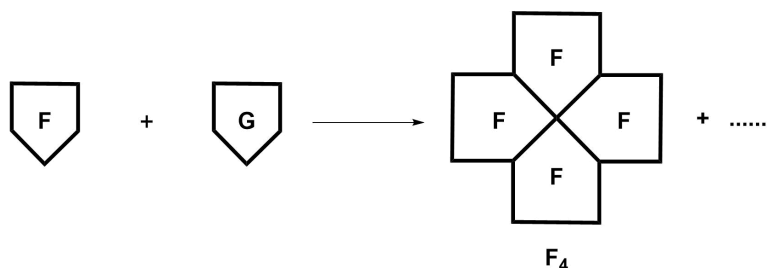
- Rašykite "**p**" jei junginys yra paramagnetikas ir "**d**" jei diamagnetikas.

7.6 **Parašykite** nesužadinto silicio jono elektronų konfigūraciją **4** junginyje ir parašykite kiekvieno 2p elektrono kvantinių skaičių rinkinį. 14.0pt

Metalo neturintis ftalocianinas (**1**, H₂Pc) susidaro ciklotetramerinant ftalonitrilus. O įvairius pakaitus turintys ftalocianinai vadinami asimetriniais ir gaunami statistiškai ciklinant du skirtingus ftalonitrilus. Tai neatrankus metodas, todėl susidaro visų galimų izomerų mišinys.

7.7 **Nupieškite** galimus produktus, kurie gali susidaryti statistiškai ciklinant junginius **F** ir **G**. Jei susidaro stereoizomerai, pažymėkite *cis*- arba *trans*-. 19.0pt

- **F** ir **G** yra skirtingi simetriniai ftalonitrilai.
- Vienas iš produktų yra **F₄** (žr. žemiau esantį piešinį).
- Nupieškite likusius produktus tokiu pavidalu, kaip parodytas **F₄** susidarymas.



Ftalocianinai naudojami kaip fotojautrikliai fotodinaminiu (PTD) būdu gydant vėžinius susirgimus, mat Pc labai stipriai sugeria regimąją šviesą ir jiems būdingas didelis molinės sugerties koeficientas. Fotodinaminiam gydymui reikia **fotojautriklio**, šviesos ir deguonies. Kiekvienas komponentas atskirai nėra toksiškas. Bet veikdami drauge jie sukelia fotocheminę reakciją, kuriai vykstant susidaro ląstelėms nuo-



dingas singletinis deguonis ($^1\text{O}_2$). Ši medžiaga gali sunaikinti vėžines ląsteles.

(multipletumas) $^1\text{O}_2$

- Energijos lygmens multipletumas yra lygus $2S+1$
- Jei du sukiniai yra lygiagretūs ($\uparrow\uparrow$), tai $S = 1$, o jei antilygiagretūs ($\uparrow\downarrow$), tai $S = 0$.

7.8	Nubraižykite žemiausios energijos būsenos singletinio dideguonies ($^1\text{O}_2$) molekulinę orbitalių (MO) diagramą ir apskaičiuokite ryšio eilę šioje molekulėje. • Šioje būsenoje nėra nesuporuotų elektronų!	12.0pt
------------	--	--------

7.9	Tripletiniam deguoniui sužadinti iki singletinio reikia 1270 nm bangos ilgio spinduliuotės. Apskaičiuokite šiam virsmui sunaudojamą energiją (kJ/mol).	6.0pt
------------	---	-------



Ftalocianinai

7.1 (4.0 pt)

 π -elektronų skaičius patamsintoje H_2Pc dalyje:

7.2 (8.0 pt)

Centrinis jonas	Vario jonas	Titano jonas	Silicio jonas	Cerio jonas
Koordinacijos skaičius				

7.3 (6.0 pt)

Metalas junginyje	2	3	5
Oksidacijos laipsnis			

7.4 (8.0 pt)

Geometrinė forma	Junginys
Oktaedras	
Keturkampė prizmė	
Keturkampė piramidė	
Plokštuminė kvadratinė	

7.5 (8.0 pt)

Junginys	Magnetinės savybės
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Produktai:



A7-4
Lithuanian (Lithuania)

7.8 (12.0 pt)

MO diagrama:

Ryšio eilė:

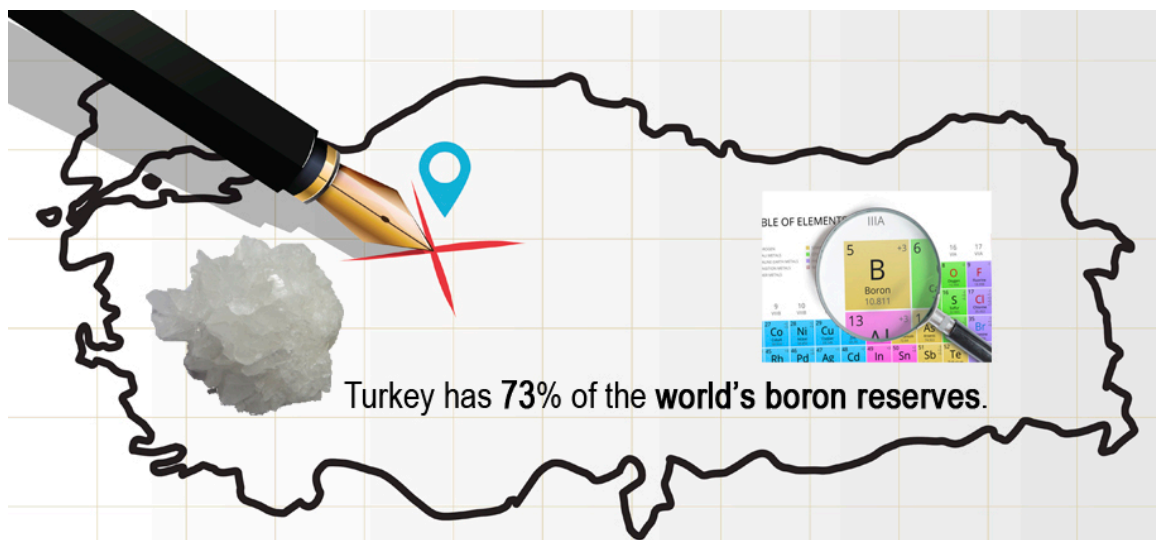
7.9 (6.0 pt)

Užrašykite skaičiavimus:

Energija = kJ/mol



Boro junginiai ir vandenilio kaupimas



Vandenilio kaupimui ir saugojimui tinkamiausios medžiagos ko gero yra natrio borhidridas (NaBH_4) ir amoniako boranas (BNH_6). Šioje užduotyje tyrinėsite boro chemiją ir galimybę boro junginius naudoti vandeniliui kaupti.

Turkijos kalnakasybos įmonė ETI kasa ir apdirba boro mineralą boraksą ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Bevandenį boraksą redukuojant natriu susidaro NaBH_4 . Reakcija vykdoma didelio slėgio vandenilio atmosferoje 700 °C temperatūroje ir dalyvaujant silicio dioksidui. Tai vadinamasis Bayer metodas. Taikant šį metodą vandenilis būna tik viename produkte – NaBH_4 . Amoniako boranas (BNH_6) susidaro, kai NaBH_4 reaguoja su amonio sulfatu. Reakcija vyksta bevandeniame tetrahidrofurane (THF) 40 °C temperatūroje. (**Užomina:** BNH_6 sintetinamas tik labai gerai veikiančioje traukos spintoje, nes vienas iš susidarančių šalutinių produktų yra degios dujos.) NaBH_4 yra joninis junginys, o amoniako boranas yra Lewis rūgšties-bazės aduktas.

8.1 Parašykite išlygintą bendrąją reakcijos lygtį, rodančią, kaip iš bevandenio borakso susidaro NaBH_4 . 3.0pt

8.2 Parašykite išlygintą bendrąją reakcijos lygtį, rodančią, kaip iš NaBH_4 susidaro amoniako boranas. 3.0pt

8.3 Pavaizduokite BH_4^- jono ir BNH_6 molekulės erdvinę sandarą. 4.0pt

8.4 Apskaičiuokite vandenilio masės dalį procentais junginiuose NaBH_4 ir BNH_6 . 4.0pt

Parinkus tinkamą katalizatorių abiejuose nagrinėjamuose junginiuose esantis vandenilis "išlaisvinamas" solvolizės būdu kambario temperatūroje. Hidrolizuojant po 1 mol of NaBH_4 ir BNH_6 atitinkamai išsiskiria



4 ir 3 mol H_2 dujų. Kartu susidaro metaboratas - anijonas, kuriame yra B-O ryšys.

- 8.5 Parašykite** išlygintas bendrąsias reakcijų lygtis, rodančias, kaip vyksta $NaBH_4$ ir BNH_6 hidrolizė. 4.0pt

B-O ryšiai gali susidaryti ir diboro trioksido (B_2O_3) ir aukštesniuose ciklinės sandaros boratuose, pvz., $B_3O_6^{3-}$. kadangi B_2O_3 yra rūgštis, jis reaguoja su vandeniu sudarydamas boro rūgštį (H_3BO_3). Aukštoje temperatūroje ir slėgyje B_2O_3 reaguoja su amoniaku sudarydamas dvimatį boro nitridą, kuris, kaip ir grafitas, sudarytas iš plokštumų, kuriose B ir N atomai išsidėsto pakaitomis.

- 8.6 Parašykite** išlygintas bendrąsias reakcijų lygtis, rodančias, kaip susidaro boro rūgštis ir boro nitridas. 4.0pt

- 8.7 Pavaizduokite** nurodytų objektų struktūras: $B_3O_6^{3-}$ jono, boro rūgšties molekulės ir vienos boro nitrido plokštumos fragmento (pavaizduotame plokštumos fragmente turi būti bent 10 B atomų). 6.0pt

Junginiai, turintys B-H ryšių vadinami boranais. Paprasčiausias stabilus boranas yra diboranas (B_2H_6). Kaitinant diboraną susidaro sudėtingesni boranai. Diboraną galima susintetinti boro halogenidą veikiant koku nors hidridu.

- 8.8 Parašykite** išlygintą bendrąją reakcijos lygtį, rodančią, kaip diboranas susidaro reaguojant tarpusavyje BF_3 ir $LiBH_4$. **Užumina:** abu reakcijos produktai turi boro. 3.0pt

- 8.9 Pavaizduokite** diborano molekulės erdvinę sandarą. **Užumina:** diborane nėra B-B ryšio. 2.0pt

BH_3 (boranas) yra nepatvari reaktinga molekulė. Įprastinėmis sąlygomis tokios medžiagos neįmanoma išskirti. Tačiau boraną įmanoma stabilizuoti jungiant su anglies monoksidu. Susidaro borano karbonilas (BH_3CO) – borano aduktas. Tai, kad susidaro BH_3CO molekulė, rodo, kad trumpą laiką borano molekulė gali egzistuoti.

- 8.10 Sudarykite** BH_3CO molekulės Lewis taškinę formulę ir nurodykite atomų formaliuosius krūvius. 3.0pt

- 8.11 Pažymėkite** vieną teisingą teiginį apie C-O ryšį, kai CO molekulė susijungia su BH_3 molekule. 2.0pt

Borazinas yra ciklinis darinys, kuriame B-N fragmentai yra susijungę viengubaisiais ir dvigubaisiais ryšiais, o prie jų prisijungę H atomai. Borazino molekulinė formulė $B_3N_3H_6$. Šios molekulės sandara yra tokia, kaip benzeno molekulės. Borazinas sintetinamas dviem pakopom. Pirmiausia iš amonio chlorido ir boro trichlorido susidaro simetrinis tripakeistas chlorintas borazinas ($B_3N_3H_3Cl_3$). Po to susidaręs produktas redukuojamas su $LiBH_4$ tetrahidrofurane THF.



Q8-3

Lithuanian (Lithuania)

8.12 Parašykite išlygintas bendrąsias reakcijų lygtis, rodančias, kaip aukščiau aprašytu būdu dviem pakopom susintetinamas borazinas. **Užuomina:** THF stabilizuoja vieną iš susidarančių produktų. Susidaro Lewis bazės-rūgšties aduktas. 4.0pt

8.13 Pavaizduokite borazino ir simetrinio trichlorinto darinio molekulių struktūrą. 4.0pt

Katalizatorius yra medžiaga, kuri sudaro sąlygas reakcijai vykti mažiau energijos reikalaujančiu keliu. Todėl padidėja reakcijos greitis. Katalizatoriaus aktyvumas įvertinamas nustatant vadinamąjį apsukų skaičių (turnover frequency (TOF)). Šis parametras apskaičiuojamas dalijant produkto kiekį moliais iš katalizatoriaus kiekio moliais ir laiko ((TOF = mol produkto/(mol katalizatoriaus × laikas)). BNH₆ hidrolizė vykdoma į 10.0 mL vandens įdėjus 100.0 mM BNH₆ ir 5.0 mg CuPt/C katalizatoriaus per 5 minutes išsiskiria 67.25 mL vandenilio dujų. CuPt/C - tai CuPt nanodalelės ant anglies; šiame katalizatoriuje Pt atomų masės dalis yra 8.2%.

8.14 Tarkime, kad katalitinė reakcija vyksta esant 1 atm ir 273.15 K temperatūrai. Apskaičiuokite CuPt/C katalizatoriaus TOF (išreikšta min⁻¹) jei katalitiniu aktyvumu pasižymi tik Pt atomai. 4.0pt

Detaliai ištyrus Cu_xPt_y lydinio nanodalelę (indeksai rodo atomų molinius procentus lydinyje), nustatyta, kad Pt atomai sudaro FCC elementarųjį narvelį, kuriame plokštumų centruose buvę Pt atomai yra pakeisti Cu atomais. Taip susidaro lydinys Cu_xPt_y. Remdamiesi šia informacija atsakykite į klausimus.

8.15 Nustatykite Cu_xPt_y lydinio sudėtį, t.y. raskite indeksus x ir y. 2.0pt

8.16 Nubraižykite elementarųjį narvelį parodydami, kur kurie atomai yra išsidėstę. 2.0pt

8.17 Kito lydinio sudėtis Cu₂Pt₁. Šio lydinio kristalinė struktūra irgi yra FCC tipo. Elementariojo narvelio briaunos ilgis 380 pm. Cu ir Pt atomai narveliuose pasiskirstę atsitiktine tvarka. **Apskaičiuokite** lydinio tankį g/cm³. 4.0pt



Boro junginiai ir vandenilio kaupimas

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)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Boro rūgštis	Boro nitridas



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**8.11** (2.0 pt)

- ☐ Jis pailgėja, nes vyksta π -elektronų perdavimas iš BH_3 į CO .
- ☐ Jis pailgėja, nes vyksta π -elektronų perdavimas iš CO į BH_3 .
- ☐ Ilgis nepakinta arba menkai pakinta, nes CO perduoda nerišančiuosius elektronus į BH_3 .
- ☐ Jis sutrumpėja, nes CO perduoda π^* skiriančiuosius elektronus į 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)



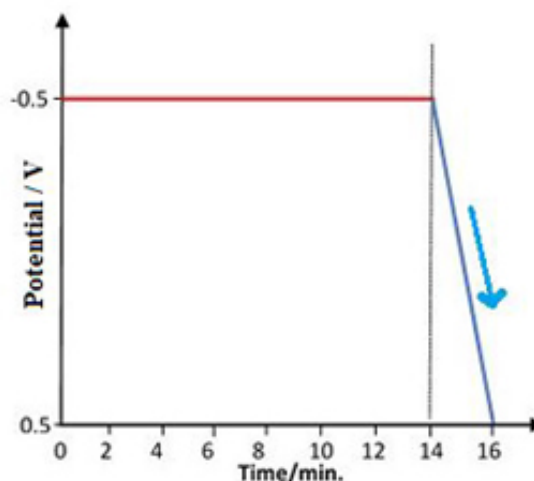
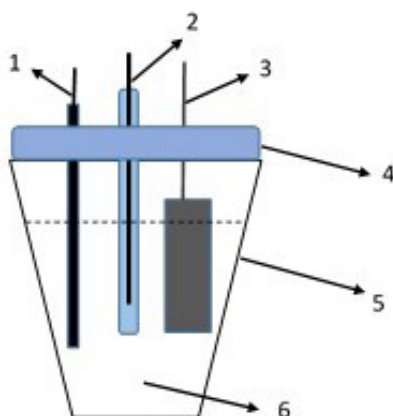
Sunkiųjų metalų jonų kiekybinis nustatymas

Tiriant gamyklos nuotekų baseine esančių metalų jonų koncentracijas atliktos žemiau aprašytos procedūros. Viskas atlikta 298 K temperatūroje.

1 žingsnis. Iš 5 skirtingų nuotekų baseino vietų paimta po 10 mL vandens. Viskas supilta į vieną 100 mL stiklinę ir maišyta 5 minutes.

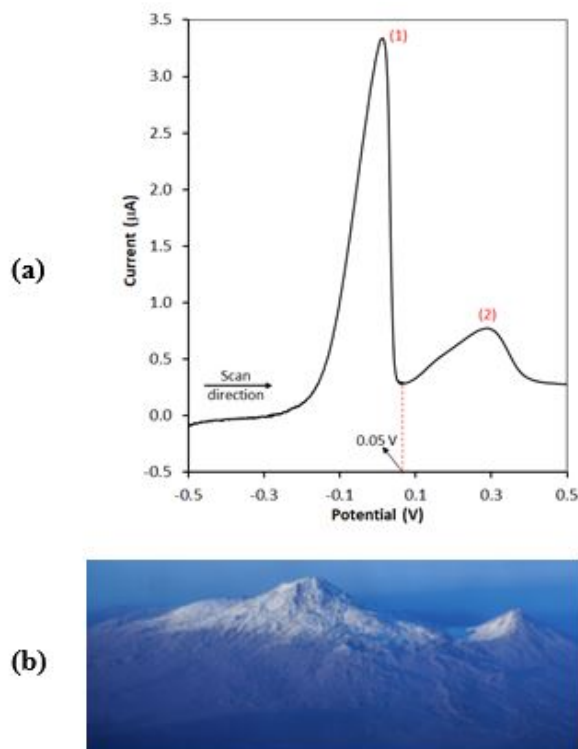
2 žingsnis. Iš stiklinės, kurioje sumaišyti visi pradiniai mėginiai, paimta 10 mL tirpalo, įberta 142 mg of Na_2SO_4 ir ištirpinta. Tirpalas supiltas į trijų elektrodų celę (1a pav.). Šioje celėje darbinis, palyginamasis ir pagalbinis elektrodai atitinkamai yra Pt viela, Ag/AgCl (3 M KCl) ir Pt skarda.

3 žingsnis. Elektrodai prijungti prie potenciostato ir 14 min laikytas pastovus -0.50 V darbinio elektrodo potencialas (Ag/AgCl elektrodo atžvilgiu). (1b pav. horizontali linija). Laikoma, jog 14 min pakanka kad visiškai įvyktų tos elektrocheminės reakcijos, kurių tikimasi.



1 pav. a) Electrocheminė celė; 1) darbinis Pt vielos elektrodas, 2) palyginamasis Ag/AgCl, 3M KCl elektrodas, 3) pagalbinis Pt skardos elektrodas, 4) dangtelis, 5) indas, 6) 10-mL tiriamojo tirpalo. **b)** darbinio elektrodo potencialo laike grafikas; y ašyje atidėtas potencialas voltais atžvilgiu Ag/AgCl, x ašyje - laikas minutėmis.

4 žingsnis. Elektrodai ištraukti, praskalauti distiliuotu vandeniu ir pamerkti į kitą indelį, kuriame yra 10 mL 0.1 M H_2SO_4 tirpalo, o potencialas tolygiai keičiamas (skanuojamas) nuo -0.50 V iki $+0.50\text{ V}$ (1b paveiksle nuo žulni tiesė. Potencialo keitimas užtrunka 2 min. Keičiant potencialą per sistemą teka elektros srovė (srovės stiprio priklausomybė nuo elektrodo potencialo parodyta 2a paveiksle). Srovės stiprio kintimo grafiko pikai savo forma primena aukščiausio Turkijos kalno Ararato (turkiškai *Ağrı Dağı*) (2b pav.) vaizdą.

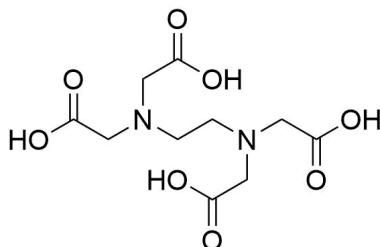


2 pav. a) Srovės stiprio priklausomybė nuo potencialo, kai potencialas pastoviu greičiu keičiamas (skanuojamas). Procesas vyksta 0.1 M H_2SO_4 tirpale. Potencialas skanuojamas nuo -0.50 V iki $+0.50$ V. y-ašyje srovės stipris μA , x-ašyje potencialas (V) atžvilgiu Ag/AgCl, b) Didžioji ir mažoji Ararato viršukalnė.

5 žingsnis. Paimtas dar vienas 10 mL mėginys iš mišinio, paruošto 1-ame žingsnyje. Su šiuo mėginiu pakartoti 2-as ir 3-as žingsniai. Elektrodai vėl nuplauti distiliuotu vandeniu ir vėl panardinti į 10 mL H_2SO_4 tirpalo. Tik šį kartą darbinio elektrodo potencialas ne keičiamas, o 14 min laikomas uždavus $+0.05$ V potencialą. Laikoma, kad tokio laiko pakanka įvykti tiems procesams, kurių tikimasi.

6 žingsnis. Po 5-o žingsnio atlikimo likęs tirpalas įdėtas į krosnį, išgarintas ir iškaitintas $150\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Gauta kietoji liekana.

7 žingsnis. Kietoji liekana, susidariusi atliekant 6-ą žingsnį, apipilta 5 mL etilendiamino tetraacto rūgšties (EDTA, žymėsime H_4Y) (3 pav.) tirpalo ir maišyta, kol ištirpo kietoji liekana. Žinoma, kad 1 mL EDTA tirpalo yra ekvivalentus 3.85 mg/mL BaCO_3 . Tirpalo pH sureguliuotas, kad būtų 10.0. Perteklinis EDTA nutrituotas naudojant $0.0010\text{ M Ni(NO}_3)_2$ tirpalo, kurio sunaudota 95.60 mL .

3 pav. EDTA (H_4Y) cheminė struktūra.

- H_2S prisotintame vandenyje $[H_2S]$ pusiausvyroji koncentracija yra 0.1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reakcija	E° / V (at 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 Kuris procesas susijęs su 1-o srovės stiprio piko, o kuris su 2-o piko susidarymu 2a paveiksle? Atsakymu lape **pažymėkite** vieną teisingą variantą. 5.0pt

9.2 Kas vyktų, jei pradinis potencialas būtų buvęs ne -0.50 V, o -1.2 V? Atsakymu lape **pažymėkite** vieną atsakymą. 5.0pt

9.3 **Apskaičiuokite** koku greičiu buvo keičiamas (skanuojamas) potencialas. Atsakymą pateikite mV/s. 8.0pt

Žemiau užrašytos elektrocheminės celės įtampa 0.437 V (298 K).

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

9.4 **Apskaičiuokite** proceso $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ standartinį elektrodo potencialą voltais (298 K). 16.0pt



Q9-4

Lithuanian (Lithuania)

- | | | |
|-----|---|--------|
| 9.5 | Kuriuo atveju teisingai nurodyta 5-ojo žingsnio paskirtis aukščiau aprašytame tyrime? <u>Pažymėkite</u> vieną teiginį atsakymų lape. | 5.0pt |
| 9.6 | <u>Parašykite</u> sutrumpintas jonines lygtis procesų, kurie vyksta 7-ame žingsnyje aprašytame komplekso susidarymo ir atvirkštinio titravimo etape. | 6.0pt |
| 9.7 | <u>Apskaičiuokite</u> gamyklos nuotekų baseino vandenyje esančių Ni^{2+} jonų koncentraciją (<i>mg/L</i>). | 25.0pt |
| 9.8 | <u>Apskaičiuokite</u> minimalią tirpalo pH reikšmę, kuriai esant Ni^{2+} jonai pradeda sudaryti nuosėdas (tirpale, kuris gautas 5-ame žingsnyje), jei tirpalas prisotinamas H_2S dujų. Jei nepavyko išspręsti 9.7 , laikykite, kad Ni^{2+} koncentracija yra 20 <i>mg/L</i> . | 30.0pt |



Sunkiųjų metalų jonų kiekybinis nustatymas

9.1 (5.0 pt)

- ☐ 1 pikas susijęs su elektrochemine Ni redukcija, o 2 pikas su elektrochemine Cu redukcija
- ☐ 1 pikas susijęs su elektrochemine Cu redukcija, o 2 pikas su elektrochemine Ni redukcija
- ☐ 1 pikas susijęs su elektrochemine Ni redukcija, o 2 su elektrochemine Cu oksidacija
- ☐ 1 pikas susijęs su elektrochemine Ni oksidacija, o 2 su elektrochemine Cu oksidacija
- ☐ 1 pikas susijęs su elektrochemine Cu oksidacija, o 2 su elektrochemine Ni oksidacija

9.2 (5.0 pt)

- ☐ Skirtųsi NO
- ☐ Skirtųsi NO₂
- ☐ Skirtųsi azotas
- ☐ Skirtųsi deguonis
- ☐ Skirtųsi vandenilis

9.3 (8.0 pt)

Parašykite sprendimą:

Keitimo greitis = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Parašykite sprendimą:

Standartinis elektrodo potencialas = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Pt viela padengiama Ni-Cu lydinio plėvele
- ☐ Pt viela padengiama Ni plėvele
- ☐ Elektrochemiškai nutirpinamas ir Cu, ir Ni nuo platinos vielos, kuri prieš tai pasidengė Cu-Ni plėvele
- ☐ Elektrochemiškai nutirpinamas Cu nuo platinos vielos, kuri prieš tai pasidengė Cu-Ni plėvele
- ☐ Elektrochemiškai nutirpinamas Ni nuo platinos vielos, kuri prieš tai pasidengė Cu-Ni plėvele

9.6 (6.0 pt)

Komplekso susidarymo:

Atvirkštinio titravimo:



9.7 (25.0 pt)

Parašykite sprendimą:

Ni²⁺ koncentracija: mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Parašykite sprendimą:

Minimali pH reikšmė: