

ТЕОРИЈСКИ ДЕО ТАКМИЧЕЊА



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

Бавимо се науком заједно!

26.07.2019.



 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
--	---	--

Упутства

- Ова књижица садржи 61 страницу.
- Можете да почнете са радом чим се да команда Start.
- На располагању вам је 5 сати за рад.
- Сви резултати и одговори морају бити јасно написани хемијском оловком на предвиђеним местима за то у самој књижици. Одговори који се налазе ван ових места се неће оцењивати.
- Ако су вам потребни додатни папири, користите полеђине страница у књижици. Не заборавите да се ништа што је ван простора за одговоре неће оцењивати.
- Користите само хемијску оловку која вам дата, као и калкулатор.
- Званична енглеска верзија ове књижице вам је доступна на захтев и служи само за разјашњавање.
- Ако је неопходно да напустите просторију (ради одласка у тоалет или ужине), подигните одговарајући картон IChO. Дежурни ће вас отпратити.
- За питања вишеструког избора: ако желите да одустанете од одабраног одговора, ишрафирајте ту кућицу у потпуности, па нацртајте нову непопуњену кућицу поред те потпуно попуњене.
- Дежурни ће вас обавестити да је остало 30 минута до команде стоп.
- Морате престати са радом истог тренутка када се да команда стоп. Ако наставите са радом или писањем још пола минута или дуже добићете нула поена за цели теоријски део такмичења.
- Након што је дата команда стоп, ставите књижицу у коверту и сачекајте на свом месту да дође дежурни, затвори коверту и узме је.

СРЕЋНО!

Садржај

Овај део такмичења се састоји од 9 независних задатака, чији су наслови доле наведени. Број поена који сваки од њих носи је дат у заградама.

Задатак Т1: Бесконачна потенцијална јама и бутадиен	(6%)	стр. 8
Задатак Т2: Добијање водоника разлагањем воде	(7%)	стр. 13
Задатак Т3: О сребро-хлориду	(5%)	стр. 19
Задатак Т4: Од барута до открића јода	(7%)	стр. 24
Задатак Т5: Азобензен- β -циклодекстрински комплекси за прављење наномашина	(8%)	стр. 30
Задатак Т6: Карактеризација блок-кополимера	(8%)	стр. 39
Задатак Т7: Кретање прстена у [2]катенану	(6%)	стр. 47
Задатак Т8: Идентификација и синтеза инозитола	(6%)	стр. 52
Задатак Т9: Синтеза левобупивакаина	(7%)	стр. 58

Физичке константе и једначине

У задацима узмите да се активитети свих хемијских врста у воденом раствору могу заменити концентрацијама у mol L^{-1} . Да би се додатно поједноставиле формуле и изрази, изоставља се стандардна концентрација $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$.

Авогадрова константа:

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

Универзална гасна константа:

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Стандардни притисак:

$$p^\circ = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

Атмосферски притисак:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Нула Целзијусове скале:

$$273,15 \text{ K}$$

Фарадејева константа:

$$F = 9,6485 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Ват:

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J s}^{-1}$$

Киловат-час:

$$1 \text{ kWh} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Планкова константа:

$$h = 6,6261 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Брзина светлости у вакууму:

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

Елементарно наелектрисање:

$$e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Електрон-волт

$$1 \text{ eV} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Електрична снага:

$$P = \Delta E \times I$$

Искоришћење снаге:

$$\eta = P_{\text{добито}}/P_{\text{примењено}}$$

Планк-Ајнштајнова релација:

$$E = hc/\lambda = h \nu$$

Једначина идеалног гасног стања:

$$pV = nRT$$

Гибсова слободна енергија:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Реакциони коефицијент Q за реакцију

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

$a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$:

Хендерсон-Хаселбалхова једначина:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Нернст-Питерсонова једначина:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

где је Q реакциони коефицијент за полуреакцију редукције

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0,059 \text{ V}$$

Бер-Ламберов закон:

$$A = \epsilon l c$$

Интеграљени облик израза за брзину реакције:

- Нулти ред:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Први ред:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- Други ред:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Полуживот за процес првог реда:

$$\frac{\ln 2}{k}$$

Просечна моларна маса M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Моларна маса упропечена по маси M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

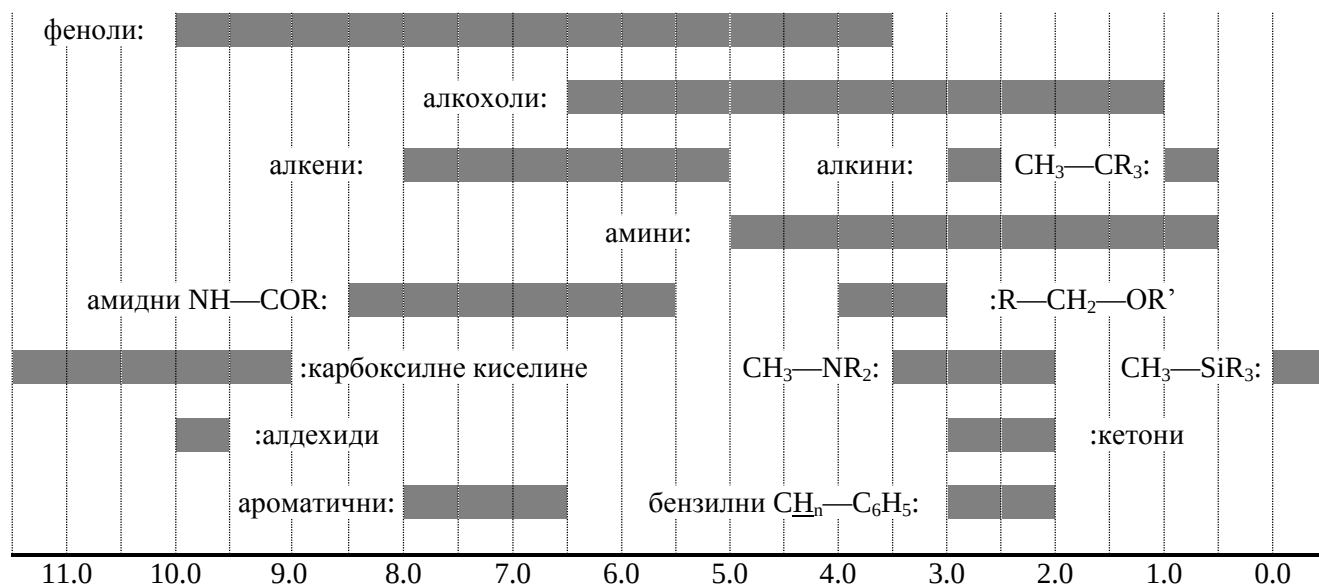
Индекс полидисперзности I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Периодни систем елемената

1																	18																																																																												
1 H 1,008		2															13															14															15															16															17															2 He 4,003	
3 Li 6,94		4 Be 9,01																	5 B 10,81		6 C 12,01		7 N 14,01		8 O 16,00		9 F 19,00		10 Ne 20,18																																																																
11 Na 22,99		12 Mg 24,31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26,98		14 Si 28,09		15 P 30,97		16 S 32,06		17 Cl 35,45		18 Ar 39,95																																																											
19 K 39,10		20 Ca 40,08		21 Sc 44,96		22 Ti 47,87		23 V 50,94		24 Cr 52,00		25 Mn 54,94		26 Fe 55,85		27 Co 58,93		28 Ni 58,69		29 Cu 63,55		30 Zn 65,38		31 Ga 69,72		32 Ge 72,63		33 As 74,92		34 Se 78,97		35 Br 79,90		36 Kr 83,80																																																											
37 Rb 85,47		38 Sr 87,62		39 Y 88,91		40 Zr 91,22		41 Nb 92,91		42 Mo 95,95		43 Tc -		44 Ru 101,1		45 Rh 102,9		46 Pd 106,4		47 Ag 107,9		48 Cd 112,4		49 In 114,8		50 Sn 118,7		51 Sb 121,8		52 Te 127,6		53 I 126,9		54 Xe 131,3																																																											
55 Cs 132,9		56 Ba 137,3		57-71		72 Hf 178,5		73 Ta 180,9		74 W 183,8		75 Re 186,2		76 Os 190,2		77 Ir 192,2		78 Pt 195,1		79 Au 197,0		80 Hg 200,6		81 Tl 204,4		82 Pb 207,2		83 Bi 209,0		84 Po -		85 At -		86 Rn -																																																											
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -																																																											



^1H NMRХемијска померања водоника ^1H (у ppm, у односу на TMS)

H-H константе купловања (у Hz)

Тип водоника	$ 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 у случају слободне ротације: 6-8 ах-ах (циклохексан): 8-12 ах-еј или еј-еј (циклохексан): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C}-\text{CR}_2-\text{CR}_2\text{H}_b$	у случају слободне ротације: < 0,1 иначе (у ригидним системима): 1-8
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	<i>cis</i> : 7-12 <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

еј = екваторијални, ах = аксијални

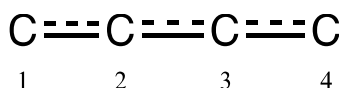
Табела трака у IR спектрима

Тип вибрације	σ (cm ⁻¹)	Јачина
алкохол O—H (истезање)	3600-3200	јака
карбоксилна киселина O—H (истезање)	3600-2500	јака
N—H (истезање)	3500-3350	јака
$\equiv$ C—H (истезање)	3300	јака
=C—H (истезање)	3100-3000	слаба
C—H (истезање)	2950-2840	слаба
—(CO)—H (истезање)	2900-2800	слаба
C $\equiv$ N (истезање)	2250	јака
C $\equiv$ C (истезање)	2260-2100	променљива
алдехид C=O (истезање)	1740-1720	јака
анхидрид C=O (истезање)	1840-1800; 1780-1740	слаба; јака
естар C=O (истезање)	1750-1720	јака
кетон C=O (истезање)	1745-1715	јака
амид C=O (истезање)	1700-1500	јака
алкен C=C (истезање)	1680-1600	слаба
аромат C=C (истезање)	1600-1400	слаба
CH ₂ (деформациона)	1480-1440	средња
CH ₃ (деформациона)	1465-1440; 1390-1365	средња
C—O—C (истезање)	1250-1050	јака
C—OH (истезање)	1200-1020	јака
NO ₂ (истезање)	1600-1500; 1400-1300	јака

Задатак T1 6%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Укупно
	максималан број поена	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	поени												

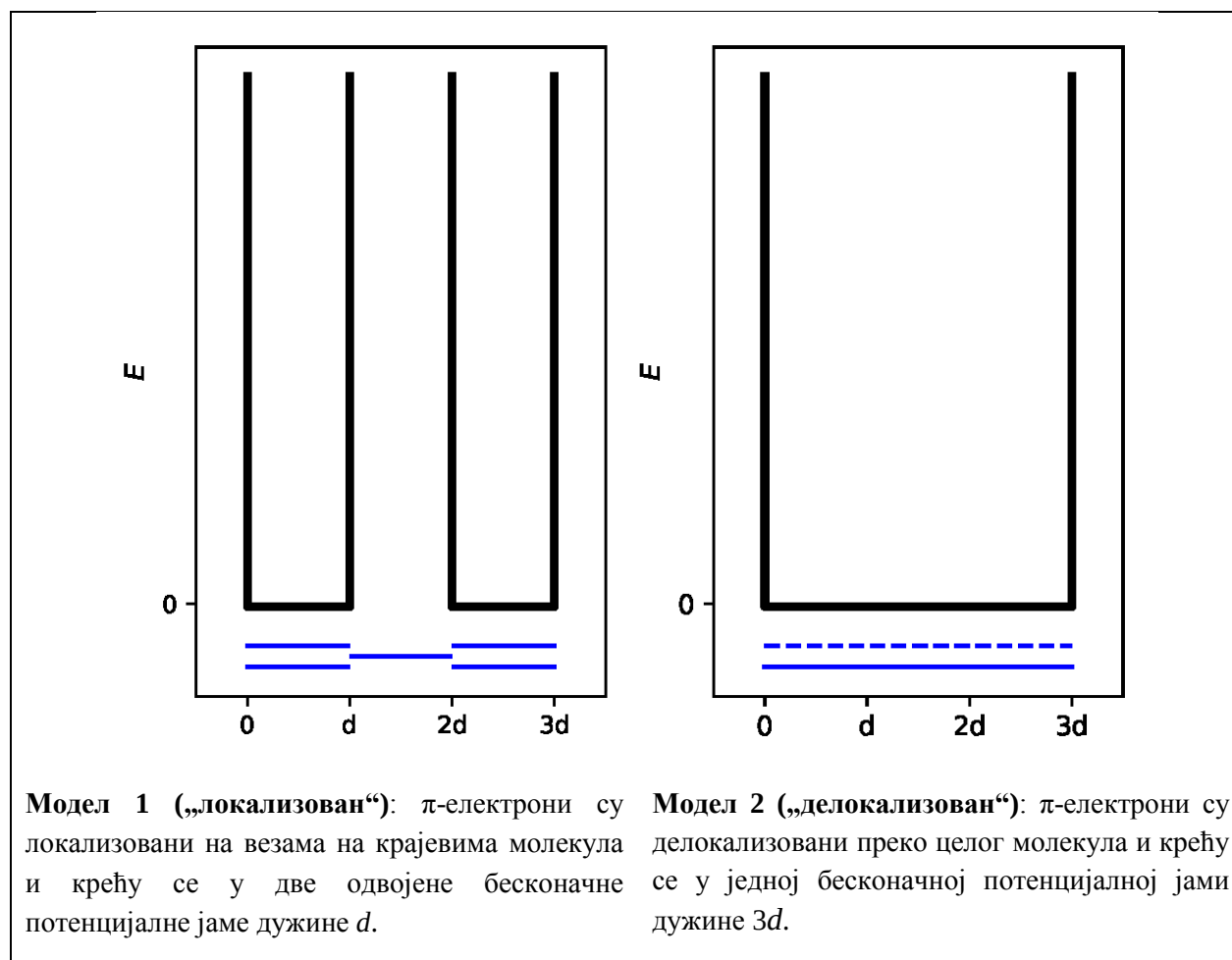
Задатак T1: Бесконачна потенцијална јама и бутadiен

Молекул 1,3-бутadiена се најчешће приказује формулом $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, код које су наизменично распоређене једноструке и двоструке везе. Међутим, реактивност овог једињења није у складу са овим описом, а π -електрони се боље описују расподелом преко три везе:



Овај електронски систем се може представити као једнодимензионална кутија (тј. бесконачна потенцијална јама) у којој су електрони слободни. Енергија електрона у бесконачној потенцијалној јами дужине L дата је изразом: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, где је n позитиван цео број који је различит од нуле.

- Разматраћемо два различита модела. **Нацртајте** барем три најнижа енергетска нивоа E_n **за сваки од модела** у одговарајуће дијаграме, приказујући како се међусобно односе енергетски нивои у једном моделу и између два модела.



2. **Попуните** π -електронима енергетске нивое у моделу 1 на претходном дијаграму и **изразите** укупну енергију π -система модела 1 у функцији h , m_e и d .

$$E(1) =$$

3. **Попуните** π -електронима енергетске нивое у моделу 2 на претходном дијаграму и **изразите** укупну енергију π -система модела 2 у функцији h , m_e и d .

$$E(2) =$$

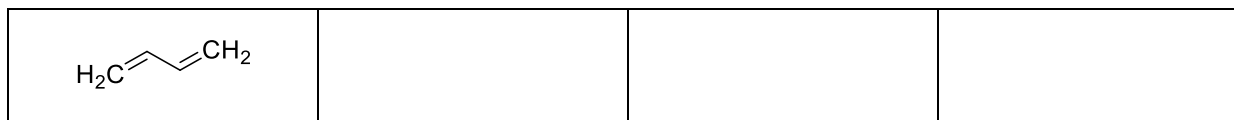
Енергија конјугације је укупна енергија електрона датог π -система умањена за збир енергија молекула етилена који укупно имају исти број електрона.

4. **Изразите** енергију конјугације бутадиена, ΔE_c , у функцији од h , m_e и d .

$$\Delta E_c =$$

Модел 1 и 2 су исувише поједностављени. Нови модел ће бити детаљно изложен у наставку.

5. **Нацртајте** три друге резонанционе структуре бутадиена, користећи Луисове формуле.



Да бисмо узели у обзир величину атома угљеника, модел 2 се модификује у модел 3, на следећи начин:

- нова дужина јаме је L и смештена је између вредности на x -оси 0 и L ;
- угљеникови атоми се налазе на x -оси на вредностима $L/8$, $3L/8$, $5L/8$ и $7L/8$.

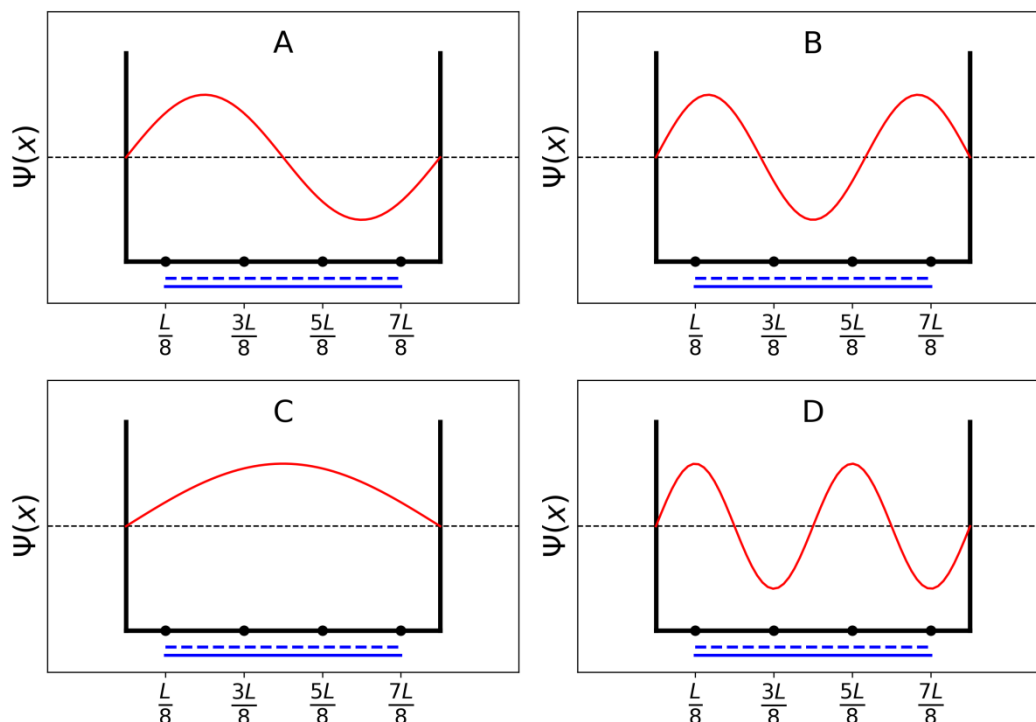
За сваки енергетски ниво n , π -таласна функција је дата изразом:

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

а π -електронска густина за систем са N π -електрона је дата изразом:

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

Четири π -таласне функције, које одговарају молекулским орбиталама π -система, приказане су доле произвољним редом.



6. **Упоредите** енергије четири π -таласне функције (E_A , E_B , E_C и E_D).

<
<
<

7. **Унесите** ознаке (A, B, C или D) орбитала које су попуњене електронима у бутадиену.

8. За модел 3, **напишите** вредности π -таласних функција ψ_n за попуњене нивое на местима 0, $L/4$ и $L/2$, за $n = 1$ и $n = 2$, у функцији од L .

$\psi_1(0) =$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

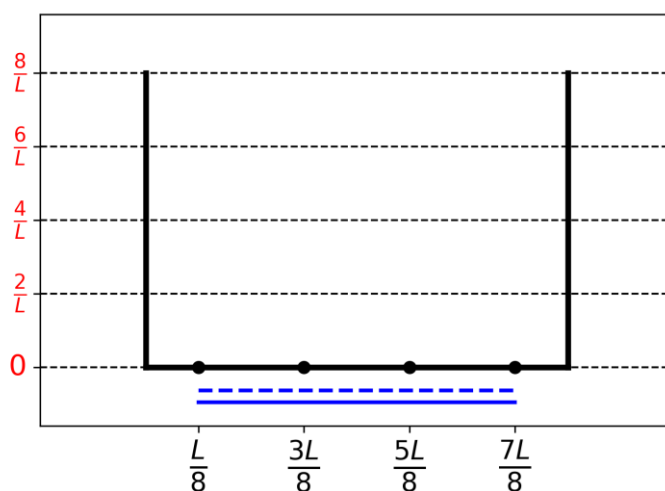
9. За модел 3, **напишите** вредности π -електронске густине на местима 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Нацртајте** расподелу π -електронске густине између 0 и L .



11. **Упоредите** следеће CC везе ($B1$, $B2$, ..., $B5$) према растућој дужини, користећи симболе $=$ или $<$:

- $B1$: $C1C2$ у молекулу бутадиена
 $B2$: $C2C3$ у молекулу бутадиена
 $B3$: $C3C4$ у молекулу бутадиена
 $B4$: CC у молекулу етана
 $B5$: CC у молекулу етена

Задатак Т2 7%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Укупно
	максималан број поена	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	поени											

Задатак Т2: Добијање водоника разлагањем воде

Подаци:

Једињење	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

Молекулски водоник (H₂) се може користити као алтернатива горивима која сагоревањем дају угљен-диоксид. Тако, снижење трошкова производње и смањење ефеката на животну средину представљају велики изазов. У овом пољу рада, разлагање воде је потенцијална технологија.

1. Напишите сређену једанчину разлагања течне воде, користећи коефицијент 1 испред молекула воде.

2. Користећи само дате термодинамичке податке, покажите нумерички да ли је ова реакција термодинамички повољна на 298 К.

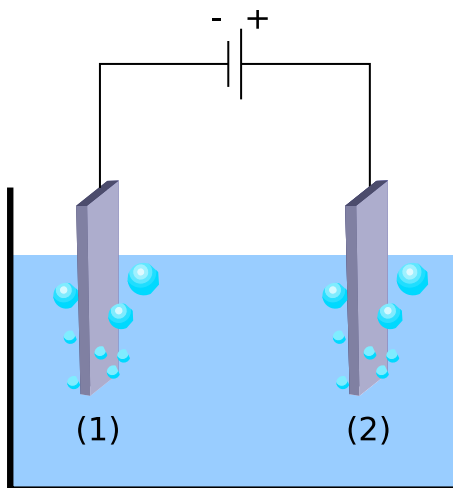
Израчунавања:

Да ли је реакција термодинамички повољна?

☐ Yes (да)

☐ No (не)

Разлагање воде се може остварити електрохемијски, користећи две електроде, уроњене у кисели водени раствор, повезане са извором струје (слика 1). Мехурићи гаса се јављају на обе електроде.



Слика 1 – електрохемијска ћелија за разлагање воде

3. **Напишите** сређене укупне полуреакције које се одвијају на свакој од електрода.

На електроди (1):

На електроди (2):

4. Користећи дате термодинамичке податке (или резултате из питања 2), **покажите** прорачуном који услов мора задовољити примењени напон $\Delta E_{\text{applied}}$ у односу на ΔE_{th} (који треба да израчунате) између електрода да би процес био термодинамички повољан на 298 K, ако се сви реактанти и производи налазе у стандардним стањима. **Штиклирајте** одговарајући услов и **изразите** бројну вредност на три децимале.

Израчунавања:

- ☐ $\Delta E_{\text{applied}} = \Delta E_{\text{th}}$
☐ $\Delta E_{\text{applied}} > \Delta E_{\text{th}}$ $\Delta E_{\text{applied}} = \dots\dots\dots \text{V}$ (изразите бројну вредност на три децимале)
☐ $\Delta E_{\text{applied}} < \Delta E_{\text{th}}$
- Ако нисте израчунали ΔE_{th} , користите вредност 1,200 V у остатку задатка.*

Међутим, експериментално је потребан виши напон за разлагање воде. За дату Pt катоду, минимални напон потребан за разлагање воде, ΔE_{min} , зависи од природе аноде, као што је приказано у табели доле:

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

Разлика између $\Delta E_{\min}$ и ΔE_{th} је одговорна за губитке у раду овог електролизера.

5. **Изведите** израз за искоришћење снаге електролизера η_{elec} (део снаге који се искористи за разлагање воде) у функцији од ΔE_{th} и $\Delta E_{\min}$. Узимајући да је јачина струје, I , идентична, **израчунајте** искоришћење снаге при електролизи воде при коришћењу Pt катоде и аноде од Fe_2O_3 . **Одаберите** најефикаснију аноду од наведених.

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

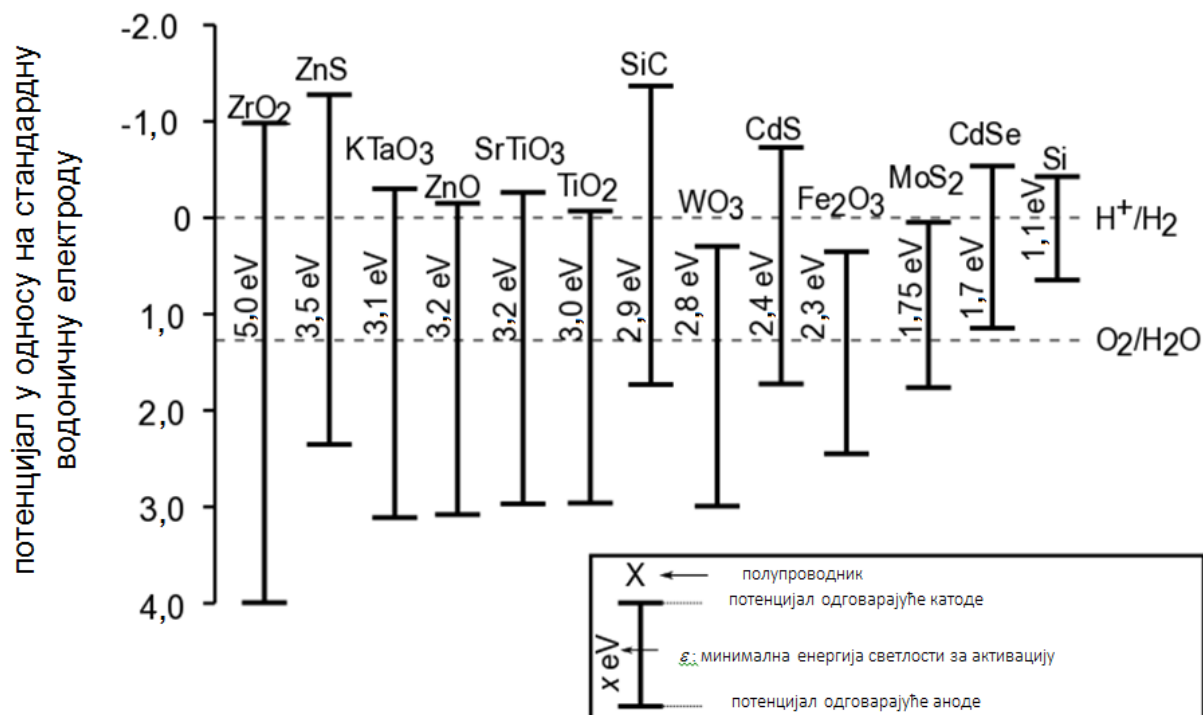
Искоришћење снаге при раду са електродама од Pt и Fe_2O_3 :

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

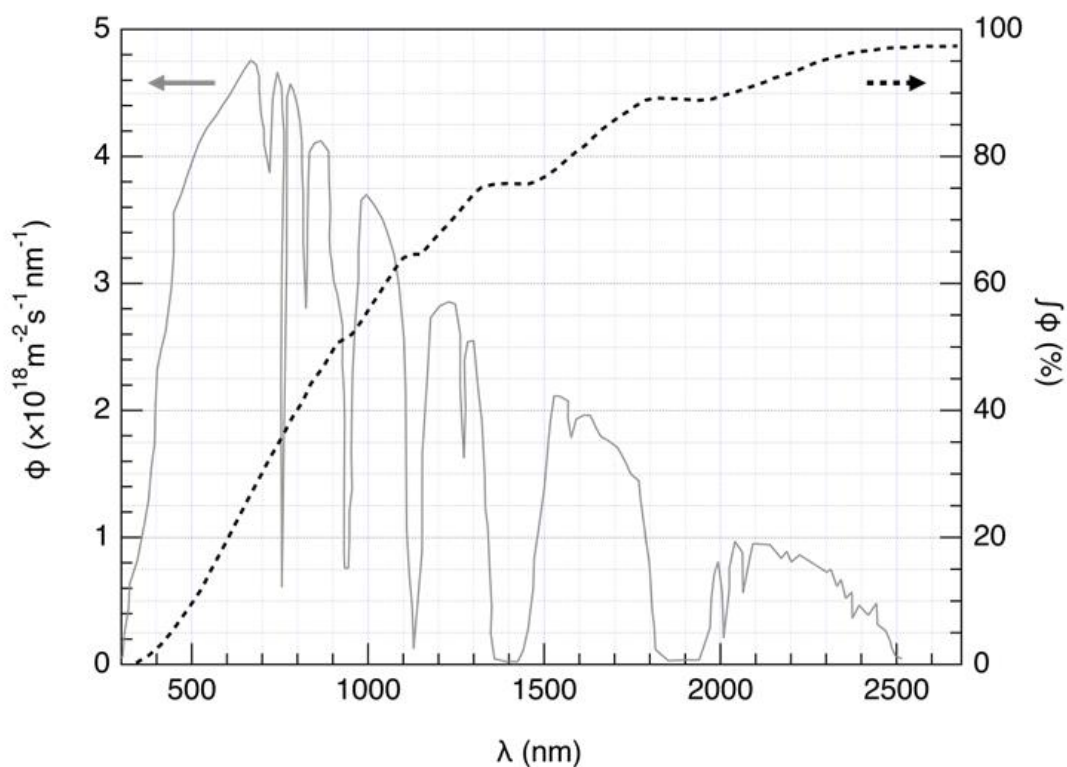
Најефикаснија анода:

Ако нисте израчунали η_{elec} , користите вредност $\eta_{\text{elec}} = 75\%$ у остатку задатка.

Алтернатива електролизи воде је директно фотокаталитичко разлагање воде. За ово се користе полупроводници који се могу активирати апсорпцијом светлости.



Слика 2 – Услови активације и одговарајући електродни потенцијали различитих полупроводника. Испрекидане линије одговарају оксидационом и редукционом потенцијалу воде.



Слика 3 – Лева оса: спектрална расподела флуksа соларних фотона ϕ . Флуks фотона представља број фотона по јединици површине и јединици времена који стиже на полупроводник. Десна оса и испрекидана линија: кумулативни флуks фотона (тј. удео флуksа фотона те таласне дужине и мањих таласних дужина од ње у укупном флуksу фотона).

6. **Одредите** у процентима удео флуksа соларних фотона помоћу кога је могуће активирати следеће полупроводнике: TiO_2 , CdS , односно Si . **Напишите** експлицитно једначине и јединице које сте користили за израчунавања.

Једначине / израчунавања:

	Приближни удео
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Приликом активације полупроводника долази до промене површинских потенцијала, па се полупроводник може разматрати као две електроде различитих потенцијала.

7. Користећи податке са слике 2, **одаберите** полупроводник(е) из следећег списка, који када се активира(ју), може(могу) играти улогу и аноде и катоде за разлагање воде.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. **Одаберите** полупроводник који кад се користи и као катода и као анода има највећу ефикасност за разлагање воде при датом сунчевом зрачењу.

Недавно је проучавано издвајање H_2 и O_2 при озрачивању полупроводника симулираном сунчевом светлошћу на $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ и p_{atm} . При коришћењу упадне светлости снаге $P = 1,0\text{ kW m}^{-2}$ и фотоелектроде површине $S = 16\text{ mm}^2$, добијено је $V = 0,37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$ после $\Delta t = 1\text{ сат}$.

9. **Израчунајте** искоришћење снаге η_{direct} за овај процес.

Израчунавања:

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

Ако нисте израчунали η_{direct} , користите $\eta_{\text{direct}} = 10\%$ у остатку задатка.

Могуће је упоредити ова два начина конверзије соларне енергије у водоник: директну фотокатализу и индиректну фотоелектролизу која комбинује фотонапонску ћелију и

електролизер. Искоришћење фотонапонских ћелија које су доступне на тржишту је око $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Упоредити** искоришћење снаге ова два модела, η_{direct} и η_{indirect} , ако се користе електроде од Fe_2O_3 и Pt за електролизу.

Израчунавања:

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

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

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

Задатак ТЗ 5%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Укупно
	максималан број поена	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	поени													

Задатак ТЗ: О сребро-хлориду

Подаци за 298 К:

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

$$\text{Константа стабилности комплекса } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7,2}$$

Потенцијали у односу на водоничну електроду:

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

$$\text{Привидни потенцијал } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (за морску воду): } E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0,75 \text{ V}$$

Део А: Наводи из предавања из хемије Луја Жозефа Геј-Лисака

Следећи цитати са предавања Луја Жозефа Геј-Лисака (француски хемичар и физичар, 1778–1850) тичу се неких особина сребро-хлорида.

Навод А: „Сада ћу вам говорити о сребро-хлориду, млечно белој чврстој супстанци. Лако се добија додатком хлороводоничне киселине у водени раствор сребро-нитрата.“

Навод В: „Та со нема укус јер је нерастворна.“

Навод С: „Ово једињење је у потпуности нерастворно у алкохолу, па чак и у киселинама, осим у концентрованој хлороводоничној киселини у којој се лако раствара.“

Навод Д: „С друге стране, сребро-хлорид се добро раствара у воденом раствору амонијака.“

Навод Е: „По овом растварању, сребро-хлорид се може поново исталожити додатком киселине која реагује са амонијаком.“

Навод Ф: „Ако користите посуду од сребра и у њој оставите да испари слана морска вода, добићете нечист натријум-хлорид помешан са млечно белом чврстом супстанцом.“

1. **Навод А:** Напишите сређену једначину реакције добијања AgCl(s) .

2. **Навод В:** Израчунајте растворљивост s AgCl(s) у води на 298 К у mol L^{-1} .

Израчунавања:

$s =$

mol L^{-1}

3. **Навод С:** У јако концентрованом раствору хлоридних јона гради се добро дефинисани комплекс у коме је стехиометријски однос 1:2. На доле датој оси која приказује повећање вредности pCl слева надесно, упишите у сваки одвојени простор доминантну врсту која садржи сребро (или постоји, уколико је у чврстом стању). Од вас се не очекује да израчунате вредности за pCl на границама простора.



Навод D: Када се амонијак дода у сребро-хлорид, гради се добро дефинисани комплекс у коме је стехиометријски однос n .

4. **Напишите** сређену једначину реакције грађења комплекса $[Ag(NH_3)_n]^+$ полазећи од сребро-хлорида и **израчунајте** вредност одговарајуће константе равнотеже.

Једначина:

Израчунавања:

$$K =$$

Ако нисте израчунали K , користите $K = 10^{-3}$ у остатку задатка.

5. Амонијак је додаван у суспензију $0,1 \text{ mol}$ сребро-хлорида у 1 L воде до нестанка и последњег делића чврсте супстанце. У том тренутку, $[NH_3] = 1,78 \text{ mol L}^{-1}$. **Одредите** стехиометријски однос у комплексу (занемарите ефекте разблажења).

Израчунавања:

$$n =$$

6. **Напишите** сређену једначину реакције која се односи на **навод Е**.

7. Узмите да је морска вода слабо базна и богата молекулским кисеоником, као и да метално сребро може редуковати молекулски кисеоник под тим условима. **Напишите** сређену једначину реакције грађења чврсте супстанце поменуте у **наводу F**. Испред молекулског кисеоника треба да буде коефицијент 1. **Израчунајте** вредност константе равнотеже на 298 K.

Једначина:

Израчунавања:

$K =$

Део В: Морова метода

Морова метода се заснива на титрацији Cl^- помоћу Ag^+ у присуству калијум-хромата (2K^+ , CrO_4^{2-}). Три капи ($\sim 0,5 \text{ mL}$) раствора K_2CrO_4 са приближном концентрацијом $7,76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ су додате у $V_0 = 20,00 \text{ mL}$ раствора натријум-хлорида непознате концентрације C_{Cl} . Овај раствор је затим титрован сребро-нитратом (Ag^+ , NO_3^-) чија је концентрација $C_{\text{Ag}} = 0,050 \text{ mol L}^{-1}$, при чему се одмах гради чврста супстанца **А**. Црвени талог (чврста супстанца **В**) се јавља када је додато $V_{\text{Ag}} = 4,30 \text{ mL}$.

8. **Напишите** сређене једначине двеју реакција које се одвијају у току експеримента. **Израчунајте** вредности одговарајућих константи равнотеже.

$$K^{\circ}_1 =$$

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

9. **Идентификујте** чврсте супстанце.

Чврста супстанца **A**:

Чврста супстанца **B**:

10. **Израчунајте** непознату концентрацију C_{Cl} хлоридних јона у раствору натријум-хлорида.

Израчунавања:

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

Ако нисте израчунали C_{Cl} , вредност $C_{\text{Cl}} = 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ користите у остатку задатка.

11. **Израчунајте** најмању запремину $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ за коју долази до таложења AgCl(s) .

Израчунавања:

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

12. **Израчунајте** преосталу концентрацију $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ хлоридних јона у тренутку када започиње таложење сребро-хромата. Упоређивањем одговарајуће две вредности **објасните** зашто је CrO_4^{2-} добар индикатор за одређивање завршне тачке титрације.

Израчунавање:

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

CrO_4^{2-} је добар индикатор за титрацију јер:

Задатак Т4 7%	Питања	1	2	3	4	5	6	7	8	Укупно
	максималан број поена	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	поени									

Задатак Т4: Од барута до открића јода

У 19. веку, француски предузетник Б. Куртоа се специјализовао за производњу нитрата **A** ($M_A(NO_3)_m$), који се користи за добијање барута. У почетку увозен из Азије, **A** се касније добијао из нитрата **B** ($M_B(NO_3)_n$) у реакцији измене са једињењем **C**, које се добија из алги.

1. **Напишите** формуле нитрата **A** и **B** знајући да су то анхидроване соли алкалних или земно-алкалних метала (M_A и M_B). Један од нитрата садржи мање од 1 (масеног)% не-металних нечистоћа док други садржи 9 ± 3 (масена)% нечистоћа. Садржај метала M_A и M_B у узорцима је износио 38,4 (масена)%, односно 22,4 (масена)%. **Поткрепите** одговор израчунавањима.

A:
и B:

Да би се добио **A**, 262,2 g чврсте супстанце **C** је додато у раствор који садржи 442,8 g супстанце **B**. Зна се да је **B** у вишку. Добијено је 190,0 g белог талог **D** који је одвојен филтрацијом. Филтрат је упарен, а добијена чврста смеша **E** је загревана до константне масе (остатак после загревања је садржавао само нитрите, NO_2^-). Једини гасовити производ је био молекулски кисеоник: 60,48 L при 0 °C и 1 atm (молекулски кисеоник треба сматрати идеалним гасом).

2. **Одредити** састав (у масеним %) смесе **E** ако се претпостави да она садржи само једињења **A** и **B**, тј. да нема нечистоћа, и да је супстанца **C** узета у чистом, анхидрованом стању.

масени% супстанце **A**:

и супстанце **B**:

3. Одредите формуле једињења **C** и **D** и напишите сређене једначине реакција између супстанци **B** и **C**.

C:

и D:

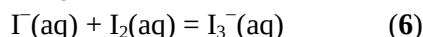
Једначина реакције између **B** и **C**:

Године 1811, радећи са пепелом из алги, Куртоа је приметио да бакарне посуде кородирају брже него обично. Док је проучавао ову појаву, његова мачка је ушла у лабораторију и просула концентровану сумпорну киселину на суви пепео алги - истог момента дошло је до издвајања љубичастих пара из суда (**1**, сумпорна киселина се овде понашала као оксидационо средство). Елемент јод (I_2) је управо био откривен! Јод је био узрок корозије бакра (**2**). Због медицинске примене јода, Куртоа је покренуо нову производњу добијања јода из алги помоћу хлора (**3**). Данас, јод се добија помоћу скупова реагенаса (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) или (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Напишите** сређене једначине реакција **1–5**.

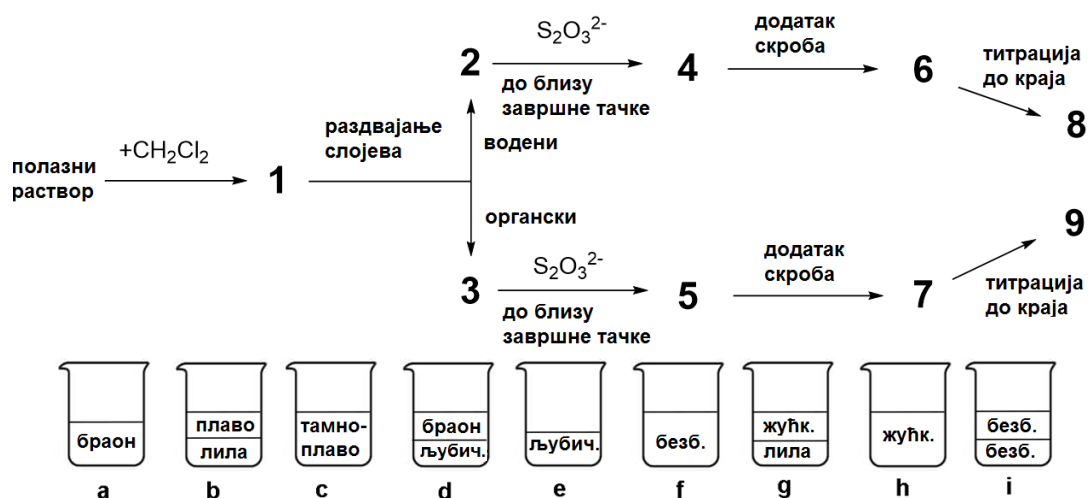
1
2
3
4
5

Растворљивост јода у води је веома ниска, али се значајно повећава у присуству јодидних јона. Они дају јоне као што је тријодид, I_3^- :



Равнотежа (**6**) се може испитивати помоћу екстракције I_2 дихлорметаном. Јони I^- and I_3^- се не растварају у органским растварачима. I_2 се раствара, а када је успостављена равнотежа приликом екстракције, концентрација I_2 у дихлорметану је 15 пута већа у односу на концентрацију I_2 у води.

Изведен је следећи експеримент. За припрему полазног раствора пар кристалића јода је растворено у 50,0 mL воденог раствора калијум-јодида (0,1112 g). Затим је додато 50,0 mL дихлорметана, па је смеша снажно мућкана до успостављања равнотеже. Након одвајања слојева, сваки слој посебно је иститрован са 16,20 mL (органски слој), односно са 8,00 mL (водени слој) стандардног воденог раствора натријум-тиосулфата пентахидрата (14,9080 g у 1,000 L раствора) у присуству скроба. Овај процес је шематски приказан доле:



лила = светлољубичасто, љубич. = љубичасто, безб. = безбојно, жућк. = жућкасто

5. **Повежите** кораке приказане на шеми (1–9) са шематским сликама које их приказују (a–i).

Корак	Слика
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Напишите** сређене једначине две могуће реакције које се одвијају у воденом слоју током титрације, а укључују врсте јода и натријум-тиосулфат.

7. **Израчунати** масу јода која је искоришћена за припрему полазног раствора.

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

g

8. Израчунати вредност константе K° за равнотежу (6).

$$K^\circ =$$

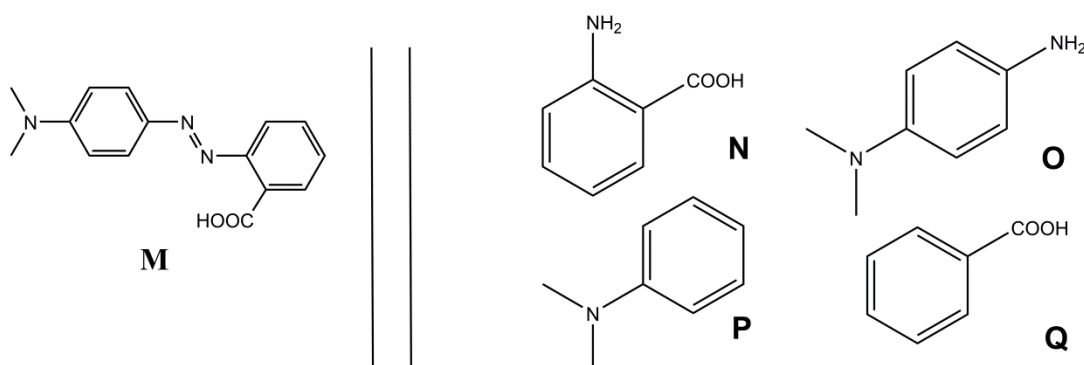
Задатак Т5 8%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Укупно
	максималан број поена	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	поени													

Задатак Т5: Азобензен- β -циклодекстрински комплекси за прављење наномашина

Наномашине су супрамолекулске структуре које омогућавају трансформацију енергије из неког извора у нанокретање у сврху нпр. доставе лека. Многобројне наномашине су засноване на изомеризацији азо-једињења ($R-N=N-R'$) при озрачивању.

1. **Нацртати** структуре стереоизомера азобензена ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$) и **уцртајте** линију између два атома угљеника који су најудаљенији у том изомеру. **Упоредите** ова растојања (d_{trans} и d_{cis}).

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



Слика 1 – могући реактанти за синтезу супстанце **M**

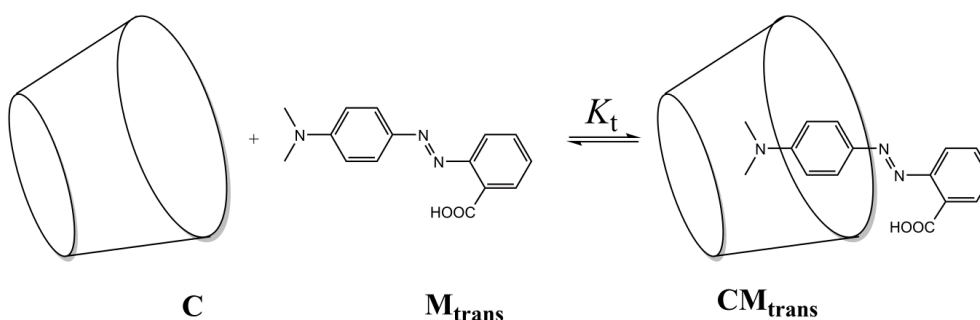
2. Супстанца **M** се може синтетисати у два корака из једноставних реактаната (слика 1). Одаберите међу понуђеним реактантима (**N** до **Q**) оне који дају **M** са високом региоселективношћу. Натријум-нитрит (NaNO_2) у хладном воденом раствору хлороводоничне киселине се користи као реагенс у првом кораку синтезе.

Реактанти:

и

Одређивање константе асоцијације K_t

β -Циклодекстрин (**C**, слика 2) је циклични хептамер глюкозе, који гради инклузионе комплексе са азо-једињењима. У питањима 3 до 6, спектроскопски ће се одређивати константа асоцијације K_t , која одговара грађењу инклузионог комплекса CM_{trans} , као што је приказано на слици 2.



Слика 2 – грађење инклузионог комплекса CM_{trans}

Припремљено је неколико раствора мешањем **C** и M_{trans} у различитим односима да би се направили раствори почетних концентрација $[\text{C}]_0$ и $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Док је $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ иста у свим растворима, $[\text{C}]_0$ је различита у овим растворима. Прати се, на одређеној таласној дужини, промена разлике ΔA између апсорбације сваког од раствора и раствора чистог M_{trans} . Моларни апсорпциони коефицијенти за CM_{trans} и M_{trans} , су $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$, односно $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$. L је дужина пута зрака светлости кроз узорак. Апсорбанција циклодекстрина **C** (ϵ_{C}) је занемарљива.

3. Показати да је $\Delta A = \alpha \cdot [\text{CM}_{\text{trans}}]$ и изразити α преко познате константе (познатих константи).

Извођење:

$$\alpha =$$

4. **Показати** да се, када је **C** у великом вишку у односу на **M_{trans}** (тј. када је $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), концентрација **C** може сматрати константном, $[C] \simeq [C]_0$.

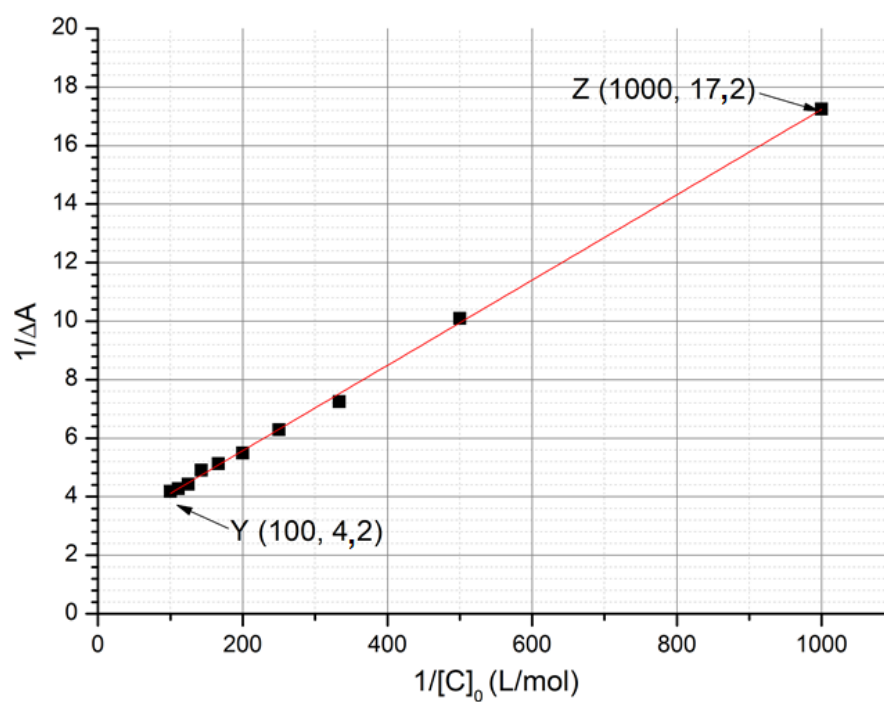
Извођење:

5. **Показати** да је, када је **C** у великом вишку у односу на **M_{trans}** (тј. када је $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ и **изразити** β преко константе/константи и почетне концентрације/почетних концентрација.

Извођење:

$$\beta =$$

6. **Одредите** вредност K_t користећи следећу експериментално добијену праву (слика 3).



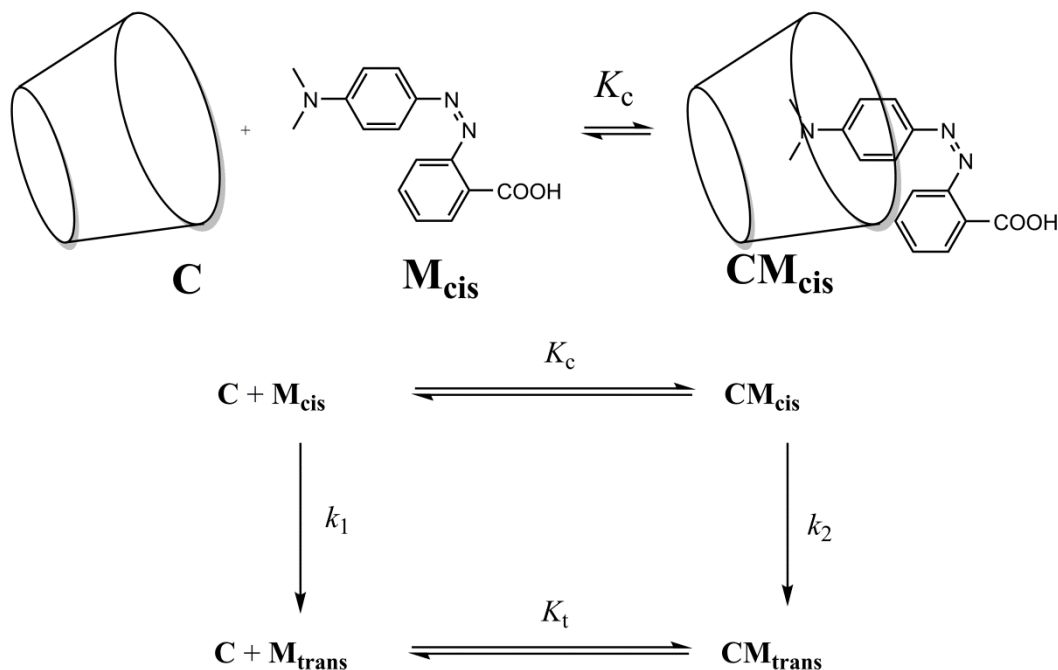
Слика 3 – Промена $1/\Delta A$ у функцији $1/[C]_0$

Израчунавања:

$$K_t =$$

Одређивање константе асоцијације K_c

У питањима 7 до 9, одредићемо кинетичким испитивањима константу асоцијације K_c , која одговара грађењу инклузионог комплекса CM_{cis} са једињењем M_{cis} . Узорак који садржи само M_{trans} је озрачен, а на тај начин је добијена позната концентрација M_{cis} , $[M_{cis}]_0$. M_{cis} (слободан или у инклузионом комплексу) затим се термално изомеризује у M_{trans} . У одсуству циклодекстрина C , изомеризација се померава кинетици првог реда са константом брзине k_1 . Све равнотеже комплексирања се постижу брже у односу на процесе изомеризације. Кинетичка шема која одговара овом експерименту је дата на слици 4.



Слика 4 – кинетичка шема изомеризације M_{cis} у присуству циклодекстрина C

Брзина нестајања, r , укупног M_{cis} (слободног и комплексираног) дефинише се као

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

Експериментално је одређено да r прати кинетику привидног првог реда са привидном константом брзине k_{obs} :

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

7. **Покажите** да важи $k_{obs} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2[C]}{1 + K_c[C]}$ и **изразите** γ и δ преко познате константе/познатих константи.

Извођење:

$$\gamma =$$

и

$$\delta =$$

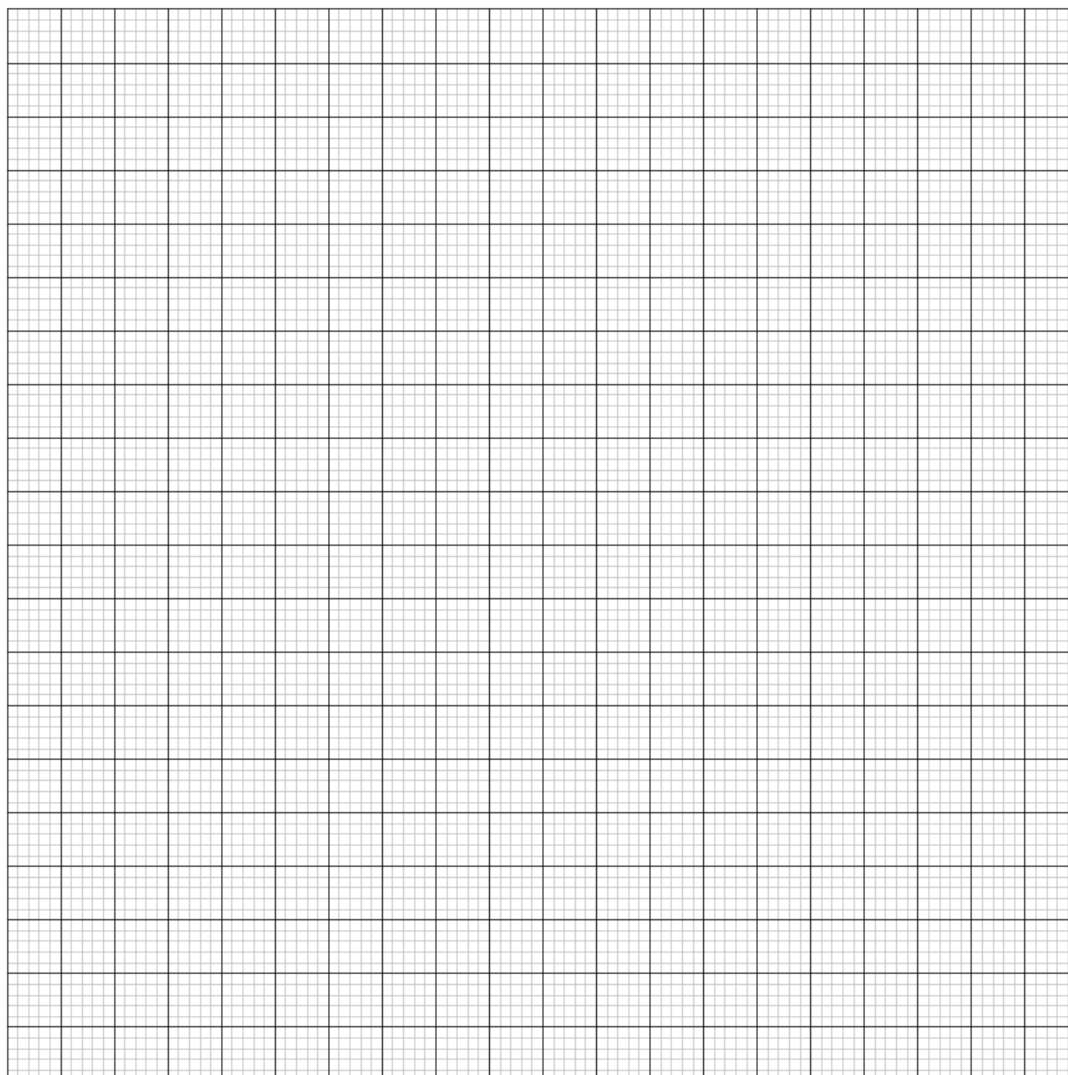
8. **Одаберите** под којим условом/условима се може полуживот $t_{1/2}$ који одговара константи k_{obs} изразити на следећи начин: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$, ако важи да је $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Математички **образложите** одговор.

- ☐ Веома спора изомеризација M_{cis} у оквиру комплекса са циклодекстрином
☐ Веома спора изомеризација слободног M_{cis}
☐ CM_{cis} је веома стабилан
☐ CM_{trans} је веома стабилан

Извођење:

9. Ако је испуњен/су испуњени услов(и) из питања 8, **одредите** K_c линеарном регресијом, користећи доле дате податке. Можете користити калкулатор или цртати график.

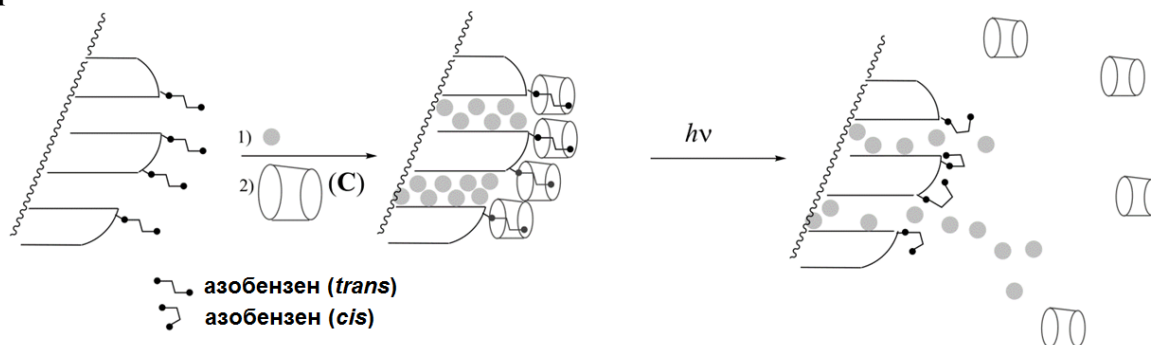
$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[\text{C}]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
0	3,0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	5,9
$1,0 \cdot 10^{-4}$	3,2	$5,0 \cdot 10^{-3}$	7,7
$5,0 \cdot 10^{-4}$	3,6	$7,5 \cdot 10^{-3}$	9,9
$1,0 \cdot 10^{-3}$	4,1	$1,0 \cdot 10^{-2}$	12,6



Једначина линеарне регресије:

$$K_c =$$

Прављење наномашина



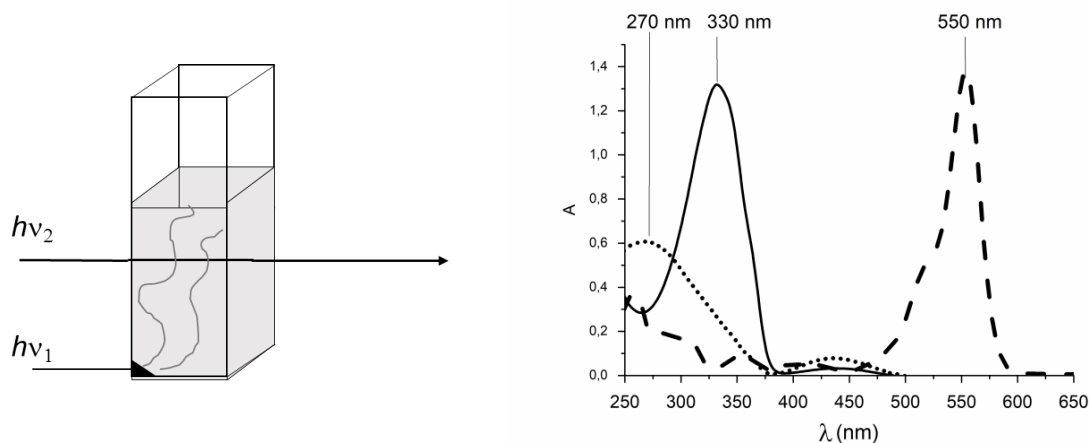
Слика 5 – Разлагање инклузионог комплекса азобензен–циклодекстрин изазвано изомеризацијом светлости, а које омогућава доставу боје (сиви кругови)

Неко друго једињење са азобензенском структуром (за које је $K_c \ll K_t$), на почетку у *trans* облику, ковалентно је везано за силицијум-диоксидни носач (слика 5). Поре у силицијум-диоксиду се пуне бојом (родамин Б, сиви кругови на слици 5). По додатку циклодекстрина С гради се инклузиони комплекс који блокира поре и спречава ослобађање боје.

10. **Одаберите** најбоље услове (само један избор) тако да поре у почетку буду блокиране у присуству циклодекстрина С, а да се боја може отпустити после озрачивања.

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

Овакав прах силицијум-диоксида са везаним азобензеном, у који је унета боја, постављен је у угао спектрофотометријске кивете (слика 6) тако да тај прах не може ући у раствор. Прах је озрачен светлосћу таласне дужине λ_1 да се изазове отпуштање боје из пора (слика 5). Да би се пратило ово отпуштање мерена је апсорбанција раствора изнад праха на таласној дужини λ_2 .



Слика 6 – лево: експериментална поставка коришћена за праћење отпуштања боје; десно: апсорпциони спектри *trans*-азобензена (пуна линија), *cis*-азобензена (тачкаста линија) и родамина Б (испрекидана линија).

11. **Одредите** вредност λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Одредите** вредност λ_2 .

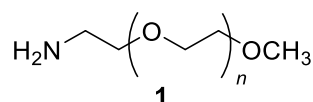
$\lambda_2 =$ nm

Задатак Т6 8%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Укупно
	максималан број поена	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	поени										

Задатак Т6: Карактеризација блок-кополимера

Блок-кополимери, добијени повезивањем различитих полимера (блокова), имају јединствена својства, као што је способност самоорганизовања. У овом задатку, биће проучене синтеза и карактеризација таквих макромолекула.

Проучавање првог блока



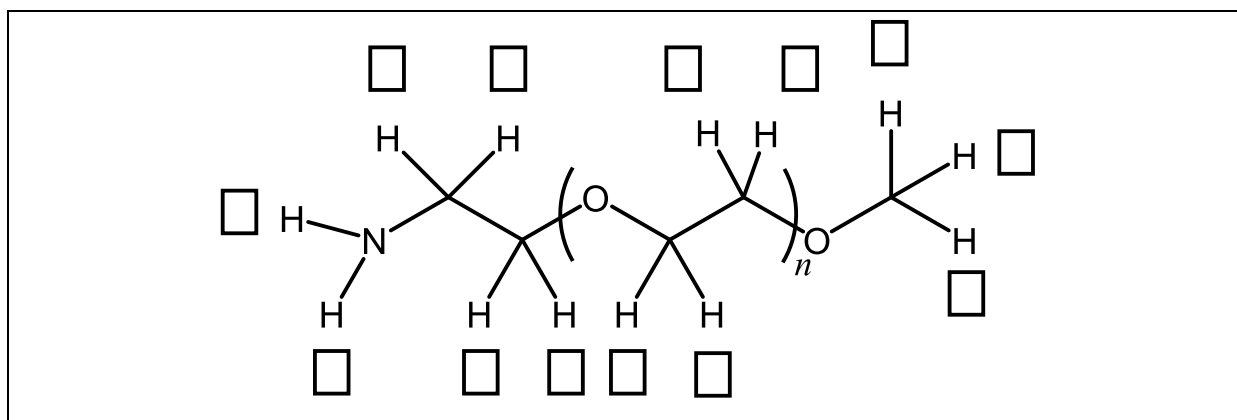
У овом првом делу, испитиваћемо хомополимер **1** (α -метокси- ω -аминополиетиленгликол), растворан у води.

Спектар ^1H NMR полимера **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60°C , 500 MHz) укључује следеће сигнале:

Ознака	δ (ppm)	Површина испод пика
a	2,7*	0,6
b	3,3	0,9
c	3,4	0,6
d	$\sim 3,5$	133,7

Табела 1, *по додатку D_2O , сигнал на 2,7 ppm нестаје.

- Повежите** сигнале (a, b, c, d) из ^1H NMR спектра дате у табели 1 са одговарајућим протонима.



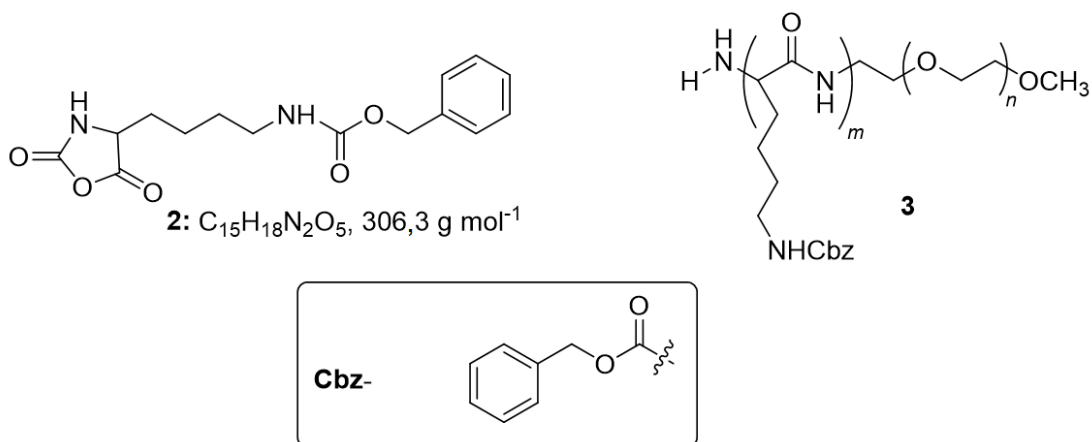
- Изразите** просечни степен полимеризације n у функцији површине $A_{\text{OCH}_2\text{H}_4}$ NMR пика понављајуће јединице и површине A_{OCH_3} NMR пика крајње метил-групе. **Израчунајте** вредност n .

$$n =$$

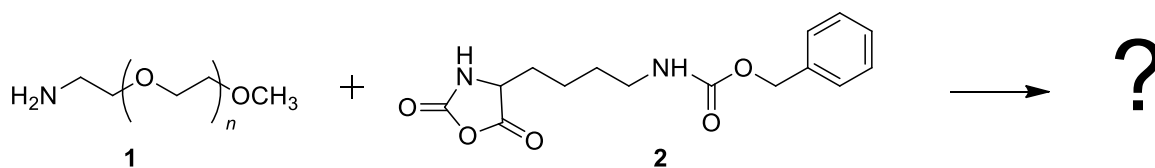
Ако нисте израчунали n , користите вредност $n = 100$ у остатку задатка.

Проучавање диблок-кополимера

Синтеза другог блока кополимера је остварена кроз реакцију полимера **1** и једињења **2** (ε-(бензилоксикарбонил)-лизин-*N*-карбоксианхидрид). Овако се добија блок-кополимер **3**.

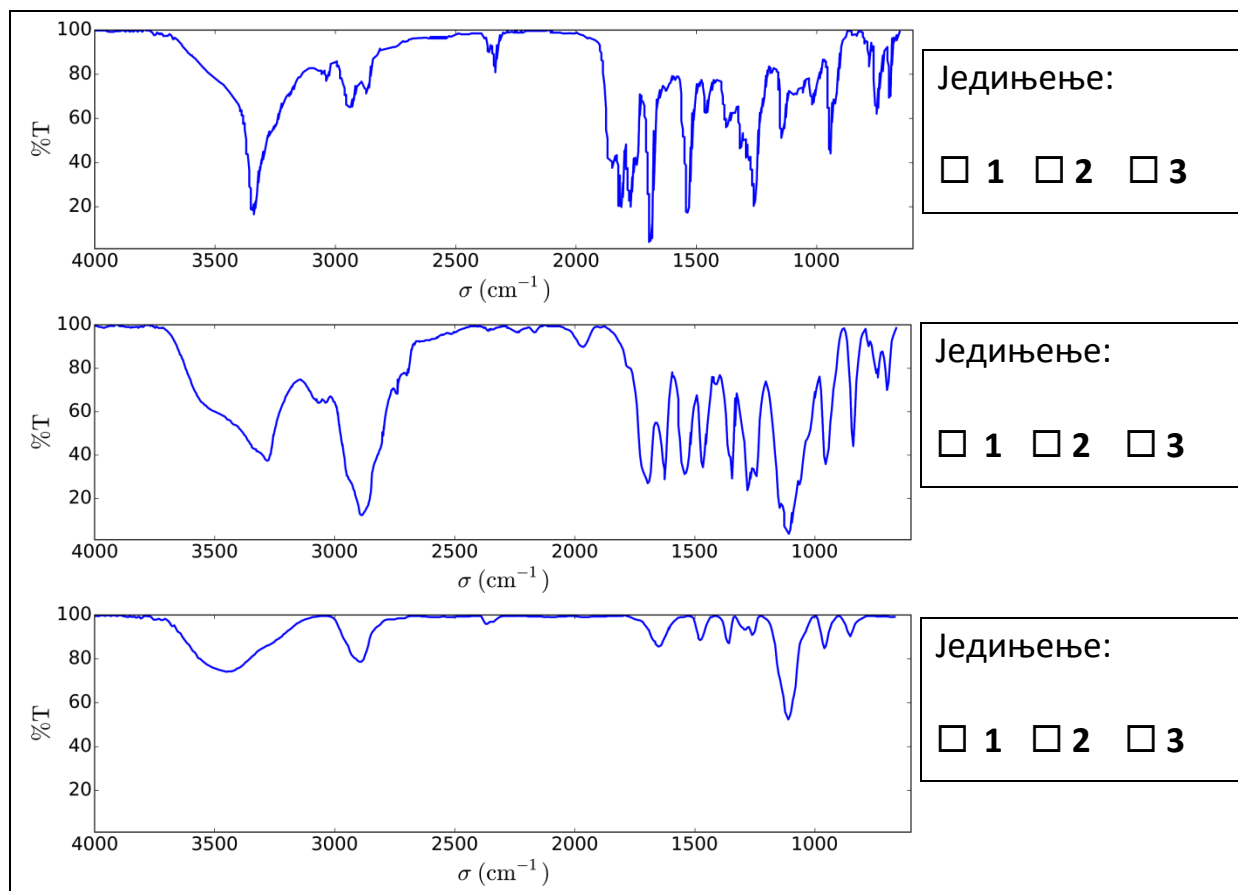


3. **Нацртати** реакциони интермедијер који се гради у првом кораку адиције полимера **1** на једињење **2**. Други корак механизма води ка грађењу молекула гаса, **G**. **Нацртајте** структурну формулу гаса **G**.

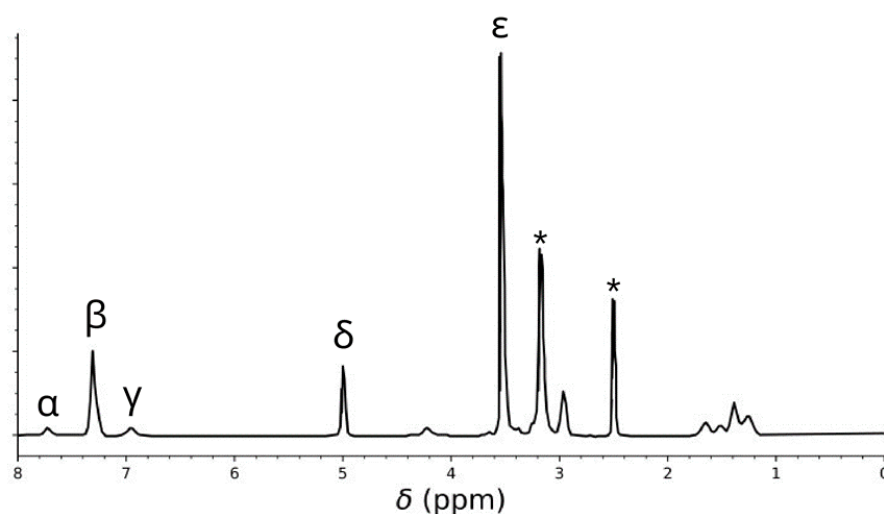


G:

4. Инфрацрвени (IR) спектри су снимљени да би се окарактерисала једињења. **Повежите** наведена три IR спектра са једињењима **1**, **2** и **3**.



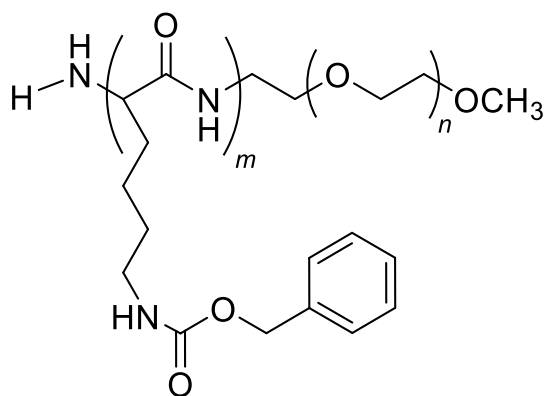
5. Спектар ^1H NMR кополимера **3** (снимљен у $\text{DMSO-}d_6$, на 60°C , 500 MHz) приказан је на слици 1. Користећи неке или све NMR сигнале, а чије су површине испод пикова дате у табели 2, **израчунајте** просечну моларну масу M_n , узимајући вредност n из питања 2. **Заокружите** групу/групе атома коју/које користите за израчунавање и **означите** их одговарајућим симболом/симболима (α , β , ...).



Табела 2

Пик	Површина
α	22,4
β	119
γ	23,8
δ	47,6
ϵ	622

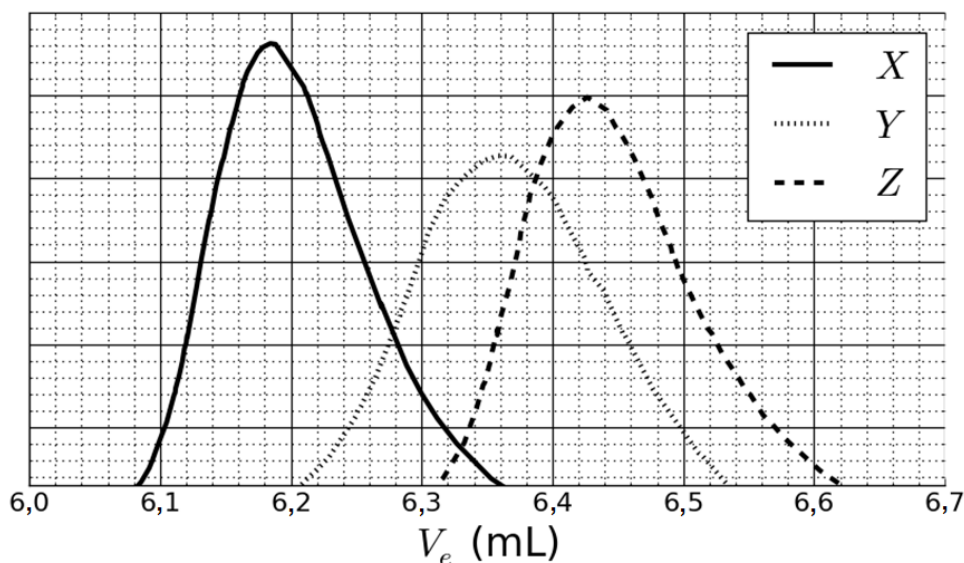
Слика 1 – сигнали означени са * потичу од растварача и воде



$$M_n = \quad \text{kg mol}^{-1}$$

Наведите вредност на два децимална места.

Реакцијом **1** и **2** добијени су кополимери: **3a** након 20 h, **3b** након 25 h и **3c** након 30 h извођења реакције на 40 °C. Резултати ексклузионе хроматографије (size-exclusion chromatography, SEC) приказани су на слици 2.



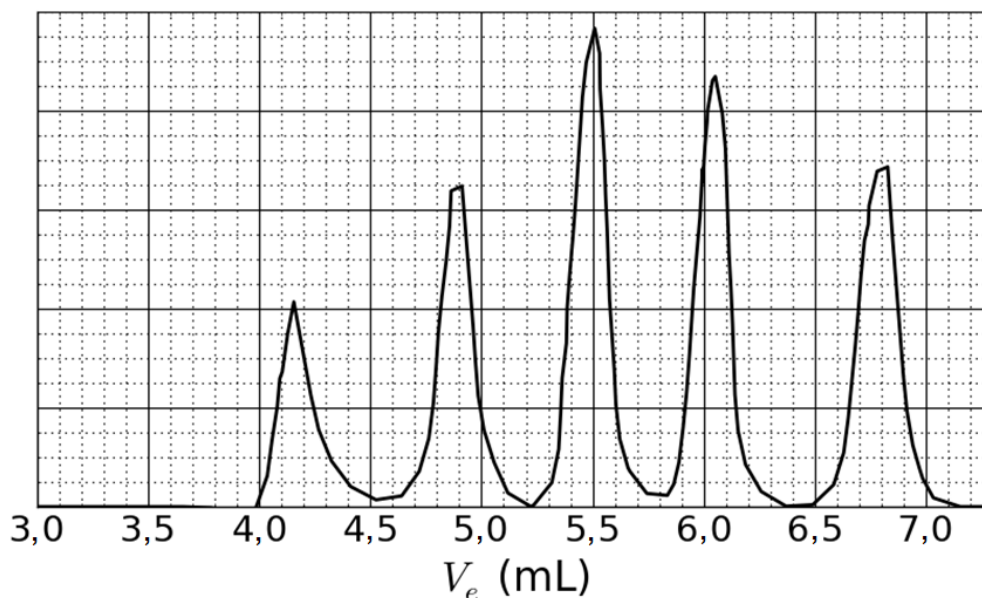
Слика 2 – SEC хроматограми **3a**, **3b** и **3c** у функцији елуционе запремине, V_e

6. **Повежите** пикове са слике 2 са кополимерима **3a**, **3b** и **3c**.

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

Да би се урадила калибрација, под истим условима је анализирана смеша стандардних полимера познатих маса (3, 30, 130, 700 и 7000 kg mol⁻¹) (слика 3).

Логаритам моларне масе је у линеарној зависности од елуционе запремине, V_e .

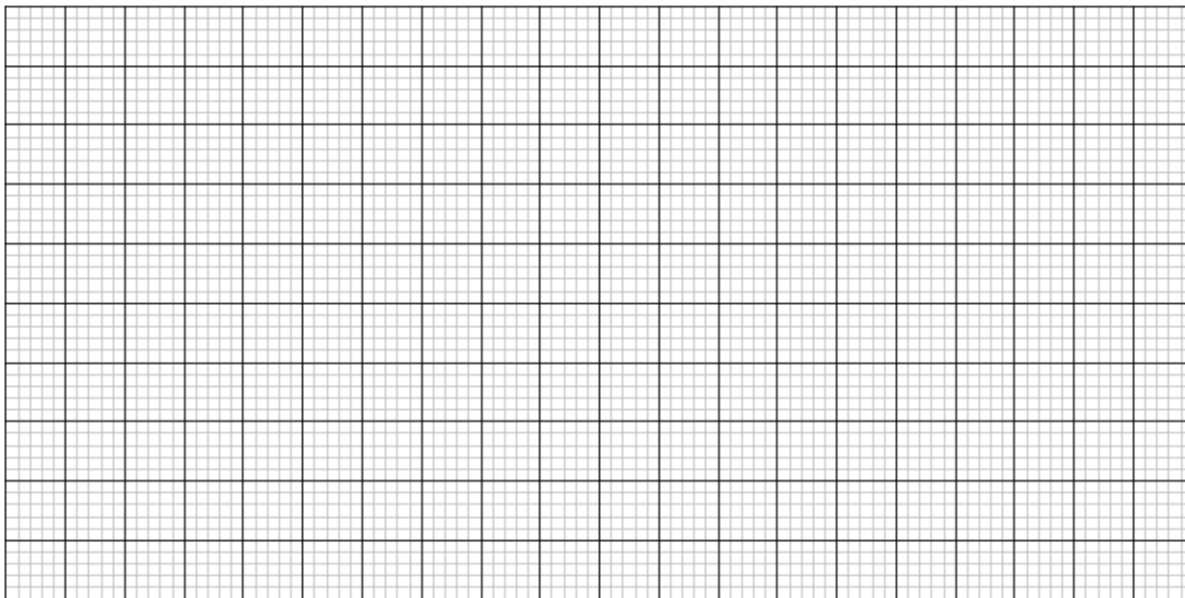


Слика 3 – SEC хроматограм смесе стандарда

7. На основу SEC хроматограма са слика 2 и 3, **одредите** V_e полимера који одговара пику X и то искористите да **одредите** степен полимеризације m другог блока кополимера. Наведите **детаље** свог прорачуна; можете користити калкулатор или нацртати график.

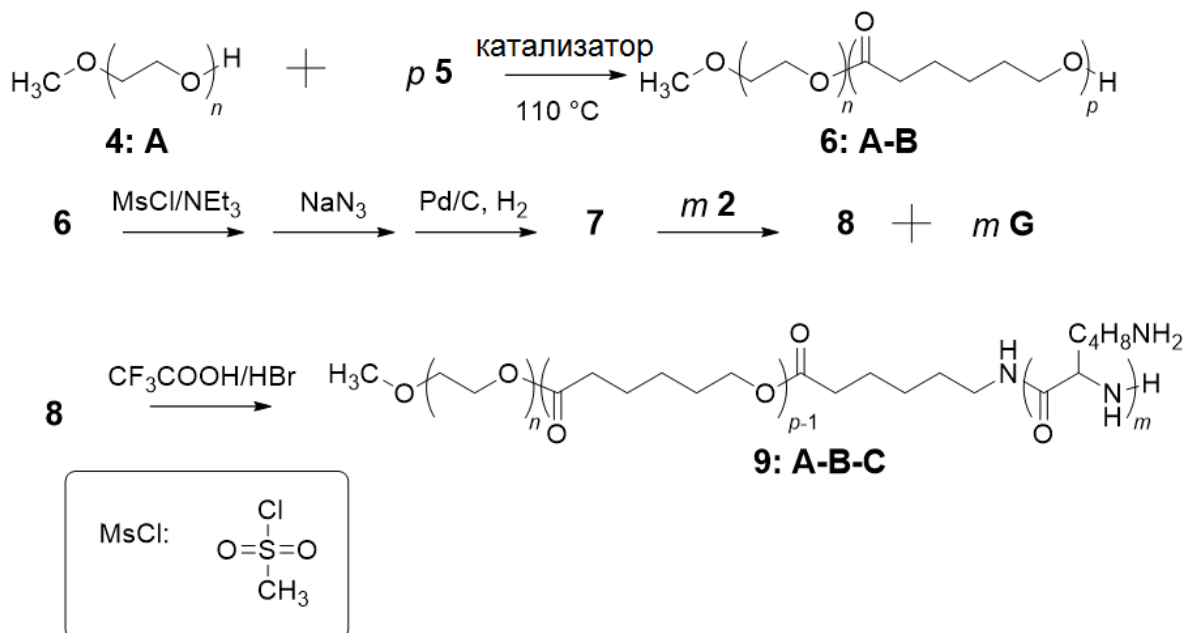
 $V_e =$

mL

 $m =$

Синтеза триблок-кополимера

Зарад биолошке примене, укључујући грађење мицела, триблок-кополимер **9** се може синтетисати увођењем средњег блока, **B**, користећи мономер **5**.



8. Нацртајте структурне формуле супстанци **5**, **7** и **8**.

5 (поред једињења **6:A-B** не настаје ниједан други производ)

7 (гас се гради у последњем кораку)

8

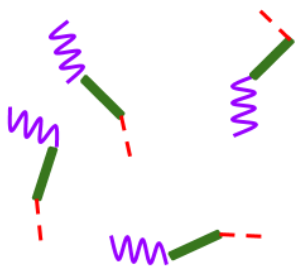
9. Амфифилни блок-кополимери, попут **9: A-B-C**, могу се користити у медицини, будући да се самоорганизују у мицеле у води ($\text{pH} = 7$), а које могу послужити као транспортери лекова. Повежите сваки блок кополимера са својством. Нацртајте шематски грађу мицеле која је настала од само 4 полимерна ланца.

A:	☐ хидрофобан	☐ хидрофилан
B:	☐ хидрофобан	☐ хидрофилан
C:	☐ хидрофобан	☐ хидрофилан

A 

B 

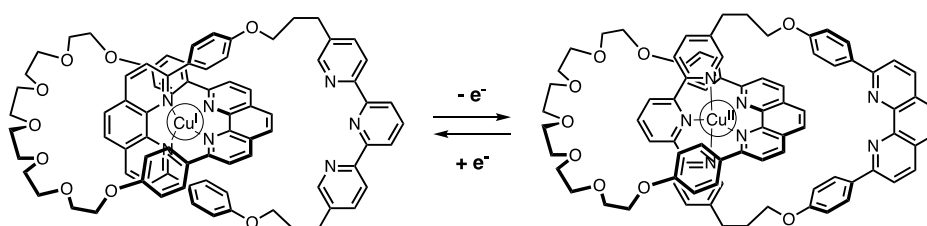
C 


⇌

Задатак Т7: Кретање прстена у [2]катенану

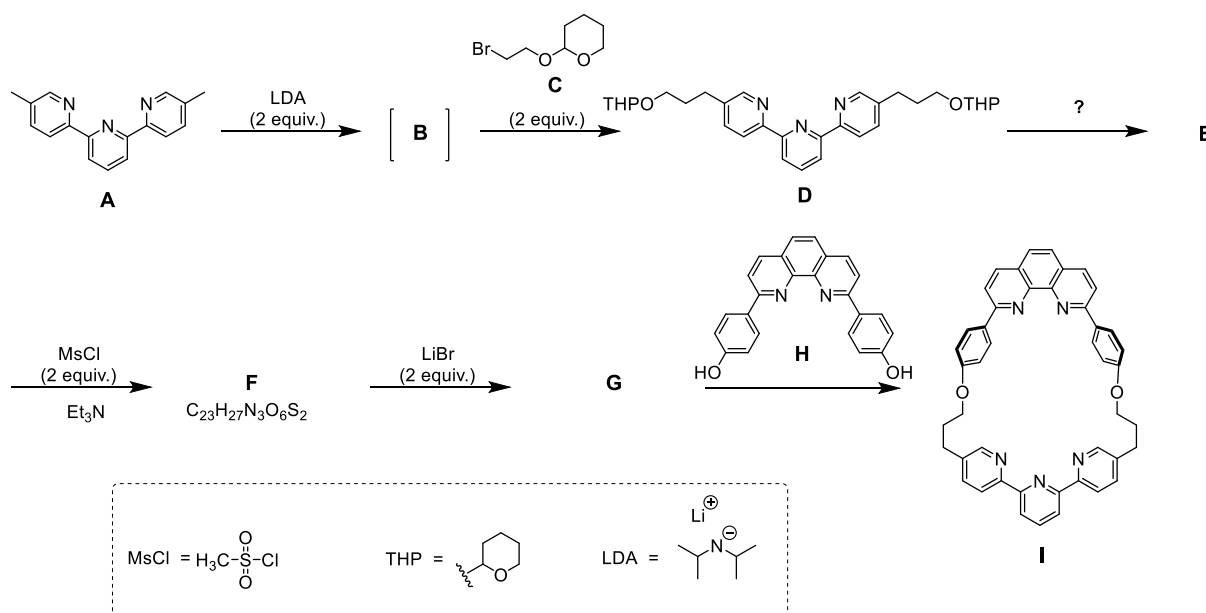
Задатак Т7 6%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Укупно
	максималан број поена	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	поени												

Нобелова награда за хемију је 2016. додељена Ж-П. Соважу, сер Џ. Ф. Стодарту и Б. Л. Феринги за дизајн и синтезу молекулских машина („for the design and synthesis of molecular machines“). Пример ових је [2]катенан, чији молекул се састоји од два прстена повезана као карике у ланцу. У овом систему, један макроциклични прстен садржи један феанантролински (бидентатни) лиганд, а други садржи два лиганда: феанантролински и терпиридински (овај лиганд је тридентат). Јон бакра се координује за по један лиганд из сваког макроцикла. У зависности од оксидационог стања бакра (+I или +II), две структуре су могуће (слика 1).



Слика 1 – различита стабилност прстена у [2]катенану

Синтеза једног од макроцикла је дата доле (equiv. је еквивалент):



1. Нацртајте структурну формулу интермедијера **B**.

B

2. **Нацртајте** структурне формуле једињења **E**, **F** и **G**.

E

F

G

3. **Одаберите** под којим од наведених реакционих услова се може добити **E** из **D**:

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

4. У овој синтетичкој стратегији, MsCl се користи да би се добила:

- ☐ одлазећа група
- ☐ заштитна група
- ☐ дезактивирајућа група
- ☐ диригујућа група

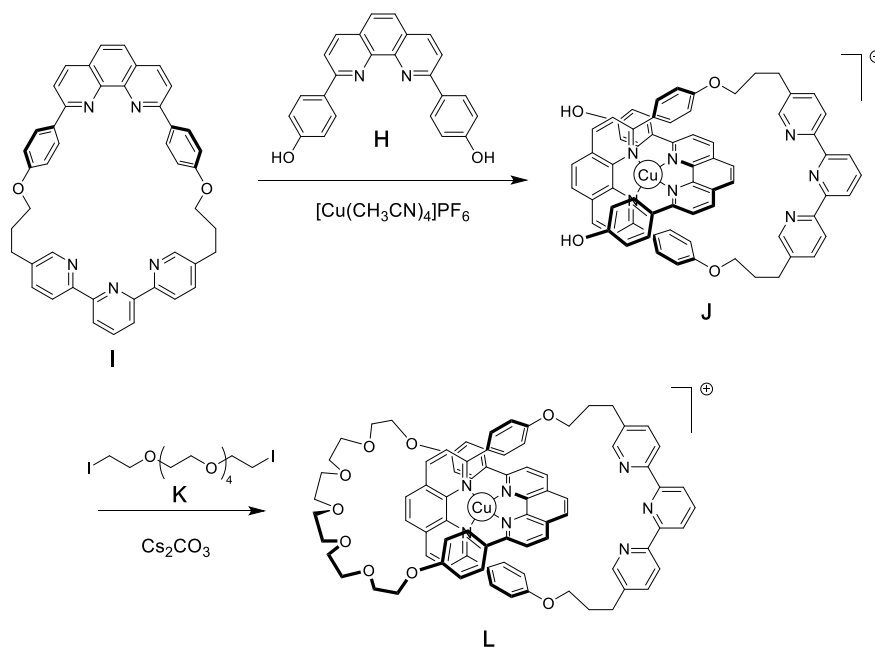
5. **G** се добија у реакцији једињења **F** и LiBr у ацетону. Ова реакција представља:

- ☐ електрофилну ароматичну супституцију
- ☐ нуклеофилну ароматичну супституцију
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐ $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Нацртајте** прелазно стање за корак реакције који одређује брзину реакције $F \rightarrow G$, приказујући његову геометрију у простору. Приказати реакцију на само једном реакционом центру. Остатак молекула скраћено приказати као групу R.

Прелазно стање:

Синтеза [2]катенана **L** се базира на темплатном ефекту комплексирања бакра:



7. **Напишите** потпуну електронску конфигурацију $Cu(0)$ у основном стању. Одредити оксидационо стање Cu у комплексу **J** и електронску конфигурацију јона Cu који одговара оксидационо стању у комплексу **J**.

Електронска конфигурација $Cu(0)$:

Оксидационо стање Cu у комплексу **J**:

Електронска конфигурација слободног јона Cu из **J**:

8. **Одаберите** геометрију око јона бакра у комплексу **L**. Претпостављајући идеалну геометрију око централног јона бакра, **нацртајте** енергетске нивое d-орбитала које се налазе у датом кристалном пољу. **Попуните** орбитални дијаграм. **Наведите** највећу вредност спина (*S*) за овај комплекс.

Геометрија око Cu у **L** је:

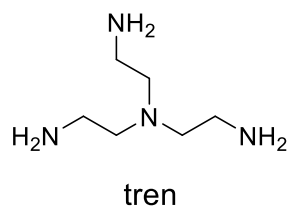
- ☐ октаедарска
☐ тетраедарска
☐ квадратно-планарна
☐ тригонално бипирамидална

Цепање d-поднивоа и попуњавање орбитала:

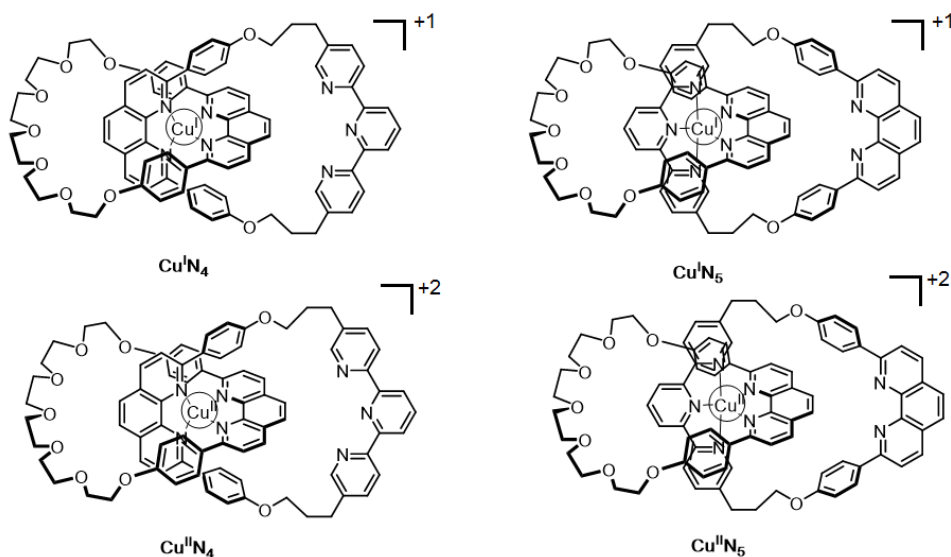
S =

9. Међу наведеним једињењима, **одаберите** оно/она помоћу кога/којих је могуће уклонити јон бакра из **L** да би се добио слободни [2]катенан:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



У [2]катенану **L**, јон бакра може да постоји у два оксидациона стања, (+I) или (+II), а свако од тих стања је стабилно у другачијој координационој сфери (тетра- односно пента-координованој, редом).



Стабилност комплекса Cu(I) је могуће предвидети поређењем њихових електронских конфигурација са конфигурацијом племенитог гаса.

10. **Попуните** празнине у реченицама бројем, а кућицу штиклирањем:

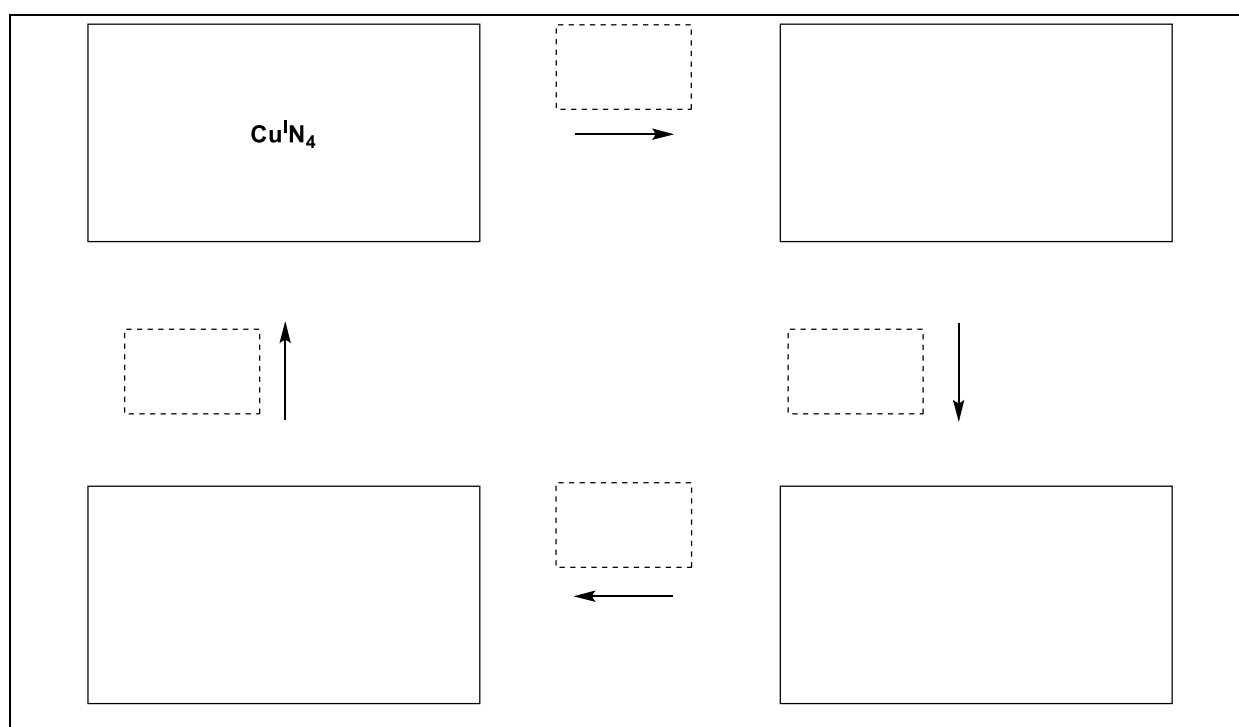
Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ има ... електрона у координационој сфери метала.

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ има ... електрона у координационој сфери метала.

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ је ☐ више / ☐ мање стабилан од комплекса $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

11. **Попуните** правоугаонике исцртане пуним линијама ознакама комплекса са слике 2, а **завршите** реакционе секвенције за постизање електрохемијске контроле система уписивањем следећих симбола у правоугаонике исцртане испрекиданим линијама:

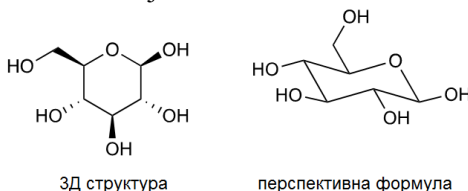
 (ротација); $+\text{e}^-$; $-\text{e}^-$.



Задатак Т8 6%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Укупно
	максималан број поена	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	поени																

Задатак Т8: Идентификација и синтеза инозитола

У овом задатку користићемо термине „3Д структура“ и „перспективна формула“ као што је приказано у случају β -глюкозе на следећој слици.



Инозотолу су циклохексан-1,2,3,4,5,6-хексоли. Неки од ових шесточланих карбоциклуса, конкретно *туо*-инозитол, укључени су у велики број биолошких процеса.

Структура *туо*-инозитола

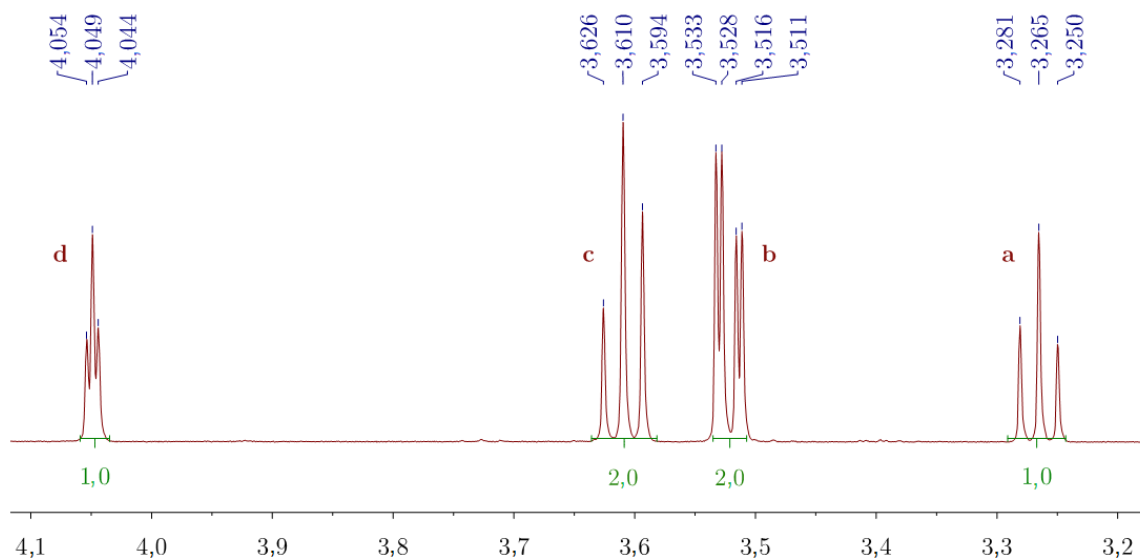
1. Нацртајте структурну формулу инозитола, без стереохемијских детаља.

Ова породица молекула се састоји од 9 различитих стереоизомера, међу којима су неки међусобно енантиомери.

2. Нацртајте 3Д структуре свих стереоизомера који су оптички активни.

Овде ће бити разматрана структура конкретног инозитола, *туо*-инозитола. У његовом случају, само је један столицасти конформер доминантан у конформационој равнотежи и могуће је одредити његову структуру на основу анализе његовог ^1H NMR спектра. Доле приказани

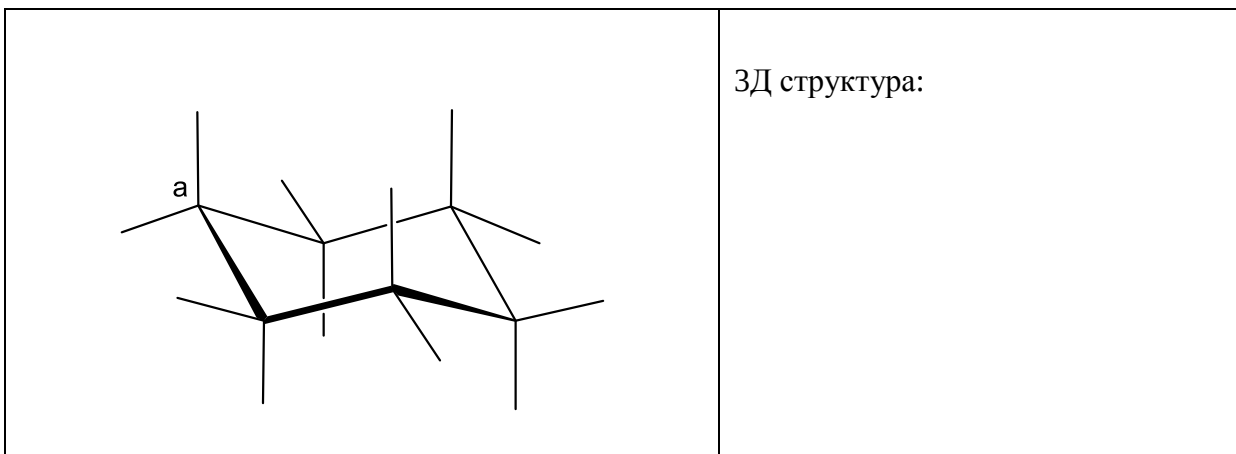
спектар је снимљен у D_2O на 600 MHz. У спектру није било других сигнала који потичу од овог једињења. Вредност интеграла за сваки сигнал је означена на спектру испод тог сигнала.



3. **Написати** молекулску формулу домиантног једињења насталог из *туо*-инозитола у овом узорку, а која је у складу са бројем протона уочених у 1H NMR спектру.

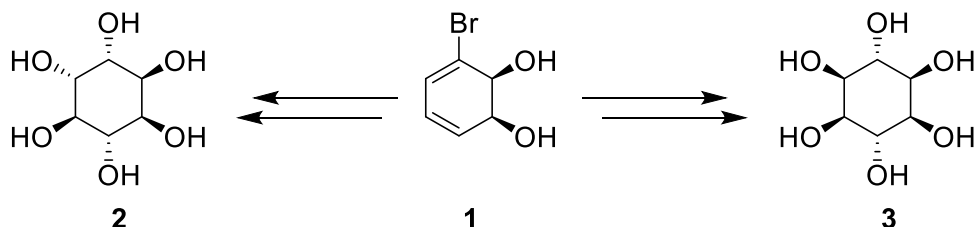
4. На основу броја и вредности интеграла сигнала протона, **навести** број равни симетрије који постоји у овом молекулу.

5. **Попуните** приказану перспективну формулу приказујући најстабилнију конформацију *туо*-инозитола. Затим, **обележите** сваки водоник одговарајућим словом (**a**, **b**, **c** или **d**) из NMR спектра приказаног горе. Протон **a** мора да буде на угљенику **a** који је већ уписан на структури. **Нацртајте** 3Д структуру *туо*-инозитола.



Синтеза инозитола

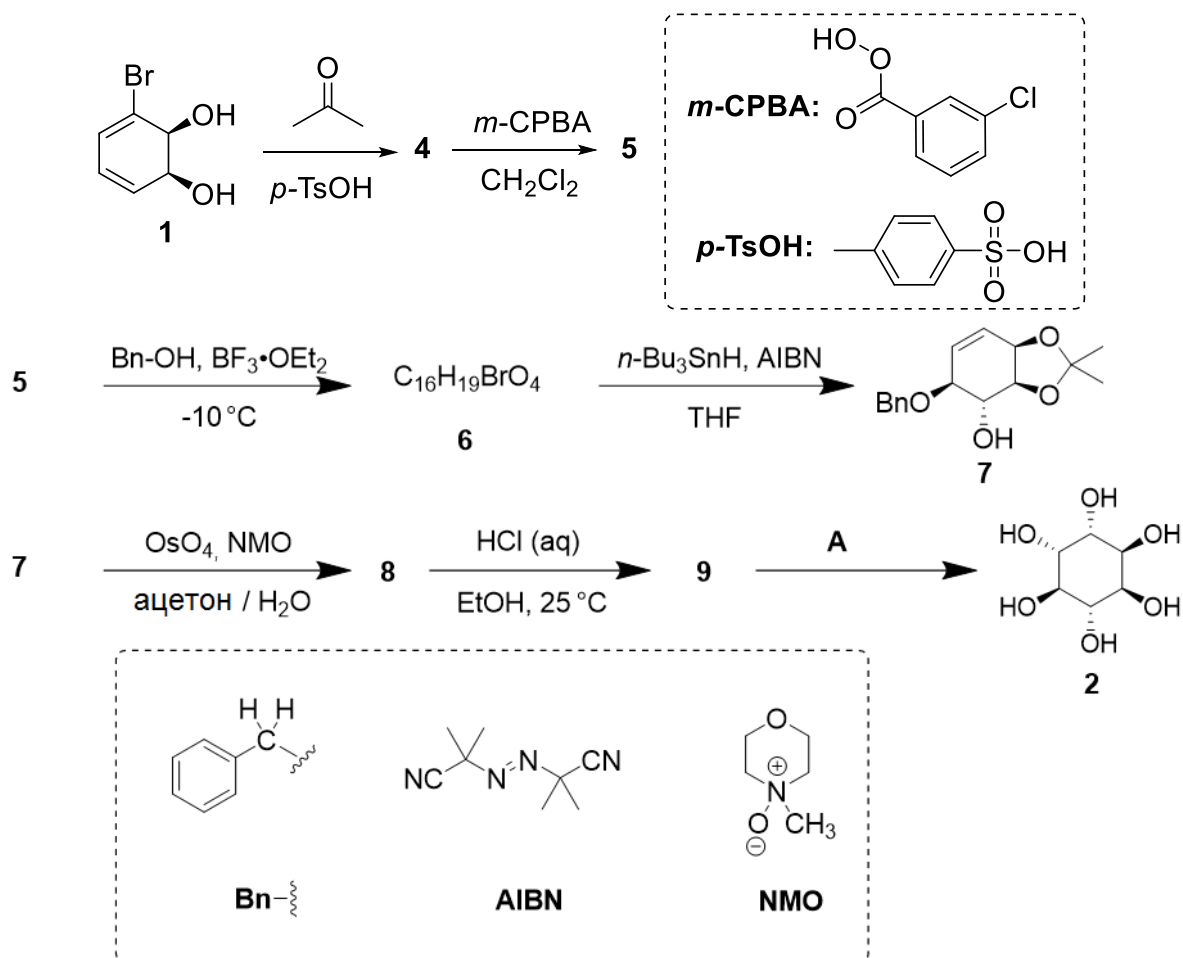
Због примена у медицини, потребно је синтетисати веће количине неких инозитол-фосфата. Бавићемо се синтезом инозитола **2** из бромдиола **1**.



6. **Одаберите** тачан/тачне однос(е) између **2** и **3**.

- ☐ енантиомери
☐ епимери
☐ дијастереоизомери
☐ атропизомери

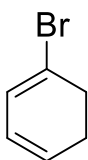
Инозитол **2** се може добити полазећи од једињења **1** у 7 корака.



7. **Нацртати** 3Д структуру једињења **4**.

4

8. Реакција која води једињењу **5** се одвија на двогубој вези највеће електронске густине. Размотрите доле приказану структуру 1-бром-1,3-циклохексадиена, који је део структуре једињења **4**. **Заокружите** двогубу везу која има већу електронску густину. **Прикажите** на засебним структурама све електронске ефекте који су последица присуства брома у молекулу.



9. **Нацртајте** 3Д структуру главног дијастереоизомера једињења **5**.

5

10. **Наведите** укупан број стереоизомера једињења **5** који се могу добити у овој синтези, а полазећи од енантиомерно чистог једињења **1**.

11. За корак $5 \rightarrow 6$, може настати још један производ исте молекулске формуле, означен као **6'**. **Нацртати** 3Д структуре једињења **6** и **6'**.

6	6'
----------	-----------

12. **Нацртати** 3Д структуре главних дијастереоизомера једињења **8** и **9**.

8	9
----------	----------

13. **Одабрати** одговарајући/одговарајуће услов(е) под којима се из **A** добија **2**.

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

14. Ако бром није присутан у једињењу **1**, поред једињења **2**, може се добити још један стереоизомер. Узимајући да се стереоселективност реакција не мења и да кораци користе исти број еквивалената као у синтези једињења **2**, **нацртати** 3Д структуру овог стереоизомера и **навести** његов стереохемијски однос са једињењем **2**.

- ☐ енантиомери
☐ епимери
☐ дијастереоизомери
☐ атропизомери

15. У току синтезе једињења **2** полазећи од једињења **1**, одаберите корак(е) у којем/којима се уклањају заштитне или диригујуће групе.

- ☐ **1 → 4**

☐ **4 → 5**

☐ **5 → 6**

☐ **6 → 7**

☐ **7 → 8**

☐ **8 → 9**

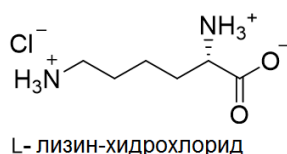
☐ **9 → 2**

Задатак Т9 7%	Питање	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Укупно
	максималан број поена	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	поени														

Задатак Т9: Синтеза левобупивакаина

Део I

Локални анестетик бупивакаин (који се продаје као маркаин) налази се на листи кључних лекова Светске здравствене организације. Иако се тренутно лек користи у облику рацемске смесе, показано је да је један енантиомер бупивакаина, левобупивакаин, мање кардиотоксичан и, самим тим, сигурнији за употребу од рацемата. Левобупивакаин се може синтетисати полазећи од природне аминокиселине L-лизина.



1. **Одредите** апсолутну конфигурацију стереогеног центра у L-лизин-хидрохлориду и **образложите** одговор класификујући супституенте према редоследу приоритета.

Конфигурација: ☐ R ☐ S	Приоритет 1 > 2 > 3 > 4:
--	---

2. Префикс L у L-лизину се односи на релативну конфигурацију. **Одаберите** све тачне изјаве:

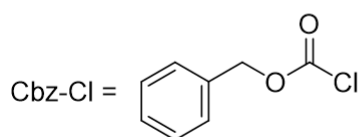
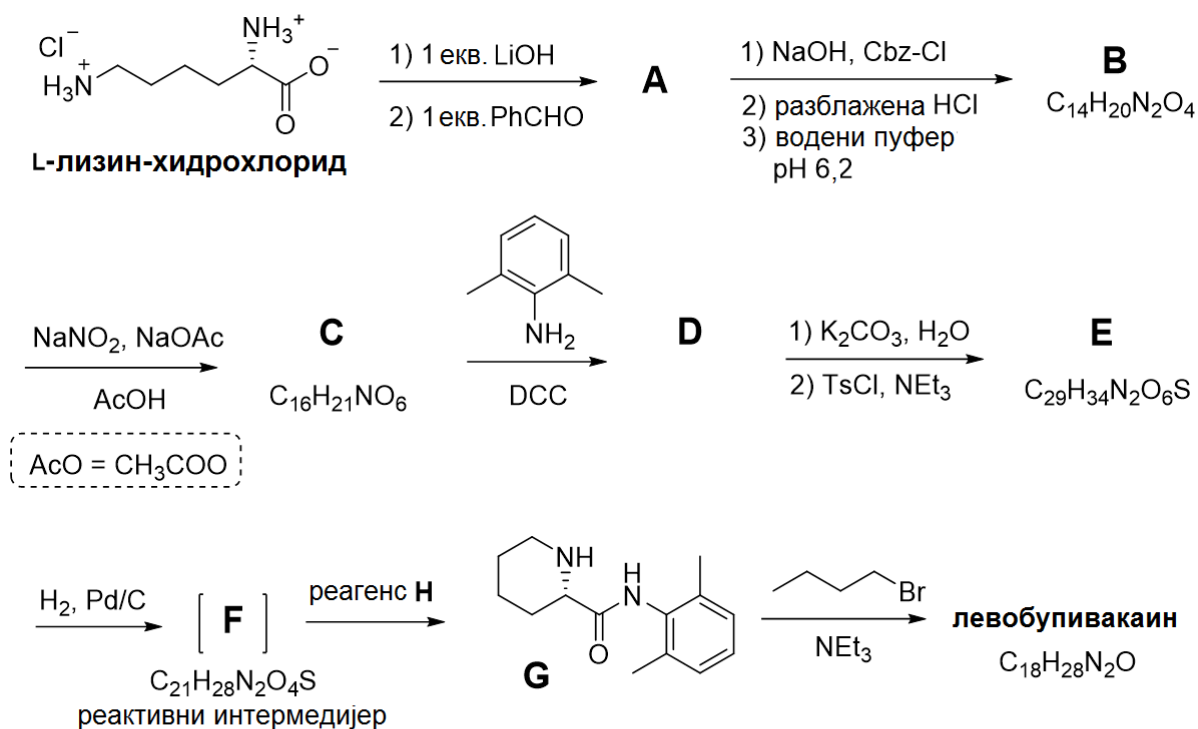
- ☐ Све природне L-аминокиселине су леворотаторне.
☐ Природне L-аминокиселине могу бити и леворотаторне и декстроротаторне.
☐ Све природне L-аминокиселине су (S).
☐ Све природне L-аминокиселине су (R).

Обично желимо да само једна amino-група L-лизина реагује. Соли Cu^{2+} у присуству вишка воденог раствора хидроксида селективно маскирају реактивност једне од amino-група. Након грађења комплекса, само некомплексирана NH_2 -група је доступна за реакције.

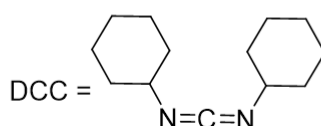
3. Узевши да је L-лизин је бидентатни лиганд и да се два молекула L-лизина координују за један Cu^{2+} јон у присуству воденог раствора хидроксида, **нацртајте** структуру интермедијерног комплекса.

Комплекс

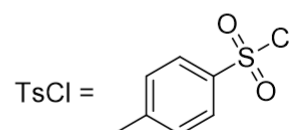
На срећу, при синтези левобупивакаина која је приказана доле, та иста аминок-група реагује и без присутних Cu^{2+} соли.



бензилоксикарбонил-хлорид



N,N'-дициклохексилкарбодиимид



p-толуенсулфонил-хлорид

Од сада, можете користити скраћенице предложене у шеми горе.

4. **Нацртати** структурну формулу једињења **A**, укључујући и одговарајућу стереохемију.

A

5. Трансформација L-лизина у једињење **A** је (**одаберите** тачан/тачне одговор(е)):

- ☐ енантиселективна реакција
☐ енантиспецифична реакција
☐ региоселективна реакција

6. **Нацртати** структурне формуле једињења **B–F**, укључујући одговарајућу стереохемију.

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. Која је улога реагенса DCC у трансформацији **C** $\rightarrow$ **D**?

- ☐ Заштита амино-групе.
- ☐ Заштита хидроксилне групе.
- ☐ Активациони агенс за стварање амидне везе.

8. TsCl се користи у овој синтези да омогући:

- ☐ Нуклеофилну супституцију амино-групе.
- ☐ Електрофилну супституцију амино-групе.
- ☐ Нуклеофилну супституцију хидроксилне групе.
- ☐ Електрофилну супституцију хидроксилне групе.

9. **Означите** који све реагенси би се могли користити као реагенс **H**:

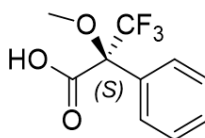
☐ разблажена HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ разблажени KMnO ₄	☐ разблажени NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

10. **Нацртајте** структурну формулу левобупивакаина, укључујући одговарајућу стереохемију.

левобупивакаин C₁₈H₂₈N₂O

Део II

Синтеза левобупивакаина захтева употребу енантимерно чистог L-лизина. Уобичајена метода за потврду енантимерне чистоће аминокиселина је њихова трансформација у амиде коришћењем Мошерове киселине (видети структуру (S) изомера доле).



(S)-МошEROва киселина

11. **Нацртати** структурну формулу амида који настаје када се α-амино-група L-лизина дериватизује помоћу (S)-Мошерове киселине. Јасно прикажите стереохемију сваког хиралног центра.

12. **Колико производа** ће настати из рацемског лизина и (S)-Мошерове киселине (узмите да се дериватизује само α-амино-група лизина)?

☐ два дијастереоизомера
☐ четири дијастереоизомера
☐ рацемска смеша два енантиомера
☐ четири једињења: два енантиомера и два дијастереоизомера

13. **Одаберите** методу/методе којом/којима бисмо могли да одредимо енантимерну чистоћу лизина након дериватизације помоћу (S)-Мошерове киселине:

☐ NMR спектроскопија
☐ течна хроматографија
☐ масена спектрометрија
☐ UV-vis спектроскопија