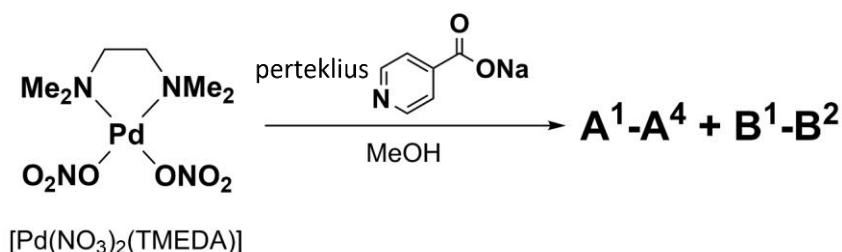
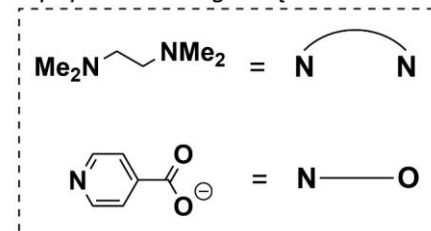


## Užduotis nr.1. Daugiakampių chemija

Paladžio kompleksas  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{TMEDA})]$  reaguoja su natrio izonikotinatu (supaprastintai  $\text{NaL}$ ) santykiu 1 : 1 sudarydamas daugiabranduolių kompleksų **A** ir **B** mišinį, kurie savo struktūra primena paprasčiausius lygiakraščius daugiakampius. Abiejų kompleksų empirinė formulė yra  $[\text{PdL}(\text{TMEDA})]\text{NO}_3$ , kur **A** gali egzistuoti keturių skirtingų izomerų (**A**<sup>1</sup>–**A**<sup>4</sup>), o **B** – dviejų skirtingų izomerų (**B**<sup>1</sup>–**B**<sup>2</sup>) pavidalu.



Supaprastintas ligandų vaizdavimas:



a) Parašykite sisteminį (IUPAC) pavadinimą kompleksui  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{TMEDA})]$ .

b) Nubraižykite kompleksų **A**<sup>1</sup>–**A**<sup>4</sup> ir **B**<sup>1</sup>–**B**<sup>2</sup> vidinės koordinacinės sferos struktūras naudodamiesi pateiktais struktūriniais supaprastinimais TMEDA ir izonikotinato anijonui (L<sup>-</sup>) pavaizduoti. Į bendrąjį vidinės sferos krūvį ir išorinę sferą nekreipkite dėmesio.

Kompleksai **A** ir **B** tirpale gali tarpusavyje konvertuotis vienas į kitą. Šio proceso cheminė pusiausvyra apibūdinama reakcijos lygtimi  $a\text{A} \rightleftharpoons b\text{B}$ , kur  $a$  ir  $b$  yra sveikieji koeficientai. Tiesioginės reakcijos pusiausvyros konstantos reikšmė temperatūroje  $t_1 = 40.0\text{ }^\circ\text{C}$  ir  $t_2 = 60.0\text{ }^\circ\text{C}$  yra atitinkamai lygi  $K_1 = 21.5$  ir  $K_2 = 32.1$ . Paprastumo dėlei laikykite, kad visi **A** izomerai turi tą pačią susidarymo Gibso (laisvąją) energiją ir visi **B** izomerai turi tą pačią susidarymo Gibso (laisvąją) energiją.

c) Nustatykite mažiausius galimus sveikuosius koeficientus  $a$  ir  $b$ .

d) Apskaičiuokite tiesioginės reakcijos pusiausvyros konstantos reikšmę  $t_3 = 50\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje.

e) Apskaičiuokite apytikslį santykį  $[\text{B}] : [\text{A}]$  tirpale  $t_3 = 50\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje, jei analitinė paladžio koncentracija tirpale yra  $c_0 = 1.154\text{ mM}$ . Laikykite, kad tirpale  $\text{Pd}^{2+}$  egzistuoja tik kompleksų **A** ir **B** pavidalu.

## Užduotis nr.2. Paslaptinga aminorūgštis

0.3425 g nežinomos aminorūgšties **X** mėginys paveiktas karšta koncentruota sieros rūgštimi tam, kad organiniame junginyje esantis azotas būtų paverstas į amonio druską. Į gautą tirpalą su amonio jonais įpiltas koncentruoto natrio šarmo tirpalo perteklius. Susidaręs amoniakas distiliuotas ir surinktas  $40.00\text{ cm}^3$   $0.1350\text{ M}$  druskos rūgštimi. Galiausiai, druskos rūgšties perteklius gautame tirpale buvo nutitruotas  $16.83\text{ cm}^3$   $0.1500\text{ M}$  natrio šarmo tirpalu. Skaičiavimuose laikykite, kad absoliučiai visas išsiskyres amoniakas sureagavo su druskos rūgštimi.

a) Apskaičiuokite azoto masės dalį (%) pradiname mėginyje.

b) Apskaičiuokite druskos rūgšties tirpalo pH po titravimo  $16.83\text{ cm}^3$   $0.1500\text{ M}$  natrio šarmo tirpalu.  $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+) = 9.25$ .

Gamtoje **X** aptinkamas *L*-izomero formoje, kuri turi du stereogeninius centrus. **X** disociacijos konsantos yra  $K_{a1} = 8.13 \cdot 10^{-3}$  ir  $K_{a2} = 7.94 \cdot 10^{-10}$  ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

c) Parašykite **X** sutrumpintą struktūrinę formulę.

d) Nupieškite visas įmanomas stereochemines **X** struktūras naudodamiesi platėjančių-brūkšniuotų (angl. wedge-dash) ryšių žymėjimu. Visose struktūrose pažymėkite stereogeninių centrų absoliučiąsias (*R/S*) konfigūracijas.

e) Iš ankstesnės dalies išsirinkite bet kurį **X** stereoizomerą ir nupieškite jo stereochemines struktūras vyraujančioms joninėms formoms vandeniniuose tirpaluose, kai (i) pH 1,50, (ii) pH 6,00 ir (iii) pH 11,00.

f) Apskaičiuokite vandeninio **X** tirpalo pH izoelektriniame taške, kuriame bendras joninių aminorūgšties formų krūvis yra lygus 0.

### Užduotis nr. 3. Apgrąžos inžinerija

Chemijos mokytojas ruošia standartinės kinetikos užduotį egzaminui. Kol kas jis sugalvojo tik atsakymus, kurie būtų nesunkiai įvertinami – 30 s and 60 kJ mol<sup>-1</sup>. Padėkite jam sukurti šią užduotį! Nagrinėjama pirmojo laipsnio kinetikos reakcija  $A \rightarrow B$ , vykstanti temperatūroje  $T_1 = 300$  K. Pradinė medžiagos A koncentracija  $[A]_0$  turi būti 1 M, o koncentracija  $[A]_t$  po laiko  $t = 0.05$  M.

a) Apskaičiuokite reakcijos greičio konstantos reikšmę  $k$ , jei žinoma, kad koncentracijų pokytis įvyko per  $t = 30$  s.

b) Apskaičiuokite aktyvacijos energiją  $E_a$ , jei temperatūroje  $T_2 = 2024$  K ta pati  $[A]_t$  koncentracija pasiekta per  $t = 3$  s.

Apskaičiuota  $E_a$  reikšmė gaunasi kiek per mažą. Kurius parametrus mokytojas galėtų pakoreguoti (nepriklausomai vienas nuo kito), kad aktyvacijos energija būtų artimesnė jo sugalvotai?

c) Pasirinkite parametras(-us), kuris(-ie) turi įtakos aktyvacijos energijai  $E_a$ :  $T_1$ ,  $[A]_0$ ,  $[A]_t$ ,  $t$ .

d) Perskaičiuokite reikšmes pasirinktam(-iems) parametru(-ams), kad gautumėte aktyvacijos energiją  $E_a = 60$  kJ mol<sup>-1</sup>.

Papildomai mokytojas sugalvojo sukurti 4 elementariųjų žingsnių reakcijos mechanizmą, kuris duotų jo norimą reakcijos kinetinę lygtį ( $-d[A]/dt = 2k_1k_2[A]/(k_{-1}+2k_2)$ ). Tam jis taikė nuostoviųjų koncentracijų (angl. steady-state) supaprastinimą junginiams A' ir B':

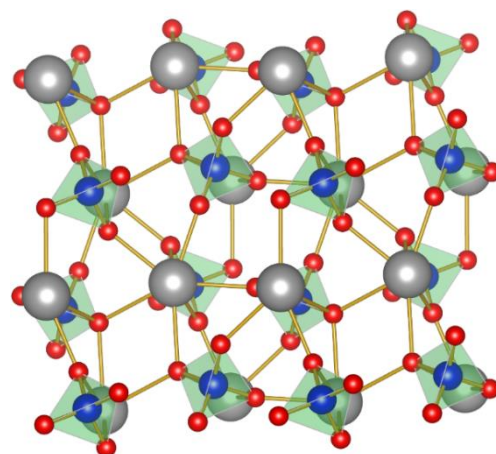


e) Parašykite trūkstamas elementariųjų reakcijų lygtis. Parodykite, kad jūsų mechanizmas atitinka duotąją kinetinę lygtį.

### Užduotis nr. 4. Ar esate girdėję apie cerį?

#### I Dalis. Mineralai

Monacitas (Ce,La,Nd,Th)PO<sub>4</sub> ir bastnezitas (Ce,La)CO<sub>3</sub>F yra labiausiai cerio ir kitų lantanoidų, tokių kaip lantanas ar neodimis, gavybai eksploatuojami mineralai. Monacito struktūra susideda iš atskirų PO<sub>4</sub> tetraedrų, kurie erdvėje vienas kito atžvilgiu išsidėstę kreivai, tačiau yra jungiami Ce (ar kitų lantanoidų) atomų. Šis mineralas priklauso primityvių monoklininių kristalinių gardelių tipui, o jo kampai tarp elementariojo narvelio bazinių vektorių yra  $\alpha = \gamma = 90^\circ$  and  $\beta = 103.63^\circ$ . Monacito sandara pavaizduota dešinėje (atomų spalvos: Ce – pilka, P – mėlyna, O – raudona).



a) Kiek atomų yra monacito-(Ce) elementariajame narvelyje? *Užumina: Elementarusis narvelis yra mažiausias gretasienis, kurį daug kartų išilgai briaunų perstumiant erdvėje galima sudaryti visą kristalinę gardelę.*

b) Kuris natūralaus monacito struktūroje esantis elementas gali lemti mineralo radioaktyvumą: **i) La, ii) Nd, iii) Th?**

Gryno  $\text{CePO}_4$  monacito kristale, kuris sveria 15,23 g, dalis Ce atomų buvo dirbtinai pakeisti U atomais. Po atominės substitucijos mineralo masė buvo 19,76 g.

c) Apskaičiuokite, kokia dalis Ce atomų buvo pakeisti.

U–Pb radiometrinis datavimas yra vienas seniausių ir geriausiai išstobulintų metodų uolienų amžiui nustatyti. Jis remiasi dviejų skirtingų radioaktyviųjų skilimų grandinių – urano serijos nuo  $^{238}\text{U}$  iki  $^{206}\text{Pb}$ , kurios pusėjimo trukmė 4,47 milijardo metų, ir aktino serijos nuo  $^{235}\text{U}$  iki  $^{207}\text{Pb}$ , kurios pusėjimo trukmė 710 milijonų metų. Kadangi tikslus urano skilimo į šviną greitis yra žinomas, iš urano ir švino santykio minerale galima gana patikimai nustatyti jo amžių su sąlyga, kad visas švinas yra radioaktyvios kilmės. Panagrinėkime 6,05 g sveriantį monacito mineralą (iš Kolamo Indijoje), kuris turi 0.37%  $^{238}\text{U}_2\text{O}_3$  ir 0.01% PbO pagal masę.

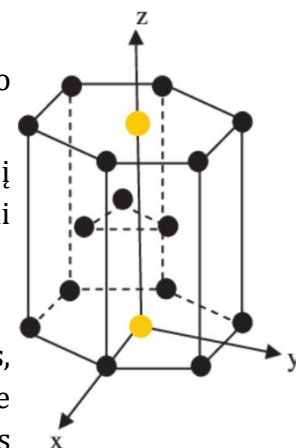
d) Apskaičiuokite apytikslį mineralo amžių. Laikykite, kad vyksta tik urano serijos radioaktyviųjų skilimų grandinė ir visas monacite esantis švinas atsirado dėl  $^{238}\text{U}$  radioaktyviojo skilimo.

Bastnezitas įprastai yra rausvai rudas mineralas, tačiau jo spalvų spektras gali varijuoti net iki geltonos priklausomai nuo metalo jonų santykio kristale. Norint nustatyti empirinę bastnezito formulę iš Galinos kalnų Naujosios Meksikos valstijoje buvo paimtas 3,1184 g masės mėginys, kurio formulė  $\text{Ce}_{0.48}\text{La}_x\text{Nd}_y\text{Pr}_{0.04}\text{Sm}_{0.01}\text{CO}_3\text{F}$ . Mineralo analizės metu paveikus jį praskiesta sieros rūgštimi buvo surinkta 0,6260 g  $\text{CO}_2$ .



e) Raskite empirinę šio mineralo formulę, jei žinoma, kad visi metalo atomai mineralo bandinyje yra +3 oksidacijos laipsnio.

Nors kristalinė bastnezito struktūra yra sudėtinga, ją galima supaprastinti į heksagonalinę tankiausią sanglaudą (HCP). Paveikslėlyje dešinėje Ce atomai yra oranžinės spalvos, o visi kiti atomai (C, O, F) – juodos.

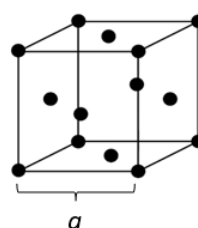


f) Koks yra Ce koordinacinis skaičius šioje struktūroje?

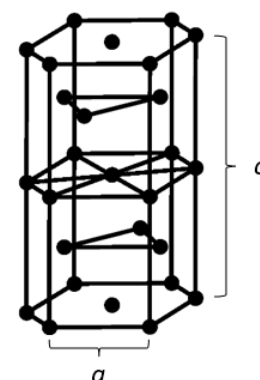
Iš visų lantanoidų lengviausiai išgaunamas yra ceris, nes jis yra vienintelis, galintis įgauti stabilų +4 oksidacijos laipsnį vandeniniuose tirpaluose. Krosnyse deginant bastnezitą dauguma lantanoidų yra oksiduojami iki  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , išskyrus cerį, kuris oksidacijos metu sudaro vandenyje netirpų dioksidą  $\text{CeO}_2$ .

g) Apskaičiuokite, kokį tūrį ( $\text{m}^3$ ) 0.50 M HCl reikia sunaudoti norint išplauti visą  $\text{CeO}_2$  išdeginus  $5.00 \cdot 10^3$  kg bastnezito, kuriame yra 32% Ce pagal masę. Parašykite ir išlyginkite ekstrakcijos rezervuare vykusią reakciją.

Standartiniame slėgyje egzistuoja keturios cerio alotropinės atmainos. Stabilioji forma nuo kambario temperatūros iki maždaug  $726^\circ\text{C}$  yra  $\gamma$ -ceris, kurio kristalinė struktūra apibūdinama paviršiuje centruotu



FCC narvelis



DHCP narvelis

kubiniu (FCC) elementariuoju narveliu. Dvigubos heksagonalinės tankiausios sanglaudos (DHCP) forma, žinoma kaip  $\beta$ -ceris, yra pusiausvyros struktūra nuo to  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  iki maždaug kambario temperatūros. Šaldant iki žemesnės nei  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūros  $\gamma$ -ceris patiria struktūrinius pokyčius ir virsta  $\beta$ -ceriu, tačiau transformacija labai lėta.

**h)** Apskaičiuokite ir palyginkite  $\beta$ -cerio ( $a = 0.3681\text{ nm}$ ,  $c = 1.1857\text{ nm}$ ) bei  $\gamma$ -cerio ( $a = 0.5161\text{ nm}$ ) tankį  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

## II Dalis. Ceris mėgsta redoksa!

Iš rūdų išgautas ceris naudojamas tam tikriems laboratoriniams reagentams gaminti, pavyzdžiui, amonio heksanitratoceratui (trumpinamas CAN)  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$ . CAN neretai pasitelkiamas kiekybinės analizės redokso reakcijoms, ypač geležies nustatymui, atlikti. Tarkime turime dirvožemio mėginį, kurį norime ištirti su CAN.

**i)** Parašykite ir išlyginkite joninę reakcijos lygtį šio vienelektronio oksidatoriaus su žaliosiomis rūdimis  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  ir 4 kartus mažesniu kiekiu kuprito  $\text{Cu}_2\text{O}$  rūgštinėje aplinkoje.

**j)** Nupieškite CAN anijono struktūrą žinodami, kad centrinis atomas su kaimynais sudaro ikosaedrą.

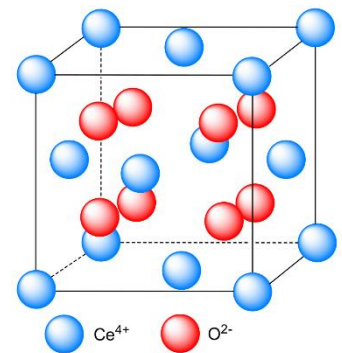
**A** yra baltos spalvos milteliai, kuriuose O masės dalis 25.11%. Keičiant deguonies atomų oksidacijos laipsnį medžiagoje **A**, gaunama rausvai rudos spalvos medžiaga **B**. Savo sandaroje **B** turi deguonies atomų, kurie skiriasi savo oksidacijos laipsniu. **B** nesunkiai paverčiamas į **C** tirpalą kaitinant arba naudojant stiprius oksidatorius kaip  $\text{PbO}_2$ . Visi deguonies atomai **C** medžiagoje yra to paties oksidacijos laipsnio.

**k)** Atpažinkite junginius **A–C** ir parašykite išlygintas reakcijų lygtis: **i)**  $\text{Ce} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{A} + \text{H}_2$ ,

**ii)**  $\text{A} + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{B} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ , **iii)**  $\text{B} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightarrow \text{C} + \text{HO}_2^-$ .

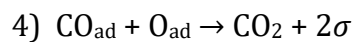
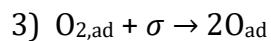
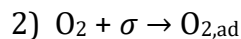
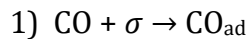
**l)** Pabraukite teisingus atsakymus ir užpildykite tuščias vietas tekste.

Cerio dioksidas ( $\text{CeO}_2$ ) turi ypatingą reikšmę heterogeninei katalizei. Ideali  $\text{CeO}_2$  kristalinė gardelė susideda iš **paprastųjų kubinių / tūryje centruotų kubinių / paviršiuje centruotų kubinių** elementariųjų narvelių, kuriuos sudaro katijonai, ir anijonų, užimančių **kubines / tetraedrinės / oktaedrinės** tuštumas. Struktūroje kiekvienas cerio katijonas sudaro \_\_\_ koordinacinius ryšius su jam artimiausiais deguonies anijonais, o kiekvienas deguonies anijonas sudaro \_\_\_ koordinacinius ryšius su jam artimiausiais cerio katijonais. Norit pagerinti elektrinio laidumo savybes cerio dioksidas gali būti modifikuotas į jį įterpiant kitų metalų katijonus. Kai cerio katijonai yra pakeičiami mažesnio valentingumo elementų katijonais ( $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$ ), kristalinėje  $\text{CeO}_2$  gardelėje deguonies atomai **įterpiami / pašalinami**. Defektai  $\text{CeO}_2$  kristale įprastai atsiranda dėl  $\text{Ce}^{4+}$  ir \_\_\_\_\_ jonų koegzistencijos.



Vienas iš cerio dioksido panaudojimų yra automobilių katalizėje, nes sudaromos palankesnės sąlygos CO konversijai į  $\text{CO}_2$ . Didžiausias iššūkis šioje srityje – kaip atlikti CO ir angliavandenilių oksidaciją vienu redukuojant teršalą **I**. Dėl nepalankių cheminių ir fizinių sąlygų katalizatoriai gaminami naudojant brangiuosius metalus (pvz., Pt, Rh ir Pd), kurie negali atrankiai oksiduoti CO ir angliavandenilių naudodami **I**, kai aplinkoje yra **J**. Problemą išspręsti padeda modifikuotas katalizatorius, pagamintas brangiuosius metalus chemiškai nusodinant iš garų (CVD metodu) ant polikristalinių  $\text{CeO}_2$  plėvelių paviršiaus. Kai išmetamųjų dujų sraute yra **J** perteklius, **J** adsorbuojamas ant redukuoto cerio dioksido paviršiaus ir CO bei angliavandeniliai oksiduojami

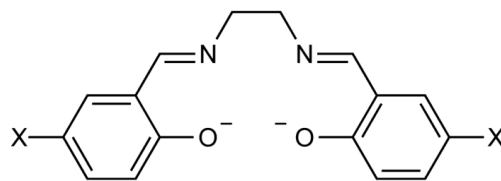
vykstant **J** redukcijai. Kai išmetamųjų dujų sraute yra nepakankami **I** ir **J** kiekiai, CO ir angliavandeniliams oksiduoti cerio dioksidas atpalaiduoja **K**. **K** pernaša nuo CeO<sub>2</sub> ant brangiojo metalo yra labai svarbus žingsnis katalizės procesui. Esant dideliems Pt, Pd ar Rh kiekiams ir CO pertekliui, cheminė šios reakcijos kinetika yra gerai ištyrinėta ir apibūdinama 1-4 reakcijomis (teksto pabaigoje), kur  $\sigma$  reiškia porą metalo paviršiuje. Kadangi esant CO pertekliui metalo paviršius yra įsotintas CO, reakcijos greitį lemiantis žingsnis koversijai yra \_\_\_\_\_. Brangiesiems metalams, kurių katalzinės savybės pagerintos CeO<sub>2</sub>, vyksta papildoma reakcija **5**, pagreitinanti CO konversiją – jos metu susidaro O<sub>ad</sub> deguonį pernešant nuo cerio dioksido ant metalo. Metalo paviršiaus pasidengimas CO **L** grįžtamosios oksidacijos, reakcijos **6**, nepaveikia, nes CeO<sub>2</sub> neadsorbuoja CO. Kaip oksidatorių naudojant vandens garus, reakcija **6** pakeičiama į reakciją **7**, kuri yra labai svarbi **M** gamybai.



**m)** Atpažinkite elementus bei junginių formules **I**, **J**, **K**, **L** ir **M**.

**n)** Parašykite išlygintas reakcijų **5**, **6** ir **7** lygtis.

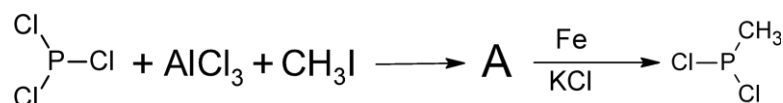
Ce (IV) sudaro 8-koordinacius bis(salen) kompleksus. 5,5'-X<sub>2</sub>-salen ligandas pateiktas žemiau.



**o)** Kuris kompleksas – Ce(5,5'-(OMe)<sub>2</sub>-salen)<sub>2</sub> ar Ce(5,5'-(Cl)<sub>2</sub>-salen)<sub>2</sub> – yra stipresnis oksidatorius?

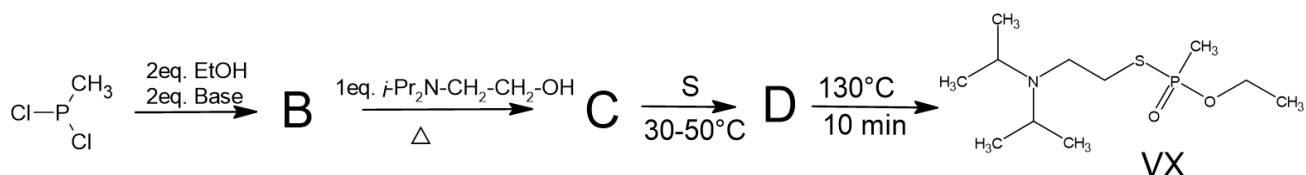
## Užduotis Nr. 5. Nuodingieji chemikalai

S-[2-(diizopropilamino)etil]-O-etilo metilfosfonotioatas (VX) yra bekvapis, bespalvis 1952 metais sukurtas cheminis junginys. Tai toksiškiausia, greičiausiai veikianti iš visų medžiagų, priskirtų nervų paralizuojančiams agentams. Gamtoje šios medžiagos nerandama, VX vienintelis panaudojimas yra cheminis karas. JT 687 rezoliucijoje VX yra priskirtas masinio naikinimo ginklų kategorijai, o VX gamyba ir kaupimas buvo uždraustas Cheminių ginklų konvencijoje 1993 metais. VX sintezė prasideda nuo dviejų etapų reakcijos su fosforo trichloridu ir metilo jodidu.



**a)** Nupieškite tarpinio junginio **A** struktūrinę formulę.

**b)** Nupieškite junginių **B–D** struktūrines formules.



Paveiktas aukštos temperatūros junginys **D** pradeda izomerizuotis į **VX**.

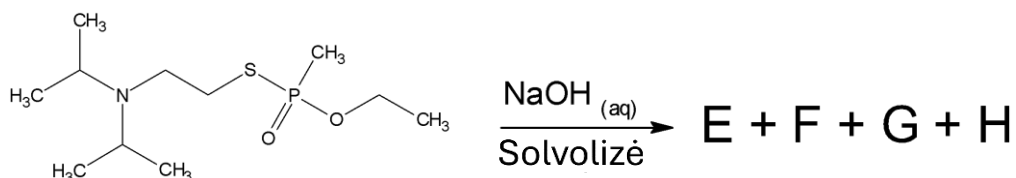
**c)** Nupieškite izomerizacijos mechanizmą: kaip iš junginio **D** gaunamas **VX**.

**VX** yra gaminamas terminio proceso būdu, po kurio gaunamas raceminis enantiomerų mišinys.

**d)** Pažymėkite chiralinius centrus **VX** molekulėje.

**e)** Kiek galimų stereoizomerų turi **VX**?

Kaip ir kiti organofosforiniai nervų agentai, **VX** gali būti sunaikintas veikiant jį stipriais nukleofilais. Reakcija tarp **VX** ir koncentruoto vandeninio šarmo tirpalo duoda dvi konkuruojančias solvolizės reakcijas, susidaro keturi skirtingi junginiai (**E-H**).

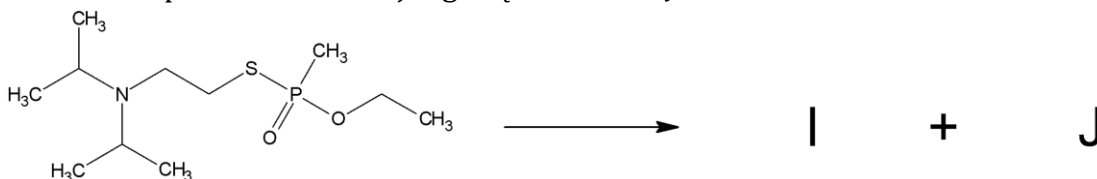


**f)** Nupieškite junginių **E-H** struktūrines formules.

**g)** Kuris iš **E-H** junginių vis dar pasižymi dideliu toksiškumu?

Nepaisant solvolizės, buvo nustatyta, kad **VX** gali pereiti trečiąjį skilimo būdą. Trečiasis skilimo kelias tampa dominuojančiu tam tikromis sąlygomis. Jame dalyvauja C-S ryšio skilimas.

**h)** Nupieškite junginių **I-J** struktūrines formules.

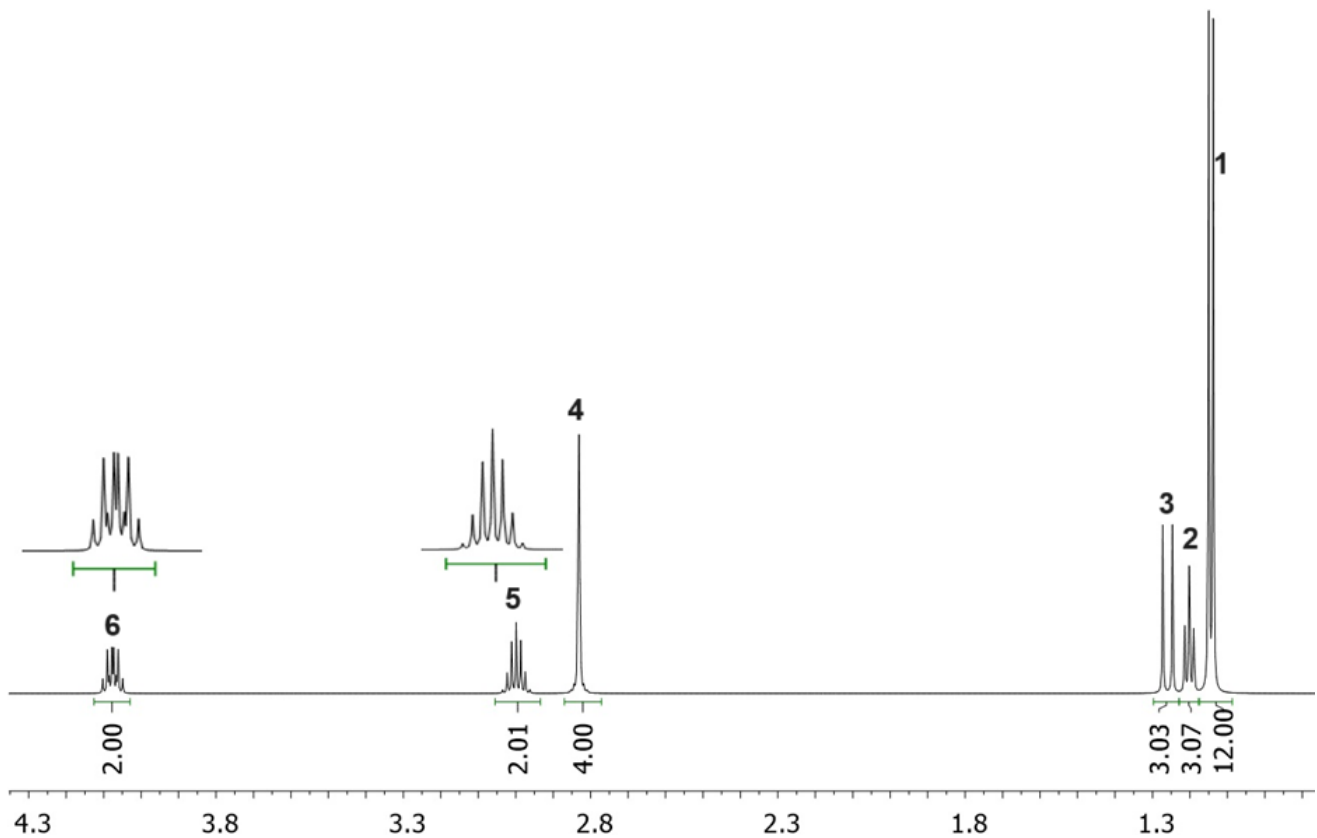


Žemiau yra pateiktas **VX** dujų  $^1\text{H}$  BMR spektras (tirpiklis  $\text{CDCl}_3$ ).

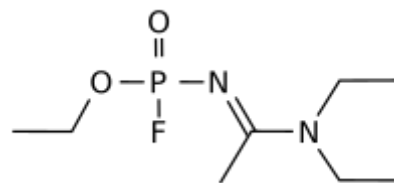
**i)** Priskirkite atitinkamus  $^1\text{H}$  BMR signalus **VX** junginiui.

**j)** Nurodykite visus elementus, kurie sukelia piko padalijimą (angl. peak splitting) **VX**  $^1\text{H}$  BMR spektre.

**k)** Priskirkite pikų multiplietiškumą (daugialypumą)  $^1\text{H}$  BMR spektre.



Junginys A-234, kaip tvirtinama, yra nuo penkių iki aštuonių kartų nuodingesnis nei **VX** dujos.



Vidutinė įkvepiama jungio A-234 mirtina dozė 80 kg sveriančiam žmogui buvo įvertinta kaip  $7 \text{ mg m}^{-3}$  dviejų minučių ekspozicijos metu, kai žmogus įkvepia  $15 \text{ dm}^3$  per minutę.

**l)** Apskaičiuokite mirtiną agento A-234 dozę gramais.

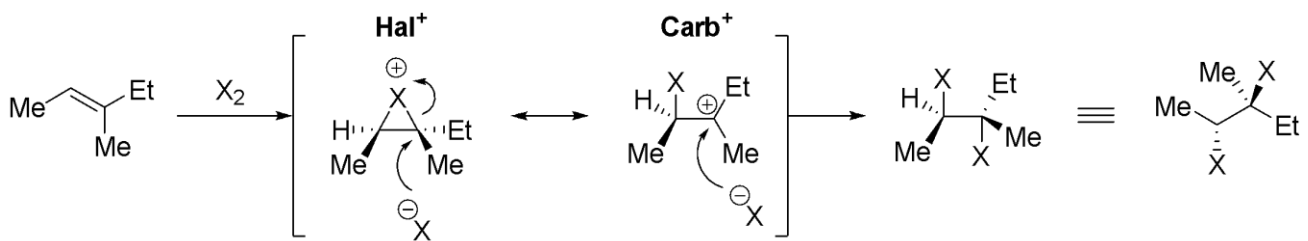
**m)** Apskaičiuokite mirtiną dozę gramais vienam kilogramui žmogaus kūno svorio (g/1kg).

**n)** Kiek mirtinų dozių yra 1 grame šio junginio (A-234) 100 kg sveriančiam žmogui?

## Užduotis nr. 6. Paprasta organinė chemija

Alkenai reaguoja su halogenais susidarant tarpinei dalelei – trinariui žiedui, vadinamam halonio katijonu **Hal<sup>+</sup>**, kuris yra rezonanse kartu su karbokatijonu **Carb<sup>+</sup>**. Abi rezonansinės struktūros paaikšina šios reakcijos selektyvumą: halonio katijonas **Hal<sup>+</sup>** nulemia anti (vykstantį priešingose pusėse)  $\text{X}_2$  prijungimą, o karbokatijonas **Carb<sup>+</sup>** nulemia, kad halogenido anijonas (ar koks nors kitas nukleofilas) atakuoja labiausiai pakeistą anglies atomą.





Panagrinėkime monoalkenus, kurių molekulinė formulė  $C_5H_8$ . Laikykite, kad visi šią molekulinę formulę atitinkantys izomerai yra stabilūs ir juos įmanoma susintetinti.

**a)** Nustatykite izomerų su **i)** penkianariu žiedu **ii)** keturnariu žiedu ir **iii)** trinariu žiedu skaičių atsižvelgdami į jų stereochemiją.

Iš aukščiau išvardintų trijų izomerų grupių atrinktas simetrinis izomeras reagavo su  $Br_2$  nepoliniame tirpiklyje ir susidarė tik vienas produkto izomeras.

**b)** Nubraižykite šio izomero struktūrinę formulę.

**c)** Nubraižykite, koks produktas būtų gautas šį izomerą brominant metanolyje.

Monoalkenas **H1**, kurio molekulinė formulė  $C_4H_6$ , reagavo su bromu ir susidarė trys struktūriniai izomerai **B1–B3**. **B1–B3** izomerų  $^1H$  BMR (chloroforme- $d$   $CDCl_3$ ) duomenys pateikti žemiau.

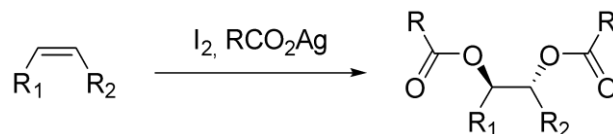
**B1:**  $^1H$  NMR 4.02 (s, 2H), 1.38–1.32 (m, 2H), 1.10–1.03 (m, 2H)

**B2:**  $^1H$  NMR 5.67 (s, 2H), 4.31 (s, 4H)

**B3:**  $^1H$  NMR 3.24 (m, 4H), 2.20 (m, 2H)

**d)** Nubraižykite junginių **H1** ir **B1–B3** struktūrines formules.

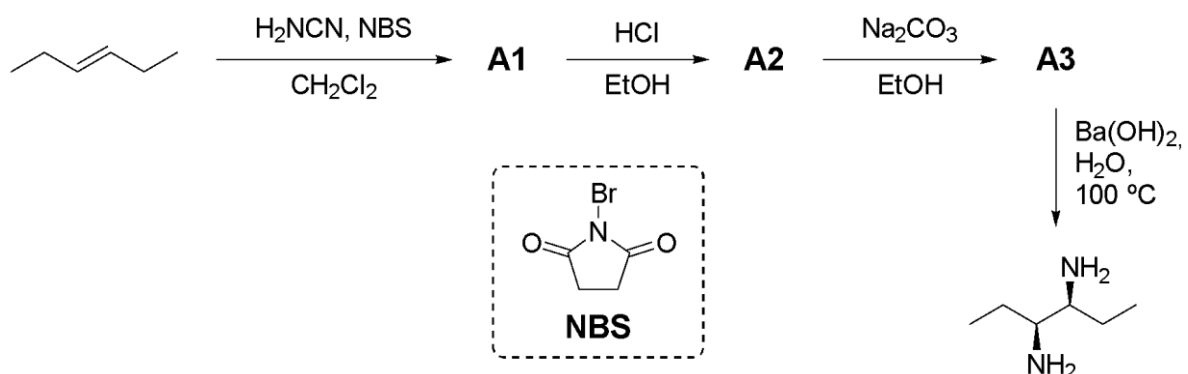
Halonio jono sudarymas įprastai naudojamas kaip tarpinis žingsnis atliekant sudėtingesnes transformacijas. Pavyzdžiui, Prevosto reakcijos metu galima išgauti diesterius *anti* būdu.



**e)** Kiek stereoizomerų susidaro šioje reakcijoje, jei **i)**  $(R_1 = R_2) \neq H$  ir **ii)**  $(R_1 \neq R_2) \neq H$ ? Žinodami, kad produktas (diesteris) turi 2 chiralinius anglies atomus, nurodykite, kiek iš viso tokių stereoizomerų egzistuoja **i)**  $(R_1 = R_2) \neq H$  ir **ii)**  $(R_1 \neq R_2) \neq H$  atveju?

**f)** Nupieškite Prevosto reakcijos mechanizmą. Nepamirškite, kad produktas yra *anti* konfigūracijos.

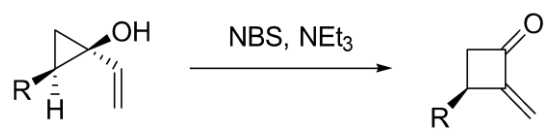
Kaip tarpinės dalelės halonio jonai gali būti naudojami ir 1,2-diaminų sintezėje:



**g)** Nubraižykite junginių **A1–A3** struktūrines formules atsižvelgdami į jų stereochemiją.

Halonio jonas taip pat yra tarpinė dalelė kai kuriuose persitvarkymuose, pavyzdžiui, semipinakolo persitvarkyme, kai po reakcijos išsiplečia anglies atomų žiedas.





**h)** Nupieškite reakcijos mechanizmą.