



Општи упатства



- Користи само пенкало и калкулатор кој не се програмира.
- Теоретскиот дел содржи **71 страна**, не вклучувајќи ги општите упатства.
- Теоретскиот дел се состои од **9 проблеми**.
- На располагање имаш **5 часа** за решавање.
- **Започни** со работа кога ќе ти биде дадена командата за почеток - **СТАРТ**.
- Сите резултати мора да бидат напишани со пенкало во соодветните полиња од **листата за одговори**. Користи ја задната страна од листот со испитот за дополнителни пресметки. Запомни дека одговорите запишани надвор од соодветните полиња, нема да се бодираат.
- Запишувај ги соодветните пресметки во полето наменето за нив. Поени ќе бидат доделувани само во случај кога е прикажана постапката на решавање.
- Супервизорот ќе даде предупредување за времето **30 минути** пред да биде дадена командата за крај.
- Мора да прекинеш со работа кога ќе биде дадена командата за крај - **СТОП**. Ако не запреш со работа, испитот ќе биде вреден со нула поени.
- Официјалната англиска верзија на овој испит ќе биде достапна на твое барање само за појаснување на преводот.
- Не смееш да го напуштиш твоето место без дозвола. Ако ти треба помош (расипан калкулатор, тоалет итн.), крени рака и почекај додека дојде супервизорот.

СРЕКНО!



Проблеми и бодирање

Проблем број	Наслов	Бкупно поени	Удел (%)
1	Двете убавици на Турција: мачката од Ван и мачката од Анкара	24	8
2	Приказна за реактивен интермедијар	77	10
3	(±)-Церулесцин	51	8
4	Симетријата е важна!	66	10
5	Коња, морков, бета-каротен, витамин А, имунолошки систем, вид	100	14
6	Термодинамика на меѓусвездено патување	80	12
7	Фталоцијанини	85	12
8	Соединенијата на бор и складирањето водород	58	14
9	Квантификација на јони од тешки метали	100	12
	ВКУПНО	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*

Уредник

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Физички константи и равенки

Авогадров број	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Болцманова константа	$k_B = 1,3807 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$
Универзална гасна константа	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Брзина на светлината во вакуум	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Планкова константа	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Фарадеева константа	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Маса на електрон	$m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Стандарден притисок	$p = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Атмосферски притисок	$p_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Нула на целзиусовата скала	$273,15 \text{ K}$
1 пикометар (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 нанометар (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,66053904 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Полнеж на електронот	$1,602176634 \times 10^{-19} \text{ C}$
Равенка за состојбата на идеален гас	$pV = nRT$



Енталпија	$H = U + pV$
Гибсова (слободна) енергија	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Промена на ентропијата	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, каде q_{rev} е количеството топлина за реверзибилен процес
Промена на ентропијата	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (за изотермна експанзија на идеален гас)
Нернстова равенка	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Енергија на фотон	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Кинетички закони	
Нулти ред	$[A] = [A]_0 - kt$
Прв ред	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Втор ред	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Арениусова равенка	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Равенка на права	$y = mx + n$
Ламбер-Беров закон	$A = \varepsilon lc$

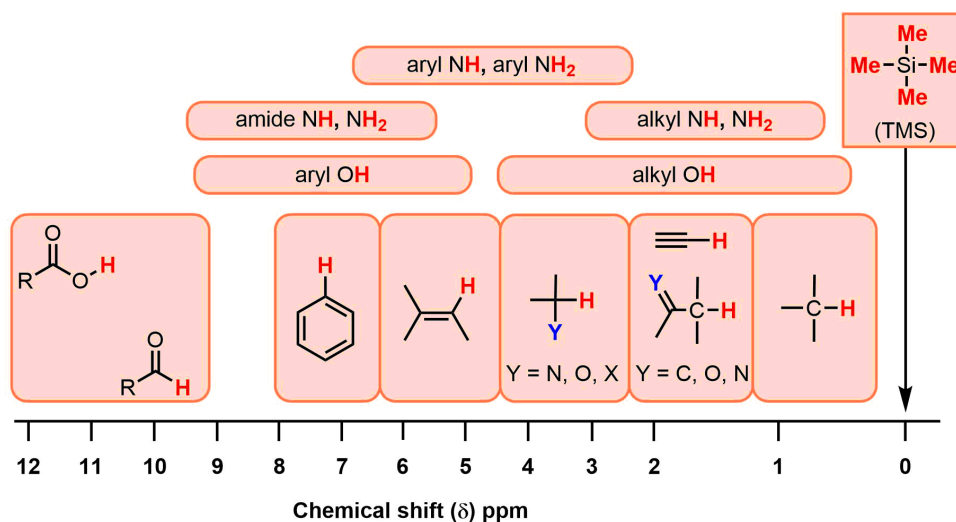


Периоден систем на елементите

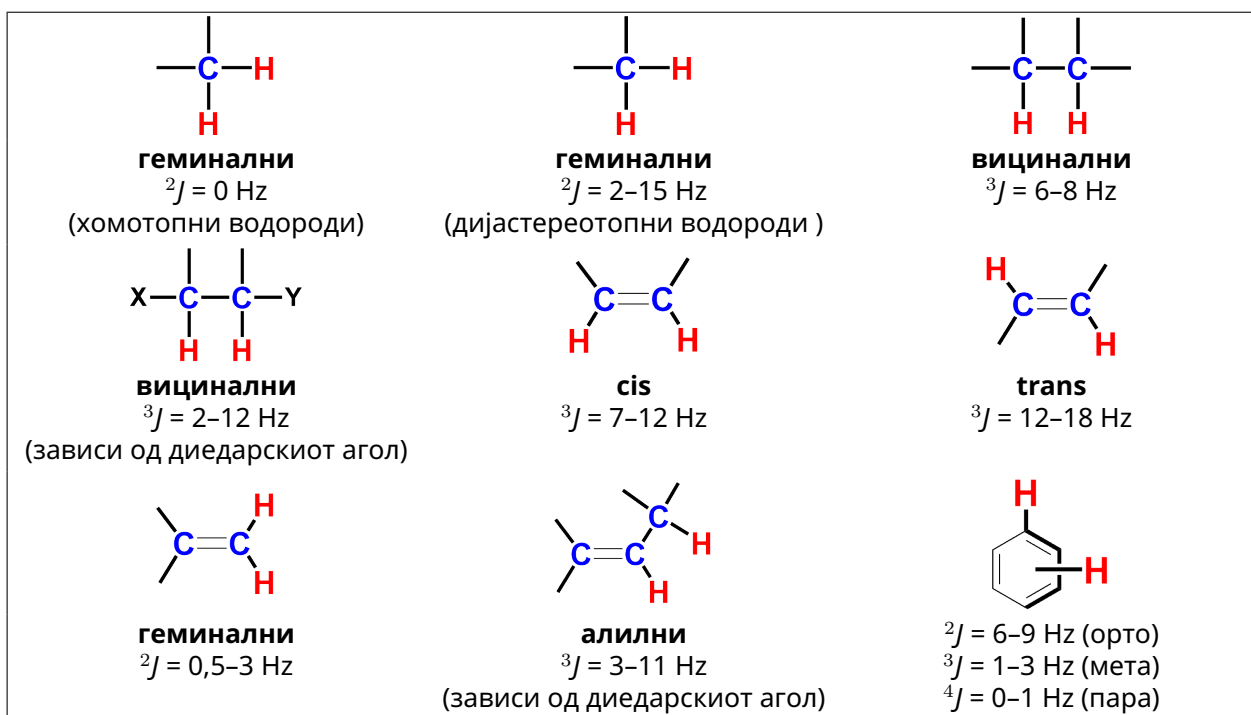
1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11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

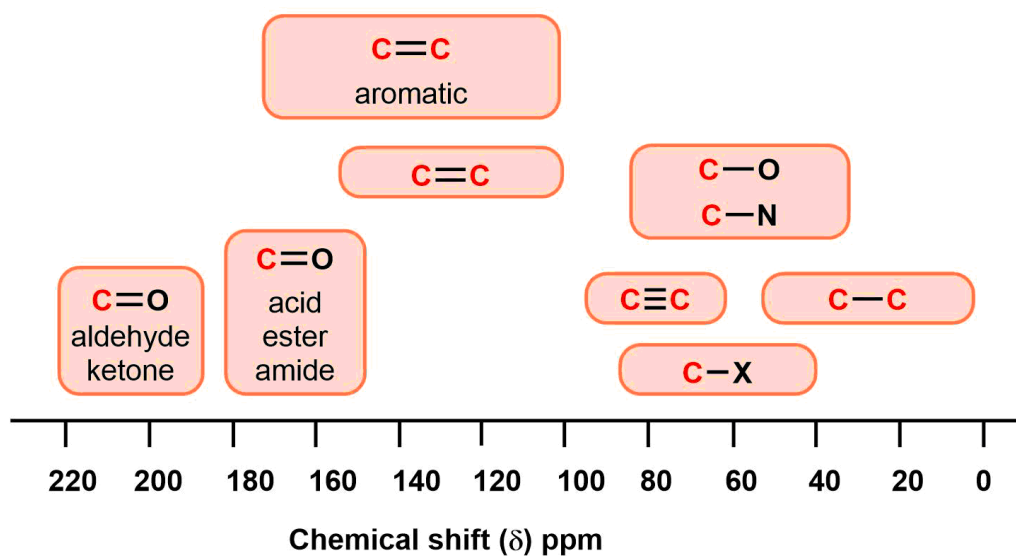
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -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





Константи на спрегање







Табела со бранови броеви за IR апсорпциони ленти

Функционална група	Вид на вибрација	Област бранови броеви на апсорпцијата (cm^{-1})	Интензитет
Алкохол			
O-H	(валентна, водородно врзана)	3600–3200	силен, широка лента
	(валентна, слободна)	3700–3500	силен, остра лента
C-O	(валентна)	1150–1050	силен
Алкан			
C-H	валентна	3000–2850	силен
	деформациона	1480–1350	променлив
Алкен			
=C-H	валентна	3100–3010	среден
	деформациона	1000–675	силен
C=C	валентна	1680–1620	променлив
Алкил халид			
C-F	валентна	1400–1000	силен
C-Cl	валентна	800–600	силен
C-Br	валентна	600–500	силен
C-I	валентна	500	силен
Алкин			
C-H	валентна	3300	силен, остра лента
$\text{C}\equiv\text{C}$	валентна	2260–2100	променлив, не е присутна кај симетрични алкини



Амин			
N-H	валентна	3500-3300	среден (примарните амини имаат две ленти; секундарните една, најчесто многу слаба)
C-N	валентна	1360-1080	среден-слаб
N-H	деформациона	1600	среден
Ароматични			
C-H	валентна	3100-3000	среден
C=C	валентна	1600-1400	среден-слаб, повеќе ленти
Карбонил			
C=O	валентна	1820-1670	силен
Киселина			
C=O	валентна	1725-1700	силна
O-H	валентна	3300-2500	силна, многу широка
C-O	валентна	1320-1210	силен
Алдехид			
C=O	валентна	1740-1720	силен
C-H	валентна	2850-2820 и 2750-2720	среден, два пика
Амид			
C=O	валентна	1690-1640	силен
N-H	валентна	3500-3100	несупституираните имаат две ленти
	деформациона	1640-1550	



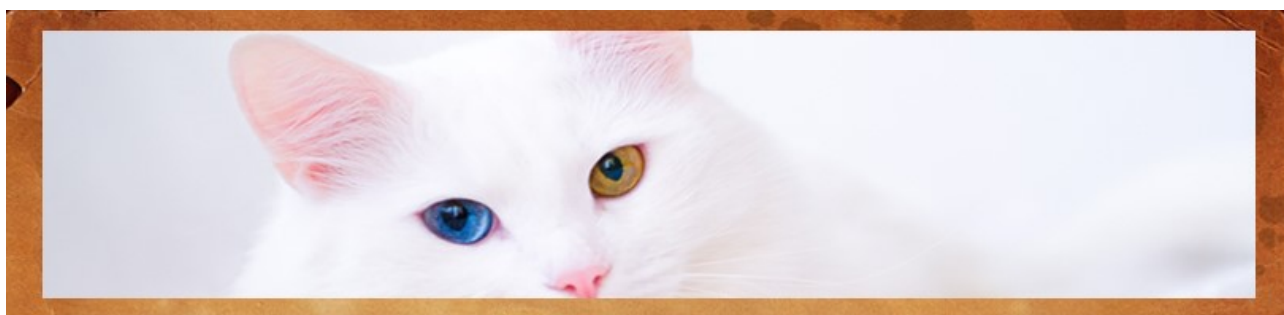
Анхидрид			
C=O	валентна	1830–1800 и 1775–1740	две ленти
Естер			
C=O	валентна	1750–1735	силен
C–O	валентна	1300–1000	две или повеќе ленти
Кетон			
ацикличен	валентна	1725–1705	силен
цикличен	валентна	3-член прстен - 1850	силен
	валентна	4-член прстен - 1780	силен
	валентна	5-член прстен - 1745	силен
	валентна	6-член прстен - 1715	силен
	валентна	7-член прстен - 1705	силен
α, β -незаситени	валентна	1685–1665	силен
конјугацијата ја поместува апсорпционата лента кон пониски бранови броеви			
арил кетон	валентна	1700–1680	силен
Етер			
C–O	валентна	1300–1000 (1150–1070)	силен
Нитрил			
C $\equiv$ N	валентна	2260–2210	среден
Нитро			
N–O	валентна	1560–1515 и 1385–1345	силен, две ленти



Q1-1

Macedonian (North Macedonia)

Двете убавици на Турција: мачката од Ван и мачката од Анкара



Најубавата од сите мачки, мачката од Ван е чистокрвна раса која живее само во сливот на езерото Ван. Друга ендемска раса на мачки е мачката од Анкара. Тие се нарекуваат ангорски мачки. Нивната најважна карактеристика е различната боја на двете очи.

Van cat



Ankara cat

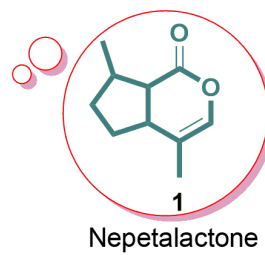
*Nepeta cataria* (catnip)

Исто како луѓето, мачките понекогаш може да бидат под стрес и лути. Како што мелатонинот ги прави луѓето среќни, така и стресот кај мачките може да се намали и да бидат среќни благодарение на еден природен производ. Непеталактон е органско соединение изолирано од растението мачкина трева (*Nepeta cataria*), која ги привлекува мачките. Непеталактон има 10 јаглеродни атоми и претставува бицикличен монотерпеноид, изграден од две изопренски единици, со два кондензирани прстени: циклопентан и лактон.

Cat eating catnip in the garden

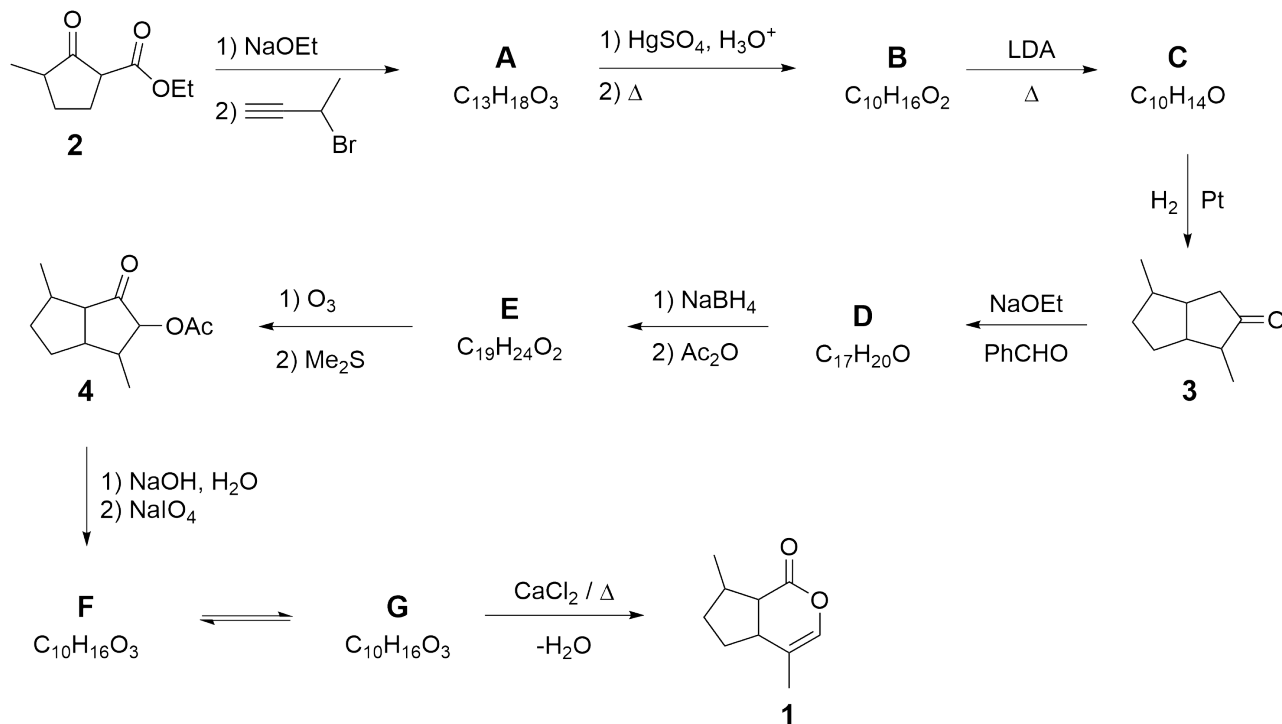


Cat's dream





Тотална синтеза на непеталактон



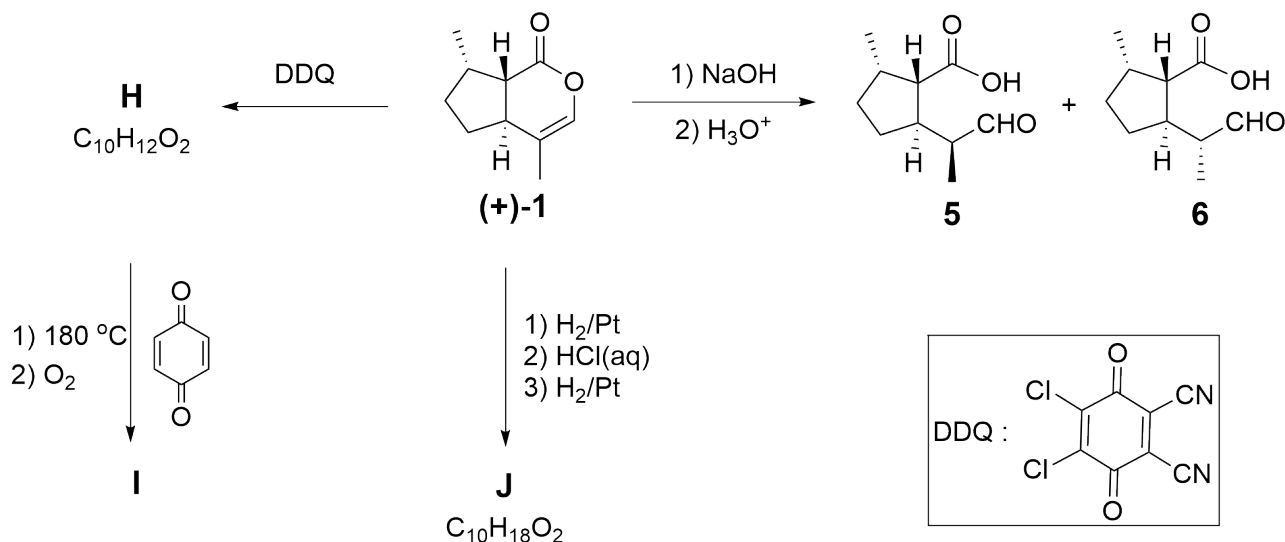
1.1 Во шемата дадена погоре е опишана синтезата на непеталактон. 14.0pt
Нацртај ги структурните формули на соединенијата **A-G**, без детали за стереохемијата.

Помош:

- За соединението **A** е карактеристична силна и остра лента на 3300 cm^{-1} во IR спектарот.
- **A**, **B** и **F** се моноциклични, додека **C**, **D**, **E** и **G** се бициклични соединенија.
- Во 1H -NMR спектарот на соединението **F** има дублет на $\sim 9,8\text{ ppm}$.



Реакции на непеталактон:



На горенаведената шема се претставени неколку реакции на енантиомерно чистиот изомер **1** на непеталактон. Трите реакциони продукти (**5**, **6** и **J**), се користат како индустриски инсектициди.

- 1.2** Што од наведеното е точно во однос на соединенијата **5** и **6**? 4.0pt
Штиклирај го квадратчето веднаш до точниот/те одговори во листот бг одговори.

При реакција на **1** со DDQ се добива повеќекратно конјугирано соединение **H**. Исто така, при загревање на соединението **H** со *p*-хинон се добива **I** со моларна маса 226,28 g/mol.

- 1.3** Нацртај ги структурите на соединенијата **H**, **I** и **J** и јаснозначи ја 6.0pt
 стереохемија.

Помош:

- При образувањето на **I** се одвиваат последователни перициклични реакции и реакција на оксидација (поради присуството на O_2), а се ослободува и добро познат гас.
- Соединението **J** има силна и многу широка лента помеѓу 3300 и 2500 cm^{-1} во IR спектарот.



A1-1

Macedonian (North Macedonia)

Двете убавици на Турција: мачката од Ван и мачката од Анкара

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Macedonian (North Macedonia)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Енантиомери
- ☐ Дијастереоизомери
- ☐ Идентични
- ☐ Стереоизомери

1.3 (6.0 pt)

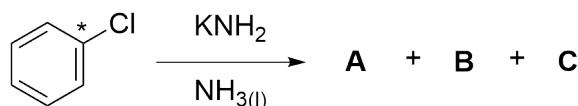
H	I
J	



Приказна за реактивен интермедијар

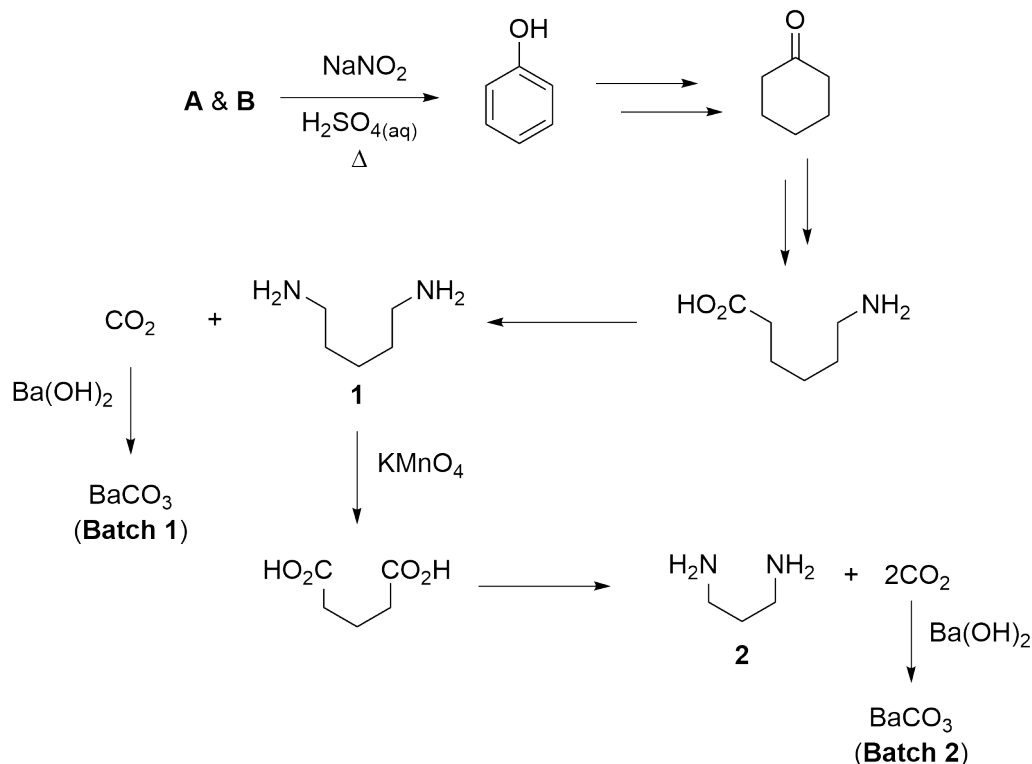
Арините претставуваат посебна класа на реактивни интермедијари. Првиот експериментален доказ за структурата на некој арин (бензин) е добиен во 1953 година преку елегантните експерименти со изотопско маркирање изведени од страна на Џон Робертс (John D. Roberts) и соработниците.

Во еден таков експеримент, хлоробензенот, чиј јаглерод во положба 1 е маркиран со радиоактивен ^{14}C изотоп, третиран е со KNH_2 во течен NH_3 при што биле добиени речиси еднакви количества изотопни изомери **A** и **B** и неорганска сол **C**. Оваа реакција се одвива преку формирање на арин интермедијар **D**.



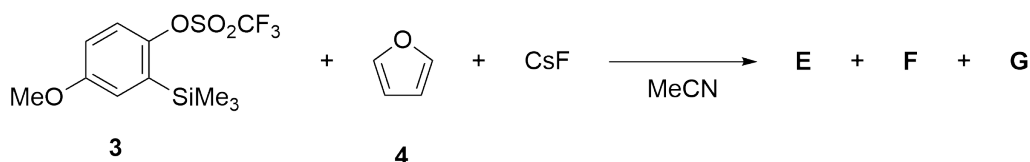
2.1 **Нацртај** ги структурните формули на **A**, **B** и **D** и **напиши ја** формулата на **C**. **Означи ја** положбата/те на ^{14}C -маркираните јаглероден(и) атом(и) со ѕвезда (*), онаму каде што е потребно. 7.0pt

Анализата на ^{14}C -маркираниот/те продукт(и) е извршена со експерименти на деградација (^{14}C маркираните јаглеродни атоми не се прикажани на структурите). Испитувана е радиоактивноста на интермедијарите и крајните продукти.



2.2 Во листот со одговори **штиклирај ги** квадратчињата пред 9.0pt интермедијарите и продуктите за кои очекуваш да бидат радиоактивни.

Со цел да се олесни образувањето на аринот, Kobayashi и соработниците развиле постапка во која под дејство на флуоридниот јон се добиваат арини. Користејќи ја оваа реакција, дериватот на бензен **3** реагира со фуран (**4**) во присуство на CsF , што резултира со формирање на **E**, **F** и **G**.



- Со анализа на продуктите на согорување на соединението **E** биле добиени следниве масени удели: 75,8 % јаглерод, 5,8 % водород и 18,4 % кислород.
- E** нема протон што може да се разменува со D_2O при снимањето на ^1H -NMR спектарот.
- F** е јонско соединение.

2.3 **Нацртај ги** структурните формули на соединенијата **E**, **F** и **G** (без детали за стереохемијата). 8.0pt

Во отсуство на нуклеофил или некој друг „реагенс за ловење“, арините можат да бидат подложени на реакции на циклодимеризација од [2+2] - тип или циклотримеризација од [2+2+2] - тип при



соодветни услови. Дериватот на арин добиен при третман на **3** со еден еквивалент на CsF во растворувач MeCN, во принцип може да даде четири различни продукти на димеризација и тримеризација (**H-K**).

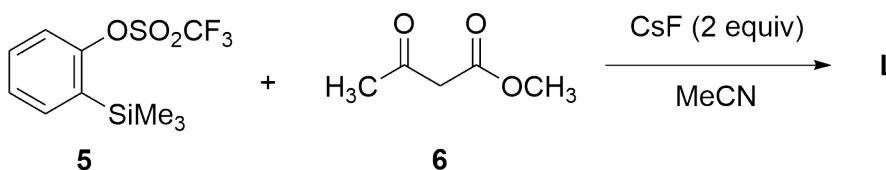
- Соединението **H** има две рамнини на симетрија.
- Се очекува соединението **I** да покаже 21 сигнал во неговиот ^{13}C -NMR спектар.
- Соединенијата **I** и **J** имаат јон со вредност на m/z од 318,1 во нивните масени спектри.

2.4 Нацртај ги структурните формули на соединенијата **H-K**.

16pt

Кога соединението **5** реагира со β -кетоестер **6** во присуство на 2 еквиваленти CsF при 80 °C, како главен продукт се добива соединението **L**. Податоците за ^1H -NMR и ^{13}C -NMR за **L**, снимени во CDCl_3 , се следниве:

- ^1H -NMR: 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 -NMR: 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 Нацртај ја структурната формула на соединението **L**.

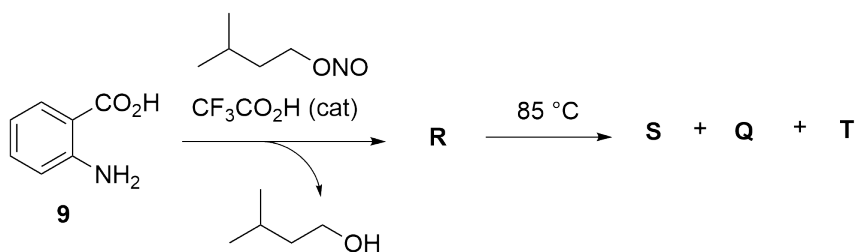
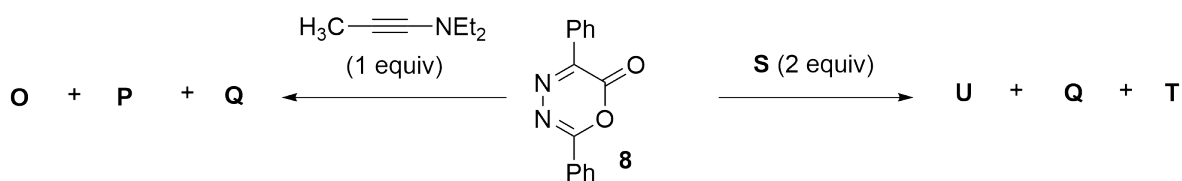
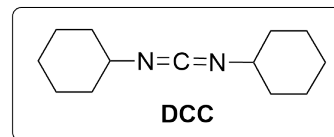
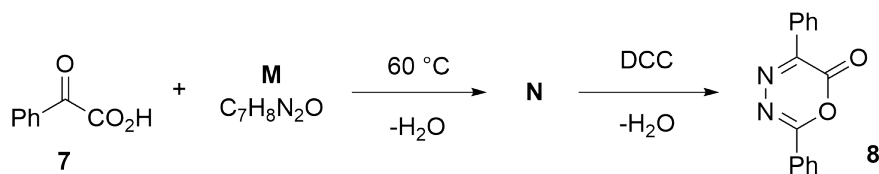
5.0pt

2.6 Во реакцијата прикажана во задача **2.5**, кој/и од исказиот/те во листот со одговори ја опишуваат функцијата на CsF?

- Вредностите на pK_a на HF и β -кетоестерот **6** во диметил сулфоксид (DMSO) се околу 15 и 14, соодветно.

Дериватот на диазепирон **8** е корисен реактант за добивање на различни циклични структури. Неговата синтеза од фенилглиоксална киселина (**7**) и неговата примена во две различни реакции се опишани подолу.

- Соединенијата **Q** и **T** се гасови на собна температура и атмосферски притисок.
- Соединенијата **O** и **P** се структурни изомери.
- Соединението **Q** нема сигнали во IR спектарот.
- При загревање на 1 mol од соединението **R** на 85 °C, се генерира 1 mol реактивен интермедијар **S**.
- Реакцијата на соединението **8** со два еквиваленти од соединението **S** дава **U**, **Q** и **T**.

**Забелешка:**

equiv = еквивалент

cat = катализатор

2.7 Нацртај ги структурните формули на соединенијата M-U.

28.0pt

**Приказна за реактивен интермедијар****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Се однесува само за **A**:

- ☐ Соединение 1
- ☐ BaCO₃ (Batch 1)
- ☐ Соединение 2
- ☐ BaCO₃ (Batch 2)

Се однесува само за **B**:

- ☐ Соединение 1
- ☐ BaCO₃ (Batch 1)
- ☐ Соединение 2
- ☐ BaCO₃ (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^- предизвикува хидролиза на трифлуорометансулфонатната (O_3SCF_3) група во соединението **5**.
- ☐ F^- ја напаѓа $-\text{SiMe}_3$ групата на соединението **5**.
- ☐ F^- се однесува како база која го депротонира **6**.
- ☐ F^- се однесува како нуклеофил и ја напаѓа естерската група на соединението **6**.

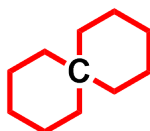


2.7 (28.0 pt)

M	N
O и P	Q
R	S
T	U

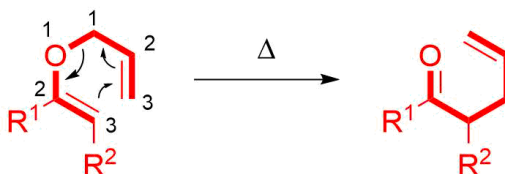
**(±)-Церулесцин**

Спиро соединение е органско соединение кое содржи прстени со еден заеднички атом (спироатом), како што е јаглеродниот атом прикажан со задебелени букви на сликата подолу. Цикличниот систем на спиро[пиролидин-3,3'-оксиндол] е дел од скелетот на неколку цитостатички алкалоиди и соединенија кои не се природни производи. Церулесцин (coeruleoscine, **1**) и хорсфилин се наједноставни карактеристични членови на ова подсемејство кои покажуваат разновидна биолошка активност и можат да се синтетизираат според подолу наведениот пат.



Claisen-овото преместување, кое е [3,3] -сигматропно преместување, е реакција за формирање на јаглерод-јаглерод врска, во која алил винил етерот со загревање се преведува во незаситено карбонилно соединение, како што е прикажано во шемата подолу. Кога соединението **A** се загрева, се подложува на Claisen-ово преместување и се добива карбонилното соединение **B**.

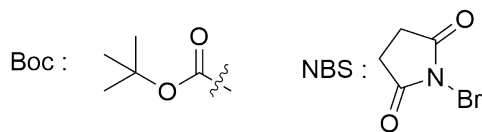
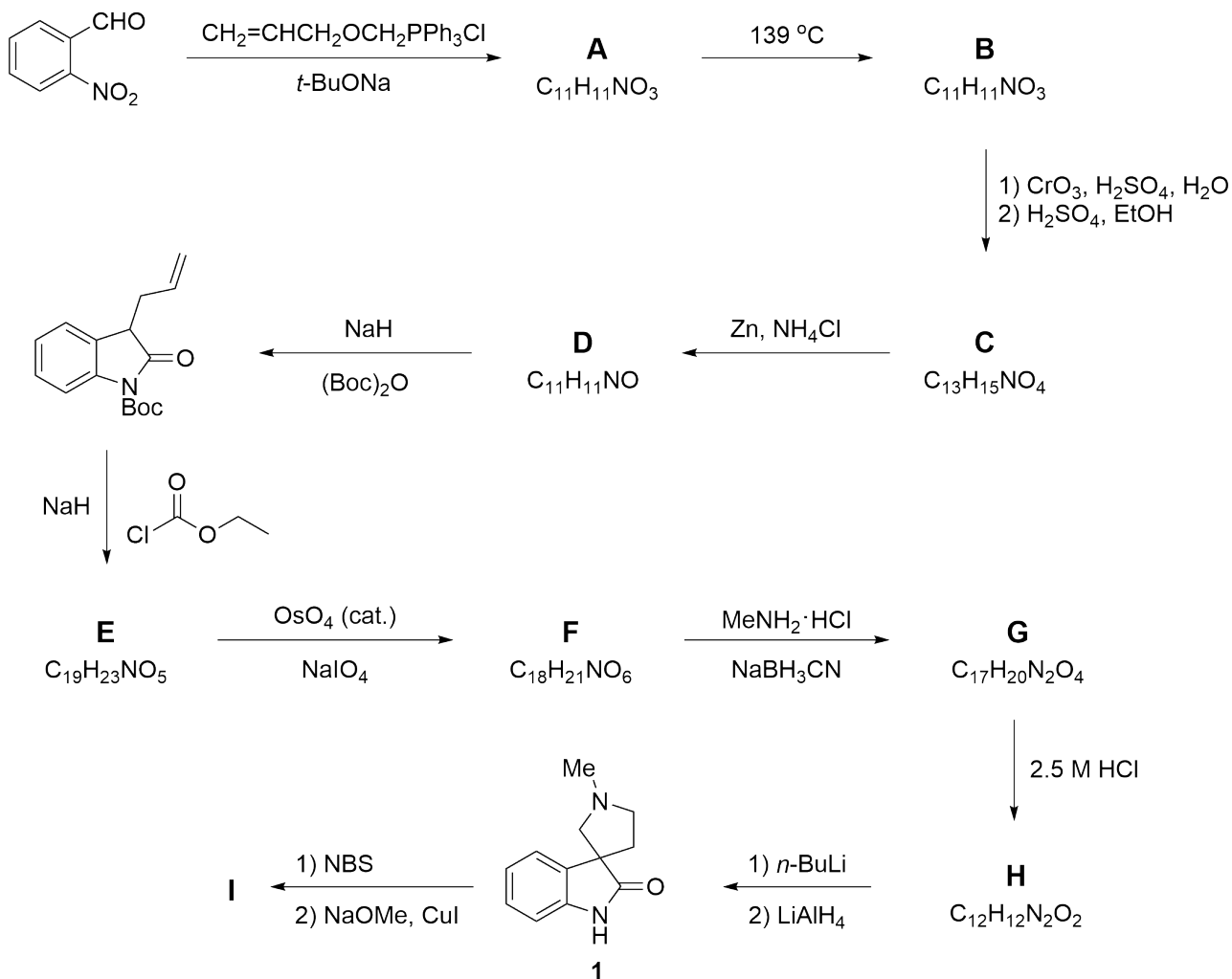
Одговорите во целата задача можат да бидат без стереохемиски детали.





Q3-2

Macedonian (North Macedonia)





- 3.1** Нацртај ги структурните формули за соединенијата **A** и **B**. 8.0pt
- **A** претставува смеса од cis/trans изомери кои не се разделуваат.
 - **B** има апсорпција во IR спектарот на 1726 cm^{-1} .

- 3.2** Нацртај ги структурните формули за соединенијата **C**, **D**, **E** и **F**. 16.0pt
- Соединенијата **D-F** имаат бициклична структура.

- 3.3** Избери го точниот редослед на чекори кои се одвиваат при трансформација на **F** во **G**. 4.0pt

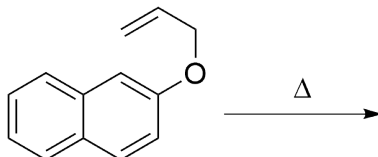
- 3.4** Нацртај ги структурните формули за двете спиро соединенија **G** и **H**. 8.0pt

- 3.5** Нацртај ја структурната формула за интермедијарот формиран при третман со *n*-BuLi во чекорот **H** → **церулесцин (1)**. 5.0pt

При третман на **церулесцин (1)**, со *N*-бромосукцинимид (NBS) се добива бромо дериват, кој при понатамошно загревање со натриум метоксид во присуство на бакар(I) јодид дава **хорсфилин (I)** со принос од 60 %.

- 3.6** Избери ја точната структурна формула за соединението **I** која е во согласност со следните избрани $^1\text{H-NMR}$ податоци: 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** Кога се загрева алил етерот на 2-нафтол, доаѓа до сигматропно преместување. Нацртај ја структурната формула на главниот продукт кој може да се изолира од реакционата смеса. 5.0pt





(±)-Церулесцин

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Образување на имин, потоа редукција, а потоа образување на амид
- ☐ Образување на амид, потоа образување на имин, па редукција
- ☐ Редукција, потоа образување на амид, а потоа образување на имин

3.4 (8.0 pt)

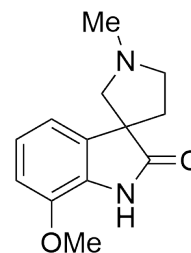
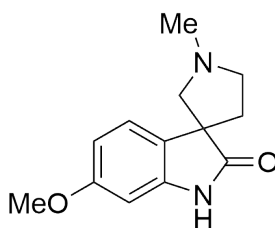
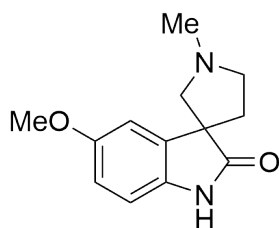
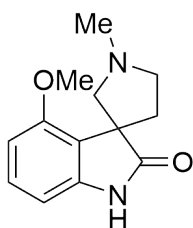
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

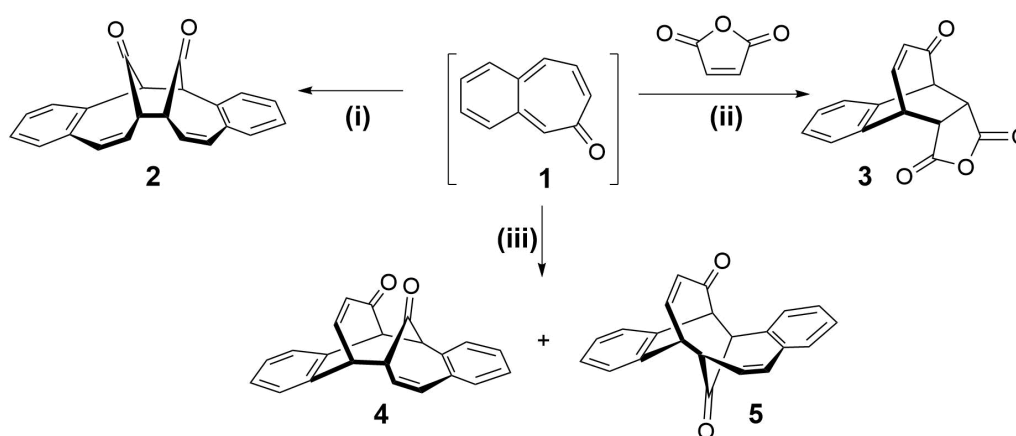


3.7 (5.0 pt)



Симетријата е важна!

Постојат бројни реакции во органската хемија кои се одвиваат преку циклична преодна состојба и истите се класифицирани како перициклични реакции. Правилата на Woodward-Hoffmann (Вудворд - Хофман), предложени од Robert B. Woodward и Roald Hoffmann, се користат за да се разберат стереохемиските аспекти и енергијата на активација на перицикличните реакции.



Woodward-Hoffmann-ови правила				
	Електроциклични реакции		Циклоадииции	
Број на електрони	Со загревање (Δ)	Фотохемиски ($h\nu$)	Со загревање (Δ)	Фотохемиски ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	конротација (con)	дискротација	неповолно	поволно
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	дискротација (dis)	конротација	поволно	неповолно

4.1 Пополни ја табелата за реакции (i) - (iii), во однос на продуктите 2-5:

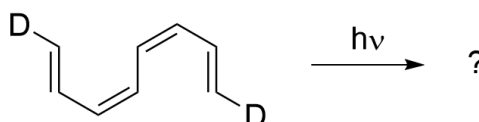
12.0pt

Постојат три изомери на бензотропон. И покрај тоа што два од изомерите на бензотропон се изолирани, 3,4-бензотропон (**1**) сè уште не е изолиран. Неговата нестабилност се припишува на о-хиноидната структура на **1** бидејќи нема секстет од електрони во неговиот бензен прстен.

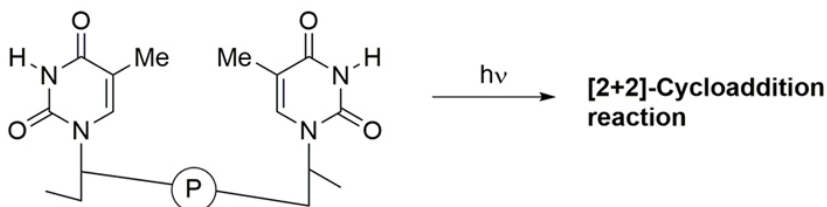
4.2 Нацртај ги структурите на стабилните изомери на бензотропон **A** (со 6 сигнали во неговиот ^{13}C -NMR спектар) и **B** (со 11 сигнали во ^{13}C -NMR спектарот). 6.0pt



- 4.3** При озрачување на наведениот тетраен, може да се формираат продукти со три различни големини на прстенот, а кои се дозволени со правилата за симетрија на Вудвард-Хофман. Штиклирај го точниот одговор во секој ред. 6.0pt

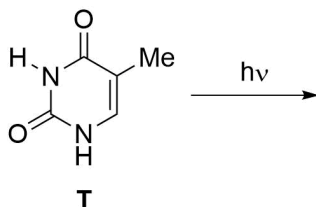


Prof. Dr. Aziz Sancar



Нобеловата награда за хемија во 2015 година е доделена на турскиот научник Aziz Sancar, шведскиот научник Tomas Lindahl и американскиот научник Paul Modrich за нивните „истражувања на механизмот за репарација на DNA“. Пиримидинските бази што се наоѓаат во DNA можат да бидат подложени на фотохемиска **[2+2]-циклоадициона реакција** (види на сликата погоре) со УВ светлина. УВ зраците дејствуваат на кожата на човекот и предизвикуваат оштетување на DNA, што може да доведе до карцином на кожата. Истражувањето на професорот Aziz Sancar е насочено кон изучување на механизмот за репарација на вака оштетената DNA.

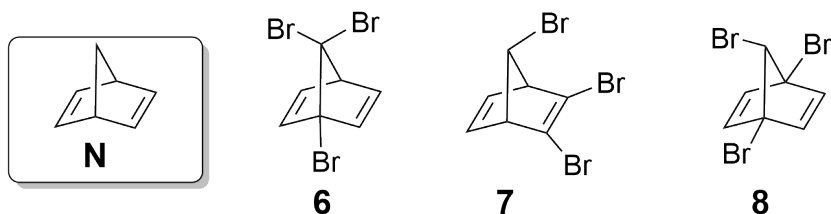
Тимин (**T**) е една од нуклеинските бази кои можат да претрпат ваква фотохемиска реакција со УВ светлина. Да претпоставиме дека имаме раствор на слободен тимин кој е подложен на УВ зрачење





- 4.4** Имајќи ја предвид стереохемијата, **нацртај ги** структурите на **сите можни продукти** на реакцијата помеѓу две молекули на несврзан (слободен) тимин (**T**). **Заокружи** го/ги соединението/та што е/се хирални. Доволно е да се нацрта само еден енантиомер доколку се создава енантиомерен пар. Имај предвид дека само C=C врските учествуваат во оваа реакција. 16.0pt

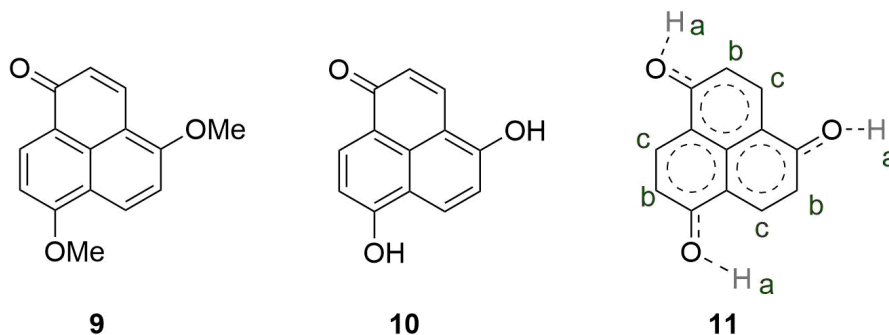
Во литературата се познати голем број на халогенирани деривати на норборнадиен (**N**). Постојат шест ахирални (мезо) изомери на трибromo-норборнадиен ($C_5H_5Br_3$). Три од овие изомери (**6**, **7** и **8**) се дадени подолу.



- 4.5** Колку сигнали очекуваш да има во ^{13}C -NMR спектрите на изомерите **6**, **7** и **8**? **Пополни** во соодветниот простор. 9.0pt

- 4.6** **Нацртај ги** структурните формули на останатите три ахирални (мезо) трибromo-норборнадиени ($C_7H_5Br_3$) **C**, **D** и **E**, како дополнување на дадените структури **6-8** во означениот простор. 9.0pt

NMR спектарот на етерот **9** е сложен. Двете MeO-групи се различни, како и сите водородни атоми на прстените. Сепак, дифенолот **10** има многу едноставен NMR спектар има само три вида протони (обележани како a, b и c). Структурата на резонантниот хибрид, како просечна на сите резонантни структури, и нејзината симетрија се прикажани со **11**.

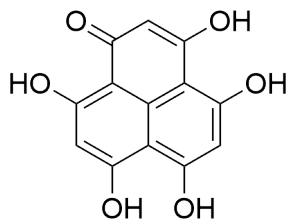
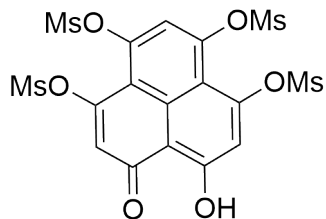
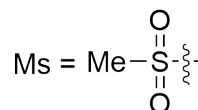




Q4-4

Macedonian (North Macedonia)

- 4.7** Колку сигнали очекуваш да има во ^{13}C - и ^1H -NMR спектрите на соединенијата **12** и **13**. 8.0pt

**12****13**



Симетријата е важна!

4.1 (12.0 pt)

Реакција	Продукт	[? + ?]-циклоадиција	Δ или $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A

B

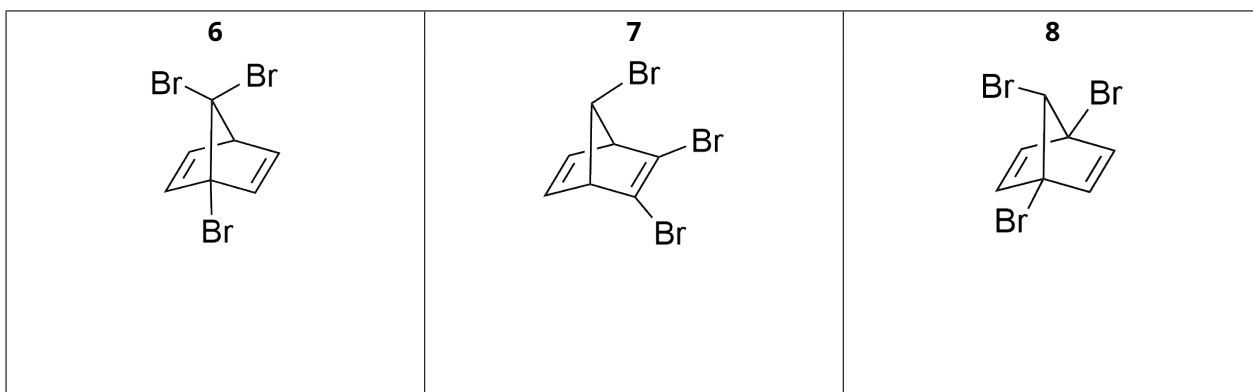
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

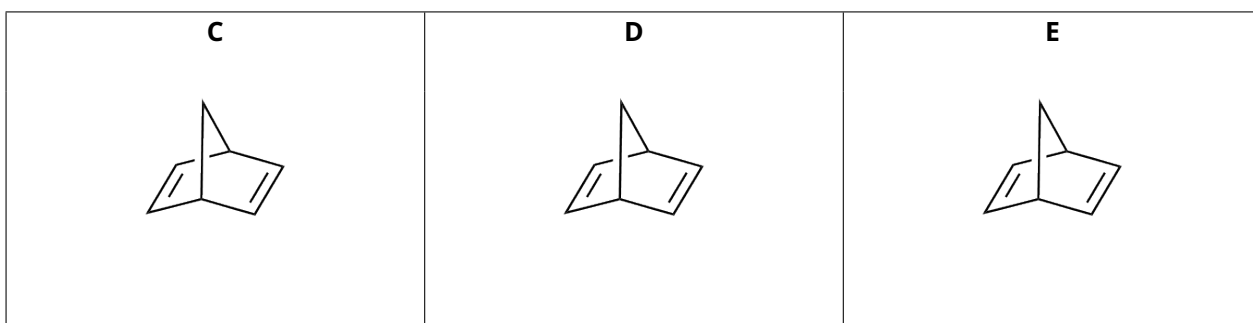
4.4 (16.0 pt)



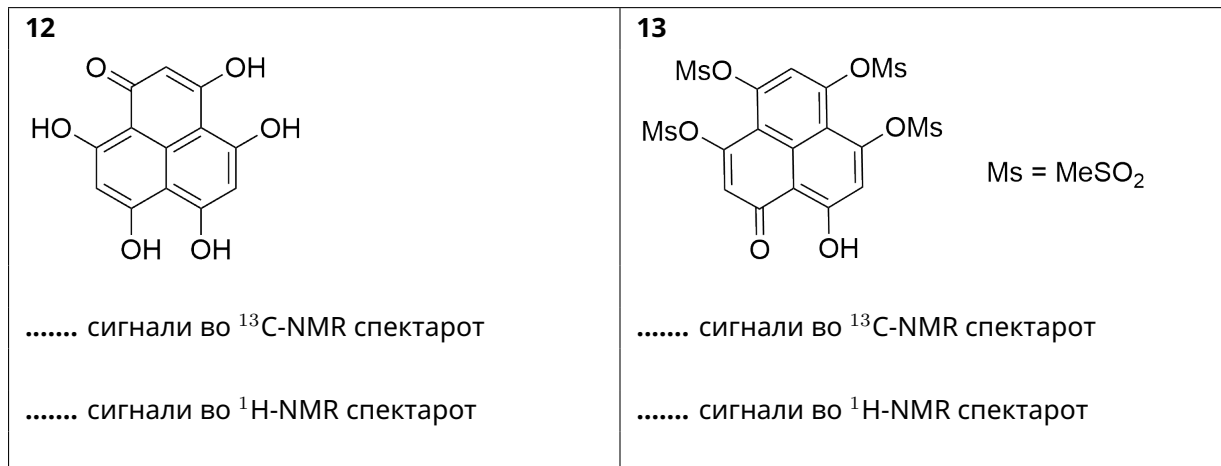
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

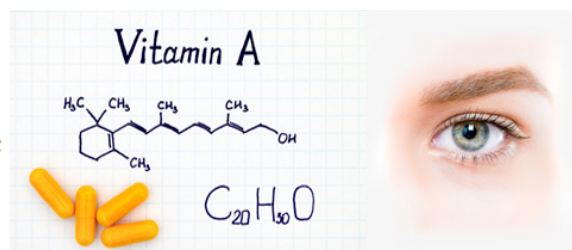




Q5-1

Macedonian (North Macedonia)

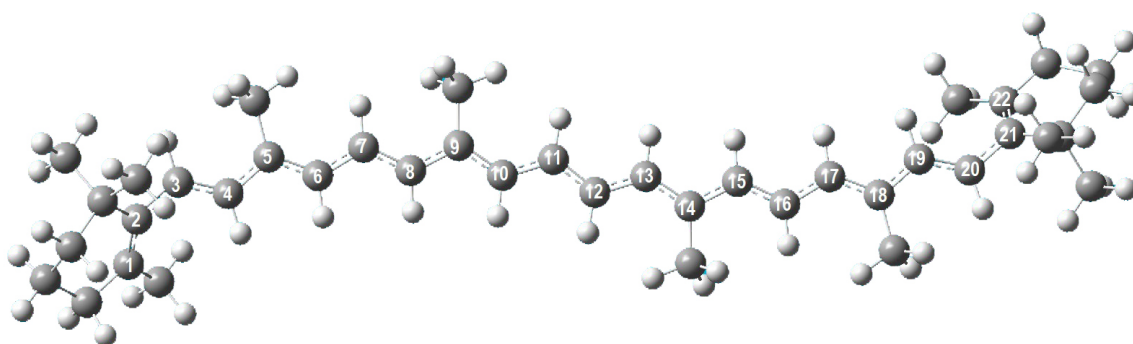
Коња, морков, бета-каротен, витамин-А, имунолошки систем, вид



Мевљана (Руми) бил голем мистик и суфи поет кој живеел во Коња во 13-тиот век. Индиректната поврзаност на Коња со хемијата е тоа што во градот се произведува 65 % од целото производство на морков во земјата, од кој пак се добива еден од есенцијалните витамини (витаминот А).

Морковот е важен извор на β -каротен и тој им ја дава портокаловата боја на зеленчуците. Оваа молекула е црвено-портокалов пигмент застапен во растенијата и овошките и е провитамин А каротеноид. Тој се преведува во витамин А кој е важен за нормалниот раст и развој, за имуниот систем како и за видот.

β -каротенот има продолжена полиенска низа од 22 јаглеродни атоми. Тој е конјугиран π -систем со наизменични единечни и двојни врски. Експерименталната вредност за неговата бранова должина при максималната апсорбанца (λ_{max}) е 455 nm. Се претпоставува дека сите врски меѓу C_1 и C_{22} се конјугирани. Во молекулата има 22 π електрони (Слика 1).



Слика 1. Структура на β -каротенот со топчиња и стапчиња. Сивите и бели сфери ги претставуваат јаглеродните и водородните атоми кои припаѓаат на линеарно конјугираниот π сегмент од молекулата.

При груба апроксимација, електроните од $C-2p_z$ орбиталите, кои се нормални на рамнината на молекулата, се претпоставува дека се движат долж целата молекула без да стапат во меѓусебна интеракција. Тие се однесуваат како независни честички заробени во рамките на молекулата и се движат долж x оската во една димензија. Овие карактеристики ги прават π електроните соодветни за да се разгледуваат согласно моделот наречен **честичка во едnodимензионална кутија**.

Брановата функција и енергиите на квантизираните нивоа за електрон кој се движи во



Q5-2

Macedonian (North Macedonia)

еднодимензионална кутија со бесконечно високи сидови, е дадена со:

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

каде n е квантниот број, $n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$, а L е должината на кутијата.

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

Во две димензии, во рамките на апроксимацијата на независна честичка, брановата функција е изразена како производ од брановите функции во една димензија, а енергијата како сума од енергиите во една димензија. Енергиите на нивоата кај дводимензионална кутија се дадени со:

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

каде n_x, n_y се квантните броеви (позитивни цели броеви). L_x и L_y се димензиите на кутијата кај дводимензионалниот модел.

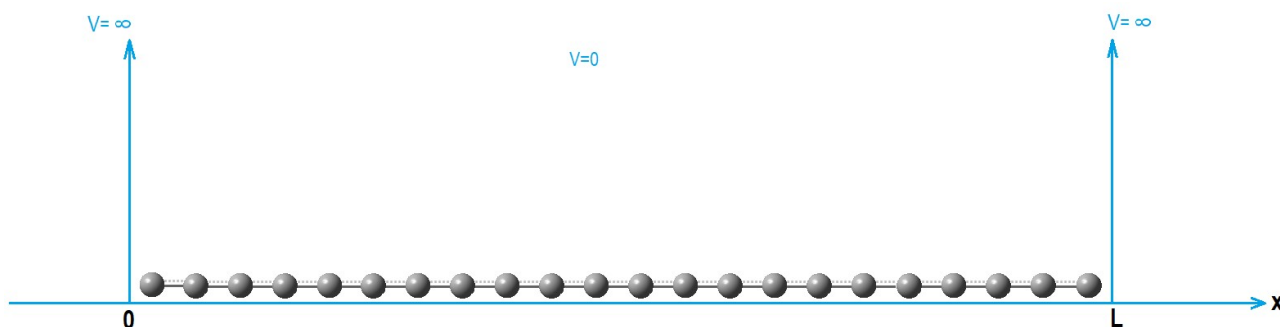
5.1 Кои две тврдења се точни? Штиклирај само еден од понудените одговори 13.0pt
во листот за одговори.

β-каротенот е портокалов затоа што:

- i) апсорбира во видливиот дел од електромагнетниот спектар.
- ii) НОМО → LUMO преминот настанува како резултат на апсорпција на фотон од IR област.
- iii) растојанието меѓу 22-рото и 23-тото енергетско ниво е еднакво на енергијата на фотон од IR областа која одговара на бранова должина за портокаловата боја.
- iv) апсорбира зелена/сина светлина и емитира црвена/жолта боја.
- v) апсорбира во UV-Vis областа, како резултат на тоа што молекулата нема вкупен диполен момент.

И покрај тоа што е нереално, да претпоставиме дека конјугираниот сегмент на молекулата е линеарен и може да се разгледува со помош на моделот за честичка во еднодимензионална кутија, како што е прикажано на Слика 2. Во овој случај, должината на кутијата може да се апроксимира на $L = 1,40 \times N(C)$ во Å, каде $N(C)$ е бројот на јаглеродни атоми од конјугираниот сегмент.

Искористи ја оваа информација за да ги одговориш прашањата 5.2-5.6.

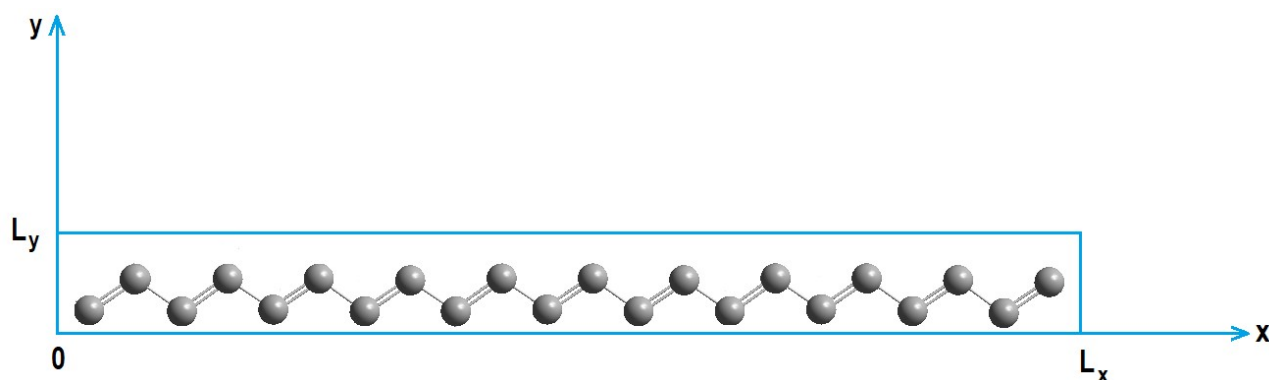


Слика 2. Шематски приказ на конјугираниот линиски дел од јаглеродни атоми кај β-каротенот во еднодимензионална кутија со должина L .



5.2	Пресметај ги енергиите (во J) на двете најнискоенергетски нивоа.	13.0pt
5.3	Нацртај ги брановите функции на двете најнискоенергетски нивоа соодветно означувајќи ја x оската.	15.0pt
5.4	Скицирај го дијаграмот на енергетските нивоа до $n = 4$. Води сметка за релативната раздалеченост на нивоата.	8.0pt
5.5	Колку изнесува вкупната енергија (во J) на π електроните кај молекулата?	12.0pt
5.6	Пресметај ја брановата должина (во nm) при која настанува преминот меѓу највисоко пополнетото и најниско непополнетото енергетско ниво.	10.0pt

Користи го моделот на честичка во дводимензионална кутија за да ги одговориш прашањата 5.7 и 5.8.



Слика 3. Шематски приказ на конјугираните јаглеродни атоми кај β -каротен во дводимензионална кутија.

Сметај дека конјугираниот сегмент е составен од јаглеродни атоми, сите во *trans* позиција. Движењето на π електроните се разгледува во дводимензионална правоаголна кутија со димензии $L_x = 26,0 \text{ \AA}$, $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (Слика 3).

5.7	Пресметај ги енергиите (во J) на највисоко пополнетото и најниско непополнетото енергетско ниво, како и брановата должина (во nm) при која настанува преминот меѓу нив.	17.0pt
5.8	Колку треба да изнесува вредноста L_x (во $\text{\AA}$) за да може молекулата да апсорбира светлина при експерименталната вредност за $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$, ако L_y се одржува константно при $3,0 \text{ \AA}$. (Претпостави дека квантните броеви за HOMO и LUMO се исти како во прашањето 5.7.)	12.0pt



A5-1

Macedonian (North Macedonia)

Коња, морков, бета-каротен, витамин-А, имунолошки систем, вид

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)

Пресметки:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

пресметки:

5.7 (17.0 pt)

пресметки:



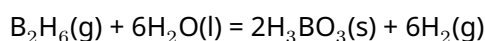
5.8 (12.0 pt)



Термодинамика на меѓусвездено патување

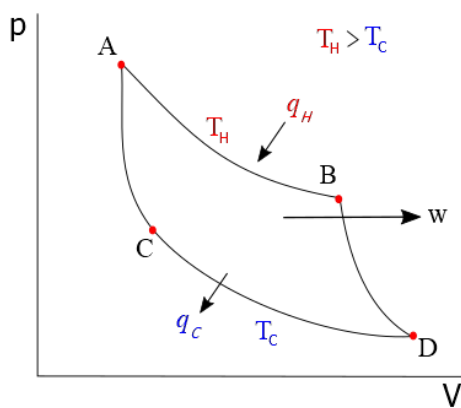
Дел 1

Во хипотетички универзум, непознато количество диборан учествува во реакција дадена со равенката:



Претпостави дека во овој универзум $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ добиена преку прикажаната реакција, целосно е сублимирана на 300 K. Енергијата потребна за сублимација е добиена од работата ослободена од **еден циклус** на идеалната топлотна машина, кај која еден мол моноатомски идеален гас минува низ чекорите од циклусот прикажани на графикот притисок (p) - волумен (V):

- $A \rightarrow B$; изотермна реверзибилна експанзија, процесот добива 250 kJ топлина (q_H) при 1000 K (T_H) од топлотен извор (**H**ot source).
- $B \rightarrow D$; реверзибилна адијабатска експанзија.
- $D \rightarrow C$; изотермна реверзибилна компресија при 300 K (T_C), ослободува количество топлина (q_C) на студениот (**C**old) резервоар.
- $C \rightarrow A$; реверзибилна адијабатска компресија.

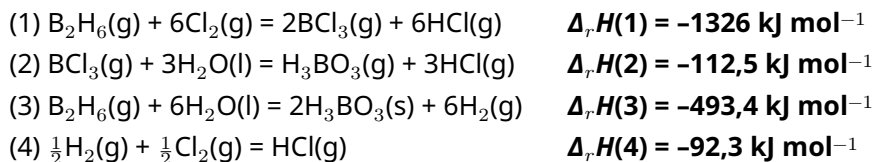


По разменетата топлина, преостанатата енергија се ослободува во вид на работа (w). Исто така, q_H и q_C се поврзани со T_C и T_H преку:

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

Ефикасноста на циклусот може да се определи преку ослободената работа од циклусот (w) поделена со апсорбираната топлината од страна на циклусот (q_H).

Дадени се промените на енталпиите на наведените реакции при 300 K.



6.1 Пресметај ја моларната енталпија на сублимација (во kJ mol^{-1}) за H_3BO_3 при 300 K. 5.0pt

6.2 Пресметај ја промената на внатрешна енергија, $\Delta_r U$ во kJ mol^{-1} при 300 K за реакциите (2) и (4) дадени погоре (претпостави дека сите гасови се однесуваат идеално). 12.0pt

6.3 Пресметај ја извршената работа од страна на топлотната машина ($|w|$) во J и вкупното количество топлина предадено на студениот (Cold) резервоар ($|q_C|$) во J. 6.0pt

6.4 Пресметај ја ефикасноста на топлотната машина опишана погоре. 3.0pt

6.5 Пресметај ја промената на ентропијата (ΔS) за процесите $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ кај топлинската машина во J K^{-1} . 6.0pt

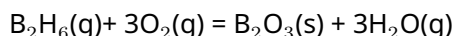
6.6 Пресметај ја промената на гибсовата енергија (ΔG) во J за процесите $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ кај топлотната машина. 6.0pt

6.7 Пресметај го односот на притисоците во точката A и B кај циклусот (стандарден притисок: 1 bar). 5.0pt

6.8 Пресметај го количеството $\text{H}_2(\text{g})$ (во mol) добиено согласно равенката дадена на почетокот од проблемот, за еден циклус кај топлотната машина. 3.0pt

Дел 2

За меѓусвездените патувања може да се користи диборанот како ракетно гориво. Согорувањето на диборанот е дадено со равенката:



Експериментално, согорувањето на диборанот е изведено во затворен сад од 100 L при различни температури. При тоа биле регистрирани рамнотежните услови.



	8930 K	9005 K
$B_2H_6(g)$	0,38 mol	0,49 mol
H_2O	0,20 mol	0,20 mol

Парцијалниот притисок на $O_2(g)$ бил стабилизирани на 1 bar и бил одржуван константен при сите услови. Претпостави дека кај хипотетичкиот универзум $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависат од температурата, стандардната моларна ентропија (S°) на $B_2O_3(s)$ не зависи од притисокот, сите гасови се однесуваат идеално и сите учесници во реакцијата остануваат во истата фаза без дополнително да се распадат при било која температура. Сторед тоа:

6.9 Пресметај ја вредноста на K_p (константа на рамнотежа изразена преку притисоците) при 8930 K и 9005 K. 8.0pt

6.10 Пресметај ја вредноста на $\Delta_r G^\circ$ на реакцијата (во $kJ\ mol^{-1}$) при 8930 K и 9005 K. (Ако не го определи K_p , искористи: K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5) 6.0pt

6.11 Пресметај ја вредноста на $\Delta_r G^\circ$ (во $kJ\ mol^{-1}$), $\Delta_r H^\circ$ (во $kJ\ mol^{-1}$) и $\Delta_r S^\circ$ (во $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) за реакцијата на согорување при 298 K. (Ако не го определи K_p , искористи K_p (8930 K) = 2, K_p (9005 K) = 0,5) 6.0pt

6.12 Означи го точниот одговор во табелата, врз основа на тоа дали реакциите на согорување се фаворизирани или не, при дадената температура и при стандарден притисок (1 bar). 8.0pt

6.13 Пресметај ја вредноста на $\Delta_f H$ (во $kJ\ mol^{-1}$) и S° (во $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$) за $H_2O(g)$ користејќи ги вредностите дадени во табелата подолу. ($\Delta_f H$ е енталпија на образување, S° е стандардна ентропија) (Ако не успеа да ги определиш $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ за реакцијата на согорување, користи ги $\Delta H^\circ = 1000\ kJ\ mol^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) 6.0pt

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$B_2H_6(g)$	36,40 $kJ\ mol^{-1}$	0,23 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$O_2(g)$	0,00 $kJ\ mol^{-1}$	0,16 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$B_2O_3(s)$	-1273 $kJ\ mol^{-1}$	0,05 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Термодинамика на меѓузвездено патување

6.1 (5.0 pt)

Пресметки:

6.2 (12.0 pt)

Пресметки:

6.3 (6.0 pt)

Пресметки:



6.4 (3.0 pt)

Пресметки:

6.5 (6.0 pt)

Пресметки:

6.6 (6.0 pt)

Пресметки:



6.7 (5.0 pt)

Пресметки:

6.8 (3.0 pt)

Пресметки:



6.9 (8.0 pt)

Пресметки:



6.10 (6.0 pt)

Пресметки:

6.11 (6.0 pt)

Пресметки:

**6.12** (8.0 pt)

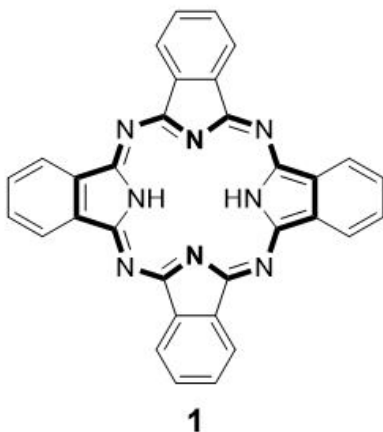
	фаворизирана	нефаворизирана
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

Пресметки:



Фталоцијанини

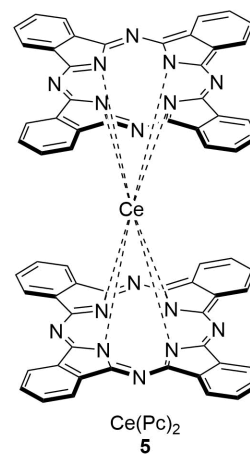
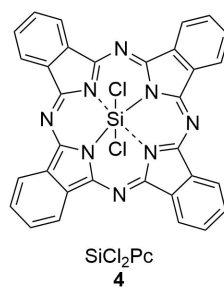
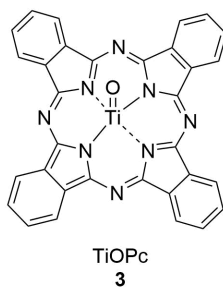
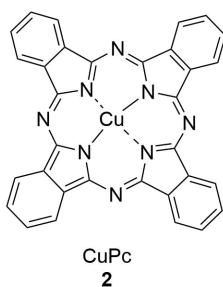


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Терминот фталоцијанин (Pc) потекнува од грчкиот збор „naphtha“ што значи „петролеј“ и зборот „cyanine“ што значи темносино. Турскиот научник Озер Бекароглу (Özer Bekaroğlu) може да се смета за пионер во областа на Pc хемијата во Турција.

Фталоцијанинот некоординиран со метал (**1**, H₂Pc) е голема планарна макроциклична молекула со формула (C₈H₄N₂)₄H₂.

7.1 Колку π електрони има во делот од молекулата на H₂Pc за соединението **1** што е задебелен (зацрнет)? 4.0pt





Pcs што содржат еден или два метални јони се наречени метало-фталочијанини (MPcs) кои може да пројавуваат различни геометрии како што е покажано погоре.

7.2 Пополни ја табелата во листот со одговори, со вредноста за координациониот број на централниот атом во соединенијата **2-5**. 8.0pt

7.3 Пополни ја табелата во листот со одговори, со вредноста за оксидациониот број на секој од металите (Cu, Ti и Ce) во **2, 3 и 5**. 6.0pt

7.4 Пополни ја табелата во листот со одговори, така што ќе ја определиш геометријата на соединенијата **2-5**. 8.0pt

7.5 Пополни ја табелата во листот со одговори, со магнетните својства на соединенијата од **2-5**, што ќе ги определиш. 8.0pt

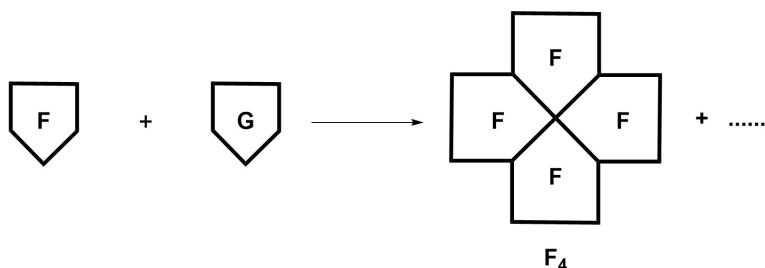
- За парамагнетни својства користи ја буквата „p“, а за дијамагнетни буквата „d“.

7.6 Напиши ја електронската конфигурација на основната состојба за силициумовиот јон во соединението **4** и определи ги сите квантни броеви за 2p електроните во нивната основна состојба. 14.0pt

Фталочијанинот некоординиран со метал (**1**, H₂2Pc) вообичаено се образува со циклотетрамеризација на фталонитрили. Од друга страна, Pcs што содржат различни супституенти се нарекуваат асиметрични, а може да се добијат со статистичка циклизација на два различни фталонитрили. Оваа метода не е селективна и продуктот е смеса од сите можни изомери.

7.7 Нацртај ги можните продукти што може да се појават со методата на статистичка циклизација користејќи ги **F** и **G**. Ако има некои стереоизомери, означи ги како *cis*- или *trans*-. 19.0pt

- **F** и **G** претставуваат симетрични фталонитрили.
- Еден од продуктите е **F₄**, како што е дадено подолу.
- Нацртај ги другите продукти во формат сличен на **F₄** (**6**).





Pcs се користат како фотосензибилизатори во фотодинамичната терапија (PDT) на канцер заради нивната силна апсорпција во видливиот спектар и заради високите моларни апсорпциони коефициенти. PDT се состои од три основни компоненти: **фотосензибилизатор**, светлина и кислород. Ниту една од нив не е токсична сама за себе, но заедно тие иницираат фотохемиска реакција која резултира со образување на цитотоксичен синглетен кислород ($^1\text{O}_2$), кој може да ги уништи клетките на канцерот.

(мултиплицитет) $^1\text{O}_2$

- Мултиплицитетот на едно енергетско ниво е дефиниран како $2S+1$
- Ако двата спина се паралелни ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, а ако двата спина се антипаралелни ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 Нацртај го дијаграмот на молекулски орбитали (МО) за енергетски најниската синглетна состојба на дикислород ($^1\text{O}_2$) и пресметај го редот на врската.

12.0pt

- Во оваа состојба нема неспарени електрони!

7.9 Ако брановата должина на светлината што е потребна за да се ексцитира триплетниот кислород во синглетен е 1270 nm, пресметај ја енергијата (во kJ/mol) што е потребна за овој премин.

6.0pt



Фталоцијанини

7.1 (4.0 pt)

Број на π електрони во H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Централен јон	Бакарен јон	Титаниумов јон	Силициумов јон	Цериумов јон
Координационен број				

7.3 (6.0 pt)

Метал во соединението	2	3	5
Оксидационен број			

7.4 (8.0 pt)

Геометрија	Соединение
Октаедарска	
Квадратно-призматична	
Квадратно-пирамидална	
Квадратно-планарна	



7.5 (8.0 pt)

Соединение	Магнетно својство
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

Електронска конфигурација:				
	n	l	m_l	m_s
Квантни броеви за 2р електроните:				



7.7 (19.0 pt)

Продукти:



7.8 (12.0 pt)

МО дијаграм:

Ред на врска:

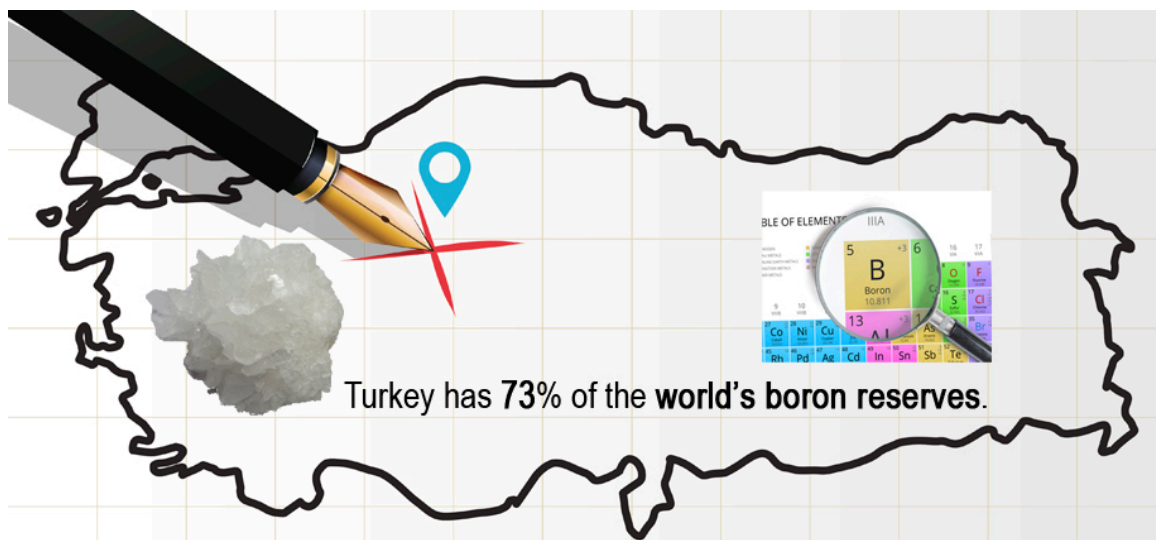
7.9 (6.0 pt)

Пресметки:

Енергија = kJ/mol



Соединенијата на борот и складирањето водород



Натриум борохидридот (NaBH_4) и амониум боранот (BNH_6) се најизучуваните материјали за хемиско складирање на водород. Во овој проблем ќе биде разгледана хемијата на борот и примената на неговите соединенија за таа цел.

Бораксот ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) е минерал на борот кој се произведува од рударската компанија ETI од Турција. NaBH_4 може да се синтетизира со редукција на безводен боракс со метален натриум при висок притисок од гасовит водород во присуство на силициум диоксид (силика гел) при 700°C . При овој процес, целиот водород се „складира“ во NaBH_4 . Од друга страна, амониум боранот (BNH_6) може да се синтетизира преку реакција на NaBH_4 и амониум сулфат во сув тетраhydroфуран (THF) при 40°C (**Помош:** синтезата на BNH_6 мора да се одвива во дигестор затоа што при процесот се ослободува запалив гас како спореден продукт). NaBH_4 е јонско соединение, додека амониум боранот е лувисовски киселинско-базен адукт.

8.1 Напиши изедначена хемиска равенка за синтезата на NaBH_4 поаѓајќи од безводен боракс. 3.0pt

8.2 Напиши изедначена хемиска равенка за синтезата на амониум боран поаѓајќи од NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Прикажи ги молекулските геометрии на јонот BH_4^- и на молекулата BNH_6 . 4.0pt

8.4 Пресметај го масениот удел (во %) на водородот во NaBH_4 и BNH_6 . 4.0pt

Водородот кој е складиран во овие соединенија, може да се ослободи преку реакции на хидролиза при собна температура во присуство на соодветен катализатор. По хидролизата, се добиваат 4 и 3



мола $\text{H}_2(\text{g})$ од 1 мол NaBH_4 и BNH_6 , соодветно. Реакцијата е проследена со образување метаборат - анијон со B-O врски.

8.5 Напиши изедначени хемиски равенки за хидролизата на NaBH_4 и BNH_6 . 4.0pt

Еден од наједноставните стабилни борати е дибор триоксидот (B_2O_3). Може да се образуваат и повисоки стабилни борати како $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ - циклични структури кои содржат B-O врски. Како резултат на тоа што B_2O_3 има кисели својства, лесно стапува во реакција со вода и се добива борна киселина (H_3BO_3). Од друга страна, реакцијата на B_2O_3 со амонијак при висока температура и притисок, дава дводимензионален бор нитрид кој се состои од слоеви, налик на графитните слоеви со наизменично поставени атоми на B и N.

8.6 Напиши изедначени хемиски равенки за синтезата на борна киселина и бор нитрид. 4.0pt

8.7 Нацртај ги молекулските структури на јонот $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, борната киселина и на еден дводимензионален слој од бор нитрид. **Помош:** прикажи најмалку 10 атоми бор во рамките на структурата на бор нитрирот. 6.0pt

Соединенијата B-N, наречени борани, се важна група соединенија. Наједноставниот стабилен боран е диборанот (B_2H_6), а голем број повисоки борани може да се добијат со пиролиза на диборанот. Диборанот може да се добие преку метатеза на бор халид и извор на хидрид.

8.8 Напиши израмнета хемиска реакција за синтезата на диборанот поаѓајќи од BF_3 и LiBH_4 . **Помош:** Двата продукта се соединенија на борот. 3.0pt

8.9 Нацртај ја молекулската геометрија на молекулата диборан. **Помош:** во молекулата нема B-B врска. 2.0pt

BH_3 (боран) е нестабилна и високореактивна молекула. Како резултат на тоа, не е можно да се изолира BH_3 при обични услови, но може да се стабилизира преку реакција со јаглерод моноксид за да се добие карбонил боран (BH_3CO), соединение кое е адукт на боранот. BH_3CO има важна улога во изучувањето на хемијата на бораните.

8.10 Скицирај ја луисовата структура со точки на молекулата BH_3CO . Прикажи ги формалните полнежи. 3.0pt

8.11 Кој од наведените искази во листата со одговори е точен за C-O врската кај молекулата CO по нејзиното врзување со BH_3 ? **Означи ги** соодветното квадратче. 2.0pt

Боразинот се состои од единечно и двојно врзани циклични B-N единици и водородни атоми прикачени за нив. Тој има молекулска формула дадена со $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ и е изоструктурен на бензенот. Може да се синтетизира со постапка во два чекора вклучувајќи ја синтезата на симетрично трисупституирани хлорирани деривати на боразинот ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) од реакцијата на амониум хлорид со бор трихлорид, пропратена со редукција на $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ со LiBH_4 во THF.



- 8.12** Напиши ги изедначените хемиски равенки за синтезата на боразинот во два чекора, поаѓајќи од амониум хлорид во THF (тетрахидрофуран). **Помош:** THF стабилизира еден од продуктите преку образување луисовски киселинско-базен адукт. 4.0pt

- 8.13** Нацртај ги молекулските структури на боразинот и неговиот симетрично трисупституиран хлориран дериват. 4.0pt

Катализатори се супстанции кои ги забрзуваат реакциите преку намалување на енергетската бариера. Каталитичката активност на катализаторот се определува преку, т.н. фреквенција на претворба - turnover frequency (TOF). Таа се пресметува како однос од количеството продукт и производот од количеството активен катализатор и времето ($\text{TOF} = \text{количество продукт} / (\text{количество катализатор} \times \text{време})$).

Хидролизата на BNH_6 е изведена во 10,0 mL вода со 100,0 mmol/L BNH_6 и 5,0 mg катализатор CuPt/C (наночестички од легура на CuPt на активен јаглен со 8,2 wt% Pt). При тоа, 67,25 mL гасовит водород се генерирани за време од 5 min.

- 8.14** Претпоставувајќи дека каталитичката реакција се одвива при стандардни услови (1 atm и 273,15 K), пресметај ја вредноста на TOF (во min^{-1}) за катализаторот CuPt/C **само во однос на атомите Pt** при хидролизата на BNH_6 земајќи го предвид ослободениот водород. 4.0pt

Како резултат на деталната кристална анализа на наночестичките од легурата Cu_xPt_y (индексите го означуваат количествениот удел на атомите во структурата на легурата), утврдено е дека елементарната ќелија во однос на атомите Pt е странично центрирана кубична (fcc) и дека Pt атомите од центарот на страните се заменуваат со Cu атоми при образувањето Cu_xPt_y . Врз основа на овие информации, одговори ги следните прашања.

- 8.15** Опреди го составот на наночестичките легура, така што ќе ги определиш вредностите за x и y во Cu_xPt_y . 2.0pt

- 8.16** Скицирај го обликот на опишаната елементарна ќелија на наночестичките од легурата Cu_xPt_y означувајќи ја поставеноста на атомите во неа. 2.0pt

- 8.17** Друга легура има состав Cu_2Pt_1 . Претпостави дека и таа има странично центрирана кубична (fcc) елементарна ќелија со должина на страната од 380 pm, но Cu и Pt атомите се произволно распределени на позициите. Пресметај ја густината на оваа легура во g/cm^3 . 4.0pt



Соединенијата на борот и складирањето 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	Бор нитрид



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**A8-4**

Macedonian (North Macedonia)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ Се издолжува како резултат на тоа што ќе има π сврзување со повратна спрега од BH_3 на CO .
- ☐ Се издолжува затоа што CO донира π сврзувачки електрони на BH_3
- ☐ Ќе има многу мала или нема да има промена, затоа што CO ги донира на BH_3 своите несврзувачки електрони.
- ☐ Се скусува, затоа што CO донира π^* антисврзувачки електрони на 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)





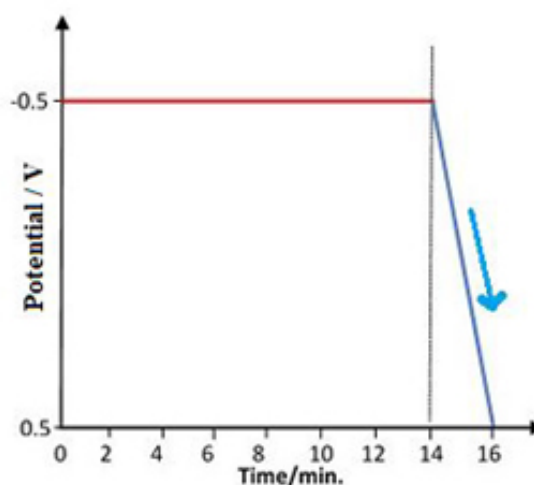
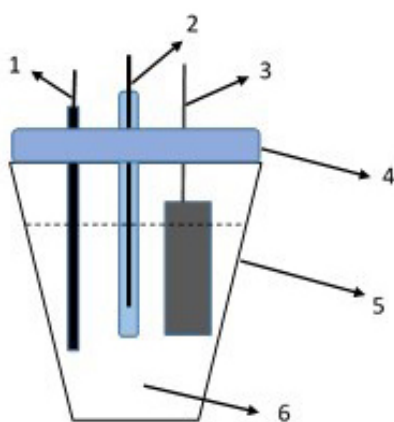
Квантификација на јони од тешки метали

За квантитативна анализа на јоните на тешки метали во индустриска отпадна вода од собирниот базен на една фабрика употребени се следните чекори, при температура од 298 K:

Чекор 1) Земени се 5 примероци отпадна вода за анализа од по 10 mL од пет различни места во базенот, сите се ставени во една лабораториска чаша од 100 mL која потоа е ставена на магнетна мешалка 5 min.

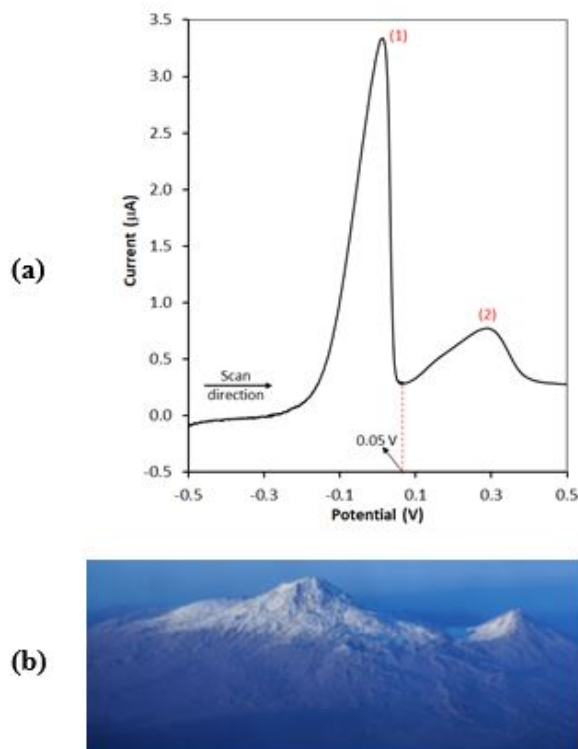
Чекор 2) Од чашата од 100 mL, за анализа е земен примерок од 10 mL и во него, со мешање се додадени 142 mg Na_2SO_4 , а потоа примерокот е пренесен во триелектродна електрохемиска ќелија, како што е прикажано на Слика 1a. Во оваа електрохемиска ќелија има три електроди: Pt жица, Ag/AgCl (во 3 M KCl) и Pt фолија, кои служат како работна, референтна и контра електрода, соодветно.

Чекор 3) Електродите се поврзани на потенциостат и применет е константен потенцијал од $-0,05$ V во однос на референтната Ag/AgCl електрода за време од 14 min, како што е прикажано на Слика 1b (хоризонталната линија). Се смета дека 14 min е доволно за да завршат очекуваните електрохемиски реакции.



Слика 1. а) Приказ на електрохемиската ќелија; 1) Работна електрода (Pt жица), 2) референтна електрода (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) контра електрода (Pt фолија), 4) капак на ќелијата, 5) електрохемиска ќелија, 6) проба со волумен од 10 mL. **б)** Промена на потенцијалот на работната електрода како функција од времето. у оска: потенцијал/V во однос на Ag/AgCl, x оска: време/min.

Чекор 4) Потоа, електродите се исплакнати со дестилирана вода, потопени во друга електрохемиска ќелија со 10 mL 0,1 M раствор на H_2SO_4 и направено е скенирање со промена на потенцијалот од $-0,05$ V до $+0,05$ V, како што се гледа на Слика 1b (опаѓачката линија во тек на 2 минути). Измерената струја во однос на потенцијалот е прикажана на Слика 2a, што наликува на планината Арарат, највисоката планина во Турција (Слика 2b).

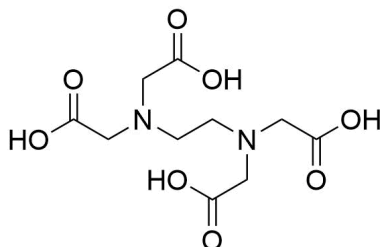


Слика 2. а) Промена на потенцијалот на работната електрода како функција од јачината на струјата во 0,1 М раствор од H_2SO_4 , по одржувањето на константен потенцијал од $-0,50\text{ V}$ во 10 mL примерок од отпадна вода, како што е прикажано на Слика 1b (хоризонтална линија). у ооска: јачина на струја/ μA , х ооска: потенцијал/ V во однос на Ag/AgCl , б) поглед на врвовите на Голем и Мал Арарат.

Чекор 5) Зементи се нови 10 mL од примерокот подготвен во *чекор 1* и повторно се применети постапките опишани во *чекор 2* и *3* по истиот редослед. Потоа, електродите се исплакнати со дестилирана вода и вронети во 10 mL 0,1 М раствор од H_2SO_4 . Потоа потенцијалот на работната електрода се одржува константен на $+0,05\text{ V}$ за време од 14 min. Се смета дека 14 минути е доволно за да завршат очекуваните електрохемиски реакции.

Чекор 6) По завршувањето на *чекор 5*, растворот од електрохемиската ќелија се става во соодветна сушара и на $150\text{ }^\circ\text{C}$ се отпарува до добивање на сув остаток.

Чекор 7) На сувиот остаток добиен во *чекор 6* се додаваат 5 mL раствор од етилендиаминтетраоцетна киселина (EDTA , H_4Y) (Слика 3) и се меша додека содржината се раствори. Познато е дека 1 mL од растворот на EDTA е еквивалентен на $3,85\text{ mg/mL BaCO}_3$. Потоа pH на растворот од примерокот е доведен до 10. Вишокот од EDTA е ретитриран со стандарден раствор од $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ со концентрација $0,0010\text{ M}$ при што се потрошени 95,50 mL до завршната точка.

Слика 3. Структурна формула на EDTA (H_4Y).

- Во вода заситена со H_2S , рамнотежната концентрација на $[H_2S]$ е $0,1 \text{ mol/L}$.
- $K_{sp}(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1,3 \times 10^{-14}$

Реакција	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 Кој од наведените искази е точен за пик 1 и пик 2 од Слика 2а, соодветно? **Означи го** точниот одговор во листот со одговори. 5.0pt

9.2 Кој од исказите е точен, ако применетиот потенцијал е $-1,2 \text{ V}$ наместо $-0,5 \text{ V}$ во првата етапа (хоризонталната линија) на Слика 16? **Означи го** точниот одговор во листот со одговори. 5.0pt

9.3 **Пресметај ја** брзината на скенирање за податоците дадени на Слика 2а како mV/s на 298 K. 8.0pt

Измерениот потенцијал на следната ќелија изнесува $0,437 \text{ V}$.

$Pt, H_2 (0,92 \text{ bar}) | HCl (1,50 \times 10^{-2} M), AgCl (\text{заситен}) | Ag$

9.4 **Пресметај ја** вредноста за стандардниот електроден потенцијал (во V) за полуелементот $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ при 298 K. 16.0pt
Забелешка: Мора целосно да ја прикажеш пресметката.

9.5 Кој од исказите се однесува на главната цел на чекорот 5 од анализата? **Означи го** точниот одговор во листот со одговори. 5.0pt



9.6 **Напиши ја** ефективната јонска равенка на реакцијата на комплексообразувањето и на реакцијата при ретитрацијата во *чекор 7*, во листот со одговори. 6.0pt

9.7 **Пресметај ја** масената концентрација на Ni^{2+} (во mg/L) во отпадната вода од фабриката. *Забелешка:* Прикажи ги сите пресметки. 25.0pt

9.8 **Пресметај ја** минималната вредност на pH за да започне таложењето на Ni^{2+} јоните во растворот добиен во *чекор 5* со внесување гасовит H_2S во растворот, до заситување. Ако не го реши прашањето **9.7**, употреби 20 mg/L за концентрацијата на Ni^{2+} во ова прашање. *Забелешка:* Прикажи ги сите пресметки. 30.0pt



Квантификација на јони од тешки метали

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Пик 1: електрохемиска редукција на Ni / Пик 2: електрохемиска редукција на Cu
- ☐ Пик 1: електрохемиска редукција на Cu / Peak 2: електрохемиска редукција на Ni
- ☐ Пик 1: електрохемиска редукција на Ni / Пик 2: електрохемиска оксидација на Cu
- ☐ Пик 1: електрохемиска оксидација на Ni / Пик 2: електрохемиска оксидација на Cu
- ☐ Пик 1: електрохемиска оксидација на Cu / Пик 2: електрохемиска оксидација на Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ не се генерира гас
- ☐ се генерира NO_2
- ☐ се генерира азот
- ☐ се генерира кислород
- ☐ се генерира водород

9.3 (8.0 pt)

Пресметки:

Брзина на скенирање = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Пресметки:

Стандарден електроден потенцијал = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Модификација на Pt жица со филм од легура од Ni-Cu
- ☐ Модификација на Pt жица со филм од Ni
- ☐ Електрохемиски стрипинг на Cu и Ni од Cu-Ni-модифицираната Pt жица во растворот.
- ☐ Електрохемиски стрипинг на Cu од Cu-Ni-модифицираната Pt жица во растворот.
- ☐ Електрохемиски стрипинг на Ni од Cu-Ni-модифицираната Pt жица во растворот.

9.6 (6.0 pt)

Комплексирање:

Ретитрација:



9.7 (25.0 pt)

Пресметки

Ni^{2+} концентрација: mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Пресметки:

Минимална рН вредност: