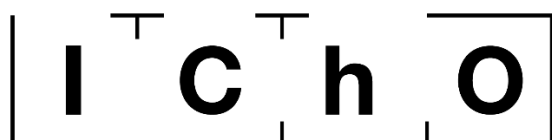


THEORETICAL EXAM



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**

Making science together!

2019-07-26



 Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE	MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE	MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION
---	---	--

Opće upute

- Ova knjižica teorijskog ispita sadrži 60 stranica.
- S pisanjem možete započeti odmah nakon što je dan znak za START.
- Imate 5 sati na raspolaganju da dovršite ispit.
- Svi rezultati i odgovori moraju biti jasno upisani kemijskom olovkom u odgovarajuće predviđena polja ispitnih papira. Odgovori izvan okvira za odgovore neće biti bodovani.
- Za bilješke i pomoćne račune, rabite poledine ispitnih papira i ne zaboravite da ništa izvan okvira za odgovore neće biti bodovano.
- Upotrebljavajte samo dobivene pisaljke i računala.
- Službena engleska verzija vam je dostupna na traženje i služi samo za usporedbu i provjeru
- Ako trebate napustiti ispitnu prostoriju (za WC ili jelo) mahnite odgovarajućom IChO karticom. Asistent će vas doći otpratiti.
- Za pitanja s višestrukim izborom: ako želite promijeniti odgovor ispunite okvir do kraja i nacrtajte pored toga novi.
- Glavni asistent će 30 minuta prije kraja objaviti upozorenje da će za 30 minuta izdati naredbu STOP.
- Neposredno nakon objave naredbe STOP morate obustaviti rad. Nepoštivanje te naredbe tijekom pola minute ili dulje dovodi do anuliranja vašeg teorijskog ispita.
- Nakon objave naredbe STOP ispitnu knjižicu stavite u ispitnu omotnicu i pričekajte na svom mjestu. Asistent će doći zalijepiti omotnicu pred vama te odnijeti ju na ocjenjivanje.

PUNO SREĆE!

Sadržaj

Teorijski se ispit sastoji od 9 nezavisnih zadataka, kako slijedi. Relativni udjeli navedeni su u zagradama.

Zadatak T1: Potencijalna jama i butadien	(6 %)	str. 8
Zadatak T2: Proizvodnja vodika cijepanjem vode	(7 %)	str. 13
Zadatak T3: O srebrovom kloridu	(5 %)	str. 199
Zadatak T4: Od baruta do otkrića joda	(7 %)	str. 24
Zadatak T5: Kompleksi za izgradnju nanostrojeva	(8 %)	str. 31
Zadatak T6: Karakterizacija blok-kopolimera	(8 %)	str. 40
Zadatak T7: Pomicanje prstena u [2]katenanu	(6 %)	str. 48
Zadatak T8: Identifikacija i sinteza inozitola	(6 %)	str. 53
Zadatak T9: Sinteza levobupivakaina	(7 %)	str. 58

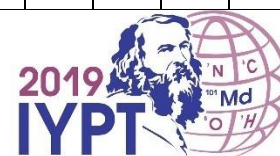
Physical constants and equations

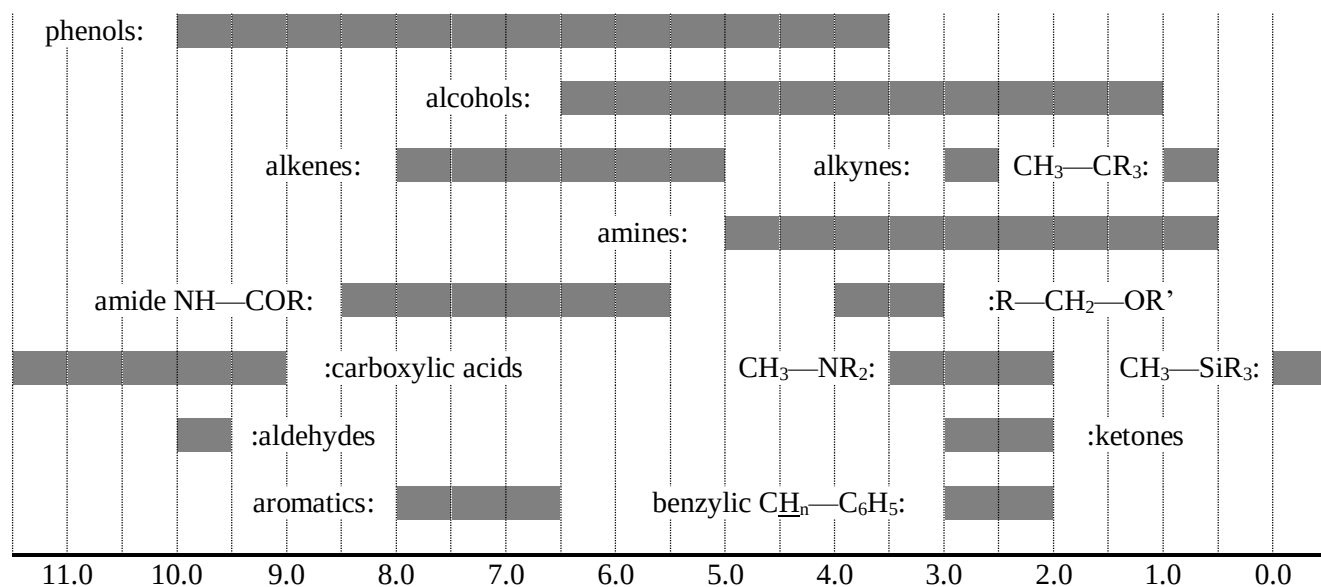
In these tasks, we assume the activities of all aqueous species to be well approximated by their respective concentration in mol L⁻¹. To further simplify formulas and expressions, the standard concentration $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ is omitted.

Avogadro's constant:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant:	$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Standard pressure:	$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure:	$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$
Zero of the Celsius scale:	273.15 K
Faraday constant:	$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Watt:	$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$
Kilowatt hour:	$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$
Planck constant:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
Speed of light in vacuum:	$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Elementary charge:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
Electron-volt	$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Electrical power:	$P = \Delta E \times I$
Power efficiency:	$\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$
Planck-Einstein relation:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Ideal gas equation:	$pV = nRT$
Gibbs free energy:	$G = H - TS$
	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$
	$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Reaction quotient Q for a reaction $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$:	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
Henderson–Hasselbalch equation:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$
Nernst–Peterson equation:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$
where Q is the reaction quotient of the reduction half-reaction	at $T = 298 \text{ K}$, $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$
Beer–Lambert law:	$A = \varepsilon l c$
Rate laws in integrated form:	
- Zero order:	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$
- First order:	$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$
- Second order:	$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$
Half-life for a first order process:	$\frac{\ln 2}{k}$
Number average molar mass M_n :	$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Mass average molar mass M_w :	$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Polydispersity index I_p :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

Periodic table

1																	18																				
1 H 1.008		2															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 -																			
																	</																				



^1H NMR**Chemical shifts of hydrogen (in ppm / TMS)****H-H coupling constants (in Hz)**

Hydrogen type	$ J_{ab} $ (Hz)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4–20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2–12 if free rotation: 6–8 ax-ax (cyclohexane): 8–12 ax-eq or eq-eq (cyclohexane): 2–5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	if free rotation: < 0.1 otherwise (rigid): 1–8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>cis</i> : 7–12 <i>trans</i> : 12–18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5–3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1–3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5–2.5

eq = equatorial, ax = axial

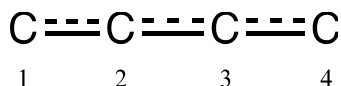
IR spectroscopy table

Vibrational mode	σ (cm ⁻¹)	Intensity
alcohol O—H (stretching)	3600-3200	strong
carboxylic acid O—H (stretching)	3600-2500	strong
N—H (stretching)	3500-3350	strong
$\equiv$ C—H (stretching)	3300	strong
=C—H (stretching)	3100-3000	weak
C—H (stretching)	2950-2840	weak
—(CO)—H (stretching)	2900-2800	weak
C $\equiv$ N (stretching)	2250	strong
C $\equiv$ C (stretching)	2260-2100	variable
aldehyde C=O (stretching)	1740-1720	strong
anhydride C=O (stretching)	1840-1800; 1780-1740	weak; strong
ester C=O (stretching)	1750-1720	strong
ketone C=O (stretching)	1745-1715	strong
amide C=O (stretching)	1700-1500	strong
alkene C=C (stretching)	1680-1600	weak
aromatic C=C (stretching)	1600-1400	weak
CH ₂ (bending)	1480-1440	medium
CH ₃ (bending)	1465-1440; 1390-1365	medium
C—O—C (stretching)	1250-1050	strong
C—OH (stretching)	1200-1020	strong
NO ₂ (stretching)	1600-1500; 1400-1300	strong

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T1	Points	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6%	Score												

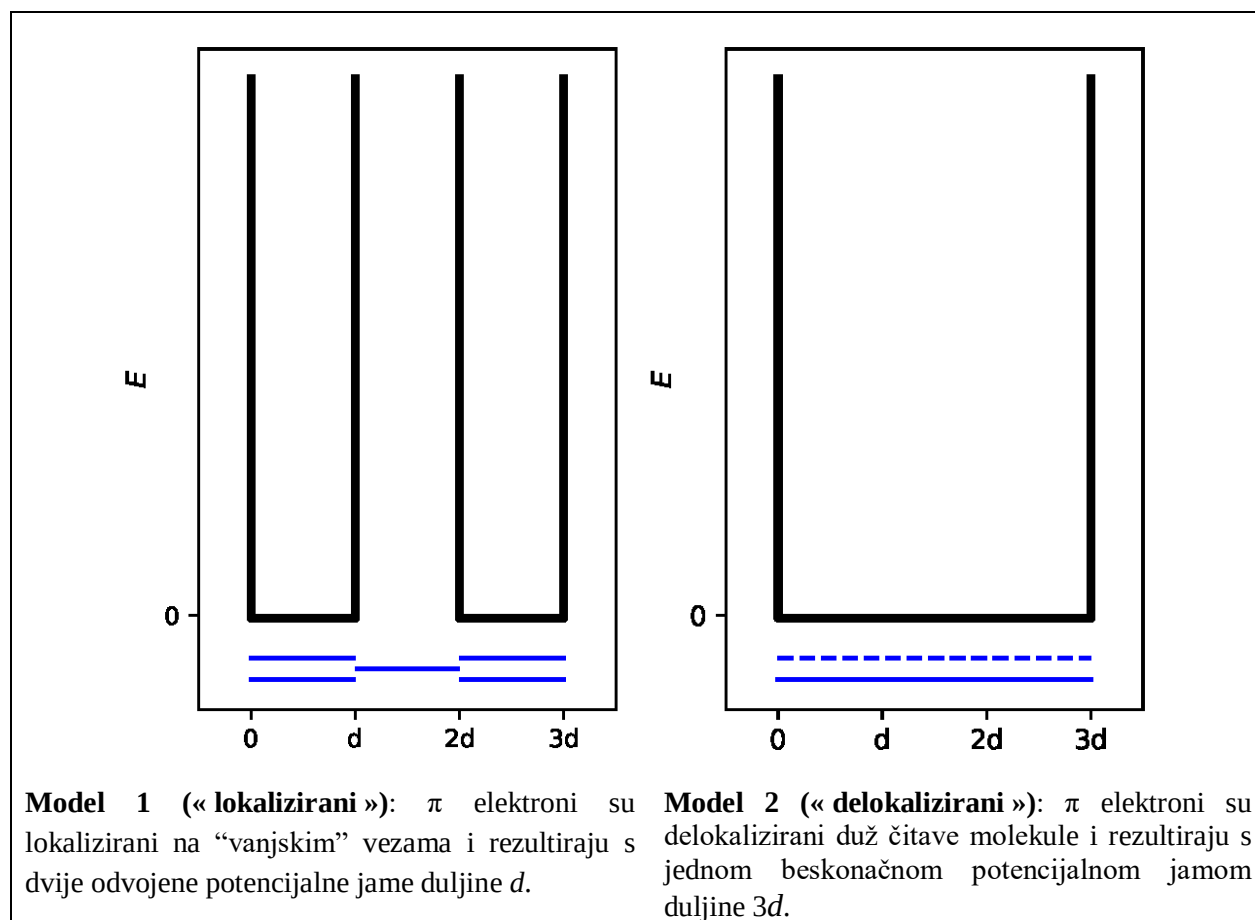
Zadatak T1: Potencijalna jama i butadien

Molekula buta-1,3-diena često se prikazuje kao $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, gdje se izmjenjuju jednostruke i dvostruke veze. U svakom slučaju, njena kemijska reaktivnost nije konzistentna s ovim opisom i π elektroni su bolje opisani na način koji prikazuje njihovu distribuciju preko tri veze:



Ovaj sustav može se modelirati i kao čestica u 1D kutiji (tj. u potencijalnoj jami) gdje su elektroni slobodni preko čitave molekule. Energija elektrona u takvoj potencijalnoj jami (čestici u kutiji) duljine L može se opisati izrazom: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, gdje je n **pozitivni cijeli broj različit od nule**.

1. Proučavaju se dva različita modela. **Skicirajte** najmanje tri najniže razine energije E_n **za svaki model** u odgovarajućim dijagramima, pokazujući kako se relativne razine energije razlikuju unutar modela i između modela.



2. **Postavite** π elektrone za model 1 prikazan na prethodnom dijagramu i **izrazite** ukupnu energiju π sustava u modelu 1 kao funkciju od h , m_e i d .

$$E(1) =$$

3. **Postavite** π elektrone za model 2 prikazan na prethodnom dijagramu i **izrazite** ukupnu energiju π sustava u modelu 2 kao funkciju od h , m_e i d .

$$E(2) =$$

Energija konjugacije se dobije ako se ukupnoj energiji π sustava oduzme zbroj energija onoliko molekula etena koje zajedno sadrže isti broj elektrona kao butadien.

4. **Izrazite** energiju konjugacije ΔE_c butadiena kao funkciju od h , m_e i d .

$$\Delta E_c =$$

Modeli 1 i 2 su previše pojednostavljeni. U nastavku će biti opisan novi model.

5. **Nacrtajte** tri druge rezonantne strukture butadiena koristeći Lewisove oznake.



Da bi se uzela u obzir veličina ugljikovih atoma, model 2 je sada modificiran u model 3, na slijedeći način:

- nova duljina potencijalne jame je L i nalazi se između 0 i L vrijednosti na apscisi;
- ugljikovi atomi se nalaze na apscisi na vrijednostima $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ i $7L/8$.

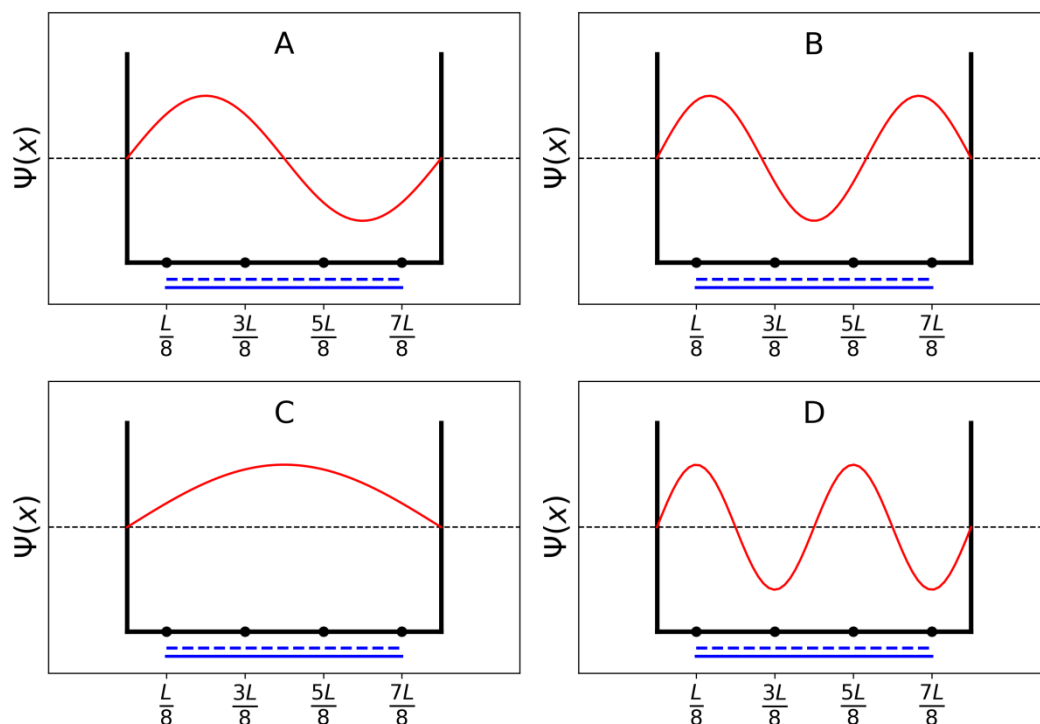
Za svaku razinu n , π valna funkcija je dana izrazom:

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

Elektronska gustoća π elektrona za sustav s N π elektrona dana je izrazom:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Četiri π valne funkcije, koje odgovaraju molekularnim orbitalama π sustava, prikazane su u nastavku (**proizvoljni redoslijed**).



6. **Poredajte** energije četiriju π valnih funkcija (E_A , E_B , E_C i E_D).

< < <

7. **Označite** (A, B, C ili D) orbitale koje su ispunjene elektronima u butadienu.

8. Unutar modela 3, **napišite** vrijednosti π valne funkcije ψ_n za okupirane razine na položajima 0, $L/4$ i $L/2$, za $n = 1$ i $n = 2$, kao funkcije od L .

$$\psi_1(0) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$$

$$\psi_2(0) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\psi_2\left(\frac{L}{2}\right) =$$

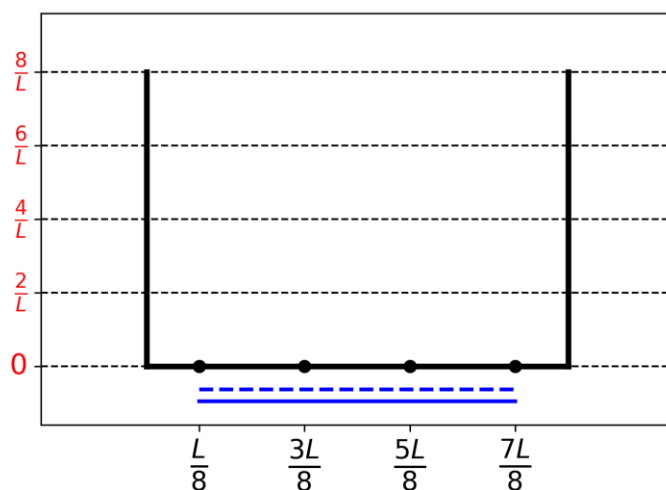
9. Unutar modela 3, **napišite** vrijednost π elektronske gustoće na položajima 0, $L/4$ i $L/2$.

$$\rho(0) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$$

$$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$$

10. **Nacrtajte** π elektronsku gustoću između 0 i L .



11. **Poredajte** sljedeće CC veze (B1, B2, ..., B5) prema rastućoj duljini koristeći simbole = ili <:

- B1: C1C2 u molekuli butadiena
- B2 : C2C3 u molekuli butadiena
- B3 : C3C4 u molekuli butadiena
- B4 : CC u molekuli etana
- B5 : CC u molekuli etena

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T2	Points	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7%	Score											

Zadatak T2: Proizvodnja vodika cijepanjem vode

Podaci:

Spoj	H ₂ (g)	H ₂ O(l)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	0	-285.8	-241.8	0
S_m° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	130.6	69.9	188.7	205.2

Molekularni vodik (H₂) može se koristiti kao alternativa gorivima koje izgaranjem stvaraju ugljikov dioksid. Stoga je smanjenje troškova i smanjenje štetnog utjecaja njegove proizvodnje na okoliš veliki izazov. U tu svrhu, cijepanje vode predstavlja obećavajuću tehnologiju.

1. **Napišite** uravnoteženu jednadžbu kemijske reakcije cijepanja tekuće vode koristeći stehiometrijski koeficijent 1 za vodu.

2. Koristeći samo dane termodinamičke podatke, **numerički pokažite** da li je ova reakcija termodinamički povoljna pri 298 K.

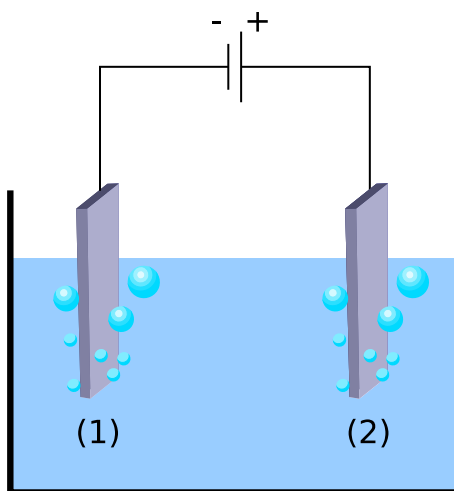
Izračun:

Je li reakcija termodinamički povoljna?

☐ Da

☐ Ne

Cijepanje vode može se izvesti elektrokemijski, koristeći dvije elektrode u kiseloj vodenoj kupelji, povezane na izvor struje (slika 1). Na obje elektrode nastaju mjehurići plina.



Slika 1 –Elektrokemijska ćelija koja cijepa vodu.

3. **Napišite** uravnotežene elektrokemijske polureakcije koje se zbivaju na svakoj elektrodi.

Na elektrodi (1):

Na elektrodi (2):

4. Koristeći samo dane termodinamičke podatke (ili pitanje 2), **izvedite** uvjet o primijenjenom naponu ΔE_{th} između elektroda, $\Delta E_{\text{applied}}$ u usporedbi s vrijednosti ΔE_{th} (potrebno odrediti), pri kojem je proces termodinamički povoljan pri 298 K, uz sve reaktante i produkte u standardnom stanju. **Kvačicom označite** uvjet koji smatrate ispravnim i **napišite** brojčanu vrijednost na 3 decimalna mjesta.

Izračun:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots \text{ V}$ (prikažite rezultat na 3 decimalna mjesta)
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

Ako niste uspjeli izračunati ΔE_{th} , koristite vrijednost od 1,200 V u ostatku zadatka.

Eksperimentalno, viši napon je potreban da dođe do cijepanja vode. Za danu Pt katodu, minimalni napon potreban da dođe do cijepanja vode, ΔE_{min} , ovisi o prirodi anode, kako je prikazano u donjoj tablici:

Anode	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1,6
NiO _x	1,7
CoO _x	1,7
Fe ₂ O ₃	1,9

O razlici između ΔE_{min} i ΔE_{th} ovise gubitci pri radu uređaja.

5. **Napišite** izraz za energetska učinkovitost uređaja η_{elec} (udio snage korištene za cijepanje vode) kao funkciju ΔE_{th} i ΔE_{min} . Uz pretpostavku identične vrijednosti jakosti struje I , **izračunajte** energetska učinkovitost elektrolize vode ako se koriste Pt katoda i Fe_2O_3 anoda. **Navedite** najučinkovitiju anodu.

$$\eta_{\text{elec}} =$$

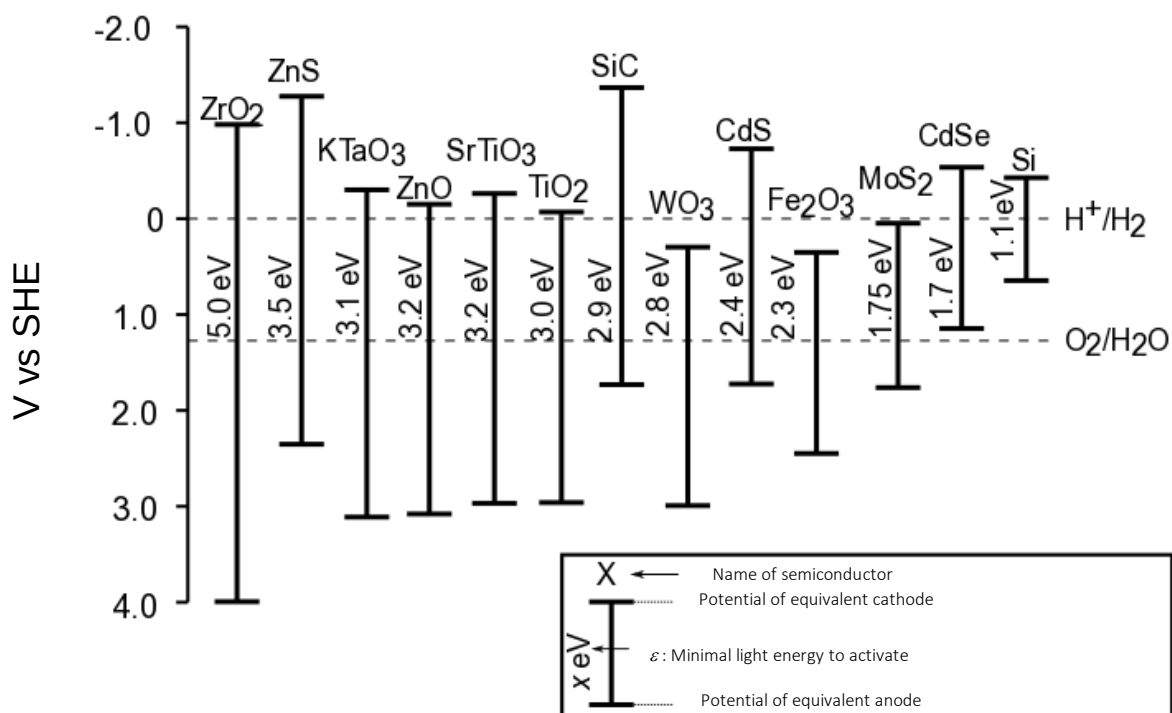
Učinkovitost snage kada se koriste Pt i Fe_2O_3 elektrode:

$$\eta_{\text{elec}} = \quad \%$$

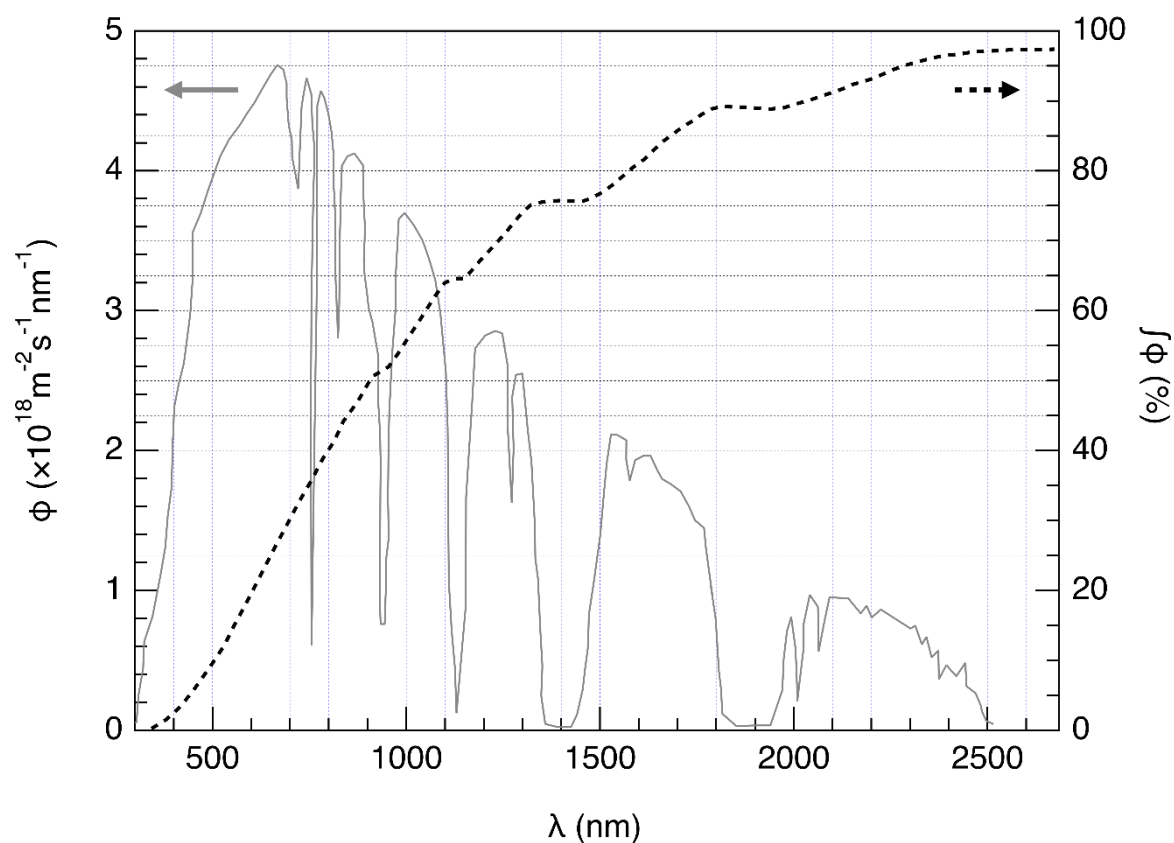
Najučinkovitija anoda:

Ako niste uspjeli izračunati η_{elec} , koristite vrijednost $\eta_{\text{elec}} = 75 \%$ u ostatku zadatka.

Alternativa elektrolizi vode je izravno fotokatalitičko cijepanje vode koje koristi poluvodič koji se može aktivirati apsorpcijom svjetla.



Slika 2 – Uvjeti aktivacije i odgovarajući elektrodni potencijali različitih poluvodiča. Isprekidane linije odgovaraju potencijalima oksidacije i redukcije vode. SHE = standardna vodikova elektroda.



Slika 3 – Lijeva ordinata: Spektralna raspodjela fluksa solarnog fotona ϕ . Tok fotona je broj fotona po jedinici površine po jedinici vremena koji stižu na poluvodič. Desna ordinata i isprekidana linija prikazuju kumulativni tok fotona (tj. udio fotonskog toka s manjom valnom duljinom).

6. **Procijenite** udio toka solarnog fotona koji može aktivirati sljedeće poluvodiče: TiO_2 , CdS , Si . Eksplicitno **navedite** jednažbe i jedinice koje koristite u izračunu.

Objašnjenje / izračun:

--	--

	Približna frakcija
TiO ₂	%
CdS	%
Si	%

Aktivacija poluvodiča mijenja potencijal na površini, tako da ih možemo smatrati kao dvije elektrode različitih potencijala.

7. Koristeći podatke na slici 2, **odaberite** poluvodič(e) na sljedećem popisu koji, kada se aktiviraju, mogu biti i anoda i katoda u reakciji cijepanja vode.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Navedite** poluvodič za koji očekujete da će biti najučinkovitiji za cijepanje vode pomoću sunčeve svjetlosti.

--

Nedavno je proučavana proizvodnja H₂ i O₂ kada je poluvodič ozračen simuliranom sunčevom svjetlošću pri T = 25 ° C i p_{atm}. Koristeći svjetlost upadne snage P = 1,0 kW m⁻² i fotoelektrodu s površinom S = 16 mm² proizvedeno je V = 0,37 cm³ H₂(g) nakon Δt = 1 sat reakcije.

9. **Izračunajte** energetska učinkovitost η_{direct} pretvorbe.

Izračun:

$$\eta_{\text{direct}} = \quad \quad \quad \%$$

Ako niste uspjeli izračunati η_{direct} , koristite vrijednost $\eta_{\text{direct}} = 10 \%$ u ostatku zadatka.

Možemo usporediti dva načina korištenja sunčeve energije u proizvodnji vodika: izravna fotokataliza i neizravna foto-elektroliza kombinirajući fotonaponski panel s elektrolizom. Učinkovitost fotonaponskih panela na tržištu je oko $\eta_{\text{panels}} = 20 \%$.

10. **Usporedite** energetske učinkovitosti dvaju načina rada, η_{direct} i η_{indirect} , koristeći Fe_2O_3 i Pt elektrode za elektrolizu.

Izračun:

☐ $\eta_{\text{direct}} > \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} \approx \eta_{\text{indirect}}$

☐ $\eta_{\text{direct}} < \eta_{\text{indirect}}$

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Points	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Score													

Problem T3: O srebrovom kloridu

Podaci na 298 K:

$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9,7$; $pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Konstanta stvaranja kompleksa $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7,2}$

Potencijali prema standardnoj vodikovoj elektrodi:

Standardni potencijal $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0,80 \text{ V}$

Potencijal $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$ (u morskoj vodi): $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$

Dio A: Citati sa satova kemije Louis Joseph Gay-Lussac

Sljedeći citati su sa satova kemije Louis Joseph Gay-Lussac (Francuski kemičar i fizičar, 1778–1850), a vezani su uz određena svojstva srebrova klorida.

Citat A: “Sada ću govoriti o srebrovom kloridu, mliječno bijeloj čvrstoj tvari. Lako se dobiva izlijevanjem klorovodične kiseline u vodenu otopinu srebrovog nitrata.”

Citat B: “Ova sol nema okusa jer je netopljiva.”

Citat C: “Ovaj je spoj potpuno netopljiv u alkoholu, pa čak i u kiselinama, osim u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini koja ga lako otapa”.

Citat D: “S druge strane, srebrov klorid je dobro topljiv u vodenoj otopini amonijaka.”

Citat E: “Dodavanjem kiseline koja reagira s amonijakom može se ponovno pojaviti srebrov klorid.”

Citat F: “Ako uzmete posudu od srebra za isparavanje slane morske vode, dobit ćete nečisti natrijev klorid pomiješan s mliječno-bijelom čvrstom tvari.”

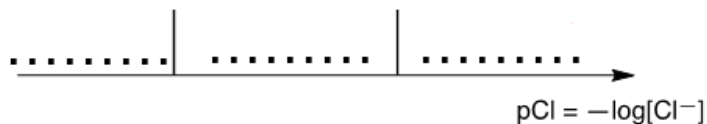
1. **Citat A:** Napišite uravnoteženu jednadžbu kemijske reakcije sinteze AgCl(s) .

2. **Citat B:** Izračunajte topljivost s AgCl(s) u vodi pri 298 K u mol L^{-1} .

Izračun:

$s = \quad \text{mol L}^{-1}$

3. **Citat C:** U visoko koncentriranoj otopini kloridnih iona dobiva se dobro definiran kompleks stehiometrije 1: 2. Na sljedećoj kvalitativnoj osi (u kojoj $p\text{Cl}$ raste s lijeva na desno), navedite u označena područja specije koje sadrže srebro i za koje smatrate da prevladavaju (odnosno postoje u slučaju čvrstih tvari). Ne očekuje se da navedete vrijednosti $p\text{Cl}$ na granicama.



Citat D: Kada se amonijak doda srebrovom kloridu, stvara se dobro definiran kompleks stehiometrije n .

4. **Napišite** uravnoteženu jednadžbu sinteze kompleksa $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ iz srebrovog klorida i **izračunajte** odgovarajuću konstantu ravnoteže.

Jednadžba:

Izračun:

$$K =$$

Ako niste uspjeli izračunati K , korsitite vrijednost $K = 10^{-3}$ u ostatku zadatka.

5. Amonijak se dodaje u 0,1 mol srebrovog klorida u 1 L vode sve dok se ne otopi i zadnje zrnice krute tvari. U tom trenutku, $[\text{NH}_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Odredite** stehiometriju kompleksa zanemarujući efekte razrjeđivanja.

Izračun:

$$n =$$

6. **Napišite** uravnoteženu jednadžbu kemijske reakcije koja odgovara **citatu E**.

7. Pod pretpostavkom da je morska voda malo bazična i bogata kisikom, te da metal srebra može u takvim uvjetima reducirati kisik, **napišite** uravnoteženu jednadžbu kemijske reakcije koja odgovara stvaranju čvrste tvari spomenute u **citatu F**. Odaberite stehiometrijski koeficijent 1 za molekulu kisika. **Izračunajte** konstantu ravnoteže na 298 K.

Jednadžba kemijske reakcije:

Izračun:

$$K =$$

Dio B: Mohrova metoda

Mohrova metoda temelji se na kolorimetrijskoj titraciji Cl^- iona Ag^+ ionima u prisutnosti kalijeveg kromata (2K^+ , CrO_4^{2-}). Nekoliko kapi ($\sim 0,5$ mL) otopine K_2CrO_4 pri oko $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ dodaju se u $V_0 = 20,00$ mL otopine natrijevog klorida nepoznate koncentracije C_{Cl} . Ova otopina se zatim titrira srebrovim nitratom (Ag^+ , NO_3^-) pri $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$ što odmah dovodi do stvaranja čvrste tvari **A**. Crveni talog (**B**) pojavljuje se pri utrošku $V_{\text{Ag}} = 4,30$ mL.

8. **Napišite** uravnotežene jednadžbe dvije kemijske reakcije koje se zbivaju pri navedenom eksperimentu. **Izračunajte** odgovarajuće konstante ravnoteže.

$$K^\circ_1 =$$

$$K^{\circ}_2 =$$

9. **Identificirajte** čvrste tvari.

A:

B:

10. **Izračunajte** nepoznatu koncentraciju c_{Cl} kloridnih iona u otopini natrijeva klorida.

Izračun:

$$c_{\text{Cl}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

Ako niste uspjeli izračunati c_{Cl} , koristite vrijednost $c_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ u ostatku zadatka.

11. **Izračunajte** minimalni volumen $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ pri kojem se AgCl(s) taloži.

Izračun:

$$V_{\text{Ag}}(\text{min}) = \quad \text{mL}$$

12. Izračunajte preostalu koncentraciju $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ kloridnih iona kada se kromat počne taložiti. Usporedite te dvije vrijednosti i **obrazložite** zašto je CrO_4^{2-} dobar pokazatelj završne točke titracije.

Izračun:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{res}} = \quad \text{mol L}^{-1}$$

CrO_4^{2-} je dobar indikator završne točke titracije jer:

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T4 7%	Points	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Score									

Zadatak T4: Od baruta do otkrića joda

U 19. stoljeću francuski poduzetnik B. Courtois specijalizirao se za proizvodnju nitrata **A** ($M_A(NO_3)_m$), koji se koristio za barut. U početku ga je uvezio iz Azije, a kasnije je proizvodio **A** iz nitrata **B** ($M_B(NO_3)_n$) koristeći reakciju izmjene sa spojem **C** dobivenim iz algi.

1. **Odredite** formule nitrata **A** i **B** znajući da su to bezvodne soli alkalijskog ili zemno-alkalijskog metala (M_A i M_B). Jedan od nitrata sadrži ne više od 1 % nemetalnih nečistoća, dok drugi sadrži 9 ± 3 % nečistoća. Sadržaj metala M_A i M_B u uzorcima iznosi 38,4 %, odnosno 22,4 %. **Potvrdite** svoj odgovor izračunima.

A:

i B:

Dbivanje **A**: doda se 262,2 g čvrstog spoja **C** u otopinu koja sadrži 442,8 g **B**. Pri tome je **B** u suvišku. Kao rezultat, stvara se 190,0 g bijelog taloga **D** koji je uklonjen filtracijom. Filtrat je uparen, a dobivena čvrsta smjesa **E** zagrijana je sve dok masa uzorka (koji sadrži samo nitrite, NO_2^-) nije bila konstantna. Jedini plinoviti produkt bio je molekularni kisik: 60,48 L na 0 °C pri 1 atm (kisik se može smatrati idealnim plinom).

2. **Izračunajte** sastav (maseni udio, %) smjese **E** s obzirom da sadrži samo spojeve **A** i **B** i nema drugih nečistoća, te da je **C** uzet u čistom bezvodnom stanju.

$w(\mathbf{A}) = \quad \%$
 $w(\mathbf{B}) = \quad \%$

3. **Odredite** formule spojeva **C** i **D** i **napišite** uravnoteženu jednadžbu kemijske reakcije između **B** i **C**.

C:**i D:**Jednadžba kemijske reakcije **B i C:**

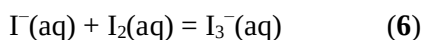
Godine 1811., kada je radio s pepelom od algi, Courtois je primijetio da se bakrene posude troše brže nego inače. Dok je proučavao ovaj fenomen, njegov je mačak ušao u laboratorij i prosuo otopinu koncentrirane sumporne kiseline po pepelu suhih algi: ljubičaste pare odmah su izašle iz posude (**1**, sumporna kiselina je oksidacijsko sredstvo): jod (I_2) je upravo otkriven! Jod je bio uzrok korozije bakra (**2**). Zbog medicinske primjene joda, Courtois je otvorio novu proizvodnju kako bi ga proizvodio reakcijom algi s klorom (**3**).

Danas se jod priprema iz skupa reaktanata (NO_3^- , I^- , H^+) (4) ili (IO_3^- , I^- , H^+) (5).

4. **Napišite** uravnotežene jednačbe za reakcije 1–5.

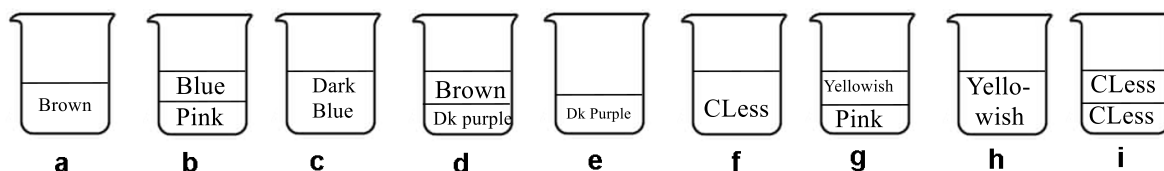
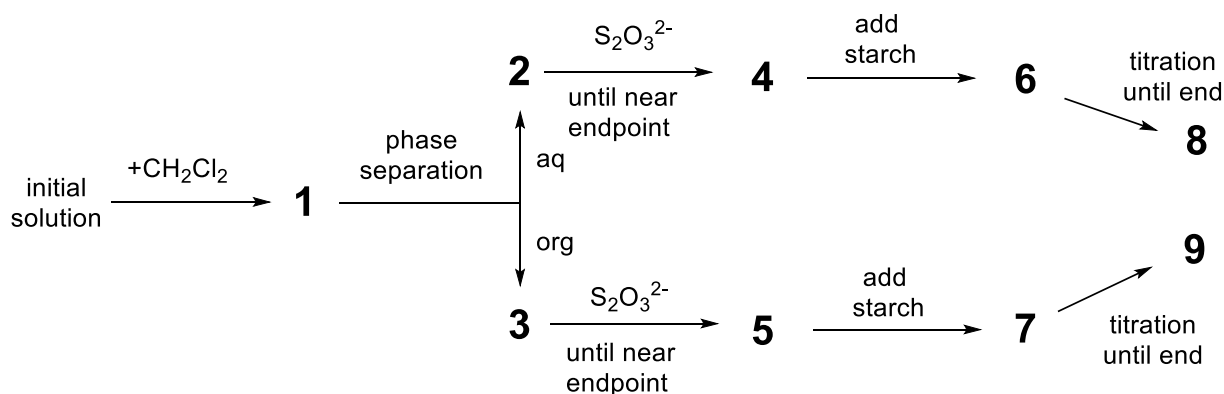
1
2
3
4
5

Topljivost joda u vodi je vrlo niska, ali se značajno povećava kada se dodaju jodidni ioni. Zajedno tvore ione kao što je trijodid, I_3^- :



Ravnoteža (6) može se proučavati ekstrakcijom I_2 diklorometanom. I^- i I_3^- se ne otapaju u organskim otapalima, a I_2 se otapa i, kada se ekstrahira, 15 puta je koncentriraniji u diklormetanu nego u vodi.

Proveden je sljedeći pokus. Za pripremu početne otopine, nekoliko kristala čvrstog joda otopi se u 50,0 mL vodene otopine kalijevog jodida (0,1112 g). Zatim se doda 50,0 mL diklormetana i smjesu se snažno protrese do uravnoteženja. Nakon razdvajanja faza, svaka faza je titrirana s 16,20 mL (organska faza) i 8,00 mL (vodena faza) standardne vodene otopine natrijeva tiosulfata pentahidrata (14,9080 g u 1,000 L vodene otopine) u prisutnosti škroba. Postupak je shematski prikazan u nastavku:



CLess = coulourless Dk = dark

5. **Povežite** odgovarajuće faze (1–9) na gornjoj shemi sa slikama (a–i) na donjoj shemi.

Faza	Slika
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Napišite** uravnotežene jednadžbe za dvije moguće kemijske reakcije u vodenoj fazi tijekom titracije koja uključuje različite specije joda i natrijeva tiosulfata.

7. **Izračunajte** masu joda korištenu za pripremu početne otopine.

$m(\text{I}_2) =$

g

8. **Izračunajte** konstantu ravnoteže K° za ravnotežnu reakciju (6).

$$K^\circ =$$

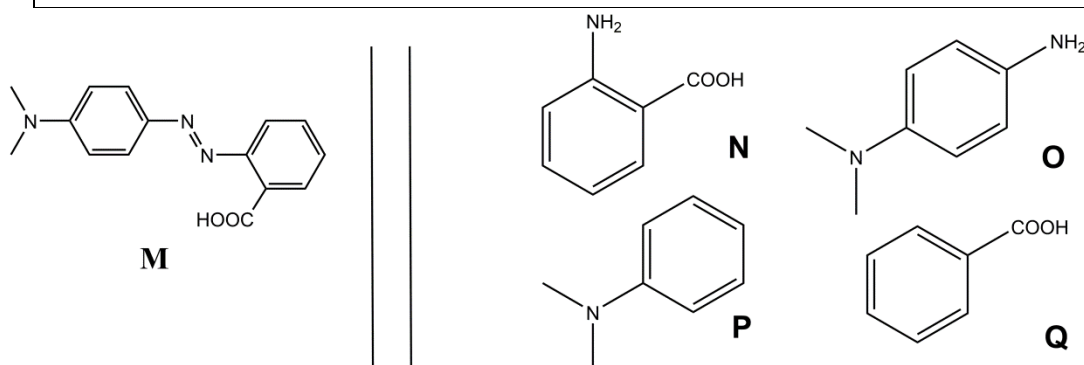
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T5	Points	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
8%	Score													

Problem T5: Kompleksi azobenzena s β -ciklodekstrinima za izgradnju nanostrojeva

Nanostrojevi su molekularni sklopovi koji omogućuju transformaciju izvora energije u nano-pokret što ima razne primjene, primjerice u isporuci lijeka. Brojni nanostrojevi koriste izomerizaciju azo spojeva ($R-N=N-R'$) nakon ozračivanja.

1. **Nacrtajte** stereoizomere azobenzena ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) i **povucite crtu** između dva ugljikova atoma koji su najudaljeniji. **Usporedite** te dvije udaljenosti (d_{trans} i d_{cis}).

<i>trans</i>	<i>cis</i>
Usporedba: d_{trans} d_{cis}	



Slika 1 – Mogući reaktanti za sintezu **M**.

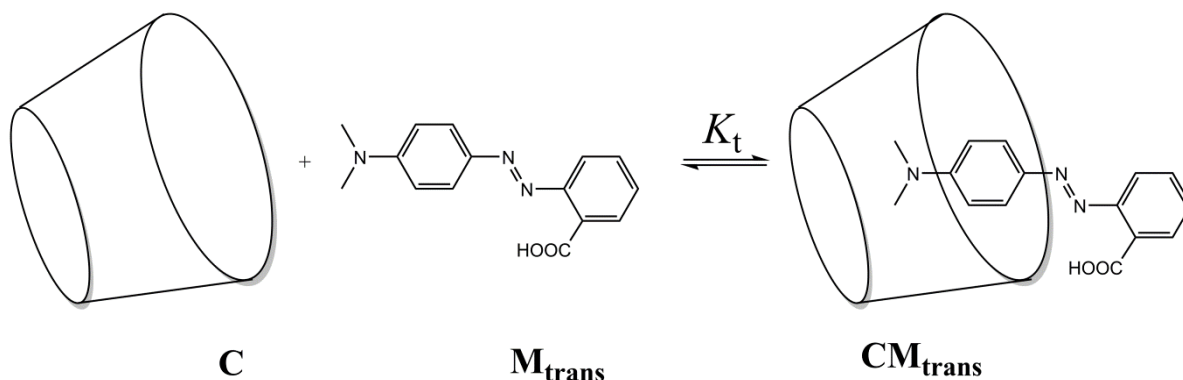
2. **M** se može sintetizirati u dva koraka od jednostavnih reaktanata (slika 1). Između predloženih reaktanata (**N** do **Q**) **izaberite** one koje mogu dovesti do nastanka **M** s vrlo visokom regioselektivnošću. Natrijev nitrit ($NaNO_2$) u hladnoj vodenoj klorovodičnoj kiselini koristi se kao reagens za prvi korak sinteze.

Reaktanti:

i

Određivanje konstante asocijacije (vezanja) K_t

β -ciklodekstrin (**C**, slika 2) je ciklički heptamer glukoze, koji može tvoriti inkluzijske komplekse s azo spojevima. U zadacima od 3 do 6 spektroskopski ćemo odrediti konstantu asocijacije K_t koja odgovara stvaranju inkluzijskog kompleksa CM_{trans} kako je prikazano na slici 2.



Slika 2 – Stvaranje CM_{trans} inkluzijskog kompleksa.

Nekoliko je otopina pripremljeno miješanjem **C** i M_{trans} u različitim omjerima kako bi se postigle početne koncentracije $[\text{C}]_0$ i $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Dok je $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ identična za sve otopine, $[\text{C}]_0$ varira. Pratimo, na fiksnoj valnoj duljini, razlike u apsorpciji ΔA između apsorpcije svake otopine i čiste otopine M_{trans} . Određujemo molarne apsorpcijske koeficijente $\varepsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ i $\varepsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$, za CM_{trans} i M_{trans} . L je duljina optičkog puta zrake kroz uzorak. Apсорbancija **C** (ε_{C}) je zanemariva.

3. **Pokažite** da je $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ i **izrazite** α preko poznatih konstanti/konstante.

Izvod:

$$\alpha =$$

4. **Pokažite** da ako je **C** u velikom suvišku u odnosu na **M_{trans}** (tj. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), koncentracija **C** može se smatrati konstantnom, $[C] \simeq [C]_0$.

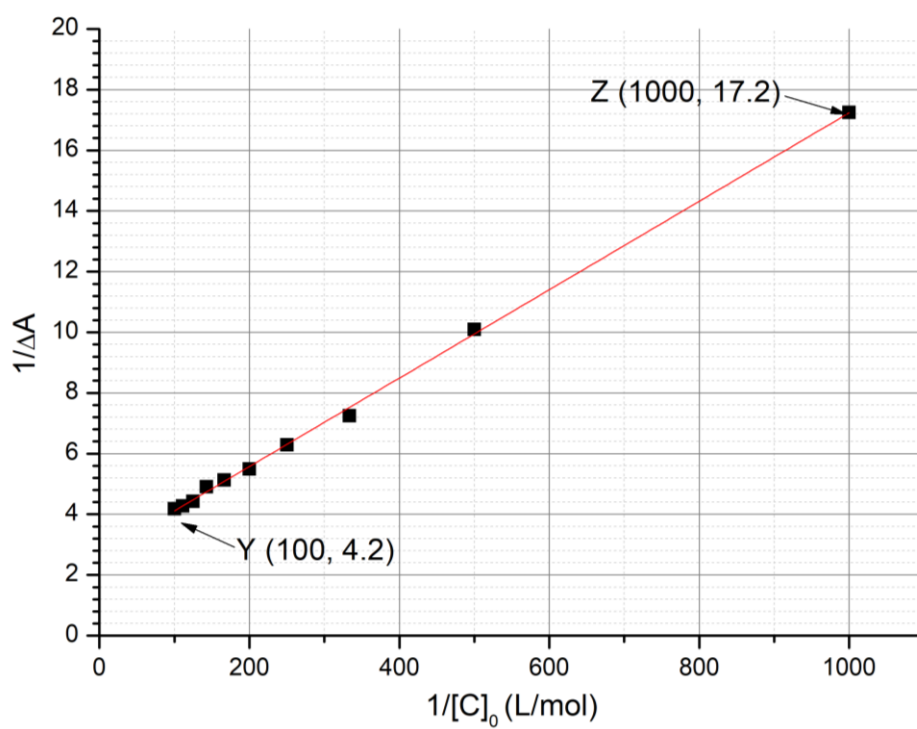
Izvod:

5. **Pokažite** da kada je **C** u velikom suvišku u odnosu na **M_{trans}** (tj. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ i **izrazite** β preko konstanti/konstante i početnih koncentracija.

Izvod:

$$\beta =$$

6. **Odredite** K_t koristeći eksperimentalno dobivenu krivulju (slika 3).



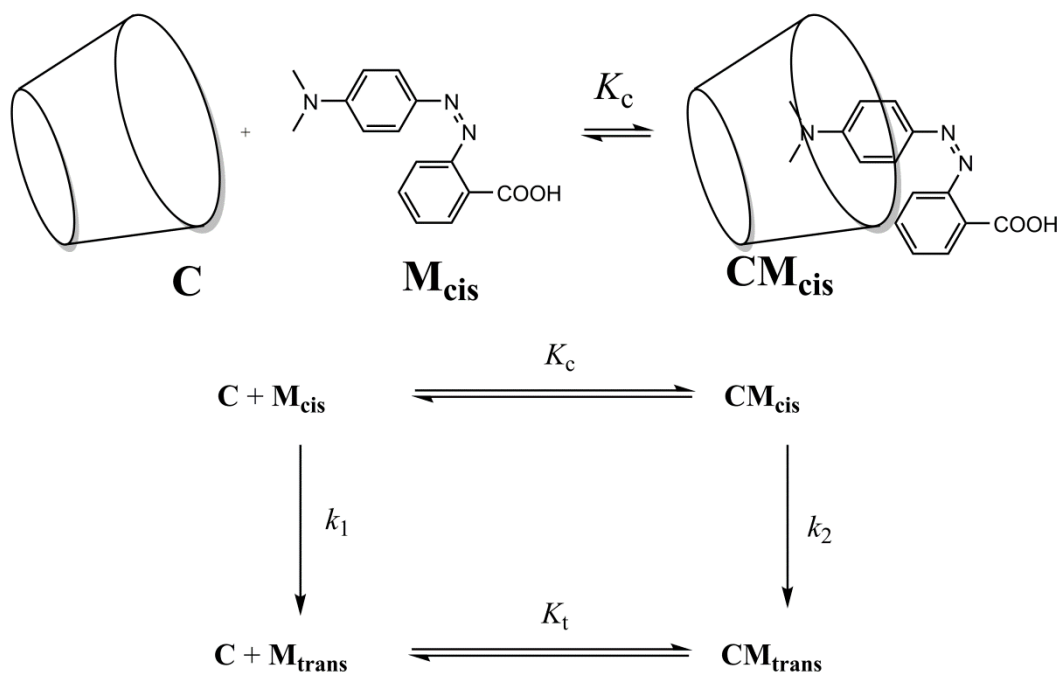
Slika 3 – Ovisnost $1/\Delta A$ o $1/[C]_0$.

Izračun:

$$K_t =$$

Određivanje konstante asocijacije K_c

U zadacima od 7 do 9, koristit ćemo se kinetičkim studijama kako bi odredili konstantu asocijacije K_c koja odgovara stvaranju inkluzijskog kompleksa s $\mathbf{M}_{\text{cis}}$, $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$. Uzorak koji sadrži samo $\mathbf{M}_{\text{trans}}$ je ozračen, čime se dobiva poznata količina $\mathbf{M}_{\text{cis}}$, $[\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (slobodan ili unutar inkluzijskog kompleksa) zatim se termički izomerizira u $\mathbf{M}_{\text{trans}}$. U odsutnosti $\mathbf{C}$, izomerizacija slijedi kinetiku prvog reda s konstantom brzine k_1 . Sve ravnoteže kompleksiranja su brže od procesa izomerizacije. Kinetička shema koja odgovara ovom eksperimentu prikazana je na slici 4.



Slika 4 – Kinetička shema izomerizacije $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ u prisutnosti $\mathbf{C}$.

Brzina nestanka r za ukupnu količinu $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ (slobodan i kompleksiran) definirana je kao:

$$r = k_1[\mathbf{M}_{\text{cis}}] + k_2[\mathbf{CM}_{\text{cis}}]$$

Eksperimentalno, r slijedi kinetiku prvog reda s konstantom brzine k_{obs} :

$$r = k_{\text{obs}}([\mathbf{M}_{\text{cis}}] + [\mathbf{CM}_{\text{cis}}])$$

7. **Pokažite** da je $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[\mathbf{C}]}{1 + K_c[\mathbf{C}]}$ i **izrazite** γ i δ preko poznatih konstanti/konstante.

Izvod:

$$\gamma =$$

i

$$\delta =$$

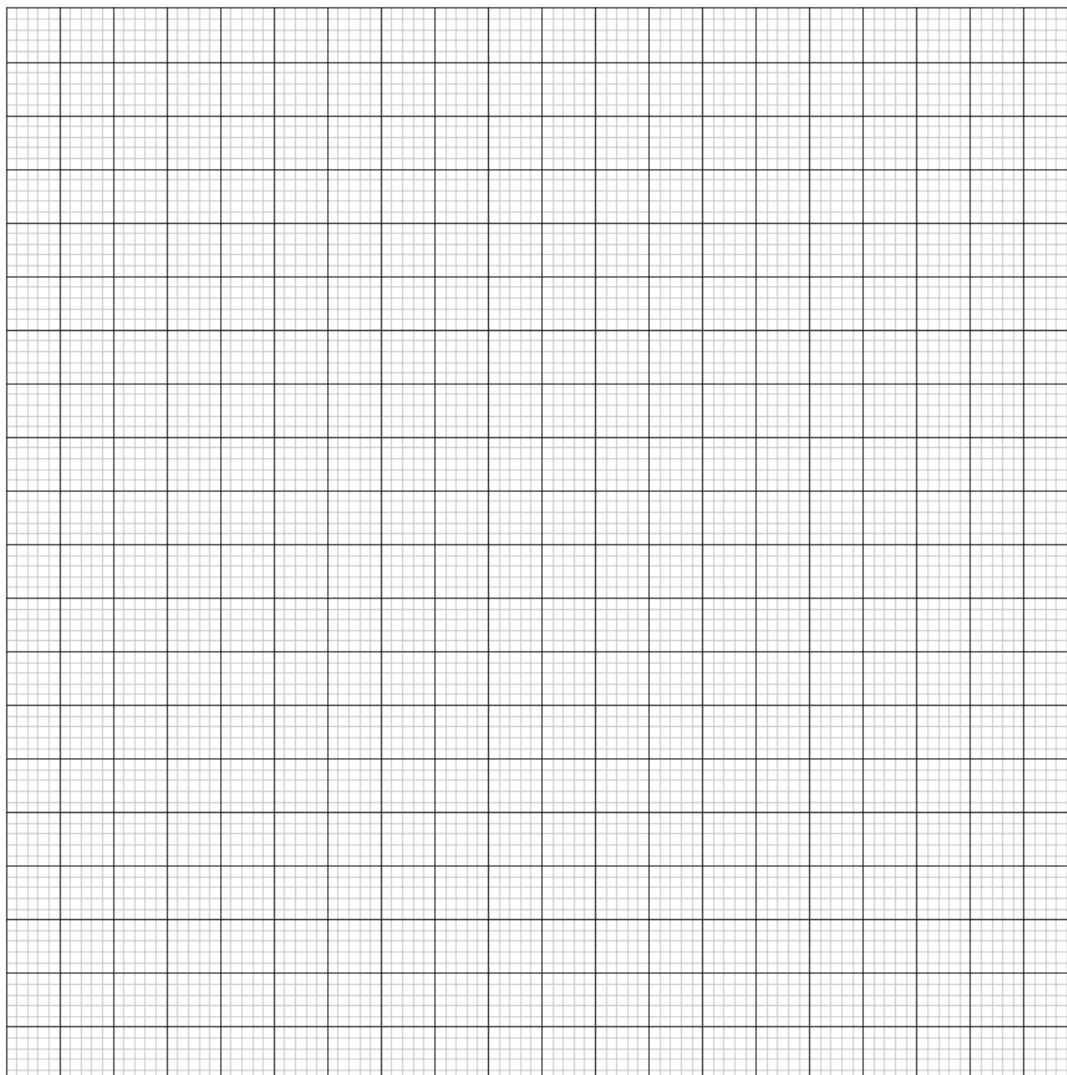
8. **Izaberite** uvjet(e) pri kojem se vrijeme poluživota $t_{1/2}$ vezano uz odgovarajuću k_{obs} može izraziti kao $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$ uz uvjet da je $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. Matematički **obrazložite** svoj odgovor.

- ☐ Vrlo spora izomerizacija $\mathbf{M}_{\text{cis}}$ unutar ciklodekstrina
☐ Vrlo spora izomerizacija slobodnog $\mathbf{M}_{\text{cis}}$
☐ $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$ je jako stabilan
☐ $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$ je jako stabilan

Izvod:

9. Pod pretpostavkom da su zadovoljeni uvjeti/uvjet u zadatku 8, **odredite** K_c pomoću linearne regresije koristeći podatke u donjoj tablici. Smijete koristiti kalkulator ili nacrtajte graf.

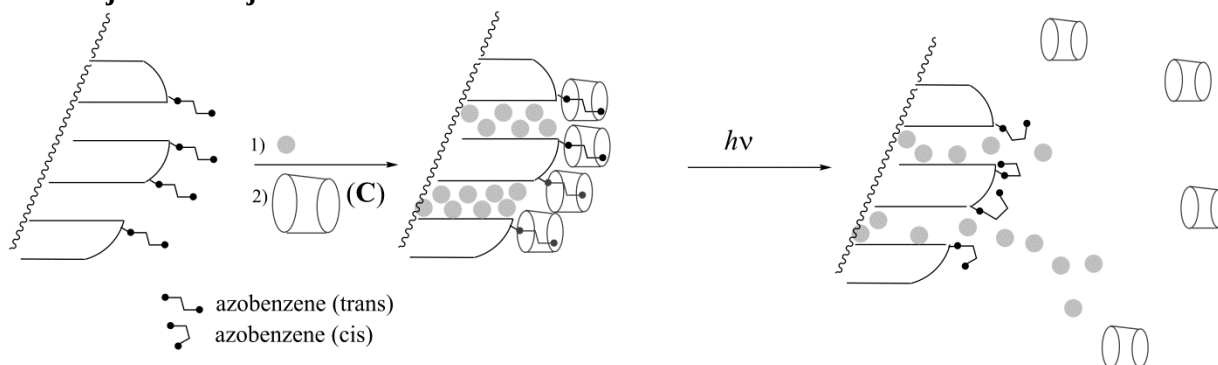
$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Jednadžba pravca dobivena linearnom regresijom:

$$K_c =$$

Stvaranje nanostrojeva



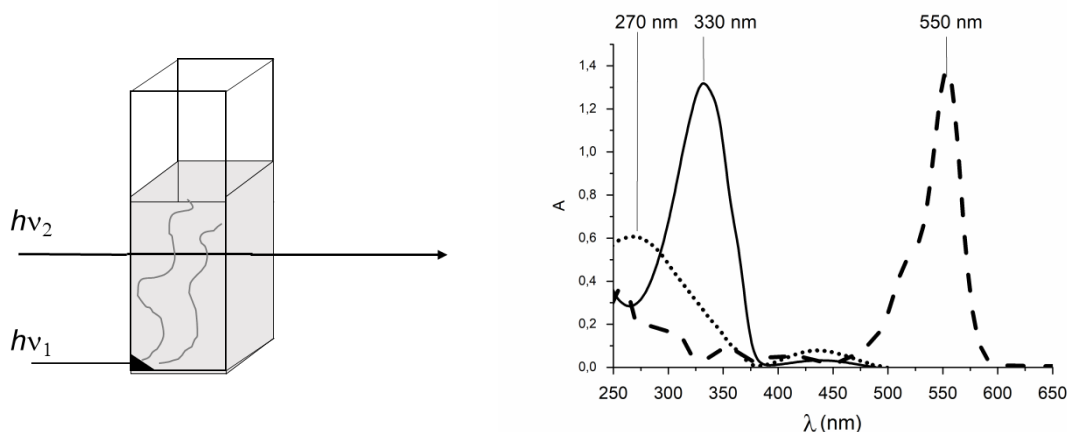
Slika 5 – Cijepanje azobenzen-ciklodekstrin inkluzijskog kompleksa inducirano svjetlom izazvanom izomerizacijom, što omogućuje isporuku boje (siva sfera).

Drugi azobenzenski spoj (za koji je $K_c \ll K_t$), u početku u *trans* obliku, kovalentno je vezan na silikagel (slika 5). Pore silikagela se pune bojom (rodamin B, sivi krugovi na slici 5). Nakon dodavanja C, stvara se inkluzijski kompleks koji blokira pore i sprječava otpuštanje boje.

10. **Izaberite** najprikladnije stanje (samo jedan izbor) tako da se pore na početku blokiraju u prisutnosti C, a boja se može osloboditi nakon ozračivanja.

- ☐ $K_t \gg 1$
☐ $K_t \gg 1$ i $K_c \ll 1$
☐ $K_t / K_c \ll 1$
☐ $K_t \gg 1$ i $K_c \gg 1$
☐ $K_c \ll 1$

Ovaj azobenzen-silika prah punjen bojom nalazi se u kutu kivete (slika 6) tako da prah ne može prijeći u otopinu. Prah se ozračuje na valnoj duljini λ_1 kako bi se pokrenulo otpuštanje boje iz pora (slika 5). Za praćenje ovog oslobađanja apsorpcijskom spektroskopijom mjeri se apsorpcija otopine na valnoj duljini λ_2 .



Slika 6 – Eksperimentalni postav koji se koristi za praćenje otpuštanja boje; desno: apsorpcijski spektri *trans*-azobenzena (puna linija), *cis*-azobenzena (točkasta crta) i rodamina B (isprekidana linija).

11. **Odredite** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Odredite** λ_2 .

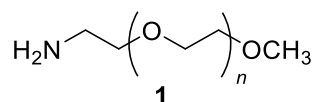
$\lambda_2 =$ nm

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Total
T6	Points	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Score										

Zadatak T6: Karakterizacija blok-kopolimera

Blok-kopolimeri, dobiveni iz različitih polimernih (blokova), imaju jedinstvena svojstva, kao što je npr. sposobnost samoorganiziranja. U ovom zadatku proučavamo sintezu i karakterizaciju takve makromolekule.

Proučavanje prvog bloka

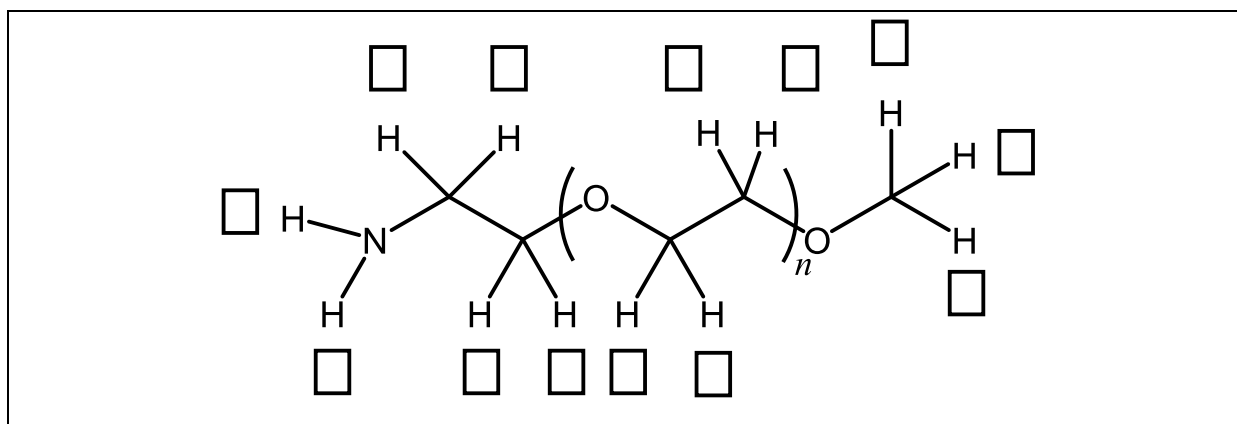


U prvom dijelu proučavamo vodotopljivi homopolimer **1** (α -metoksi- ω -aminopolietilenglikol). U ^1H NMR spektru spoja **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) prisutni su ovi signali:

Indeks	δ (ppm)	Površina signala
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Tablica 1, *u prisutnosti D_2O , signal pri 2.7 ppm nestaje.

13. **Pridružite** ^1H NMR signale (a, b, c, d) iz Tablice 1 odgovarajućim protonima. U prazne kućice na crtežu upišite a, b, c ili d.



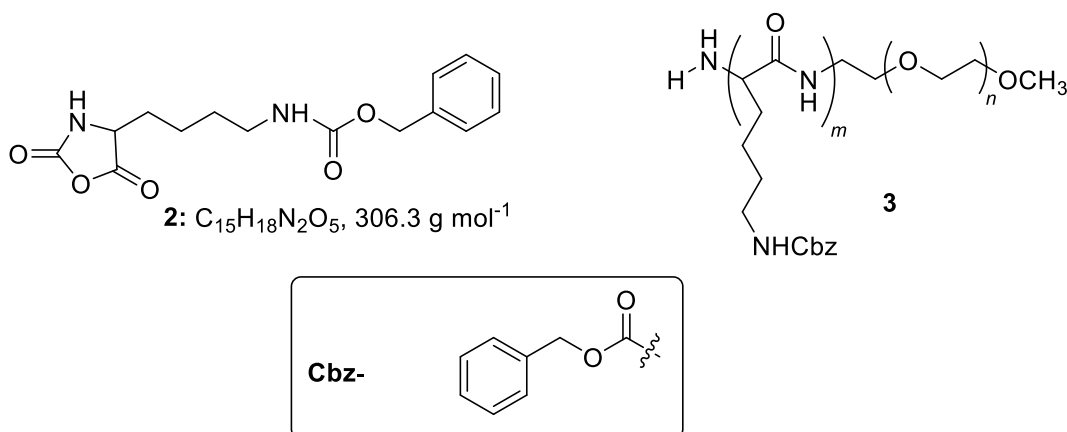
14. **Izrazite** prosječni stupanj polimerizacije n kao funkciju površine $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ NMR signala jedinice koja se ponavlja i površine A_{OCH_3} NMR signala krajnje metilne skupine. **Izračunajte** n .

$$n =$$

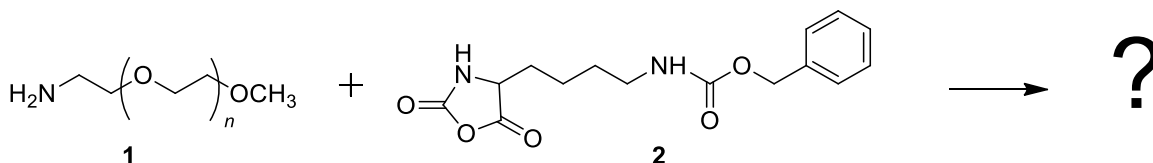
Ako ne možete izračunati n , u ostatku zadatka uzmite da je $n = 100$.

Proučavanje diblok-kopolimera

Reakcijom spojeva **1** i **2** (ϵ -(benziloksikarbonil)-lizin *N*-karboksianhidrid) nastaje blok-kopolimer **3**.

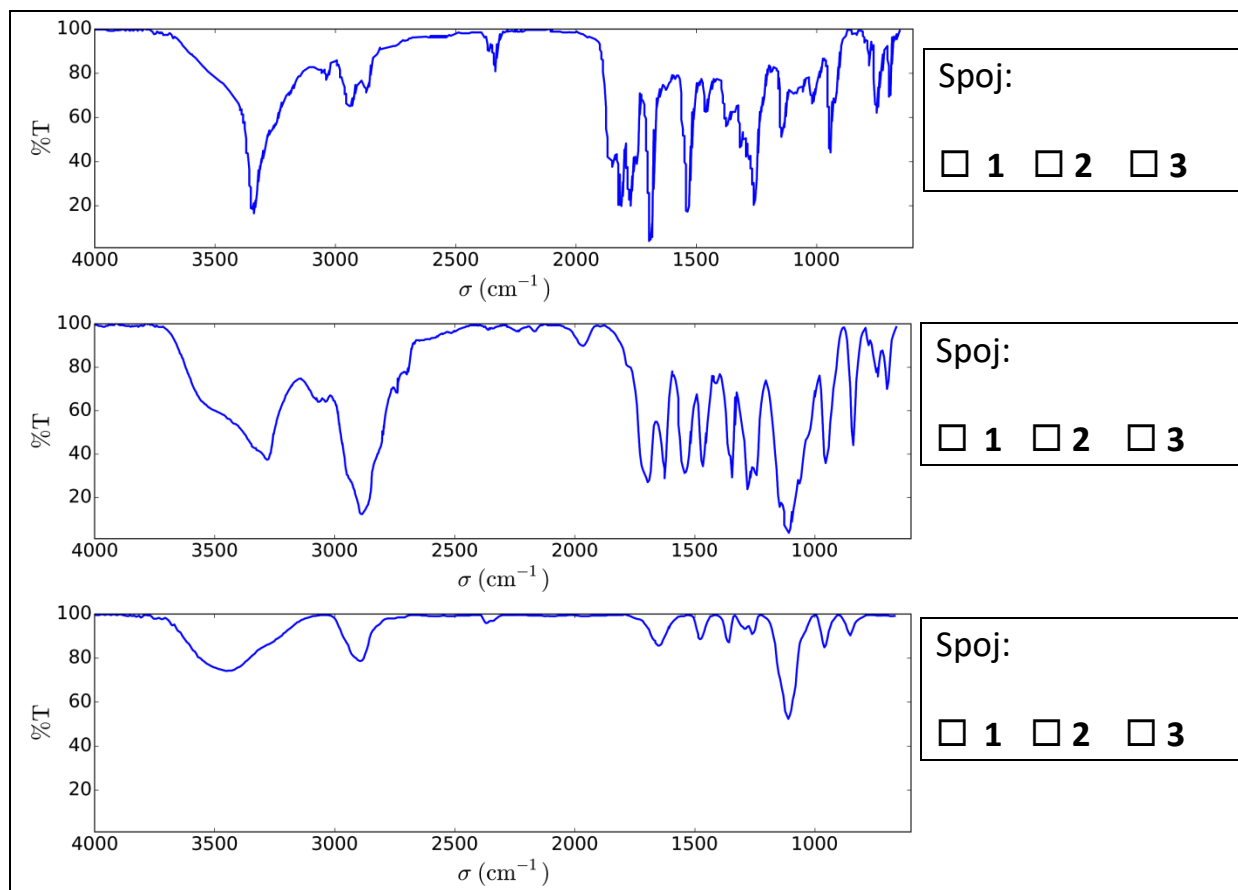


15. **Nacrtajte** intermedijer koji nastaje u prvom koraku, adicijom **1** na **2**. U drugom koraku nastaje plinoviti spoj **G**. **Nacrtajte** njegovu strukturu.

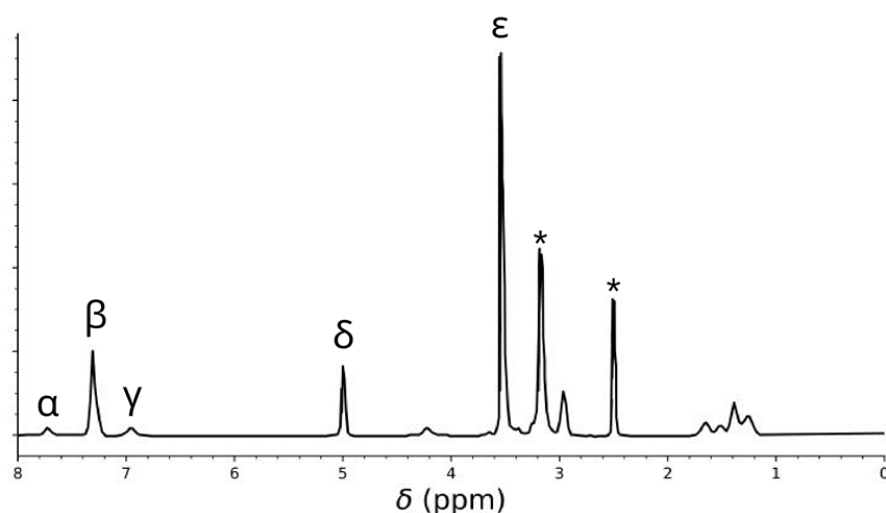


G:

16. Snimljeni su spektri u infracrvenom području (IR). **Odredite** koji spektar pripada spojevima **1**, **2** i **3**.



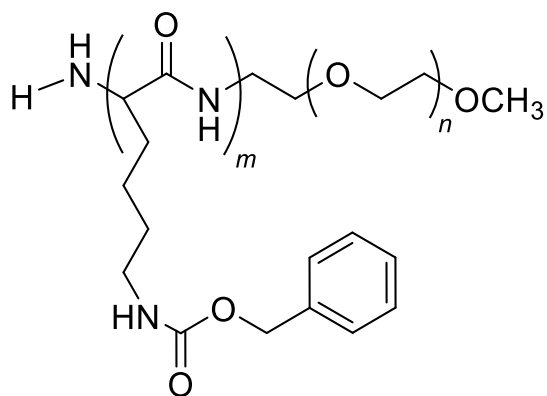
17. ^1H NMR spektar kopolimera **3** (u DMSO- d_6 , pri 60 °C, 500 MHz) prikazan je na slici 1. Koristeći pojedine ili sve NMR signale i površine signala iz tablice 2, **izračunajte** prosječnu brojnu molarnu masu (number average molar mass M_n), uzevši n iz pitanja 2. **Zaokružite** skupinu(e) prema kojoj ste računali i **označite** ih odgovarajućim simbolima (α , β ...).



Tablica 2

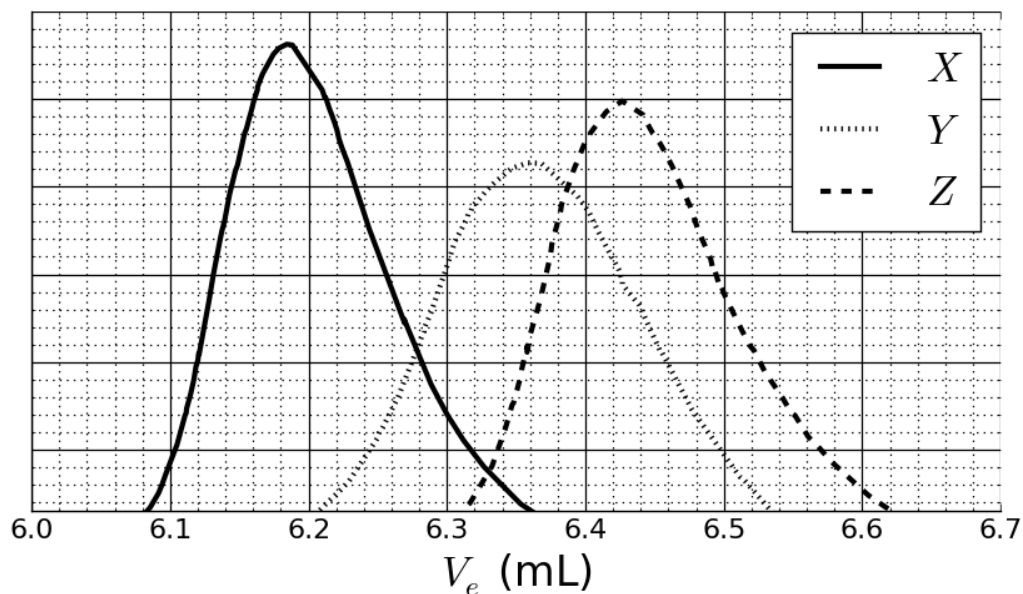
Signal	Površina
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

Slika. 1 – signali označeni sa * su signali od otapala i vode .



$M_n =$ kg mol⁻¹
 Rješenje prikazite na dva decimalna mjesta.

Reakcijom **1** i **2** na 40 °C nakon 20 h nastaje kopolimer **3a**, nakon 25 h **3b**, a nakon 30 h kopolimer **3c**. Rezultati kromatografije na temelju veličine čestica (size-exclusion chromatography, SEC) prikazani su na slici 2.



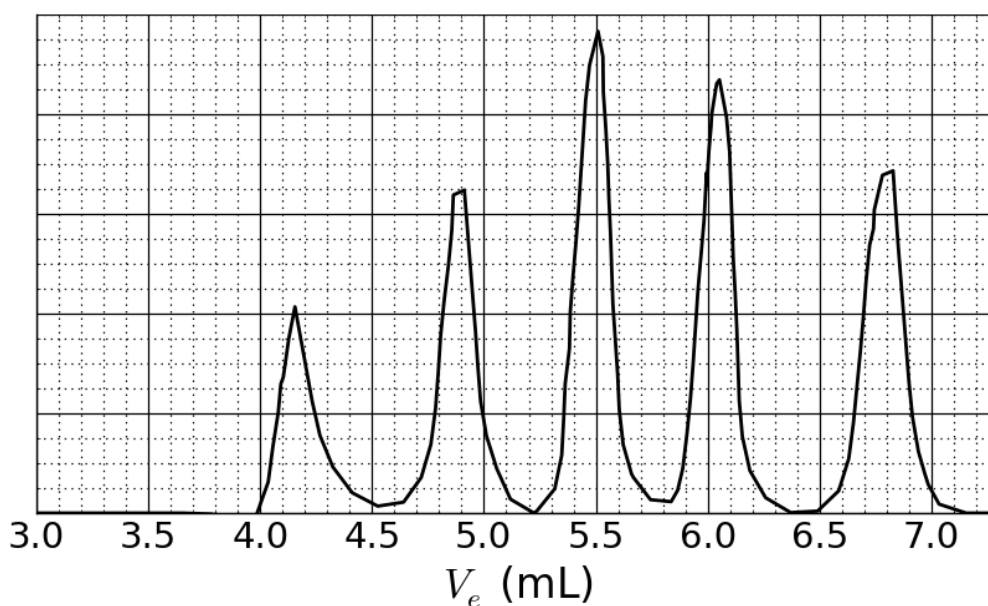
Slika 2 – SEC kromatogrami kopolimera **3a**, **3b** i **3c** kao funkcija elucijskog volumena, V_e .

18. **Odredite** koji signali iz slike 2 pripadaju pojedinim kopolimerima **3a**, **3b** i **3c**.

3a:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3b:	☐ X	☐ Y	☐ Z
3c:	☐ X	☐ Y	☐ Z

U svrhu kalibracije kromatograma, kromatografirana je smjesa standardnih polimera poznatih molarnih masa (3, 30, 130, 700 i 7000 kg mol⁻¹) (slika 3).

log vrijednost molarnih masa proporcionalna je elucijskom volumenu, V_e .

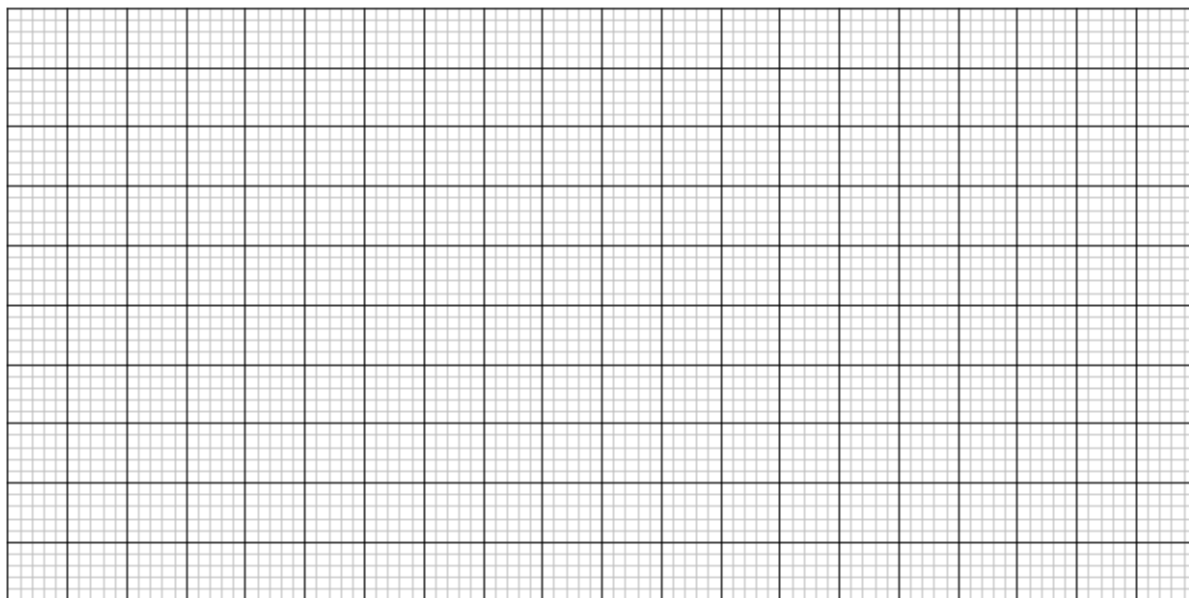


Slika 3 – SEC kromatogram smjese standardnih polimera.

19. Na temelju SEC krivulja iz Slika 2 i 3, **odredite** V_e polimera kojem pripada krivulja X i pomoću tog podatka **procijenite** stupanj polimerizacije m drugog bloka. **Prikažite** kako ste izračunali; možete koristiti kalkulator ili graf.

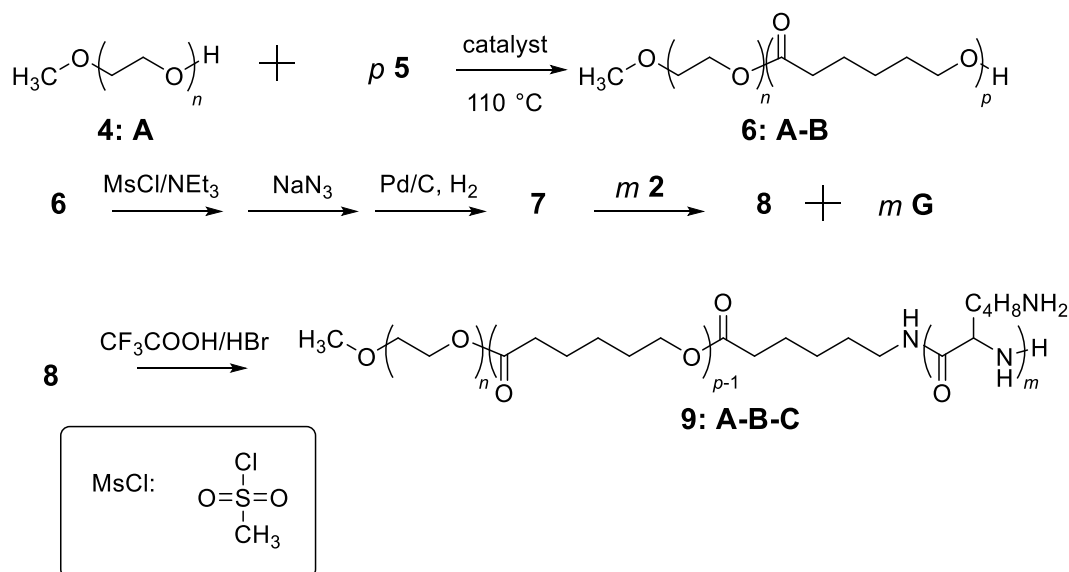
 $V_e =$

mL

 $m =$

Sinteza triblok-kopolimera

Za biološku primjenu važni su kopolimeri koji mogu stvarati micelle. Takav se triblock-kopolimer **9** može sintetizirati uvođenjem srednjeg bloka, **B**, koristeći monomer **5**.



20. **Nacrtajte** strukture spojeva **5**, **7** i **8**.

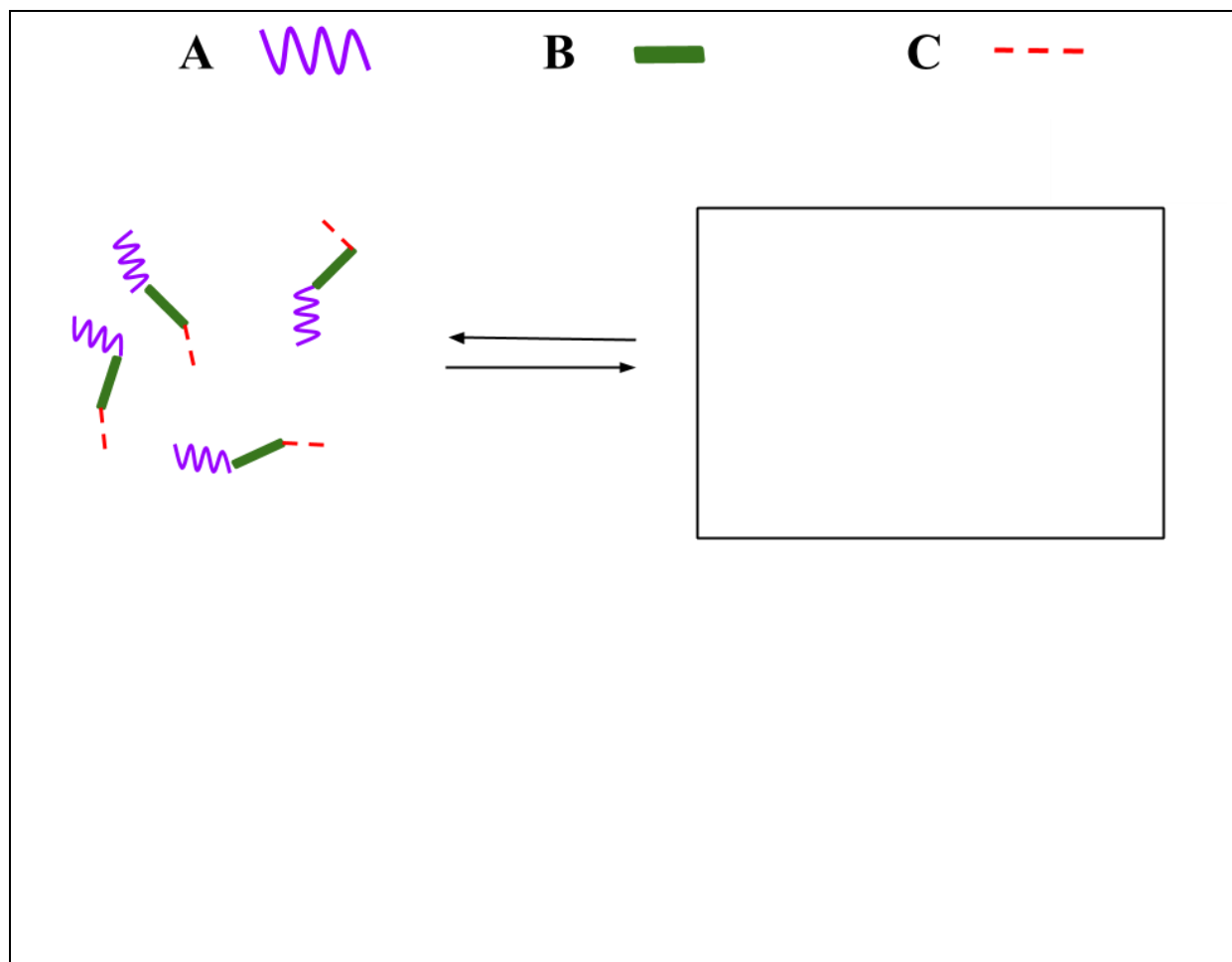
5 (nastaje samo **6:A-B**)

7 (u završnom koraku nastaje plinoviti produkt)

8

21. Amfipatski blok-kopolimeri, kao što je **9: A-B-C**, koriste se u farmaciji kao nosači lijekova, jer se u vodi (pH = 7) samoorganiziraju u micelle. Svakom pojedinom bloku u kopolimeru pridružite topljivost. **Nacrtajte** shemu micelle koja se sastoji od 4 polimerna lanca.

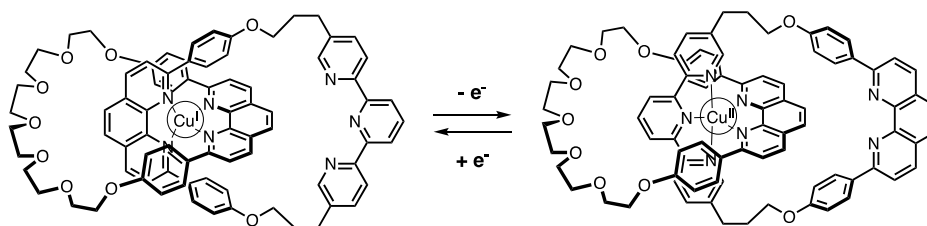
A:	☐ hidrofoban	☐ hidrofilan
B:	☐ hidrofoban	☐ hidrofilan
C:	☐ hidrofoban	☐ hidrofilan



Zadatak T7: Pomicanje prstena u [2]katenanu

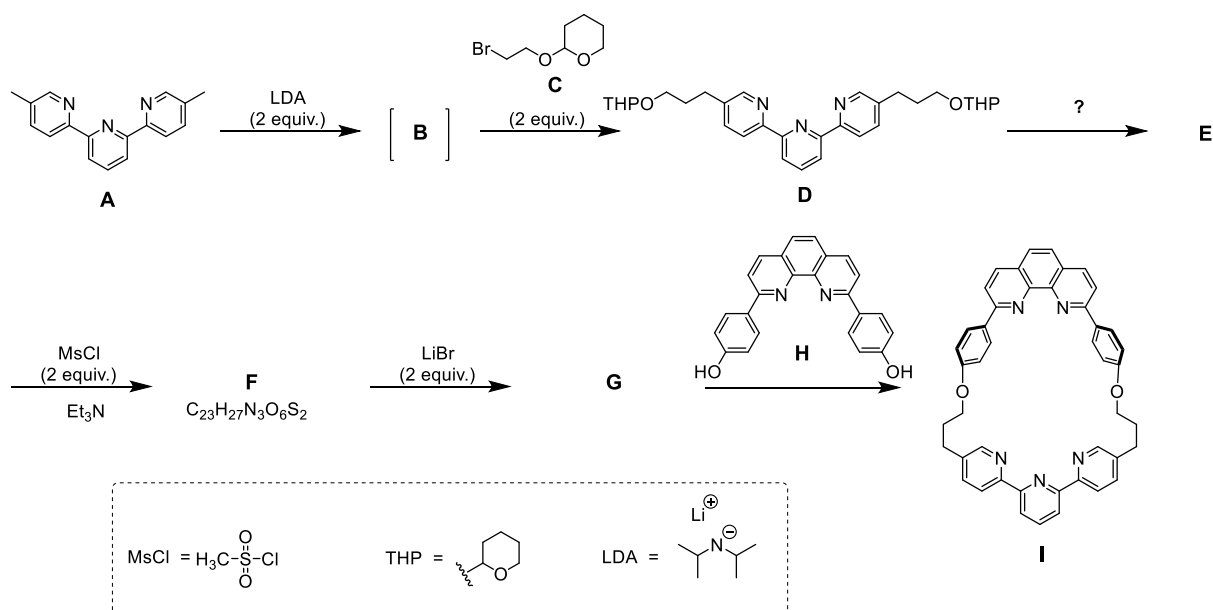
Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Total
T7 6%	Points	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Score												

Nobelovu nagradu za kemiju 2016. godine dobili su tri znanstvenika: J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart i B. L. Feringa "za dizajniranje i sintezu molekulskih strojeva". Jedan takav stroj je [2]katenan, molekula koja sadrži dva prstena spojena kao karike. U ovom katenanu, jedan makrocikl sadrži fenantrolin (bidentatni) ligand, a drugi sadrži dva liganda: fenantrolin i terpiridin (tridentatni ligand). Ion bakra je povezan koordinativnom vezom s jednim ligandom iz svakog makrocikla. Ovisno o oksidacijskom stanju bakra (+I ili +II), molekula zauzima dva oblika (slika 1).



Slika. 1 – Multi-stabilnost prstena u [2]katenanu.

Makrociklički spoj u katenanu sintetiziran je prema sljedećoj shemi:



22. **Nacrtajte** strukturnu formulu spoja **B**.

B

23. **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **E**, **F** i **G**.

E**F****G**

24. Koji su reakcijski uvjet(i) potrebni za dobivanje **E** iz **D**:

- ☐ H^+ , H_2O
- ☐ OH^- , H_2O
- ☐ NaBH_4 , CH_3OH
- ☐ H_2 , Pd/C , THF

25. U koju svrhu je korišten MsCl :

- ☐ kao odlazeća skupina
- ☐ kao zaštitna skupina
- ☐ kao deaktivirajuća skupina
- ☐ kao usmjeravajuća skupina

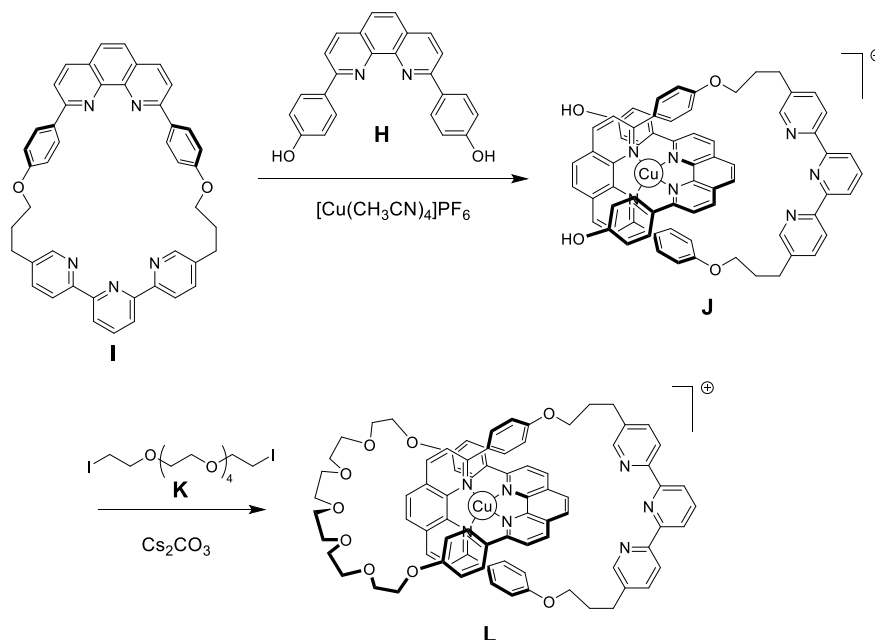
26. **G** je dobiven reakcijom **F** i LiBr u acetonu. Ta reakcija je:

- ☐ elektrofilna aromatska supstitucija
- ☐ nukleofilna aromatska supstitucija
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

27. **Nacrtajte** prijelazno stanje koraka koji određuje brzinu reakcije $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$ (3D prikaz). Izaberite samo jedan reakcijski centar. Glavni lanac označite s R.

Prijelazno stanje:

U sintezi [2]katenana **L** koriste se opet kompleksi bakra:



28. **Napišite** cijelu elektronsku konfiguraciju $\text{Cu}(0)$ u osnovnom stanju. Odredite oksidacijski broj iona bakra u kompleksu **J** i napišite elektronsku konfiguraciju tog (slobodnog) iona.

Elektronska konfiguracija $\text{Cu}(0)$:

Oksidacijski broj u **J**:

Elektronska konfiguracija iona Cu u **J**:

29. **Izaberite** koja je geometrija iona bakra u spoju **L**. Ako pretpostavimo da je oko iona bakra idealni geometrijski raspored, **nacrtajte** elektronske nivoe d orbitala u kristalnom polju. **Ispunite** dijagram orbitala. **Navedite** ukupni kvantni broj spina (S) za taj kompleks.

Geometrija Cu u **L** je:

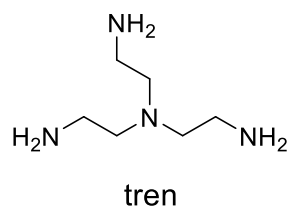
- ☐ oktaedarska
☐ tetraedarska
☐ kvadratna
☐ trigonska bipiramida

Cijepanje d orbitala i popunjavanje dijagrama:

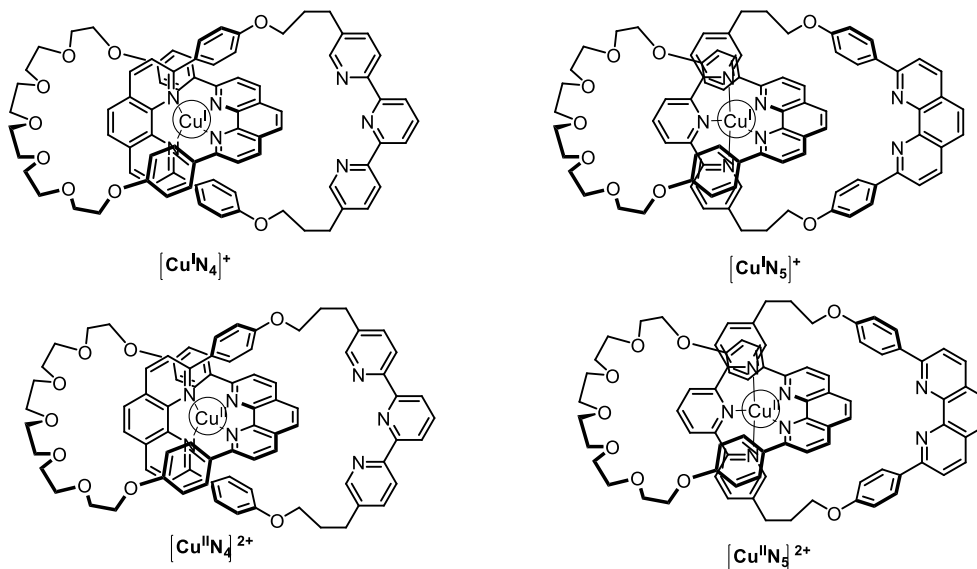
$$S =$$

30. Između ponuđenih spojeva **izaberite** onaj (one) koji može (mogu) istisnuti ion bakra iz kompleksa **L** da nastane slobodan [2]katenan:

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



U [2]katenanu **L**, ion bakra može biti u dva oksidacijska stanja (+I) ili (+II), a svaki od njih ima drugačiju koordinacijsku sferu (tetra-, odnosno penta-koordinaciju).



O stabilnosti Cu(I) kompleksa može se zaključiti ako se usporede elektronske konfiguracije kompleksa s elektronskom konfiguracijom odgovarajućeg plemenitog plina.

31. **Popunite** prazna mjesta s brojem ili kvačicom:

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleks ima ... elektrona u koordinacijskoj sferi metala.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleks ima ... elektrona u koordinacijskoj sferi metala.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ kompleks je ☐ više / ☐ manje stabilan nego $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ kompleks.

32. U prostor omeđen punom crtom **upišite** oznake odgovarajućeg kompleksa iz slike 2 i **popunite** niz.

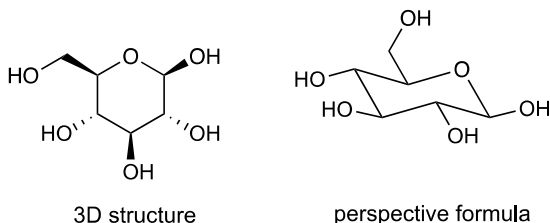
U prostor omeđen isprekidanom linijom upišite jedan od znakova:  (rotacija); $+e^-$; $-e^-$.

$[\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4]^+$	→	
↑		↓
	←	

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Total
T8 6%	Points	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Score																

Zadatak T8: Identifikacija i sinteza inozitola

U ovom zadatku, određujemo “3D strukturu” i “perspektivnu formulu” inozitola prema uzorku za β -glukozu na sljedećoj slici.



Inozitoli su cikloheksan-1,2,3,4,5,6-heksoli. Neki od njih, npr. *mio*-inozitol, uključeni su u nekoliko bioloških procesa.

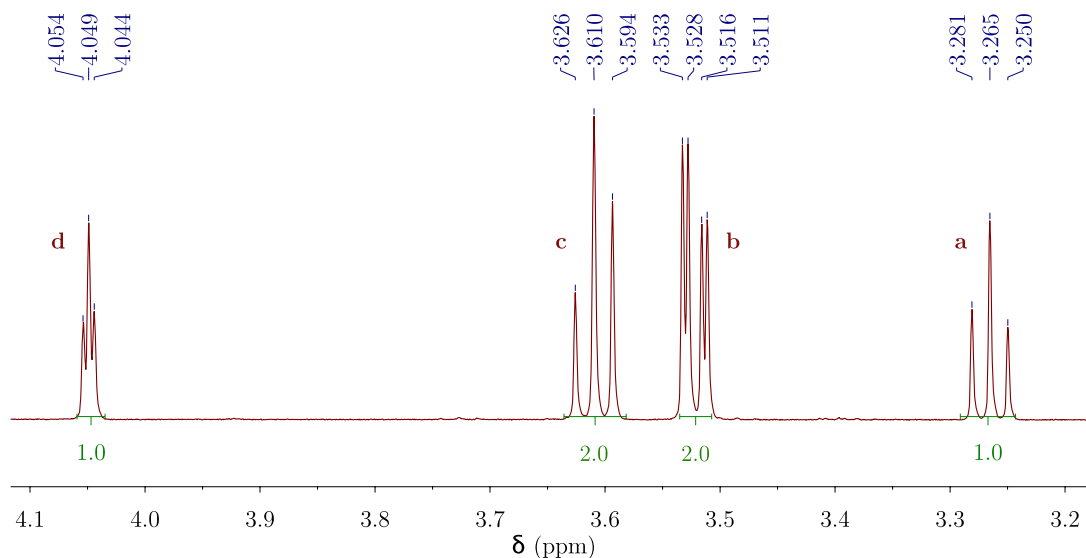
Struktura *mio*-inozitola

33. **Nacrtajte** strukturnu formulu inozitola bez stereokemijskih oznaka.

Postoji 9 različitih stereoizomera (uključujući enantiomere) inozitola.

34. **Nacrtajte** 3D strukture svih optički aktivnih stereoizomera.

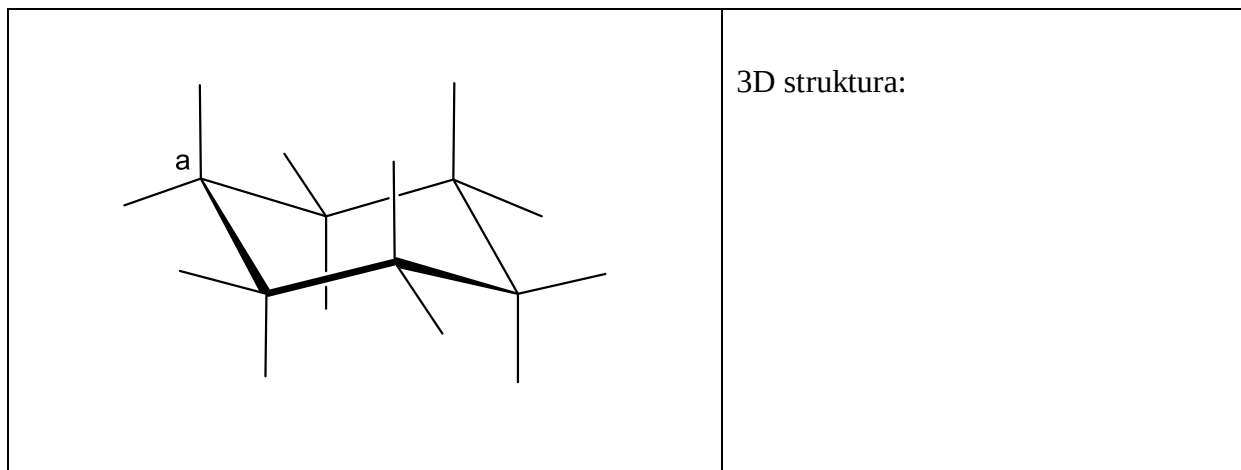
U ovom zadatku proučavamo strukturu *mio*-inozitola, koji pretežno postoji u jednoj konformaciji stolca. Njegova se struktura može odrediti pomoću ^1H NMR spektra. Dolje prikazani spektar snimljen je pri 600 MHz u D_2O . Nikakvi drugi signali ne postoje. Ispod svakog signala označen je integral.



35. **Napišite** molekulsku formulu glavnog sastojka *mio*-inozitola prema broju atoma vodika iz ^1H NMR spektra.

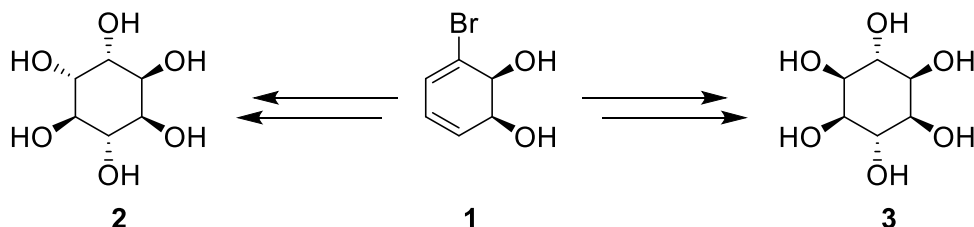
36. Na temelju broja signala i integrala, **odredite** broj ravnina simetrije u toj molekuli.

37. **Dovršite** crtež najstabilnijeg konformera *mio*-inozitola. Označite svaki atom vodika odgovarajućim slovom (**a**, **b**, c ili **d**) prema NMR spektru. Proton **a** mora biti na ugljiku **a**. **Nacrtajte** njegovu 3D strukturu.



Sinteza inozitola

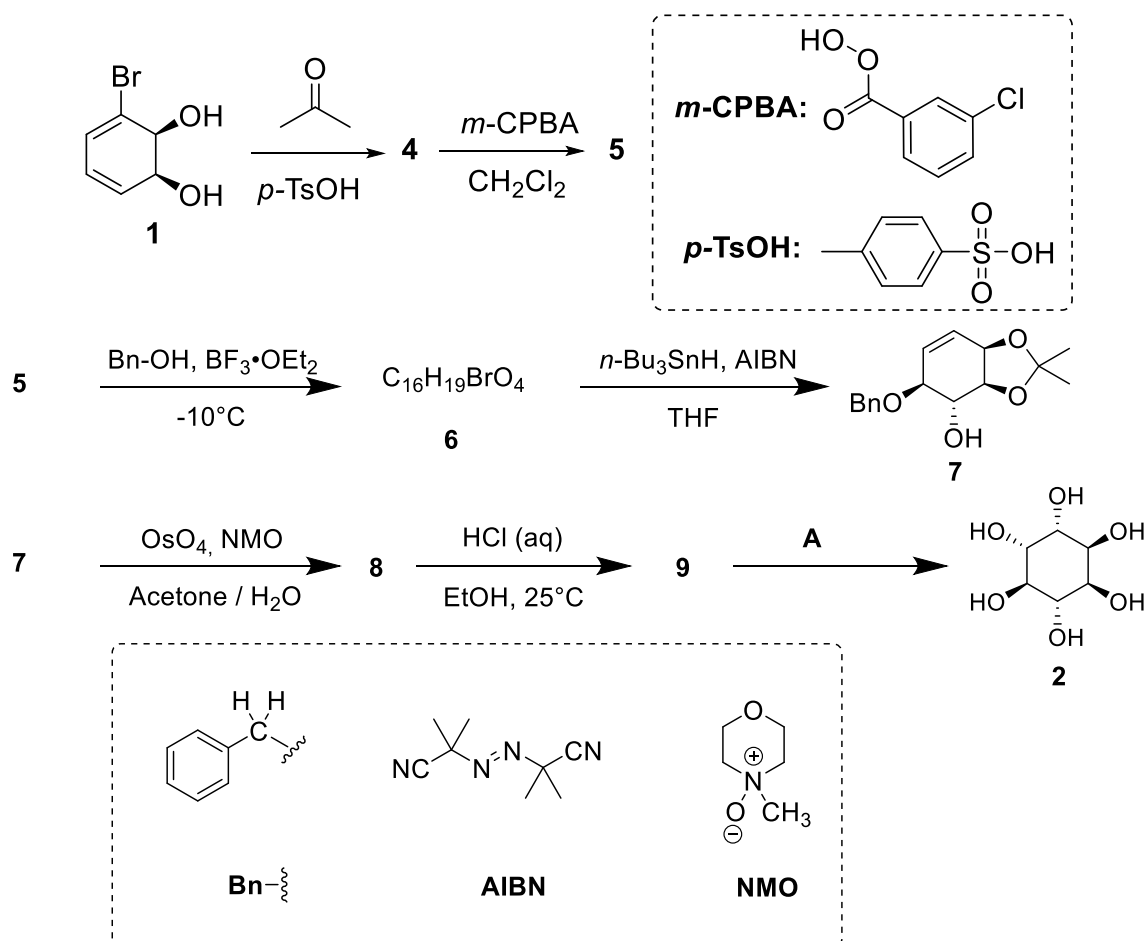
Za medicinske svrhe potrebno je sintetizirati velike količine inozitol fosfata. Proučavat ćemo sintezu inozitola **2** iz bromdiola **1**.



38. Koji je(su) ispravan odnos(i) između **2** i **3**.

- ☐ enantiomeri
☐ epimeri
☐ diastereomeri
☐ atropoizomeri

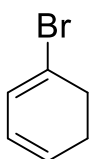
Inozitol **2** se može dobiti iz spoja **1** u 7 koraka.



39. **Nacrtajte** 3D strukturu spoja **4**.

4

40. Reakcija kojom nastaje **5** zbiva se na dvostrukoj vezi s najvećom elektronskom gustoćom. Promotrite donju strukturu 1-brom-1,3-cikloheksadiena, koji je dio strukture spoja **4**. **Zaokružite** dvostruku vezu s najvećom elektronskom gustoćom. Na posebnoj formuli **prikažite** elektronske učinke nastale zbog prisutnosti broma.



41. **Nacrtajte** 3D strukturu glavnog diastereomera **5**.

5

42. **Koliko** ukupno stereoizomera spoja **5** može nastati ovom sintezom, polazeći od enantiomerno čistog spoja **1**?

43. U koraku **5** $\rightarrow$ **6**, može nastati drugi produkt **6'** iste molekulske formule. **Nacrtajte** 3D strukturne formule spojeva **6** i **6'**.

6

6'

44. **Nacrtajte** 3D strukture glavnih diastereomera **8** i **9**.

8	9
---	---

45. **Izaberite** reakcijske uvjete **A** za dobivanje **2**.

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

46. Ako brom nije prisutan u spoju **1**, osim spoja **2**, nastaje još jedan stereoizomer. Ako uzmemo da se stereoselektivnost reakcija tijekom sinteze ne mijenja i da naredni koraci imaju isti broj ekvivalenata kao za spoj **2**, **nacrtajte** 3D strukturu tog stereoizomera i **odredite** njegov odnos sa spojem **2**.

- ☐ enantiomeri
☐ epimeri
☐ diastereoisomeri
☐ atropoizomeri

47. U sintezi **2** iz **1** izaberite u kojem se koraku (koracima) uklanjaju zaštitne ili usmjeravajuće skupine.

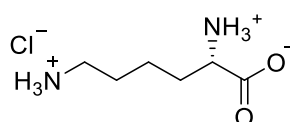
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Problem	Question	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Total
T9 7%	Points	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Score														

Zadatak T9: Sinteza levobupivakaina

Part I.

Lokalni anestetik bupivakain (registriran kao Markain) nalazi se na listi esencijalnih lijekova Svjetske zdravstvene organizacije. Iako se lijek koristi kao racemična smjesa, jedan enantiomer, levobupivakain, manje je kardiotoksičan i sigurniji nego racemat. Levobupivakain se može sintetizirati iz aminokiseline L-lizina.



L-Lysine hydrochloride

48. **Odredite** apsolutnu konfiguraciju stereogenog centra u L-lizin hidrokloridu i potkrijepite odgovor tako da napišete redoslijed prioriteta.

Konfiguracija:	Prioritet 1 > 2 > 3 > 4:
☐ R ☐ S	

49. Prefiks L u L-lizin odnosi se na relativnu konfiguraciju. **Izaberite** ispravnu tvrdnju:

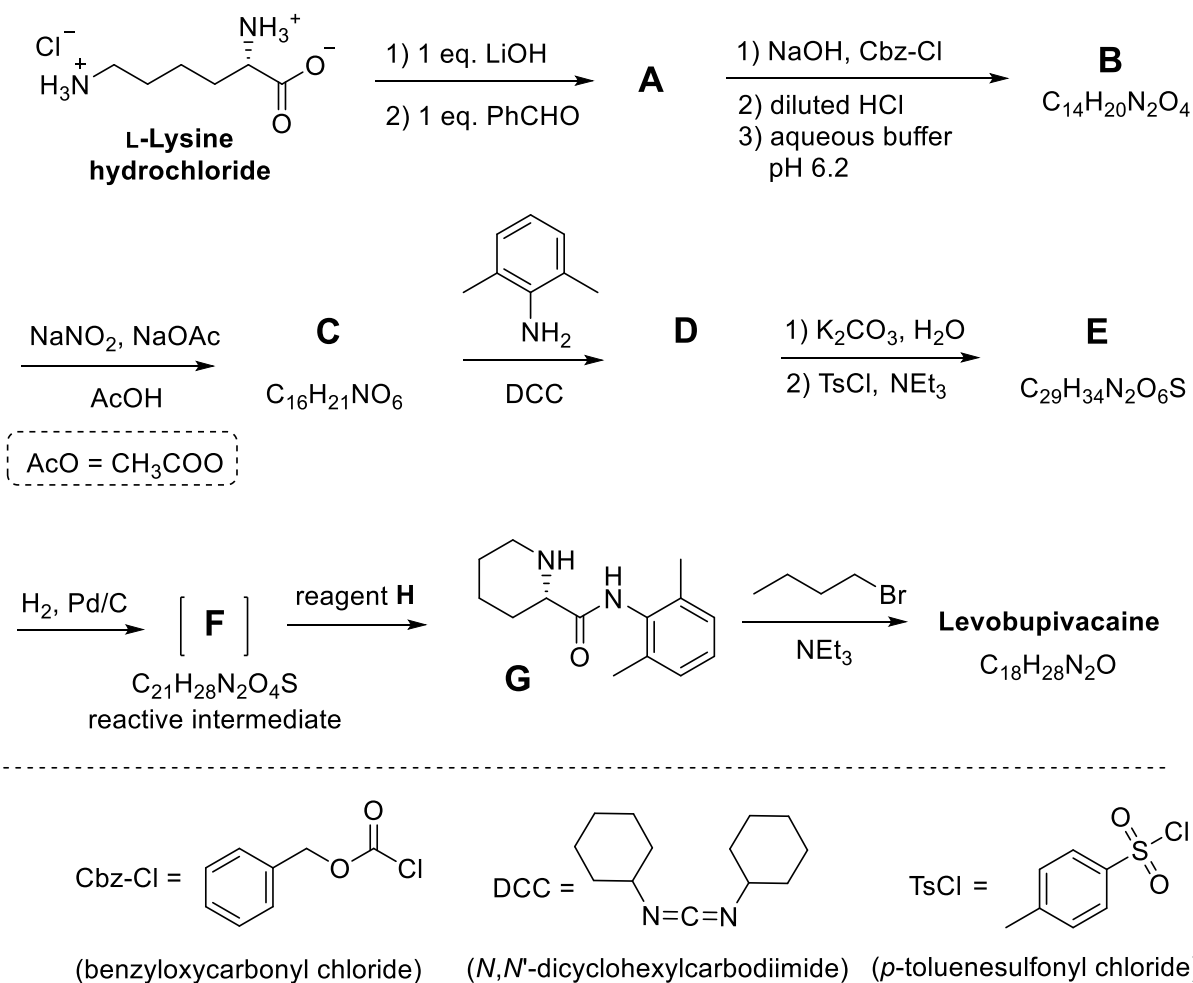
- ☐ Sve prirodne L-aminokiseline su lijevoskretne.
- ☐ Prirodne L-aminokiseline mogu biti lijevo- ili desnoskretne.
- ☐ Sve prirodne L-aminokiseline su (S).
- ☐ Sve prirodne L-aminokiseline su (R).

Vrlo često potrebno nam je da samo jedna amino skupina u L-lizinu reagira. Cu^{2+} sol uz suvišak vodene otopine hidroksida može selektivno maskirati jednu amino skupinu. Nakon stvaranja kompleksa, samo je amino skupina koja nije u kompleksu na raspolaganju za reakcije.

50. Ako uzmemo u obzir da se L-lizin ponaša kao bidentatni ligand i da se dvije molekule L-lizina koordinativno vežu na jedan ion Cu^{2+} u prisutnosti vodene otopine hidroksida, **nacrtajte** strukturu intermedijarnog kompleksa.

Kompleks

Srećom, u sintezi levobupivakaina koja je dolje prikazana, ta ista amino-skupina reagira i bez soli Cu^{2+} .



Od sada možete koristiti kratice navedene u gornjoj shemi.

51. **Nacrtajte** strukturu spoja **A**, vodeći računa o stereokemiji.

A

52. Transformacija L-lizina u **A** je (**izaberite** točan odgovor(e)):

- ☐ enantioselektivna reakcija
☐ enantiospecifična reakcija
☐ regioselektivna reakcija.

53. **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **B–F**, uključujući stereokemijske značajke.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	C $C_{16}H_{21}NO_6$
D	E $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

54. Koja je uloga DCC-a u koraku **C** → **D**?

- ☐ zaštita amino skupine
- ☐ zaštita hidroksilne skupine
- ☐ aktivacijsko sredstvo za nastajanje amidne veze.

55. TsCl u sintezi omogućava:

- ☐ nukleofilnu supstituciju amino skupine
- ☐ elektrofilnu supstituciju amino skupine
- ☐ nukleofilnu supstituciju hidroksilne skupine
- ☐ elektrofilnu supstituciju hidroksilne skupine.

56. **Označite** sve moguće reagense koji se mogu iskoristiti kao reagens **H**:

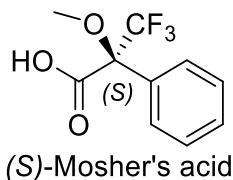
- | | |
|---|---|
| ☐ razrijeđena HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ razrijeđena KMnO ₄ | ☐ razrijeđena NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

57. **Nacrtajte** strukturu levobupivakaina, uključujući stereokemijske značajke.

Levobupivakain C₁₈H₂₈N₂O

Dio II.

Sinteza levobupivakaina zahtjeva enantiomerno čisti L-lizin. Opća metoda određivanja enantiomerne čistoće aminokiselina je prevođenje u amide pomoću Mosherove kiseline (vidi strukturu (S) izomera).



58. **Nacrtajte** strukturu amida koji nastaje ako α-amino skupina L-lizina reagira s (S)-Mosherovom kiselinom. Jasno prikažite stereokemiju svakog pojedinog kiralnog centra.

59. **Koliko produkata** nastaje iz racemičnog lizina i (S)-Mosherove kiseline (uzmite da je derivatizirana samo α-amino skupina lizina)?

- | |
|--|
| ☐ dva diastereomera
☐ četiri diastereomera
☐ racemična smjesa dvaju enantiomera.
☐ Četiri spoja: dva enantiomera i dva diastereomera. |
|--|

60. **Izaberite** metod(e) koje se mogu uotrijebiti za kvantitativno određivanje enantiomerne čistoće nakon derivatizacije s (S)-Mosherovom kiselinom:

- | |
|--|
| ☐ NMR spektroskopija
☐ Tekućinska kromatografija
☐ Masena spektrometrija
☐ UV-vis spektroskopija. |
|--|