

 **ACS**  
Chemistry for Life®  
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY



# Theoretical Problems

44th International  
Chemistry Olympiad  
July 26, 2012  
United States  
of America

Име:

Код: BGR

# Инструкции

- Напишете вашето име и код върху всяка страница.
- Този изпит съдържа 8 задачи и Периодична таблица, разположени на 49 страници.
- Разполагате с 5 часа да работите върху задачите. **Започнете** работа, след като чуете командата **START**.
- Използвайте само предоставените ви химикалка и калкулатор.
- Всички отговори трябва да бъдат написани в съответните правоъгълници. Нищо, написано извън тези правоъгълници, няма да бъде оценявано. Гърбовете на листата може да използвате за чернова.
- Напишете вашите изчисления в съответните правоъгълници, когато това се изисква от вас. Пълен брой точки ще получите за верен отговор, само ако са показани последователните изчисления.
- Когато завършите работата по задачите, поставете листата в предоставения ви плик. Не запечатвайте плика.
- Трябва незабавно да **спрете** работа, когато чуете командата **STOP**.
- Не напускате мястото си, докато не получите разрешение за това от квестора.
- Официалната английска версия на заданието може да ви бъде предоставена при поискване само за справка.

У С П Е Х!

# Физични константи, формули и уравнения

Константа на Авогадро,  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Константа на Болцман,  $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Универсална газова константа,  $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Скорост на светлината,  $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Константа на Планк,  $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Маса на електрона,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Стандартно налягане,  $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Атмосферно налягане,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mm Hg} = 760 \text{ Torr}$

0° C, 273.15 K

1 нанометър ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

1 пикометър ( $pm$ ) =  $10^{-12} \text{ m}$

Уравнение на окръжност,  $x^2 + y^2 = r^2$

Площ на кръг,  $\pi r^2$

Периметър на окръжност,  $2\pi r$

Обем на сфера,  $4\pi r^3/3$

Повърхност на сфера,  $4\pi r^2$

Закон на Брег за дифракцията:  $\sin \theta = n\lambda/2d$

1	1.00794 <b>H</b> 0.28							18	2 4.00260 <b>He</b> 1.40	
1	2							17	9 18.9984 <b>F</b> 0.64	
2	3	4							16	8 15.9994 <b>O</b> 0.66
2	4	9.01218 <b>Be</b>							15	7 14.0067 <b>N</b> 0.70
2	6.941 <b>Li</b>							14	6 12.011 <b>C</b> 0.77	
3	11	12							13	5 10.811 <b>B</b> 0.89
3	22.9898 <b>Na</b> <b>Mg</b>	24.3050							12	4 26.9815 <b>Al</b> 28.0855 <b>Si</b> 1.17
3	19	20							11	3 39.0983 <b>K</b> 40.078 <b>Ca</b>
4	37	38							10	2 26.9815 <b>Al</b> 28.0855 <b>Si</b> 1.17
4	39.0983 <b>K</b>	40.078 <b>Ca</b>							9	1 10.811 <b>B</b> 0.89
4	39.0983 <b>K</b>	40.078 <b>Ca</b>							8	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
5	37	38							7	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
5	85.4678 <b>Rb</b>	87.62 <b>Sr</b>							6	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
5	85.4678 <b>Rb</b>	87.62 <b>Sr</b>							5	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
5	55	56							4	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
5	132.905 <b>Cs</b>	137.327 <b>Ba</b>							3	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
6	87	88							2	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
6	(223.02) <b>Fr</b>	(226.03) <b>Ra</b>							1	0 0.0000 <b>H</b> 0.28
7	89-103 <b>Ac-Lr</b>	89-103 <b>La-Lu</b>							0	0 0.0000 <b>H</b> 0.28

Атомен номер →  
Атомна маса  
Атомен символ  
Ковалентен радиус, Å

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
138.906 <b>La</b> 1.87	140.115 <b>Ce</b> 1.83	140.908 <b>Pr</b> 1.82	144.24 <b>Nd</b> 1.81	(144.91) <b>Pm</b> 1.83	150.36 <b>Sm</b> 1.80	151.965 <b>Eu</b> 2.04	157.25 <b>Gd</b> 1.79	158.925 <b>Tb</b> 1.76	162.50 <b>Dy</b> 1.75	164.930 <b>Ho</b> 1.74	167.26 <b>Er</b> 1.73	168.934 <b>Tm</b> 1.72	173.04 <b>Yb</b> 1.94	174.04 <b>Lu</b> 1.72
89 (227.03) <b>Ac</b> 1.88	90 232.038 <b>Th</b> 1.80	91 231.036 <b>Pa</b> 1.56	92 238.029 <b>U</b> 1.38	93 (237.05) <b>Np</b> 1.55	94 (244.06) <b>Pu</b> 1.59	95 (243.06) <b>Am</b> 1.73	96 (247.07) <b>Cm</b> 1.74	97 (247.07) <b>Bk</b> 1.72	98 (251.08) <b>Cf</b> 1.99	99 (252.08) <b>Es</b> 2.03	100 (257.10) <b>Fm</b>	101 (258.10) <b>Md</b>	102 (259.1) <b>No</b>	103 (260.1) <b>Lr</b>

Име:

Код: BGR

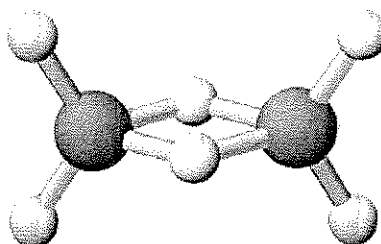
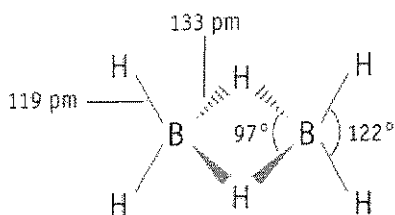
## ЗАДАЧА 1

7.5% от общия брой точки

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Задача 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

## а. Борни хидриди и други борни съединения

За пръв път химията на борните хидриди е разработена от Alfred Stock (1876-1946). Характеризирани са повече от 20 неутрални молекулни борни хидриди с обща формула  $B_xH_y$ . Най-простият борен хидрид е диборан,  $B_2H_6$ .



i. Като използвате данните от таблицата по-долу, изведете молекулните формули на други два члена, **A** и **B**, от серията на борните хидриди.

Вещество	Състояние (25 °C, 1 bar)	Масов процент на бор	Молна маса (g/mol)
<b>A</b>	Течно	83.1	65.1
<b>B</b>	Твърдо	88.5	122.2

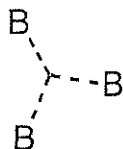
A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

ii. През 1976 г. William Lipscomb получава Нобеловата награда за Химия за „изследвания върху структурите на борните хидриди, изясняващи проблемите на химичното свързване в тях”. Lipscomb открива, че *във всички борни хидриди всеки атом В се свързва чрез нормална 2-електронна връзка с най-малко един Н атом (В–Н)*. Образуват се, обаче, допълнителни връзки от различни видове и Lipscomb въвежда за описание на структурата на борана числото  $stux$ , където:

$s$  = броят на В–Н–В мостовите връзки в молекулата

$t$  = броят на 3-центровите ВВВ връзки в молекулата



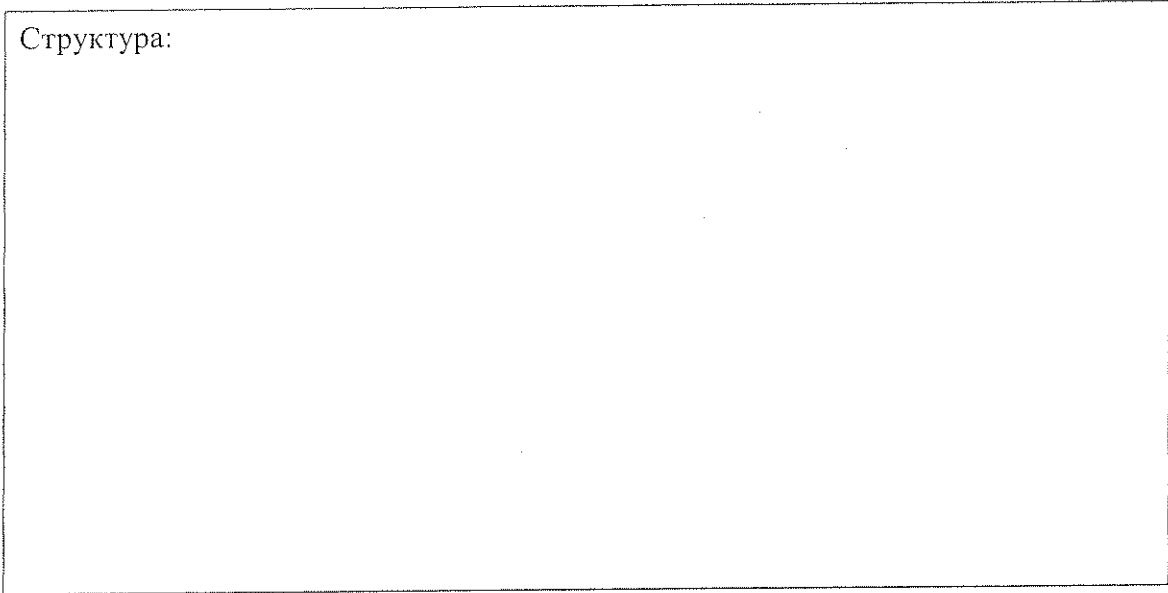
$u$  = броят на дву-центровите В–В връзки в молекулата

$x$  = броят на  $\text{BH}_2$  групите в молекулата

Числото  $stux$  за  $\text{B}_2\text{H}_6$  е 2002. Напишете структурната формула на tetraborane,  $\text{B}_4\text{H}_{10}$ , като знаете, че неговото число  $stux$  е 4012.

iii. Бор-съдържащо съединение е изградено от бор, въглерод, хлор и кислород ( $B_4CCl_6O$ ). Спектралните данни показват, че в молекулата му има два типа борни атоми - с тетраедрична геометрия и с тригонална равнинна геометрия, съответно в отношение 1:3. Тези спектри показват още наличието на CO тройна връзка. Като имате предвид, че молекулната формула на съединението е  $B_4CCl_6O$ , напишете структурната формула на тази молекула.

Структура:

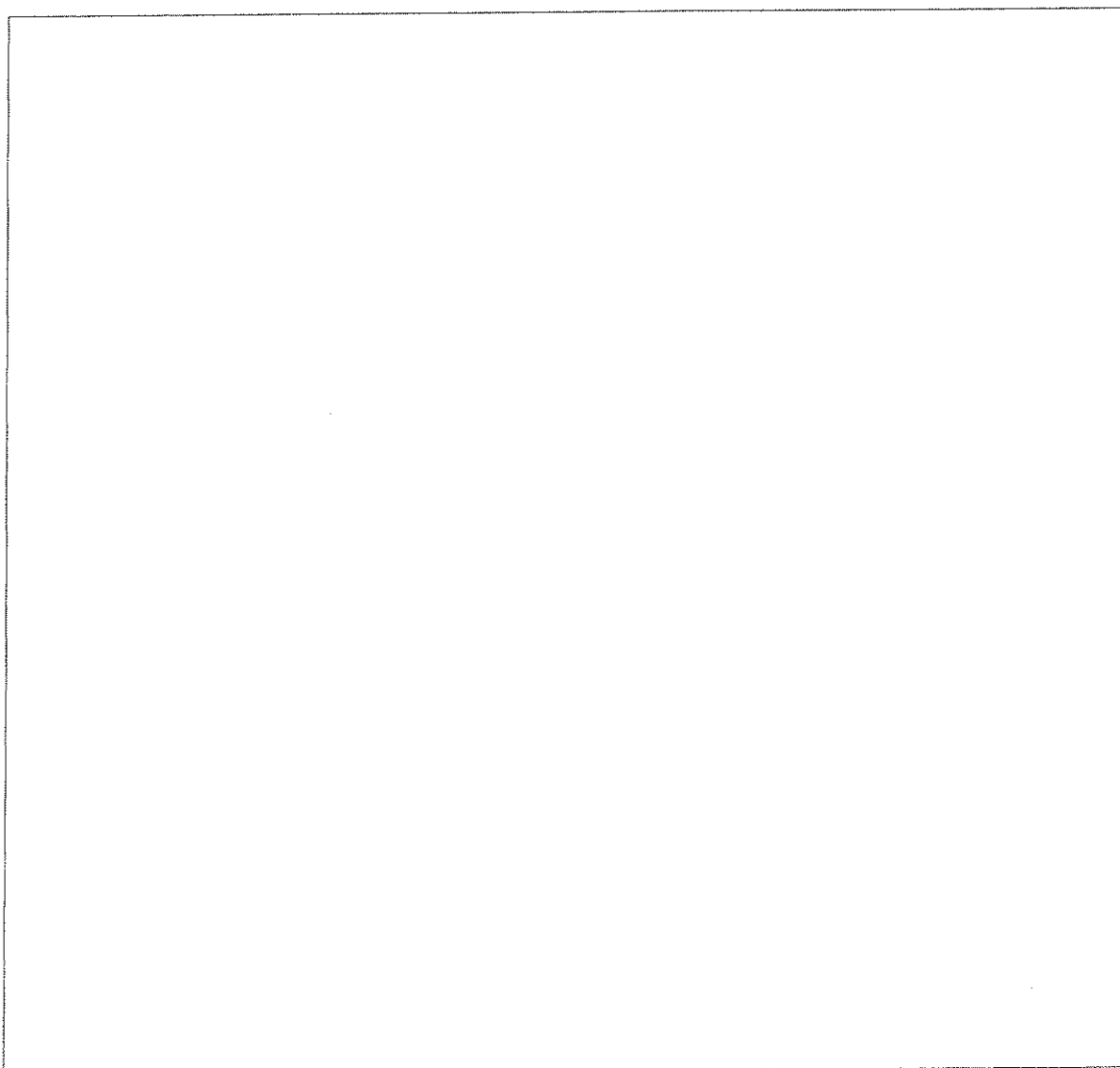


**в. Термохимия на борни съединения**

Изчислете енталпията на дисоциация на единичната B-B връзка в съединението  $B_2Cl_4(g)$ , като използвате данните по-долу:

Връзка	Енталпия на дисоциация на връзката (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

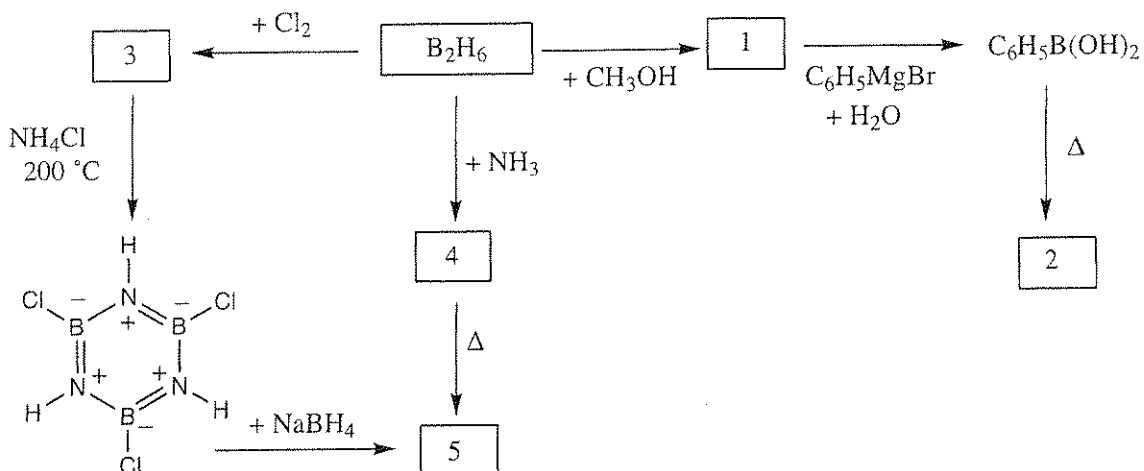
Съединение	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489





**с. Химия на диборан**

Напишете структурните формули на всички съединения в схемата по-долу, описани с арабски цифри. Имайте предвид, че всяко едно от тях съдържа бор.



NOTES:

- Температурата на кипене на съединението 5 е  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Във всички реакции реагентите са в излишък.
- Понижението на температурата на замръзване за разтвор, съдържащ  $0.312\text{ g}$  от съединението 2 в  $25.0\text{ g}$  бензен е  $0.205\text{ }^\circ\text{C}$ . Криоскопската константа на бензен е  $5.12\text{ }^\circ\text{C/molal}$ .

Име:

Код: BGR

Номер	Молекулна структура на съединението
1	
2	
3	
4	
5	

## ЗАДАЧА 2

7.8% от общия брой точки

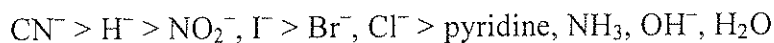
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Задача 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Съединения на платина (II), изомери и *Trans* ефект.

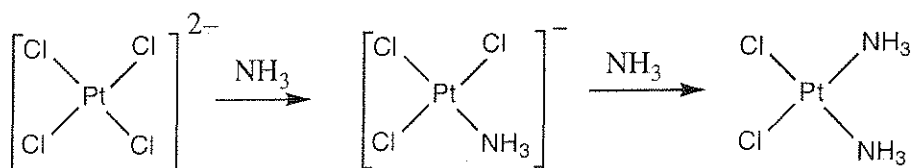
Платина и други метали от 10-та група на Периодичната система образуват плоско-квадратни комплекси, чиито взаимодействия са изследвани обширно за изясняване на техните механизми. Например, известно е, че при заместителните реакции, в които участват тези комплекси, тяхната стереохимия се запазва.



Известно е също, че скоростта на заместване на лиганда X от лиганда Y зависи от природата на лиганда, който е в *trans* позиция спрямо X, т.е. от лиганда T. Това е познато като ***trans ефект***. Когато лигандът T е една от молекулите или йоните, изредени по-долу, скоростта на заместване в *trans* позиция намалява отляво надясно.



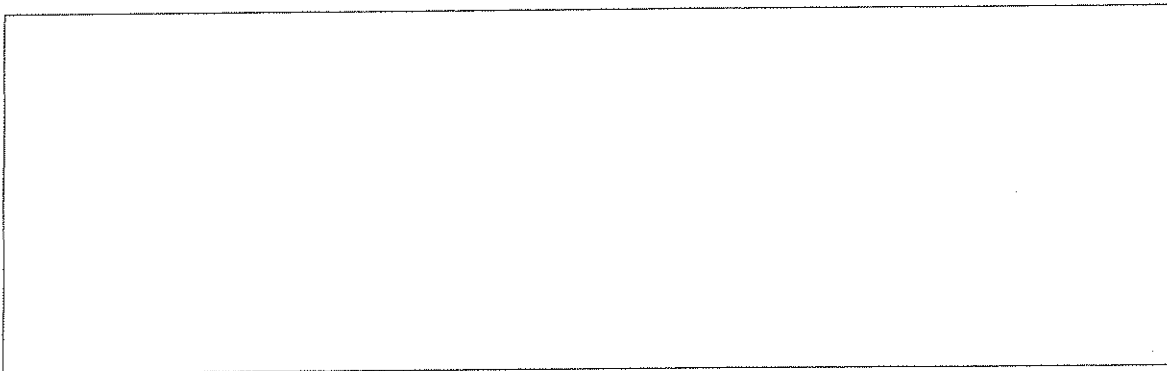
Получаването на *cis*- и *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> зависи от *trans* ефекта. *Cis* изомерът, който е средство за химиотерапия на рак и е познат под името *cis*-платина, се получава при взаимодействието на K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> с амоняк.



Име:

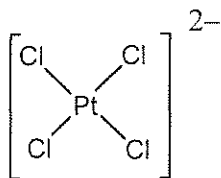
Код: BGR

i. Напишете структурните формули на всички възможни стереоизомери на съединения на платина(II) с плоско-квадратна геометрия и формула  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (където  $\text{py} = \text{pyridine}, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

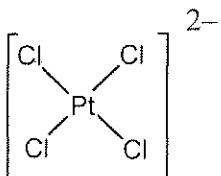


ii. Напишете реакционни схеми, включително интермедиат/ти, ако има такива, за да покажете получаването във воден разтвор на всеки един от стереоизомерите на  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ , като използвате в качеството на реагенти  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}_2^-$ . Реакциите са кинетично контролирани от *trans* ефекта.

*cis*-изомер:

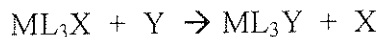


*trans*-изомер:



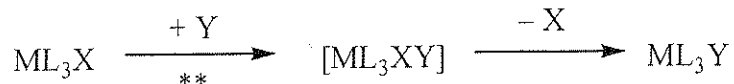
### в. Кинетични изследвания на заместителни реакции на плоско-квадратни комплекси

Заместването на лиганда X с лиганда Y в плоско-квадратни комплекси



може да протече по един от двата или и по двата реакционни пътя, дадени по-долу:

- *Директно заместване:* Постъпващият (новият) лиганд Y се свързва с централния метал, образувайки пет-координиран комплекс, след което лигандът X бързо се елиминира и се получава продуктът  $ML_3Y$ .



\*\* = скоросто-определящ етап, Скоростна константа =  $k_Y$

- *Заместване с участие на разтворителя:* Молекула на разтворителя S се свързва с централния метал и се образува  $ML_3XS$ , след което лигандът X се елиминира и се получава  $ML_3S$ . Y бързо замества S и се образува  $ML_3Y$ .



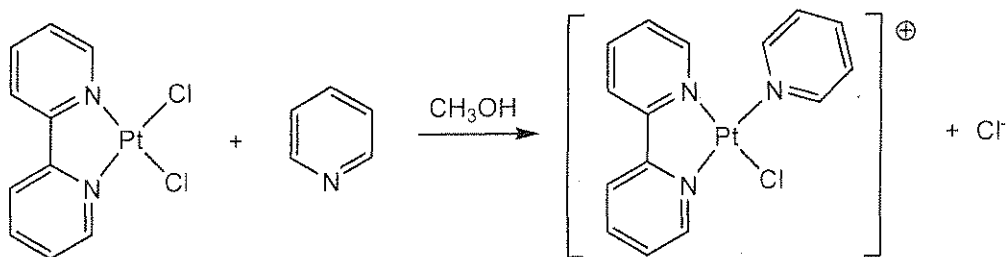
\*\* = скоросто-определящ етап, Скоростна константа =  $k_S$

Общото кинетично уравнение на това заместване е

$$v = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X]$$

Когато  $[Y] \gg [ML_3X]$ , тогава  $v = k_{obs}[ML_3X]$ .

Стойностите на  $k_S$  и  $k_Y$  зависят от реагентите и разтворителя. Един пример е изместването на лиганда  $Cl^-$  в плоско-квадратния комплекс на платина(II),  $ML_2X_2$ , от pyridine ( $C_5H_5N$ ). (Дадената по-горе схема за  $ML_3X$  се прилага за  $ML_2X_2$ .)



В таблицата по-долу са дадени данни за реакцията при 25 °C, в метанол, където  $[pyridine] \gg$  концентрацията на платиновия комплекс:

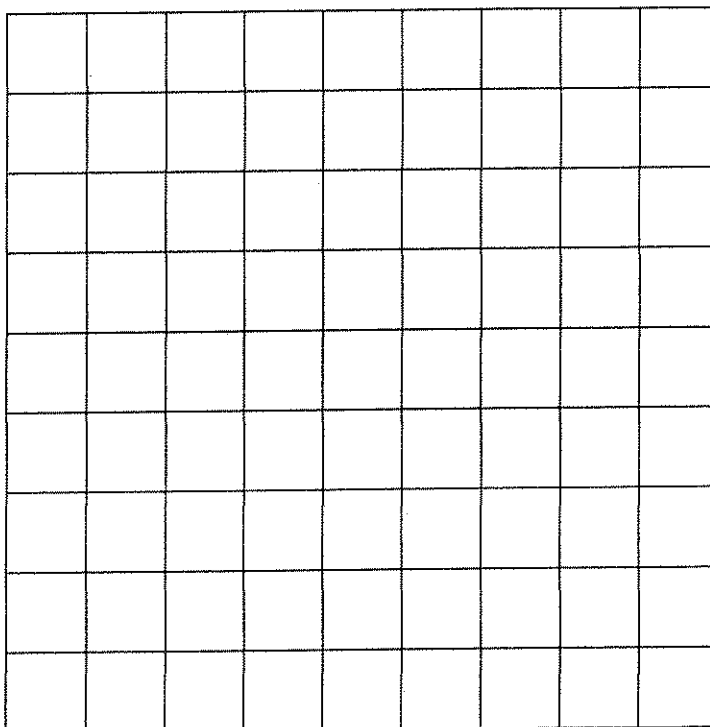
Име:

Код: BGR :

Концентрация на pyridine (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0.122	$7.20 \times 10^{-4}$
0.061	$3.45 \times 10^{-4}$
0.030	$1.75 \times 10^{-4}$

i. Изчислете стойностите на  $k_s$  и  $k_y$ . Напишете съответната мерна единица за всяка константа.

По-долу ви е дадена координатна мрежа, която можете да използвате.

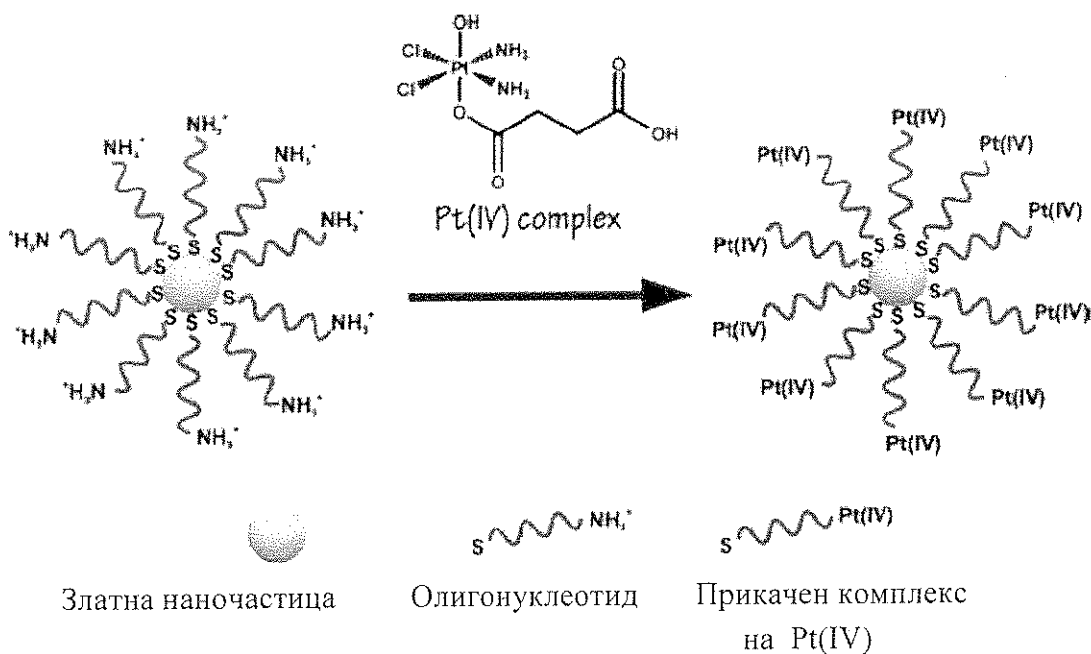


ii. Кое от твърденията по-долу е вярно, ако  $[\text{pyridine}] = 0.10 \text{ mol/L}$ ? (Отбележете верния отговор в квадратите, разположени вляво пред твърденията.)

	Най-голямо количество комплекс, съдържащ pyridine, се образува чрез заместване с участие на разтворителя ( $k_s$ ).
	Най-голямо количество комплекс, съдържащ pyridine, се образува чрез директно заместване ( $k_Y$ )
	Сравними количества продукт се образуват по по двата реакционни пътя.
	Не могат да бъдат направени заключения за относителните количества на продуктите, образувани по двата реакционни пътя.

### с. Агент за химиотерапия

С цел по-ефективно насочване на cis-платина към раковите клетки, изследователи от групата на професор Lippard в MIT са прикачили комплекс на платина(IV) към олигонуклеотиди, свързани със златни наночастици.



При експериментите са използвани златни наночастици с диаметър 13 nm. Прикачените към една наночастица олигонуклеотидни групи са 90 на брой, като 98% от тях са свързани с комплекс на Pt(IV).

Представете се, че реакционният съд, използван за третиране на клетките с агента, съдържащ златни наночастици с прикачена към тях Pt(IV), е с обем 1.0 mL и че концентрацията на Pt в разтвора е  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Изчислете масата на злато и масата на платина, които са използвани в този експеримент. (Плътноста на злато е  $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

Име:

Код: BGR

**Маса на платина**

**Маса на злато**



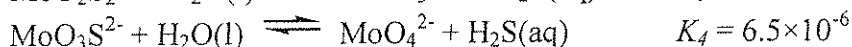
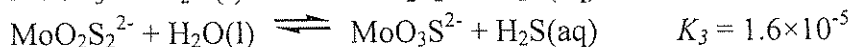
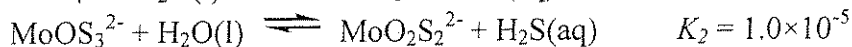
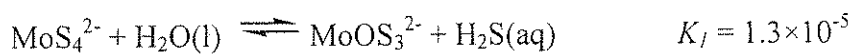
## ЗАДАЧА 3

7.5 % от общия брой точки

a	b	c-i	c-ii	Задача 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Тиомолибдатен йон се получава от молибдатен йон  $\text{MoO}_4^{2-}$  чрез заместване на кислородни атоми със серни атоми. В природата, тиомолибдатни йони са открити в дълбочинните води на Черно море, където в резултат на биологична редукция на сулфати се образува  $\text{H}_2\text{S}$ . Превръщането на молибдатни в тиомолибдатни йони води до намаляване на разтворения в морската вода Mo и натрупването му в седиментите. В резултат на това океанът обеднява по отношение на Mo, който е важен жизненонеобходим микроелемент.

Относителните концентрации на молибдатни и тиомолибдатни йони в разреден воден разтвор се контролират от следните равновесия:



а. Изчислете равновесната концентрация на  $\text{MoS}_4^{2-}$ , ако разтвор, намиращ се в равновесно състояние, съдържа  $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$  и  $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$ .

Разтвори, съдържащи  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoS}_4^{2-}$ , показват абсорбционни пикове във видимата спектрална област при 395 и 468 nm. Другите йони, както и  $\text{H}_2\text{S}$ , поглъщат незначително в тази спектрална област. Моларните абсорбционни коефициенти ( $\epsilon$ ) при тези две дължини на вълните са дадени в Таблицата по-долу:

	$\epsilon$ при 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ при 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

**в.** Разтвор, който не е в равновесно състояние, съдържа смес от  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  и в него не присъстват никакви други химични форми на Mo. Общата концентрация на всички частици, съдържащи Mo, е  $6.0 \times 10^{-6}$  M. Абсорбцията на разтвора, измерена в кювета с оптичен път 10.0 cm, е 0.365 при 468 nm и 0.213 при 395 nm. Изчислете молната концентрация на всеки от Mo-съдържащите аниони в тази смес.

$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ : \_\_\_\_\_

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

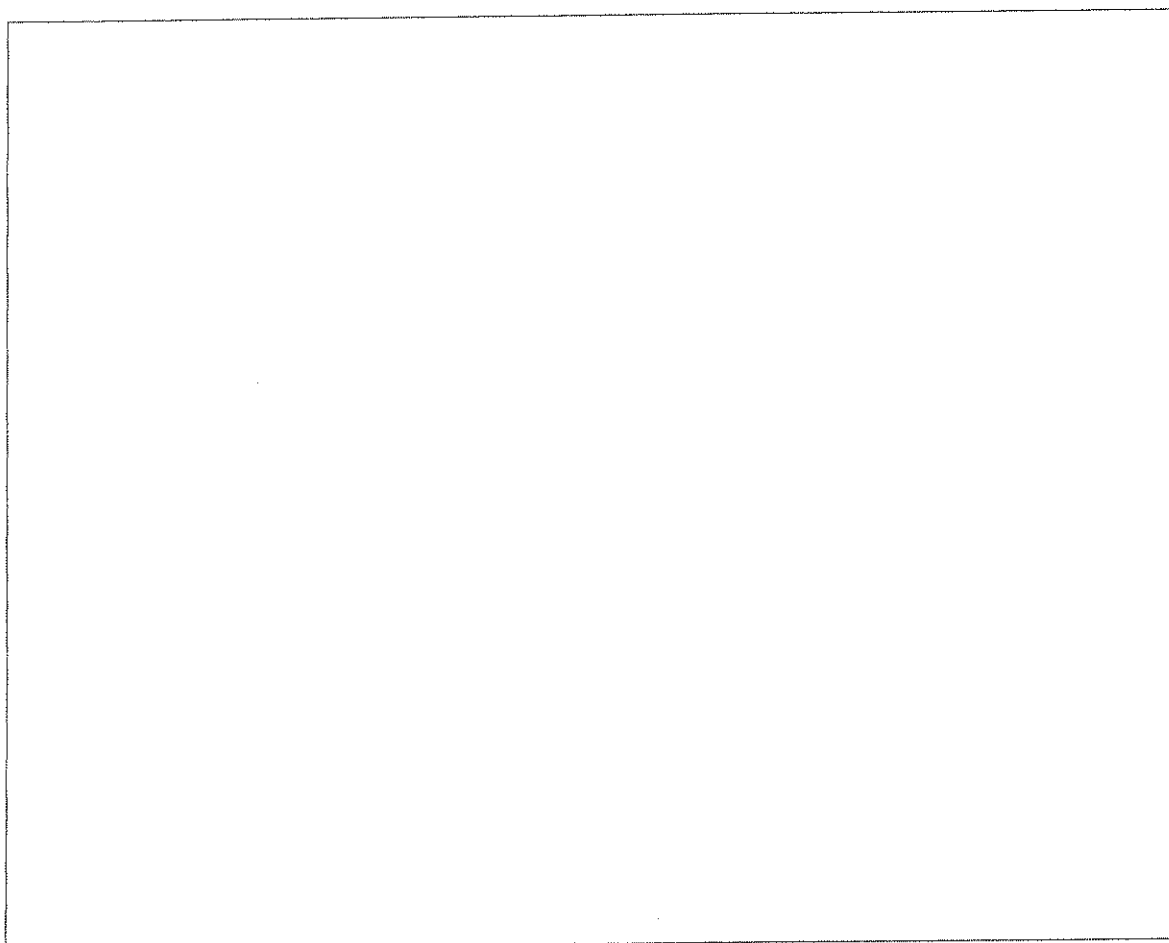
$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Име:

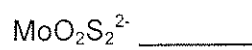
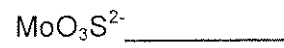
Код: BGR

с. Разтвор, който съдържа  $\text{MoS}_4^{2-}$  йони с начална концентрация  $2.0 \times 10^{-7}$  M хидролизира в затворена система. В системата се натрупва хидролизен продукт  $\text{H}_2\text{S}$  до установяване на равновесно състояние. Изчислете крайните равновесни концентрации на  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ , и на петте Mo-съдържащи аниони (това са  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  и  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Не отчитайте дисоциацията на  $\text{H}_2\text{S}$  до  $\text{HS}^-$ . (Една трета от точките се присъждат за написани шест независими уравнения, които ограничават системата. Две трети от точките се присъждат за правилно изчислени концентрации.)

і. Напишете шестте независими уравнения, които определят (ограничават) системата.



ii. Изчислете шестте концентрации, като направите обосновани приближения и представите отговорите с две значещи цифри.



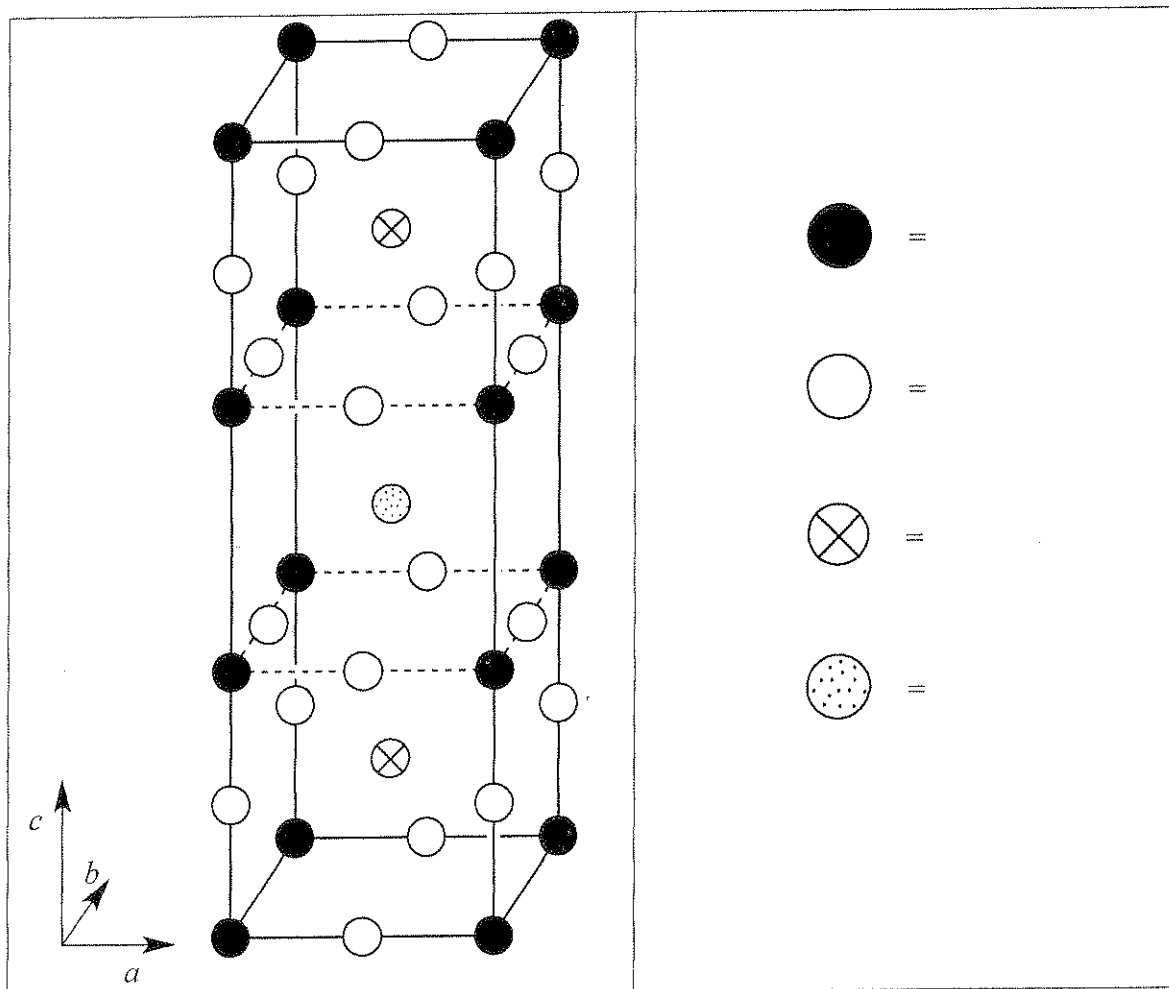
## ЗАДАЧА 4

7.8% от общия брой точки

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Задача 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

През 80<sup>-те</sup> години на миналия век е открит нов клас керамични материали, които проявяват свръхпроводимост при 90 К. Един такъв материал съдържа итрий, барий, мед и кислород, и се нарича “YBCO”. Той има номинален състав  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , но действителният (истинският) му състав е променлив и съответства на формулата  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ).

а. По-долу е показана една елементарна клетка на идеализираната кристална структура на YBCO. Попълнете вдясно срещу всяко кръгче, кой вид кръгче на кой химичен елемент в структурата съответства.



Всъщност правилната структура е орторомбична ( $a \neq b \neq c$ ), но в приближение структурата се представя като тетрагонална с параметри  $a \approx b \approx (c/3)$ .

**в.** Проба от YBCO с  $\delta = 0.25$  е подложена на X-ray (рентгенова) дифракция, използваща  $\text{Cu K}\alpha$  лъчение ( $\lambda = 154.2 \text{ pm}$ ). Дифракционният пик с най-ниска стойност на ъгъла  $2\theta$  е този при  $2\theta = 7.450^\circ$ . Като приемете, че  $a = b = (c/3)$ , изчислете стойностите на параметрите  $a$  и  $c$ .

$a =$

$c =$

**с.** Изчислете плътността в  $\text{g cm}^{-3}$  на тази проба от YBCO (with  $\delta = 0.25$ ). Ако не сте намерили стойности за  $a$  и  $c$  в т. (b), използвайте за изчисленията  $a = 500 \text{ pm}$ ,  $c = 1500 \text{ pm}$ .

Плътност =

Име:

Код: BGR

d. При разтваряне на  $YBCO$  в  $1.0\text{ M}$  воден разтвор на  $HCl$ , се наблюдава отделяне на мехурчета газ (чрез газ-хроматографски анализ газът е показано, че газът е  $O_2$ ). След кипене в продължение на  $10\text{ min}$  с цел отстраняване на разтворения газ, разтворът взаимодейства с излишък от разтвор на  $KI$  и придобива жълто-кафяв цвят. Този разтвор може да бъде титруван с разтвор на тиосуфат в присъствие на индикатор скорбяла. Ако  $YBCO$  се внася под аргонова атмосфера директно в разтвор, съдържащ  $KI$  и  $HCl$ , всеки от тях с концентрация  $1.0\text{ M}$ , разтворът се оцветява в жълто-кафяв цвят, без да се наблюдава отделяне на газ.

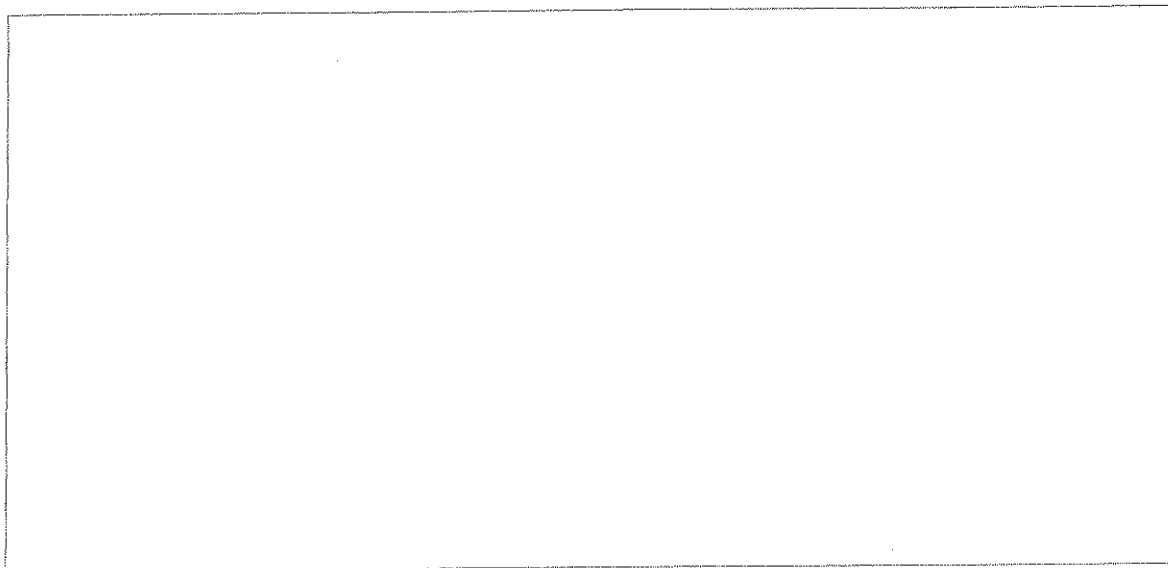
i. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при разтваряне на твърд  $YBa_2Cu_3O_{7.6}$  във воден разтвор на  $HCl$  с отделяне на  $O_2$ .

ii. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при взаимодействие на разтвора от (i) с излишък на  $KI$  в кисела среда, след като разтвореният кислород е отстранен.

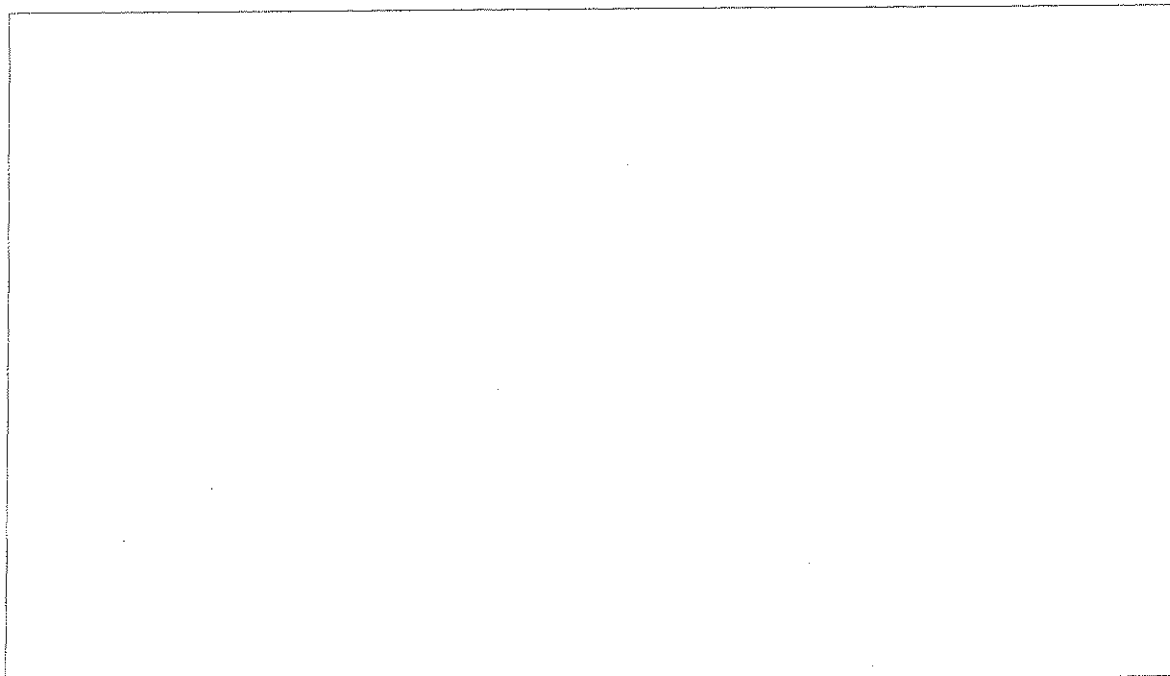
Име.

Код: BGR

iii. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при титруване на разтвора от (ii) с тиосулфат ( $S_2O_3^{2-}$ ).



iv. Изразете с изравнено йонно уравнение реакцията, която протича при разтваряне на твърд  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  във воден разтвор на HCl, съдържащ излишък от KI, в аргонова атмосфера.





Име:

Код: BGR

е. Получени са две еднакви проби от YBCO с непозната стойност на  $\delta$ . Първата проба е разтворена в 5 mL 1.0 M воден разтвор на HCl, отделяйки O<sub>2</sub>. След кипене за отстраняване на газовете, разтворът е охладен, към него са прибавени 10 mL 0.7 M разтвор на KI в атмосфера на Ag, и е проведено титруване с тиосульфат в присъствие на скорбяла (като индикатор за крайната точка на титруването), за което са изразходени  $1.542 \times 10^{-4}$  mol тиосульфат.

Втората проба от YBCO е прибавена директно към 7 mL разтвор, който е 1.0 M по отношение на KI и 0.7 M по отношение на HCl в Ag атмосфера; за титруване на този разтвор до крайната точка (индикатор скорбяла) са изразходени  $1.696 \times 10^{-4}$  mol тиосульфат.

i. Изчислете броя молове Cu във всяка от тези проби YBCO.

ii. Изчислете стойността на  $\delta$  за тези проби от YBCO.

$\delta =$

## ЗАДАЧА 5

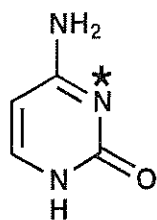
7.0 % от общия брой точки

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Задача 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

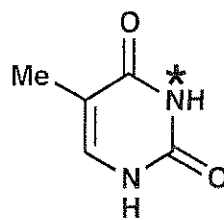
Деоксирибонуклеиновата киселина (DNA) е жизненоважно съединение. Тази задача обсъжда пътищата, по които молекулната структура на молекулата на DNA може да бъде модифицирана, както в природата, така и по методи, създадени от хората.

**a.** Разглеждат се пиримидиновите бази цитозин (C) и тимин (T). В една от тези бази N-3 атомът (означен със \*) е предпочетен за нуклеофилна атака при реакция на моноалкилиране на DNA, а в другата база – не е.

**i.** Изберете (оградете) коя база, C или T, притежава по-нуклеофилен N-3 атом.



C



T

(i)

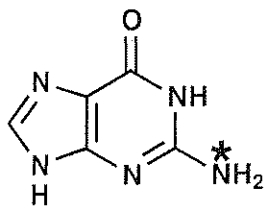
C

T

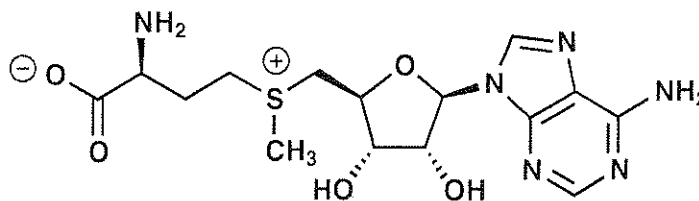
**ii.** Напишете две допълнителни резонансни структури на молекулата, която сте избрали, за да обосновете вашия отговор. В резонансните структури, които сте написали, означете всички формални заряди на атомите, които са различни от нула.

(ii)

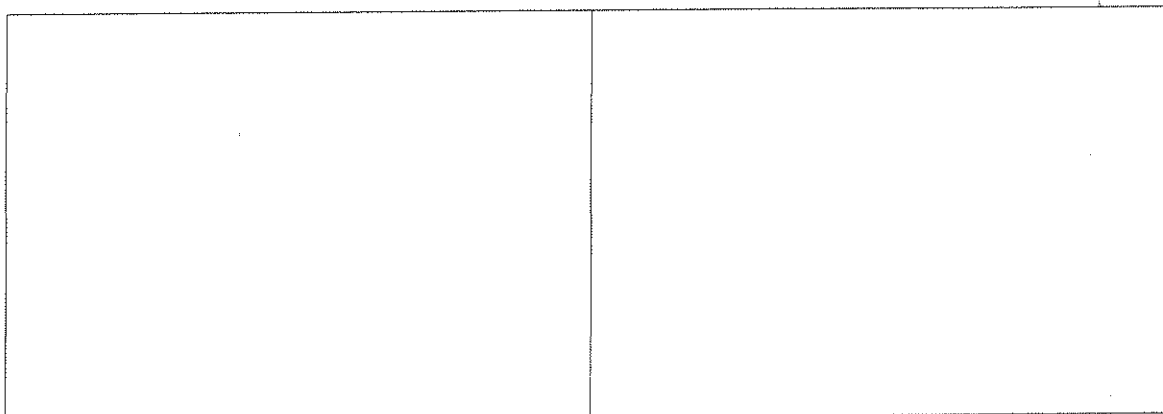
б. Широко разпространена модификация на DNA в природата е метилирането на означената със (\*) позиция в гуанина (**G**) с S-аденозилметионин (SAM). Напишете структурите и на двата продукта, които се получават при реакцията на гуанин (**G**) и SAM.



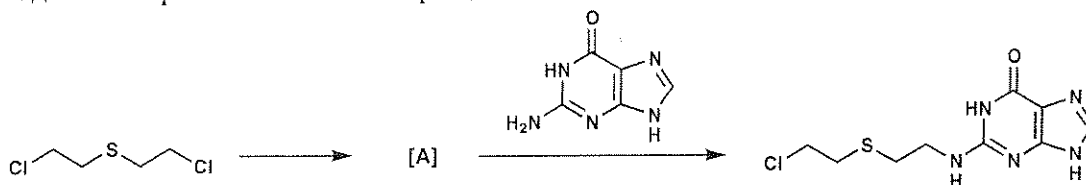
G



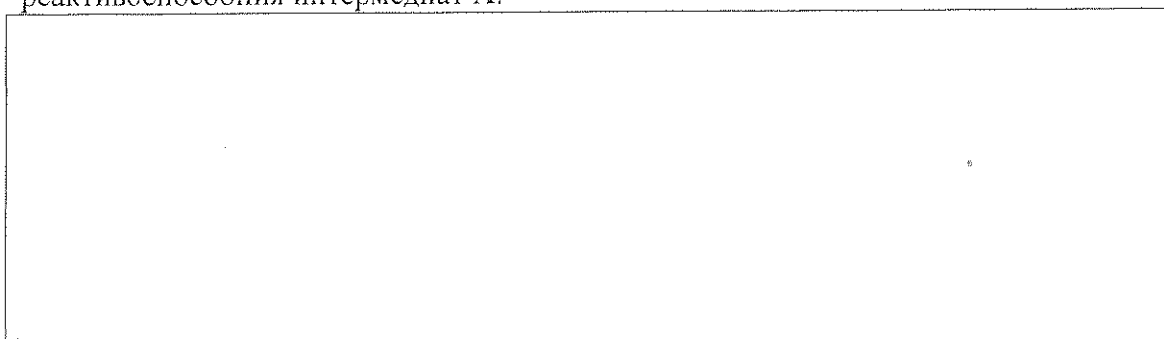
SAM



с. Един от първите DNA-алкилиращи агенти е mustard-газ.

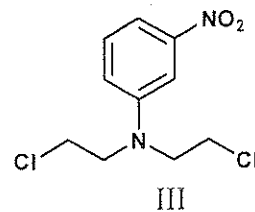
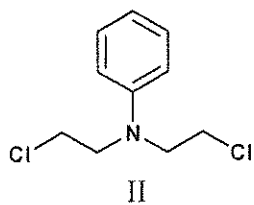
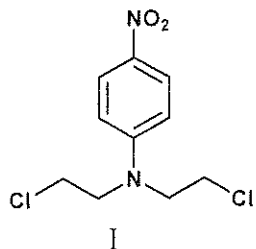


Най-напред mustard-газ претърпява вътрешномолекулна реакция, при което се получава интермедиатът А, който директно алкилира DNA, и дава продукта, показан в уравнението по-горе. Напишете структурната формула на реактивоспособния интермедиат А.



d. Азот-съдържащите аналози на mustard реагират по аналогичен начин като сяр-съдържащия mustard от подточка (c). Реактивоспособността азот-съдържащите съединения може да бъде модифицирана в зависимост от вида на третия заместител, свързан с азотния атом. Реактивоспособността на азот-съдържащите аналози на mustard се увеличава с увеличаване на нуклеофилността на централния азотен атом. **Изберете** най-реактивоспособното и най-слабо реактивоспособното съединение във всяка от следните групи от азот-съдържащи аналози на mustard.

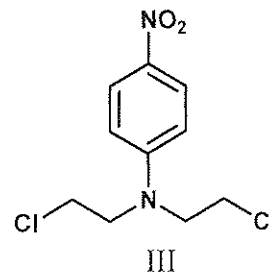
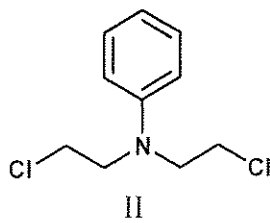
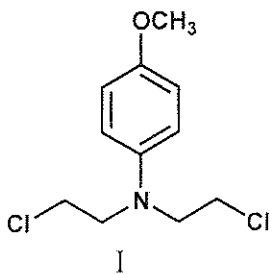
i.



**НАЙ-РЕАКТИВОСПОСОБЕН:**

**НАЙ-СЛАБО РЕАКТИВОСПОСОБЕН:**

ii.



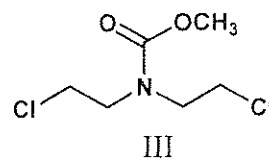
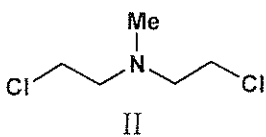
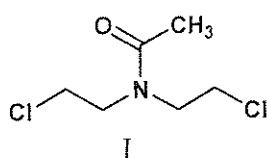
**НАЙ-РЕАКТИВОСПОСОБЕН:**

**НАЙ-СЛАБО РЕАКТИВОСПОСОБЕН:**

Име:

Код: BGR

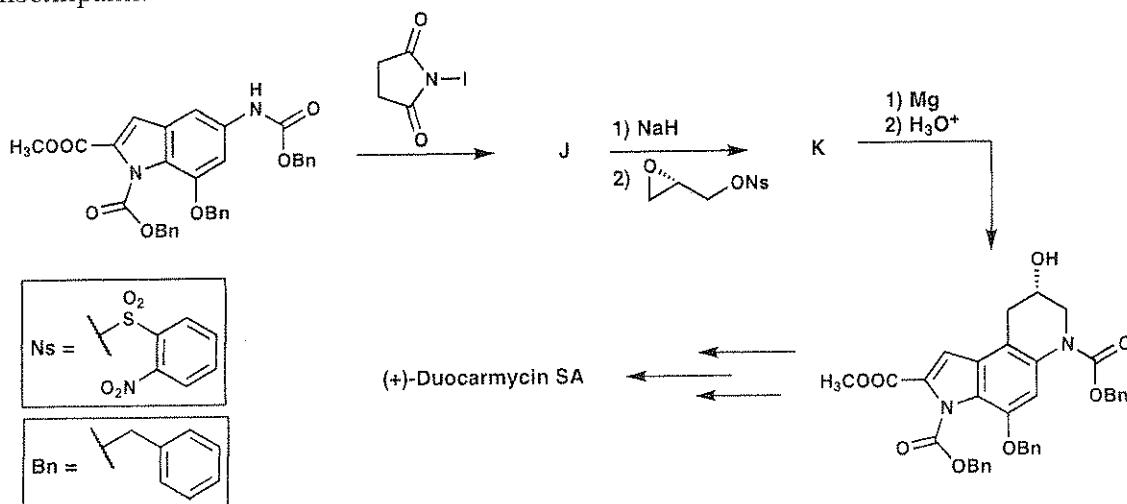
iii.



НАЙ-РЕАКТИВОСПОСОБЕН:

НАЙ-СЛАБО РЕАКТИВОСПОСОБЕН:

е. Някои класове природни съединения действат като алкилиращи агенти на DNA и по този начин има възможност да се използват за терапия на рака, поради антитуморната им активност. Такъв клас съединения са duocarmycins. По-долу са показани стъпките от тоталния асиметричен синтез на природния продукт. **Напишете** структурните формули на съединенията **J** и **K**, които могат да бъдат изолирани.



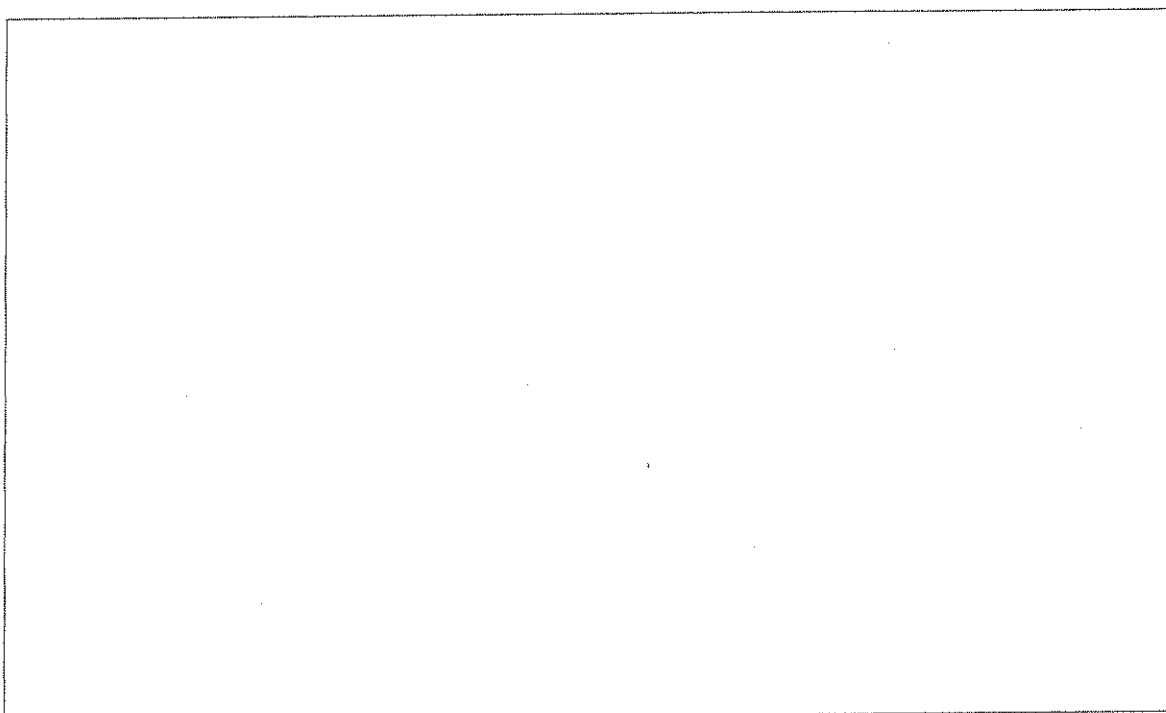
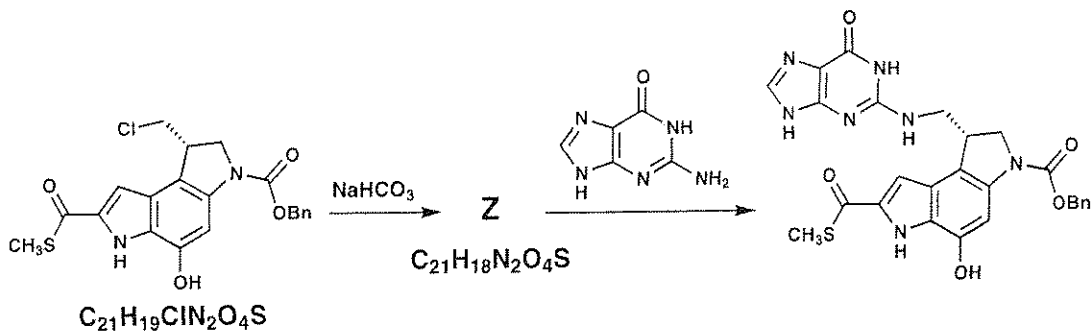
<p><b>J</b></p>	<p><b>K</b></p>
-----------------	-----------------

Име:

Код: BGR

f. За да се изследва механизъмът на действие на diosgenins са синтезирани сродни по структура малки молекули. Такъв пример е тиоестерът, показан по-долу.

**Напишете** структурната формула на реактивоспособния интермедиат **Z**.

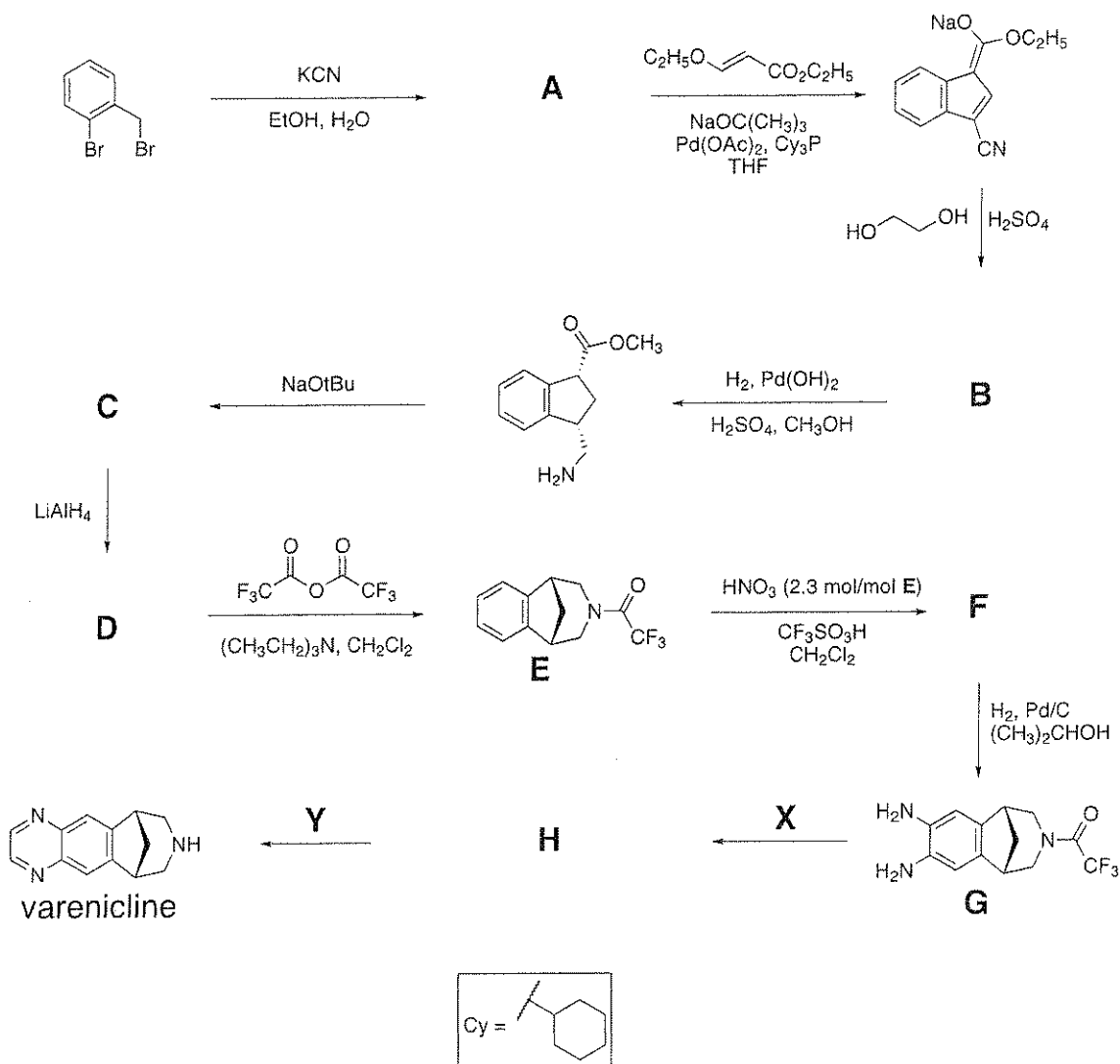


## ЗАДАЧА 6

6.6 % от общия брой точки

a	b	c	d	Задача 6	
2	4	6	8	20	6.6%

*Varenicline*, който е създаден като орален препарат, използван за борба със зависимостта от тютюнопушенето, може да бъде синтезиран по схемата, показана по-долу. Всички съединения, означени с буквите (A – H) са незаредени и могат да бъдат изолирани.

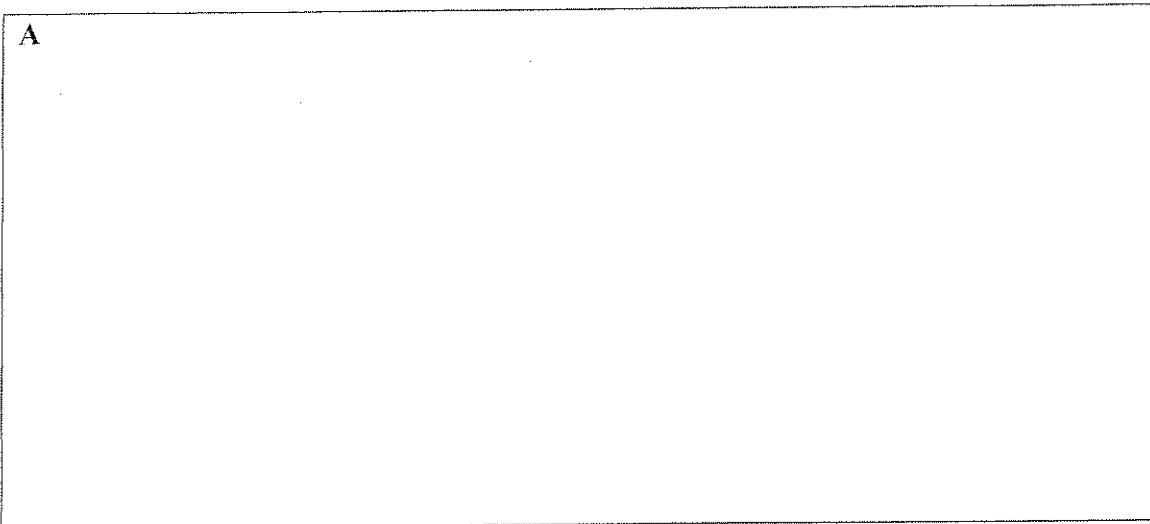


Име:

Код: BGR

а. Напишете структурната формула на съединението А.

А





Име:

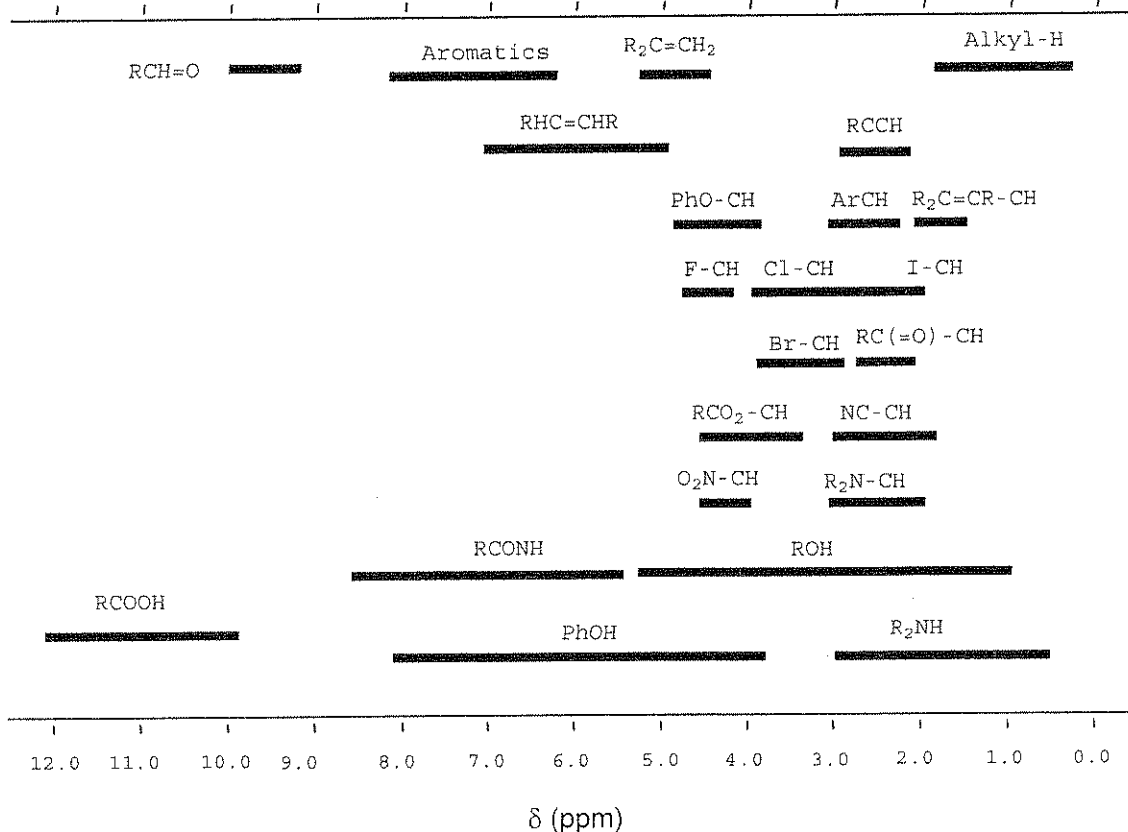
Код: BGR

в. Напишете структурната формула на съединението **B**, като използвате данните от  $^1\text{H}$ -ЯМР спектъра му:

$\delta$  7.75 (синглет, 1H), 7.74 (дублет, 1H,  $J = 7.9$  Hz), 7.50 (дублет, 1H,  $J = 7.1$  Hz), 7.22 (мултиплет, 2 нееквивалентни H), 4.97 (триплет, 2H,  $J = 7.8$  Hz), 4.85 (триплет, 2H,  $J = 7.8$  Hz)

**B**

Области на химични отмествания на различни класове съединения  
в  $^1\text{H}$  ЯМР спектрите



Име:

Код: BGR

с. Напишете структурните формули за съединенията **C**, **D** и **F**.

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>F</b>	

d. Напишете структурните формули на реагентите **X** и **Y**, използвани за превръщане на съединението **G** във *varenicline*. Напишете структурната формула на интермедиата **H**, който се получава по този реакционен път и може да бъде изолиран.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

## ЗАДАЧА 7

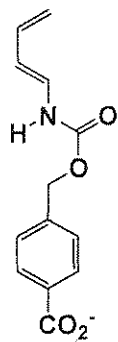
7.5 % от общия брой точки

a	b	c	d	e	f	Задача 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

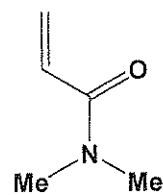
Създаден е синтетичен ензим, който да свърже двете субстратни молекули (диен и диенофил), показани по-долу и да катализира реакцията на Дилс-Алдер между тях.

а. Съществуват осем потенциални продукта от реакцията на Дилс-Алдер между тези две молекули, когато реакцията се провежда в отсъствие на ензим.

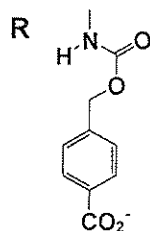
i. Напишете в правоъгълниците по-долу структурните формули на два от възможните продукти (**които и да са**), представляващи **региоизомери** един спрямо друг. Използвайте клиновидни формули и знаците ( — ) и ( ..... ), за да покажете стереохимията на всеки продукт, който сте написали. Използвайте означенията **R** and **R'**, показани по-долу, за да изобразите заместителите в молекулите, които не участват пряко в реакцията.



diene

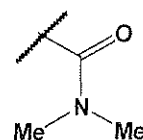


dienophile



R

R'



--	--

Име:

Код: BGR

ii. Напишете правоъгълниците по-долу структурните формули на два от възможните продукти (**които и да са**), представляващи са **енантимери** един спрямо друг. Използвайте клиновидни формули и знаците ( — ) и ( ..... ), за да покажете стереохимията на всеки продукт, който сте написали. Използвайте означенията **R** и **R'** по същия начин, както в частта (i).

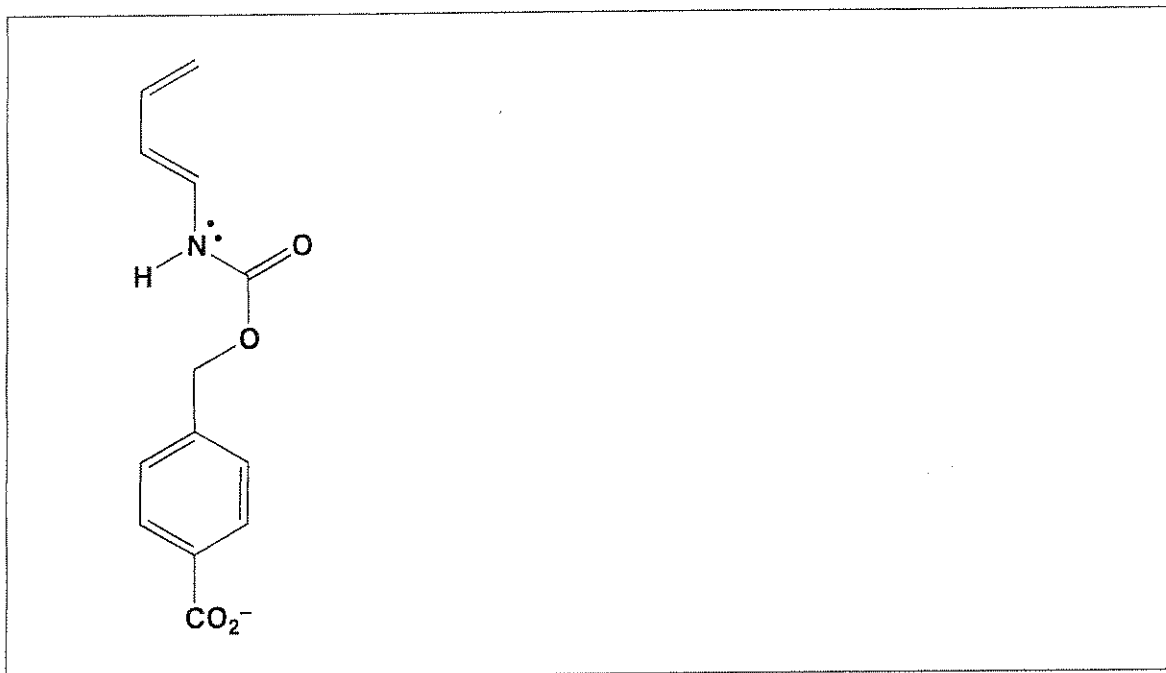
--	--

iii. Напишете в правоъгълниците по-долу структурните формули на два от възможните продукти (**които и да са**), представляващи **диастереоизомери** един спрямо друг. Използвайте клиновидни формули и знаците ( — ) и ( ..... ), за да покажете стереохимията на всеки продукт, който сте написали. Използвайте означенията **R** and **R'** по същия начин, както в частта (i).

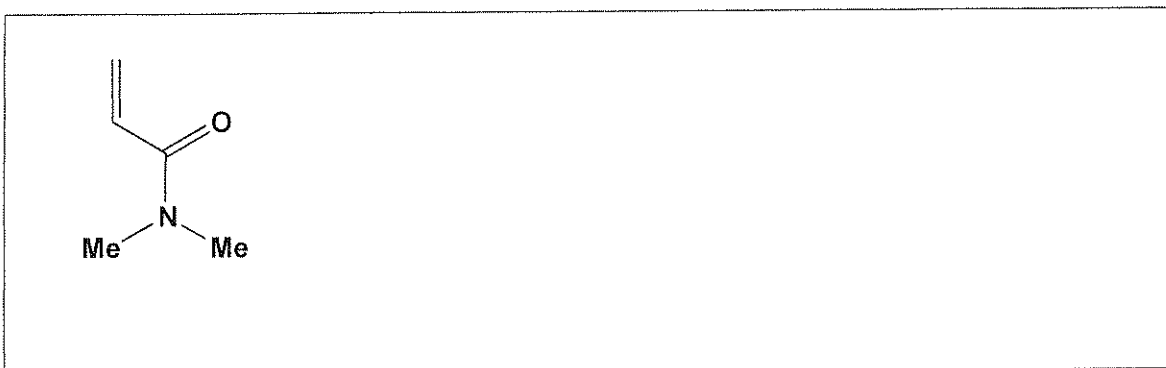
--	--

**в.** Скоростта и региоселективостта в реакцията на Дилс-Алдер зависи от степента на електонна съвместимост между двата реактанта. Структурите на диена и диенофила от подточка (а) са дадени по-долу.

**и.** Оградете въглеродния атом в диена, който има повишена електронна плътност и по тази причина може да действа като електронодонор в хода на реакцията. В правоъгълника по-долу напишете една резонансна структура на диена, с която да подкрепите отговора си. В резонансната структура, която сте написали, означете всички формални заряди на атомите, които са различни от нула.



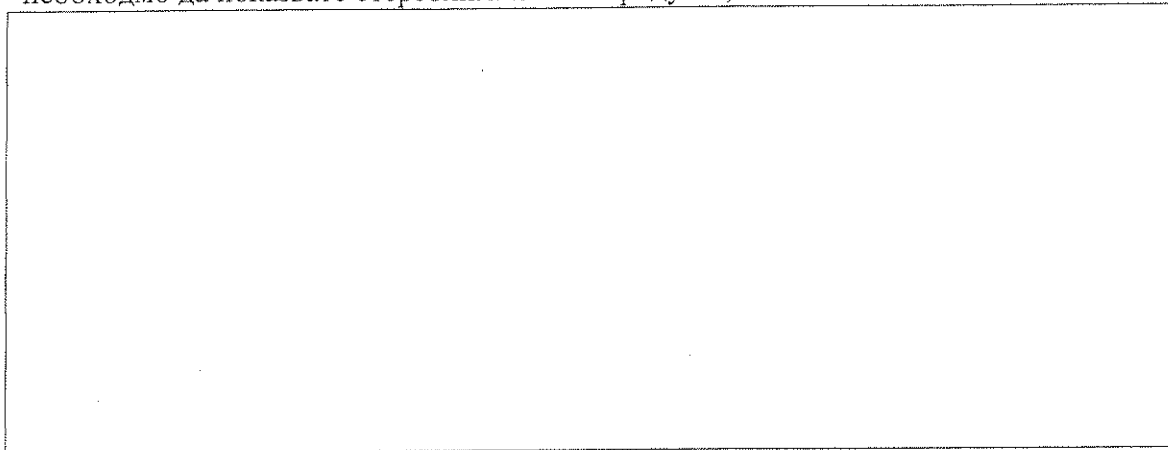
**ii.** Оградете въглеродния атом в диенофила, който има понижена електронна плътност и по тази причина може да действа като електроноакцептор в хода на реакцията. В правоъгълника по-долу напишете една резонансна структура на диенофила, с която да подкрепите отговора си. В резонансната структура, която сте написали, означете всички формални заряди на атомите, които са различни от нула.



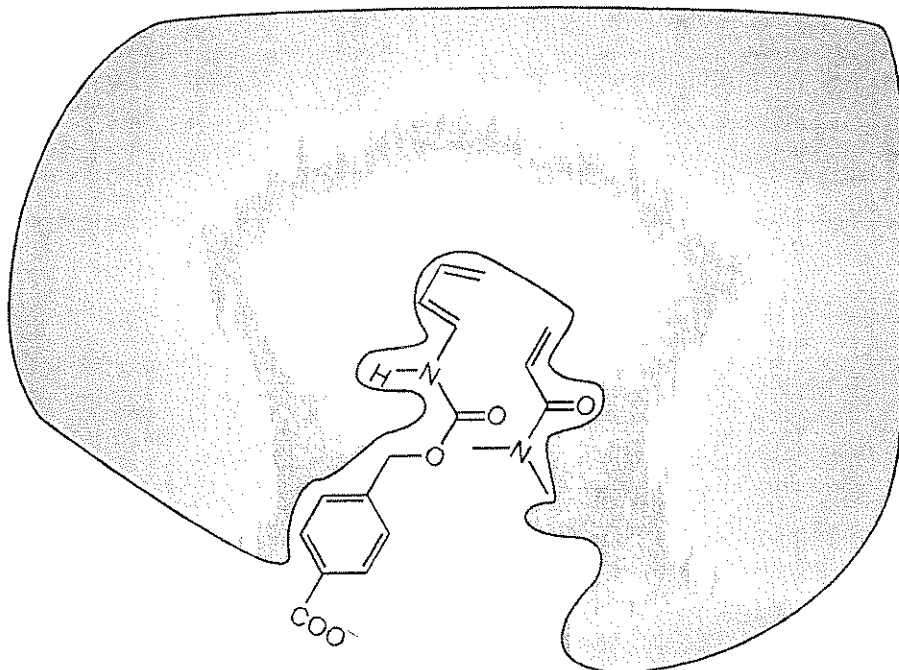
Име:

Код: BGR

iii. Въз основа на заключенията, направени в частите (i) и (ii), напишете структурната формула на главния региоизомер, който се получава при некатализираната реакция на Дилс-Алдер между диена и диенофила. Не е необходимо да показвате стереохимията на продукта, който сте написали.



с. Фигурата по-долу изобразява начина, по който реагентите, участващи в реакцията на Дилс-Алдер, са свързани преди да образуват преходното състояние за получаване на продукта в активния център на синтетичния ензим. Сивото поле представлява напречно сечение на ензима. Когато двете молекули са свързани в активния център на ензима, както е показано на схемата, диенофилът е разположен **под** равнината на напречното сечение, а диенът е разположен **над** тази равнина. Напишете структурата на продукта на катализираната от ензима реакция в правоъгълника по-долу. Означете стереохимията на продукта и използвайте означенията **R** и **R'** по същия начин както в подточка **a**.



**d.** Разгледайте следните твърдения за ензимите (синтетични или природни). За всяко твърдение означете дали то е **Вярно** или **Невярно**, като оградите съответно или „**Вярно**”, или „**Невярно**”).

**i.** Ензимите се свързват по-здраво към преходното състояние, отколкото към реактантите или продуктите на реакцията.

**Вярно**      **Невярно**

**ii.** Ензимите изменят равновесната константа на реакцията, така че да благоприятстват образуването на продукта.

**Вярно**      **Невярно**

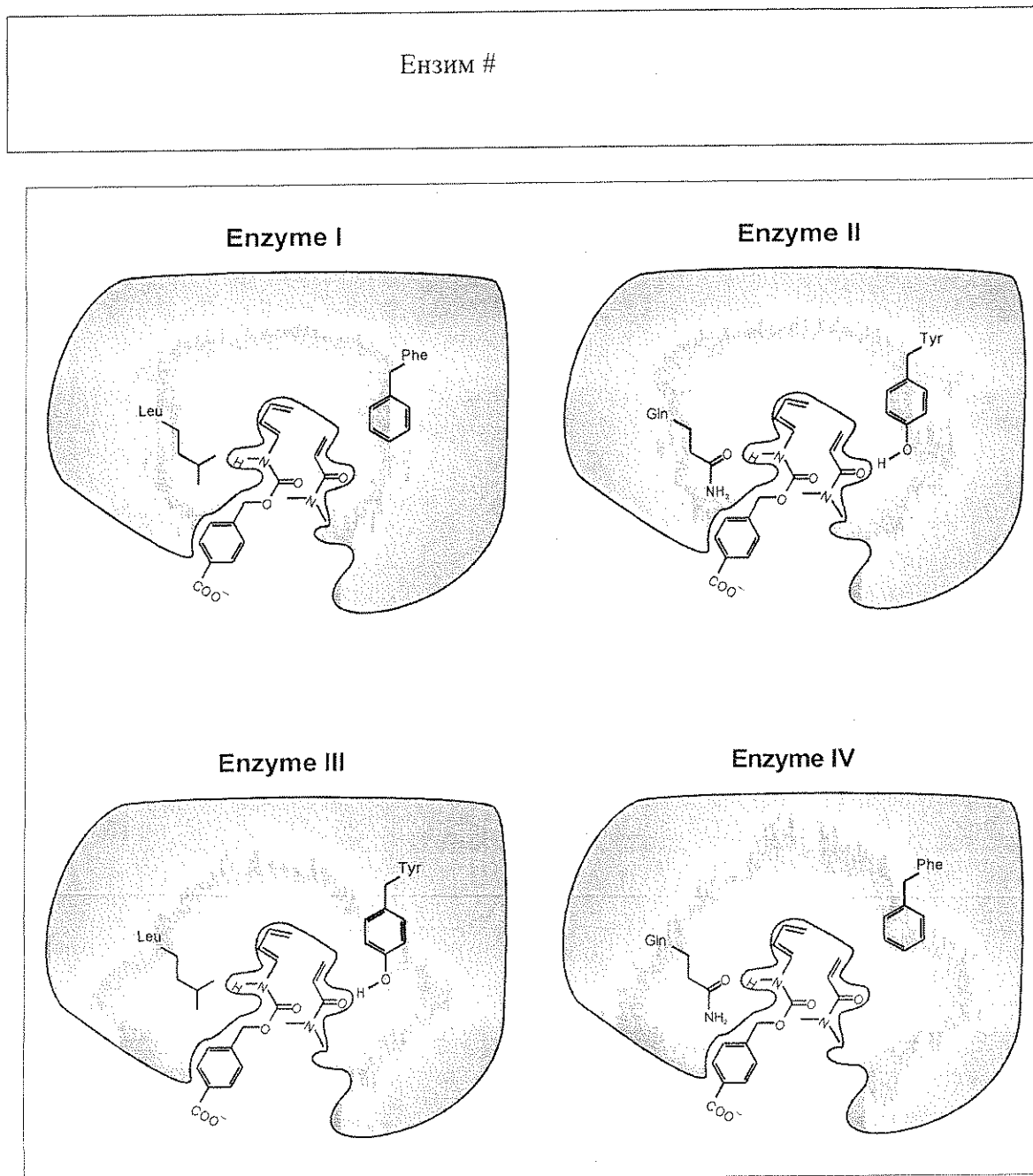
**iii.** Езимният катализ винаги повишава ентропията на активиране на реакцията, в сравнение с некатализираната реакция.

**Вярно**      **Невярно**

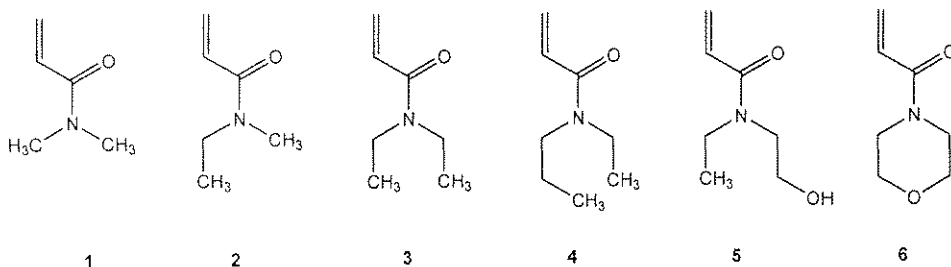


е. Получени са модифицирани версии на синтетични ензими, които проявяват различна каталитична активност (ензими I, II, III, и IV на фигурата по-долу). Показани са два аминокиселинни остатъци, по които се отличават различните ензими. Приемете, че показаните функционални групи на ензима са разположени в близко съседство до съответстващите си фрагменти на реагентите, когато те образуват преходното състояние в активния център на ензима.

Отбележете кой от тези четири ензима би довел до най-голямо увеличение на скоростта на реакцията на Дилс-Алдер в сравнение с некатализираната реакция?



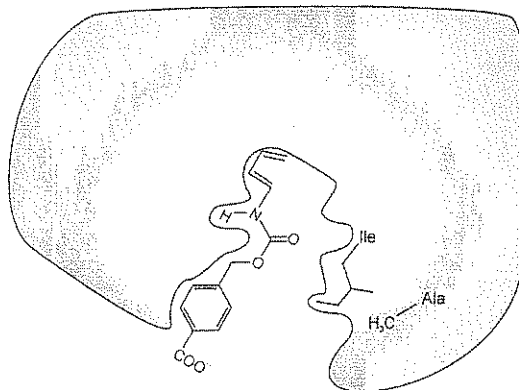
f. Субстратната специфичност на синтетичните ензими V и VI (виж по-долу) е изпитана чрез използване като реагенти на диенофилите 1 - 6, показани по-долу.



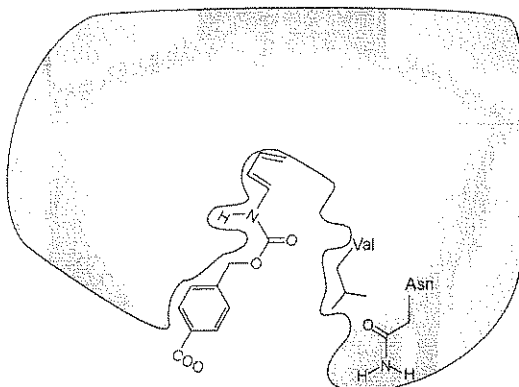
Диенофилът #1 реагира най-бързо в реакцията, катализирана от синтетичния ензим V (виж по-долу). Синтетичният ензим VI, обаче, ускорява в най-висока степен реакцията с участието на друг диенофил. Кой от шестте диенофили, показани по-долу, би реагирал най-бързо в реакцията на Дилс-Алдер, катализирана от ензима VI?

Диенофил #

Enzyme V



Enzyme VI

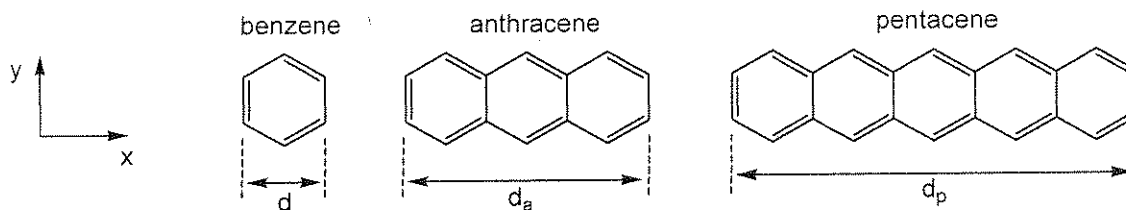


## ЗАДАЧА 8

8.3% от общия брой точки

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Задача 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Полицикличните ароматни въглероди (PAHs) са замърсители на атмосферата, компоненти на органични светодиоди и компоненти на междузвездното пространство. Тази задача разглежда така наречените линейни PAHs, т. е. тези, които имат само едно бензеново ядро по ширина, докато броят на бензеновите ядра по дължината е различен. Специфични примери са бензен, антрацен и пентацен, чиито структури са показани по-долу. Техните физични и химични свойства зависят от степента, до която  $\pi$ -електронният облак е делокализиран в рамките на молекулата.



а. За бензеновото ядро разстоянието  $d$ , показано на фигурата по-горе, е 240 pm. Използвайте тази информация, за да оцените разстоянието по хоризонталната ос ( $x$ ) за антрацена и пентацена, съответно  $d_a$  и  $d_p$ .

За антрацена,  $d_a =$

За пентацена,  $d_p =$

б. Приемете за простота, че  $\pi$ -електроните на бензена могат да бъдат моделирани като ограничени в квадрат. Според този модел, спрегнатите  $\pi$ -електрони на PAHs могат да се считат като свободни частици в двумерна правоъгълна яма в равнината  $x$ - $y$ .

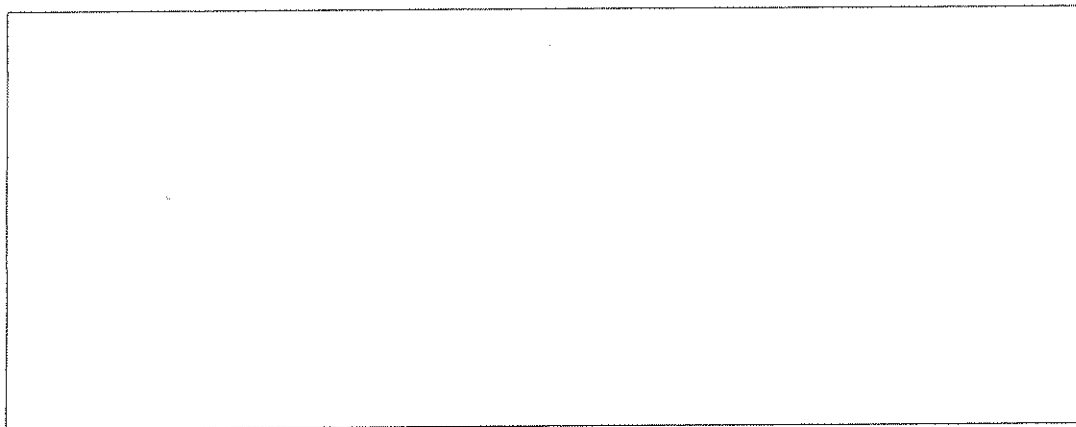
За електрони в двумерната яма по осите  $x$  и  $y$ , квантуваните енергетични състояния на електроните се дават от израза:

$$E = \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

В това уравнение  $n_x$  and  $n_y$  са квантови числа за енергетичното състояние и са цели числа между 1 и  $\infty$ ,  $\hbar$  е константата на Планк,  $m_e$  е масата на електрон и  $L_x$  и  $L_y$  са размерите ямата.

В тази задача разглеждайте  $\pi$ -електроните на РАНс като частици в двумерна яма. В този случай квантовите числа  $n_x$  and  $n_y$  са **независими**.

i. За този проблем приемете, че бензеновата единица има измерения  $x$  и  $y$ , всяко от които е с дължина  $d$ . Изведете обща формула за квантуваните енергии на линейните РАНс като функция от квантовите числа  $n_x$  и  $n_y$ , дължината  $d$ , броя на кондензираните ядра  $w$  и фундаменталните константи  $\hbar$  и  $m_e$ .



ii. Дадената по-долу енергетична диаграма за пентацен показва качествено енергиите и квантовите числа  $n_x, n_y$  на всички нива, заети с  $\pi$ -електрони и на най-ниското незаето енергетично ниво. Електроните с противоположни спинове са представени с противоположно насочени стрелки. Нивата са означени с квантови числа  $(n_x; n_y)$ .

Пентацен:

$\text{---} (3; 2)$   
 $\uparrow\downarrow (9; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (2; 2)$   
 $\uparrow\downarrow (1; 2)$   
 $\uparrow\downarrow (8; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (7; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (6; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (5; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (4; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (3; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (2; 1)$   
 $\uparrow\downarrow (1; 1)$

Енергетичната диаграма за антрацен е показана по-долу. Забележете, че някои енергетични нива имат еднаква енергия. Запълнете енергетичните нива в диаграмата с правилния брой  $\pi$ -електрони в антрацена, като ги изобразите със стрелки, насочени в противоположни посоки. В празните позиции в скобите на диаграмата трябва да напишете стойностите на квантовите числа  $n_x, n_y$ , за всички запълнени и за най-нискоенергетичното/те непълнено ниво/а.

Антрацен:

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )    \_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

\_\_ ( ; )

iii. Използвайте този модел да построите енергетична диаграма за бензен и запълнете уместните енергетични нива с електрони. Разположете енергетичните нива по нарастваща енергия, като включите и най-ниското незаето с електрони енергетично ниво. Означете всяко енергетично ниво във вашата диаграма със съответстващите му квантови числа  $n_x, n_y$ . Не приемайте, че използваният тук модел „particle-in-a-square-box” дава същите енергетични нива като другите модели.

iv. Често реактивоспособността на PAHs е обратно пропорционална на енергетичната разлика  $\Delta E$  между най-високоенергетичното ниво, заето с  $\pi$ -електрони, и най-нискоенергетичното незаето ниво. Изчислете енергетичната разлика  $\Delta E$  (в Joules) между най-високоенергетичното заето ниво и най-нискоенергетичното незаето ниво за бензен, антрацен и пентацен. Използвайте резултатите от точки ii) и iii) съответно за антрацен и бензен, или използвайте (2, 2) за най-високоенергетичното заето ниво и (3, 2) за най-нискоенергетичното незаето ниво за тези две молекули (последните може да не са истинските стойности).

$\Delta E$  за бензен:

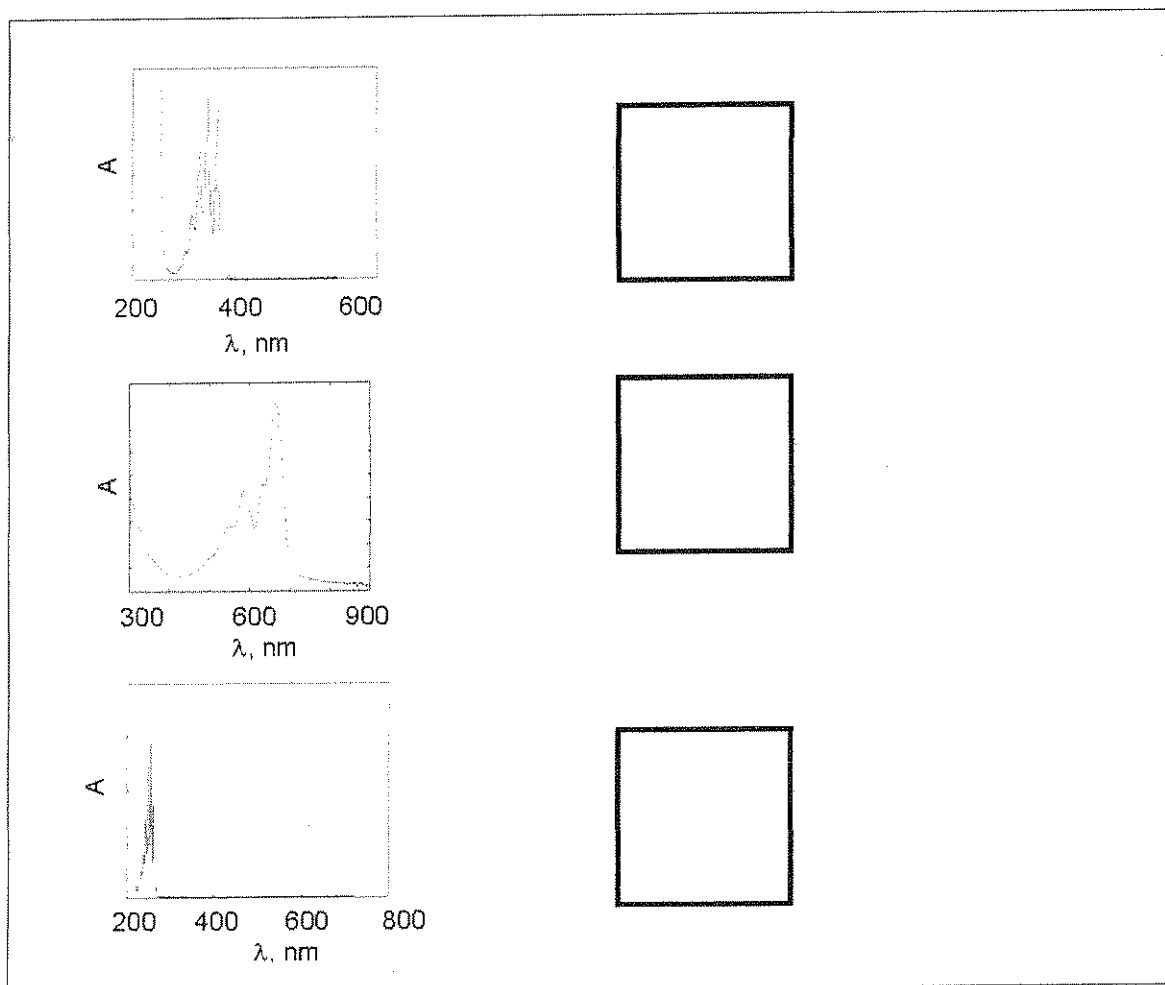
$\Delta E$  за антрацен:

$\Delta E$  за пентацен:

Подредете по нарастваща реактивиспособност бензен (**B**), антрацен (**A**) и пентацен (**P**), като поставите съответстващите им букви отляво надясно в правоъгълника по-долу:

Най-нерактивиспособен -----> Най-реактивиспособен

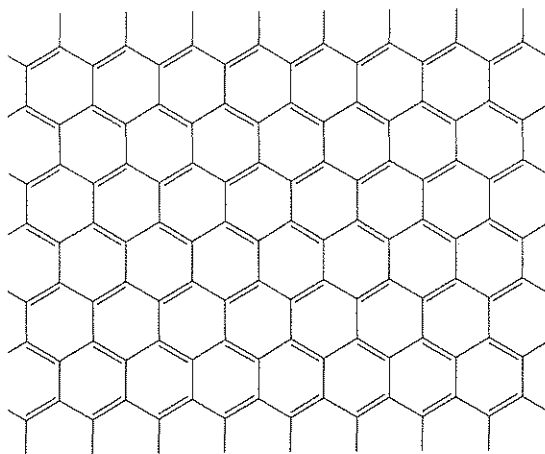
v. Електронните абсорбционни спектри (моларен абсорбционен коефициент като функция от дължината на вълната) за бензен (**B**), антрацен (**A**) и пентацен (**P**) са представени по-долу. Покажете коя молекула на кой спектър съответства, като се основавате на качествените разглеждания на модела "частица в потенциална яма" (particle in the box). В правоъгълниците вдясно срещу всеки спектър напишете буквата на съответстващото съединение.



с. Графенът е двумерна структура от въглеродни атоми, чиято подредба наподобява пчелна медна пита. Той може да бъде разглеждан като екстремален случай на полиароматен въглеродород с безкрайна дължина в двете посоки. През 2010 година

Andrei Geim и Konstantin Novoselov получават Нобеловата награда по физика за експерименти върху графена.

Разгледайте плосък лист графен с размери от  $L_x=25\text{ nm}$  by  $L_y=25\text{ nm}$ . Част от този лист е показана по-долу.

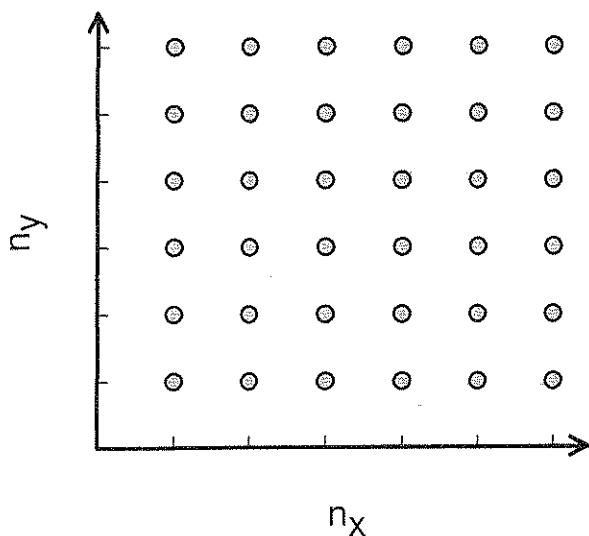


i. Площта на една хексагонална единица, състояща се от шест въглеродни атоми, е  $\sim 52400\text{ pm}^2$ . Изчислете броя  $\pi$  електрони в графенов лист с размери  $(25\text{ nm} \times 25\text{ nm})$ . При изчислението трябва да пренебрегнете електроните по ръбовете, (т. е. онези електрони, които са от външната страна на пълните хексагони в схемата).



ii.  $\pi$ -електроните в графена биха могли да се разглеждат като свободни електрони в двумерна яма.

В системи, съдържащи голям брой електрони, няма единични най-високоенергетични заети нива. Вместо това, при тях има много състояния с приблизително еднаква енергия, като всички състояния с енергия над нея остават празни. Тези най-високоенергетични заети състояния определят т. нар. ниво на Ферми. Нивото на Ферми в графена се състои от множество комбинации на квантовите числа  $n_x$  и  $n_y$ . Определете енергията на нивото на Ферми за графенов квадратен лист с размери  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ , отнасящо се за най-нискоенергетичното запълнено ниво. Най-нискоенергетичното запълнено ниво има ненулева енергия, но тъй като тази енергия е незначителна, може да бъде приета за нула. За решаване на тази задача квантовите състояния  $(n_x, n_y)$  могат да се представят като точки върху двумерна (2-D) мрежа, (както е показано по-долу) и да се разгледа как енергетичните нива се запълват с двойки електрони. За броя на електроните използвайте вашия резултат от т. (i) или използвайте стойността 1000 (това може да не е вярната стойност).



iii. Проводимостта на материали, подобни на графена, е обратнопропорционална на енергетичната разлика между най-нискоенергетичното незаето ниво и най-високоенергетичното заето ниво. Като направите анализ за  $\pi$ -електроните в РАНs и графен, отговорете дали проводимостта на квадратен лист на графен с размери  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  при дадена температура е по-малка, равна или по-голяма от проводимостта на квадратен лист графен с размери  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  (който е най-големият, получен до момента). Оградете с кръгче верния отговор:

по-малка

равна

по-голяма