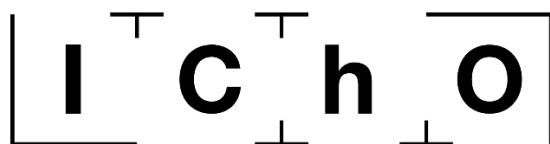


# TEORETIČNI TEST



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

Delajmo znanost skupaj!

2019-07-26

2018  
ANNÉE DE  
LA CHIMIE  
de l'école à l'université  
2019

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

## Splošna navodila

- Ta test ima 61 strani.
- Začneš po ukazu Start.
- Na voljo imaš 5 ur.
- Vsi rezultati in odgovori morajo biti jasno zapisani s kemičnim svinčnikom v ustrezne okvirčke. Karkoli bo zapisano zunaj okvirčkov, ne bo ocenjeno.
- Za kracanje uporabi zadnjo stran listov za odgovore. Vendar upoštevaj, da karkoli napišeš izven predvidenih okvirčkov, ne bo ocenjeno.
- Uporabi le kemični svinčnik in kalkulator, ki si ju dobil.
- Na zahtevo lahko dobiš originalno angleško verzijo nalog.
- Če moraš zapustiti prostor (stranišče ali prigrizki), dvigni ustrezni IChO kartonček. Prišel bo nadzornik.
- Za izbirna vprašanja: če želiš spremeniti odgovor, počrni okvirček za odgovor, in zatem zraven nariši nov prazen okvirček za ta odgovor.
- Nadzornik te bo opozoril 30 minut pred ukazom Stop.
- Z delom prenehaj takoj po komandi Stop. Če nadaljuješ še  $\frac{1}{2}$  minute ali več, boš dobil nič točk.
- Po ukazu Stop vstavi svoj test nazaj v kuverto, in počakaj na svojem mestu. Nadzornik bo zalepil kuverto, in jo odnesel.

# SREČNO!

## Vsebina

Teoretični test vsebuje 9 neodvisnih nalog. Utež za vsako in stran v testu sta navedeni v spodnji tabeli.

|                                                           |      |       |
|-----------------------------------------------------------|------|-------|
| Naloga T1: Neskončno globoka potencialna jama in butadien | (6%) | p. 8  |
| Naloga T2: Proizvodnja vodika z razcepom vode             | (7%) | p. 13 |
| Naloga T3: Zgodba o srebrovem kloridu                     | (5%) | p. 19 |
| Naloga T4: Od smodnika do odkritja joda                   | (7%) | p. 24 |
| Naloga T5: Kompleksi za izgradnjo nanostrojev             | (8%) | p. 31 |
| Naloga T6: Karakterizacija blok-kopolimera                | (8%) | p. 40 |
| Naloga T7: Gibanje obroča v [2]katenanu                   | (6%) | p. 48 |
| Naloga T8: Identifikacija in sinteza inozitola            | (6%) | p. 53 |
| Naloga T9: Sinteza levobupivakaina                        | (7%) | p. 58 |

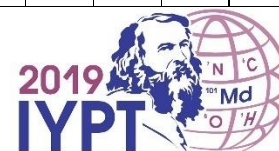
**Fizikalne konstante in enačbe**

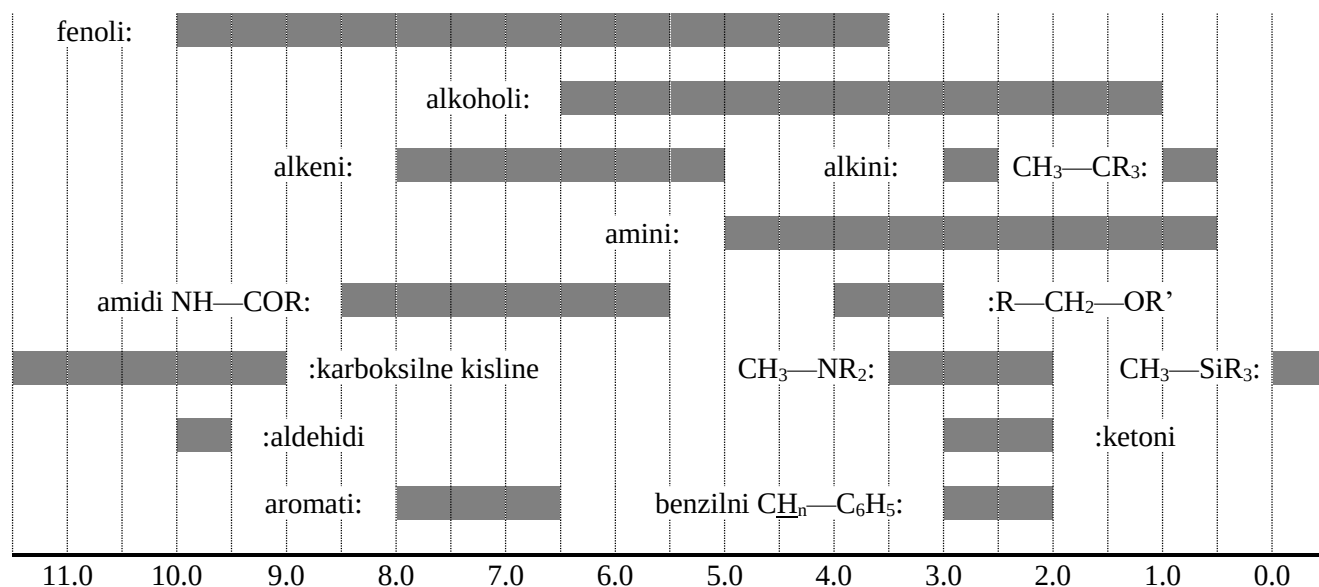
V nalogah uporabimo namesto aktivnosti kar ustrezne koncentracije z enoto  $\text{mol L}^{-1}$ . Nadaljnja poenostavitev je ta, da je opuščena standardna koncentracija  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

|                                                                                                                |                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Avogadrova constant:                                                                                           | $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$                                       |
| Splošna plinska konstanta:                                                                                     | $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$                                      |
| Standardni tlak:                                                                                               | $p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$                                        |
| Atmosferski tlak:                                                                                              | $P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ |
| Ničla Celzijeve skale:                                                                                         | 273.15 K                                                                           |
| Faradayeva konstanta:                                                                                          | $F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$                                         |
| Watt:                                                                                                          | $1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$                                                 |
| Kilowatna ura:                                                                                                 | $1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$                                         |
| Planckova konstanta:                                                                                           | $h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$                                            |
| Hitrost svetlobe v vakuumu:                                                                                    | $c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$                                            |
| Elementarni naboj:                                                                                             | $e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$                                              |
| Electron-volt:                                                                                                 | $1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$                                   |
| Electrična moč:                                                                                                | $P = \Delta E \times I$                                                            |
| Izkoristek moči:                                                                                               | $\eta = P_{\text{obtained}}/P_{\text{applied}}$                                    |
| Planck-Einsteinova enačba:                                                                                     | $E = hc/\lambda = h \nu$                                                           |
| Splošna plinska enačba:                                                                                        | $pV = nRT$                                                                         |
| Gibbsova prosta energija (prosta entalpija):                                                                   | $G = H - TS$                                                                       |
|                                                                                                                | $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$                                               |
|                                                                                                                | $\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$                                    |
|                                                                                                                | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$                                         |
| Reakcijski kvocient $Q$ za reakcijo<br>$a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$ | $Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$                  |
| Henderson–Hasselbalchova enačba:                                                                               | $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$                  |
| Nernst–Petersonova enačba:                                                                                     | $E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$                                                |
| kjer je $Q$ reakcijski kvocient za<br>redukcijo v polčlenu                                                     | at $T = 298 \text{ K}$ , $\frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$             |
| Beer–Lambertov zakon:                                                                                          | $A = \epsilon lc$                                                                  |
| Integrirani hitrostni zakoni:                                                                                  |                                                                                    |
| - Ničelni red:                                                                                                 | $[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$                                                   |
| - Prvi red:                                                                                                    | $\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$                                             |
| - Drugi red:                                                                                                   | $1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$                                               |
| Razpolovni čas za reakcijo prvega reda:                                                                        | $\frac{\ln 2}{k}$                                                                  |
| Številsko povprečje molske mase $M_n$ :                                                                        | $M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$                                          |
| Masno povprečje molske mase $M_w$ :                                                                            | $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$                                    |
| Indeks polidisperznosti $I_p$ :                                                                                | $I_p = \frac{M_w}{M_n}$                                                            |

## Periodni system elementov

|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|--|-------------------|--|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1                 |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   | 18                |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 1<br>H<br>1.008   |  | 2                 |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   | 13                | 14                | 15                | 16                | 17                | 2<br>He<br>4.003  |                   |                   |
| 3<br>Li<br>6.94   |  | 4<br>Be<br>9.01   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |                   |                   |
| 11<br>Na<br>22.99 |  | 12<br>Mg<br>24.31 |  | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 19<br>K<br>39.10  |  | 20<br>Ca<br>40.08 |  | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 37<br>Rb<br>85.47 |  | 38<br>Sr<br>87.62 |  | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 55<br>Cs<br>132.9 |  | 56<br>Ba<br>137.3 |  | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 87<br>Fr<br>-     |  | 88<br>Ra<br>-     |  | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    | 118<br>Og<br>-    |                   |                   |                   |                   |               |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 57<br>La<br>138.9 | 58<br>Ce<br>140.1 | 59<br>Pr<br>140.9 | 60<br>Nd<br>144.2 | 61<br>Pm<br>- | 62<br>Sm<br>150.4 | 63<br>Eu<br>152.0 | 64<br>Gd<br>157.3 | 65<br>Tb<br>158.9 | 66<br>Dy<br>162.5 | 67<br>Ho<br>164.9 | 68<br>Er<br>167.3 | 69<br>Tm<br>168.9 | 70<br>Yb<br>173.0 | 71<br>Lu<br>175.0 |
|                   |  |                   |  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 89<br>Ac<br>-     | 90<br>Th<br>232.0 | 91<br>Pa<br>231.0 | 92<br>U<br>238.0  | 93<br>Np<br>- | 94<br>Pu<br>-     | 95<br>Am<br>-     | 96<br>Cm<br>-     | 97<br>Bk<br>-     | 98<br>Cf<br>-     | 99<br>Es<br>-     | 100<br>Fm<br>-    | 101<br>Md<br>-    | 102<br>No<br>-    | 103<br>Lr<br>-    |



**$^1\text{H}$  NMR****Kemijski premiki vodika (enota ppm / TMS)****H-H sklopitvene konstante (enota Hz)**

| Tip vodika                                                       | $ J_{ab} $ (Hz)                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$                                | 4-20                                                                                            |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C}—\text{CR}_2\text{H}_b$             | 2-12<br>prosta rotacija: 6-8<br>ax-ax (cikloheksan): 8-12<br>ax-eq ali eq-eq (cikloheksan): 2-5 |
| $\text{R}_2\text{H}_a\text{C}—\text{CR}_2—\text{CR}_2\text{H}_b$ | prosta rotacija: < 0.1<br>sicer pa (toga): 1-8                                                  |
| $\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$                               | <i>cis</i> : 7-12<br><i>trans</i> : 12-18                                                       |
| $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_a\text{H}_b$                       | 0.5-3                                                                                           |
| $\text{H}_a(\text{CO})—\text{CR}_2\text{H}_b$                    | 1-3                                                                                             |
| $\text{RH}_a\text{C}=\text{CR}—\text{CR}_2\text{H}_b$            | 0.5-2.5                                                                                         |

eq = ekvatorialna, ax = aksialna

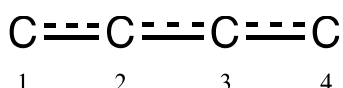
**IR spectroscopy table**

| Vibrational mode                 | $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub> (bending)        | 1480-1440                    | medium       |
| CH <sub>3</sub> (bending)        | 1465-1440; 1390-1365         | medium       |
| C—O—C (stretching)               | 1250-1050                    | strong       |
| C—OH (stretching)                | 1200-1020                    | strong       |
| NO <sub>2</sub> (stretching)     | 1600-1500; 1400-1300         | strong       |

| Naloga<br>T1<br>6% | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8   | 9   | 10 | 11 | Total |
|--------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|-----|-----|----|----|-------|
|                    | Točke     | 3 | 4 | 4 | 2 | 3 | 2 | 2 | 4.5 | 2.5 | 3  | 3  | 33    |
|                    | Rezultat  |   |   |   |   |   |   |   |     |     |    |    |       |

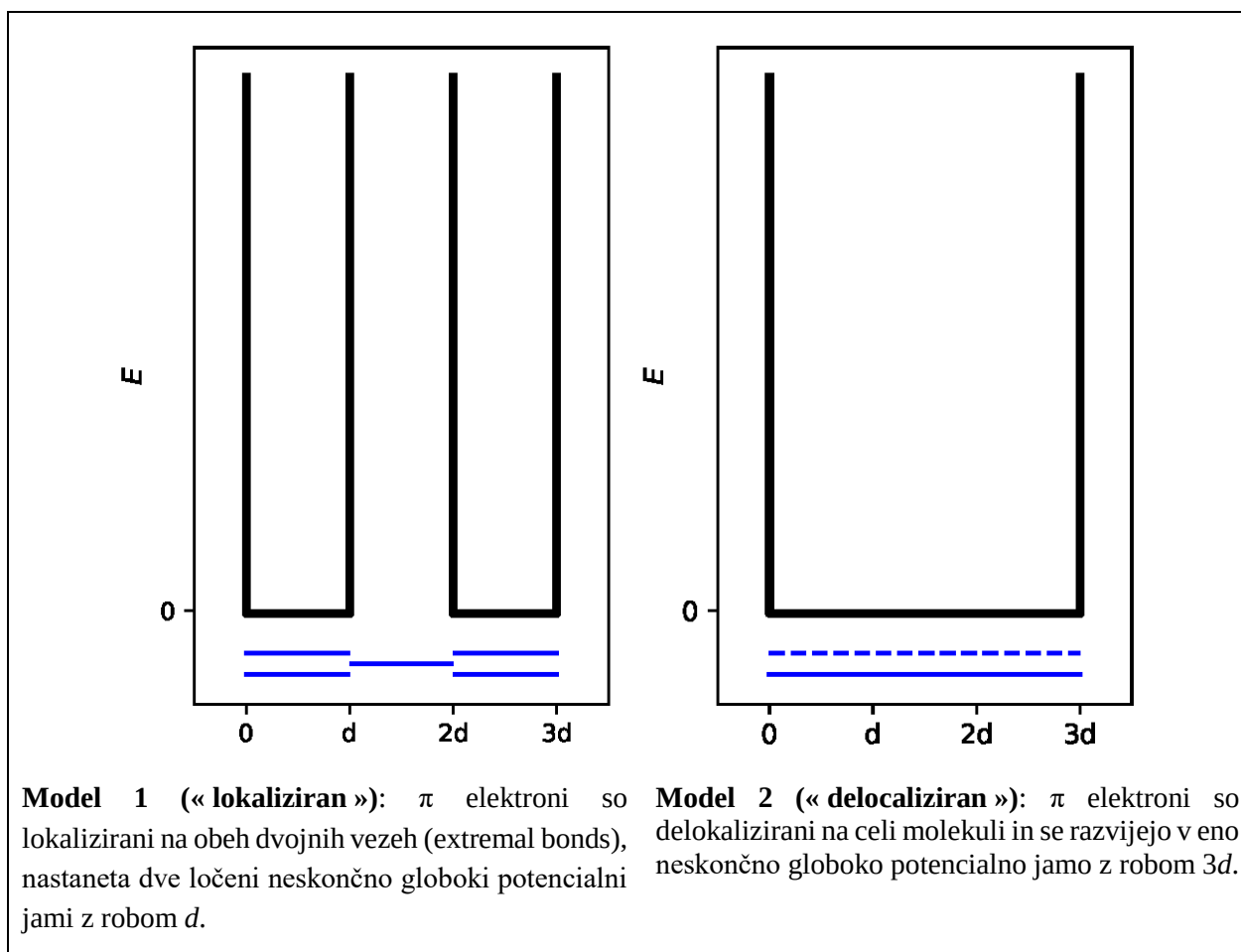
## Naloga T1: Neskončno globoka potencialna jama in butadien

Molekulo buta-1,3-diena pogosto pišemo  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , kjer se enojna in dvojna vez izmenjujeta. Vendar pa njegova kemijska reaktivnost ni konsistentna s tem opisom;  $\pi$  elektroni so porazdeljeni vzdolž treh vezi:



Ta system lahko predstavimo z 1D škatlo (to je neskončno globoka potencialna jama), kjer so elektroni prosti. Energija elektrona v neskončno globoki potencialni jami z robom  $L$  je:  $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$ , kjer je  $n$  pozitivno število, **različno od nič**.

- Poglejmo dva različna modela. **Nariši** na slikah najmanj tri energijske nivoje z najnižjo energijo  $E_n$  **za vsak model** v ustrezni diagram, in pokaži, kako se relativni energijski nivoji razlikujejo znotraj modela in med modeloma.





2. **Razvrsti**  $\pi$  elektrone za model 1 v v prejšnji diagram in **izrazi** celotno energijo  $\pi$  sistema v modelu 1 kot funkcijo  $h$ ,  $m_e$  in  $d$ .

$$E(1) =$$

3. **Razvrsti**  $\pi$  elektrone za model 2 v v prejšnji diagram in **izrazi** celotno energijo  $\pi$  sistema v modelu 2 kot funkcijo  $h$ ,  $m_e$  in  $d$ .

$$E(2) =$$

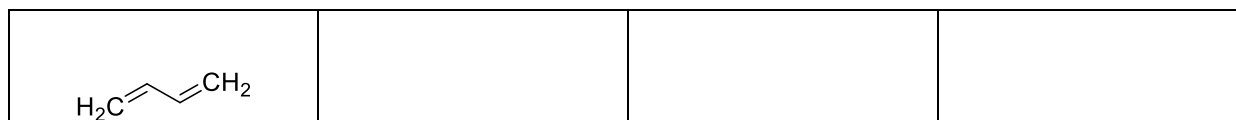
Konjugacijska energija je celotna energija dejanskega  $\pi$  sistema, minus vsota energij molekul etilena, ki imajo enako število elektronov.

4. **Izpelji** konjugacijsko energijo  $\Delta E_c$  butadiena kot funkcijo  $h$ ,  $m_e$  in  $d$ .

$$\Delta E_c =$$

Modela 1 in 2 sta preveč preprosta. V nadaljevanju bo predstavljen nov model.

5. **Nariši** tri druge resonančne strukture butadiena z uporabo Lewisove notacije.



Da bi upoštevali velikost ogljikovih atomov, bomo model 2 modificirali v model 3, kot sledi:

- novi rob potencialne jame je  $L$  in je lociran med absciso 0 in  $L$ ;
- ogljikovi atomi so locirani na naslednjih pozicijah na abscisi:  $L/8$ ,  $3L/8$ ,  $5L/8$  in  $7L/8$ .

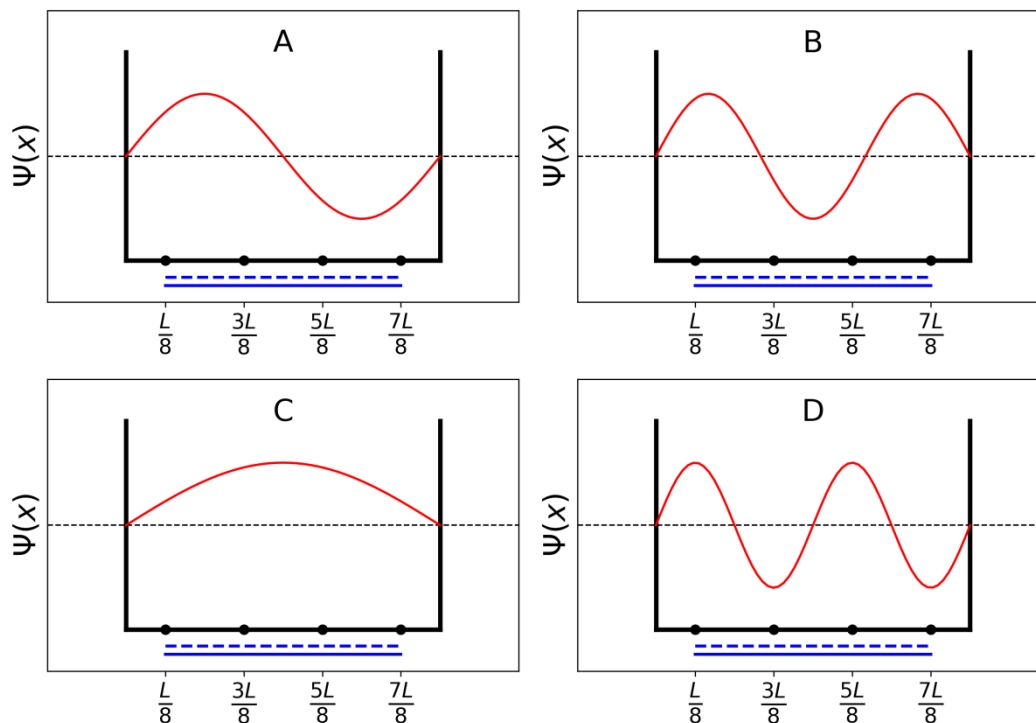
Za vsak nivo  $n$  je  $\pi$  valovna funkcija enaka:

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

Gostota  $\pi$  elektronov za sistem z  $N$   $\pi$  elektroni pa je:

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

Štiri  $\pi$  valovne funkcije, ki ustrezajo molekulskim orbitalam  $\pi$  sistema, so narisane spodaj (v poljubnem vrstnem redu).



6. **Razvrsti** energije štirih  $\pi$  valovnih funkcij ( $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  in  $E_D$ ).

$< \quad < \quad <$

7. **Napiši** črke (A, B, C or D) orbital, ki so napolnjene z elektroni v butadienu.

8. Za model 3, **napiši** vrednosti  $\pi$  valovnih funkcij  $\psi_n$  v odvisnosti od  $L$  za zasedene nivoje na položajih 0,  $L/4$  in  $L/2$ , in sicer za  $n = 1$  in  $n = 2$ .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

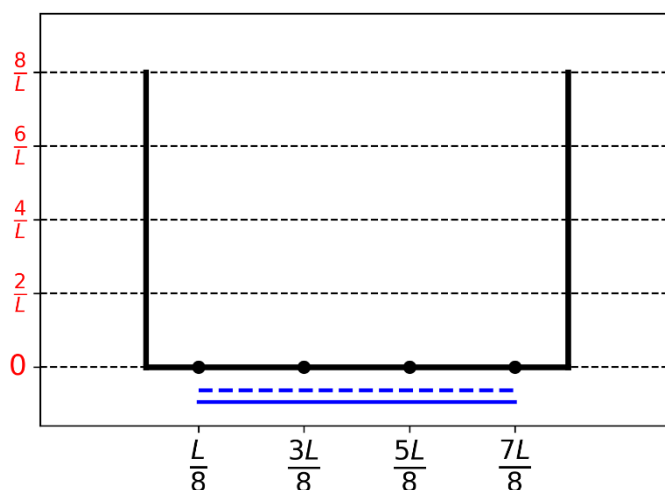
9. Za model 3, **napiši** vrednosti za  $\pi$  elektronsko gostoto na položajih 0,  $L/4$  in  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nariši** krivuljo za  $\pi$  elektronsko gostoto med 0 in  $L$ .



11. **Razvrsti** naslednje CC vezi (B1, B2, ..., B5) glede na naraščajočo dolžino, pri čemer uporabi simbola = ali <:

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

| Naloga | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Skupaj |
|--------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
| T2     | Točke     | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 6 | 4 | 1 | 8 | 2  | 34     |
| 7%     | Rezultat  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |        |

## Naloga T2: Proizvodnja vodika z razcepom vode

### Podatki:

| Snov                                               | H <sub>2</sub> (g) | H <sub>2</sub> O(l) | H <sub>2</sub> O(g) | O <sub>2</sub> (g) |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )         | 0                  | -285.8              | -241.8              | 0                  |
| $S_m^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ) | 130.6              | 69.9                | 188.7               | 205.2              |

Molekularni vodik (H<sub>2</sub>) se lahko uporablja kot alternativa gorivom, ki emitirajo ogljikov dioksid. Zato sta zniževanje stroškov proizvodnje vodika in okoljski vpliv predmet mnogih raziskav. Obetajoč kandidat za to tehnologijo je razcep vode.

1. **Napiši** urejeno enačbo reakcije za razcep tekoče vode, pri čemer za vodo uporabi stehiometrični koeficient 1.

2. Z uporabo navedenih termodinamskih podatkov **pokaži z računom**, ali je ta reakcija termodinamsko ugodna pri 298 K ali ne.

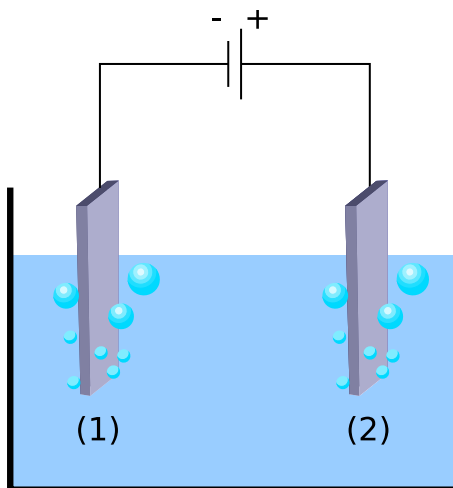
Računi:

Reakcija termodinamsko ugodna?

☐ Da

☐ Ne

Razcep vode lahko poteka elektrokemijsko, kjer uporabimo dve elektrodi v nakisani vodni kopeli, ki sta priključeni na vir enosmerne napetosti (Slika 1). Pri tem se na obeh elektrodah razvijajo mehurčki plina.



Slika 1 – Elektrokemijski člen za elektrolizo vode.

3. **Napiši** urejeno elektrokemijsko reakcijo, ki poteka na vsaki elektrodi.

Na elektrodi (1):

Na elektrodi (2):

4. Z uporabo samo navedenih termodinamskih podatkov (ali vprašanja 2), **izpelji** pogoj glede vira napetosti med elektrodama  $\Delta E_{\text{applied}}$ , glede na  $\Delta E_{\text{th}}$  (ki jo je treba **izračunati**), ki mora biti izpolnjen, da bi bil proces termodinamsko ugoden pri 298 K, če so vsi reaktanti in produkti v svojih standardnih stanjih. **Označi s križcem** pravi pogoj, in **izračunaj** številsko vrednost na tri decimalna mesta.

Račun:

- ☐  $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$   
☐  $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ , kjer je  $\Delta E_{\text{th}} = \dots\dots\dots$  V (podaj na 3 decimalna mesta)  
☐  $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$

*Če nisi mogel izračunati  $\Delta E_{\text{th}}$ , uporabi vrednost 1.200 V v nadaljnjih računih.*

Eksperimentalno je potrebna višja napetost za razcep vode. Za dano Pt katodo je minimalna napetost  $\Delta E_{\text{min}}$ , ki je potrebna, da poteče razcep vode, odvisna od vrste anode, kot kaže spodnja tabela:

| Anoda                          | $\Delta E_{\text{min}}$ (V) |
|--------------------------------|-----------------------------|
| IrO <sub>x</sub>               | 1.6                         |
| NiO <sub>x</sub>               | 1.7                         |
| CoO <sub>x</sub>               | 1.7                         |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.9                         |

Razlika med  $\Delta E_{\text{min}}$  in  $\Delta E_{\text{th}}$  je odgovorna za izgube pri procesu.

5. **Napiši** enačbo za izkoristek moči  $\eta_{\text{elec}}$  (del moči, ki se porabi za razcep vode) v odvisnosti od  $\Delta E_{\text{th}}$  in  $\Delta E_{\text{min}}$ . Če predpostaviš isto vrednost električnega toka  $I$ , **izračunaj** izkoristek moči za elektrolizo vode, ko je bila uporabljena Pt katoda in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anoda. **Zapiši** najbolj učinkovito anodo.

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

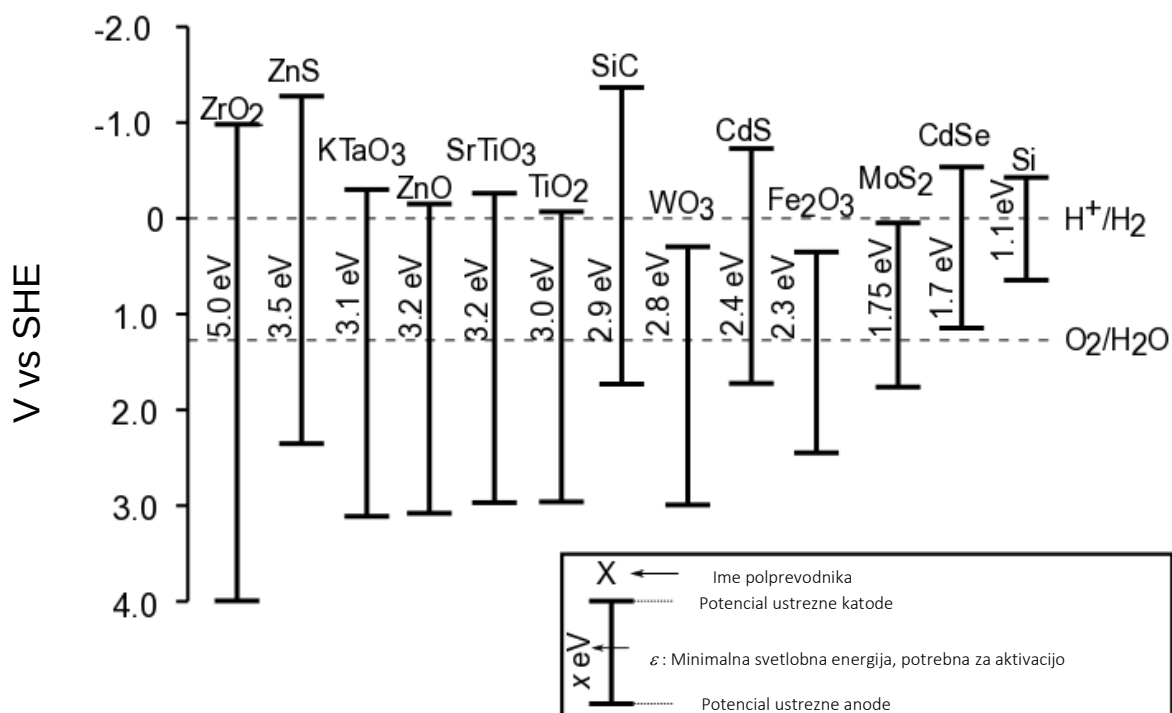
Izkoristek moči, če sta bili uporabljene Pt in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  elektrodi:

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

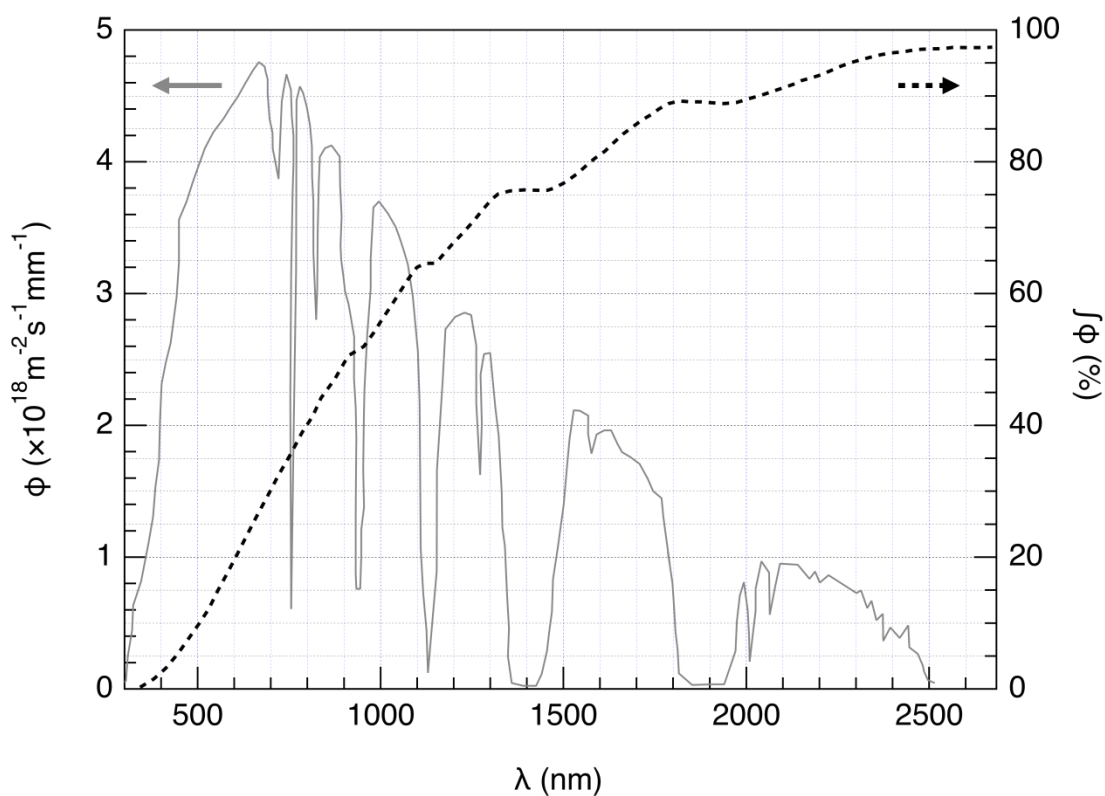
Najbolj učinkovita anoda:

*Če nisi mogel izračunati  $\eta_{\text{elec}}$ , uporabi vrednost  $\eta_{\text{elec}} = 75\%$  v nadaljnjih izračunih.*

Alternativa elektrolizi vode je direktni fotokatalitični razcep vode. Uporablja se polprevodnik, ki se lahko aktivira z absorpcijo svetlobe.



Slika 2 – Pogoji za aktivacijo in ustrezni elektrodni potenciali različnih polprevodnikov. Črtkani črti ustrezata oksidacijskemu in redukcijskemu potencialu vode. SHE = Standardna Vodikova Elektroda



Slika 3 – Leva os: spektralna porazdelitev pretoka sončevih fotonov  $\phi$ . Pretok fotonov je število fotonov, ki v časovni enoti dosežejo navedeno enoto površine polprevodnika. Desna os in črtkana črta: kumulativni pretok fotonov (to je delež pretoka fotonov z manjšimi valovnimi dolžinami).

6. **Določi** delež pretoka sončevih fotonov, ki lahko aktivira naslednje polprevodnike:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . Eksplicitno **zapiši** enačbe in enote, ki si jih uporabil pri računanju.

Razlaga / račun:



|                  | Približni delež |
|------------------|-----------------|
| TiO <sub>2</sub> | %               |
| CdS              | %               |
| Si               | %               |

Zaradi aktivacije polprevodnika pride do spremembe potencialov na njegovi površini, tako da ga lahko obravnavamo kot dve elektrodi z različnima potencialoma.

7. Z uporabo podatkov na Sliki 2 **izberi** polprevodnike, ki, ko so aktivirani, lahko igrajo obe vlogi, torej so lahko anoda in katoda pri razcepu vode.

|                                           |                                                         |                                           |                                          |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------------------|------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> ZrO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> ZnO                            | <input type="checkbox"/> TiO <sub>2</sub> | <input type="checkbox"/> WO <sub>3</sub> |
| <input type="checkbox"/> CdS              | <input type="checkbox"/> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> CdSe             | <input type="checkbox"/> Si              |

8. **Napiši** polprevodnik, ki (če ga uporabijo kot anodo in katodo) bo najbolj učinkovit pri reakciji razcepa vode po sončni osvetlitvi.

Nedavno so raziskovali razvijanje H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>, ki nastane, ko osvetlimo polprevodnik s sončno svetlobo pri  $T = 25\text{ °C}$  in atmosferskem tlaku  $p_{\text{atm}}$ . Če je moč vpadne svetlobe  $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$  in gre za fotoelektrodo s površino  $S = 16\text{ mm}^2$ , nastane  $V = 0.37\text{ cm}^3$  plina H<sub>2</sub>(g) po  $\Delta t = 1$  uri od začetka reakcije.

9. **Izračunaj** izkoristek moči  $\eta_{\text{direct}}$  za ta primer.

Račun:

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

*Če nisi izračunal  $\eta_{\text{direct}}$ , uporabi vrednost  $\eta_{\text{direct}} = 10\%$  v nadaljnjih izračunih.*

Primerjamo lahko torej dva načina pretvorbe sončne energije v vodik: direktno fotokatalizo, in indirektno fotoelektrolizo, kjer gre za kombinacijo fotovoltaičnega panela in elektrolize. Izkoristek komercialnih fotovoltaičnih panelov na trgu je danes  $\eta_{\text{panels}} = 20\%$ .

10. **Primerjaj** izkoristek moči za oba načina,  $\eta_{\text{direct}}$  in  $\eta_{\text{indirect}}$ , če uporabiš elektrodi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in Pt za elektrolizo.

Račun:

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

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

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

| Naloga<br>T3<br>5% | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Skupaj |
|--------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--------|
|                    | Točke     | 1 | 3 | 3 | 3 | 4 | 2 | 7 | 2 | 2 | 3  | 4  | 6  | 40     |
|                    | Rezultat  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |        |

## Naloga T3: Zgodba o srebrovem kloridu

### Podatki pri 298 K:

$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7$ ;  $pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$

Tvorbena konstanta kompleksa  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$ :  $\beta_n = 10^{7.2}$

Elektrodni potencial glede na standardno vodikovo elektrodo:

Standardni potencial  $\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}$ :  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag(s)}) = 0.80 \text{ V}$

Navidezni potencial  $\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})$  (v morski vodi):  $E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$

### Del A: Citati iz kemijskih predavanj Louisa Josepha Gay-Lussaca

Naslednji citati Louisa Josepha Gay-Lussaca (francoski kemik in fizik, 1778–1850) se tičejo nekaterih lastnosti srebrovega klorida.

**Citat A:** “Sedaj bom govoril o srebrovem kloridu, mlečnobeli trdni snovi. Zlahka ga dobimo tako, da da v vodno raztopino srebrovega nitrata nalijemo klorovodikovo kislino.”

**Citat B:** “Ta sol nima okusa, ker je netopna.”

**Citat C:** “Ta snov je popolnoma netopna v alkoholu in celo v kislinah, razen v koncentrirani klorovodikovi kislini, v kateri so dobro topi.”

**Citat D:** “Po drugi strain pa je srebrov klorid zelo dobro topen v vodni raztopini amonijaka.”

**Citat E:** “Zato se lahko srebrov klorid ponovno pojavi, če dodamo kislino, ki reagira z amonijakom.”

**Citat F:** “Če uporabiš srebrno posodo za izhlapevanje slane morske vode, boš dobil nečist natrijev klorid, ker bo pomešan z mlečnobelo trdno snovjo.”

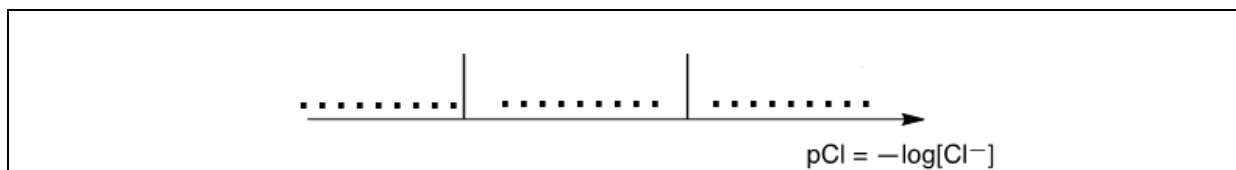
1. **Citat A:** Napiši urejeno enačbo za reakcijo nastanka  $\text{AgCl(s)}$ .

2. **Citat B:** Izračunaj topnost  $s$  za  $\text{AgCl(s)}$  v vodi pri 298 K, enota naj bo  $\text{mol L}^{-1}$ .

Račun:

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

3. **Citat C:** V zelo koncentrirani raztopini kloridnih ionov nastane dobro definiran kompleks s stehiometrijo 1:2. Na spodnjo kvalitativno os (pCl narašča od leve proti desni), napiši v vsak prostorček eno srebrovo zvrst, ki prevladuje (ali obstane, za trdne snovi). Ni ti potrebno pisati pCl vrednosti na mejah.



**Citat D:** Ko srebrovemu kloridu dodaš amonijak, nastane dobro definiran kompleks s stehiometrijo  $n$ .

4. Napiši urejeno enačbo za reakcijo nastanka kompleksa  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+$  iz srebrovega klorida, in izračunaj ustrezno ravnotežno konstanto.

Enačba za reakcijo:

Račun:

$$K =$$

*Če nisi mogel izračunati  $K$ , uporabi vrednost  $K = 10^{-3}$  v nadaljnjih računih.*

5. Amonijak dodajamo k 0.1 mol srebrovega klorida v 1 L vode toliko časa, da izgine zadnje zrnce trdne snovi. Takrat je koncentracija  $[\text{NH}_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$ . Določi stehiometrijo kompleksa, zanemari učinke razredčevanja.

Calculation:

$$n =$$

6. **Napiši** urejeno enačbo za kemijsko reakcijo, ki ustreza **citatu E**.

7. Ob predpostavki, da je morska voda rahlo bazična in bogata s kisikom, in da lahko kovinsko srebro v teh pogojih reducira kisik, **napiši** urejeno enačbo za kemijsko reakcijo za nastanek trdne snovi, navedene v **citatu F**. Za kisik uporabi stehiometrični koeficient 1. **Izračunaj** ravnotežno konstanto za to reakcijo pri 298 K.

Enačba za reakcijo:

Račun:

$K =$

**Del B: Mohrova metoda**

Mohrova metoda je osnovana na kolorimetrični titraciji  $\text{Cl}^-$  z  $\text{Ag}^+$  v prisotnosti kalijevega kromata ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). K  $V_0 = 20.00$  mL raztopine natrijevega klorida z neznano koncentracijo  $C_{\text{Cl}}$  smo dodali tri kapljice ( $\sim 0.5$  mL) raztopine  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  s koncentracijo okrog  $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . To raztopino smo zatem titrirali s srebrovim nitratom ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) s koncentracijo  $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$ , zato takoj nastane trdna snov **A**. Po dodatku  $V_{\text{Ag}} = 4.30$  mL pa nastane rdeča oborina (trdna snov **B**).

8. **Napiši urejeni enačbi** za dve kemijski reakciji, ki potečeta pri tem poskusu. **Izračunaj** tudi ustrezni ravnotežni konstanti.

$$K^\circ_1 =$$

$$K^\circ_2 =$$

9. **Napiši** formulo obeh trdnih snovi.

Trdna snov **A**:

Trdna snov **B**:

10. **Izračunaj** neznano koncentracijo  $C_{\text{Cl}}$  kloridnih ionov v raztopini natrijevega klorida.

Račun:

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

*Če nisi mogel izračunati  $C_{\text{Cl}}$ , uporabi  $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$  v nadaljnjih izračunih.*

11. **Izračunaj** minimalni volumen  $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ , pri katerem se obarja  $\text{AgCl}(\text{s})$ .

Račun:

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

12. **Izračunaj** koncentracijo preostalih kloridnih ionov  $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ , ko se začne obarjati srebrov kromat. of chloride ions when silver chromate begins to precipitate. **Utemelji**, zakaj je  $\text{CrO}_4^{2-}$  dober pokazatelj končne (ekvivalentne) točke tako, da primerjaš obe vrednosti koncentracij.

Račun:

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

$\text{CrO}_4^{2-}$  je dober pokazatelj končne točke zato, ker:

| Naloga<br>T4<br>7% | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | Skupaj |
|--------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
|                    | Točke     | 6 | 9 | 8 | 5 | 6 | 2 | 2 | 12 | 50     |
|                    | Rezultat  |   |   |   |   |   |   |   |    |        |

## Naloga T4: Od smodnika do odkritja joda

V 19. stoletju se je francoski znanstvenik B. Courtois specializiral za proizvodnjo nitrata **A** ( $\mathbf{M_A(NO_3)_m}$ ), ki se uporablja za proizvodnjo smodnika. Na začetku so ga uvažali iz Azije, kasneje pa so **A** proizvajali iz nitrata **B** ( $\mathbf{M_B(NO_3)_n}$ ) z uporabo reakcije izmenjave s spojino **C**, ki so jo dobili iz alg.

1. **Določi** formuli nitrata **A** in **B**, če veš, da gre za brezvodni soli alkalijskih ali zemljoalkalijskih kovin ( $\mathbf{M_A}$  and  $\mathbf{M_B}$ ). Eden od nitrata vsebuje ne več kot 1 w% (masni delež) nekovinskih nečistoč, medtem ko drugi vsebuje  $9 \pm 3$  w% nečistoč. Vsebnost kovin  $\mathbf{M_A}$  in  $\mathbf{M_B}$  v vzorcih je 38.4 w% oziroma 22.4 w%. **Utemelji** svoj odgovor z računi.

**A:**

in **B:**



Da bi dobili **A**, smo dodali 262.2 g trdne snovi **C** v raztopino, ki je vsebovala 442.8 g snovi **B**. Za **B** vemo, da je v prebitku. Pri tem nastane 190.0 g bele oborine **D**, ki jo odstranimo s filtriranjem. Filtrat smo odparili, preostalo trdno zmes **E** pa smo segrevali, dokler ni bila masa vzorca (ki vsebuje samo nitrite,  $\text{NO}_2^-$ ) konstantna. Edini plinski produkt je bil kisik  $\text{O}_2$ : 60.48 L pri 0 °C in 1 atm (kisik lahko obravnavamo kot idealni plin).

2. **Izračunaj** sestavo (v obliki w%) zmesi **E**, če upoštevaš, da je vsebovala samo spojini **A** in **B** ter nobenih drugih nečistoč, in da je bila uporabljena snov **C** popolnoma brezvodna.

w% **A**:

in **B**:

3. **Določi** formuli spojini **C** in **D**, in **napiši** urejeni enačbi za reakcijo med **B** in **C**.

|                                     |           |              |  |
|-------------------------------------|-----------|--------------|--|
|                                     | <b>C:</b> | in <b>D:</b> |  |
| Reakcija med <b>B</b> in <b>C</b> : |           |              |  |

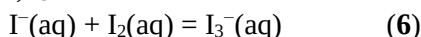
Leta 1811, ko je delal s pepelom alg, je Courtois opazil, da se bakrene posode izrabijo hitreje kot običajno. Ko je študiral ta fenomen, je njegova mačka prišla v laboratorij in polila raztopino koncentrirane žveplove kisline na suh pepel alg. Takoj so nastale vijolične pare (**1**, žveplova kislina je oksidant): tako je bil odkrit jod ( $I_2$ )! Jod je bil tudi vzrok korozije bakra (**2**). Zaradi uporabe v medicini pa je Courtois odprl nov obrat za pridobivanje joda z reakcijo alg s klorom (**3**).

Dandanes pridobivajo jod iz več setov reaktantov, ( $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**4**) ali ( $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$ ) (**5**).

4. **Zapiši** urejene enačbe za reakcije 1–5.

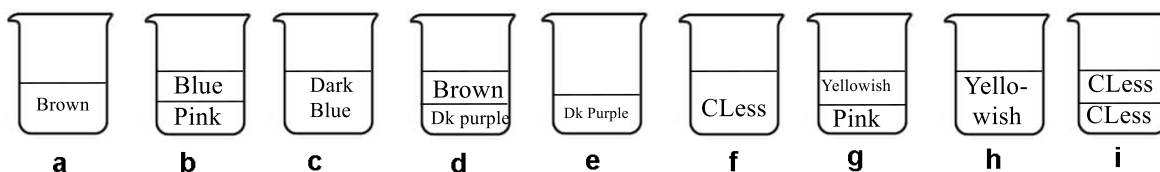
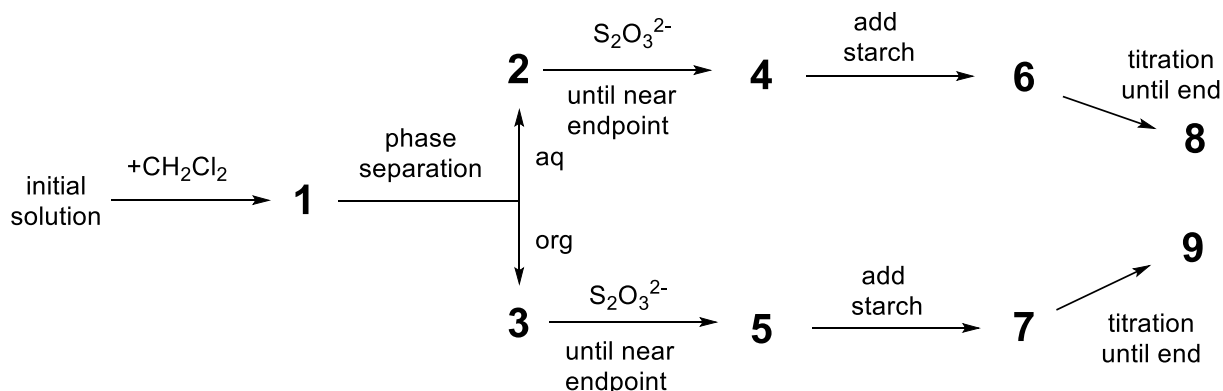
|          |
|----------|
| <b>1</b> |
| <b>2</b> |
| <b>3</b> |
| <b>4</b> |
| <b>5</b> |

Topnost joda v vodi je zelo majhna, vendar pa se znatno poveča, če dodamo jodidne ione. Skupaj tvorijo ione, kot je na primer trijodidni ion,  $I_3^-$ :



Ravnotežje (**6**) lahko preiskujemo s pomočjo ekstrakcije joda  $I_2$  z diklorometanom.  $I^-$  in  $I_3^-$  se ne raztapljata v organskih topilih,  $I_2$  pa se raztaplja, in če ga ekstrahiramo, je v diklorometanu 15 krat bolj koncentriran kot v vodi.

Izveden je bil naslednji poskus. Za pripravo začetne raztopine so nekaj kristalov trdnega joda raztopili v 50.0 mL vodne raztopine kalijevega jodida (0.1112 g). Zatem so dodali 50.0 mL diklorometana, in zmes močno stresali, dokler ni nastalo ravnotežje. Po ločitvi faz so vsako fazo titrirali z 16.20 mL (organsko fazo) in z 8.00 mL (vodno fazo) standardne vodne raztopine natrijevega tiosulfata pentahidrata (14.9080 g pentahidrata v 1.000 L raztopine) v prisotnosti škroba. Proces je shematsko predstavljen spodaj:



CLess = colourless Dk = dark

5. **Poišči** povezavo med stopnjami na shemi (1–9) in slikami, ki jih predstavljajo (a–i).

| Stopnja  | Slika |
|----------|-------|
| <b>1</b> |       |
| <b>2</b> |       |
| <b>3</b> |       |
| <b>4</b> |       |
| <b>5</b> |       |
| <b>6</b> |       |
| <b>7</b> |       |
| <b>8</b> |       |
| <b>9</b> |       |

6. **Napiši** urejeni enačbi za dve možni kemijski reakciji v vodni fazi, ki potečeta med titracijo, in kjer nastopajo razne zvrsti joda in natrijev tiosulfat.

7. **Izračunaj** maso joda, ki je bila uporabljena za pripravo začetne raztopine..

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

g

8. **Izračunaj** ravnotežno konstanto  $K^\circ$  za ravnotežje pri reakciji (6).

$$K^{\circ} =$$

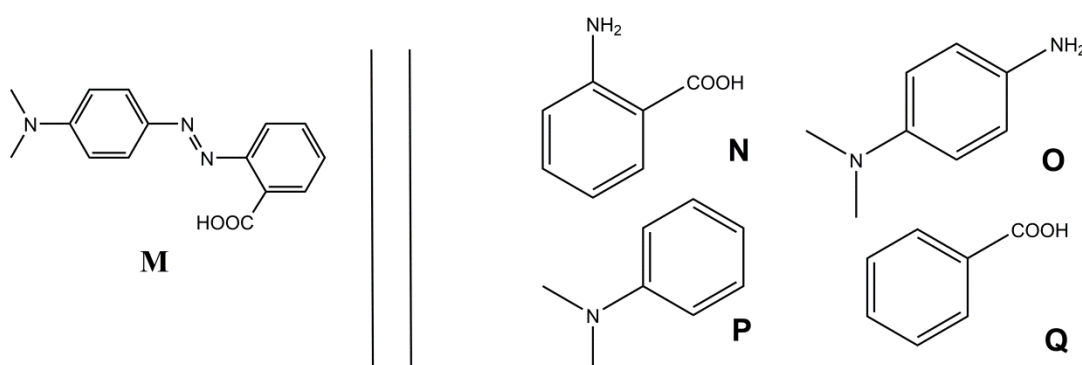
| Naloga<br>T5<br>8% | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Skupaj |
|--------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--------|
|                    | Točke     | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2  | 2  | 2  | 41     |
|                    | Rezultat  |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |        |

## Naloga T5: Kompleksi azobenzen – $\beta$ -cyclodekstrin za izgradnjo nanostrojev

Nanostroji so molekularni skupki, ki omogočajo pretvorbo virov energije v nano-premike za aplikacijo, kot je na primer dostava zdravilnih učinkovin. Številni nanostroji izrabljajo izomerizacijo azo spojin ( $R-N=N-R'$ ) pod vplivom svetlobe.

1. **Nariši** stereoizomera azobenzena ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) in **vriši** črto med dvema atomoma ogljika, ki sta najbolj oddaljena drug od drugega. **Primerjaj** ti dve razdalji ( $d_{trans}$  in  $d_{cis}$ ).

|             |              |            |
|-------------|--------------|------------|
|             |              |            |
|             | <i>trans</i> | <i>cis</i> |
| Primerjava: | $d_{trans}$  | $d_{cis}$  |



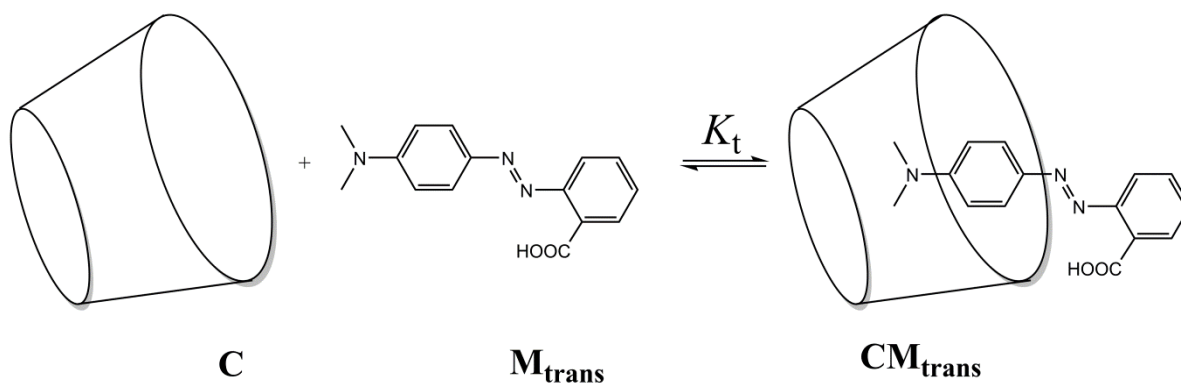
Slika 1 – Možni reaktanti za sintezo **M**.

2. **M** lahko sintetiziramo v dveh korakih iz preprostih reaktantov (Slika 1). **Izberi** med navedenimi reaktanti (**N** do **Q**) tista, iz katerih lahko nastane **M** z veliko regioselektivnostjo. V prvem koraku sinteze je bil kot reagent uporabljen natrijev nitrit ( $NaNO_2$ ) v hladni vodni raztopini klorovodikove kisline.

Reaktanta: \_\_\_\_\_ in \_\_\_\_\_

### Določevanje konstante asociacije $K_t$

$\beta$ -ciklodekstrin (**C**, Slika 2) je ciklični heptamer glukoze, ki lahko tvori inkluzijske komplekse z azo spojinami. V vprašanjih 3 do 6 bomo s spektroskopijo določali konstanto asociacije  $K_t$ , ki ustreza procesu nastanka inkluzijskega kompleksa  $CM_{trans}$ , kot kaže Slika 2.



Slika 2 – Nastanek inkluzijskega kompleksa  $CM_{trans}$ .

Pripravili so več raztopin z mešanjem **C** in  $M_{trans}$  v različnih razmerjih, da bi dosegli začetni koncentraciji  $[C]_0$  in  $[M_{trans}]_0$ . Medtem ko je  $[M_{trans}]_0$  identičen za vse raztopine, se  $[C]_0$  spreminja. Pri določeni valovni dolžini zatem spremljamo nastanek razlike v absorbanci  $\Delta A$  med absorbanco vsake raztopine in absorbanco čiste raztopine  $M_{trans}$ . Molarna absorpcijska koeficienta  $CM_{trans}$  in  $M_{trans}$  bomo označili kot  $\epsilon_{CM_{trans}}$  and  $\epsilon_{M_{trans}}$ .  $L$  je dolžina optične poti žarka svetlobe skozi vzorec oziroma raztopino. Absorbanca je v primeru **C** ( $\epsilon_C$ ) zanemarljivo majhna.

3. **Dokaži**, da velja zveza  $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$  in **izrazi**  $\alpha$  z uporabo znanih konstant.

Izpeljava:

$$\alpha =$$



4. **Dokaži**, da lahko v primeru, ko je  $C$  v velikem prebitku glede na  $M_{\text{trans}}$  (to je  $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$ ), smatramo, da je koncentracija  $C$  konstantna,  $[C] \simeq [C]_0$ .

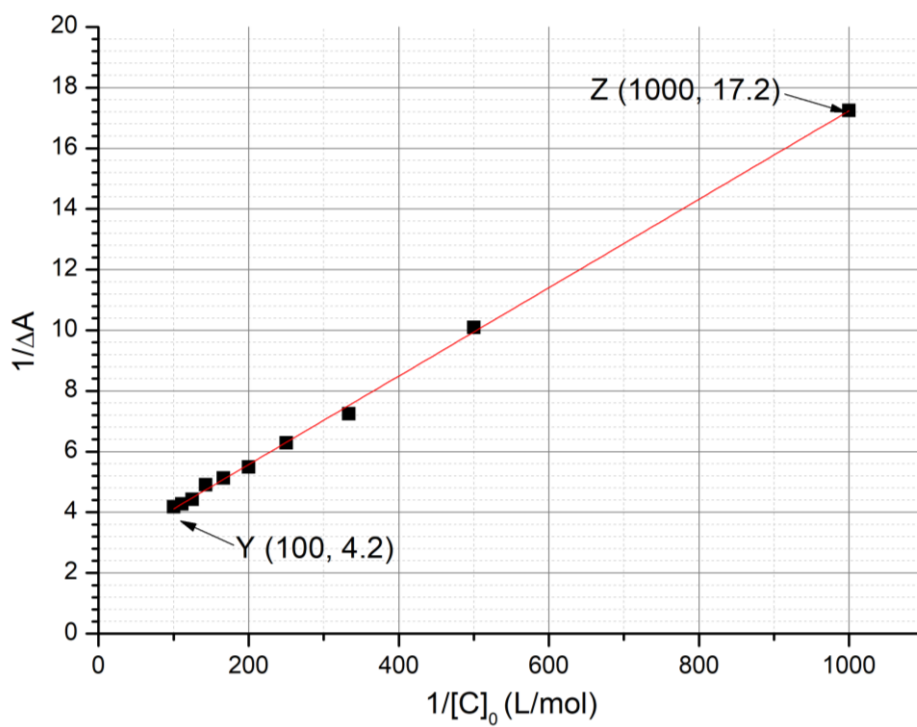
Izpeljava:

5. **Dokaži**, da kadar je  $C$  v velikem prebitku glede na  $M_{\text{trans}}$  (to je  $[C]_0 \gg [M_{\text{trans}}]_0$ ), velja  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ , in **izrazi**  $\beta$  s konstanto in začetno koncentracijo.

Izpeljava:

$$\beta =$$

6. **Določi**  $K_t$  s pomočjo naslednje eksperimentalne krivulje (Slika 3).



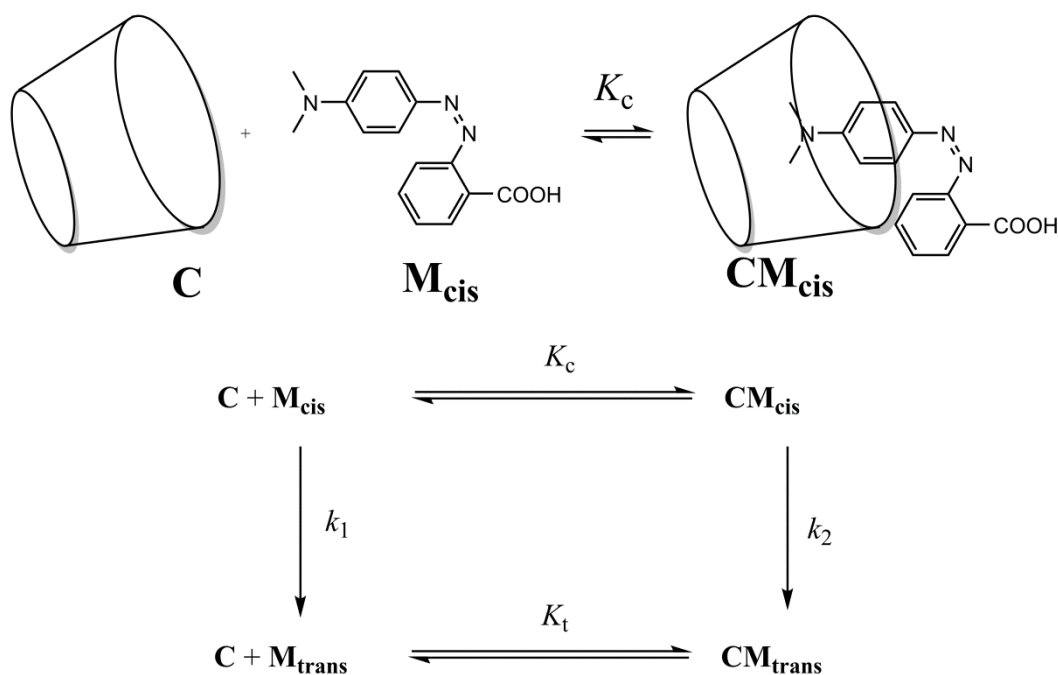
Slika 3 – Odvisnost  $1/\Delta A$  od  $1/[C]_0$ .

Izračuni:

$$K_t =$$

### Določanje konstante asociacije $K_c$

V vprašanjih 7 do 9 bomo s kinetičnimi študijami določali konstanto asociacije  $K_c$ , ki ustreza procesu nastanka inkluzijskega kompleksa z  $M_{cis}$ , to je  $CM_{cis}$ . Vzorec, ki vsebuje samo  $M_{trans}$ , osvetlimo, pri čemer nastane znana količina  $M_{cis}$ , to je  $[M_{cis}]_0$ .  $M_{cis}$  (prost, ali pa vključen v inkluzijski kompleks) nato termično izomerizira v  $M_{trans}$ . V odsotnosti  $C$  je ta izomerizacija reakcija prvega reda s konstanto reakcijske hitrosti  $k_1$ . Vsa ravnotežja kompleksiranja so hitrejša od procesa izomerizacije. Kinetična shema eksperimenta je na Sliki 4.



Slika 4 – Kinetična shema izomerizacije  $M_{cis}$  v prisotnosti  $C$ .

Hitrost izginevanja  $r$  za celotno količino  $M_{cis}$  (prostega in kompleksiranega) je definirana kot

$$r = k_1[M_{cis}] + k_2[CM_{cis}]$$

Eksperimentalno je bilo ugotovljeno, da  $r$  sledi navideznemu hitrostnemu zakonu za reakcije prvega reda, kjer je navidezna konstanta reakcijske hitrosti označena s  $k_{obs}$ :

$$r = k_{obs}([M_{cis}] + [CM_{cis}])$$

7. **Dokaži**, da je  $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ , in **izrazi**  $\gamma$  in  $\delta$  s pomočjo znane konstante.

Izpeljava:

$$\gamma = \quad \quad \quad \text{in} \quad \quad \quad \delta =$$

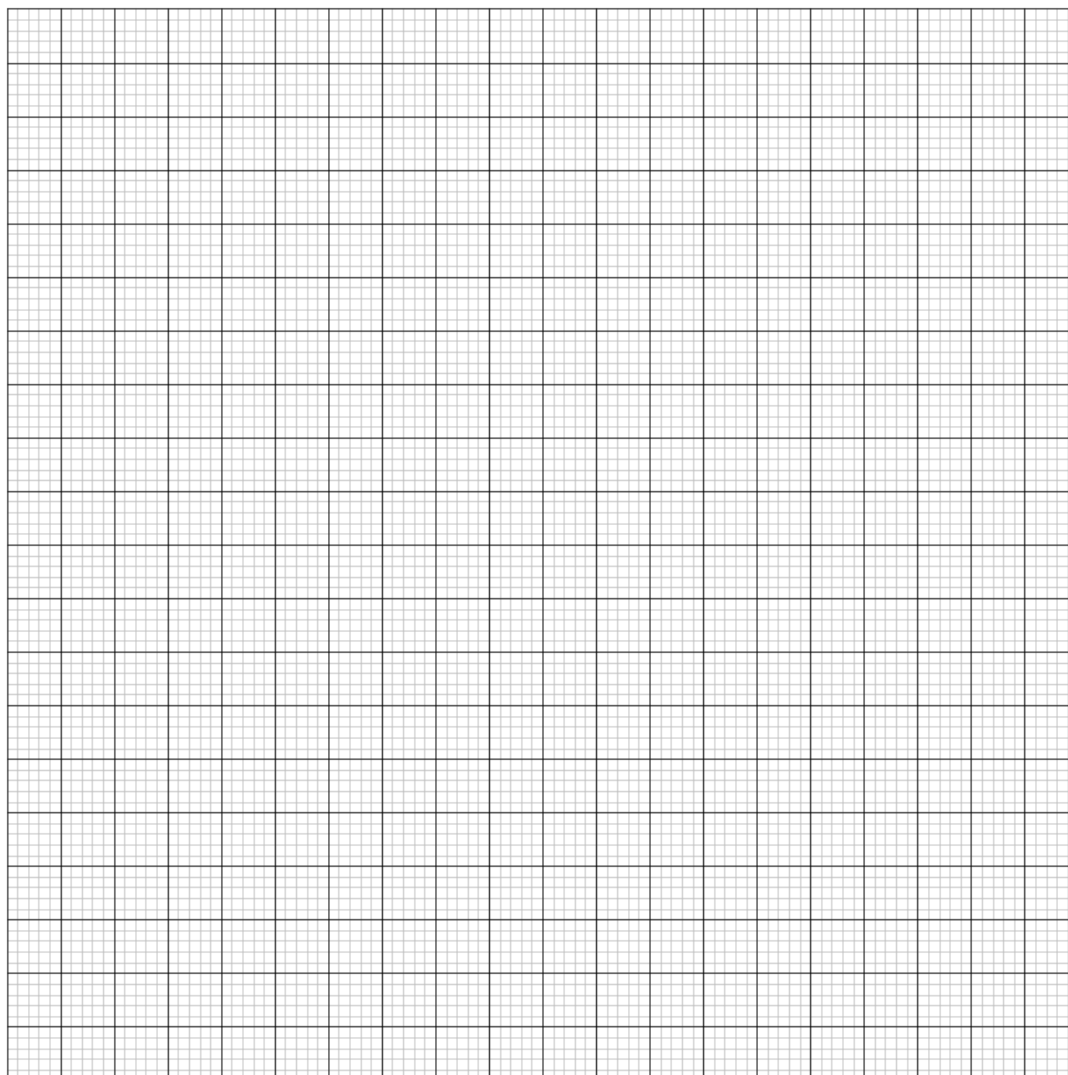
8. **Izberi** pogoj, ko lahko razpolovni čas  $t_{1/2}$ , ki se nanaša na  $k_{\text{obs}}$ , izrazimo z enačbo  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\mathbf{C}]_0)$ , če velja  $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$ . Z izpeljavo **utemelji** svoj odgovor.

- ☐ Zelo počasna izomerizacija  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$  znotraj ciklodekstrina  
☐ Zelo počasna izomerizacija prostega  $\mathbf{M}_{\text{cis}}$   
☐  $\mathbf{CM}_{\text{cis}}$  zelo stabilen  
☐  $\mathbf{CM}_{\text{trans}}$  zelo stabilen

Izpeljava:

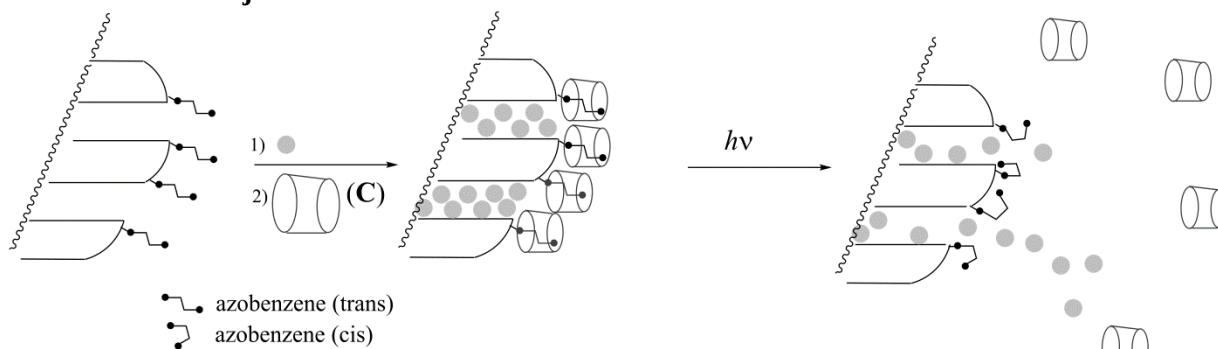
9. Ob predpostavki, da je pogoju iz vprašanja 8 zadoščeno, **določi**  $K_c$  z linearno regresijo, pri čemer uporabi spodnje podatke. Lahko uporabiš kalkulator, ali pa narišeš graf.

| $[\mathbf{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) | $[\mathbf{C}]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (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          |



Enačba linearne regresije:

$$K_c =$$

**Nastanek nanostrojjev**

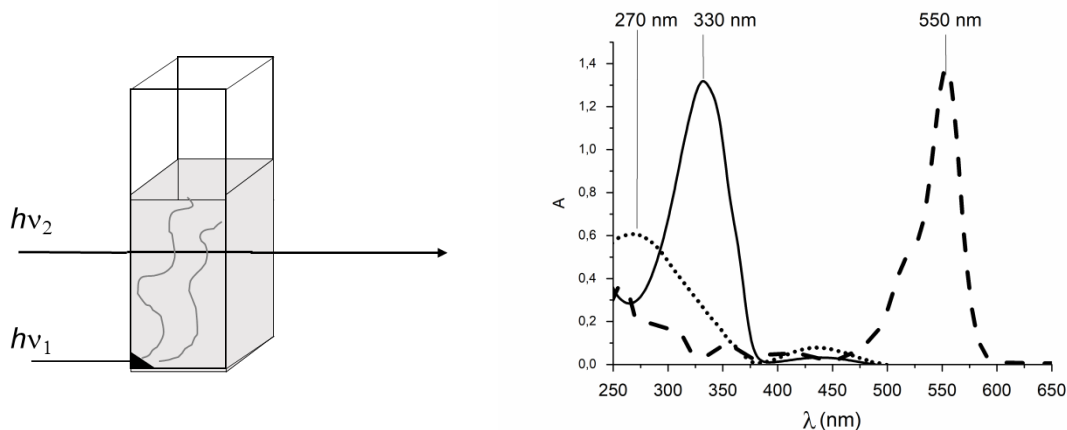
Slika 5 – Cepitev inkluzijskega kompleksa azobenzen–ciklodekstrin, ki ga povzroči izomerizacija pod vplivom svetlobe, kar omogoči dostavo barvila (sive kroglice).

Druga spojina azobenzena (za katero je  $K_c \ll K_t$ ), ki je na začetku v *trans* obliki, je kovalentno vezana na silikagel (silicijev dioksid) (Slika 5). Pore v silikagelu se zapolnijo z barvilom (rodamin B, sive kroglice na Sliki 5). Ob dodatku **C** nastane inkluzijski kompleks, ki blokira pore, in preprečuje sproščanje barvila.

10. **Izberi** najbolj verjetni pogoj (samo ena možnost), da so pore na začetku blokirane v prisotnosti **C**, in se barvilo lahko sprost pri osvetlitvi.

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

Ta azobenzen-silikagel prah, napolnjen z barvilom, vstavimo v kot kivete (Slika 6), tako da se prah ne more premakniti v raztopino. Prah osvetlimo s svetlobo z valovno dolžino  $\lambda_1$  in s tem sprožimo sproščanje barvila iz por (Slika 5). Da bi to sproščanje zasledovali s spektrofotometričnim merjenjem, so merili absorbanco raztopine pri valovni dolžini  $\lambda_2$ .



Slika 6 – Levo: zasnova eksperimenta za zasledovanje sproščanja barvila; desno: absorpcijski spekter *trans*-azobenzena (polna črta), *cis*-azobenzena (pikčasta črta) in rodamina B (črtkana črta).

11. **Določi**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Določi**  $\lambda_2$ .

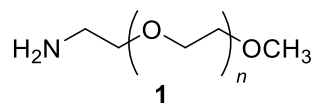
$\lambda_2 =$             nm

| Naloga | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | Skupaj |
|--------|-----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|--------|
| T6     | Točke     | 4 | 4 | 5 | 3 | 10 | 2 | 9 | 6 | 5 | 48     |
| 8%     | Rezultat  |   |   |   |   |    |   |   |   |   |        |

## Naloga T6: Karakterizacija blok-kopolimera

Blok-kopolimere pripravimo s povezavo različnih polimerov (blokov), zato imajo posebne lastnosti, kot je sposobnost, da se samodejno organizirajo. V tej nalogi bomo sintetizirali in okarakterizirali takšno makromolekulo.

### Prvi blok

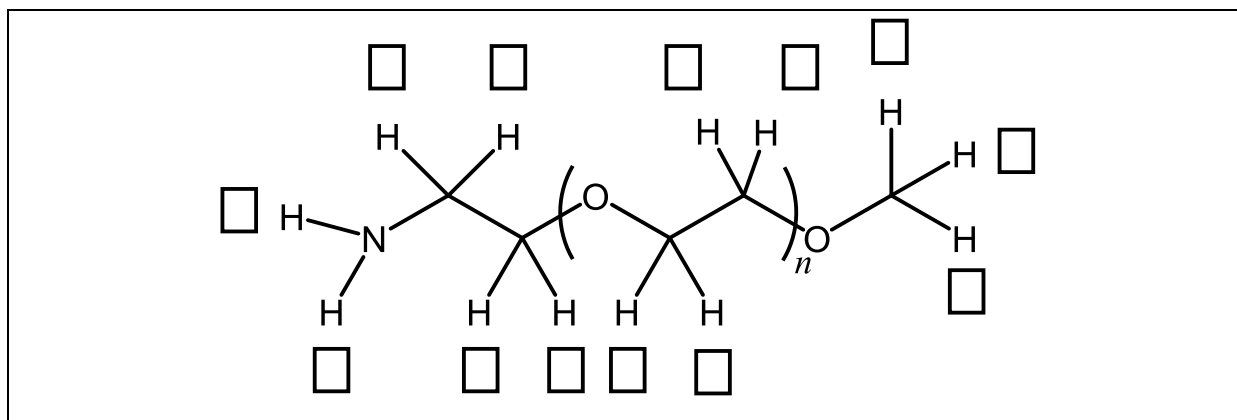


V prvem delu si bomo ogledali v vodi topen homopolimer **1** ( $\alpha$ -metoksi- $\omega$ -aminopolietilenglikol).  $^1\text{H}$  NMR spekter spojine **1** ( $\text{DMSO}-d_6$ , 60 °C, 500 MHz) daje naslednje signale:

| oznaka | $\delta$ (ppm) | integral |
|--------|----------------|----------|
| a      | 2.7*           | 0.6      |
| b      | 3.3            | 0.9      |
| c      | 3.4            | 0.6      |
| d      | $\sim 3.5$     | 133.7    |

Tabela 1, \*v prisotnosti  $\text{D}_2\text{O}$ , signal pri 2.7 ppm izgine.

1. **Poveži**  $^1\text{H}$  NMR signale (a, b, c, d) iz Tabele 1 z ustreznimi protoni.



2. **Izrazi** povprečno stopnjo polimerizacije  $n$  kot funkcijo površine NMR signala ponavljajoče se enote  $\text{A}_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$  in površine NMR signala končne metilne skupine  $\text{A}_{\text{OCH}_3}$ . **Izračunaj**  $n$ .

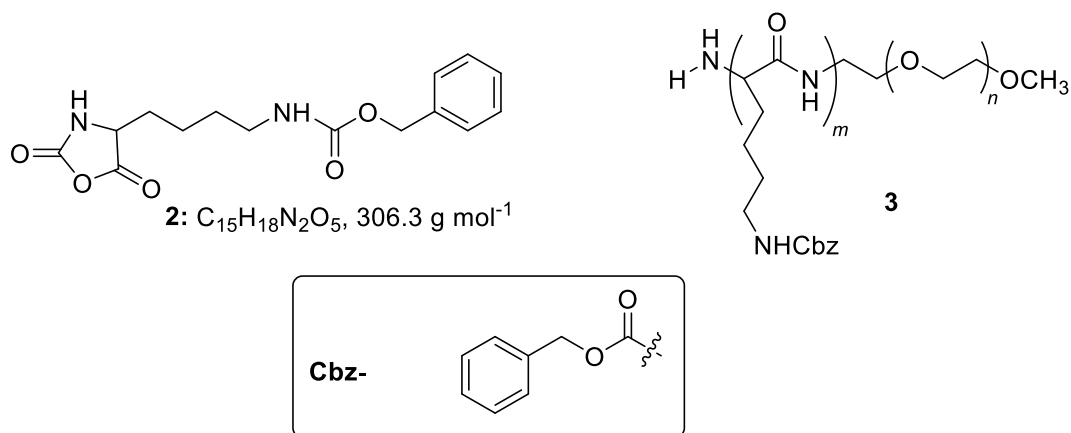


$$n =$$

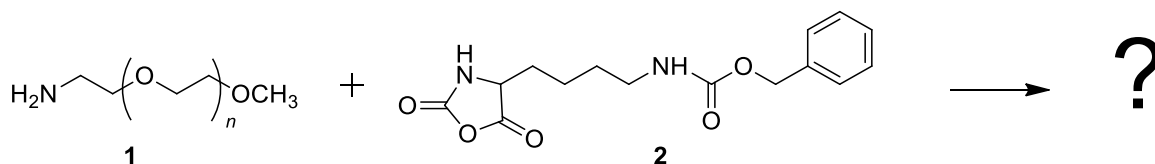
*Če vrednosti  $n$  nisi izračunal, uporabi v nadaljnjih izračunih vrednost  $n = 100$ .*

### Diblok-kopolimer

Sinteza drugega bloka kopolimera se izvede z reakcijo spojine **1** z **2** ( $\epsilon$ -(benziloksokarbonil)-lizin *N*-karboksianhidrid). Pri tem nastane blok-kopolimer **3**.

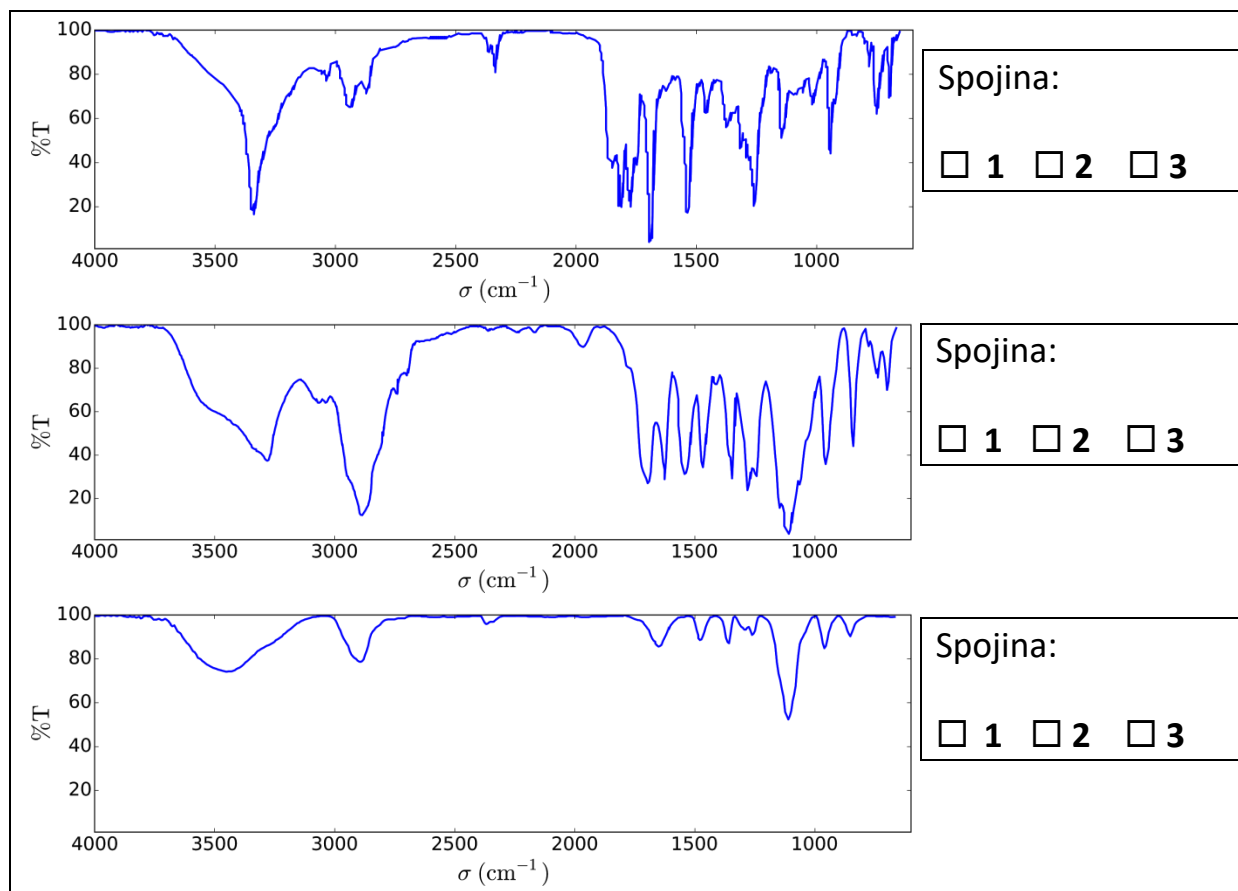


3. **Nariši** reakcijski intermediat, ki nastane v prvi stopnji adicije spojine **1** na spojino **2**. Druga stopnja mehanizma vodi do nastanka molekule plina, **G**. **Nariši** njuni strukturi.



**G:**

4. Spojine okarakteriziramo z infrardečimi (IR) meritvami. **Poveži** tri IR spektre s spojinami **1**, **2** in **3**.



5.  $^1\text{H}$  NMR spekter kopolimera **3** (v DMSO- $d_6$ , pri 60 °C, 500 MHz) je prikazan v Sliki 1. Uporabi nekatere ali vse NMR signale in integrale površin, ki so navedeni v Tabeli 2, ter **izračunaj** njegovo številsko povprečje molske mase  $M_n$  (number average molar mass  $M_n$ ), pri tem uporabi vrednost  $n$  iz vprašanja 2. **Obkroži** skupino ali skupine atomov, ki si jih uporabil v svojem izračunu, in jih ustrezno **označi** s simboli ( $\alpha$ ,  $\beta$ ...).

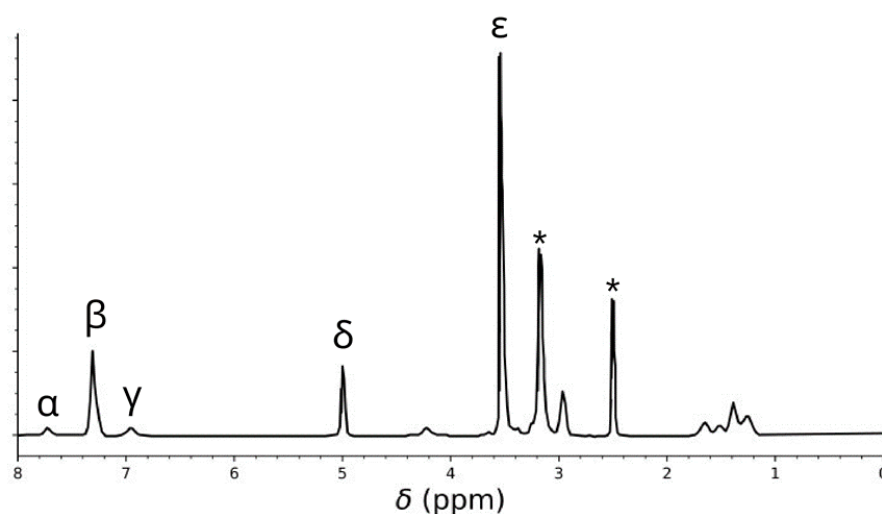
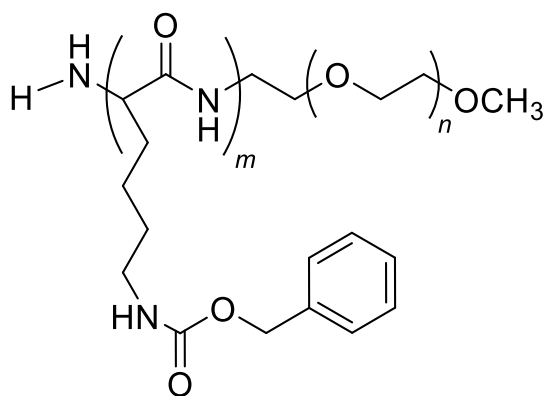


Tabela 2

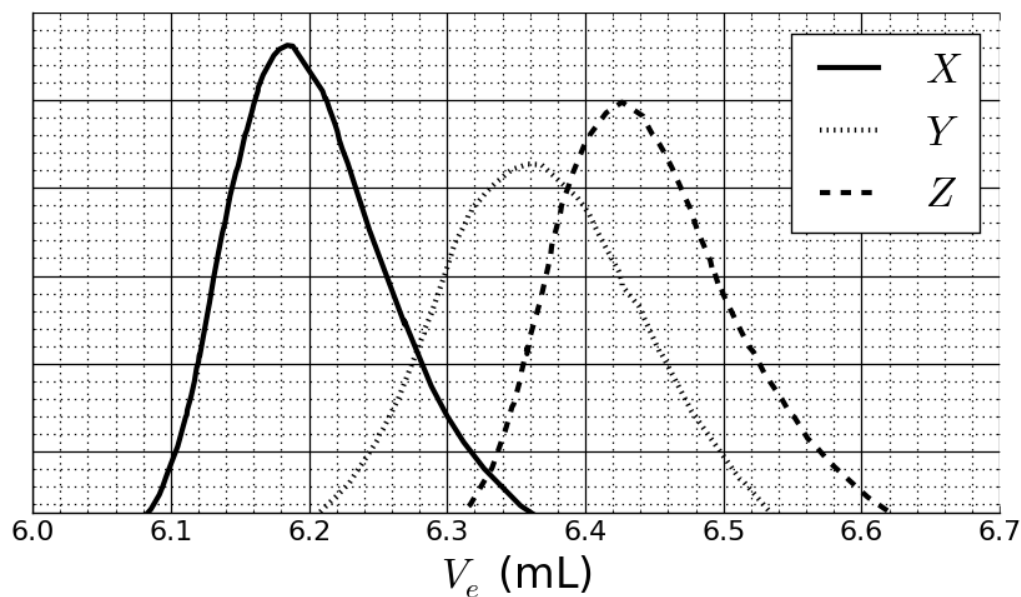
| signal     | integral |
|------------|----------|
| $\alpha$   | 22.4     |
| $\beta$    | 119      |
| $\gamma$   | 23.8     |
| $\delta$   | 47.6     |
| $\epsilon$ | 622      |

Slika 1 – signali označeni z \* pripadajo topilu in vodi.



$M_n =$  kg mol<sup>-1</sup>  
Vrednost podaj na dve decimalni mesti.

Pri reakciji spojine **1** z **2** pri 40 °C dobimo po 20 h kopolimer **3a**, po 25 h **3b** in po 30 h **3c**. Rezultati izključitvene kromatografije (size-exclusion chromatography (SEC)) so predstavljeni v Sliki 2.



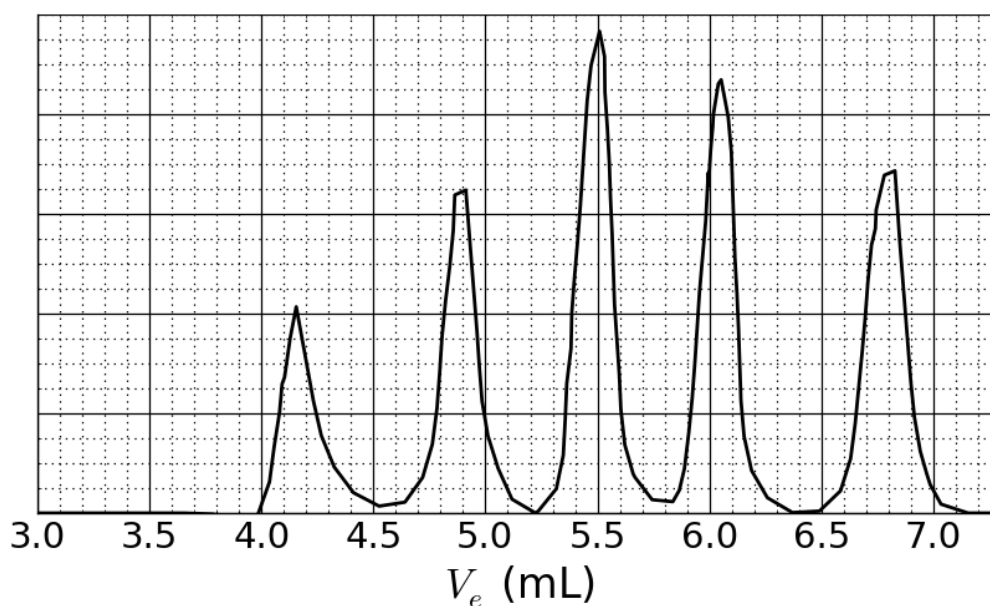
Slika 2 – SEC kromatogram spojin **3a**, **3b** in **3c** kot funkcije elucijskega volumna  $V_e$ .

6. **Poveži** signale v Sliki 2 s kopolimeri **3a**, **3b** in **3c**.

|            |                            |                            |                            |
|------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>3a:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3b:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |
| <b>3c:</b> | <input type="checkbox"/> X | <input type="checkbox"/> Y | <input type="checkbox"/> Z |

Za kalibracijo kromatograma smo uporabili mešanico standardnih polimerov znane mase (3, 30, 130, 700 and 7000 kg mol<sup>-1</sup>) (Slika 3).

Logaritemska vrednost molske mase je linearna funkcija elucijskega volumna  $V_e$ .

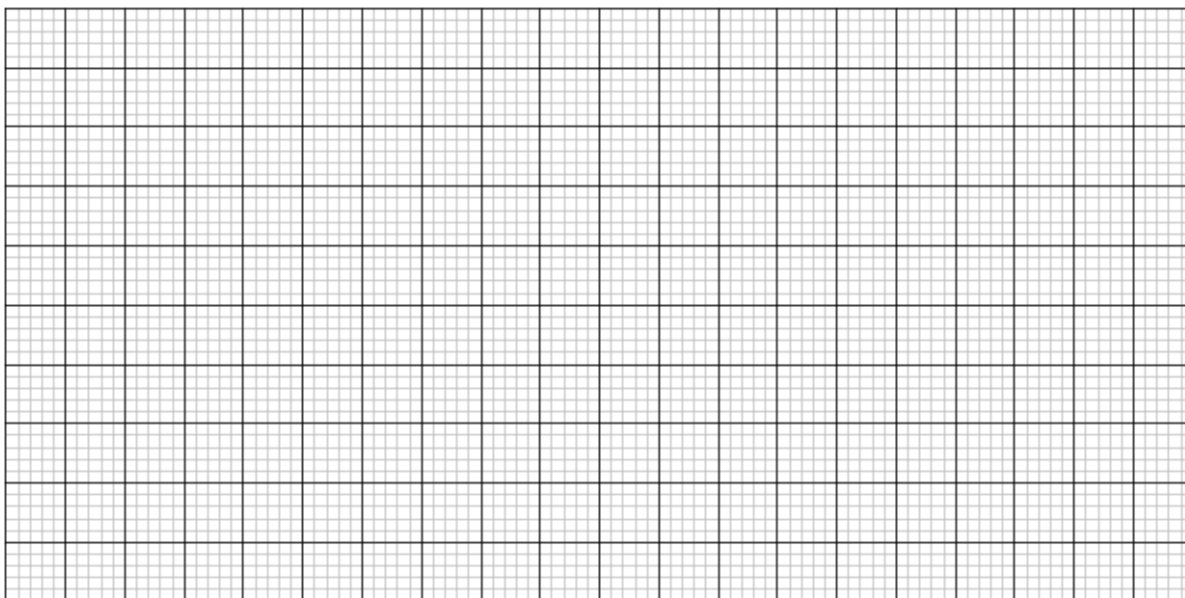


Slika 3 – SEC kromatogram zmesi standardov.

7. Na podlagi SEC krivulj v Sliki 2 in 3, **določi**  $V_e$  polimera, ki ga opisuje krivulja X, in dobljeno vrednost uporabi za **oceno** stopnje polimerizacije  $m$  njegovega drugega bloka. **Prikaži** svoj izračun, ki je lahko računski ali grafični.

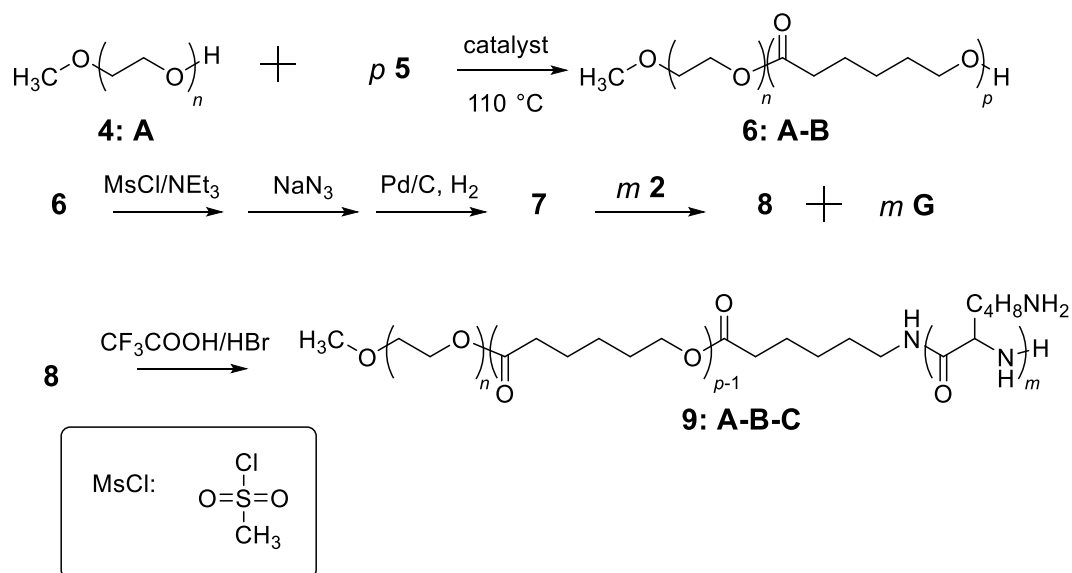
 $V_e =$ 

mL

 $m =$

## Sinteza triblok kopolimera

Za razne biološke aplikacije, kot je npr. tvorba micelov, lahko sintetiziramo triblok kopolimer **9**, v katerega uvedemo sredinski blok **B** z uporabo monomera **5**.



8. **Nariši** strukture spojin **5**, **7** **8**.

**5** (nastane samo produkt **6:A-B**)

**7** (v zadnji stopnji nastane plinast produkt)

**8**

9. Amfifilni blok kopolimeri, kot je **9: A-B-C**, se uporabljajo v medicini, saj se samodejno organizirajo v vodi (pH = 7), zaradi česar se lahko uporabljajo kot prenašalci zdravilnih učinkovin. **Določi** lastnost vsakega bloka v kopolimeru. **Nariši** shemo micela s 4 polimernimi verigami.

|           |                                     |                                     |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>A:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofoben | <input type="checkbox"/> hidrofilen |
| <b>B:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofoben | <input type="checkbox"/> hidrofilen |
| <b>C:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofoben | <input type="checkbox"/> hidrofilen |

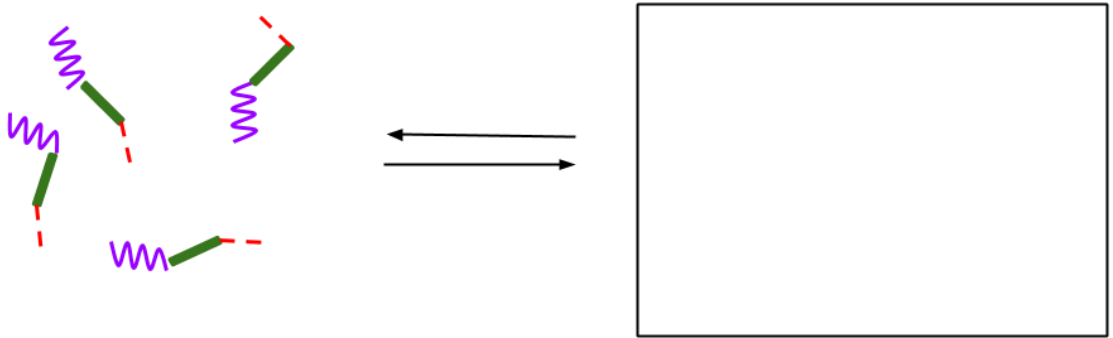
  

**A** 

**B** 

**C** 

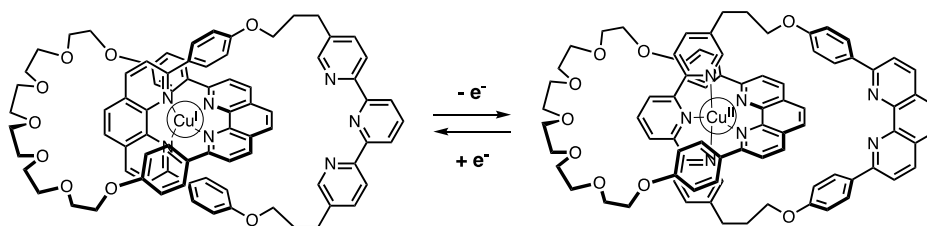
  



## Naloga T7: Gibanje obroča v [2]katenanu

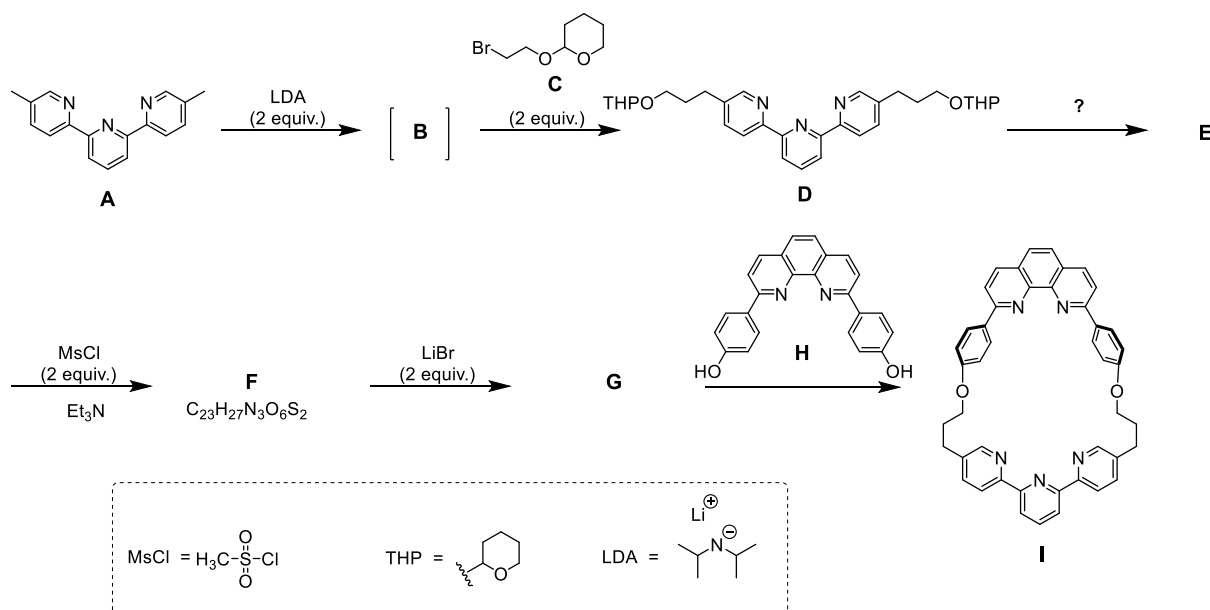
| Naloga<br>T7<br>6% | Vprašanje | 1 | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Skupaj |
|--------------------|-----------|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|--------|
|                    | Točke     | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5  | 5  | 54     |
|                    | Rezultat  |   |    |   |   |   |   |   |   |   |    |    |        |

Leta 2016 so Nobelovo nagrado za kemijo dobili J.-P. Sauvage, Sir J. F. Stoddart in B. L. Feringa "za načrtovanje in sintezo molekularnih strojev". Primer teh je [2]katenan, molekula, ki ima dva prepletena obroča. Prvi obroč ima en fenantrolinski (bidentatni) ligand, drugi obroč pa dva liganda: fenantrolinski in terpiridinski (tridentatni) ligand. Bakrov ion je koordiniran s po enim ligandom iz vsakega obroča. Glede na oksidacijsko stanje bakra (+I or +II), sta možni dve konfiguraciji (Slika 1).



Slika 1 – Multi-stabilnost obroča v [2]katenanu.

Sinteza obročev je naslednja:



1. **Nariši** strukturo spojine **B**.

**B**



2. **Nariši** strukture spojin **E**, **F** in **G**.

**E**

**F**

**G**

3. Med spodnjimi reakcijskimi pogoji **izberi** tistega, ki vodi(jo) do nastanka spojine **E** iz **D**:

- ☐  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- ☐  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- ☐  $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , THF

4. V sintezni shemi uporabimo  $\text{MsCl}$ , da dobimo:

- ☐ izstopajočo skupino
- ☐ zaščitno skupino
- ☐ deaktivirajočo skupino
- ☐ usmerjajočo skupino

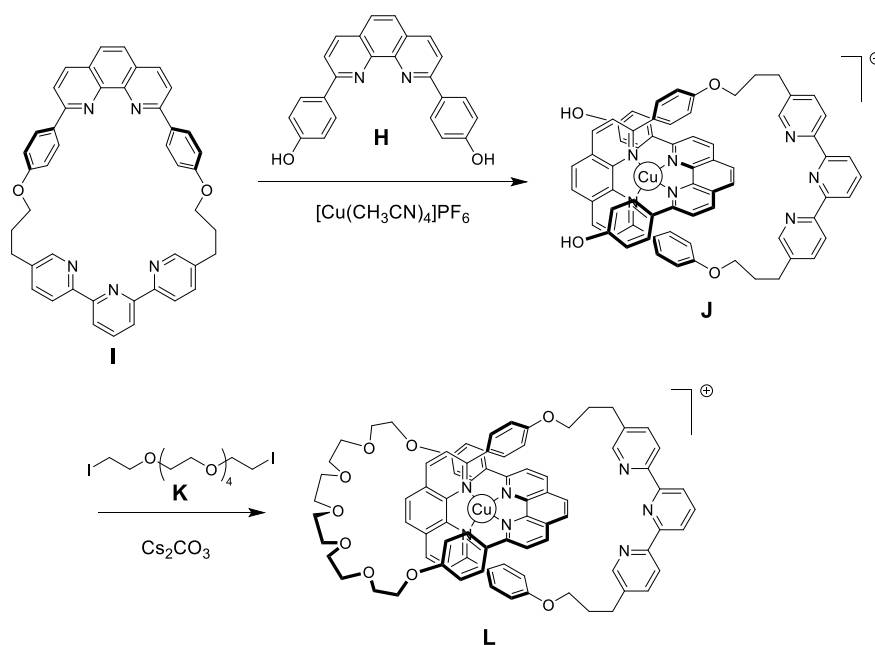
5. **G** nastane pri reakciji med spojino **F** in  $\text{LiBr}$  v acetonu. Ta reakcija je:

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

6. **Nariši** stereokemijsko formulo (3D geometrija) prehodnega stanja stopnje, ki določa hitrost celokupne reakcije, v reakciji **F**  $\rightarrow$  **G**. Prikaži le en reakcijski center. Glavno ogljikovodikovo verigo označi kot skupino R.

Prehodno stanje:

Sinteza [2]katenana **L** poteka preko template efekta bakrovega kompleksa.



7. **Napiši** celotno elektronsko konfiguracijo Cu(0) v osnovnem stanju. Določi oksidacijsko stanje Cu v kompleksu **J** in napiši elektronsko konfiguracijo Cu, v kompleksu **J**, kot da je prost ion.

Elektronska konfiguracija Cu(0):

Oksidacijsko stanje Cu v **J**:

Elektronska konfiguracija Cu v **J**:

8. **Izberi** geometrijo bakrovega iona v **L**. Predpostavi idealno geometrijo ligandov okrog centralnega bakra, **nariši** in izpolni elektronske nivoje d orbital v skladu s teorijo kristalnega polja. **Izpolni** orbitalni diagram. **Podaj** največjo vrednost spina ( $S$ ) za ta kompleks.

Geometrija Cu v **L** je:

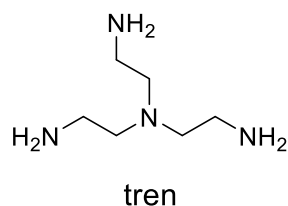
- ☐ Oktaedrska  
☐ Tetraedrska  
☐ Kvadratno planarna  
☐ Trigonalno bipiramidalna

Razcep in polnitev d orbital:

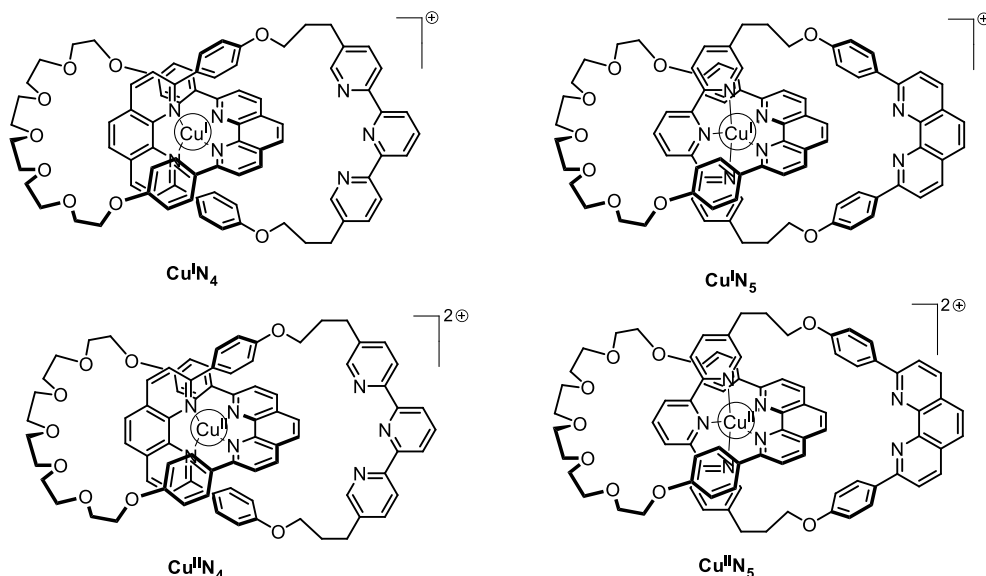
$S =$

9. Med spodnjimi spojinami, **izberi** tisti(e), ki lahko odstranita bakrov ion v **L**, da dobimo prost [2]katenan:

- ☐  $\text{CH}_3\text{CN}$   
☐  $\text{NH}_4\text{PF}_6$   
☐ KCN  
☐ tren



Bakrov ion v [2]katenanu **L** je lahko v dveh oksidacijskih stanjih (+I) ali (+II), vsako od njih pa je lahko tetra- ali penta-koordinirano.



Stabilnost Cu(I) kompleksa lahko določimo s primerjavo njegove elektronske strukture in elektronske strukture žlahtnega plina.

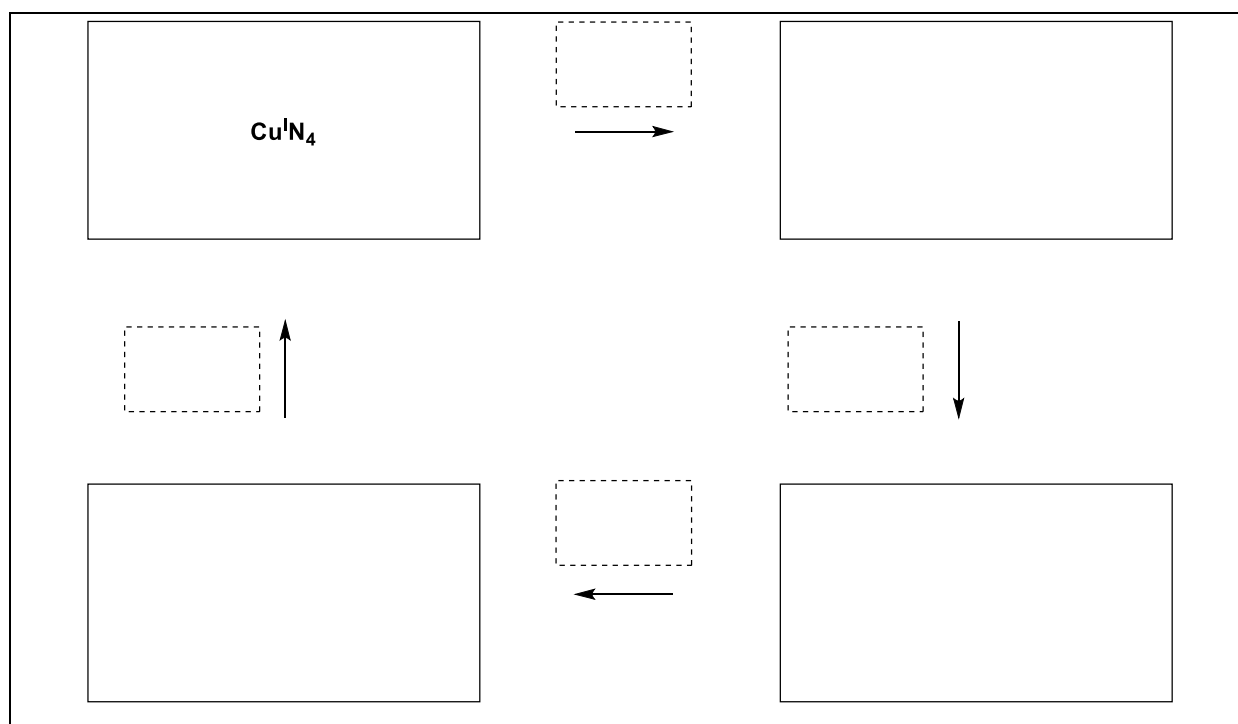
10. **Izpolni** prazne prostore s številko oziroma kljukico:

Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> kompleks ima ... elektronov v koordinacijski sferi kovine.

Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub> kompleks ima ... elektronov v koordinacijski sferi kovine.

Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> kompleks je ☐ bolj / ☐ manj stabilen kot Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub> kompleks.

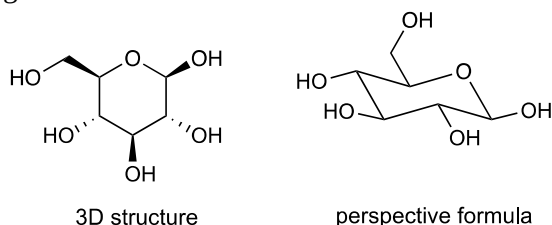
11. **Izpolni** kvadrate, ki imajo polno črto, z oznako kompleksov, predstavljenih v Sliki 2, in **dopolni** sekvenco, da bi dosegel elektrokemijski nadzor sistema. Uporabi naslednji način za označevanje črtkanih kvadratkov:  (rotacija); + e<sup>-</sup> ; - e<sup>-</sup>.



| Naloga<br>T8<br>6% | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5  | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | Skupaj |
|--------------------|-----------|---|---|---|---|----|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|--------|
|                    | Točke     | 2 | 6 | 2 | 2 | 11 | 2 | 4 | 3 | 4 | 2  | 6  | 8  | 2  | 6  | 4  | 64     |
|                    | Rezultat  |   |   |   |   |    |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |        |

## Naloga T8: Identifikacija in sinteza inozitola

Pri tej nalogi bomo definirali “3D strukturo” and “prostorsko (perspective) formulo” kot je prikazano v naslednji sliki na primeru  $\beta$ -glukoze.



Inozitoli so cikloheksan-1,2,3,4,5,6-heksoli. Nekateri od teh 6-členskih karbociklov, predvsem *mio*-inozitol, sodelujejo pri številnih bioloških procesih.

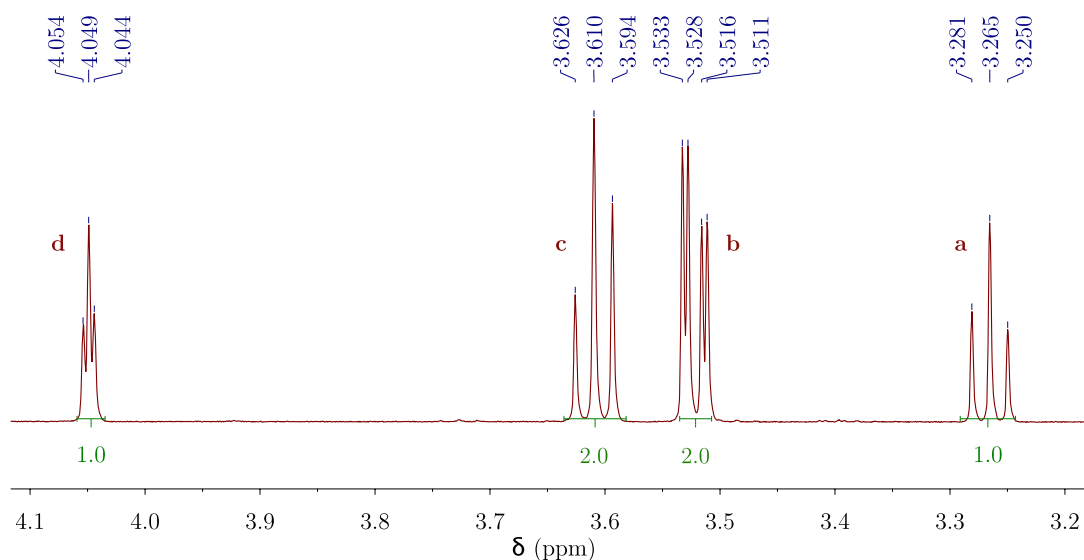
### Struktura *mio*-inozitola

1. **Nariši** strukturno formulo inozitola, brez stereokemijskih podrobnosti.

V tej skupini molekul je 9 različnih stereoizomerov, vključno z enantiomeri.

2. **Nariši** 3D strukture vseh optično aktivnih stereoizomerov.

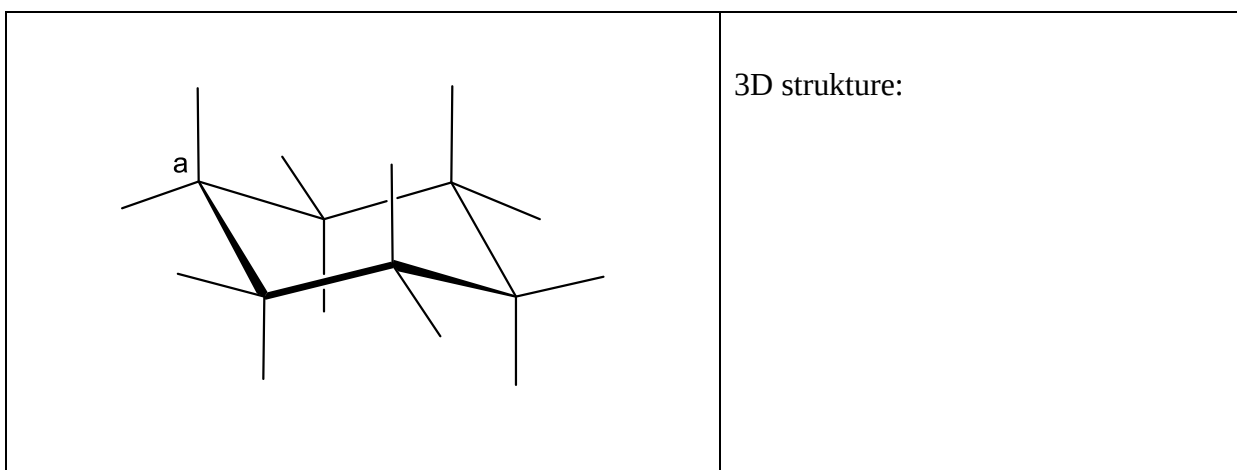
Ogledali si bomo strukturo specifičnega inozitola, *mio*-izonitola. Pri tej spojini prevladuje ena od konformacij stola, njegovo strukturo pa lahko določimo iz  $^1\text{H}$  NMR spektra. Prikazani spekter je posnet pri 600 MHz v  $\text{D}_2\text{O}$ . V spektru ni vidnih nobenih drugih signalov. Integrali so prikazani na spektru pod vsakim signalom.



3. **Podaj** molekulsko formulo prevladujoče spojine dobljene iz *mio*-inozitola v tem vzorcu, ki se ujema s številom protonov, opaženih v  $^1\text{H}$  NMR spektru.

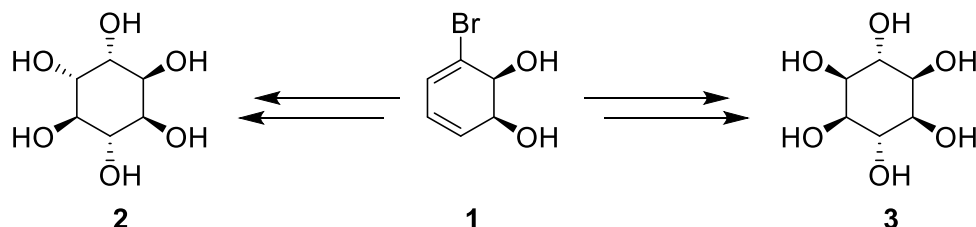
4. Na osnovi števila protonskih signalov in njihovih integralov, **podaj** število ravnin simetrije, ki so prisotne v tej molekuli.

5. **Dopolni** naslednjo prostorsko risbo najstabilnejše konformacije *mio*-inozitola. Nato **označi** vsak vodikov atom z ustrezno črko (**a**, **b**, **c** ali **d**) glede na zgornji NMR spekter. Proton **a** moraš narisati na ogljik **a** v spodnji sliki. **Nariši** njegovo 3D strukturo.



## Sinteza inozitolov

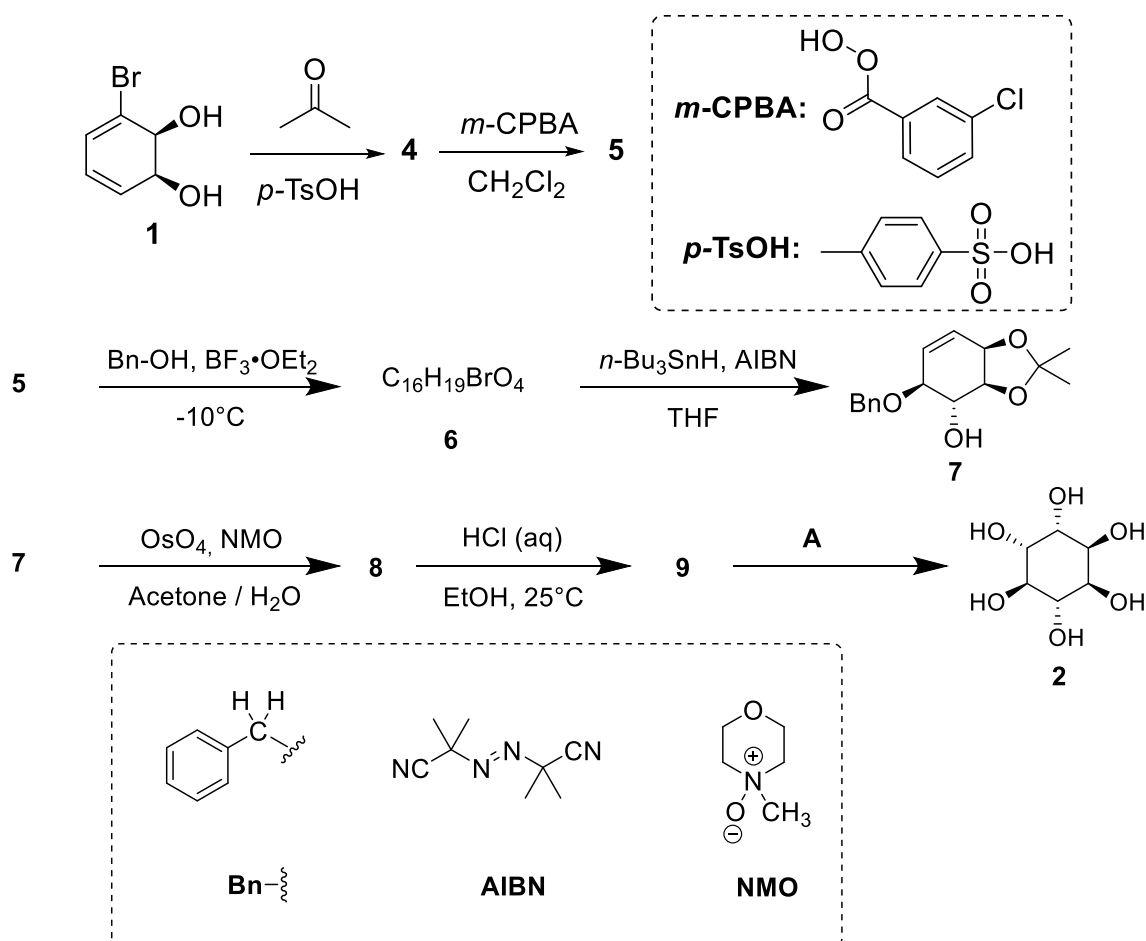
V medicinske namene je uporabna sinteza nekaterih inozitol fosfatov v večjih količinah. Ogleдали si bomo sintezo inozitola **2** iz bromodiola **1**.



6. **Izberi** pravilni strukturni razmerji med spojinama 2 in 3.

- ☐ enantiomera
- ☐ epimera
- ☐ diastereomera
- ☐ atropoisomera

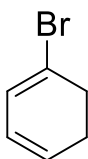
Inozitol **2** lahko pripravimo iz spojine **1** v 7 stopnjah.



7. **Nariši** 3D strukturo spojine **4**.

**4**

8. Reakcija, ki vodi do spojine **5**, poteče na dvojni vezi z največjo elektronsko gostoto. Oglej si strukturo 1-bromo-1,3-cikloheksadiena, ki je podstruktura spojine **4**. **Obkroži** dvojno vez z največjo elektronsko gostoto. Na ločenih strukturah **prikaži** vse elektronske vplive bromovega atoma.



9. **Nariši** 3D strukturo glavnega diastereomera spojine **5**.

**5**

10. **Podaj** celotno število stereoizomerov spojine **5**, ki jih je možno dobiti pri tej sintezi, če je izhodna spojina enantiomerno čista spojina **1**.

11. V stopnji  $5 \rightarrow 6$ , lahko nastane še en produkt, **6'**, ki ima enako molekulska formulo. **Nariši** 3D strukturi spojin **6** in **6'**.

**6**

**6'**



12. **Nariši** 3D strukturi glavnih diastereoizomerov **8** in **9**.

|                                                               |                                                               |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| <p style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>8</b></p> | <p style="text-align: center; margin-top: 10px;"><b>9</b></p> |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|

13. **Izberi** pravi pogoj **A** za nastanek spojine **2**.

|                                                                                                                                                                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> , Pd/C<br><input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , HF<br><input type="checkbox"/> HCOOH, H <sub>2</sub> O<br><input type="checkbox"/> BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

14. Če v spojini **1** bromov atom ni prisoten, nastane poleg spojine **2** še en stereoizomer. Upoštevaj, da je stereoselektivnost reakcij, ki potekajo pri sintezi enaka ter da je v vseh stopnjah vključeno enako število ekvivalentov, kot za spojino **2**. **Nariši** 3D strukturo tega izomera in **podaj**, v kakšnem razmerju je s spojino **2**.

|                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> enantiomera<br><input type="checkbox"/> epimera<br><input type="checkbox"/> diastereoizomera<br><input type="checkbox"/> atropoizomera |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

15. **Izberi** stopnje, pri katerih pride do odstranitve zaščitne ali usmerjajoče skupine v sintezi spojine **2** iz spojine **1**.

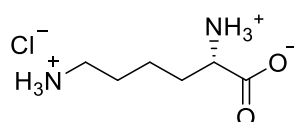
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> <b>1</b> → <b>4</b><br><input type="checkbox"/> <b>4</b> → <b>5</b><br><input type="checkbox"/> <b>5</b> → <b>6</b><br><input type="checkbox"/> <b>6</b> → <b>7</b><br><input type="checkbox"/> <b>7</b> → <b>8</b><br><input type="checkbox"/> <b>8</b> → <b>9</b><br><input type="checkbox"/> <b>9</b> → <b>2</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

| Naloga<br>T9<br>7% | Vprašanje | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Skupaj |
|--------------------|-----------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|--------|
|                    | Točke     | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4  | 2  | 2  | 2  | 44     |
|                    | Rezultat  |   |   |   |   |   |    |   |   |   |    |    |    |    |        |

## Naloga T9: Sinteza levobupivakaina

### Del I.

Lokalni anestetik bupivakain (tržen kot Marcaine) je Svetovna znanstvena organizacija (WHO) uvrstila na seznam osnovnih (esencialnih) zdravil. Čeprav se v zdravilu trenutno nahaja racemna zmes, raziskave kažejo, da je en enantiomer, levobupivakain, manj kardiotoksičen kot racemat, in zato varnejši. Levobupivakain lahko sintetiziramo iz naravne aminokisline L-lizina.



L-Lysine hydrochloride

- Določi** absolutno konfiguracijo na stereogenem centru v L-lizinu hidrokloridu in **upraviči** svoj odgovor z razvrstitvijo substituentov po prioriteti.

|                                                          |                           |
|----------------------------------------------------------|---------------------------|
| Konfiguracija:                                           | Prioriteta 1 > 2 > 3 > 4: |
| <input type="checkbox"/> R<br><input type="checkbox"/> S |                           |

- Predpona L v L-lizinu se nanaša na relativno konfiguracijo. **Izberi** vse pravilne trditve:

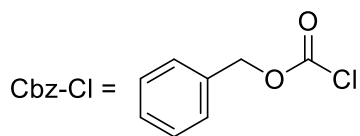
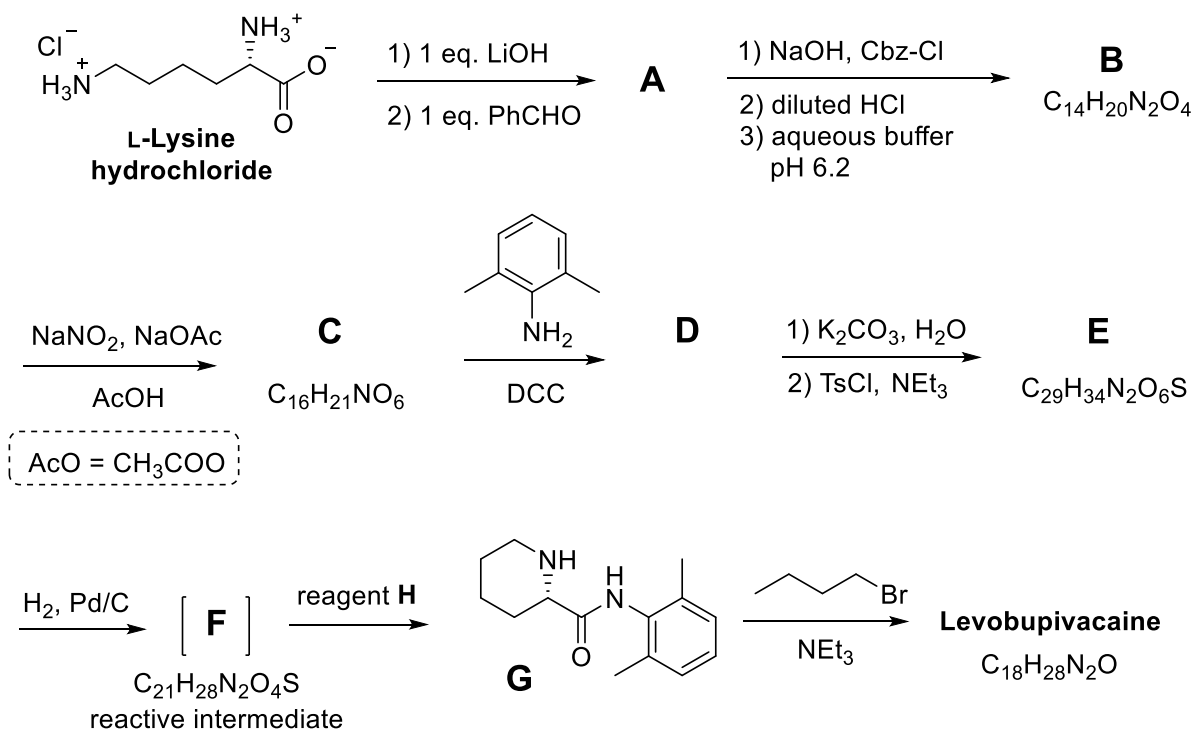
- |                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Vse naravne L-aminokisline so levosučne.<br><input type="checkbox"/> Naravne L-aminokisline so lahko levosučne ali desnosučne.<br><input type="checkbox"/> Vse naravne L-aminokisline so (S).<br><input type="checkbox"/> Vse naravne L-aminokisline so (R). |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Pogosto želimo, da reagira le ena aminska skupina L-lizina. Reaktivnost ene aminske skupine lahko selektivno zamaskiramo z  $\text{Cu}^{2+}$  solmi v presežku vodne raztopine hidroksida. Po nastanku kompleksa, lahko reagira le prosta  $\text{NH}_2$  skupina.

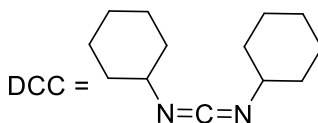
- Upoštevaj, da lahko L-lisin deluje kot bidentatni ligand ter da se dve molekuli L-lizina koordinirata z enim  $\text{Cu}^{2+}$  ionom v prisotnosti vodne raztopine hidroksida. **Nariši** strukturo intermediatnega kompleksa.

|          |
|----------|
| Kompleks |
|          |

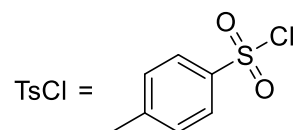
Na srečo, pri sintezi levobupivakaina prikazani spodaj, ista aminska skupina reagira celo brez  $\text{Cu}^{2+}$  soli.



(benzyloxycarbonyl chloride)



(*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide)



(*p*-toluenesulfonyl chloride)

Od tu dalje, lahko uporabljaš okrajšave prikazane v zgornji shemi. From this point on, you can use the abbreviations proposed in the scheme above.

4. **Nariši** strukturo spojine **A**, vključno z ustrezno stereokemijo.

**A**

5. Pretvorba L-lizina v **A** je (**izberi** pravilni(e) odgovor):

- ☐ enantioselektivna reakcija.  
☐ enantiospecifična reakcija.  
☐ regioselektivna reakcija.

6. **Nariši** strukture spojin **B–F**, vključno z ustrežno stereokemijo.

|                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| <b>B</b> $C_{14}H_{20}N_2O_4$  | <b>C</b> $C_{16}H_{21}NO_6$    |
| <b>D</b>                       | <b>E</b> $C_{29}H_{34}N_2O_6S$ |
| <b>F</b> $C_{21}H_{28}N_2O_4S$ |                                |

7. Kakšna je vloga DCC v pretvorbi **C** → **D**?

- ☐ Zaščitna skupina za aminske skupine.
- ☐ Zaščitna skupina za hidroksilne skupine.
- ☐ Activating agent for the amide bond formation.

8. TsCl se v sintezi uporabi, da omogoči:

- ☐ Nukleofilno substitucijo aminske skupine.
- ☐ Elektroforno substitucijo aminske skupine.
- ☐ Nukleofilno substitucijo hidroksilne skupine.
- ☐ Elektroforno substitucijo hidroksilne skupine.

9. **Označi** vse možne reagente, ki ju lahko uporabimo kot reagent **H**:

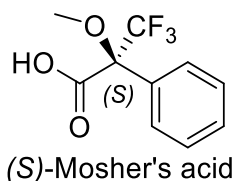
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> razredčena HCl                 | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> razredčena KMnO <sub>4</sub>   | <input type="checkbox"/> razredčen NaOH                 |
| <input type="checkbox"/> SOCl <sub>2</sub>              | <input type="checkbox"/> PCl <sub>5</sub>               |

10. **Nariši** strukturo levobupivakaina, vključno z ustrezno stereokemijo.

Levobupivakain C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

## Del II.

Sinteza levobupivakaina zahteva uporabo enantiomerno čistega L-lizina. Običajna metoda za potrditev enantiomerne čistote aminokislin je njihova pretvorba v amide z Mosherjevo kislino (glej spodnjo strukturo (S) izomera).



11. **Nariši** strukturo amida, ki nastane pri derivatizaciji α-aminske skupine L-lizina s (S)-Mosherjevo kislino. Jasno prikaži stereokemijo na vsakem kiralnem centru.

12. **Koliko produktov** bo nastalo iz racemnega lizina in (S)-Mosherjeve kisline (upoštevaj, da se derivatizira samo α-amino skupina lizina)?

- |                                                                                  |
|----------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Dva diastereoizomera.                                   |
| <input type="checkbox"/> Štirje diastereoizomeri.                                |
| <input type="checkbox"/> Racemna zmes dveh enantiomerov.                         |
| <input type="checkbox"/> Štiri spojine: dve enantiomeri in dve diastereoizomeri. |

13. **Izberi** metodo(e), s katerima lahko kvantitativno določiš enantiomerno čistost lizina, po derivatizaciji s (S)-Mosherjevo kislino:

- |                                                     |
|-----------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> NMR spektroskopija.        |
| <input type="checkbox"/> Tekočinska kromatografija. |
| <input type="checkbox"/> Masna spektrometrija.      |
| <input type="checkbox"/> UV-vis spektroskopija.     |