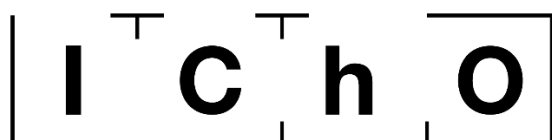


TEORIJSKI DIO ISPITA



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

Making science together!

2019-07-26



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

Opšta uputstva

- Ova test knjižica sastoji se od 61 stranice.
- Možete početi sa radom čim čujete komandu Start.
- Imate 5 sati za izradu ovog testa.
- Svi rezultati i odgovori moraju biti čitko napisani hemijskom olovkom u predviđenom prostoru za odgovore. Odgovori napisani van predviđenog prostora neće biti ocijenjivani.
- Ukoliko vam zatreba papir za vježbanje, koristite poledinu stranica u test knjižici. Zapamtite da sve što je napisano van prostora za odgovore neće biti ocijenjivano.
- Koristite samo hemijsku olovku i digitron koji ste dobili.
- Zvanična engleska verzija test knjižice dostupna vam je na zahtijev i služi samo za pojašnjenje.
- Ukoliko imate potrebu da izađete iz prostorije (zbog odlaska u toalet ili užine), podignite odgovarajuću IChO karticu. Supervizor će vas ispratiti.
- Pravilo za odgovore višestrukog izbora: Ukoliko želite da promijenite svoj odgovor, taj prostor/box za odgovor skroz ispunite i odmah pored napravite novi prostor/box za odgovor.
- Supervizor će vas upozoriti 30 minuta ranije na kraj ispita, koji će biti proglašen komandom STOP.
- Morate prestati sa radom čim čujete komandu STOP. Ukoliko nastavite sa radom pola minuta ili duže, vaš rad teorijskog ispita biće ocijenjen sa 0 poena.
- Nakon komande STOP, stavite svoju test knjižicu u kovertu i sačekajte supervizora na vašem mjestu. Supervizor će pred vama zatvoriti kovertu i preuzeti je.

SREĆNO!

Sadržaj

Teorijski dio ispita sastavljen je od 9 nezavisnih pitanja. Težina zadataka data je u zagradama.

Zadatak T1: Beskonačna jama i butadien	(6%)	p. 8
Zadatak T2: Proizvodnja vodonika razlaganjem vode	(7%)	p. 13
Zadatak T3: O srebro-hloridu	(5%)	p. 19
Zadatak T4: Od baruta do otkrića joda	(7%)	p. 24
Zadatak T5: Azobenzen – β -ciklodekstrinski kompleksi za dobijanje nanomašina	(8%)	p. 30
Zadatak T6: Karakterizacija blok-kopolimera	(8%)	p. 39
Zadatak T7: Kretanje prstena u [2]katenanu	(6%)	p. 47
Zadatak T8: Identifikacija i sinteza inozitola	(6%)	p. 52
Zadatak T9: Sintaza levobupivakaina	(7%)	p. 57

Fizičke konstante i jednačine

U ovim zadacima, pretpostavljamo da su aktiviteti svih vrsta čestica u vodenom rastvoru izraženi u odgovarajućim koncentracijama u mol L⁻¹. U niže navedenim formulama i izrazima standardna koncentracija $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ je izostavljena.

Avogadrova konstanta:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Univerzalna gasna konstanta:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Standardni pritisak:

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

Atmosferski pritisak:

$$P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Nula Celzijusove skale:

$$273.15 \text{ K}$$

Faradejeva konstanta:

$$F = 9.649 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$$

Watt:

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

Kilovat čas:

$$1 \text{ kWh} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ J}$$

Plankova konstanta:

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Brzina svjetlosti u vakuumu:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$$

Elementarno naelektrisanje:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Elektron-volt

$$1 \text{ eV} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

Električna snaga:

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

Stepen korisnog dejstva:

$$\eta = P_{\text{obtained}} / P_{\text{applied}}$$

Plank-Ajnštajnova jednačina:

$$E = hc/\lambda$$

Jednačina stanja idealnog gasa:

$$pV = nRT$$

Gibsova slobodna energija:

$$G = H - TS$$

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

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

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

Konstanta ravnoteže Q za reakciju

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

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

Henderson–Hasselbalch-ova jednačina:

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

Nernst–Peterson-ova jednačina:

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

gdje je Q koeficijent za polureakciju redukcije

$$\text{at } T = 298 \text{ K}, \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ V}$$

Beer–Lambert-ov zakon:

$$A = \epsilon lc$$

Jednačine reda u integrisanoj formi:

- Nulti red:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - kt$$

- Prvi red:

$$\ln[\text{A}] = \ln[\text{A}]_0 - kt$$

- Drugi red:

$$1/[\text{A}] = 1/[\text{A}]_0 + kt$$

Poluvrijeme procesa prvog reda:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k$$

Prosječna molarna masa M_n :

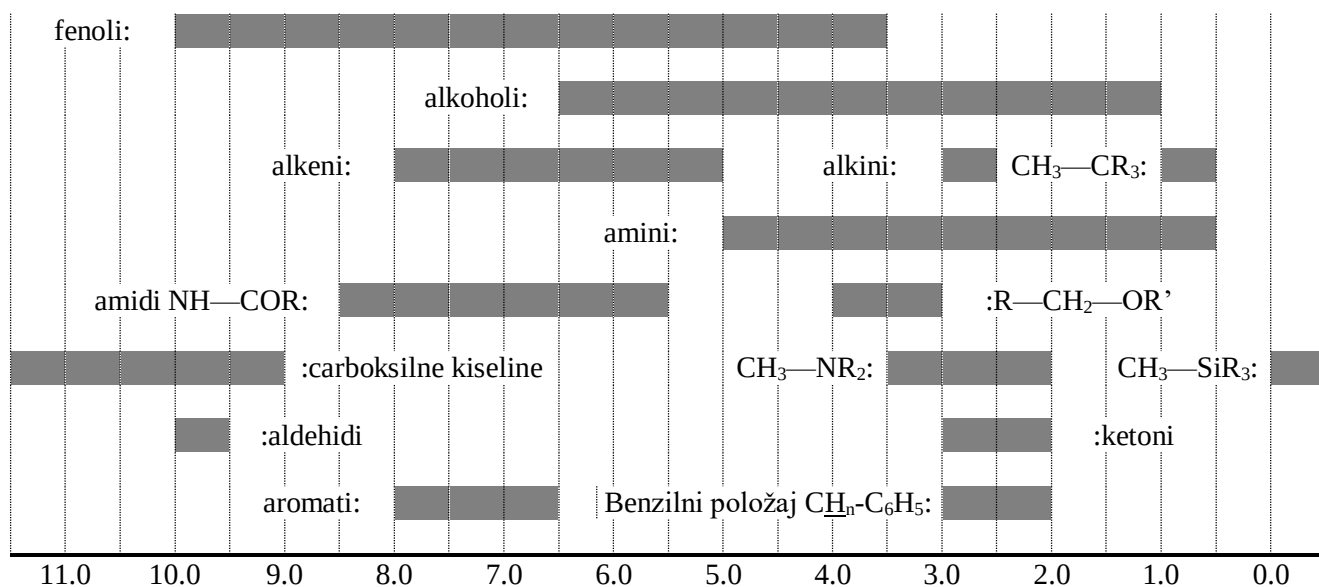
$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Mass average molar mass M_w :

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

Indeks polidisperznosti I_p :

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

^1H NMR**Hemijska pomijeranja vodonika (u ppm / TMS)****H-H konstante kuplovanja (u Hz)**

Vrsta atoma vodonika	$ 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 Slobodna rotacija: 6-8 ax-ax (cikloheksan): 8-12 ax-eq ili eq-eq (cikloheksan): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	slobodna rotacija: < 0.1 u suprotnom (rigidna forma): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	cis: 7-12 trans: 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 = ekvatorijalni, ax = aksialni

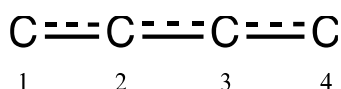
IR spektroskopija - tabela

Vrste vibracije	σ (cm ⁻¹)	Intezitet trake
alkohol O—H (istežuća)	3600-3200	jaka
carboxylic acid O—H (istežuća)	3600-2500	jaka
N—H (istežuća)	3500-3350	jaka
$\equiv$ C—H (istežuća)	3300	jaka
=C—H (istežuća)	3100-3000	slaba
C—H (istežuća)	2950-2840	slaba
—(CO)—H (istežuća)	2900-2800	slaba
C $\equiv$ N (istežuća)	2250	jaka
C $\equiv$ C (istežuća)	2260-2100	promijenljiva
aldehyde C=O (istežuća)	1740-1720	jaka
anhydride C=O (istežuća)	1840-1800; 1780-1740	slaba; jaka
ester C=O (istežuća)	1750-1720	jaka
ketone C=O (istežuća)	1745-1715	jaka
amide C=O (istežuća)	1700-1500	jaka
alkene C=C (istežuća)	1680-1600	slaba
aromatic C=C (istežuća)	1600-1400	slaba
CH ₂ (savijajuća)	1480-1440	srednja
CH ₃ (savijajuća)	1465-1440; 1390-1365	srednja
C—O—C (istežuća)	1250-1050	jaka
C—OH (istežuća)	1200-1020	jaka
NO ₂ (istežuća)	1600-1500; 1400-1300	jaka

Zadatak T1 6%	Pitanja	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ukupno
	Bodovi	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Rezultat												

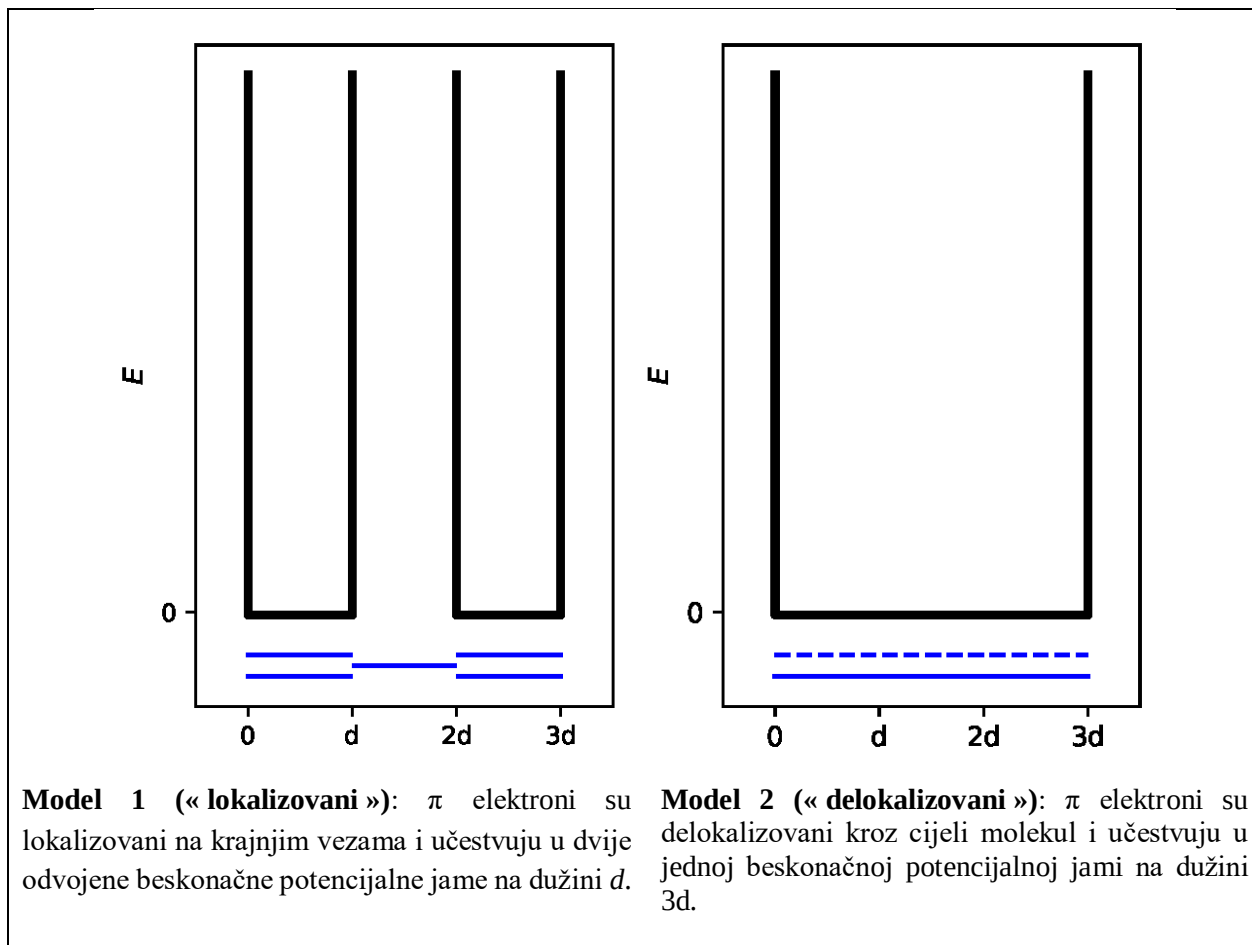
Zadatak T1: Beskonačna jama i butadien

Buta-1,3-dien se često predstavlja formulom $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, sa naizmjenično postavljenim jednostrukim i dvostrukim vezama. Ipak, njegova hemijska reaktivnost nije u korelaciji sa ovim opisom i π elektroni su bolje opisanin delokalizacijom duž tri veze:



Ovaj sistem može biti modelovan kao 1D prostor (*kao beskonačna jama*) gdje su elektroni slobodni. Energija elektrona u beskonačnoj jami dužine L je: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, gdje je n pozitivni cijeli broj **različit od nule**.

1. Proučavana su dva različita modela. **Skicirajte** najmanje tri najniža energetska nivoa E_n **za svaki model** u odgovarajućim dijagramima, pokazujući kako se nivoi relativne energije razlikuju unutar i između modela.



2. **Nacrtajte** π elektrone za model 1u prethodnom dijagramu i **izrazite** ukupnu energiju π sistema u modelu 1, kao funkciju od h , m_e i d .

$$E(1) =$$

3. **Nacrtajte** π elektrone za model 2 u prethodnom dijagramu i izrazite ukupnu energiju π sistema u modelu 2, kao funkciju od h , m_e i d .

$$E(2) =$$

Energija konjugacije je ukupna energija realnog π sistema, umanjena za energiju molekula etena koji uključuje isti broj elektrona.

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

$$\Delta E_c =$$

Modeli 1 and 2 su veoma jednostavni. Novi model će biti objašnjen u nastavku.

5. **Nacrtajte** tri preostale rezonancione strukture butadiena koristeći Lewis-ove strukture.

<chem>H2C=CH-CH=CH2</chem>			
----------------------------	--	--	--

Da bi uzeli u obzir veličinu atoma ugljenika, model 2 je sada modifikovan u model 3, kao što slijedi:

- nova dužina jame je L i nalazi se između abscise O i L ;
- Atomi ugljenika su lokalizovani na abscisama $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ i $7L/8$.

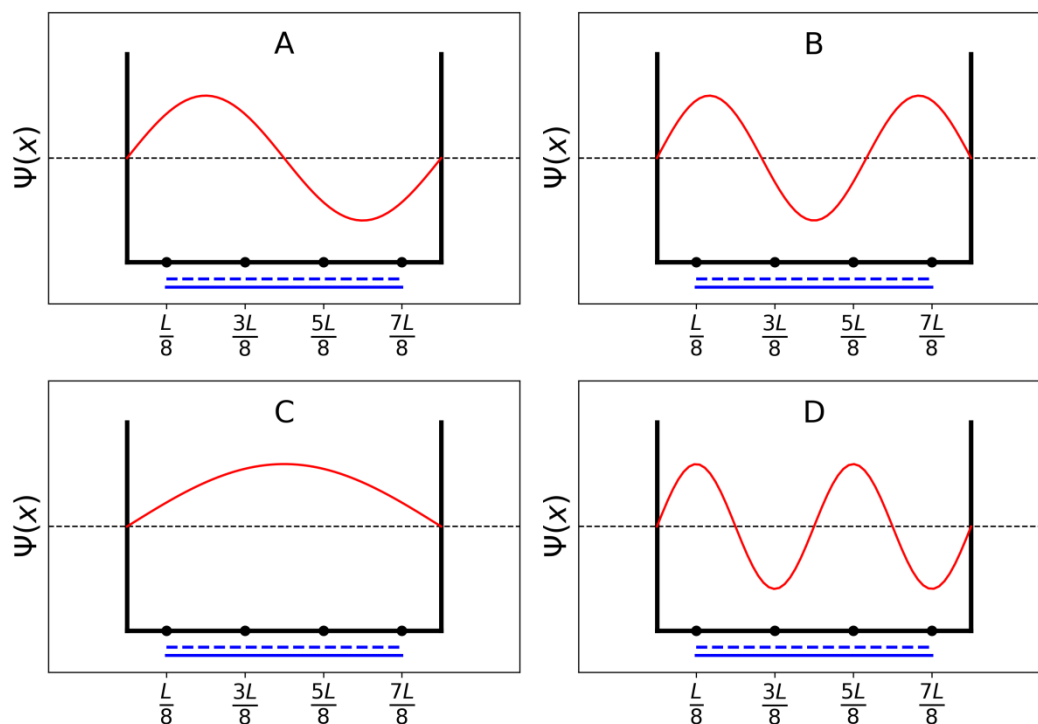
Za svaki nivo n , π talasna funkcija je:

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

i π elektronska gustina za sistem sa N π elektrona je:

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

U nastavku su prikazane četiri π talasne funkcije koje odgovaraju molekulskim orbitalama π sistema, (proizvoljni redosled).



6. **Rasporedite** energije četiri π talasne funkcije (E_A , E_B , E_C i E_D).

< < <

7. **Označite** (A, B, C ili D) orbitale koje su popunjene elektronima kod butadiena.

8. U modelu 3, **dodajte** vrijednosti π talasnih funkcija ψ_n za popunjene nivoe na položajima 0, $L/4$ i $L/2$, za $n = 1$ i $n = 2$, kao funkcija od L .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

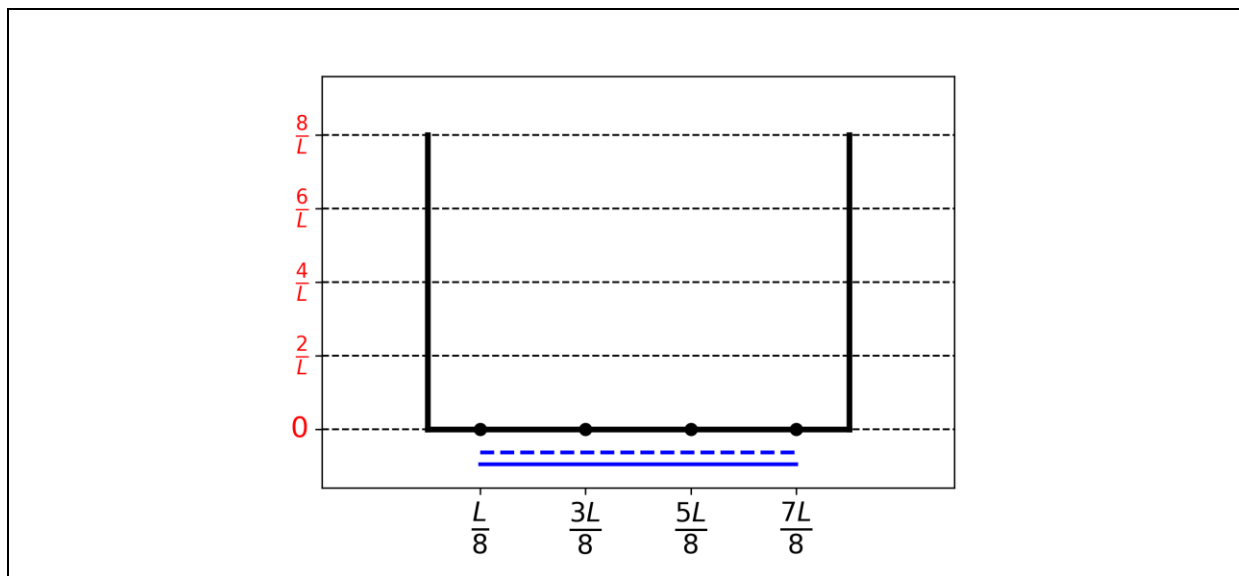
9. U modelu 3, **dodajte** vrijednost π elektronske gustine na položajima 0, $L/4$ i $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nacrtajte** grafik π elektronske gustine između 0 i L .



11. **Poredajte** sledeće CC veze (B1, B2, ..., B5) prema porastu dužine, koristeći simbole = ili <:

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

Zadatak T2 7%	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Ukupno
	Bodovi	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Rezultat											

Zadatak T2: Proizvodnja vodonika razlaganjem vode

Podaci:

Jedinjenje	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

Molekulski vodik (H₂) se može koristiti kao zamijena gorivima koja emituju ugljen-dioksid. Dakle, smanjene cijene i uticaj na životnu sredinu veliki je izazov za proizvodnju kiseonika. U tom smislu, razlaganje vode je obećavajući odgovor na ovaj izazov.

1. **Napišite** izjednačene jednačine razlaganja tečne vode koristeći za vodu stehiometrijski koeficijent 1.

2. Koristeći samo date termodinamičke podatke, numerički dokažite da li je ova reakcija termodinamički favorizovana na 298 K.

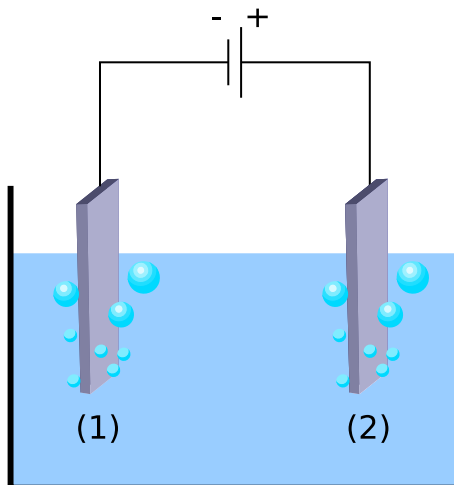
Proračun:

Da li je reakcija termodinamički favorizovana?

☐ Da

☐ Ne

Razlaganje vode se vrši elektrohemijski, korišćenjem dvije elektrode u vodenom kupatilu kome je dodata kiselina, koje su spojene sa izvorom struje (Slika 1). Mjehurići gasa se oslobađaju na obje elektrode.



Slika 1 – Razlaganje vode u elektrohemijskoj ćeliji

3. **Zapišite** izjednačene elektrohemijske polureakcije koje se odvijaju na svakoj elektrodi.

Na elektrodi (1):

Na elektrodi (2):

4. Koristeći samo date termodinamičke podatke (ili pitanje 2), izračunajte napon ΔE_{th} između elektroda $\Delta E_{applied}$ u poređenju sa vrijednošću $\Delta E_{determine}$, koji je potrebno postići na elektrodama da bi proces bio termodinamički favorizovan na 298 K, kada su svi reaktanti i proizvodi u svojim standardnim stanjima. **Označite** pravi uslov i **dajte** brojčanu vrijednost na tri decimale.

Proračun:

- ☐ $\Delta E_{th} =$
☐ $\Delta E_{th} >$ V (prikažite rezultat na tri decimale)
☐ $\Delta E_{th} <$

Ukoliko ne izračunate ΔE_{th} , za dalje rešavanje ovog zadatka možete koristiti vrijednost 1.200 V

U praksi, potrebno je primijeniti veće napone za razlaganje vode. Za datu Pt katodu, minimalan napon koji je potreban za razlaganje vode, $\Delta E_{\min}$, zavisi od prirode anode, kao što je prikazano u tabeli ispod:

Anoda	$\Delta E_{\min}$ (V)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

Razlika između $\Delta E_{\min}$ i ΔE_{th} je odgovorna za gubitke u procesu.

5. **Napišite** izraz za stepen korisnog dejstva η_{elec} (dio snage koja je korišćena za razlaganje vode) kao funkciju od ΔE_{th} i $\Delta E_{\min}$. Pretpostavljajući da su vrijednosti I identične, **izračunajte** stepen korisnog dejstva kada se kao katoda koristi Pt a kao anoda Fe₂O₃. **Predložite** najefikasniju anodu.

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

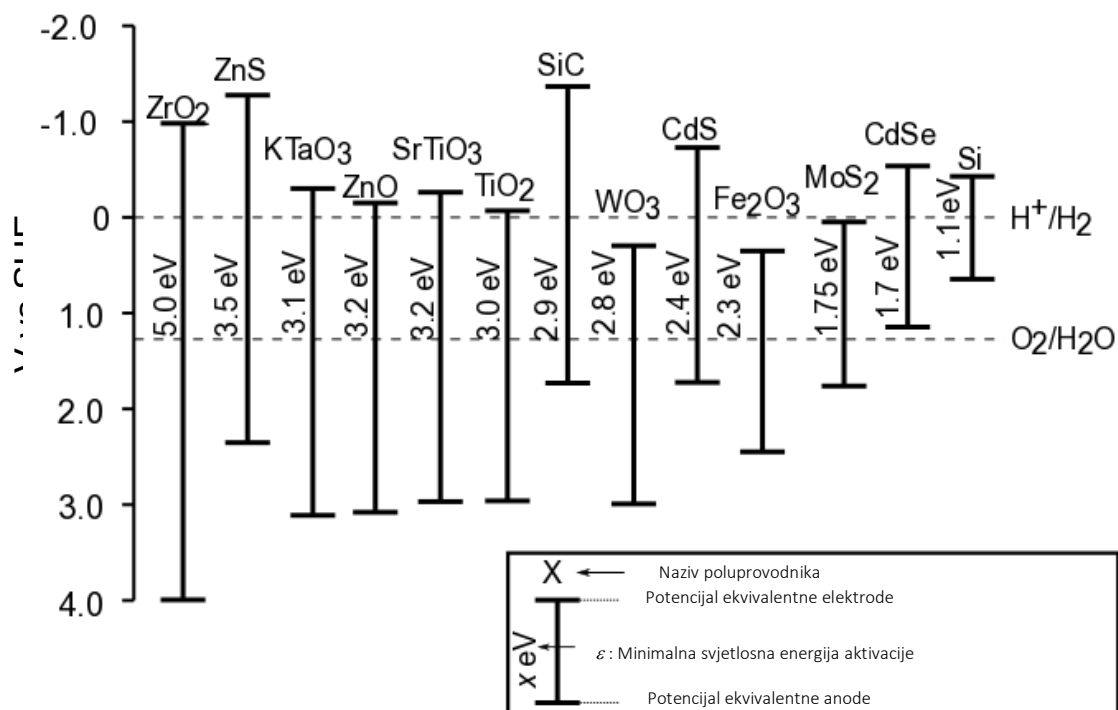
Stepen korisnog dejstva kada se koriste Pt i Fe₂O₃ kao elektrode:

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

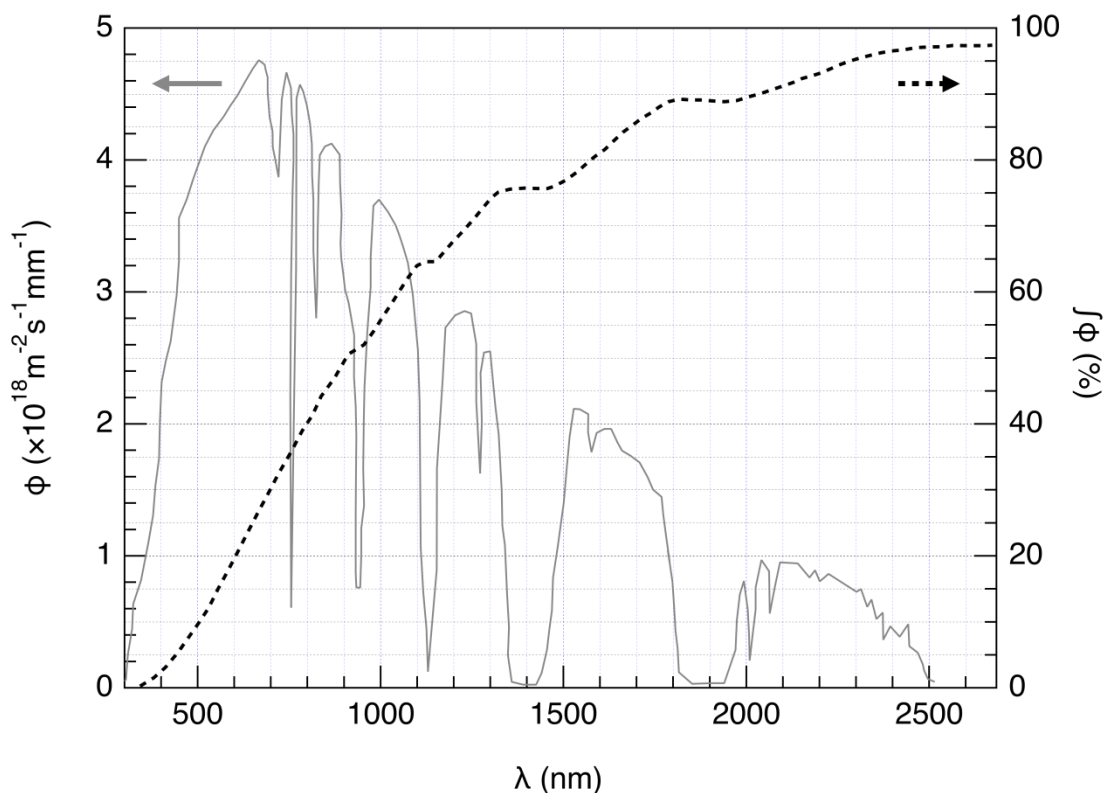
Najefikasnija anoda:

Ukoliko ne izračunate η_{elec} , za dalje rešavanje ovog zadatka možete koristiti vrijednost $\eta_{\text{elec}} = 75\%$

Alternativni način elektrolizi vode je direktno fotokatalitičko razlaganje vode. Za tu svrhu koriste se poluprovodnici koji se mogu aktivirati apsorpcijom svjetlosti.



Slika 2 – Aktivacioni uslovi i potencijali ekvivalentne elektrode za različite poluprovodnike. Isprekidane linije odgovaraju oksidacionim i redukcionim potencijalima za vodu. SHE = Standardna elektronična elektroda



Slika 3 – Lijeva osa: Spektralna raspodijela solarnog fluksa fotona ϕ . Fluks fotona je broj fotona po jedinici površine i jedinici vremena koji dopijevaju na poluprovodnik. Desna osa i isprekidana linija: ukupni fluks fotona (tj. frakcija fluksa fotona sa manjom talasnom dužinom).

6. **Procijeniti** frakciju fluksa svjetlosnog fotona koji može aktivirati sledeće poluprovodnike: TiO_2 , CdS , Si . Jasno **naznačite** jednačine i jedinice koje ste koristili za izračunavanje.

Objašnjenje / proračun:

	Približna frakcija
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

Aktivacija poluprovodnika dovodi do modifikacije površinskog potencijala, što se može vidjeti na dvijema elektrodama sa različitim potencijalima.

7. Koristeći podatke sa Slike 2, **Izaberite poluprovodnik/e** sa sledećeg spiska koji jednom kada se aktiviraju mogu preuzeti ulogu i katode i anode u reakciji razlaganja vode.

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

8. **Odaberite** poluprovodnik za koji se očekuje da će biti najefikasniji u reakciji razlaganja vode nakon ozračivanja, a koji se može koristiti i kao anoda i kao katoda.

Nedavno je opisana reakcija dobijanja vodonika H_2 i O_2 kada je poluprovodnik ozračen simuliranom svjetlošću pri $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ na p_{atm} . Koristeći upadnu snagu svjetlosti od $P = 1.0\text{ kW m}^{-2}$ i fotoelektrodu sa površinom $S = 16\text{ mm}^2$, dobijeno je $V = 0.37\text{ cm}^3\text{ H}_2(\text{g})$ nakon što se reakcija odvijala $\Delta t = 1\text{ sat}$.

9. **Izračunajte** stepen korisnog dejstva η_{direct} za ovu reakciju.

Proračun:

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

Ukoliko ne izračunate η_{direct} , za dalje rešavanje ovog zadatka možete koristiti vrijednost $\eta_{\text{direct}} = 10\%$

Dva načina prevođenja svjetlosne energije u vodonik sada se mogu uporediti: direktna fotokataliza, i indirektna fotoelektroliza u kombinaciji sa fotovoltaznim panelom sa elektrolizerom. Efikasnost fotovoltaznih panela dostupnih na tržištu je oko $\eta_{\text{panels}} = 20\%$.

10. **Uporedite** stepene korisnog dejstva dva opisana načina, η_{direct} and η_{indirect} , koristeći Fe_2O_3 i Pt elektrode za elektrolizu.

Proračun:

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

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

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

Zadatak	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Total
T3	Bodovi	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
5%	Rezultat													

Zadatak T3: O srebro-hloridu

Podaci na 298 K:

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

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

Potencijali u poređenju sa standardnom vodoničnom elektrodom:

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

$$\text{Potencijal } \text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq}) \text{ (u morskoj vodi)}: E'(\text{O}_2(\text{aq})/\text{HO}^-(\text{aq})) = 0.75 \text{ V}$$

Dio A: Citati Louis Joseph Gay-Lussac-a sa predavanja hemije

Navedeni citati sa predavanja hemije Louis Joseph Gay-Lussac-a (francuski fizičar i hemičar, 1778–1850) u vezi su sa nekim osobinama srebro-hlora.

Citat A: “Sada ću govoriti o srebro-hloridu, mliječno-bijeloj čvrstoj supstanci. On se veoma lako dobija dodavanjem hlorovodonične kiseline u vodeni rastvor srebro-nitrata”

Citat B: “Ova so nema ukus jer nije rastvorna.”

Citat C: “Ovo jedinjenje je potpuno nerastvorno u alkoholu, pa čak i u kiselinama, osim u koncentrovanoj hlorovodoničnoj kiselini, u kojoj se veoma lako rastvara”

Citat D: “Sa druge strane, srebro-hlorid je veoma rastvoran u vodenom rastvoru amonijaka.”

Citat E: “Stoga, možemo ponovo generisati srebro-hlorid dodavanjem kiseline koja reaguje sa amonijakom.”

Citat F: “Ukoliko uzmete posudu napravljenu od srebra, i u njoj uparavate slanu morsku vodu, dobićete nečist natrijum-hlorid, pomiješan sa mliječno-bijelom čvrstom supstancom.”

1. **Citat A:** Napišite izjednačenu hemijsku jednačinu sinteze AgCl(s) .

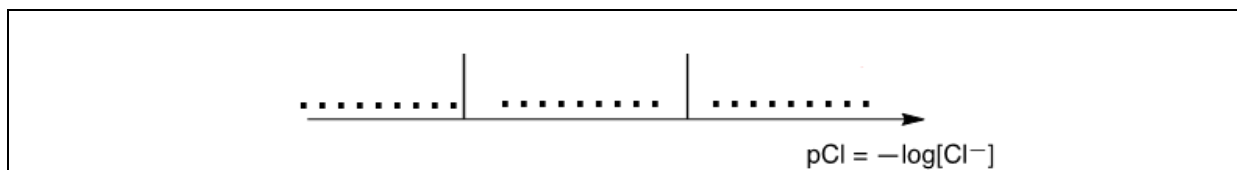
2. **Citat B:** Izračunajte rastvorljivost s AgCl -a u vodi na 298 K u mol L^{-1} .

Proračun:

$s =$

mol L^{-1}

3. **Citat C:** U jako koncentrovanom rastvoru hloridnih jona, gradi se kompleks definisanog hemijskog sastava sa stehiometrijskim odnosom 1:2. Na navedenoj kvalitativnoj osi (sa pCl koja raste sa lijeva na desno) **navedite** u kojem obliku srebrne vrste dominiraju (ili postoje, u slučaju čvrstih supstanci). Ne očekujemo da napišete pCl vrijednosti na graničnim oblastima.



Citat D: Kada se amonijak doda srebro-hloridu, nastaje kompleks definisanog hemijskog sastava i stehiometrije n .

4. **Napišite** izjednačenu jednačinu odgovarajuće sinteze kompleksa $[Ag(NH_3)_n]^+$ polazeći od srebro-hlorida i **izračunajte** odgovarajuću konstantu ravnoteže.

Jednačina:

Proračun:

$$K =$$

Ukoliko ne izračunate K , za dalje rešavanje ovog zadatka možete koristiti vrijednost $K = 10^{-3}$

5. Amonijak je dodat u 0.1 mol srebro-hlorida u 1 L vode sve dok i poslednji tragovi čvrste faze ne nestanu. U tom trenutku, $[NH_3] = 1.78 \text{ mol L}^{-1}$. **Odredite** stehiometriju kompleksa ne uzimajući u obzir efekte rastvaranja.

Proračun:

$$n =$$

6. **Zapišite** izjednačenu hemijsku jednačinu koja odgovara **citatu E**.

7. Pretpostavljajući da je morska voda umjereno bazna i bogata kiseonikom, kao i da metalno srebro može redukovati kiseonik pod tim uslovima, **napisati** izjednačenu hemijsku jednačinu koja opisuje nastajanje čvrste supstance, kao što je navedeno u citatu **F**. Stehiometrijski koeficijent za kiseonik je 1. **Izračunajte** konstantu ravnoteže na 298 K.

Jednačina:

Proračun:

$K =$

Dio B: Mohr-ova metoda

Morova metoda se zasniva na kolorimetrijskoj titraciji Cl^- pomoću Ag^+ u prisustvu kalijum-hromata (2K^+ , CrO_4^{2-}). Tri kapi rastvora ($\sim 0.5 \text{ mL}$) K_2CrO_4 na oko $7.76 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ se dodaju u $V_0 = 20.00 \text{ mL}$ rastvora natrijum-hlorida koji sadrži nepoznatu koncentraciju C_{Cl} . Ovaj rastvor se zatim titruje pomoću srebro-nitrata (Ag^+ , NO_3^-) na $C_{\text{Ag}} = 0.050 \text{ mol L}^{-1}$, koja trenutno vodi nastajanju čvrste supstance **A**. Crveni talog (čvrsta supstanca **B**) pojavljuje se nakon dodatka $V_{\text{Ag}} = 4.30 \text{ mL}$.

8. **Napišite** izjednačene jednačine pomenute dvije reakcije koje se odvijaju tokom eksperimenta. **Izračunajte** odgovarajuće konstante ravnoteže.

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

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

9. **Identifikujte** čvrste supstance.

Čvrsta supstanca **A**:

Čvrsta supstanca **B**:

10. **Izračunajte** nepoznatu koncentraciju hloridnih jona C_{Cl} u rastvoru natrijum-hlorida.

Proračun:

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

Ukoliko ne izračunate C_{Cl} , za dalje rešavanje ovog zadatka možete koristiti vrijednost $C_{\text{Cl}} = 0.010 \text{ mol L}^{-1}$

11. **Izračunajte** minimalnu zapreminu $V_{\text{Ag}}(\text{min})$ za taloženje AgCl.

Proračun:

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

12. **Izračunajte** preostalu koncentraciju hloridnih jona $[\text{Cl}^-]_{\text{res}}$ kada srebro-hromat počinje da se taloži. Potvrdite zašto je CrO_4^{2-} dobar indikator za određivanje završne tačke titracije, upoređujući dvije vrijednosti.

Proračun:

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

CrO_4^{2-} je dobar indikator za određivanje završne tačke titracije zato što:

Zadatak	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	Ukupno
T4 7%	Bodovi	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Rezultat									

Zadatak T4: Od baruta do otkrića joda

U 19. vijeku Francuski preduzetnik B. Courtois usavršio je proizvodnju nitrata **A** ($\mathbf{M_A(NO_3)_m}$), koji je korišćen za dobijanje baruta. Prvenstveno uvožen Azije, **A** je kasnije dobijan iz nitrata **B** ($\mathbf{M_B(NO_3)_n}$) korišćenjem reakcije izmjene sa jedinjenjem **C**, koje je dobijeno iz algi.

1. Nadi formule nitrata **A** i **B** znajući da su to anhidrovane soli alkalnog ili zemnoalkalnog metala ($\mathbf{M_A}$ i $\mathbf{M_B}$). Jedan od nitrata ne sadrži više od 1 w% nemetalnih nečistoća, dok drugi sadrži 9 ± 3 w%. Sadržaj metala $\mathbf{M_A}$ i $\mathbf{M_B}$ u nitratima je 38.4 w% i 22.4 w%, respektivno. Potkrijepite svoj odgovor proračunom.

A:

i **B:**

Da bi se dobilo jedinjenje **A**, dodato je 262.2 g čvrstog jedinjenja **C** u rastvor koji sadrži 442.8 g supstance **B**. Supstanca **B** se dodaje u višku. Kao rezultat, nastalo je 190.0 g bijelog taloga **D** koji je odvajen filtracijom. Filtrat se uparava, i dobijena čvrsta smješa **E** se zagrijava sve dok masa uzorka (koji sadrži samo nitrite, NO_2^-) ne postane konstantna. Jedini gasoviti proizvod koji nastaje u ovoj reakciji je kiseonik: 60.48 L na 0 °C na 1 atm (kiseonik smatrati idealnim gasom).

2. **Izračunajte** sastav u procentima (in w%) smješe **E** pod pretpostavkom da ona sadrži samo jedinjenja **A** i **B** bez drugih nečistoća, kao i da je jedinjenje **C** uzeto u čistom anhidrovanom obliku.

w% of **A**:

and of **B**:

3. **Odredite** formule jedinjenja **C** i **D** i **napišite** izjednačenu jednačinu reakcije između jedinjenja **B** i **C**.

C: **i D:**

Reakcija između **B** i **C**:

Godine 1811, dok je radio sa pepelom algi, Courtois je primijetio da su sudovi od bakra propadali brže nego inače. Dok je proučavao ovaj fenomen, njegova mačka je ušla u laboratoriju i prosula rastvor

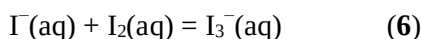
koncentrovane sumporne kiseline na suvi pepeo od algi: ljubičaste pare su odmah počele da izlaze iz posude (**1**, sumporna kiselina je oksidacioni agens): jod (I_2) je bio otkriven! Jod je bio uzrok korozije bakra (**2**). Međutim, zbog primjene joda u medicini, Courtois je otvorio fabriku za proizvodnju joda tretiranjem algi hlorom (**3**).

Danas, jod se dobija primjenom niza reaktanata (NO_3^- , I^- , H^+) (**4**) ili (IO_3^- , I^- , H^+) (**5**).

4. **Napišite** izjednačene jednačine za reakcije od **1**–**5**.

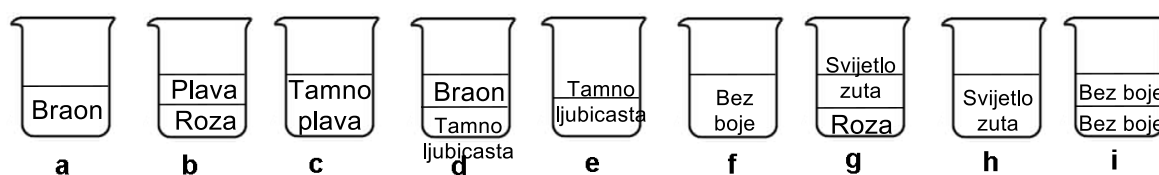
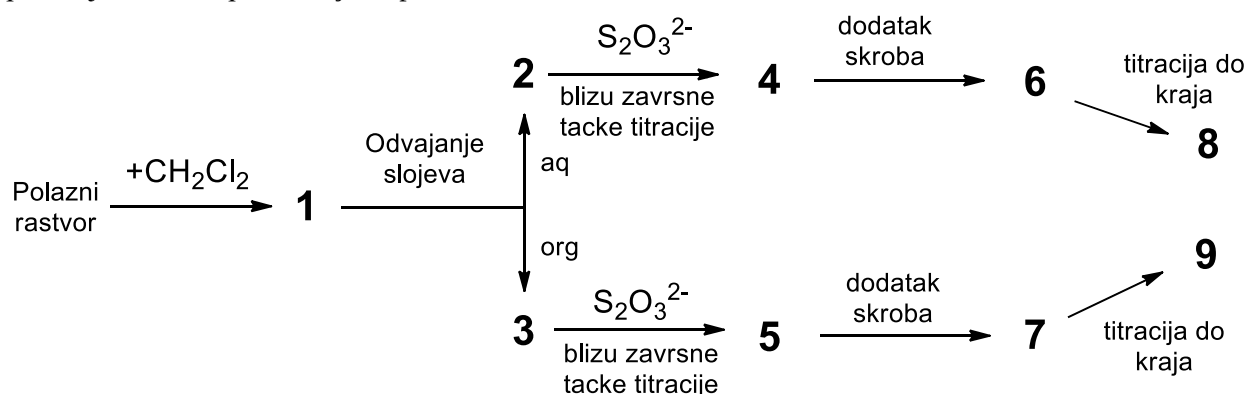
1
2
3
4
5

Rastvorljivost joda u vodi je veoma niska ali se značajno povećava dodatkom jodidnih jona. Zajedno, oni formiraju trijodidni jon, I_3^- :



Ravnoteža (**6**) se može proučavati ekstrakcijom I_2 sa dihlormetanom. Zaista, I^- i I_3^- se ne rastvaraju u organskim rastvaračima, ali I_2 rastvara i nakon ekstrakcije njegova koncentracija je 15 puta veća u dihlormetanu nego u vodi.

Izveden je sledeći eksperiment. Da bi se pripremio polazni rastvor, nekoliko kristala čvrstog joda je rastvoreno u 50.0 mL vodenog rastvora kalijum-jodida (0.1112 g). Nakon toga, dodato je 50.0 mL dihlormetana i dobijena smjesa je snažno promućkana do uspostavljanja ravnoteže. Nakon odvajanja slojeva, svaki sloj je titrovan sa 16.20 mL (organski sloj) i sa 8.00 mL (vodeni sloj) pomoću standardnog rastvora natrijum-tiosulfata pentahidrata (14.9080 g u 1.000 L rastvarača) u prisustvu skroba. Opisani proces je šematski predstavljen ispod:



5. **Povežite** korake koji su dati na predstavljenoj šemi (1–9) sa slikama koje predstavljaju boje dobijenih rastvora (označeni na prethodnoj slici od **a** do **i**).

Koraci	Slika
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Napišite** izjednačenu jednačinu za dvije moguće reakcije u vodenoj fazi tokom titracije, koja uključuje različita stanja joda i natrijum-tiosulfata.

7. **Izračunajte** masu joda koja je korišćena za pripremanje polaznog rastvora.

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

g

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

$$K^\circ =$$

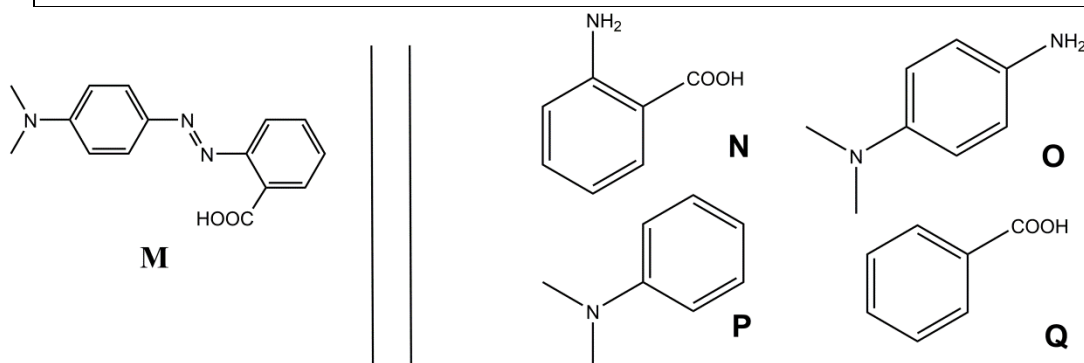
Zadatak T5 8%	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Ukupno
	Bodovi	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Rezultat													

Zadatak T5: Azobenzen – β -ciklodekstrinski kompleksi za dobijanje nanomašina

Nanomašine su molekularni uređaji koji imaju mogućnost da pretvaraju izvor energije u nano-pokret koji ima primjenu za, na primjer, transport lijekova kroz organizam. Veliki broj nano-mašina koristi izomerizaciju azo-jedinjenja ($R-N=N-R'$) do koje dolazi prilikom ozračivanja.

1. **Nacrtajte** stereoizomere azobenzena ($H_5C_6-N=N-C_6H_5$) i **nacrtajte** strelicu između dva najudaljenija ugljenikova atoma. **Uporedite** ova dva rastojanja (d_{trans} i d_{cis}).

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



Slika 1 – Mogući reaktanti za sintezu jedinjenja M.

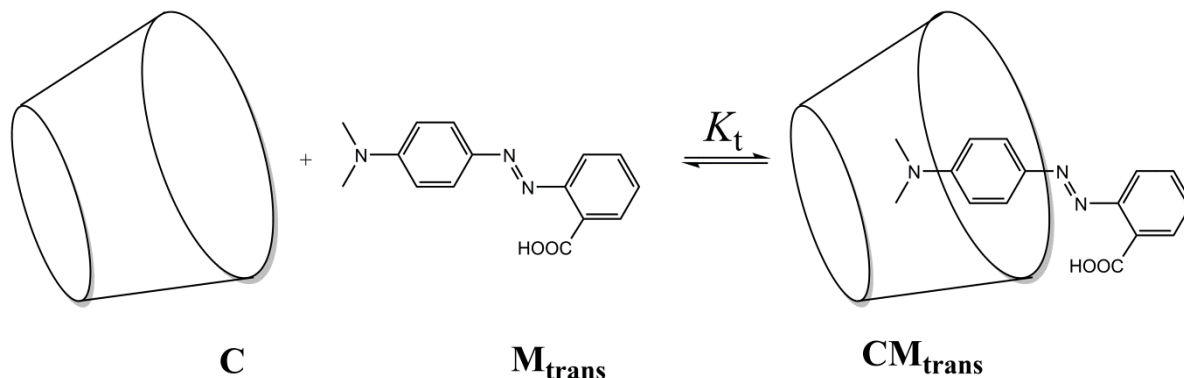
2. **Jedinjenje M** može se sintetisati u dva koraka iz jednostavnih reaktanata (Slika 1). Od ponuđenih reaktanata **izaberite** (N do Q) one koji će voditi dobijanju jedinjenja M sa visokim stepenom regioselektivnosti. Natrijum-nitrit ($NaNO_2$) u hladnom rastvoru hlorovodonične kiseline se koristi kao reagens za prvu fazu ove sinteze.

Reaktanti:

i

Određivanje konstante asocijacije K_t

β -ciklodekstrin (**C**, Slika 2) je ciklični heptamer glukoze, koji ima mogućnost da gradi inkluzione komplekse sa azo-jedinjenjima. U zadacima od 3 do 6, odredićemo spektroskopski konstantu asocijacije K_t koja odgovara građenju inkluzionog kompleksa CM_{trans} , kao što je prikazano na Slici 6.



Slika 2 – Formiranje CM_{trans} inkluzionog kompleksa.

Pripremljeno je nekoliko rastvora, dobijenih miješanjem **C** and M_{trans} u različitim odnosima da bi se postigle početne koncentracije $[\text{C}]_0$ i $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$. Dok je $[\text{M}_{\text{trans}}]_0$ ista u svim rastvorima, koncentracija $[\text{C}]_0$ se mijenja. Na tačno određenoj talasnoj dužini smo pratili promjenu razlike u absorbanci ΔA između absorbance svakog rastvora i absorbance čistog rastvora substance M_{trans} .

Zabilježili smo molarne absorpcione koeficijente od CM_{trans} i M_{trans} , $\epsilon_{\text{CM}_{\text{trans}}}$ i $\epsilon_{\text{M}_{\text{trans}}}$, respektivno. L je dužina putanje zraka svjetlosti kroz uzorak. Absorbanca supstance **C** (ϵ_{C}) se može zanemariti.

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

Dokaz:

$$\alpha =$$

4. **Dokažite** da kada se **C** doda u velikom višku u odnosu na **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), koncentracija supstance **C** se može smatrati konstantnom $[C] \simeq [C]_0$.

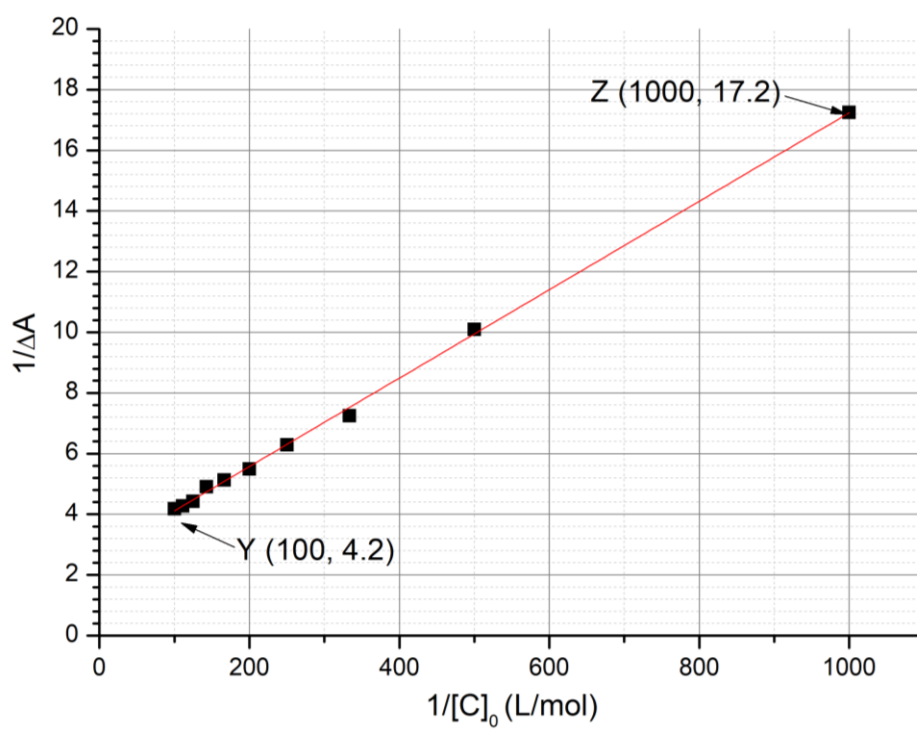
Dokaz:

5. **Dokažite** da, kada se supstanca **C** doda u velikom višku u odnosu na **M_{trans}** (i.e. $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$), je $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$ i **izrazite** β u odnosu na konstantu/konstante i polazne koncentracije.

Dokaz:

$$\beta =$$

6. **Odredite** K_t koristeći sledeću eksperimentalnu krivu (Slika 3).



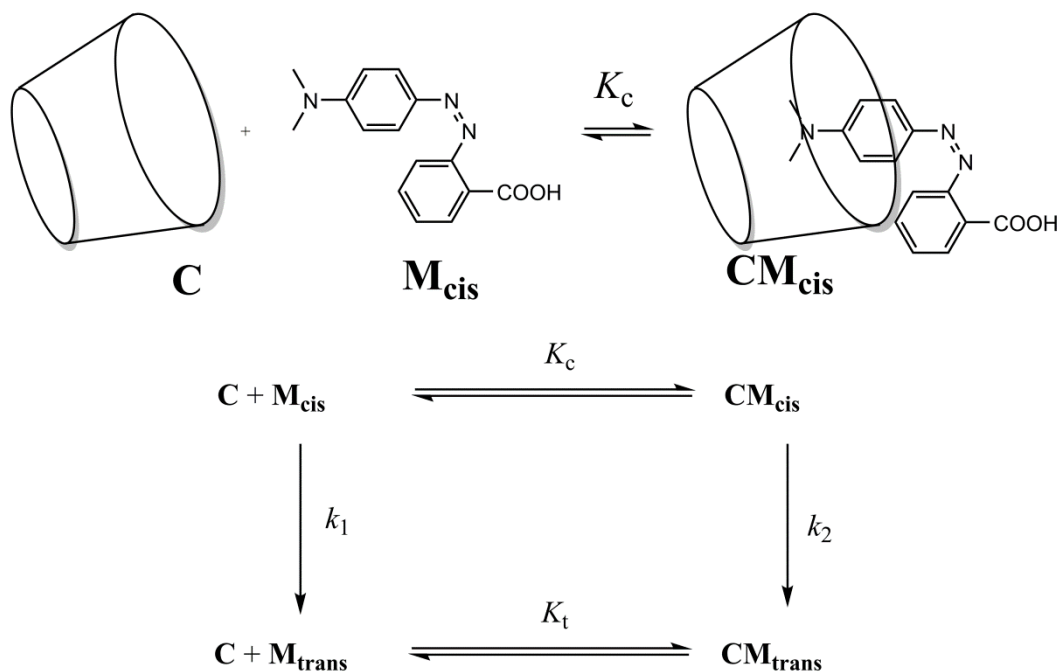
Slika 3 – Porast $1/\Delta A$ kao funkcije od $1/[C]_0$.

Proračun:

$$K_t =$$

Određivanje konstante asocijacije K_c

U zadacima od 7 do 9, odredićemo konstantu asocijacije K_c , primjenom kinetičkih studija, a na račun odgovarajućeg građenja inkluzionog kompleksa $\mathbf{M}_{cis}$, $\mathbf{CM}_{cis}$. Ozračen je uzorak koji sadrži samo $\mathbf{M}_{trans}$, čime se dobija poznata količina uzorka $\mathbf{M}_{cis}$, $[\mathbf{M}_{cis}]_0$. $\mathbf{M}_{cis}$ (bilo kao dio inkluzionog kompleksa ili slobodan) podliježe termičkoj izomerizaciji u $\mathbf{M}_{trans}$. Ukoliko supstanca **C** nije prisutna, izomerizacija je reakcija prvog reda sa konstantom k_1 . Sve ravnoteže prilikom kompleksiranja su brže u odnosu na procese izomerizacije. Kinetička šema koja odgovara eksperimentalnim podacima prikazana je na Slici 4.



Slika 4 – Kinetička šema za izomerizaciju $\mathbf{M}_{cis}$ u prisustvu supstance **C**.

Stepen nestajanja r za ukupnu količinu $\mathbf{M}_{cis}$ (slobodnog ili kompleksiranog) definiše se kao

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

Eksperimentalno, r očigledno prati prvi red reakcije sa konstantom reda k_{obs} :

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

7. **Dokažite** da $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [\text{C}]}{1 + K_c [\text{C}]}$ i **izrazite** γ i δ u obliku poznate konstante/konstanti.

Dokaz:

$$\gamma =$$

i

$$\delta =$$

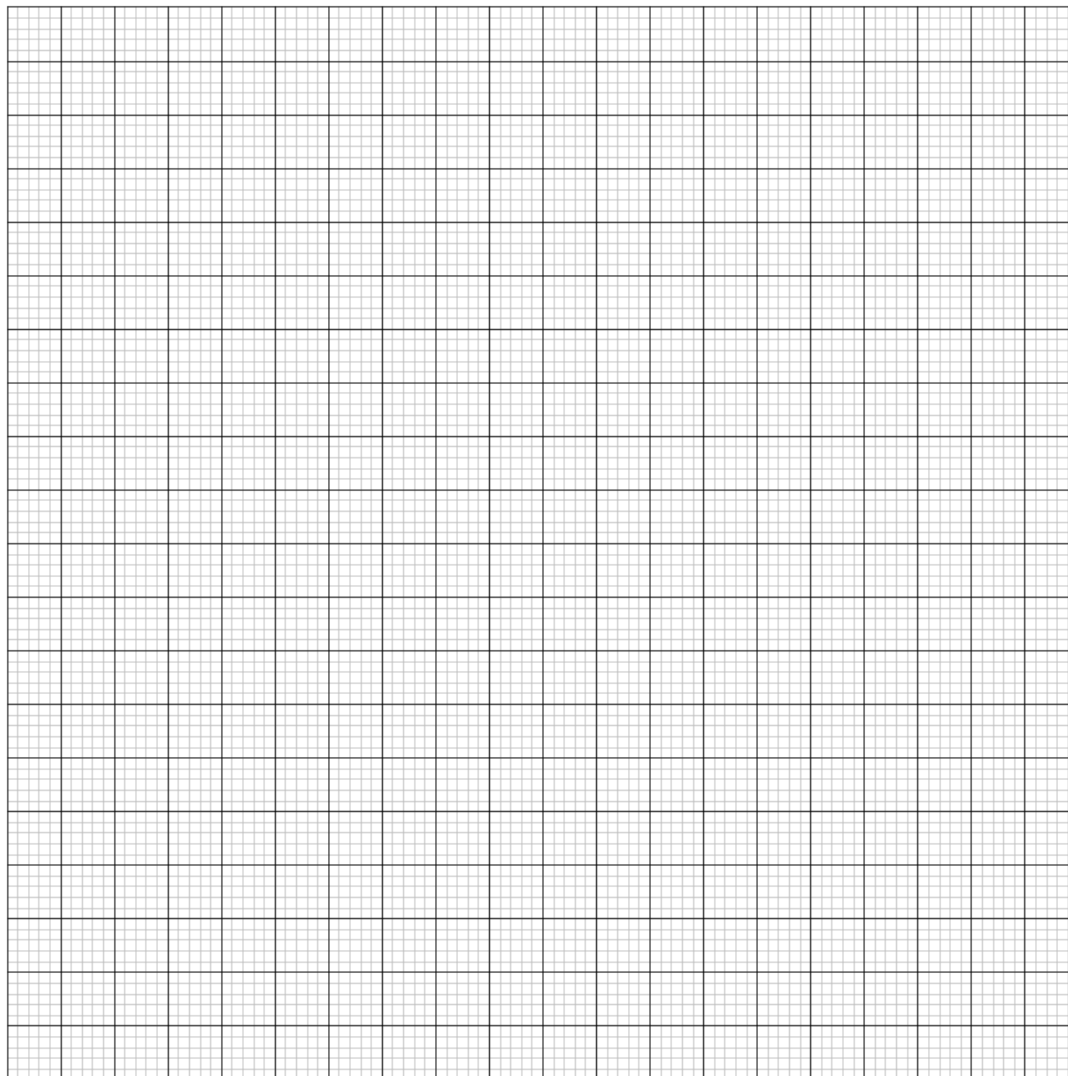
8. **Odredite** pod kojim uslovom/uslovima se poluvrijeme $t_{1/2}$ u odnosu na k_{obs} može izraziti kao $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$ pri čemu je dato $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Matematički **potvrdite** svoj odgovor.

- ☐ Veoma spora izomerizacija M_{cis} sa ciklodekstrinom
- ☐ Veoma spora izomerizacija slobodnog M_{cis}
- ☐ CM_{cis} je veoma stabilan
- ☐ CM_{trans} je veoma stabilan

Dokaz:

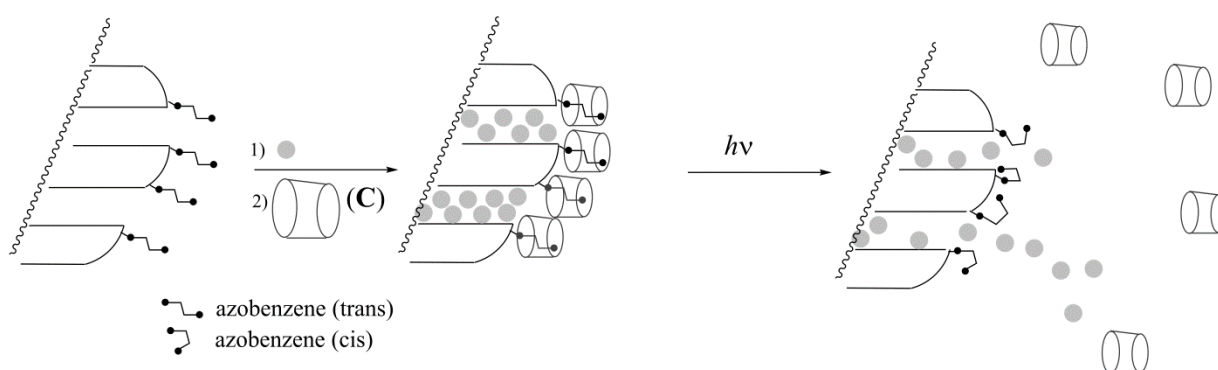
9. Pretpostavljajući da je uslov/su uslovi u 8 zadatku zadovoljeni, **odredi** K_c linearnom regresijom koristeći niže navedene podatke. Možete koristiti digitron ili nacrtati grafik.

$[C]_0$ (mol L ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)	$[C]_0$ (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



Jednačina linearne regresije:

$$K_c =$$

Dobijanje nanomašina

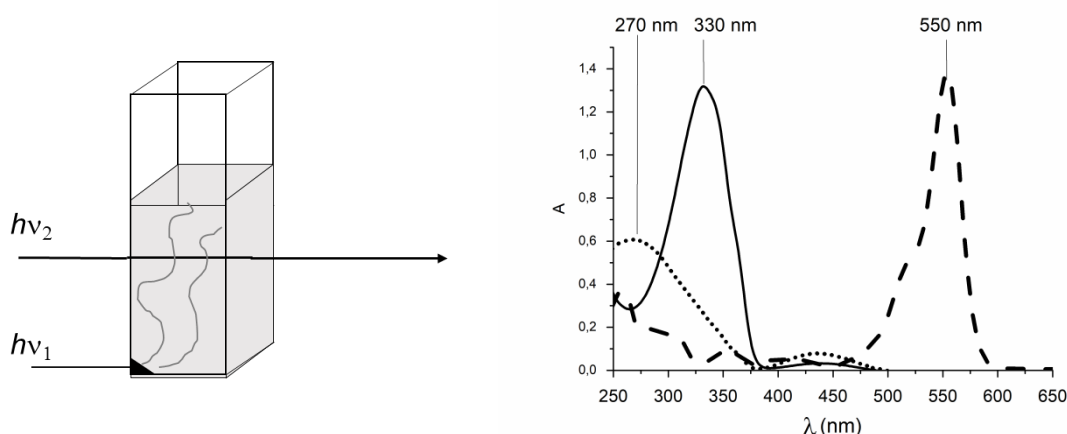
Slika 5 – Razlaganje azobenzen-ciklodekstrinskog inkluzionog kompleksa indukovano foto-izomerizacijom, što omogućava transport boje (sivi krug).

Još jedno jedinjenje azobenzenkog tipa (za koje je $K_c \ll K_t$), prvenstveno zastupljeno u *trans* obliku, kovalentno je vezano za silika-gel (Slika 5). Šupljine silika-gela su ispunjene bojom (rodamin B, sivi krugovi na Slici 5). Nakon adicije jedinjenja C, dobija se inkluzioni kompleks, koji zatvara šupljine i onemogućava oslobađanje boje.

10. **Izaberite** najbolje uslove (samo jedan odgovor) kako bi se šupljine inicijalno zatvorile u prisustvu supstance C i kako bi se boja oslobodila nakon ozračivanja.

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

Dobijeni prah azobenzen-silika-gela napunjen bojom postavljen je u uglu kivete (Slika 6) tako da ovaj prah ne može da se pomjera u rastvoru. Prah je ozračivan svjetlošću talasne dužine λ_1 u cilju inicijacije oslobađanja boje iz šupljina. Da bismo pratili ovo oslobađanje pomoću absorpcione spektroskopije, mjerili smo absorbancu rastvora na talasnoj dužini λ_2 .



Slika 6 – Lijevo: Podešavanje eksperimenta u cilju oslobađanja boje; desno: absorpcioni spektar *trans*-azobenzena (puna linija), *cis*-azobenzena (istačkana linija) i rodamina B (isprekidana linija).

11. **Odredite** λ_1 .

$\lambda_1 =$ nm

12. **Odredite** λ_2 .

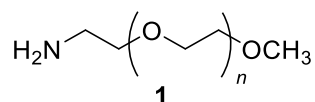
$\lambda_2 =$ nm

Zadatak	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Ukupno
T6	Bodovanje	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
8%	Rezultat										

Zadatak T6: Karakterizacija blok-kopolimera

Blok-kopolimeri, dobijeni povezivanjem različitih polimera (blokova), imaju jedinstvene osobine kao što je sposobnost samoudruživanja. U ovom zadatku proučavana je sinteza i karakterizacija takvih makromolekula.

Proučavanje prvog bloka



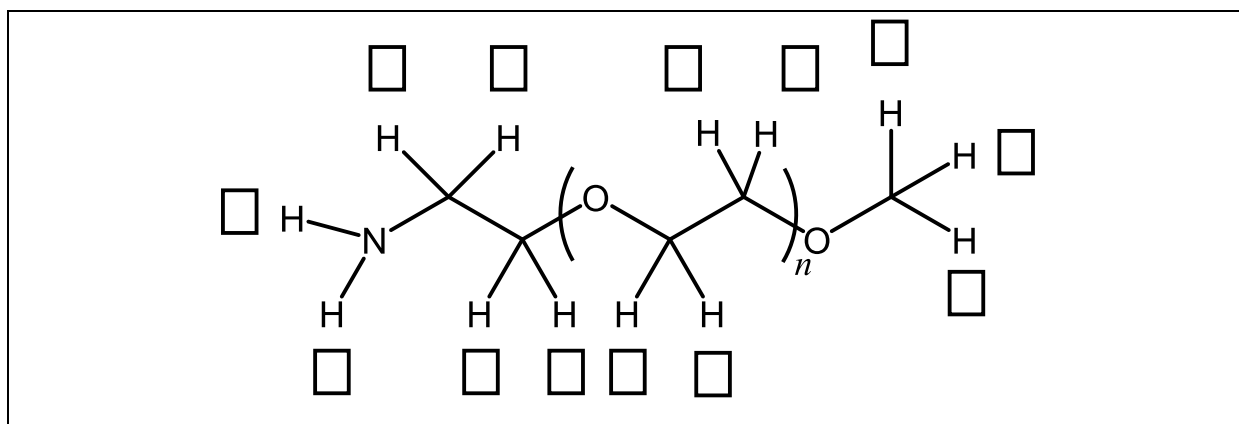
U ovom prvom dijelu, proučavaćemo vodorastvorni homopolimer **1** (α -metoksi- ω -aminopolietilenglikol).

^1H NMR spektar jedinjenja **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 60 °C, 500 MHz) sadrži sledeće signale:

Indeks	δ (ppm)	Površina signala
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

Tabela 1, *u prisustvu D_2O , signal na 2.7 ppm izčezava.

1. **Pridružite** ^1H NMR signale (a, b, c, d) iz Tabele 1 svakom od odgovarajućih protona.



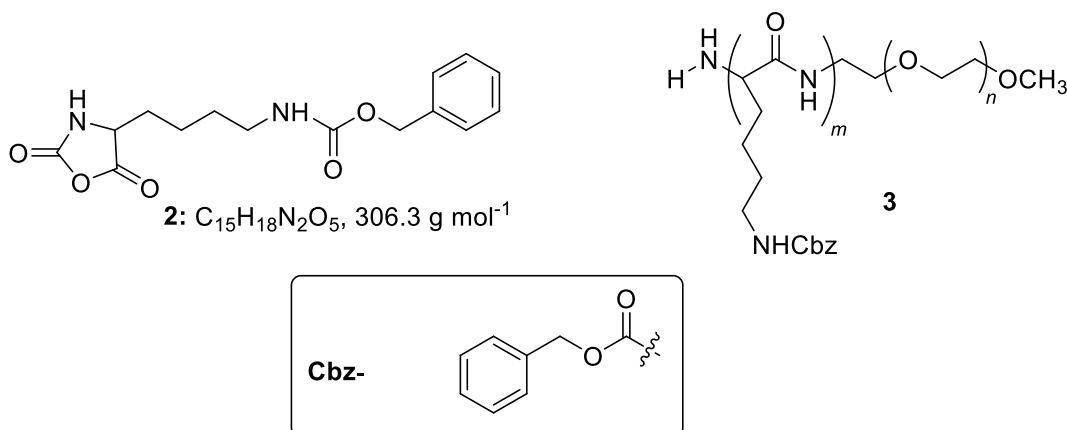
2. **Izrazite** prosječan stepen polimerizacije n kao funkciju površine $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ od NMR-signala ponavljajuće jedinice i površine A_{OCH_3} od NMR-signala terminalne metil-grupe. **Izračunajte** n .

$$n =$$

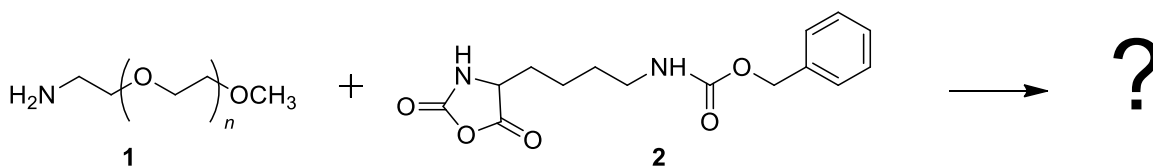
Ukoliko ne izračunate n , za dalje rešavanje ovog zadatka možete koristiti vrijednost $n = 100$

Proučavanje dvostrukih blok-kopolimera

Sinteza drugog bloka kopolimera ostvarena je u reakciji jedinjenja **1** sa jedinjenjem **2** (ϵ -(benziloksikarbonil)-lizin- N -karboksianhidrid). Na ovaj način dobija se blok-kopolimer **3**.

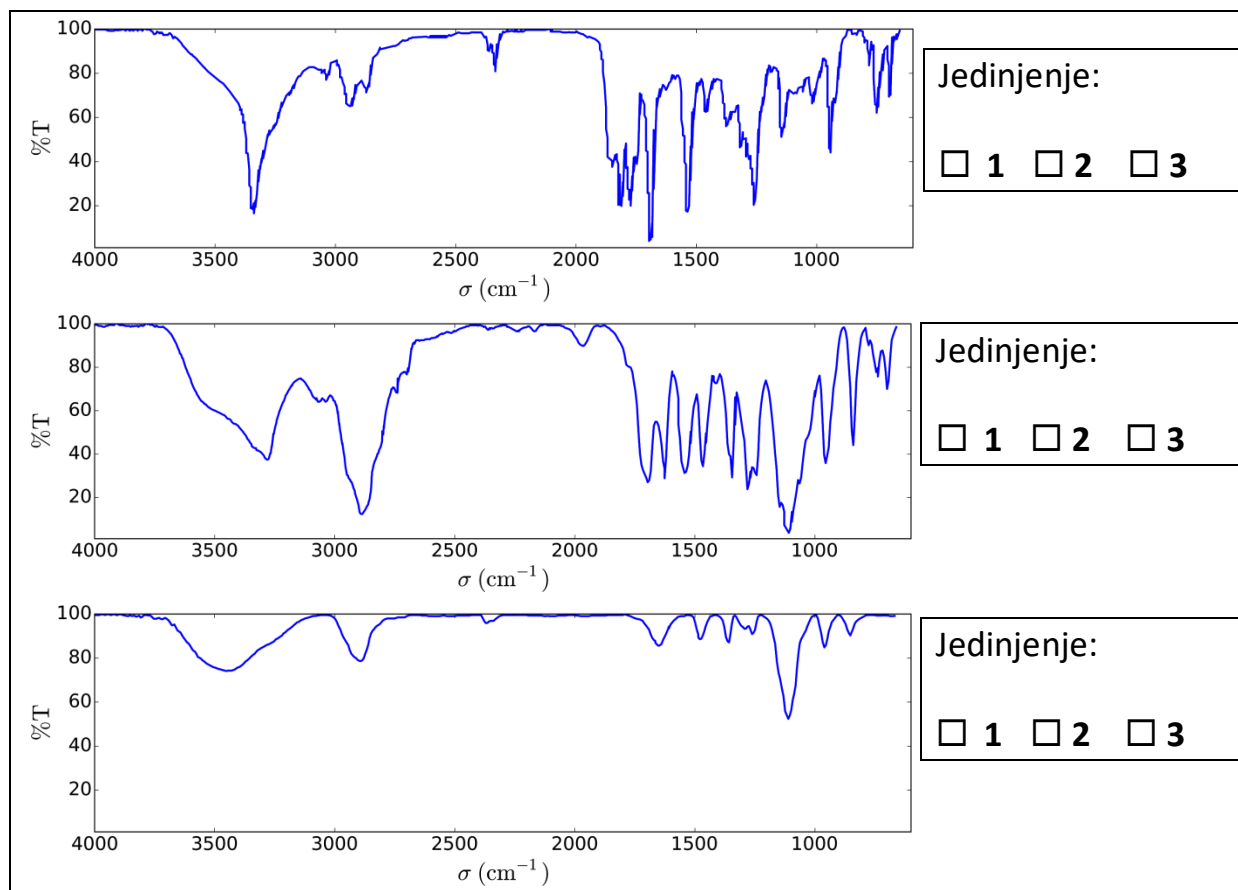


3. **Nacrtajte** reakcioni intermedier koji nastaje u prvom koraku adicije jedinjenja **1** na molekul **2**. Drugi korak mehanizma vodi nastajanju gasovitog proizvoda **G**. **Nacrtajte** njegovu strukturu.



G:

4. Snimljeni su infracrveni spektri (IR) u cilju karakterizacije jedinjenja. **Pridružite** sledeća tri IR-spektra jedinjenjima **1**, **2** i **3**.



5. ^1H NMR spektar kopolimera **3** (u DMSO- d_6 , na 60 °C, 500 MHz) prikazan je na Slici 1. Koristeći neke ili sve NMR-sigale i površine koje su date u Tabeli 2, **izračunajte** srednju molarnu masu kopolimera **3**, uzimajući n iz pitanja 2. Za vaše proračune, **nacrtajte** krug oko grupe /grupa atoma koje koristite i dajte mu/im odgovarajući/odgovarajuće simbole (α , β ...).

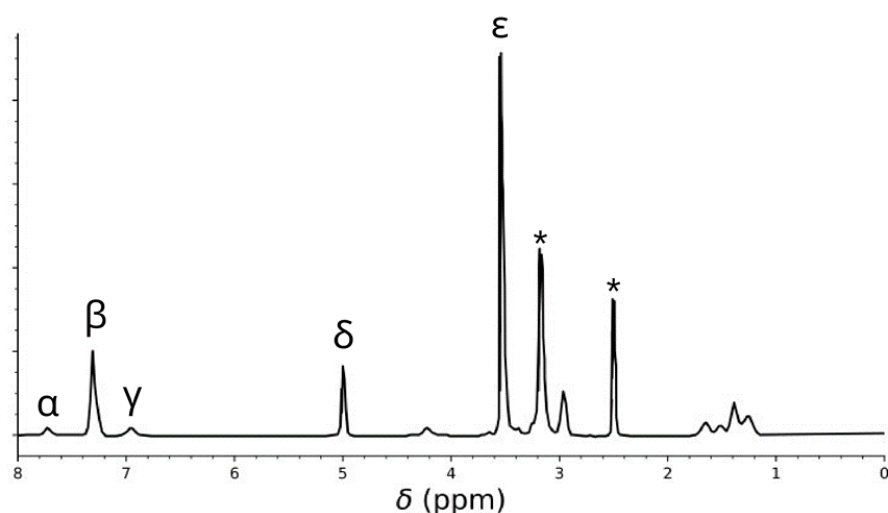
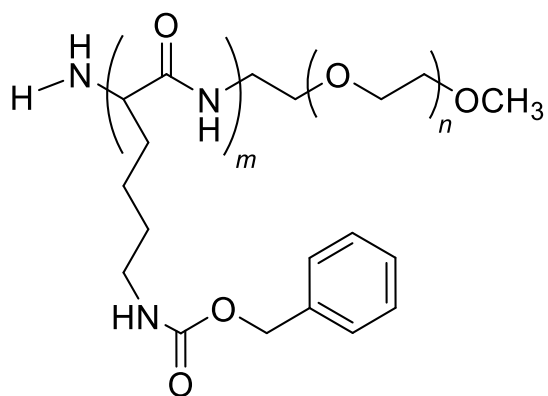


Tabela 2

Signal	Površina
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ϵ	622

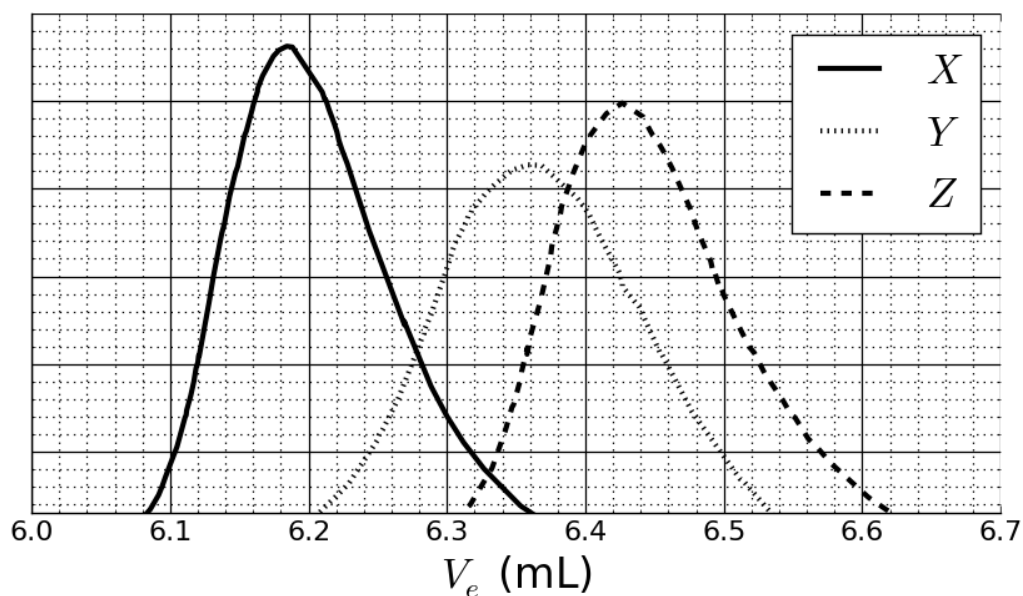
Slika 1 – Signali označeni * odgovaraju rastvaraču i vodi



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

Prikažite vaš rezultat na dvije decimale

Reakcija molekula **1** sa molekulom **2** vodi nastajanju kopolimera **3a** nakon 20 h, **3b** nakon 25 h i **3c** nakon 30 h reakcije kada se one izvode na 40 °C. Rezultati eksperimenata gel-filtracione hromatografije (size-exclusion chromatography (SEC)) prikazani su na Slici 2.



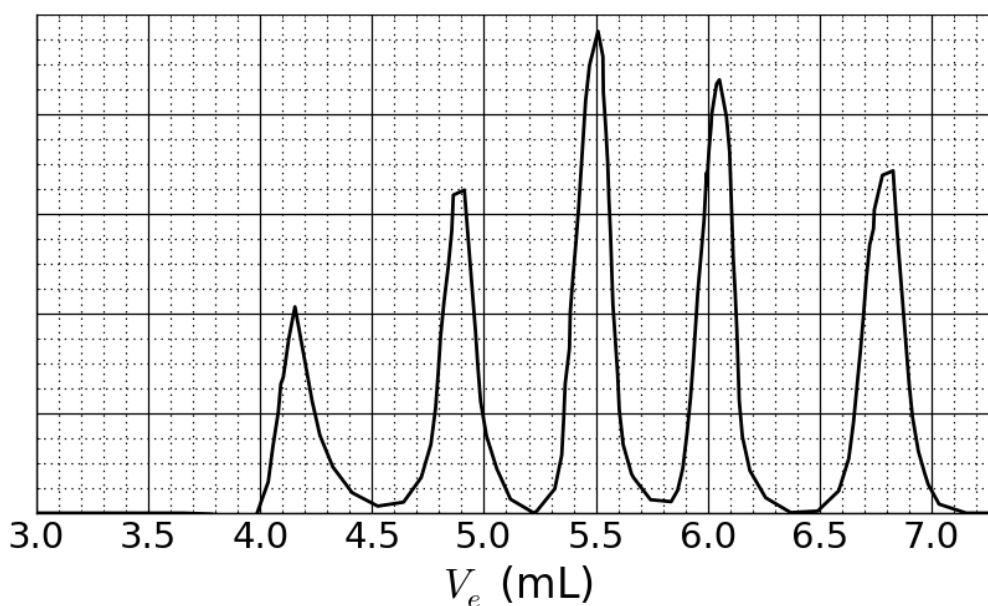
Slika 2 – SEC hromatogrami jedinjenja **3a**, **3b** i **3c** u funkciji elucione zapremine, V_e .

6. **Povežite** signale sa Slike 2 sa odgovarajućim kopolimerima **3a**, **3b** i **3c**.

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

U cilju kalibracije hromatograma, ispitana je smješa standardnih polimera poznatih molarnih masa (3, 30, 130, 700 i 7000 kg mol⁻¹), Slika 3.

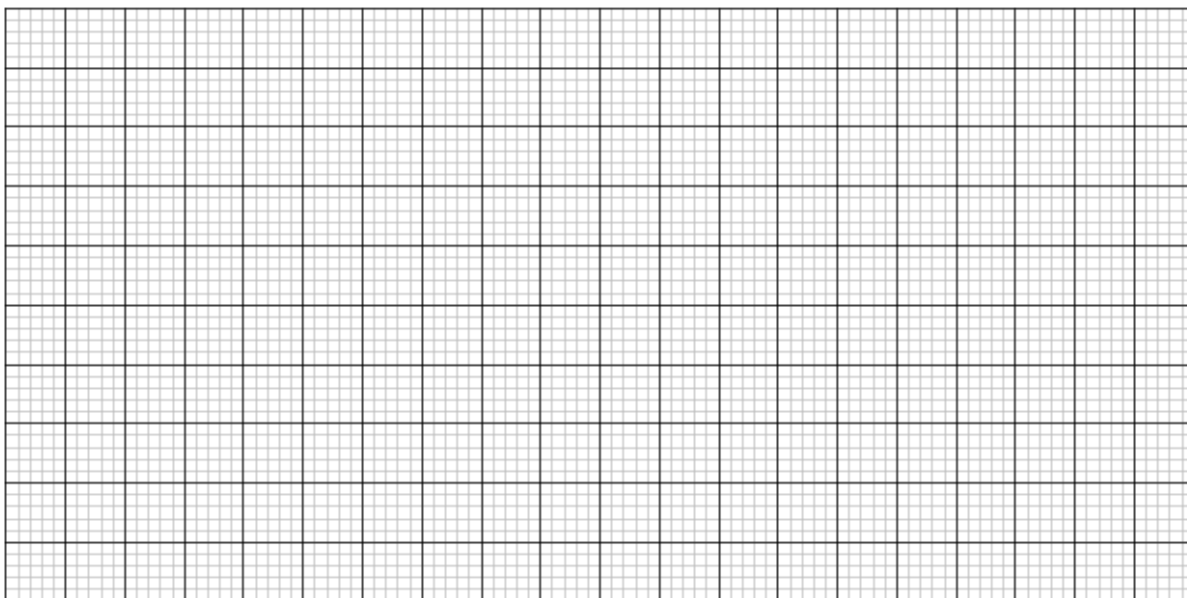
Logaritamska vrijednost molarne mase je linearna funkcija elucione zapremine, V_e .



Slika 3 – SEC hromatogram standardne smješe

7. Na temelju SEC-hromatografskih krivih na Slikama 2 i 3, **odredite** V_e polimera koji odgovaraju krivoj X i iskoristite to da odredite stepen polimerizacije m njegovog drugog bloka. **Obrazložite** vaš proračun; možete koristiti digitron ili nacrtati grafik .

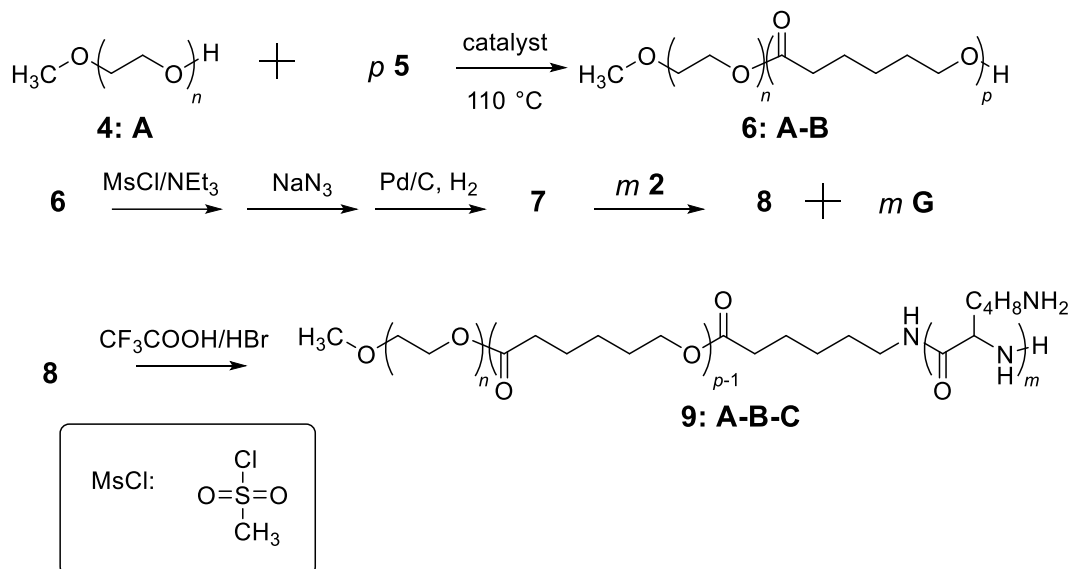
$V_e =$ mL



$m =$

Sinteza trostrukih blok-kopolimera

Za biološke primjene, uključujući formiranje micela, može se sintetisati trostruki blok-kopolimer **9** putem uvođenja srednjeg bloka **B**, koristeći monomer **5**.



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

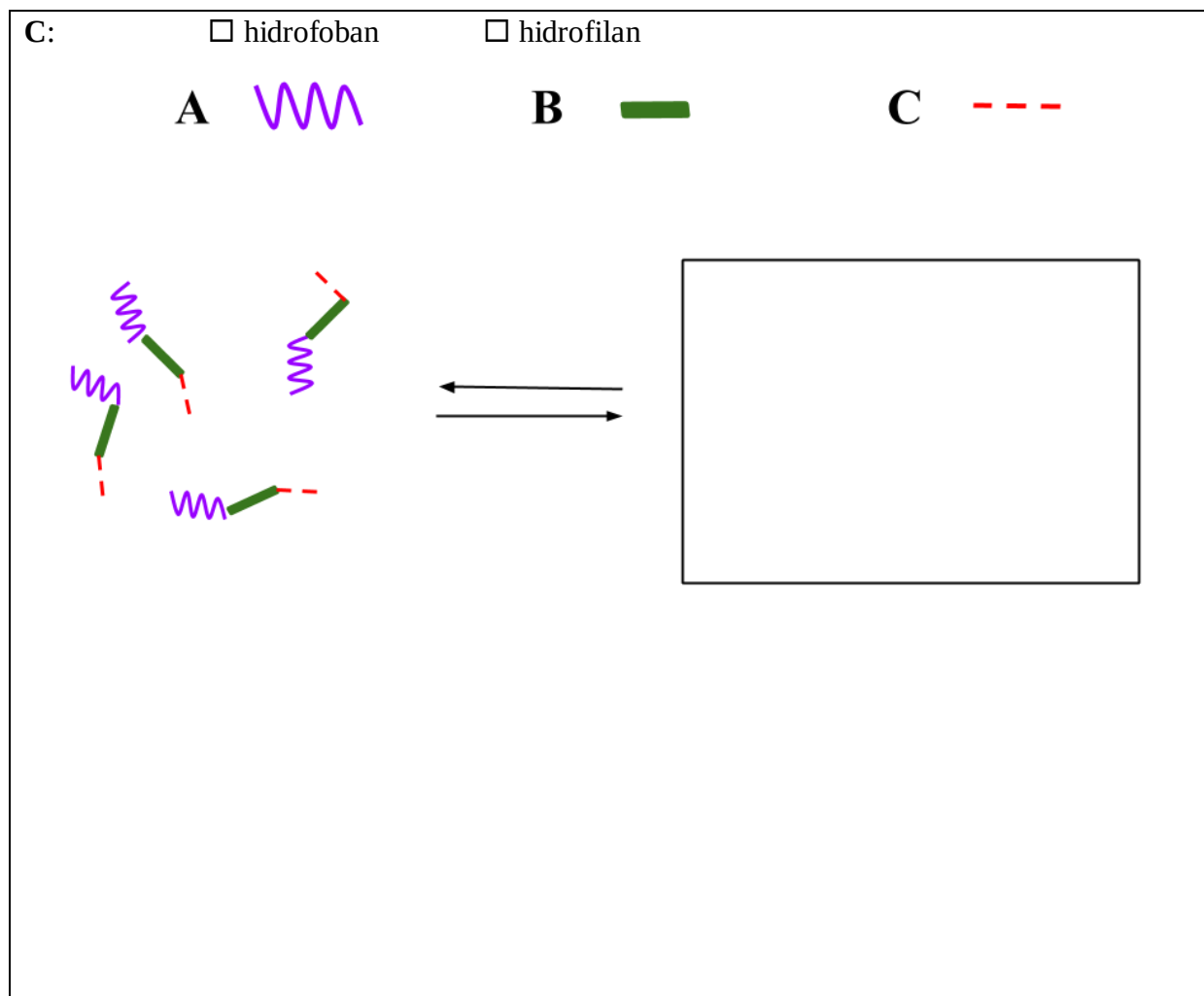
5 (osim proizvoda **6:A-B** drugi proizvodi ne nastaju)

7 (u krajnjem koraku nastaje gas)

8

9. Amfifilični blok-kopolimeri, kakav je **9: A-B-C**, mogu imati medicinsku primjenu, jer imaju sposobnost samoudruživanja u micela u vodi (pH = 7), što se može iskoristiti za njihovu primjenu kao nosača za lijekove. Pridružite svakom blok-kopolimeru odgovarajuću osobinu. Nacrtajte šemu micela sa svega 4 polimerna lanca.

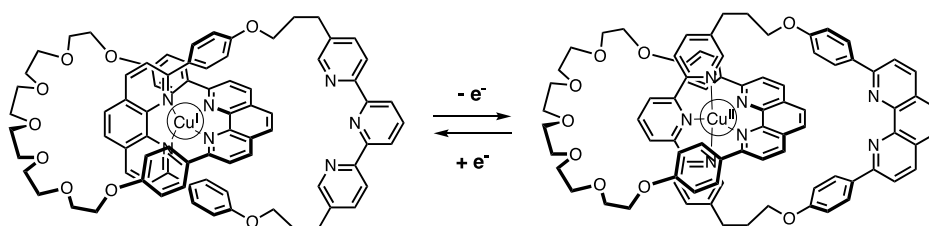
A:	☐ hidrofoban	☐ hidrofilan
B:	☐ hidrofoban	☐ hidrofilan



Zadatak T7: Kretanje prstena u [2]katenanu

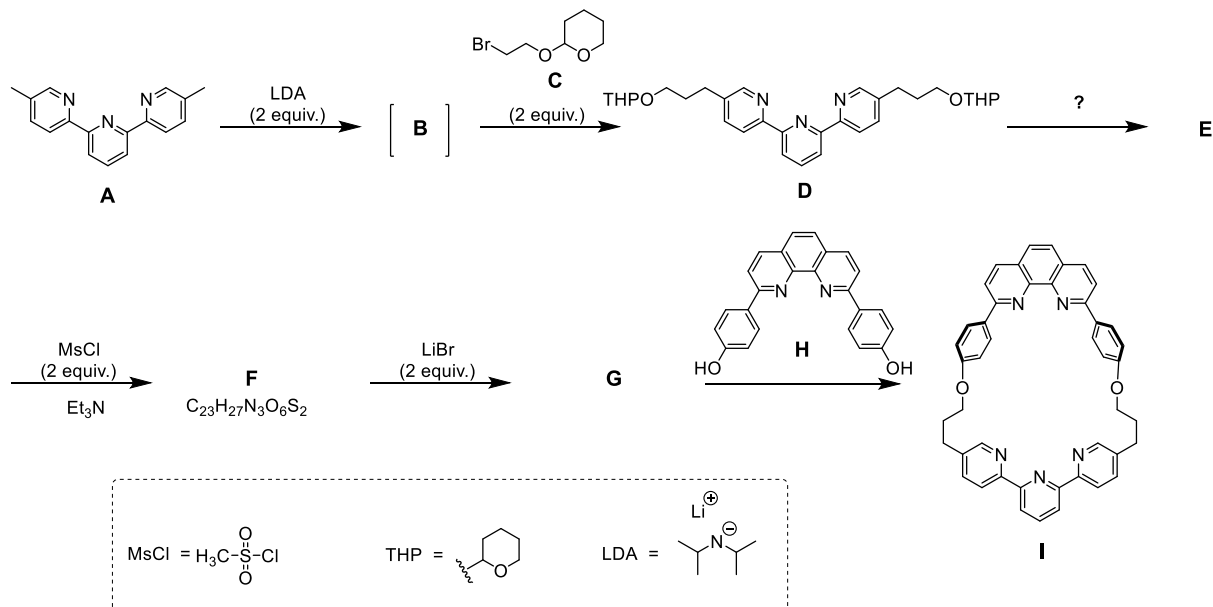
Zadatak	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Ukupno
T7	Bodovi	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
6%	Rezultat												

Nobelova nagrada u 2016. godini za hemiju, dodijeljena je J.-P. Sauvage-u, Sir J. F. Stoddart-u and B. L. Feringa-u "za dizajn i sintezu molekulskih mašina". Primjer za to je [2]katenan, molekul koji sadrži dva međusobno spojena prstena. U ovom sistemu, jedan makrociklični prsten sadrži jednostavan fenantrolinski (bidentatni) ligand, a drugi sadrži dva liganda: fenantrolinski i terpiridinski (tridentatni) ligand. Jon bakra je koordinovan od strane liganda sa svakog makrocikla. U zavisnosti od oksidacionog stanja bakra (+I ili +II), moguće su dvije konfiguracije (Slika1).



Slika 1 – Multistabilnost prstena u [2]katenanu.

Sinteza makrocikla izvršena je na sledeći način:



1. **Nacrtajte** strukturu jedinjenja **B**.

B

2. **Nacrtajte** strukturu jedinjenja **E**, **F** i **G**.

E

F

G

3. Od ponuđenih reakcionih uslova, **izaberite** one pomoću kojih se **E** prevodi u **D**:

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

4. U ovoj sintetičkoj strategiji, MsCl se koristi da bi se dobila:

- ☐ odlazeća grupa
- ☐ zaštitna grupa
- ☐ deaktivirajuća grupa
- ☐ grupa sa direkcionim efektom

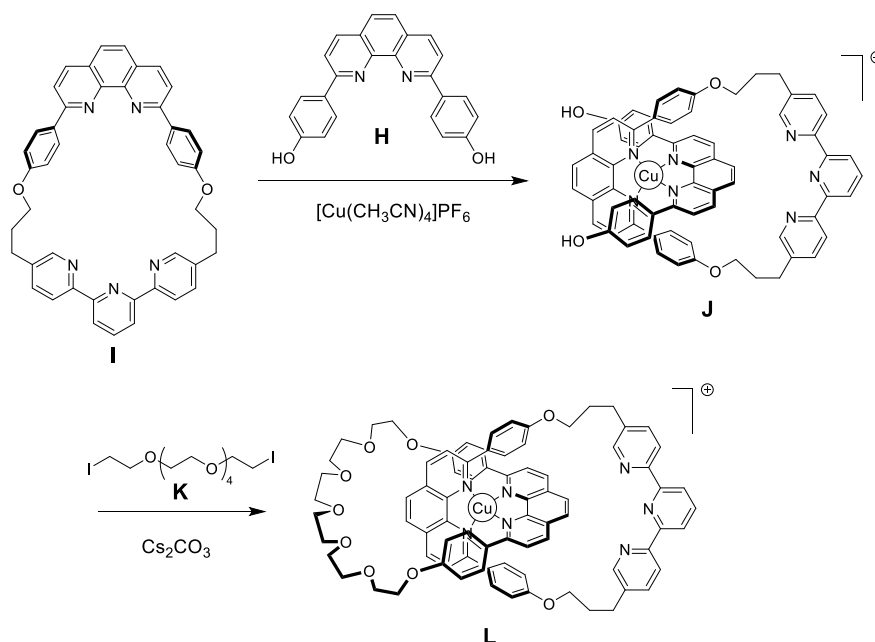
5. **Jedinjenje G** se dobija u reakciji između jedinjenja **F** i rastvora LiBr u acetonu. Ova reakcija je:

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

6. **Nacrtajte** prelazno stanje koraka koji određuje brzinu reakcije **F** → **G**, prikazujući 3D geometriju. Prikazati samo jedan reakcioni centar. Glavni ugljovodonični lanac označite kao R-grupu.

Prelazno stanje:

Sinteza [2]katenana **L** primjenom tempalnog efekta kompleksa bakra:



7. **Napišite** potpunu elektronsku konfiguraciju Cu(0) u njegovom osnovnom stanju. Navedite oksidaciono stanje bakra Cu u kompleksu **J** i napišite elektronsku konfiguraciju bakra Cu kao slobodnog jona u odnosu na **J**.

Elektronska konfiguracija Cu(0):

Oksidaciono stanje Cu u **J**:

Elektronska konfiguracija Cu u **J**:

8. **Odaberite** geometriju jona bakra u **L**. Predpostavljajući idealnu geometriju liganada koji okružuju centar bakra, nacrtajte elektronske nivoe d orbitala u kristalnom polju. **Popunite** orbitalni dijagram. **Napišite** maksimalnu vrijednost spina (S) za ovaj kompleks.

Geometrija Cu u **L** je:

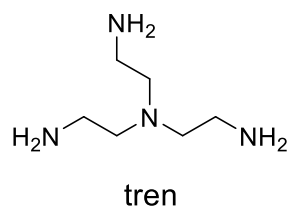
- ☐ Oktaedarska
☐ Tetraedarska
☐ Kvadratno planarna
☐ Trigonalna bipiramida

Podijelite i popunite d orbitale:

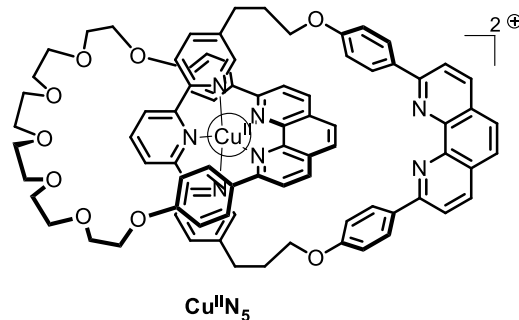
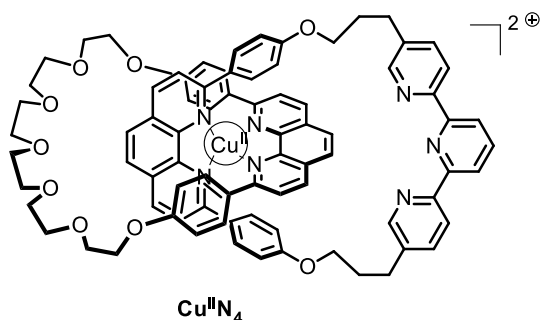
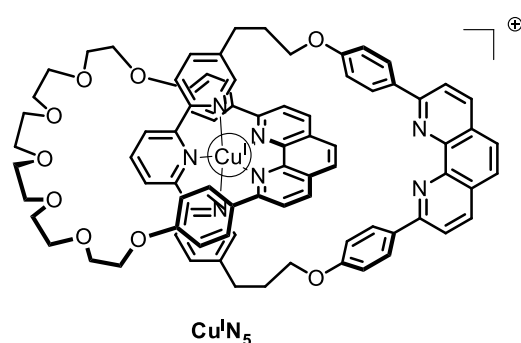
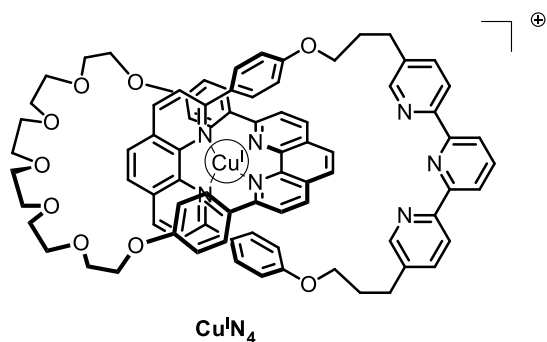
S =

9. Od ponuđenih jedinjenja, **odaberite ono/ona** pomoću kojih je moguće ukloniti jon bakra u **L**, u cilju dobijanja slobodnog [2]katenana:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ tren



U [2]katenanu **L**, jon bakra može postojati u dva oksidaciona stanja (+I) ili (+II) i svaki od njih gradi različitu koordinacionu sferu (tetra- ili penta-koordinovanu, respektivno).



Slika 2 – Stanja [2]katenana **L**

O stabilnosti Cu(I) kompleksa može se zaključiti upoređivanjem njihovih elektronskih struktura sa strukturom plemenitog gasa.

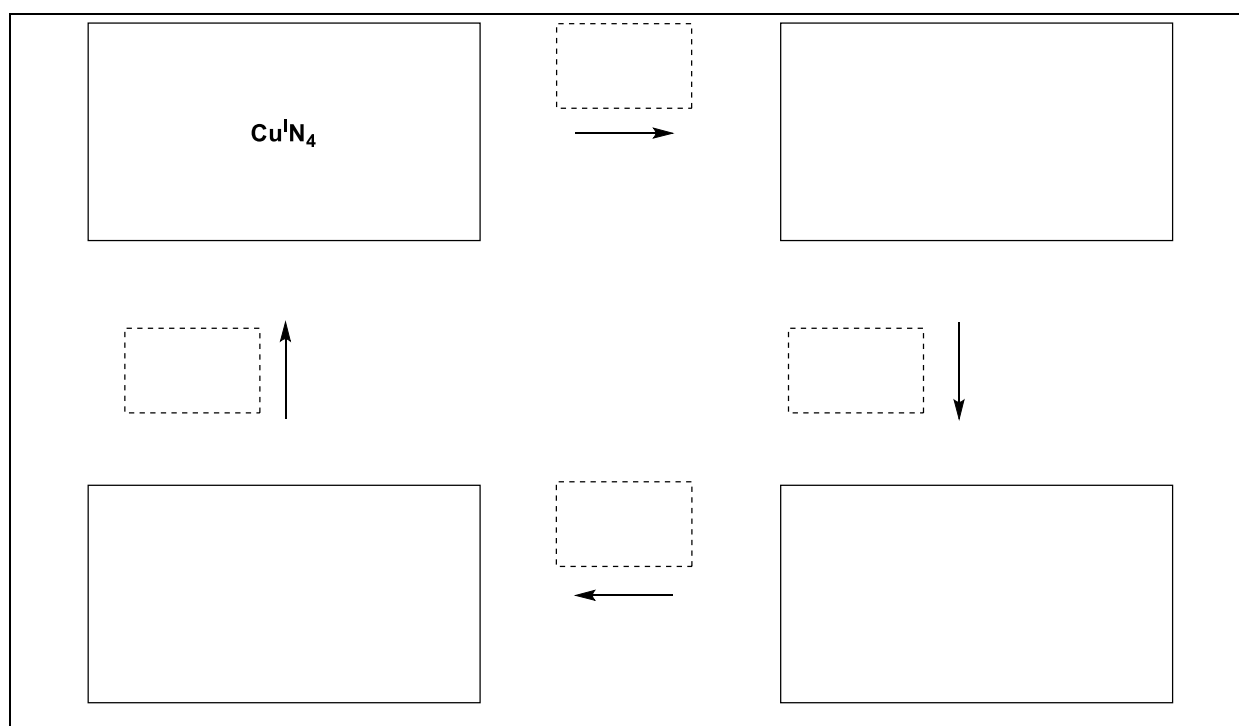
10. **Popunite** praznine upisivanjem broja ili stavljanjem štrika:

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

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

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

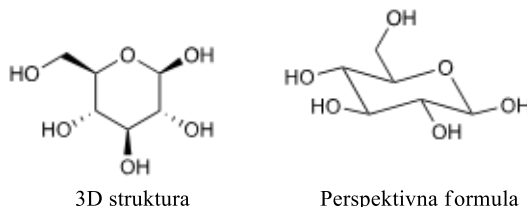
11. **Popunite** pravougaonike oivičene punom linijom sa skraćenicom kompleksa o kojima je bilo riječi na Slici 2 i **dovršite** zadate sekvence upisivanjem u pravougaonike koji su oivičeni isprekidanim linijama sledeće oznake:  (rotacija); $+ e^-$; $- e^-$, kako bi se u sistemu postigla elektrohemijaska kontrola.



Zadatak	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Ukupno
T8 6%	Bodovi	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Rezultat																

ZadatakT8: Identifikacija i sinteza inozitola

U ovom zadatku, definisaćemo “3D strukturu” i “perspektivnu formulu” kao što je to prikazano na primjeru β -glukoze na sledećoj slici.



Inozitoli su cikloheksan -1,2,3,4,5,6-heksanoli. Neki od ovih šestočlanih karbociklusa, pa djelimično i *mio*-inozitol, uključeni su u brojne biološke procese.

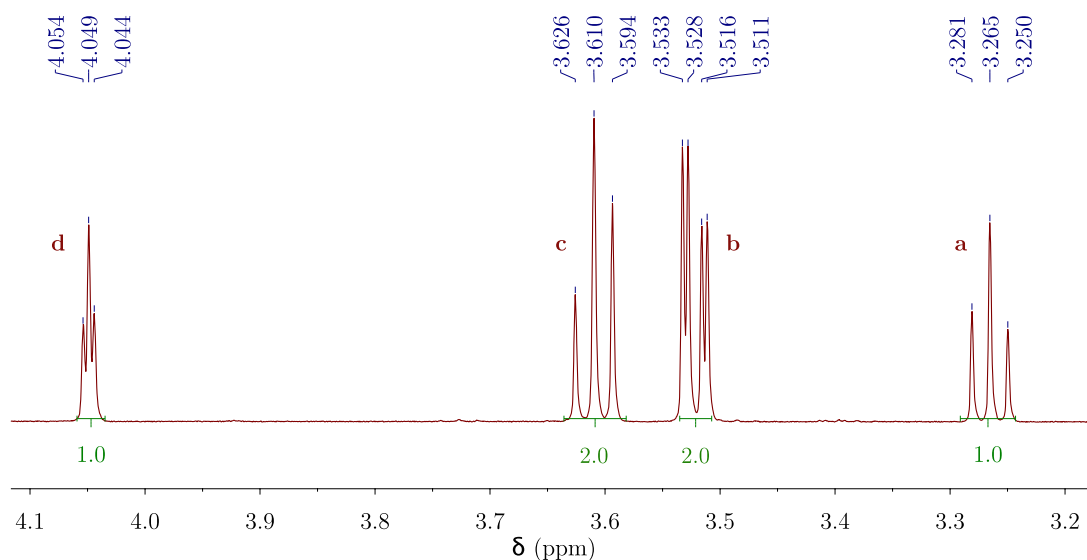
Struktura *mio*-inozitola

1. **Nacrtajte** strukturnu formulu inozitola, zanemarujući stereochemijske detalje.

Ova grupa molekula sadrži devet različitih stereoizomera, uključujući i enantiomere.

2. **Nacrtajte** sve 3D strukture stereoizomera koje posjeduju optičku aktivnost.

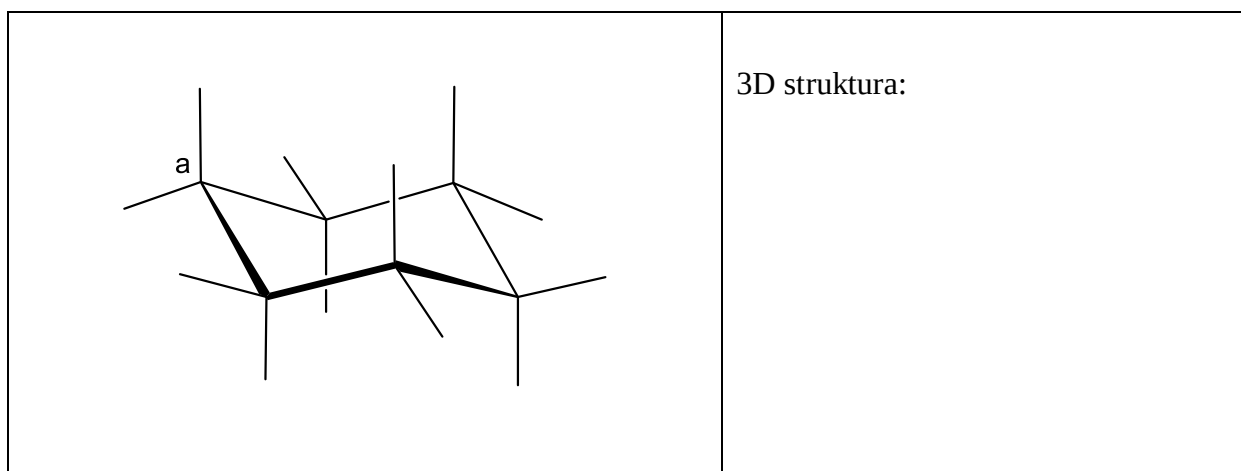
Mi ćemo ovdje proučavati strukturu posebnog inozitola, koji se naziva *mio*-inozitol. Dominantan je samo jedan od njegovih konformacija stolice i njegova struktura se može izvesti iz ^1H NMR-spektra. Pomenuti spektar je dobijen snimanjem na 600 MHz u D_2O . Nijedan drugi signal iz ovog jedinjenja nije zabilježen u spektru. Izvršena je integracija svakog signala i vrijednosti su navedene u spektru.



3. **Napišite** molekulsku formulu jedinjenja koje dominira u ovom uzorku, a derivat je *mio*-inozitola i konzistentan je po broju protona koji su evidentni u ^1H NMR spektru.

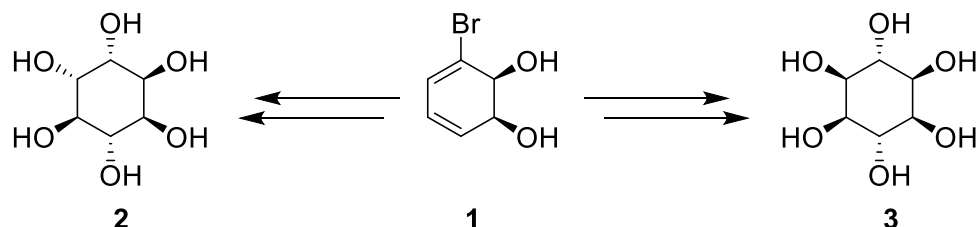
4. Na osnovu broja i integracije signala protona, **navedite** broj ravni simetrije koja/koje postoji/postoje u ovom molekulu.

5. **Kompletirajte** sledeću perspektivnu formulu crtajući najstabilniju konfirmaciju *mio*-inozitola. Zatim **označite** svaki vodonikov atom odogovarajućim slovom (**a**, **b**, **c** ili **d**), a na osnovu datog NMR-spektra. Proton **a** mora biti vezan za ugljenik obilježen slovom **a** na sledećoj slici. **Nacrtajte** njegovu 3D strukturu:



Sinteza inozitola

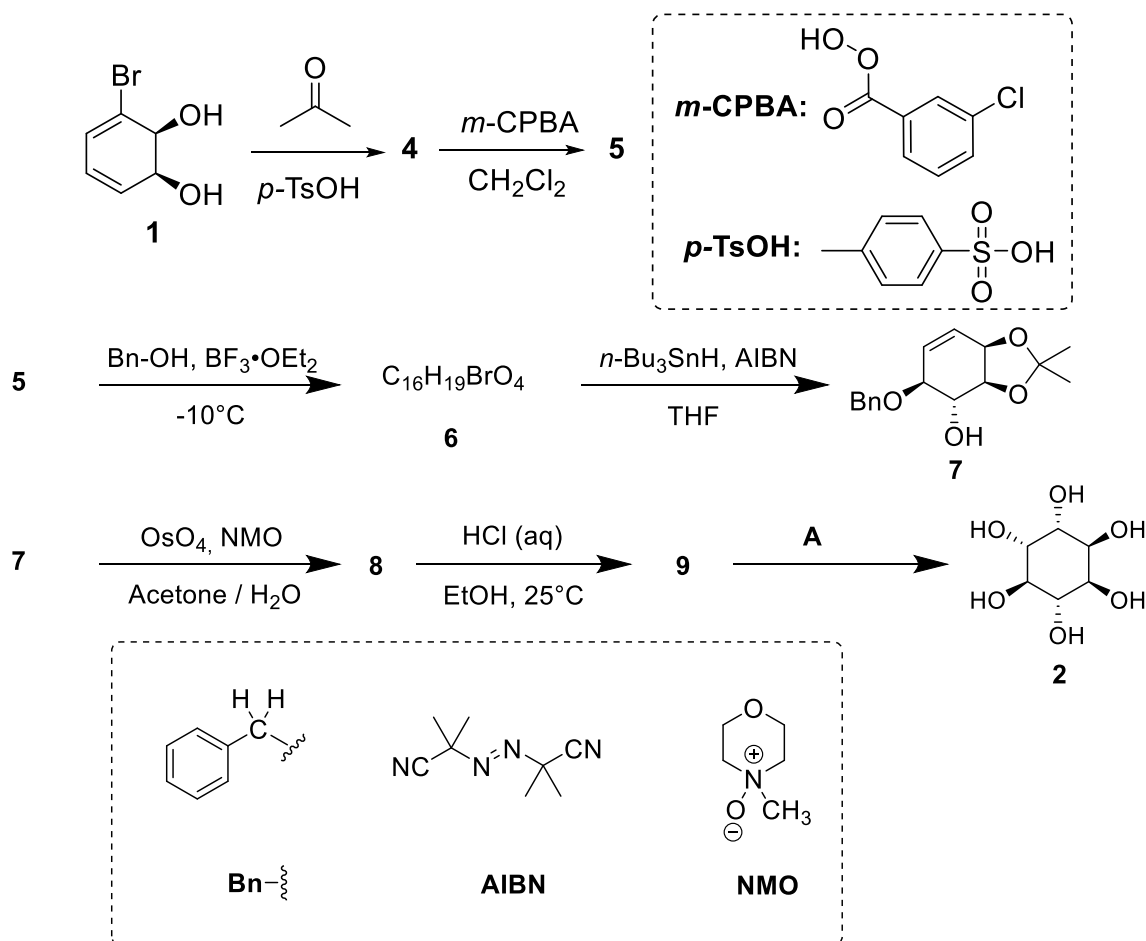
Za medicinske primjene, značajno je sintetisati neke inozitol-fosfate na velikoj skali. Mi ćemo proučavati sintezu inozitola **2**, polazeći od bromdiola **1**.



6. **Odaberite** tačan odnos/odnose između struktura **2** i **3**.

- ☐ enantiomeri
☐ epimeri
☐ diastereoizomeri
☐ atropoizomeri

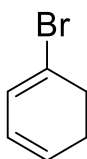
Inozitol **2** se može dobiti iz jedinjenja **1** u 7 koraka.



7. **Nacrtati** 3D strukturu jedinjenja **4**.

4

8. Reakcija koja vodi dobijanju molekula **5** vrši se na dvostrukoj vezi sa najvećom elektronskom gustinom. Razmotrite strukturu 1-brom-1,3-cikloheksadiena koji je zapravo substruktura jedinjenja **4**. **Zaokružite** dvostruku vezu koja ima najveću elektronsku gustinu. **Predstavite** sve elektronske efekte atoma broma.



9. **Nacrtajte** 3D strukturu glavnog diastereoizomera **5**.

5

10. **Napišite** ukupan broj stereoizomera jedinjenja **5** koji se mogu dobiti ovom sintezom, polazeći od enantiomerno čistog jedinjenja **1**.

11. U koraku **5** → **6**, može nastati još jedan proizvod sa istom molekulskom formulom, označen kao **6'**. **Nacrtajte** 3D strukture jedinjenja **6** i **6'**.

6

6'

12. **Nacrtajte** 3D strukture glavnih diastereoizomera jedinjenja **8** i **9**.

8	9
---	---

13. **Označite** pod kojim se uslovima (**A**) dobija glavni proizvod **2**.

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

14. Ukoliko brom nije prisutan u jedinjenju **1**, pored jedinjenja **2**, nastaje i njegov stereoizomer. Uzimajući u obzir da stereoselektivnost reakcija koje se koriste za ovu sintezu ostaje nepromijenjena, kao i to da svi naredni koraci uključuju isti broj ekvivalenata kao i prilikom sinteze jedinjenja **2**, **nacrtajte** 3D strukturu ovog stereoizomera i **navedite** u kakvom je odnosu sa molekulom **2**.

- ☐ enantiomeri
☐ epimeri
☐ diastereoizomeri
☐ atropoizomeri

15. Tokom sinteze jedinjenja **2** iz prekursora **1**, **označite** korak/korake uklanjanja zaštitnih ili dirigujućih grupa.

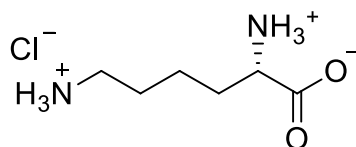
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

Zadatak	Pitanje	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Ukupno
T9	Bodovi	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
7%	Rezultat														

Zadatak T9: Sinteza levobupivakaina

Dio I.

Lokalni anestetik bupivakain (označava se još kao i Markaine) nalazi se na listi esencijalnih lijekova Svjetske Zdravstvene Organizacije. S obzirom da se lijek trenutno koristi u obliku racemske smješe, pokazano je da jedan enantiomer bupivakaina, levobupivakain, posjeduje manju kardiotoksičnost, pa je stoga sigurniji od racemata. Levobupivakain se može sintetisati polazeći od prirodne aminokiseline L-lizina.



L-Lizin-hidroklorid

1. **Odredite** apsolutnu konfiguraciju svih stereogenih centara u molekulu L-lizina i **obrazložite** vaš odgovor klasifikacijom supstituenata prema redosledu prioriteta.

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

2. Prefiks L kod L-lizina odnosi se na relativnu konfiguraciju. **Odaberite** tačne tvrdnje:

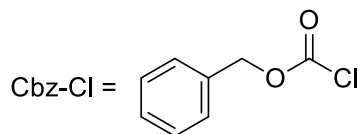
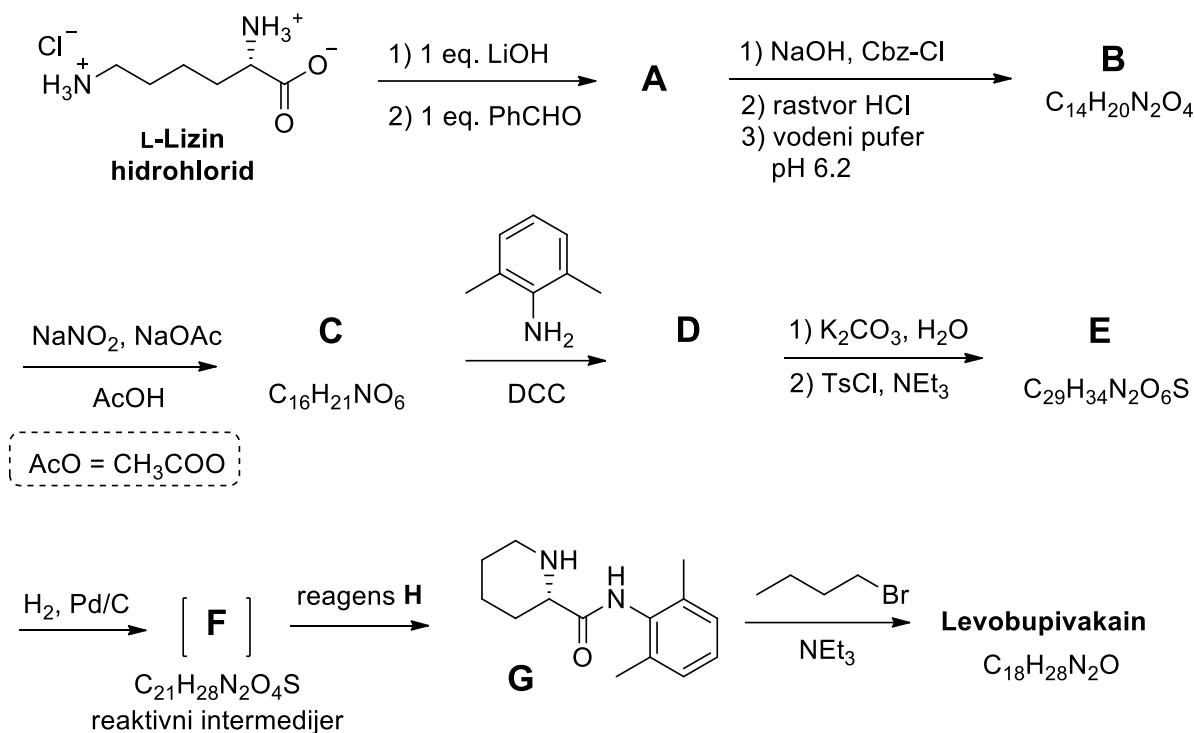
☐ Sve prirodne L-amino kiseline su levorotatorne. ☐ Prirodne L-amino kiseline mogu biti levorotatorne ili desnorotatorne . ☐ Sve prirodne L-amino kiseline su (S). ☐ Sve prirodne L-amino kiseline su (R).

Katkad, mi želimo da učinimo reaktivnom samo jednu amino-grupu u L-lizinu. Cu^{2+} - soli uz dodatak viška vodenog rastvora hidroksida mogu selektivno da blokiraju reaktivnost jedne od amino-grupa. Nakon što pomenuti kompleks nastane, jedina grupa koja je sposobna za reakciju je nekoordinovana NH_2 grupa.

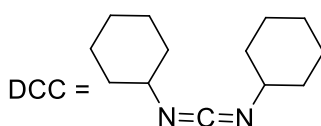
3. Smatrajući da se L-lizin ponaša kao bidentatni ligand i da su dva molekula L-lizina sposobna da koordinuju jedan Cu^{2+} -jon u prisustvu vodenog rastvora hidroksida, **nacrtajte** strukturu intermedijernog kompleksa.

Kompleks

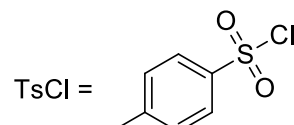
Na sreću, u sintezi levobupivakaina, koja je prikazana ispod, ista amino-grupa reaguje čak i bez prisustva Cu^{2+} - soli.



(benziloksikarbonil-hlorid)



(*N,N'*-dicikloheksilkarbodiimid)



(*p*-toluensulfonil-hlorid)

U daljem radu, možete koristiti skraćenice koje su opisane u šemi iznad.

4. **Nacrtajte** strukturu jedinjenja **A**, uključujući odgovarajuću stereohemiju.

A

5. Prevođenje L-lizina u jedinjenje **A** je (**izaberite** tačan odgovor):

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

6. **Nacrtajte** strukture jedinjenja **B–F**, uključujući odgovarajuću stereochemiju.

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. Koja je uloga DCC-a u prevođenju jedinjenja **C** → **D**?

- ☐ Zaštitna grupa za amino-grupu.
- ☐ Zaštitna grupa za hidroksilnu grupu.
- ☐ Aktivirajući agens za građenje amidne veze.

8. TsCl je korišćen u sintezi kako bi omogućio:

- ☐ Nukleofilnu supstituciju amino-grupe.
- ☐ Elektrofилnu supstituciju amino-grupe.
- ☐ Nukleofilnu supstituciju hidroksilne grupe.
- ☐ Elektrofилnu supstituciju hidroksilne grupe.

9. **Označite** sve moguće reagense koji se mogu upotrijebiti kao reagens **H**:

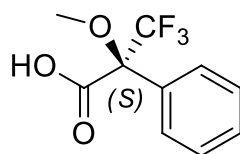
- | | |
|---|---|
| ☐ rastvor HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ rastvor KMnO ₄ | ☐ rastvor NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Nacrtajte** strukturu levobupivakaina, uključujući odgovarajuću stereochemiju.

Levobupivakain C₁₈H₂₈N₂O

Dio II.

Sinteza levopubivakaina zahtijeva upotrebu enantiomerno čistog L-lizina. Jedan od često korišćenih načina za potvrdu enantiomerne čistoće aminokiselina je njihovo prevođenje u amide korišćenjem Mošerove kiseline. Struktura (S) izomera je prikazna ispod:



(S)-Mosher-ova kiselina

11. **Nacrtajte** strukture amida koji nastaje kada α -amino grupa L-lizina reaguje sa (S)-Mošerovom kiselinom. Jasno naznačite stereochemiju svakog hiralnog centra.

12. **Koliko** proizvoda će nastati u reakciji racemskog lizina sa (S)-Mošerovom kiselinom (uzmite u obzir da će reagovati samo α -amino-grupa lizina)?

- | |
|---|
| ☐ Dva diastereoizomera. |
| ☐ Četiri diastereoizomera. |
| ☐ Racemska smješa dva enantiomera. |
| ☐ Četiri jedinjenja: dva enantiomera i dva diastereoizomera. |

13. **Izaberite** metodu/metode koje se mogu koristiti za kvantitativno određivanje enantiomerne čistoće lizina nakon njegove derivatizacije sa (S)-Mošerovom kiselinom:

- | |
|---|
| <ul style="list-style-type: none">☐ NMR spektroskopija.☐ Tečna hromatografija.☐ Masena spektrometrija.☐ UV-vis spektroskopija. |
|---|