

МОН, LVІ НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ
И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

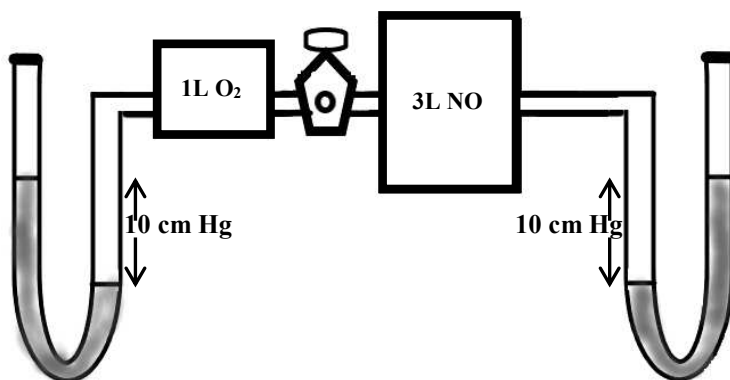
Подборно контролно (08-09 май, 2024 г.)

ТЕОРИЯ

Задача 1. Азотни оксиди – превръщания

Разгледайте схемата на фигурата вдясно. Кранът между двата съда е затворен. Ако този кран се отвори, двата газа се смесват, образува се азотен диоксид и част от него димеризира до диазотен тетраоксид.

Когато в системата се установи равновесие (при същата



температура, както и в началото), се наблюдава, че в запоевата тръбичка на манометъра нивото на живака е със 7,1 cm по-високо, отколкото в тръбичката, която е свързана със съдовете (преди отваряне на крана разликата в нивата на живака е била 10 cm).

Допълнителни пояснения/допускания:

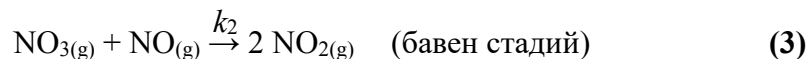
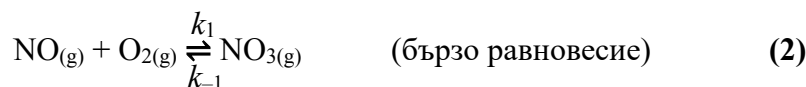
- Диазотният тетраоксид е в газообразно състояние при този опит.
- В запоевата тръбичка на манометъра над живака е вакуум.
- Изменението на обема вследствие на промяна на нивото на живака в манометъра е пренебрежимо, т.е. общият обем на системата е постоянен.

1. Запишете с химични уравнения реакциите, които протичат след отваряне на крана (означете с долни индекси състоянията на веществата).
2. Изчислете каква част от азотния диоксид (в mol %) е димеризирала до диазотен тетраоксид, като приемете идеално газово поведение.

За скоростта на взаимодействие на азотен оксид с кислород е установено следното експериментално кинетично уравнение:

$$v = kc^2(\text{NO})c(\text{O}_2) \quad (1)$$

За тази реакция е предложен следният механизъм:



3. Запишете диференциалното кинетично уравнение за скоростта на образуване на азотен диоксид въз основа на този механизъм и коментирайте коректността му.
4. Запишете израз, който свързва скоростната константа k от експерименталното кинетично уравнение (1) със скоростните константи на реакциите (2) и (3) от предложения механизъм.

При две температури $T_1 = 25^\circ\text{C}$ и $T_2 = 50^\circ\text{C}$ е проведено изследване на реакцията на превръщане на димера диазотен тетраоксид в мономерния азотен диоксид. Проба от димера в твърдо състояние с маса 2,00 g е поставена във вакуумиран контейнер с обем 1,00 L, термостатиран при всяка от двете температури. След достигане на равновесното състояние при температура T_1 или T_2 , е регистрирана съответната стойност на налягането в системата: $p_1 = 0,653 \text{ atm}$ (при температура T_1) или $p_2 = 0,838 \text{ atm}$ (при температура T_2).

5. Запишете с химично уравнение реакцията, която протича, когато пробата от димера е поставена в контейнера (означете с долни индекси състоянията на веществата). Изчислете стойностите на равновесната константа на процеса при двете температури T_1 и T_2 (съответно K_1 и K_2).
6. Изчислете изменението на реакционната енталпия $\Delta_r H$ и изменението на реакционната ентропия $\Delta_r S$ на процеса, като приемете, че двете термодинамични функции са температурно независими.

Справочни данни:

$M(\text{N}) = 14,0 \text{ g mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$; Температура на кипене на $\text{N}_2\text{O}_4(\text{l})$: $21,15^\circ\text{C}$

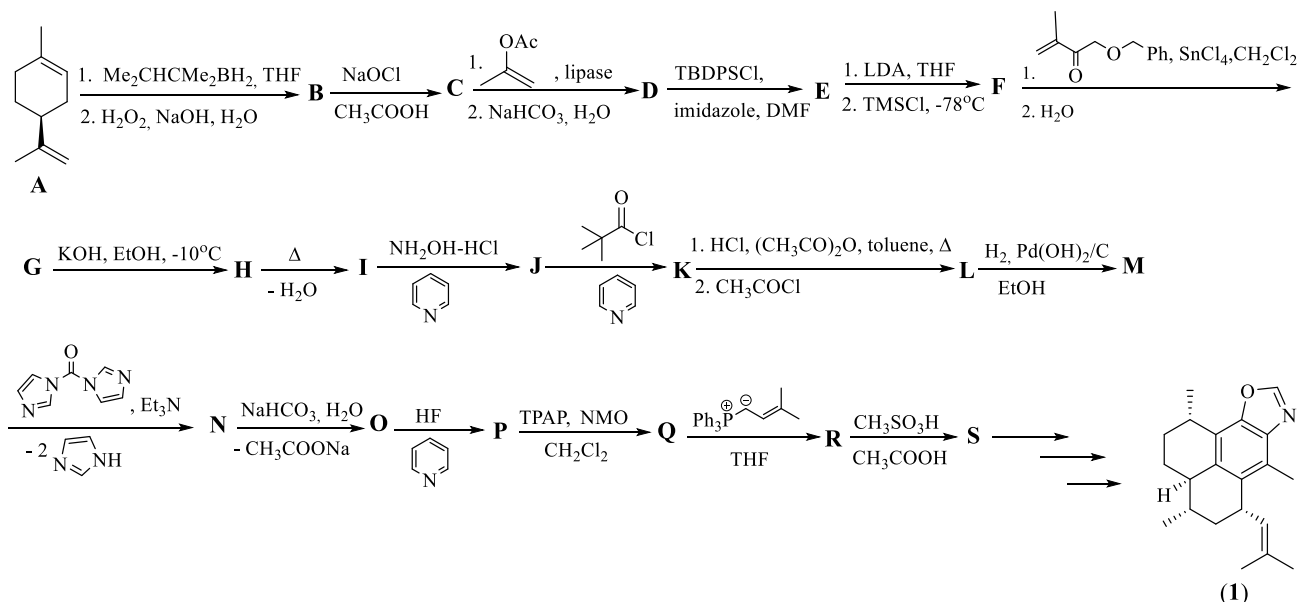
$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$0^\circ\text{C} = 273 \text{ K}$; $1 \text{ atm} = 1,01325 \text{ bar}$

Задача 2.

Pseudopteroxazole (1) е изолиран от *Pseudopterogorgia elisabethae* и проявява активност срещу *Mycobacterium tuberculosis*. Разработени са няколко синтетични схеми за синтеза на (1).

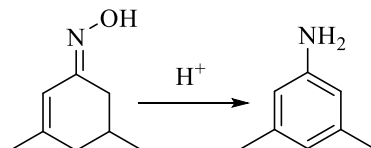
На схемата е представен синтезът на (1) от (-)-лимонен:



Схема

За съединенията и реакциите от схемата е известно, че:

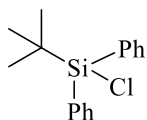
- При реакция на хидробориране-окисление на алкени се получават по-малко запречените алкохоли.
- Съединение **B** се получава като смес от диастереомери.
- Липазите са ензими, които катализират реакции на хидролиза и преестерификация на естери, като реакциите протичат стереоселективно.
- Конфигурацията на стереоцентровете в **D** е (*S*) в цикъла и (*R*) на екзоцикличния въглероден атом.
- Преходът **G** \rightarrow **H** е вътрешномолекулен процес.
- Преходът **K** \rightarrow **L** е реакция на прегрупировка на оксими на циклохекс-2-ен-1-они до ароматни амини, която протича в кисела среда (реакция на Semmler-Wolf):



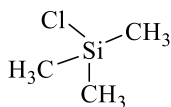
- Преходът **R** \rightarrow **S** е вътрешномолекулен процес.

Използвани реагенти:

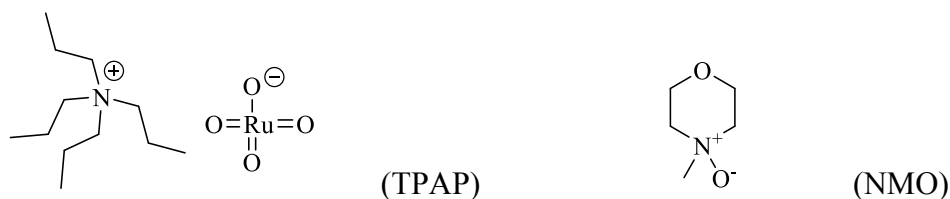
- NaOCl – Използва се за окисление на алкохоли; при окисление на диоли, които съдържат първична и вторична хидроксилна група, се получават хидроксикетони.
- TBDPSCl (*трет*-бутилдифенилхлоросилан) – Използва се за защита на хидроксилна група. Защитата се сваля с HF.



- DMF – N,N-диметилформаид; THF – тетраhydroфуран
- LDA – (литиев диизопропиламид) – ненуклеофилна база
- TMSCl (триметилхлоросилан) – Използва се за защита на хидроксилна група. Защитата се сваля с Льюисови киселини.



- Pd(OH)₂/C – Катализира реакции на гидрогенолиза на бензилови етери и естери, което е съпроводено с отделяне на толуен.
- TPAP (тетрапропиламониев перрутнат) и NMO (N-метилморфолин-N-оксид) са окислителни агенти, които се използват за окисление на алкохоли до карбонилни съединения.



1. Напишете структурните формули на съединенията от **B** до **S** от схемата, като използвате клиновидни формули, за да означите конфигурацията на съществуващите или новосъздадените стереоцентрове. Не означавайте конфигурацията на новосъздаваните стереоцентрове за преходите **A** → **B**; **F** → **G**; **G** → **H**; **R** → **S**.
2. Означете конфигурацията на стереоцентровете в съединенията **A** и **D**.
3. Предложете реакционен механизъм за прехода **R** → **S**.

Задача 3. Ниацин (Никотинова киселина; Пиридин-3-карбоксилна киселина)

Попълнете всички отговори и изчисления в предоставената Ви бланка към задача 3!

Ниацин е форма на витамин В₃ с напълно спрегната структура, чиито π МО (молекулни орбитали) са изчислени по метода на Хюкел (Таблица 1). Номерацията на атомите в молекулата на ниацин е показана отясно.

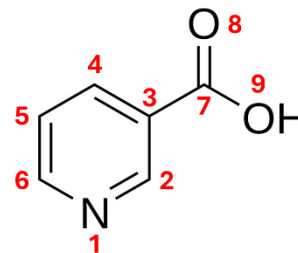


Таблица 1. π енергетични нива и π МО на ниацин като линейна комбинация на $2p_z$ АО.

$E (\beta)$	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9
-2,094	0,255	-0,381	0,542	-0,419	0,335	-0,282	-0,336	0,109	0,066
-1,340	-0,254	-0,072	0,350	0,088	-0,468	0,539	-0,485	0,207	0,116
-0,870	0,509	-0,571	-0,012	0,473	-0,399	-0,126	0,108	-0,058	-0,030
-0,473	-0,117	-0,306	0,262	-0,381	-0,081	0,420	0,563	-0,382	-0,182
1,000	0,000	0,447	0,447	0,000	-0,447	-0,447	0,000	-0,447	0,000
1,149	0,519	0,245	-0,237	-0,567	-0,414	0,091	0,049	0,331	-0,046
1,505	-0,290	-0,021	0,259	0,094	-0,117	-0,271	0,316	0,626	-0,511
2,088	-0,476	-0,371	-0,298	-0,300	-0,328	-0,385	0,049	0,045	0,443
2,535	0,134	0,180	0,321	0,167	0,103	0,094	0,467	0,304	0,699

1. Запълнете π енергетичните нива с π електрони, като отчетете броя им в ниацин. Пресметнете π енергията на електроните в молекулата. Върху σ скелета ѝ, изобразете най-високата запълнена с електрони МО (НОМО), съобразявайки знаците на c_i .
2. Определете светлина с каква дължина на вълната λ_{\max} може да възбуди електроните от НОМО на LUMO (най-ниската незапълнена с електрони МО).
3. Изчислете формалните π заряди q_π и порядъците на π връзките VO_π в ниацин. Попълнете отговорите си в бланката с подробни сметки само за $q_\pi(2)$ и $VO_\pi(2-3)$.
4. Обяснете положителните заряди q_π в ниацин с подходящи резонансни структури.

Нека означим формите на ниацин във воден разтвор с HNc (неутрална), H_2Nc^+ (катионна) и Nc^- (анионна). *Допуснете, че HNc не е цвитер-йонна форма.*

5. Изчислете изоелектричната точка на ниацин, както и максималната молна част на неутралната форма HNc във воден разтвор, като запишете двете равновесни реакции.

Разтвор на ниацин с концентрация $c = 0,10 \text{ M}$ и обем $V = 10 \text{ mL}$ е титруван с разтвор на NaOH с концентрация $c_t = 0,20 \text{ M}$.

6. Запишете условията за масов баланс и електронеутралност на разтвора при това титруване, като пренебрегнете концентрацията на HNc .
7. Изведете аналитични изрази за пресмятане на рН преди и след еквивалентния пункт.
8. Като използвате изразите от т. 7, попълнете таблицата в бланката и постройте титрувалната крива.

Необходима информация:

$$h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

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

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

$$\beta = -300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{p}K_{a1} = 3,0 \text{ (-COOH)}$$

$$\text{p}K_{a2} = 5,0 \text{ (}\equiv \text{NH}^+)$$

$$E = hc / \lambda$$

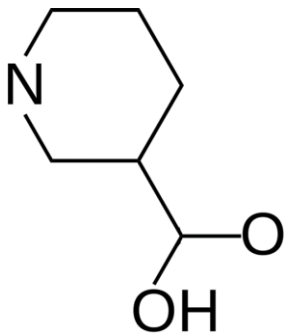
μ – индексира МО

$$q_\pi(i) = N_\pi(i) - \sum_{\mu}^{\text{occ}} n^{(\mu)} (c_i^{(\mu)})^2$$

$$\text{VO}_\pi(i-j) = \sum_{\mu}^{\text{occ}} n^{(\mu)} c_i^{(\mu)} c_j^{(\mu)}$$

Задача 3 – Бланка за отговори

1., 2.



3.

Атом	1	2	3	4	5	6	7	8	9
q_π									
Връзка	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-1	3-7	7-8	7-9
BO_π									

$$q_\pi(2) =$$

$$BO_\pi(2-3) =$$

4.

5.

6.

7.

8.

V_t (mL)	0.0	2.0	4.0	4.9	5.1	6.0	8.0	10.0
pH								

