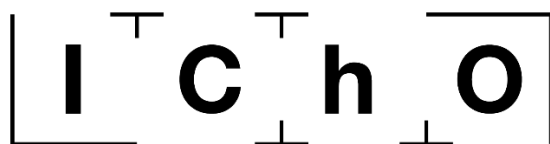


TEORETIČNI TEST



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

Delajmo znanost skupaj!

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
---	---	--

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

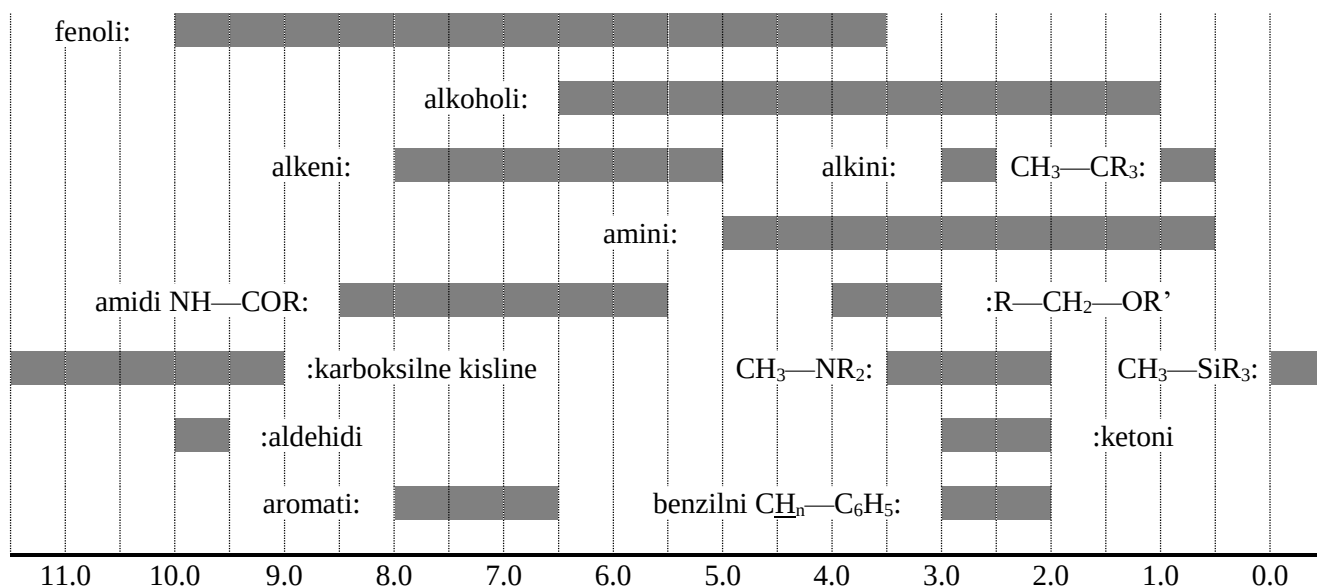
Fizikalne konstante in enačbe

V nalogah uporabimo namesto aktivnosti kar ustrezne koncentracije z enoto 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 $a \text{ A(aq)} + b \text{ B(aq)} = c \text{ C(aq)} + d \text{ D(aq)}$	$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$
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 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 :	$I_p = \frac{M_w}{M_n}$

¹H 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
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 prosta rotacija: 6-8 ax-ax (cikloheksan): 8-12 ax-eq ali eq-eq (cikloheksan): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	prosta rotacija: < 0.1 sicer pa (toga): 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 = ekvatorialna, ax = aksialna

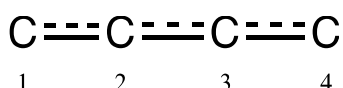
IR spectroscopy table

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

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

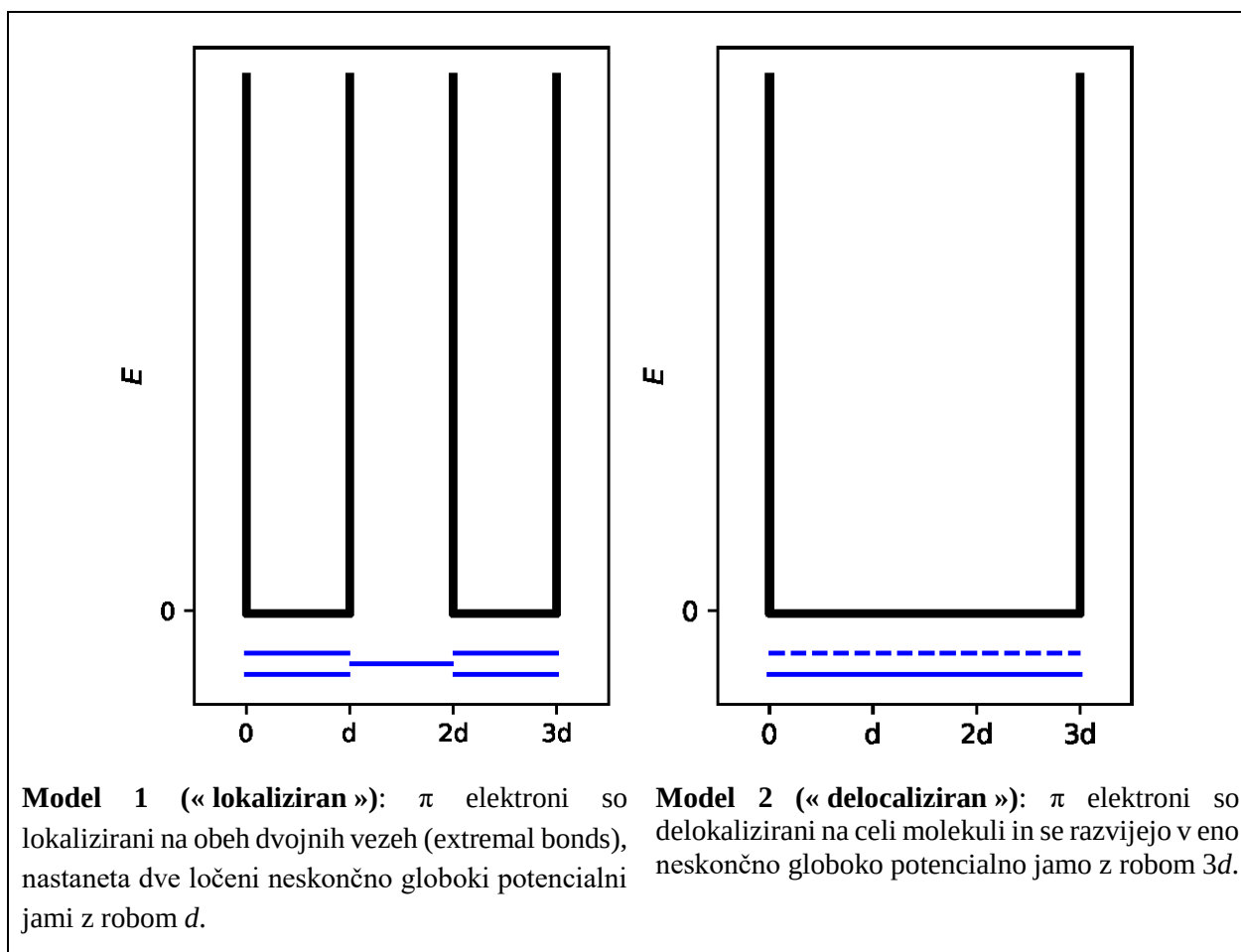
Naloga T1: Neskončno globoka potencialna jama in butadien

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; π 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** π elektrone za model 1 v v prejšnji diagram in **izrazi** celotno energijo π sistema v modelu 1 kot funkcijo h , m_e in d .

$$E(1) =$$

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

$$E(2) =$$

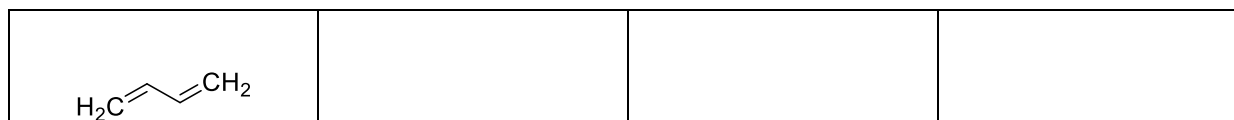
Konjugacijska energija je celotna energija dejanskega π sistema, minus vsota energij molekul etilena, ki imajo enako število elektronov.

4. **Izpelji** konjugacijsko energijo ΔE_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 $7L/8$.

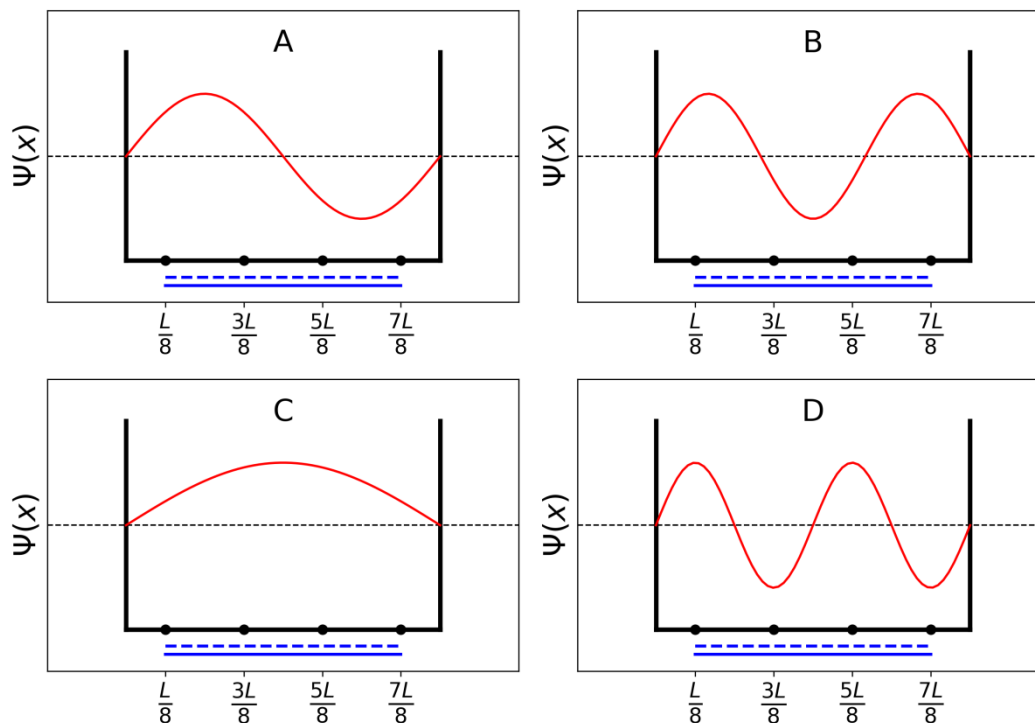
Za vsak nivo n je π valovna funkcija enaka:

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

Gostota π elektronov za sistem z N π elektroni pa je:

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

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



6. **Razvrsti** energije štirih π 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 π valovnih funkcij ψ_n v odvisnosti od L za zasedene nivoje na položajih 0, $L/4$ in $L/2$, in sicer za $n = 1$ in $n = 2$.

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

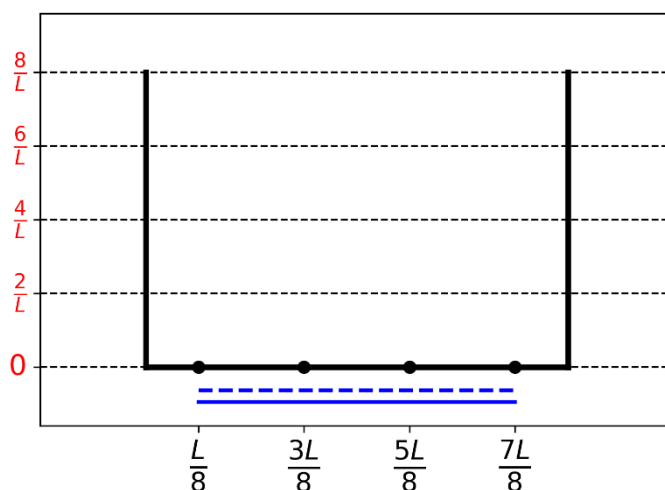
9. Za model 3, **napiši** vrednosti za π elektronsko gostoto na položajih 0, $L/4$ in $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nariši** krivuljo za π 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 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) 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.

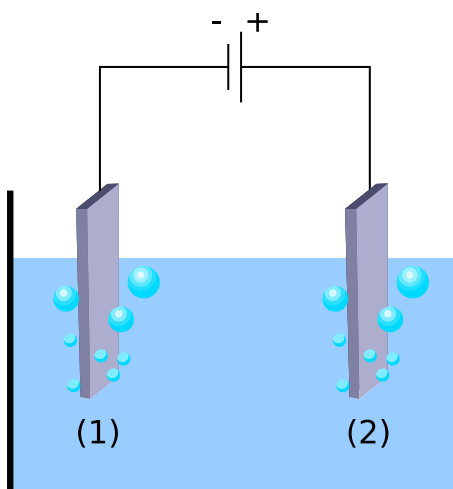
Računi:

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 ΔE_{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 ΔE_{th} , uporabi vrednost 1.200 V v nadaljnjih računih.

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

Anoda	ΔE_{min} (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Razlika med ΔE_{min} in ΔE_{th} je odgovorna za izgube pri procesu.

5. **Napiši** enačbo za izkoristek moči η_{elec} (del moči, ki se porabi za razcep vode) v odvisnosti od ΔE_{th} in ΔE_{min} . Če predpostaviš isto vrednost električnega toka I , **izračunaj** izkoristek moči za elektrolizo vode, ko je bila uporabljena Pt katoda in Fe_2O_3 anoda. **Zapiši** najbolj učinkovito anodo.

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

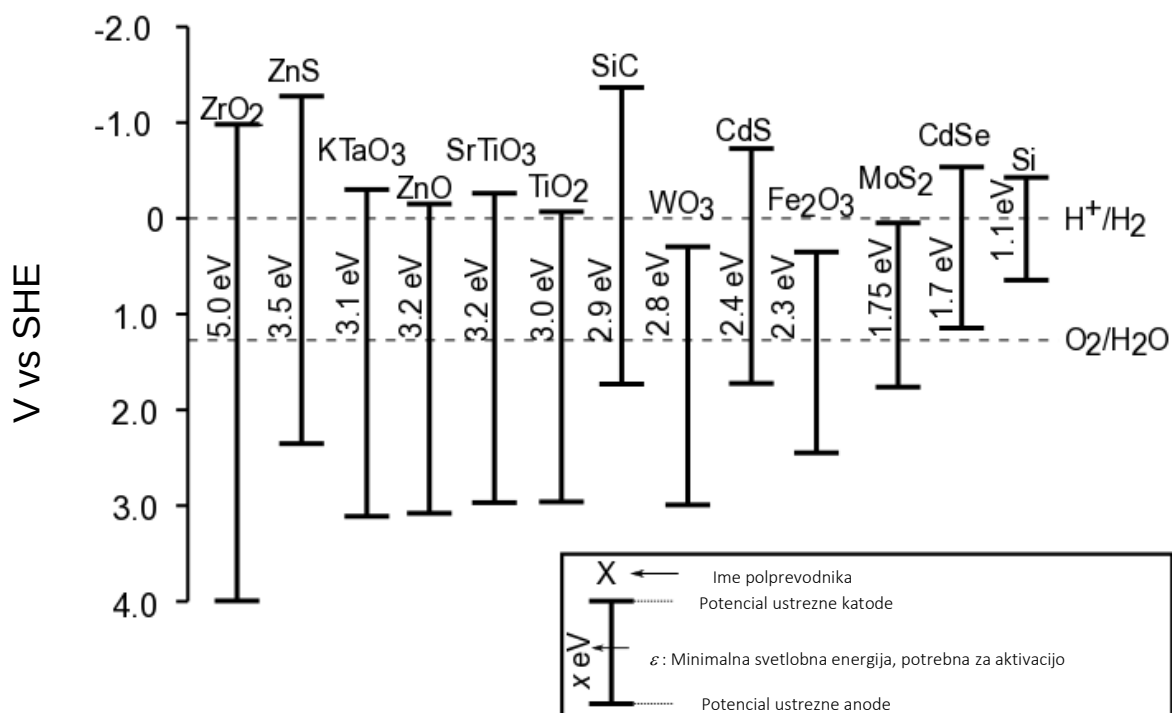
Izkoristek moči, če sta bili uporabljeni Pt in Fe_2O_3 elektrodi:

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

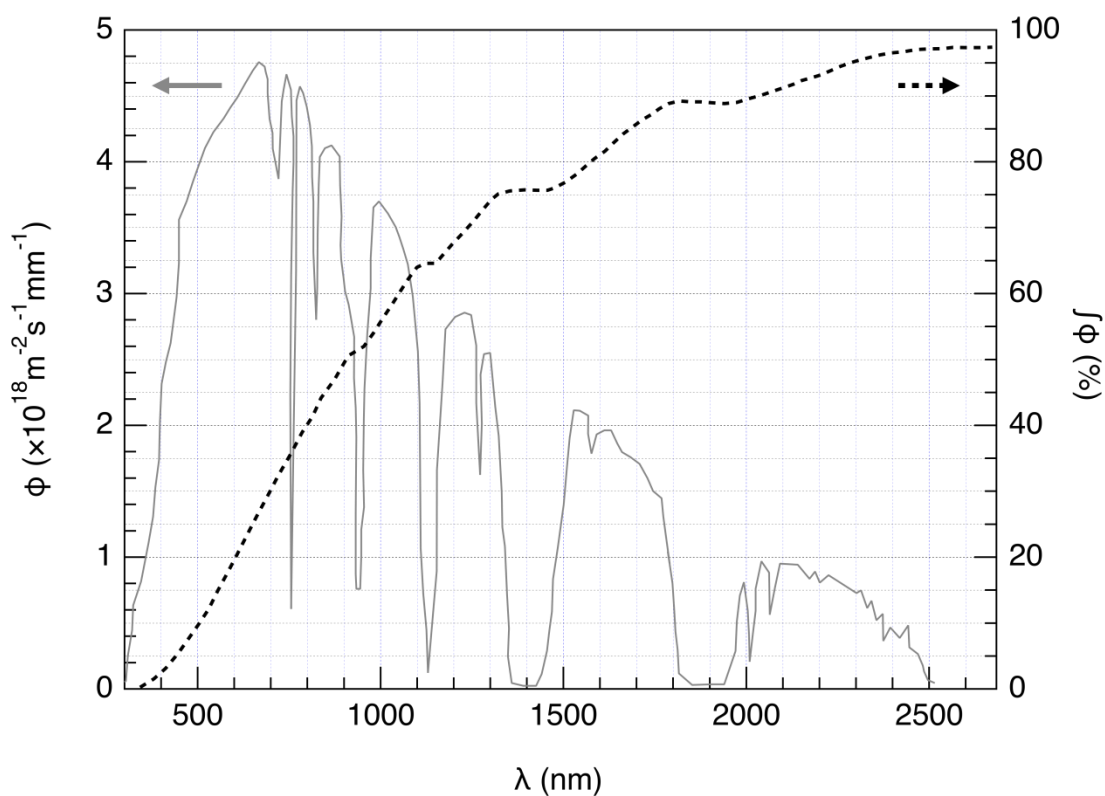
Najbolj učinkovita anoda:

Če nisi mogel izračunati η_{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 ϕ . 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: TiO_2 , CdS , Si . Eksplicitno **zapiši** enačbe in enote, ki si jih uporabil pri računanju.

Razlaga / račun:

	Približni delež
TiO ₂	%
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.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ 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 H₂ in O₂, ki nastane, ko osvetlimo polprevodnik s sončno svetlobo pri $T = 25\text{ °C}$ in atmosferskem tlaku p_{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 H₂(g) po $\Delta t = 1$ uri od začetka reakcije.

9. **Izračunaj** izkoristek moči η_{direct} za ta primer.

Račun:

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

Če nisi izračunal η_{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, η_{direct} in η_{indirect} , če uporabiš elektrodi Fe_2O_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 T3 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.”

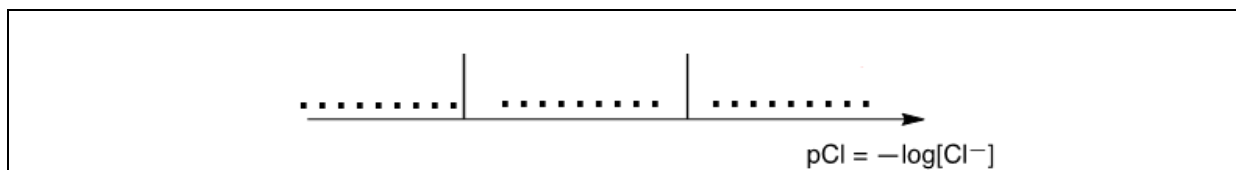
1. **Citat A:** Napiši urejeno enačbo za reakcijo nastanka AgCl(s) .

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

Račun:

$s =$ 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 Cl^- z Ag^+ v prisotnosti kalijevega kromata (2K^+ , CrO_4^{2-}). K $V_0 = 20.00$ mL raztopine natrijevega klorida z neznano koncentracijo C_{Cl} smo dodali tri kapljice (~ 0.5 mL) raztopine K_2CrO_4 s koncentracijo okrog $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. To raztopino smo zatem titrirali s srebrovim nitratom (Ag^+ , 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_{Cl} kloridnih ionov v raztopini natrijevega klorida.

Račun:

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

Če nisi mogel izračunati C_{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 CrO_4^{2-} dober pokazatelj končne (ekvivalentne) točke tako, da primerjaš obe vrednosti koncentracij.

Račun:

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

CrO_4^{2-} je dober pokazatelj končne točke zato, ker:

Naloga T4 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 ± 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, NO_2^-) konstantna. Edini plinski produkt je bil kisik 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**.

C: **in D:**

Reakcija med **B** in **C**:

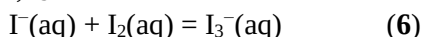
Leta 1811, ko je delal s pepelom alg, je Courtois opazil, da se bakrene posode izrabijo hitreje kot običajno. Ko je študiral ta fenomen, je njegova mačka prišla v laboratorij in polila raztopino koncentrirane žveplove kisline na suh pepel alg. Takoj so nastale vijolične pare (**1**, žveplova kislina 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.

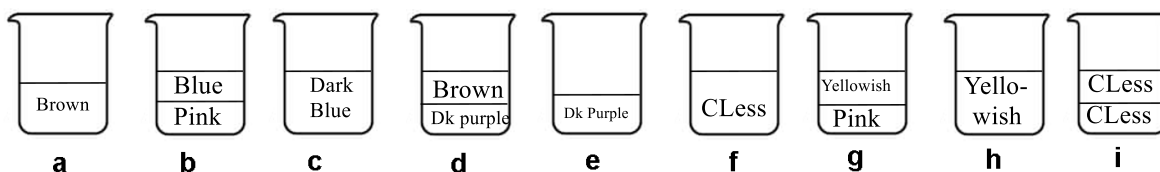
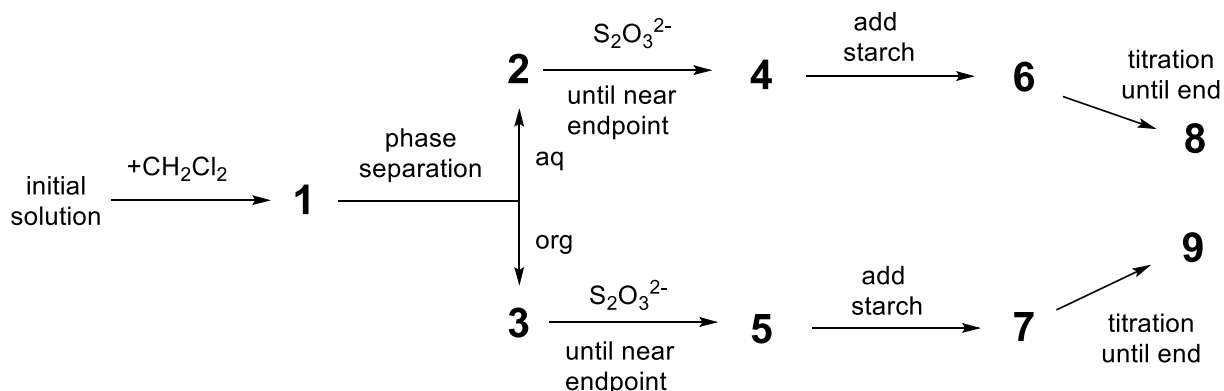
1
2
3
4
5

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 = coulourless Dk = dark

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

Stopnja	Slika
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

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° za ravnotežje pri reakciji (6).

$$K^{\circ} =$$

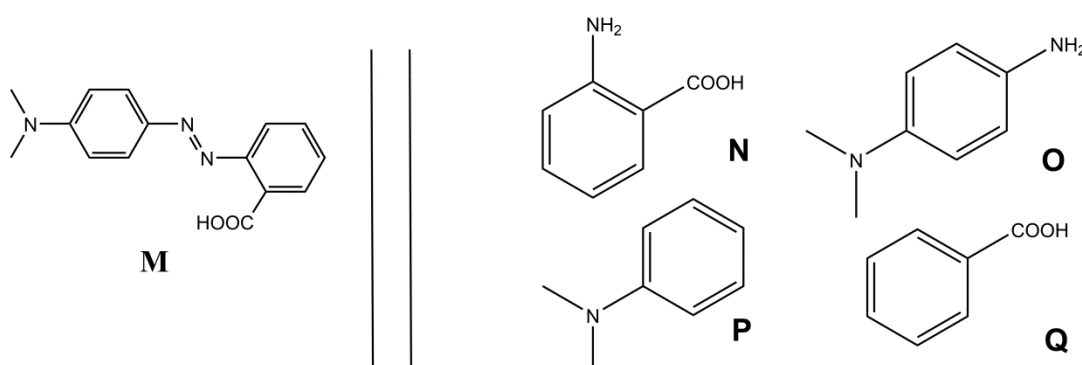
Naloga T5 8%	Vprašanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Skupaj
	Točke	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Rezultat													

Naloga T5: Kompleksi azobenzen – β -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}



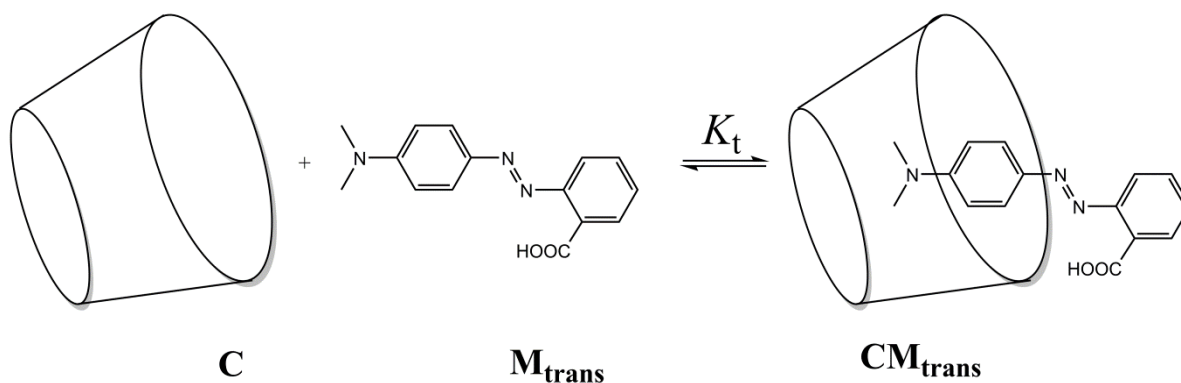
Slika 1 – Možni reaktanti za sintezo **M**.

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

β -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 ΔA 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** (ϵ_C) zanemarljivo majhna.

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

Izpeljava:

$$\alpha =$$

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

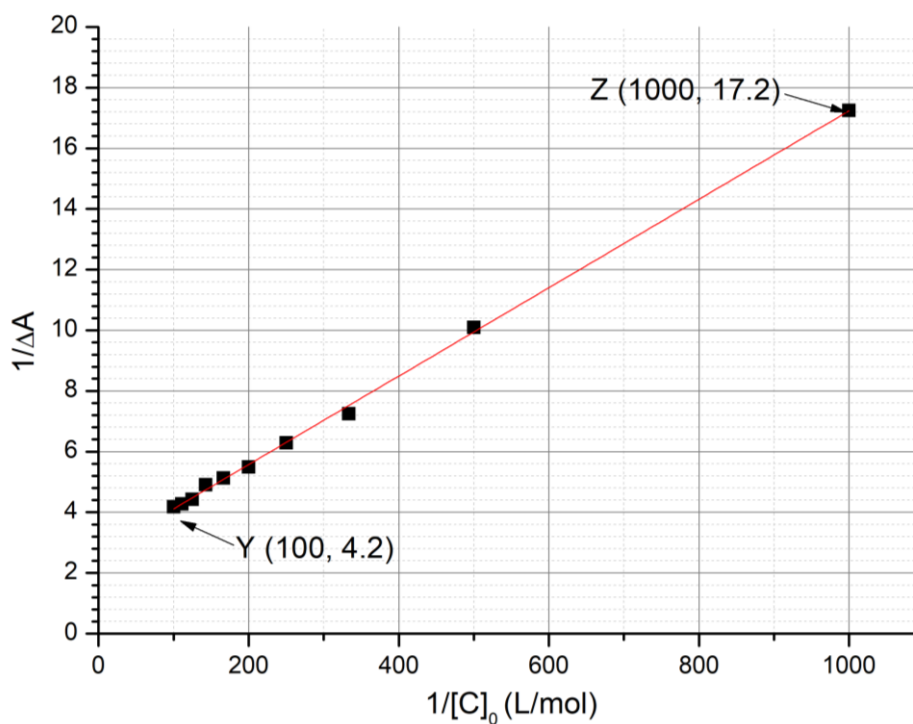
Izpeljava:

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

Izpeljava:

$$\beta =$$

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



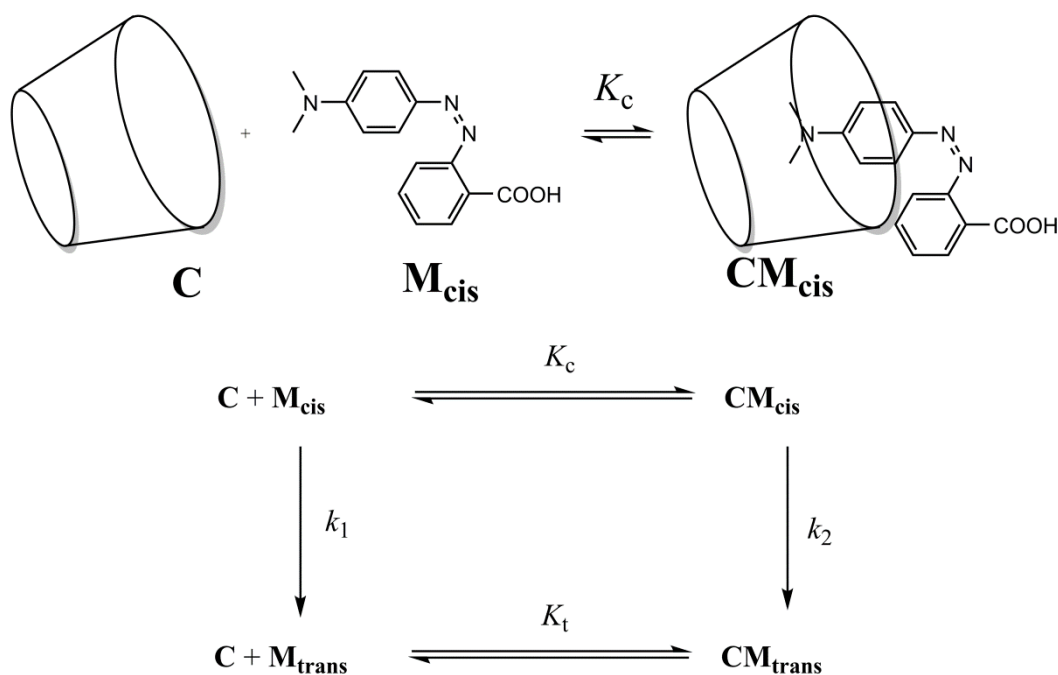
Slika 3 – Odvisnost $1/\Delta A$ od $1/[C]_0$.

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** γ in δ s pomočjo znane konstante.

Izpeljava:

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

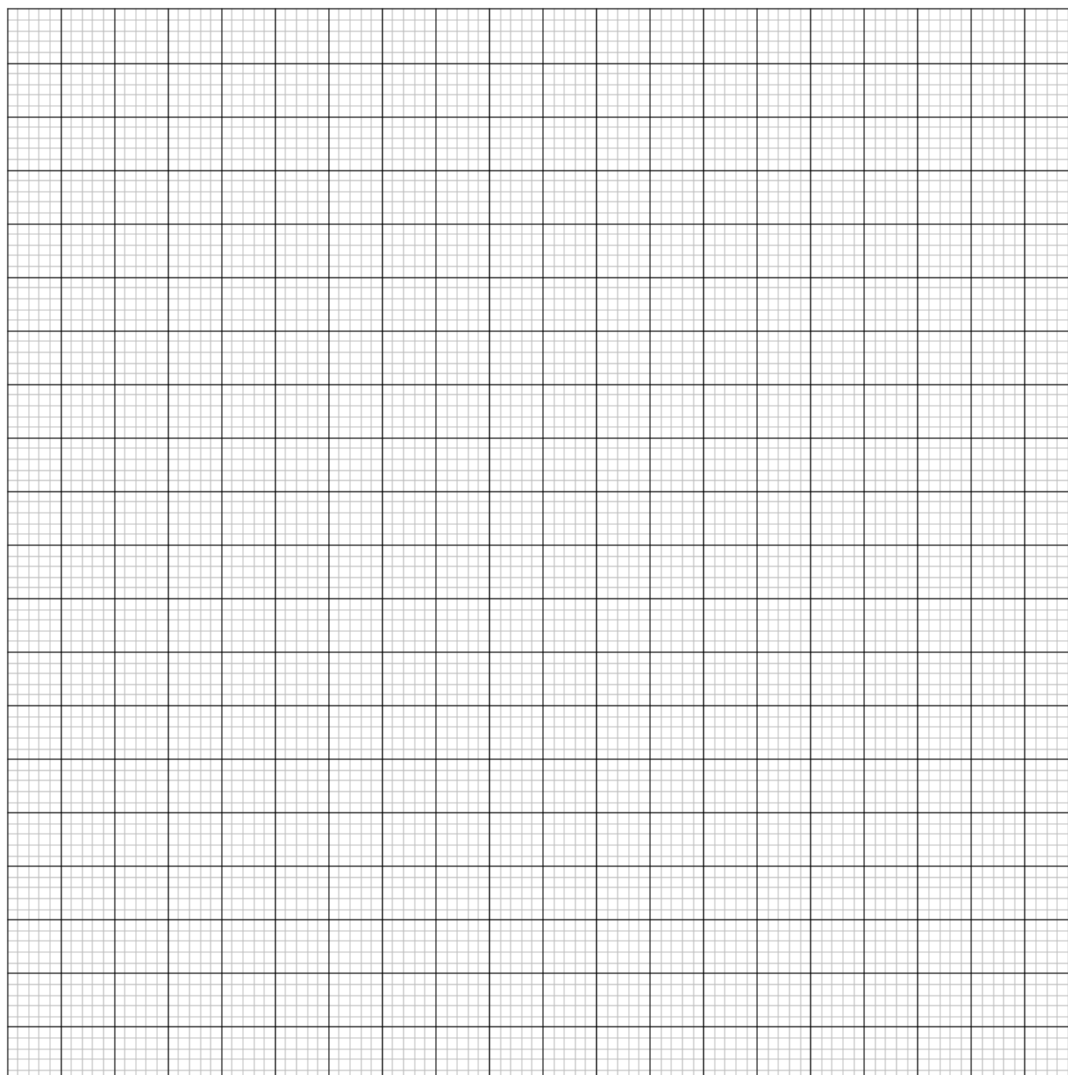
8. **Izberi** pogoj, ko lahko razpolovni čas $t_{1/2}$, ki se nanaša na k_{obs} , izrazimo z enačbo $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$, če velja $[\mathbf{C}]_0 \gg [\mathbf{M}_{\text{cis}}]_0$. Z izpeljavo **utemelji** svoj odgovor.

- ☐ 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:

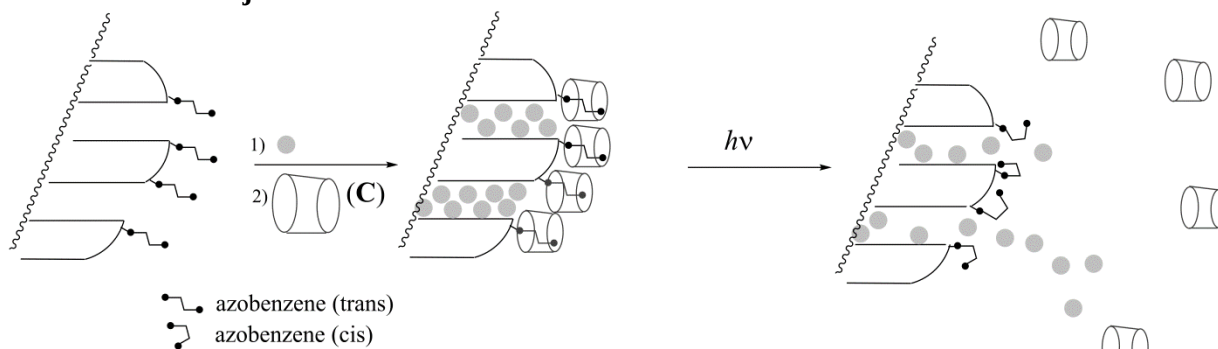
9. Ob predpostavki, da je pogoju iz vprašanja 8 zadoščeno, **določi** K_c z linearno regresijo, pri čemer uporabi spodnje podatke. Lahko uporabiš kalkulator, ali pa narišeš graf.

$[\mathbf{C}]_0$ (mol L ⁻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



Enačba linearne regresije:

$$K_c =$$

Nastanek nanostrojev

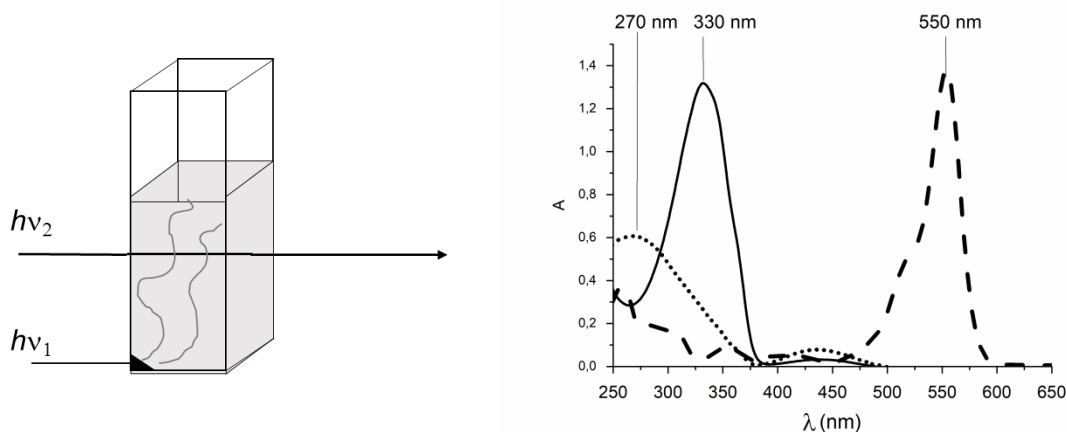
Slika 5 – Cepitev inkluzijskega kompleksa azobenzen–ciklodekstrin, ki ga povzroči izomerizacija pod vplivom svetlobe, kar omogoči dostavo barvila (sive kroglice).

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 λ_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 λ_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** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Določi** λ_2 .

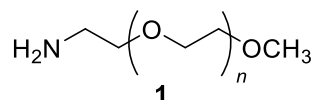
$\lambda_2 =$ nm

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

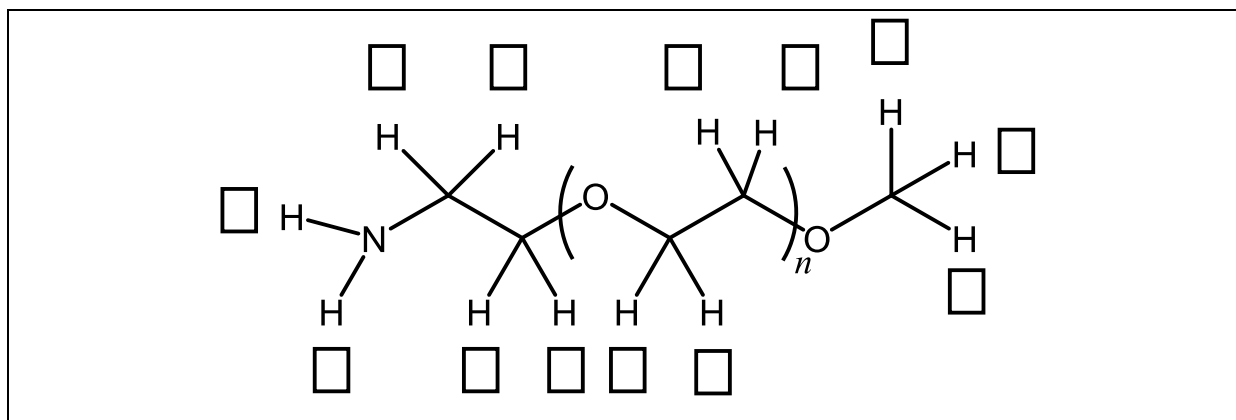


V prvem delu si bomo ogledali v vodi topen homopolimer **1** (α -metoksi- ω -aminopolietilenglikol). ^1H NMR spekter spojine **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) daje naslednje signale:

oznaka	δ (ppm)	integral
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tabela 1, *v prisotnosti D_2O , signal pri 2.7 ppm izgine.

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



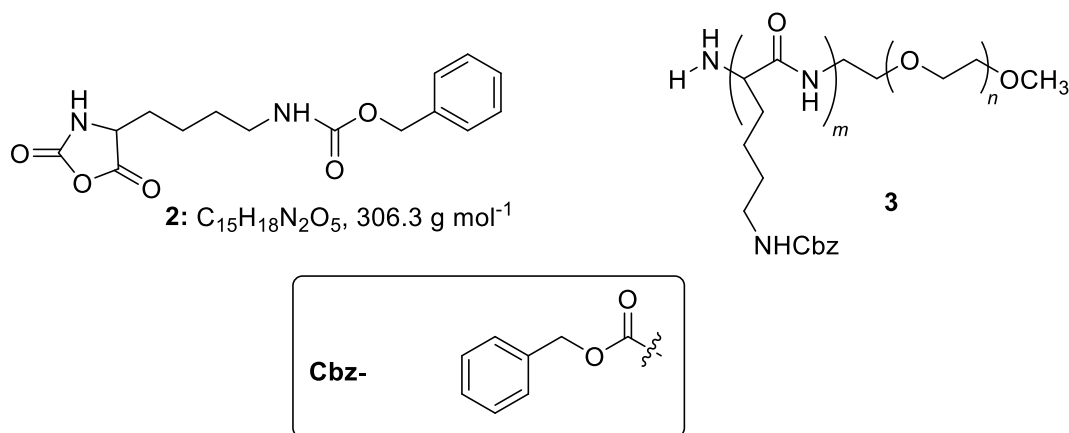
2. **Izrazi** povprečno stopnjo polimerizacije n kot funkcijo površine NMR signala ponavljajoče se enote $\text{A}_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ in površine NMR signala končne metilne skupine A_{OCH_3} . **Izračunaj** n .

$$n =$$

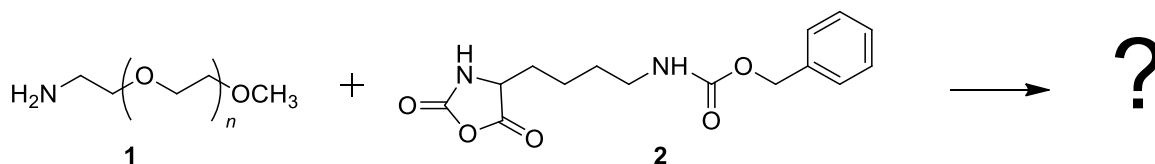
Če vrednosti n nisi izračunal, uporabi v nadaljnjih izračunih vrednost $n = 100$.

Diblok-kopolimer

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

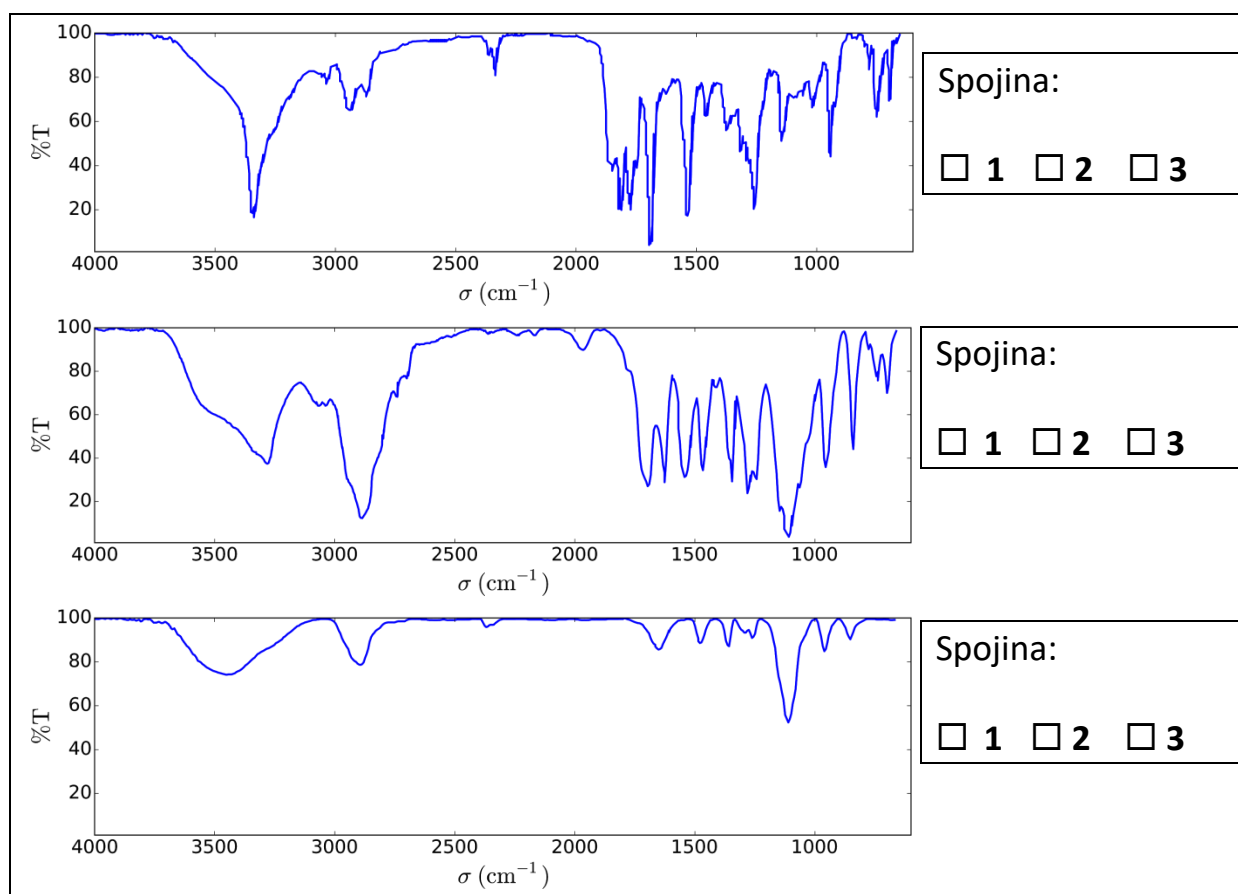


3. **Nariši** reakcijski intermediat, ki nastane v prvi stopnji adicije spojine **1** na spojino **2**. Druga stopnja mehanizma vodi do nastanka molekule plina, **G**. **Nariši** njuni strukturi.



G:

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



5. ^1H NMR spekter kopolimera **3** (v $\text{DMSO-}d_6$, 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 (α , β ...).

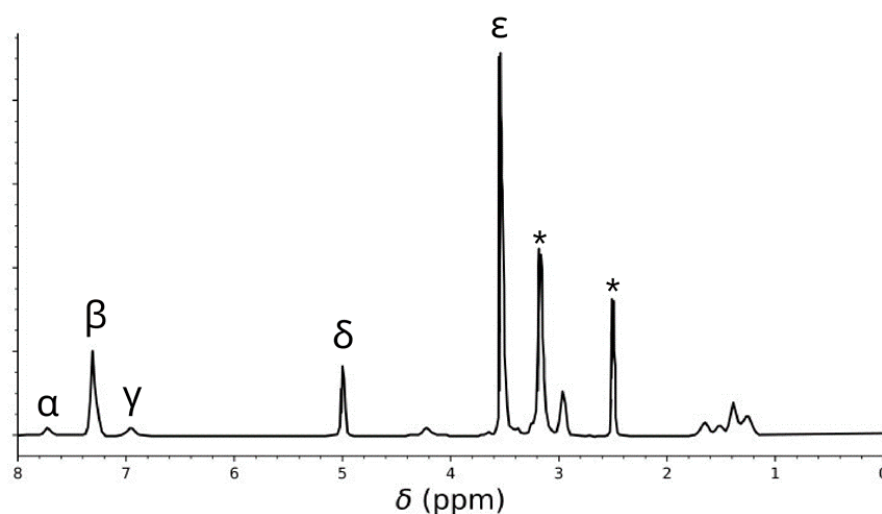
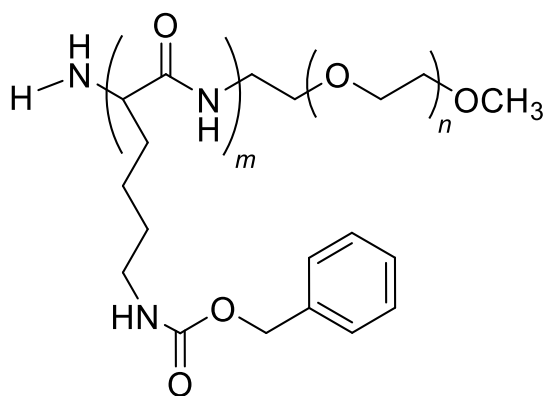


Tabela 2

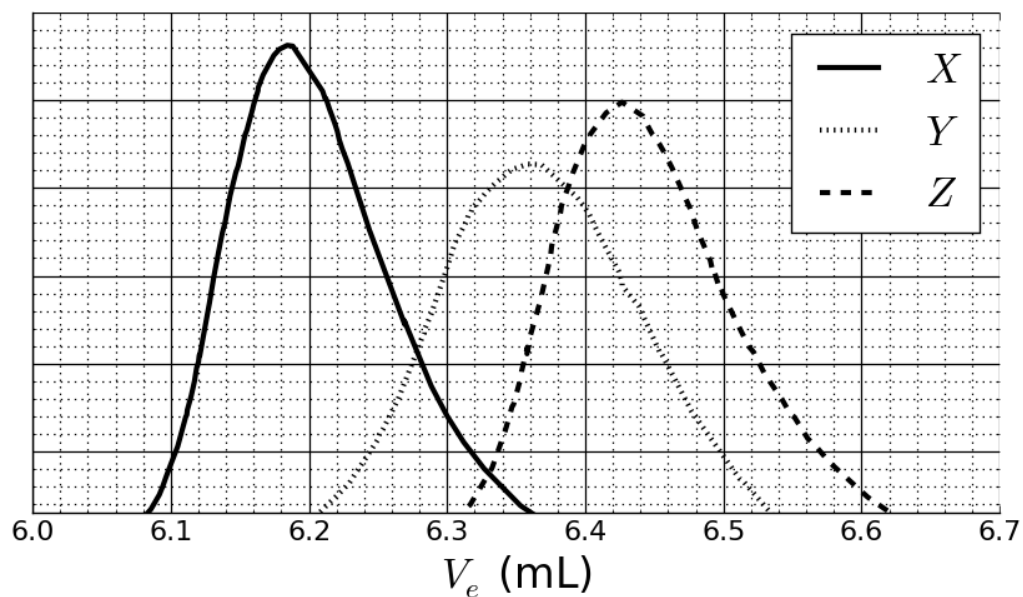
signal	integral
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

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



$M_n =$ kg mol^{-1}
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.



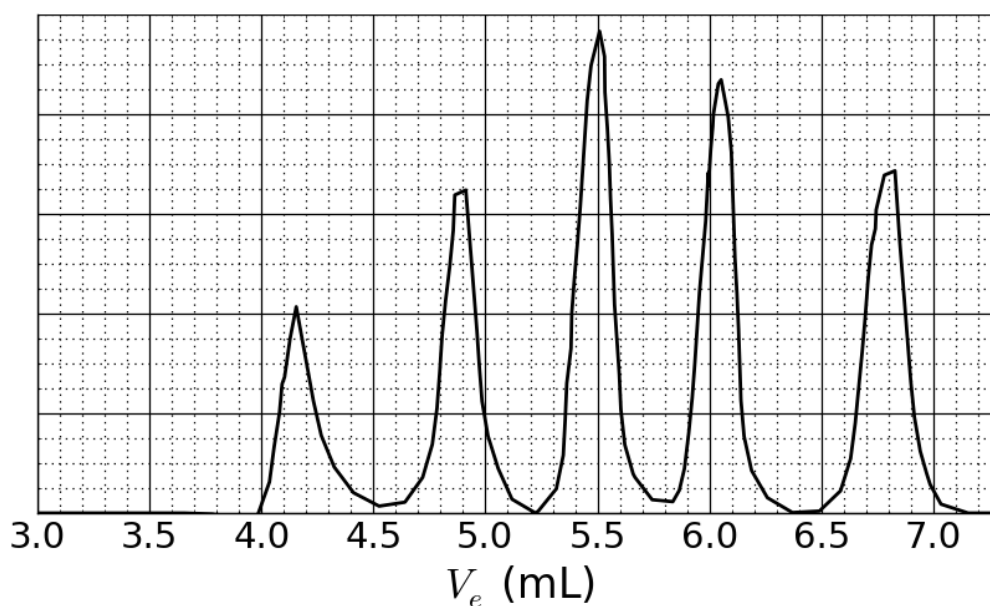
Slika 2 – SEC kromatogram spojin **3a**, **3b** in **3c** kot funkcije elucijskega volumna V_e .

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

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

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

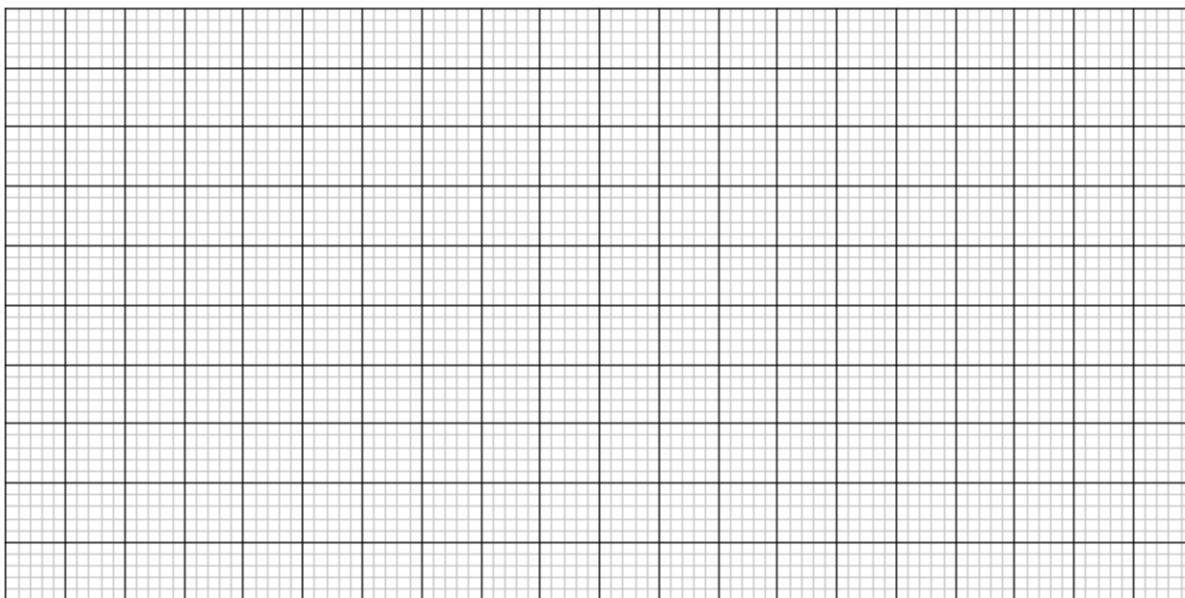
Logaritemska vrednost molske mase je linearna funkcija elucijskega volumna V_e .



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.

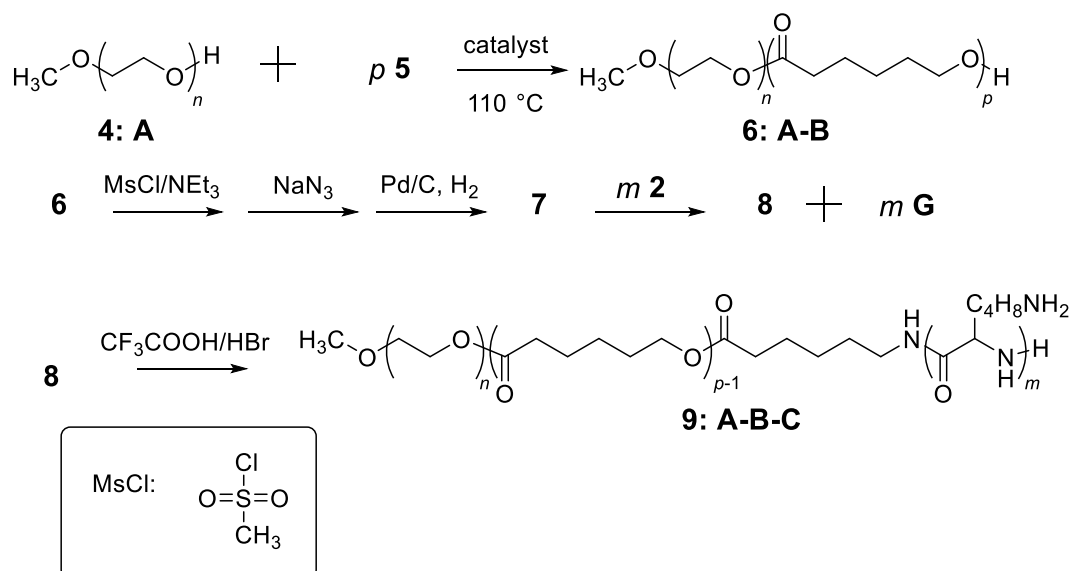
$V_e =$ mL



$m =$

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 8.

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

7 (v zadnji stopnji nastane plinast produkt)

8

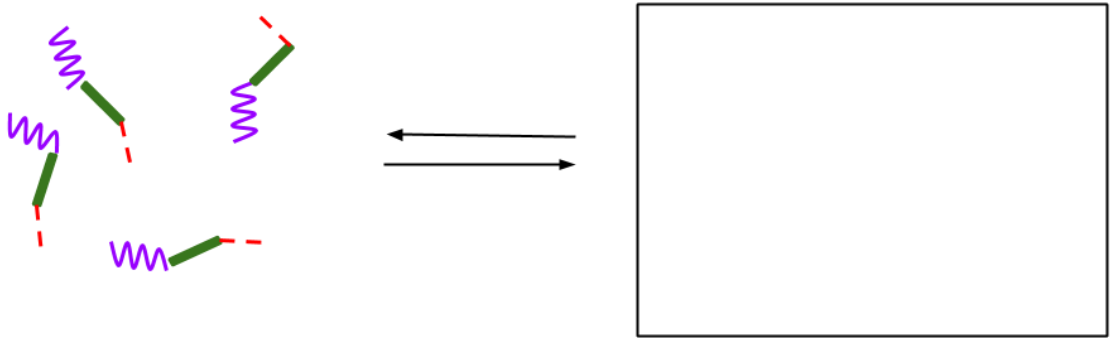
9. Amfifilni blok kopolimeri, kot je **9: A-B-C**, se uporabljajo v medicini, saj se samodejno organizirajo v vodi (pH = 7), zaradi česar se lahko uporabljajo kot prenašalci zdravilnih učinkovin. **Določi** lastnost vsakega bloka v kopolimeru. **Nariši** shemo micela s 4 polimernimi verigami.

A:	☐ hidrofoben	☐ hidrofilen
B:	☐ hidrofoben	☐ hidrofilen
C:	☐ hidrofoben	☐ hidrofilen

A 

B 

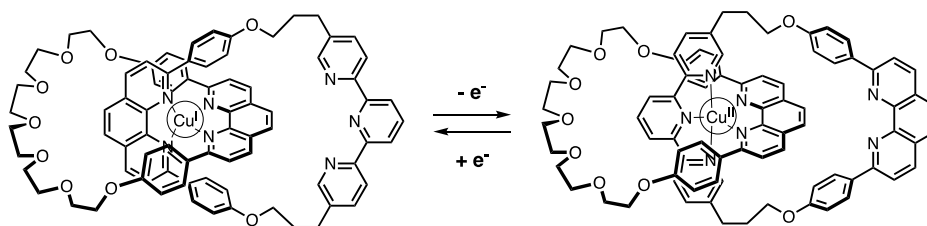
C 



Naloga T7: Gibanje obroča v [2]katenanu

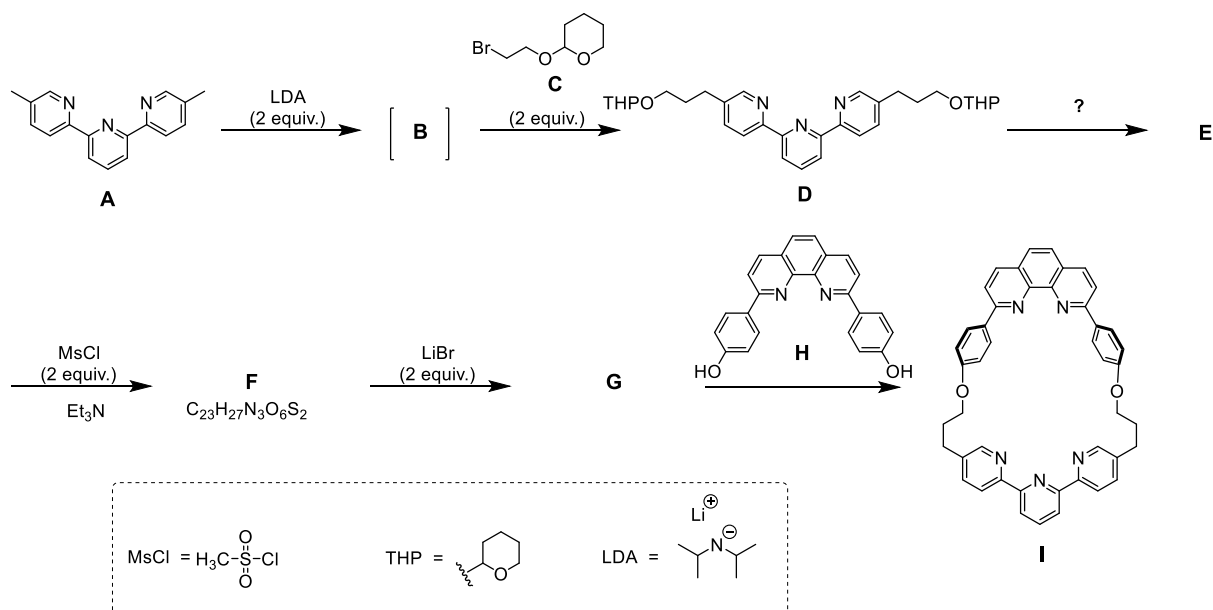
Naloga T7 6%	Vprašanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Skupaj
	Točke	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Rezultat												

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**:

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

4. V sintezni shemi uporabimo MsCl , da dobimo:

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

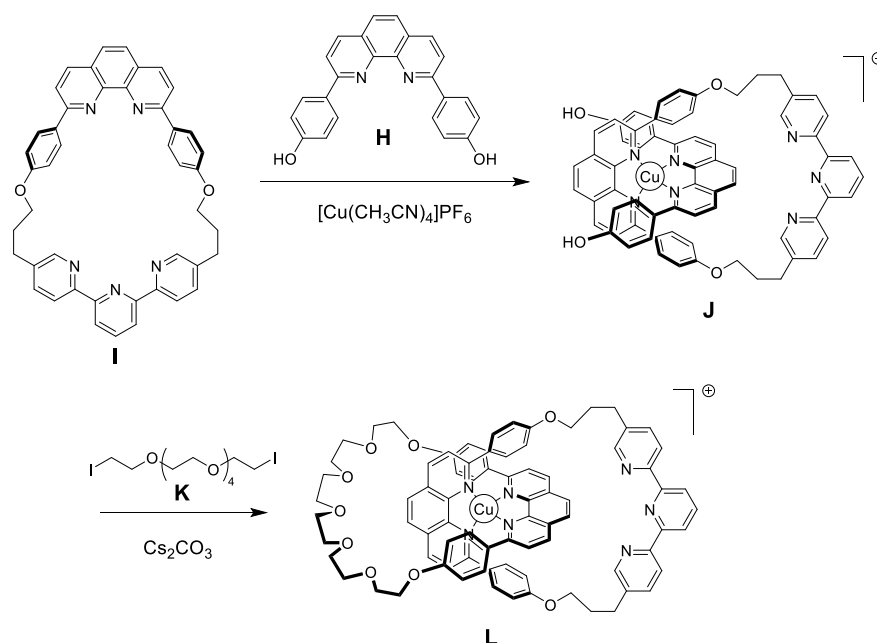
5. **G** nastane pri reakciji med spojino **F** in LiBr v acetonu. Ta reakcija je:

- ☐ 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** → **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:

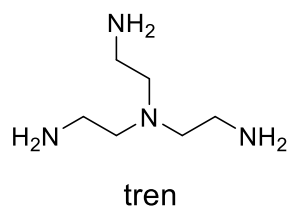
- ☐ Oktaedrska
☐ Tetraedrska
☐ Kvadratno planarna
☐ Trigonalno bipiramidalna

Razcep in polnitev d orbital:

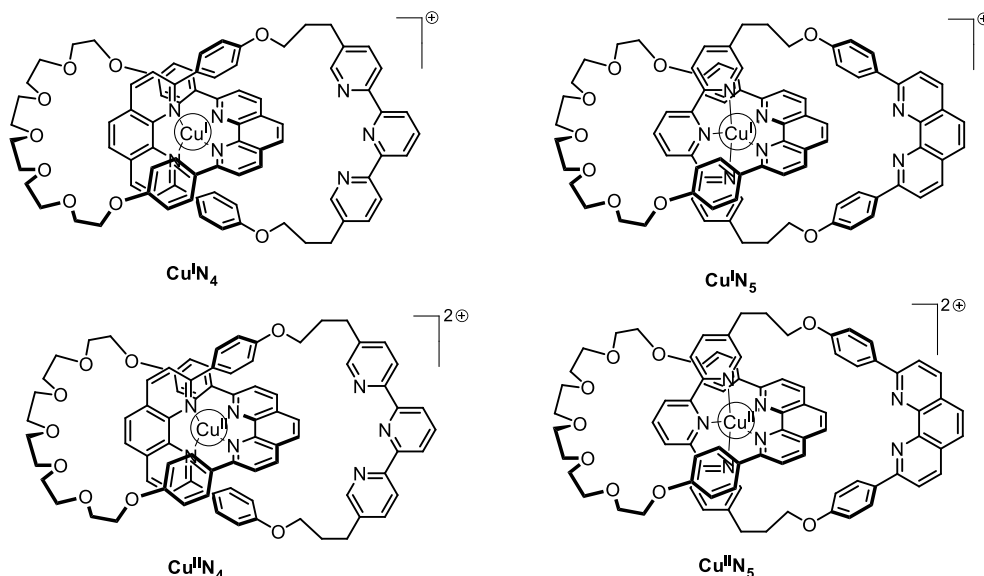
$S =$

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

- ☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_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.

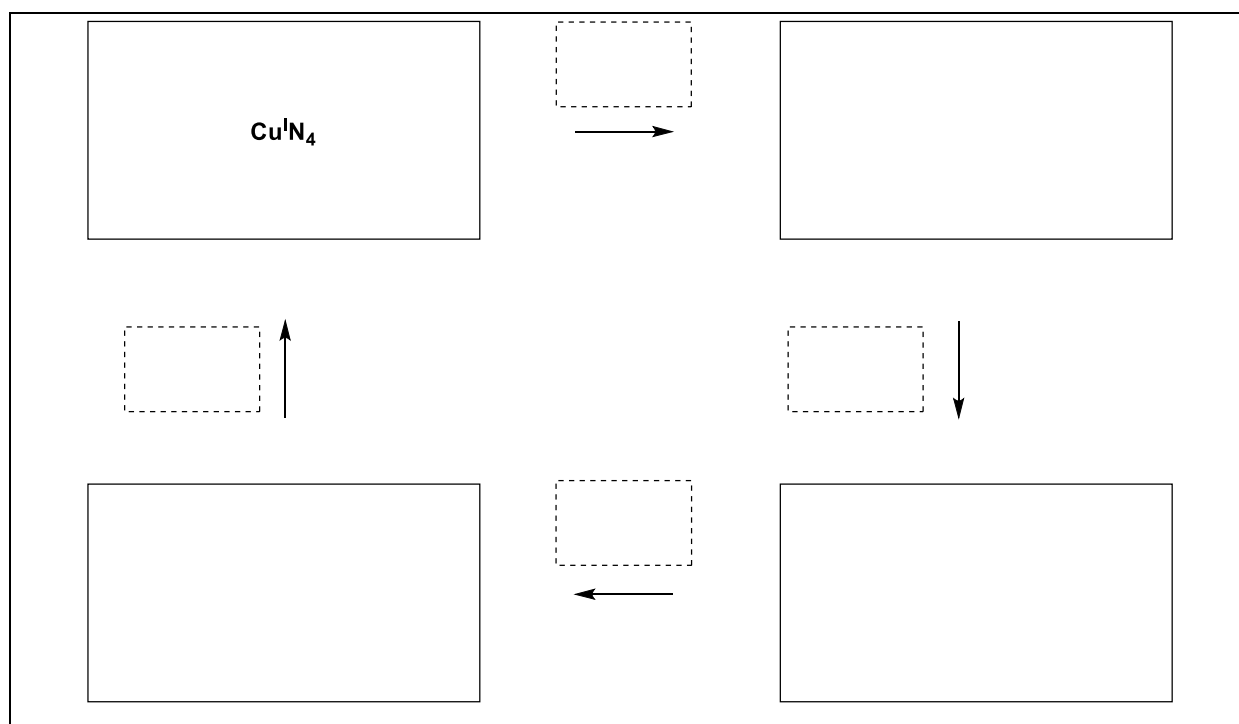
10. **Izpolni** prazne prostore s številko oziroma kljukico:

Cu^IN₄ kompleks ima ... elektronov v koordinacijski sferi kovine.

Cu^IN₅ kompleks ima ... elektronov v koordinacijski sferi kovine.

Cu^IN₄ kompleks je ☐ bolj / ☐ manj stabilen kot Cu^IN₅ kompleks.

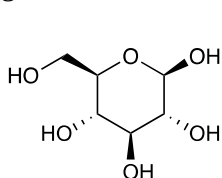
11. **Izpolni** kvadrate, ki imajo polno črto, z oznako kompleksov, predstavljenih v Sliki 2, in **dopolni** sekvenco, da bi dosegel elektrokemijski nadzor sistema. Uporabi naslednji način za označevanje črtkanih kvadratkov:  (rotacija); + e⁻ ; - e⁻.



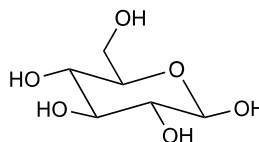
Naloga T8 6%	Vprašanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Skupaj
	Točke	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Rezultat																

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 β -glukoze.



3D structure



perspective formula

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

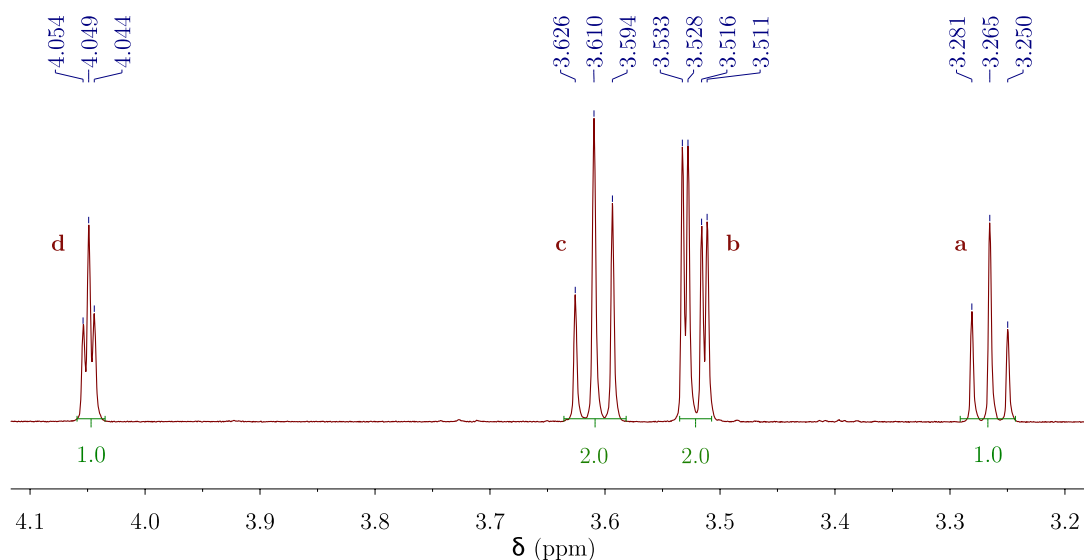
Struktura *mio*-inozitola

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.

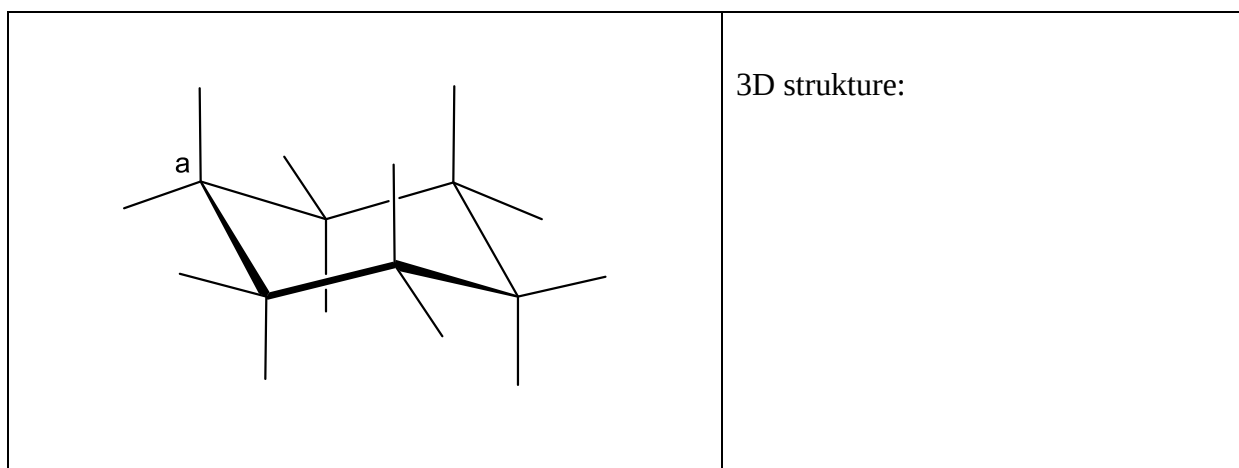
Ogledali si bomo strukturo specifičnega inozitola, *mio*-izonitola. Pri tej spojini prevladuje ena od konformacij stola, njegovo strukturo pa lahko določimo iz ^1H NMR spektra. Prikazani spekter je posnet pri 600 MHz v D_2O . V spektru ni vidnih nobenih drugih signalov. Integrali so prikazani na spektru pod vsakim signalom.



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

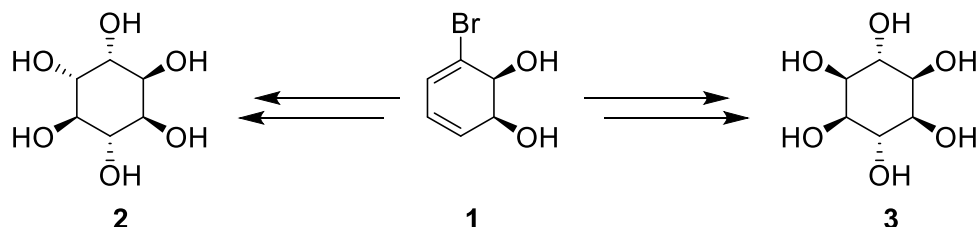
4. Na osnovi števila protonskih signalov in njihovih integralov, **podaj** število ravnin simetrije, ki so prisotne v tej molekuli.

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

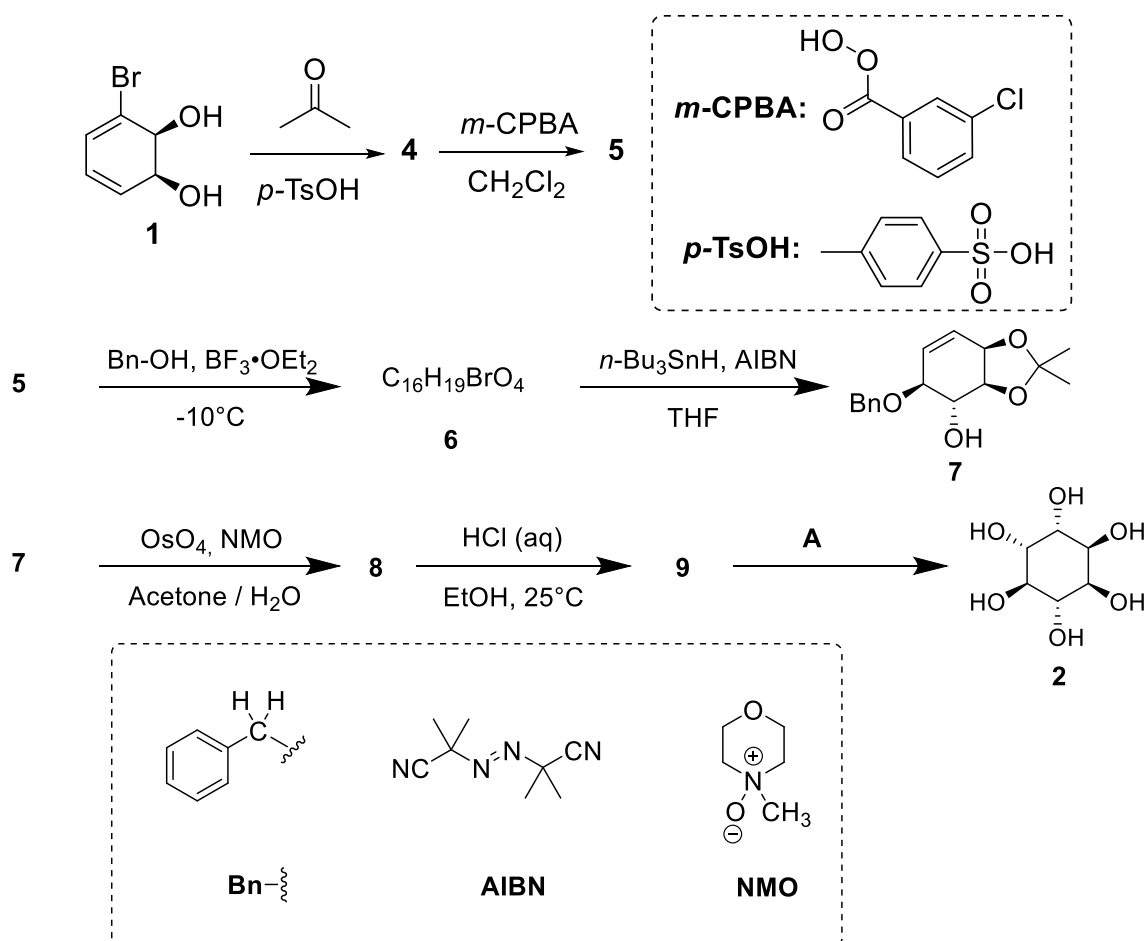
V medicinske namene je uporabna sinteza nekaterih inozitol fosfatov v večjih količinah. Ogledali si bomo sintezo inozitola **2** iz bromodiola **1**.



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

- ☐ enantiomera
☐ epimera
☐ diastereomera
☐ atropoisomera

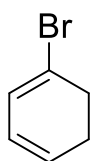
Inozitol **2** lahko pripravimo iz spojine **1** v 7 stopnjah.



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** → **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**.

8	9
---	---

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

☐ H_2 , Pd/C ☐ K_2CO_3 , HF ☐ HCOOH , H_2O ☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$
--

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**.

☐ enantiomera ☐ epimera ☐ diastereoizomera ☐ atropoizomera

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

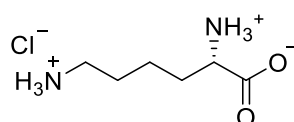
☐ 1 → 4 ☐ 4 → 5 ☐ 5 → 6 ☐ 6 → 7 ☐ 7 → 8 ☐ 8 → 9 ☐ 9 → 2
--

Naloga T9 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:
☐ R ☐ S	

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

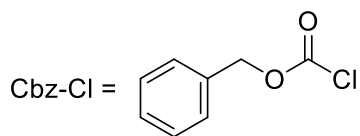
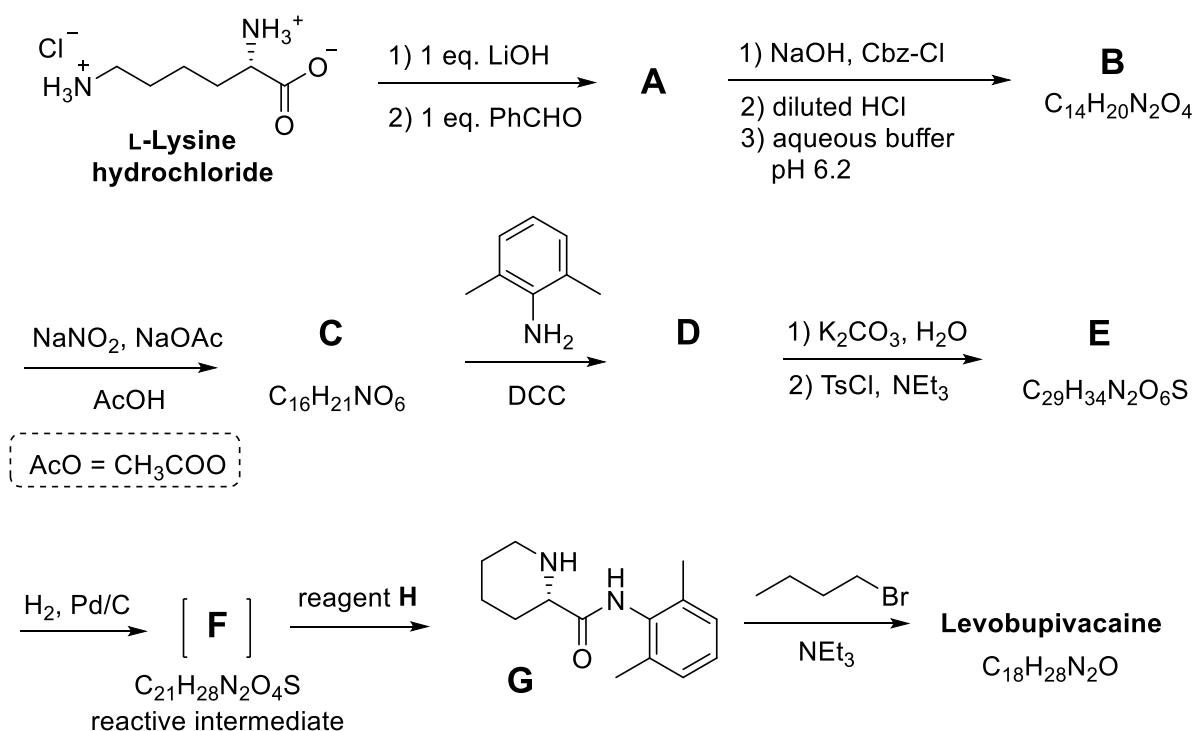
- | |
|---|
| ☐ Vse naravne L-aminokisline so levosučne.
☐ Naravne L-aminokisline so lahko levosučne ali desnosučne.
☐ Vse naravne L-aminokisline so (S).
☐ Vse naravne L-aminokisline so (R). |
|---|

Pogosto želimo, da reagira le ena aminska skupina L-lizina. Reaktivnost ene aminske skupine lahko selektivno zamaskiramo z Cu^{2+} solmi v presežku vodne raztopine hidroksida. Po nastanku kompleksa, lahko reagira le prosta NH_2 skupina.

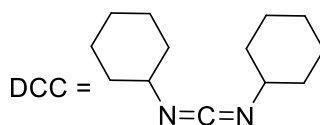
- Upoštevaj, da lahko L-lisin deluje kot bidentatni ligand ter da se dve molekuli L-lizina koordinirata z enim Cu^{2+} ionom v prisotnosti vodne raztopine hidroksida. **Nariši** strukturo intermediatnega kompleksa.

Kompleks

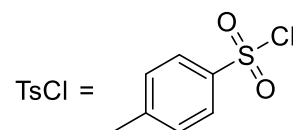
Na srečo, pri sintezi levobupivakaina prikazani spodaj, ista aminska skupina reagira celo brez Cu^{2+} soli.



(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 ustrezno stereokemijo.

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 $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

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**:

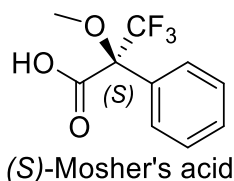
- | | |
|---|---|
| ☐ razredčena HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ razredčena KMnO ₄ | ☐ razredčen NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

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

Levobupivakain C₁₈H₂₈N₂O

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)?

- | |
|--|
| ☐ Dva diastereoizomera. |
| ☐ Štirje diastereoizomeri. |
| ☐ Racemna zmes dveh enantiomerov. |
| ☐ 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:

- | |
|---|
| ☐ NMR spektroskopija. |
| ☐ Tekočinska kromatografija. |
| ☐ Masna spektrometrija. |
| ☐ UV-vis spektroskopija. |