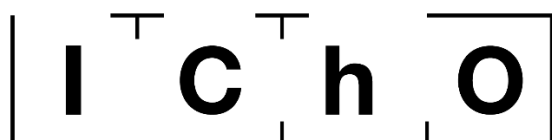


# TEORIJSKI DIO ISPITA



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

Making science together!

2019-07-26



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

## 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 zahtjev 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 – $\beta$ -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<sup>-1</sup>. 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  $M_w$ :

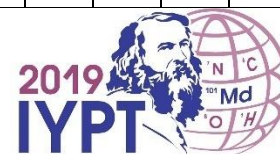
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Indeks polidisperznosti  $I_p$ :

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

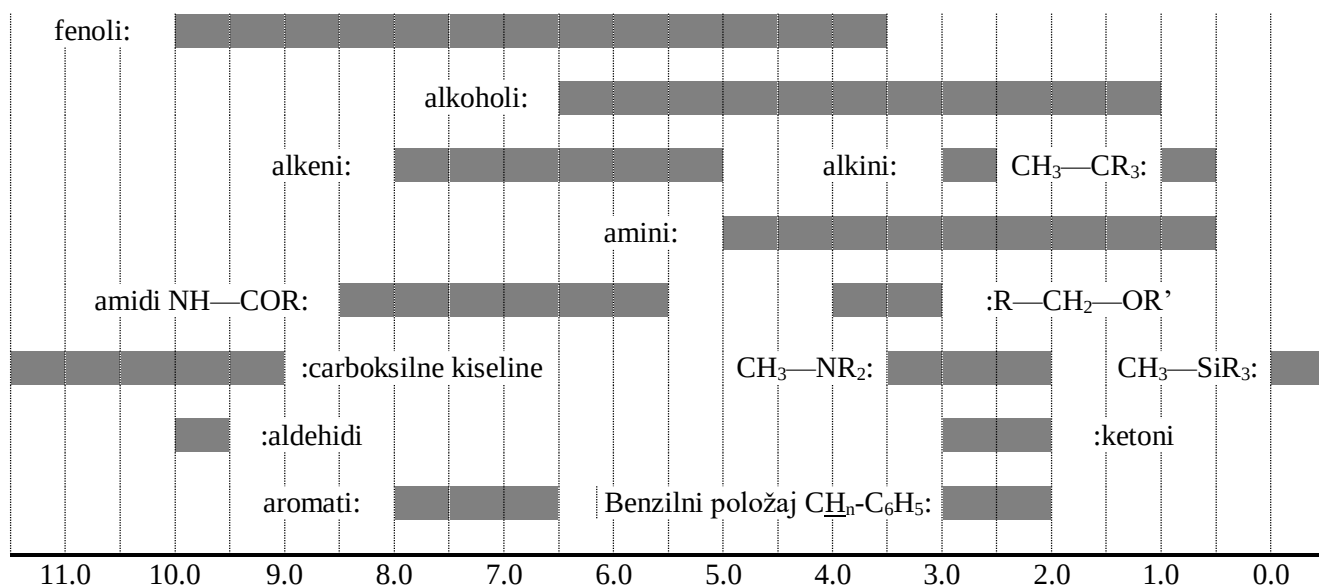
## Periodni sistem elemenata

|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 18                |
| 1<br>H<br>1.008   | 2                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 13                | 14                | 15                | 16                | 17                | 2<br>He<br>4.003  |
| 3<br>Li<br>6.94   | 4<br>Be<br>9.01   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   | 5<br>B<br>10.81   | 6<br>C<br>12.01   | 7<br>N<br>14.01   | 8<br>O<br>16.00   | 9<br>F<br>19.00   | 10<br>Ne<br>20.18 |
| 11<br>Na<br>22.99 | 12<br>Mg<br>24.31 | 3                 | 4                 | 5                 | 6                 | 7                 | 8                 | 9                 | 10                | 11                | 12                | 13<br>Al<br>26.98 | 14<br>Si<br>28.09 | 15<br>P<br>30.97  | 16<br>S<br>32.06  | 17<br>Cl<br>35.45 | 18<br>Ar<br>39.95 |
| 19<br>K<br>39.10  | 20<br>Ca<br>40.08 | 21<br>Sc<br>44.96 | 22<br>Ti<br>47.87 | 23<br>V<br>50.94  | 24<br>Cr<br>52.00 | 25<br>Mn<br>54.94 | 26<br>Fe<br>55.85 | 27<br>Co<br>58.93 | 28<br>Ni<br>58.69 | 29<br>Cu<br>63.55 | 30<br>Zn<br>65.38 | 31<br>Ga<br>69.72 | 32<br>Ge<br>72.63 | 33<br>As<br>74.92 | 34<br>Se<br>78.97 | 35<br>Br<br>79.90 | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>85.47 | 38<br>Sr<br>87.62 | 39<br>Y<br>88.91  | 40<br>Zr<br>91.22 | 41<br>Nb<br>92.91 | 42<br>Mo<br>95.95 | 43<br>Tc<br>-     | 44<br>Ru<br>101.1 | 45<br>Rh<br>102.9 | 46<br>Pd<br>106.4 | 47<br>Ag<br>107.9 | 48<br>Cd<br>112.4 | 49<br>In<br>114.8 | 50<br>Sn<br>118.7 | 51<br>Sb<br>121.8 | 52<br>Te<br>127.6 | 53<br>I<br>126.9  | 54<br>Xe<br>131.3 |
| 55<br>Cs<br>132.9 | 56<br>Ba<br>137.3 | 57-71             | 72<br>Hf<br>178.5 | 73<br>Ta<br>180.9 | 74<br>W<br>183.8  | 75<br>Re<br>186.2 | 76<br>Os<br>190.2 | 77<br>Ir<br>192.2 | 78<br>Pt<br>195.1 | 79<br>Au<br>197.0 | 80<br>Hg<br>200.6 | 81<br>Tl<br>204.4 | 82<br>Pb<br>207.2 | 83<br>Bi<br>209.0 | 84<br>Po<br>-     | 85<br>At<br>-     | 86<br>Rn<br>-     |
| 87<br>Fr<br>-     | 88<br>Ra<br>-     |                   | 89-103            | 104<br>Rf<br>-    | 105<br>Db<br>-    | 106<br>Sg<br>-    | 107<br>Bh<br>-    | 108<br>Hs<br>-    | 109<br>Mt<br>-    | 110<br>Ds<br>-    | 111<br>Rg<br>-    | 112<br>Cn<br>-    | 113<br>Nh<br>-    | 114<br>Fl<br>-    | 115<br>Mc<br>-    | 116<br>Lv<br>-    | 117<br>Ts<br>-    |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |



$^1\text{H}$  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<br>Slobodna rotacija: 6-8<br>ax-ax (cikloheksan): 8-12<br>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<br>u suprotnom (rigidna forma): 1-8                                      |
| $\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$                               | cis: 7-12<br>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

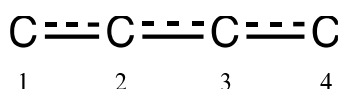
## IR spektroskopija - tabela

| Vrste vibracije                | $\sigma$ (cm <sup>-1</sup> ) | 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 <sub>2</sub> (savijajuća)   | 1480-1440                    | srednja         |
| CH <sub>3</sub> (savijajuća)   | 1465-1440; 1390-1365         | srednja         |
| C—O—C (istežuća)               | 1250-1050                    | jaka            |
| C—OH (istežuća)                | 1200-1020                    | jaka            |
| NO <sub>2</sub> (istežuća)     | 1600-1500; 1400-1300         | jaka            |

| Zadatak<br>T1<br>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 |   |   |   |   |   |   |   |     |     |    |    |        |

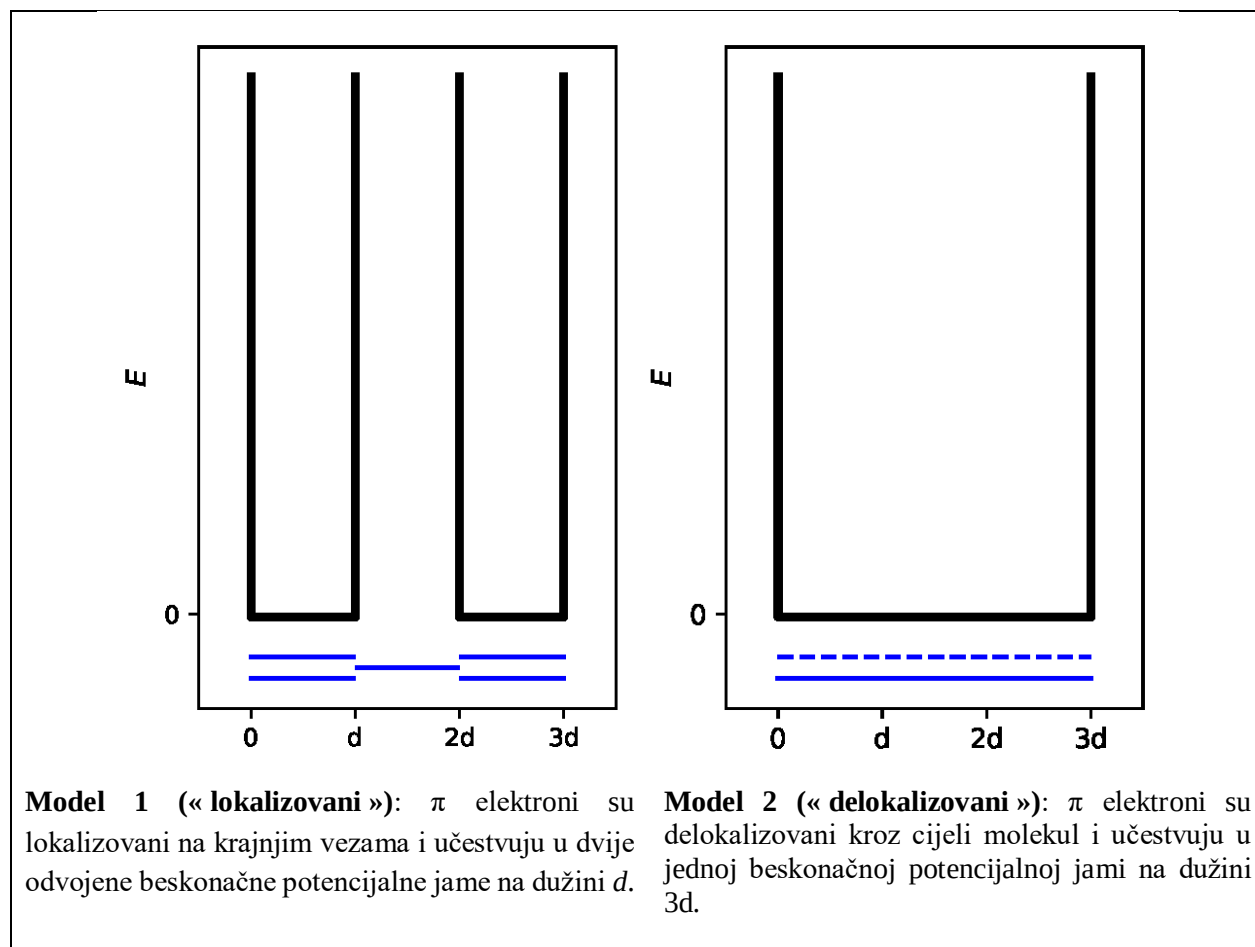
## Zadatak T1: Beskonačna jama i butadien

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  $\pi$  elektroni su bolje opisani 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**.

- 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**  $\pi$  elektrone za model 1 u prethodnom dijagramu i **izrazite** ukupnu energiju  $\pi$  sistema u modelu 1, kao funkciju od  $h$ ,  $m_e$  i  $d$ .

$$E(1) =$$

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

$$E(2) =$$

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

4. **Izrazite** energiju konjugacije  $\Delta E_c$  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=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  $7L/8$ .

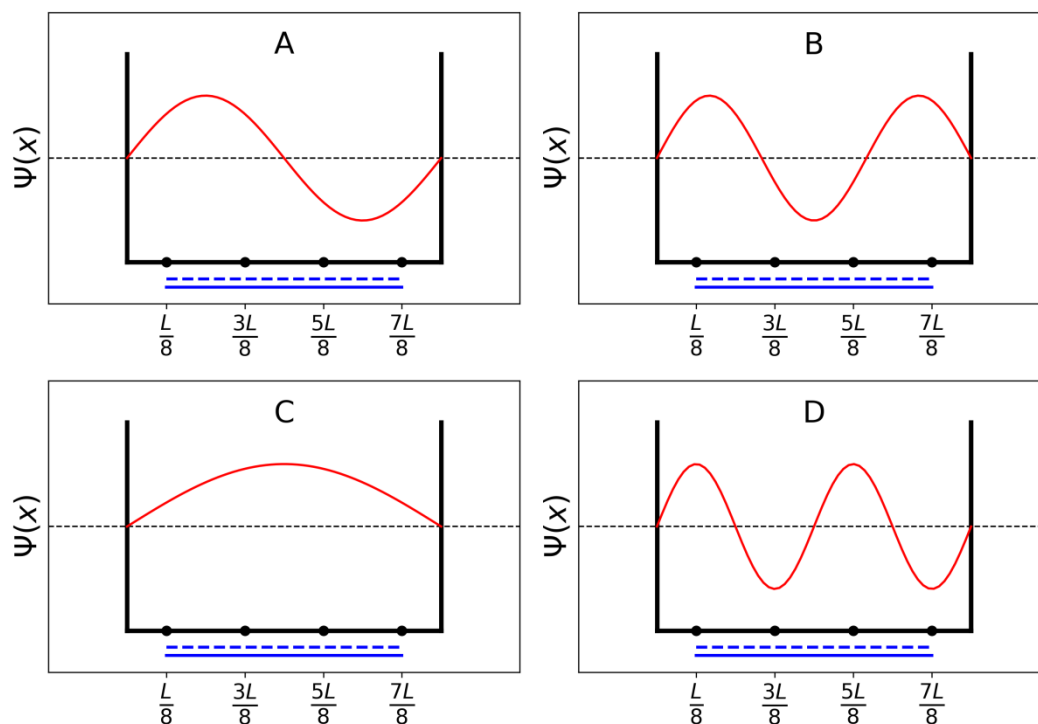
Za svaki nivo  $n$ ,  $\pi$  talasna funkcija je:

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

i  $\pi$  elektronska gustina za sistem sa  $N$   $\pi$  elektrona je:

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

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



6. **Rasporedite** energije četiri  $\pi$  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  $\pi$  talasnih funkcija  $\psi_n$  za popunjene nivoe na položajima 0,  $L/4$  i  $L/2$ , za  $n = 1$  i  $n = 2$ , kao funkcija od  $L$ .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

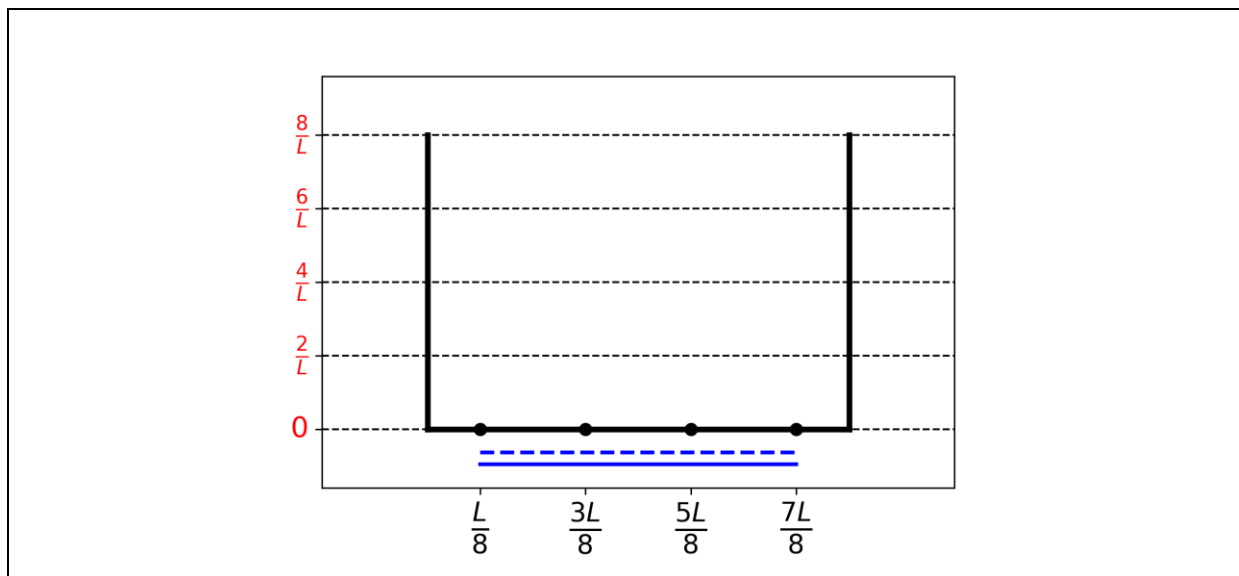
9. U modelu 3, **dodajte** vrijednost  $\pi$  elektronske gustine na položajima 0,  $L/4$  i  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Nacrtajte** grafik  $\pi$  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 | Pitanje  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | Ukupno |
|---------|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
| T2      | Bodovi   | 1 | 4 | 2 | 3 | 3 | 6 | 4 | 1 | 8 | 2  | 34     |
| 7%      | Rezultat |   |   |   |   |   |   |   |   |   |    |        |

## Zadatak T2: Proizvodnja vodonika razlaganjem vode

Podaci:

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

Molekulski vodonik (H<sub>2</sub>) 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.

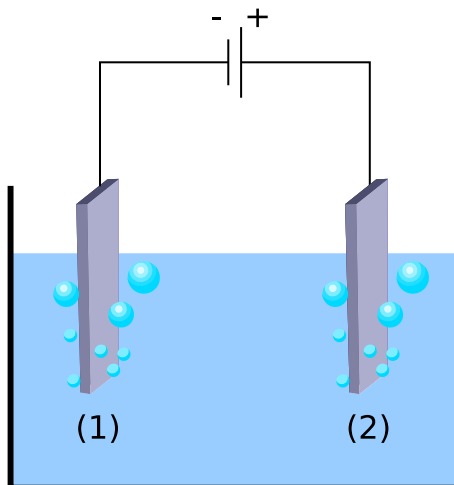
Proračun:

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  $\Delta E_{th}$  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  $\Delta E_{th}$ , 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 <sub>x</sub>               | 1.6                   |
| NiO <sub>x</sub>               | 1.7                   |
| CoO <sub>x</sub>               | 1.7                   |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.9                   |

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

5. **Napišite** izraz za stepen korisnog dejstva  $\eta_{\text{elec}}$  (dio snage koja je korišćena za razlaganje vode) kao funkciju od  $\Delta E_{\text{th}}$  i  $\Delta E_{\min}$ . Pretpostavljajući da su vrijednosti  $I$  identične, **izračunajte** stepen korisnog dejstva kada se kao katoda koristi Pt a kao anoda Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Predložite** najefikasniju anodu.

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

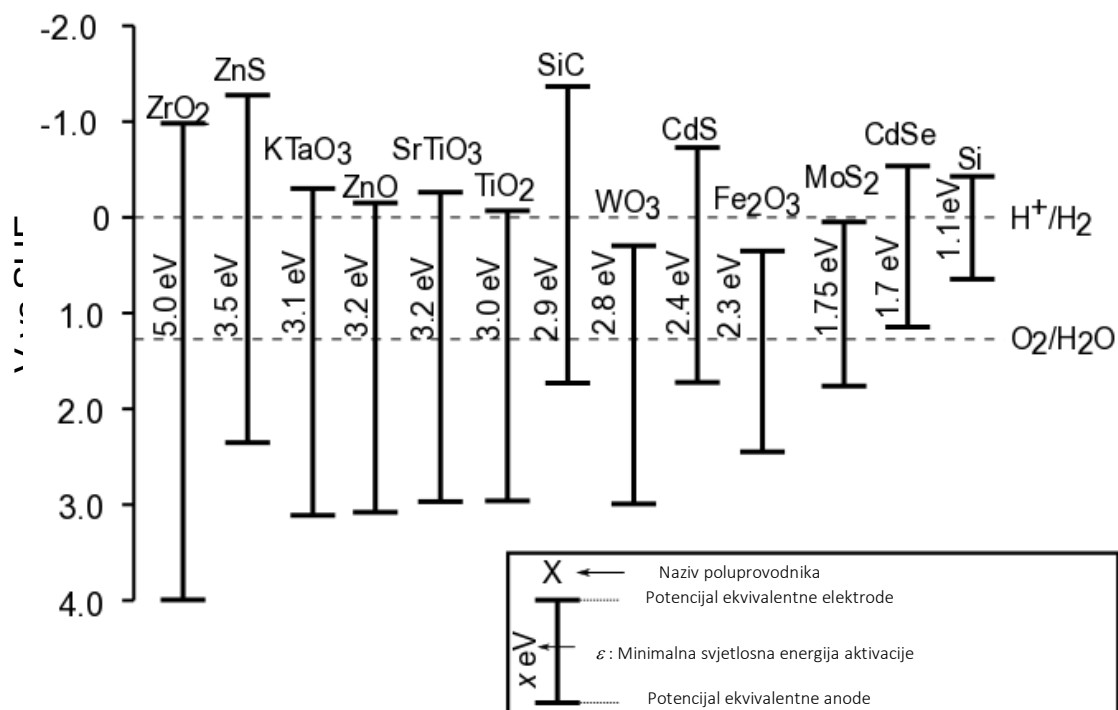
Stepen korisnog dejstva kada se koriste Pt i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kao elektrode:

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

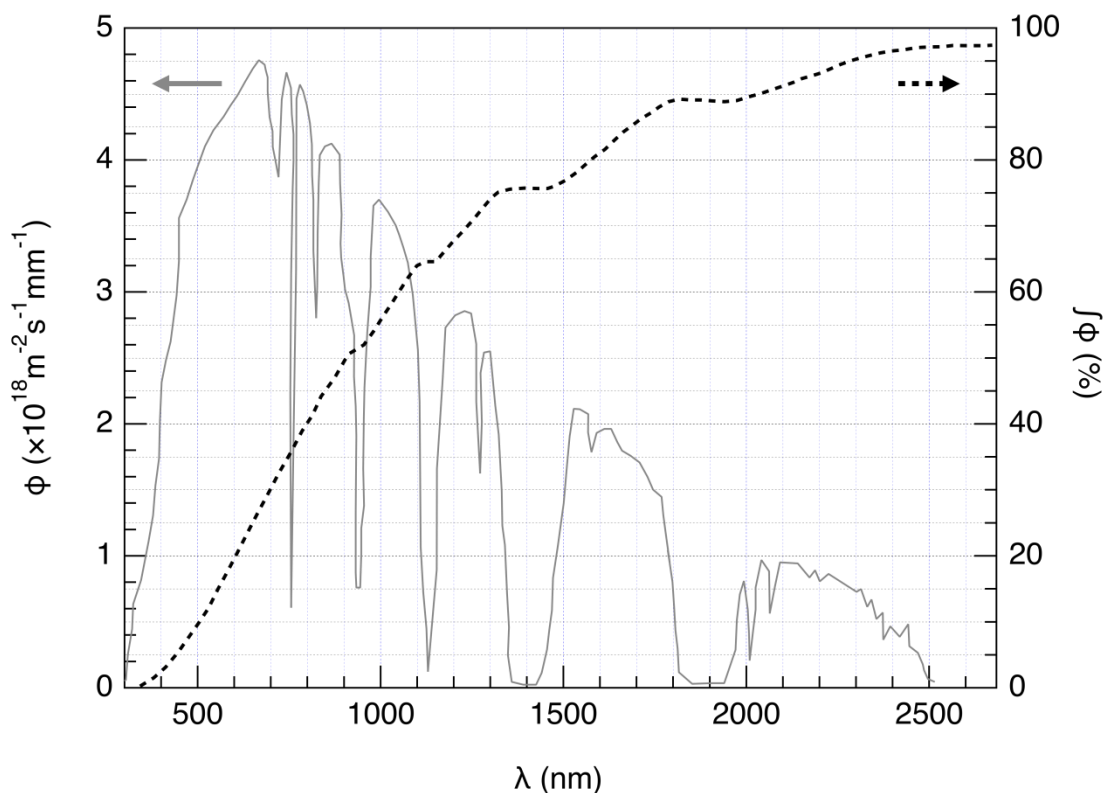
Najefikasnija anoda:

*Ukoliko ne izračunate  $\eta_{\text{elec}}$ , 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 – Lijevo osa: Spektralna raspodijela solarnog fluksa fotona  $\phi$ . 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:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . Jasno **naznačite** jednačine i jedinice koje ste koristili za izračunavanje.

Objašnjenje / proračun:

|                | Približna frakcija |
|----------------|--------------------|
| $\text{TiO}_2$ | %                  |
| $\text{CdS}$   | %                  |
| $\text{Si}$    | %                  |

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.

|                                         |                                                  |                                         |                                        |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> $\text{ZrO}_2$ | <input type="checkbox"/> $\text{ZnO}$            | <input type="checkbox"/> $\text{TiO}_2$ | <input type="checkbox"/> $\text{WO}_3$ |
| <input type="checkbox"/> $\text{CdS}$   | <input type="checkbox"/> $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | <input type="checkbox"/> $\text{CdSe}$  | <input type="checkbox"/> $\text{Si}$   |

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  $\text{H}_2$  i  $\text{O}_2$  kada je poluprovodnik ozračen simuliranom svjetlošću pri  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$  na  $p_{\text{atm}}$ . 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  $\eta_{\text{direct}}$  za ovu reakciju.

Proračun:

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

*Ukoliko ne izračunate  $\eta_{\text{direct}}$ , 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,  $\eta_{\text{direct}}$  and  $\eta_{\text{indirect}}$ , koristeći  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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  $\text{AgCl(s)}$ .

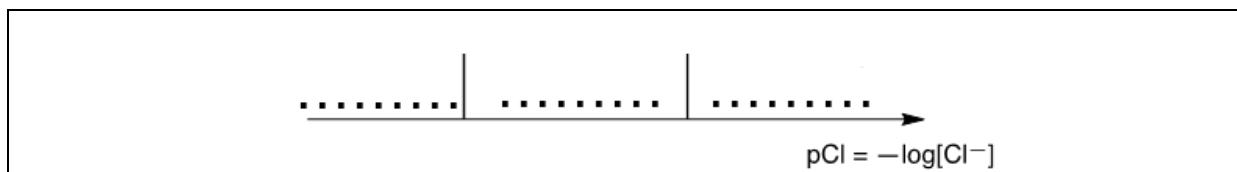
2. **Citat B:** Izračunajte rastvorljivost s  $\text{AgCl}$ -a u vodi na 298 K u  $\text{mol L}^{-1}$ .

Proračun:

$s =$ 

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

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  $\text{Cl}^-$  pomoću  $\text{Ag}^+$  u prisustvu kalijum-hromata ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Tri kapi rastvora ( $\sim 0.5 \text{ mL}$ )  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  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  $C_{\text{Cl}}$ . Ovaj rastvor se zatim titruje pomoću srebro-nitrata ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) 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  $C_{\text{Cl}}$  u rastvoru natrijum-hlorida.

Proračun:

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

*Ukoliko ne izračunate  $C_{\text{Cl}}$ , 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  $\text{CrO}_4^{2-}$  dobar indikator za određivanje završne tačke titracije, upoređujući dvije vrijednosti.

Proračun:

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

$\text{CrO}_4^{2-}$  je dobar indikator za određivanje završne tačke titracije zato što:

| Zadatak  | Pitanje  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8  | Ukupno |
|----------|----------|---|---|---|---|---|---|---|----|--------|
| T4<br>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  $9 \pm 3$  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,  $\text{NO}_2^-$ ) 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

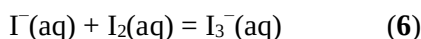
koncentrovane sumporne kiseline na suvi pepeo od algi: ljubičaste pare su odmah počele da izlaze iz posude (**1**, sumporna kiselina je oksidacioni agens): jod ( $I_2$ ) je bio otkriven! Jod je bio uzrok korozije bakra (**2**). Međutim, zbog primjene joda u medicini, Courtois je otvorio fabriku za proizvodnju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

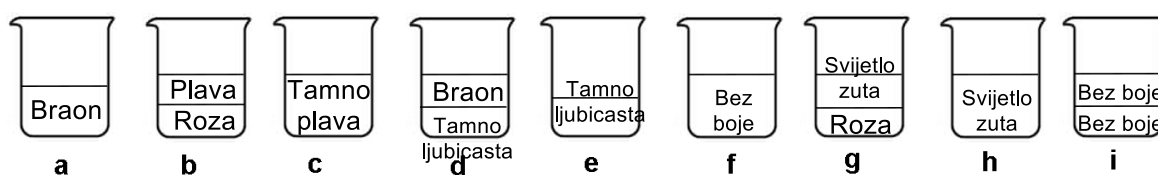
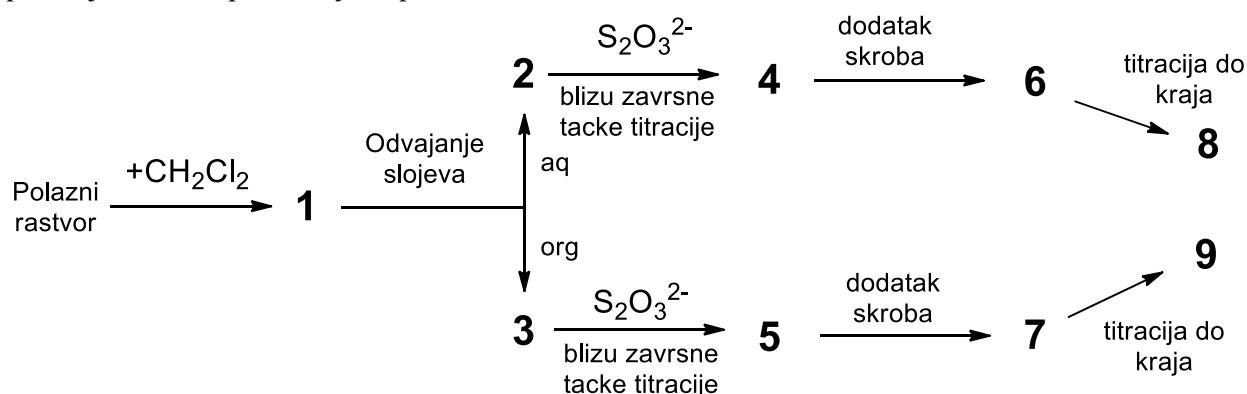
|          |
|----------|
| <b>1</b> |
| <b>2</b> |
| <b>3</b> |
| <b>4</b> |
| <b>5</b> |

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

6. **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  $K^\circ$  za ravnotežnu reakciju (6).

$$K^\circ =$$

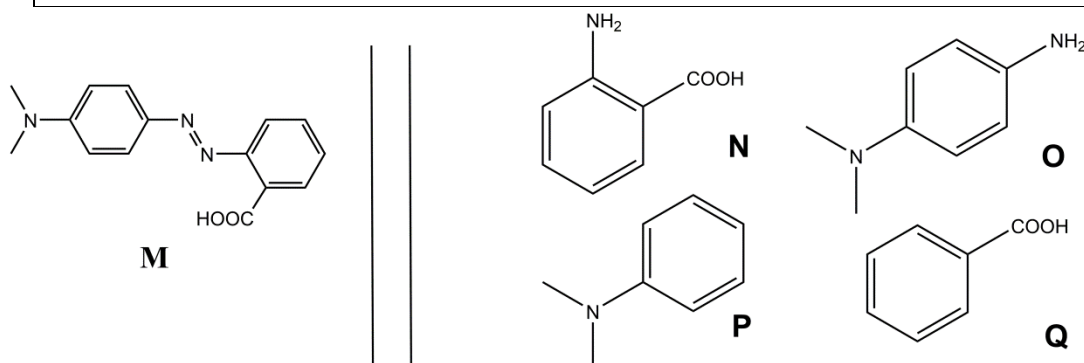
| Zadatak | Pitanje  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | Ukupno |
|---------|----------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|--------|
| T5      | Bodovi   | 3 | 4 | 4 | 2 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 2  | 2  | 2  | 41     |
| 8%      | Rezultat |   |   |   |   |   |   |   | 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

## Zadatak T5: Azobenzen – $\beta$ -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: $d_{trans}$ | Poređenje: $d_{cis}$ |



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

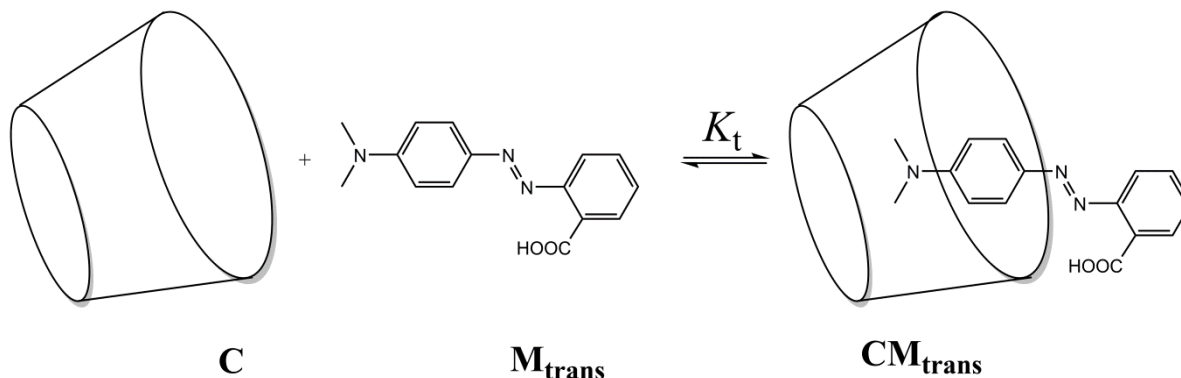
2. **Jedinjenje M** može se sintetisati u dva koraka iz jednostavnih reaktanata (Slika 1). Od ponuđenih reaktanata **izaberite** (**N** do **Q**) one koji će voditi dobijanju jedinjenja **M** sa visokim stepenom regioselektivnosti. Natrijum-nitrit ( $NaNO_2$ ) u hladnom rastvoru hlorovodonične kiseline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

Reaktanti:

i

### Određivanje konstante asocijacije $K_t$

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



Slika 2 – Formiranje  $\text{CM}_{\text{trans}}$  inkluzionog kompleksa.

Pripremljeno je nekoliko rastvora, dobijenih miješanjem **C** and  $\text{M}_{\text{trans}}$  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  $\Delta A$  između absorbance svakog rastvora i absorbance čistog rastvora substance  $\text{M}_{\text{trans}}$ .

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

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

Dokaz:

$$\alpha =$$

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

Dokaz:

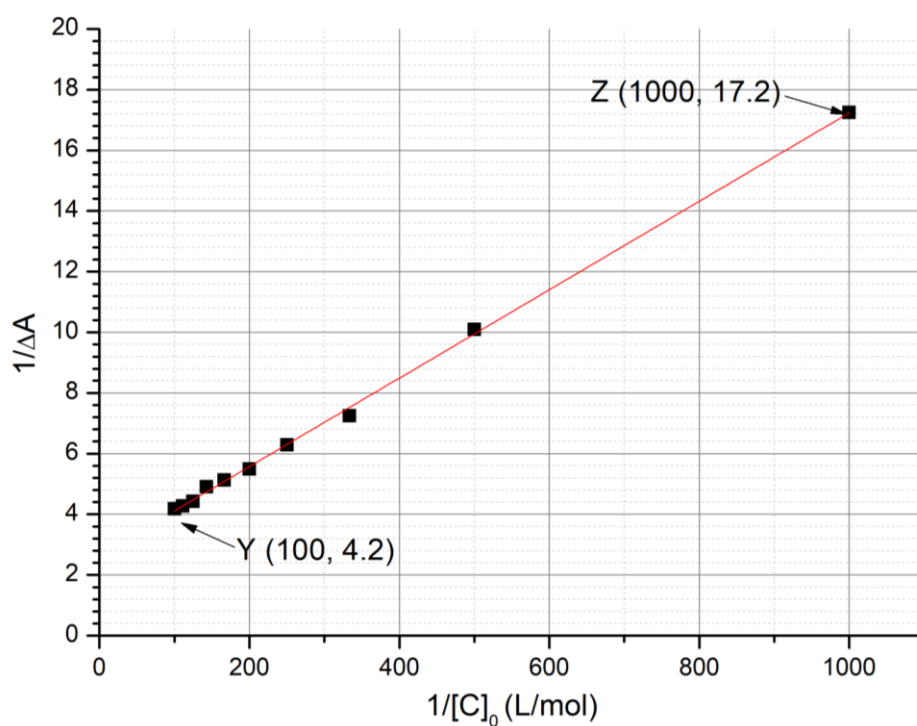
5. **Dokažite** da, kada se supstanca **C** doda u velikom višku u odnosu na **M<sub>trans</sub>** (i.e.  $[C]_0 \gg [M_{trans}]_0$ ), je  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$  i **izrazite**  $\beta$  u odnosu na konstantu/konstante i polazne koncentracije.

Dokaz:

$$\beta =$$



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



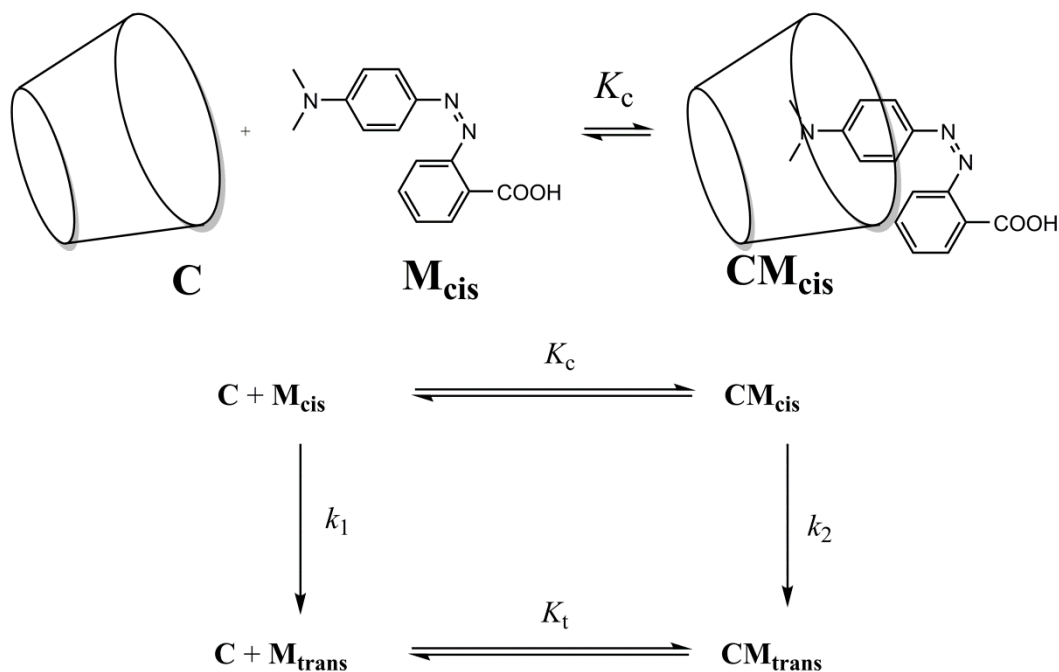
Slika 3 – Porast  $1/\Delta A$  kao funkcije od  $1/[C]_0$ .

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**  $\gamma$  i  $\delta$  u obliku poznate konstante/konstanti.

Dokaz:

$$\gamma =$$

i

$$\delta =$$

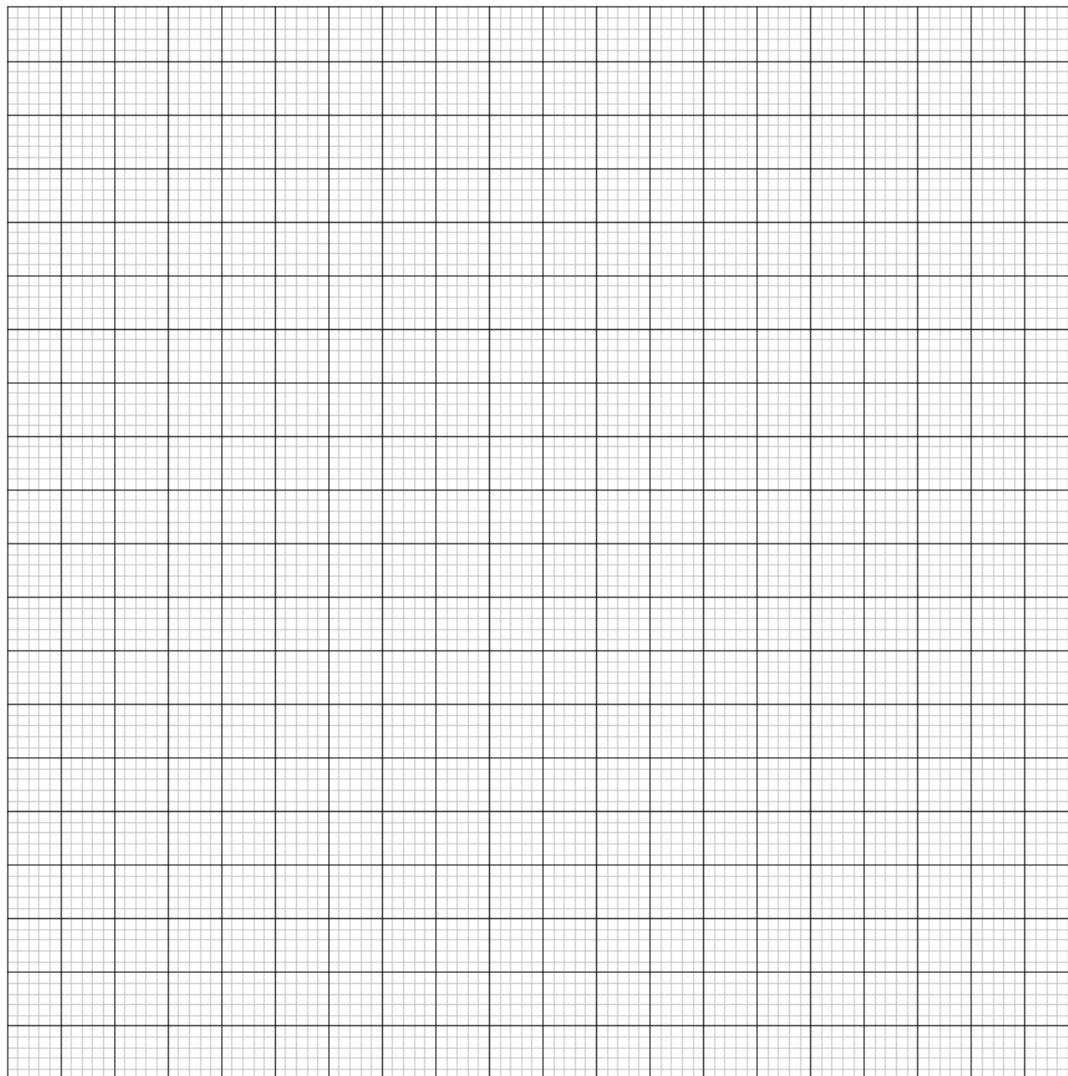
8. **Odredite** pod kojim uslovom/uslovima se poluvrijeme  $t_{1/2}$  u odnosu na  $k_{\text{obs}}$  može izraziti kao  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$  pri čemu je dato  $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$ . Matematički **potvrdite** svoj odgovor.

- ☐ Veoma spora izomerizacija  $\text{M}_{\text{cis}}$  sa ciklodekstrinom
- ☐ Veoma spora izomerizacija slobodnog  $\text{M}_{\text{cis}}$
- ☐  $\text{CM}_{\text{cis}}$  je veoma stabilan
- ☐  $\text{CM}_{\text{trans}}$  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.

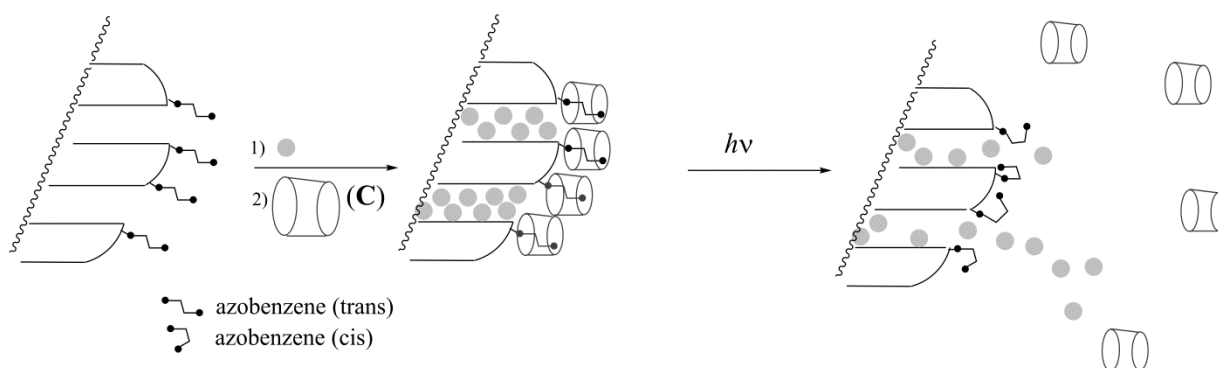
| $[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) | $[C]_0$ (mol L <sup>-1</sup> ) | $t_{1/2}$ (s) |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|---------------|
| 0                              | 3.0           | $3.0 \cdot 10^{-3}$            | 5.9           |
| $1.0 \cdot 10^{-4}$            | 3.2           | $5.0 \cdot 10^{-3}$            | 7.7           |
| $5.0 \cdot 10^{-4}$            | 3.6           | $7.5 \cdot 10^{-3}$            | 9.9           |
| $1.0 \cdot 10^{-3}$            | 4.1           | $1.0 \cdot 10^{-2}$            | 12.6          |



Jednačina linearne regresije:

$$K_c =$$

## Dobijanje nanomašina



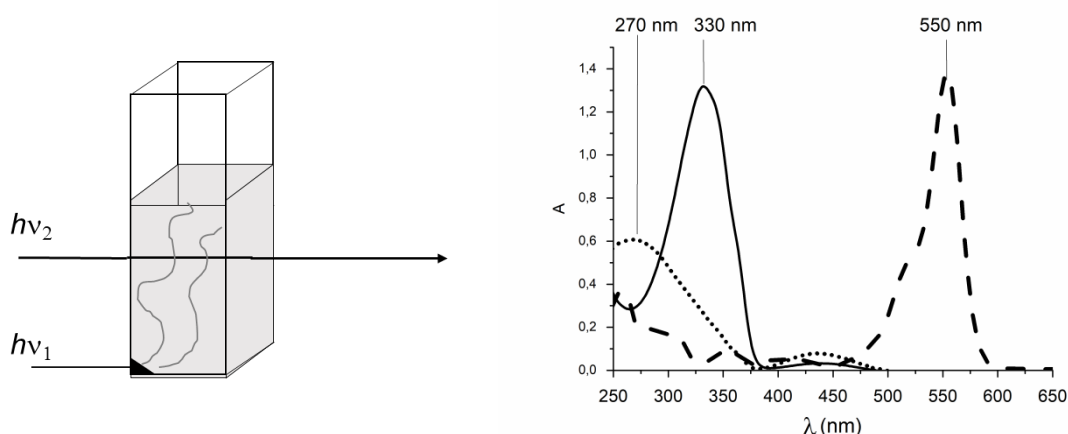
Slika 5 – Razlaganje azobenzen-ciklodekstrinskog inkluzionog kompleksa indukovano foto-izomerizacijom, što omogućava transport boje (sivi krug).

Još jedno jedinjenje azobenzenskog 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  $\lambda_1$  u cilju inicijacije oslobađanja boje iz šupljuna. Da bismo pratili ovo oslobađanje pomoću absorpcione spektroskopije, mjerili smo absorbancu rastvora na talasnoj dužini  $\lambda_2$ .



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**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             nm

12. **Odredite**  $\lambda_2$ .

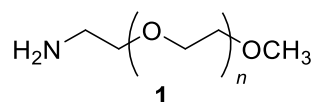
|                  |
|------------------|
| $\lambda_2 =$ nm |
|------------------|

| 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



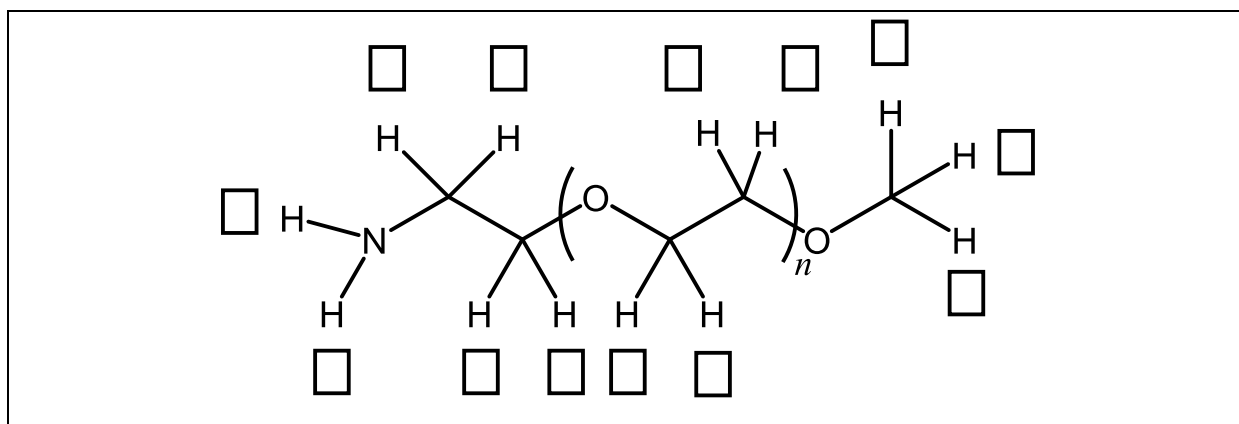
U ovom prvom dijelu, proučavaćemo vodorastvorni homopolimer **1** ( $\alpha$ -metoksi- $\omega$ -aminopolietilenglikol).

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

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

Tabela 1, \*u prisustvu  $\text{D}_2\text{O}$ , signal na 2.7 ppm izčezava.

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



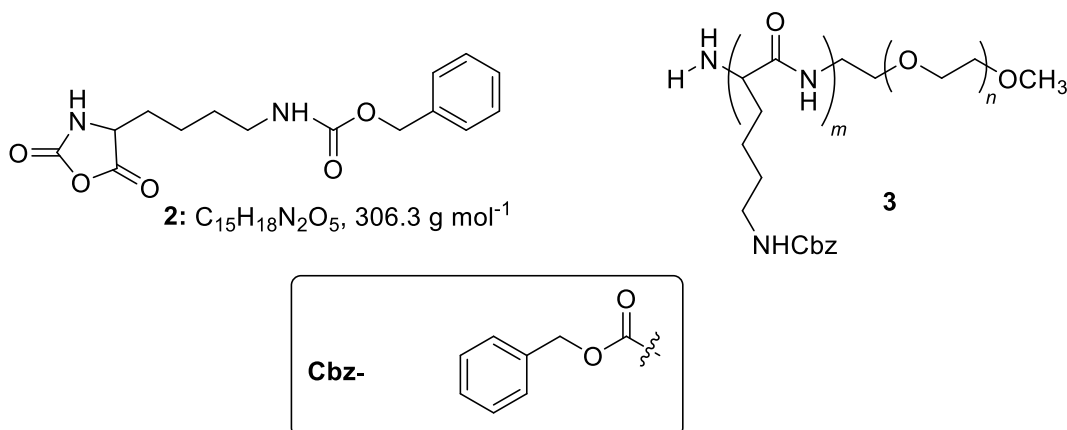
2. **Izrazite** prosječan stepen polimerizacije  $n$  kao funkciju površine  $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$  od NMR-signala ponavljajuće jedinice i površine  $A_{\text{OCH}_3}$  od NMR-signala terminalne metil-grupe. **Izračunajte**  $n$ .

$$n =$$

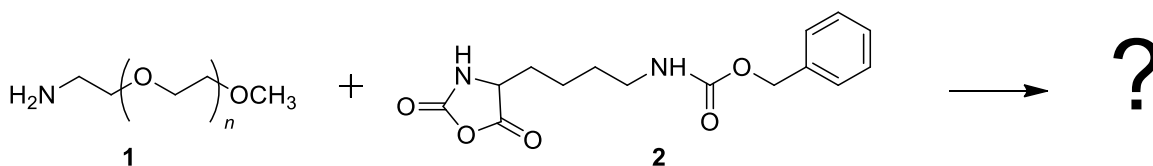
*Ukoliko ne izračunate  $n$ , za dalje rešavanje ovog zadatka možete koristiti vrijednost  $n = 100$*

### Proučavanje dvostrukih blok-kopolimera

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



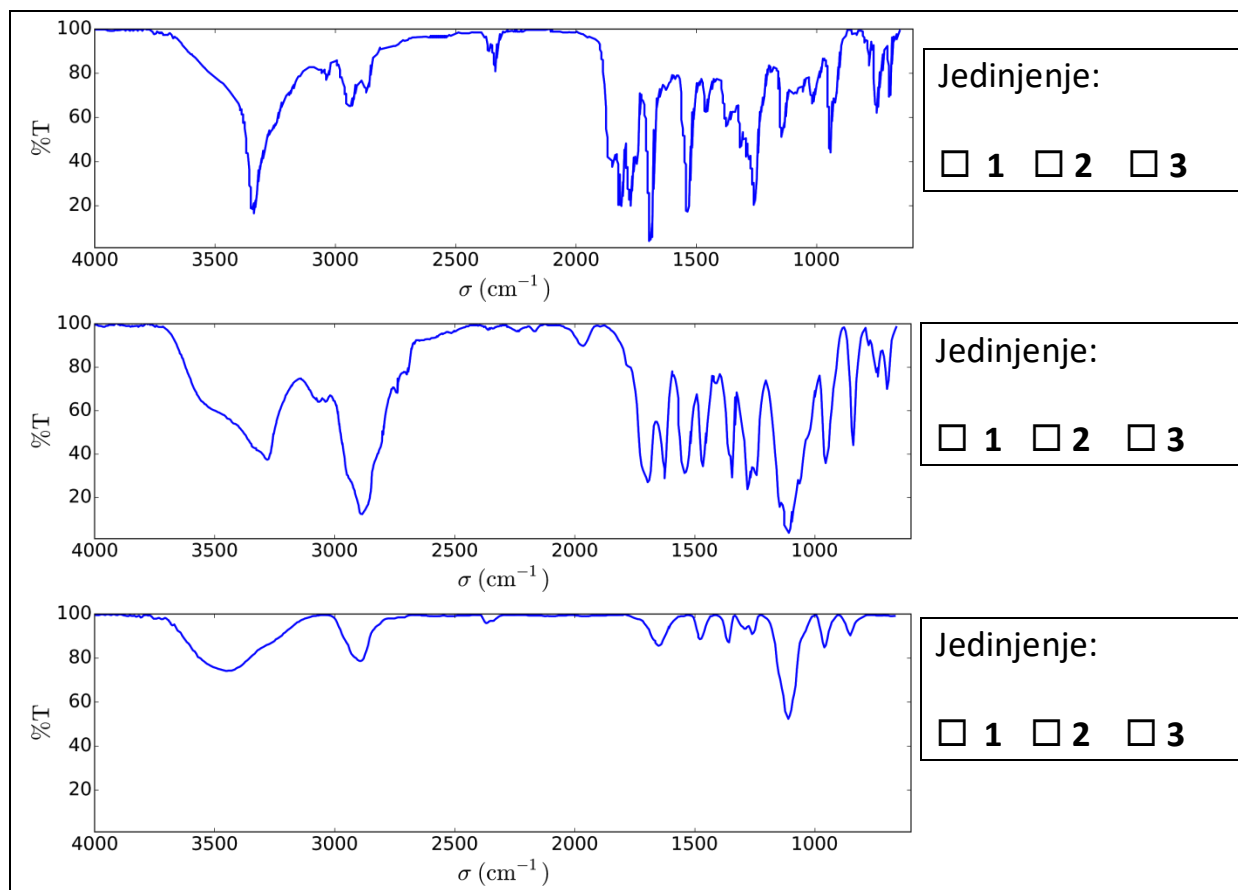
3. **Nacrtajte** reakcioni intermedier koji nastaje u prvom koraku adicije jedinjenja **1** na molekul **2**. Drugi korak mehanizma vodi nastajanju gasovitog proizvoda **G**. **Nacrtajte** njegovu strukturu.



**G:**

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





5.  $^1\text{H}$  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 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ...).

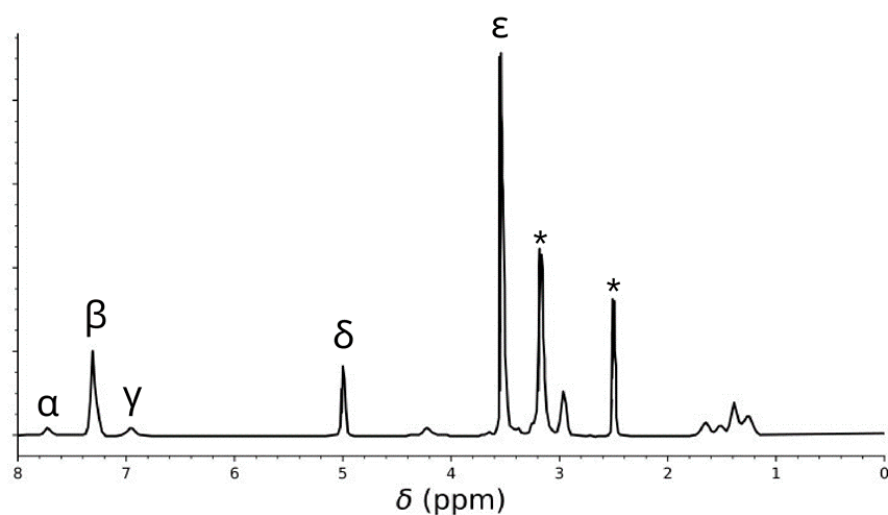
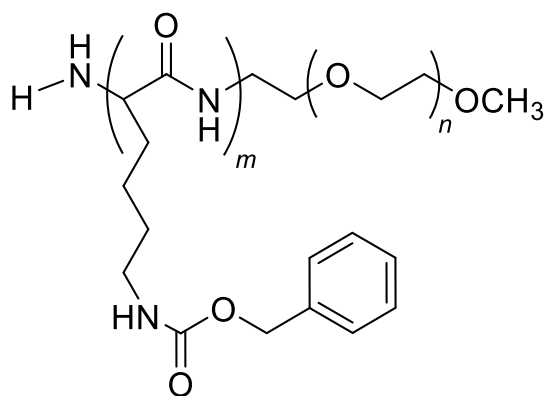


Tabela 2

| Signal     | Površina |
|------------|----------|
| $\alpha$   | 22.4     |
| $\beta$    | 119      |
| $\gamma$   | 23.8     |
| $\delta$   | 47.6     |
| $\epsilon$ | 622      |

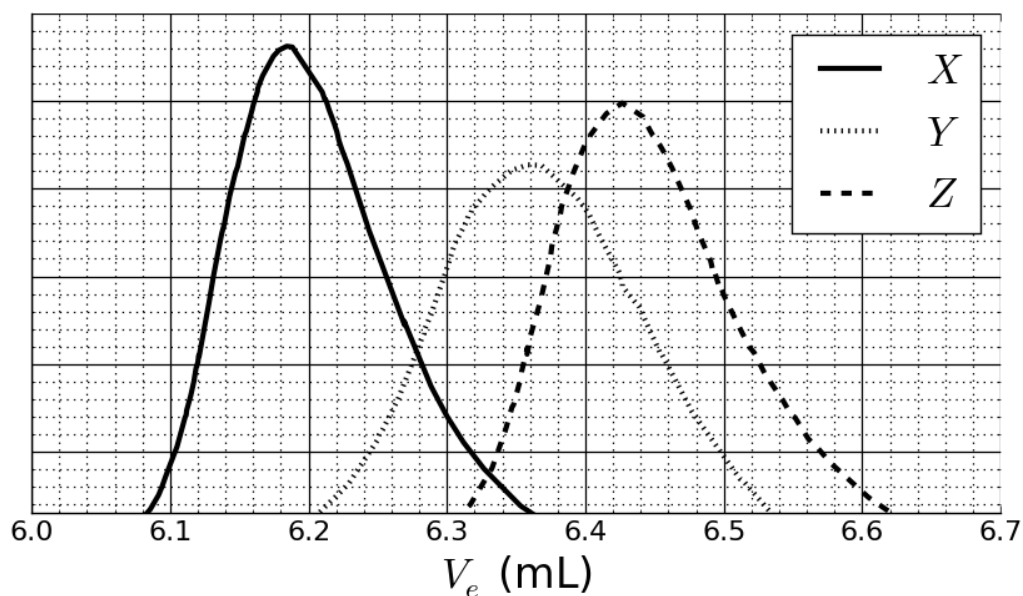
Slika 1 – Signali označeni \* odgovaraju rastvaraču i vodi



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

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.



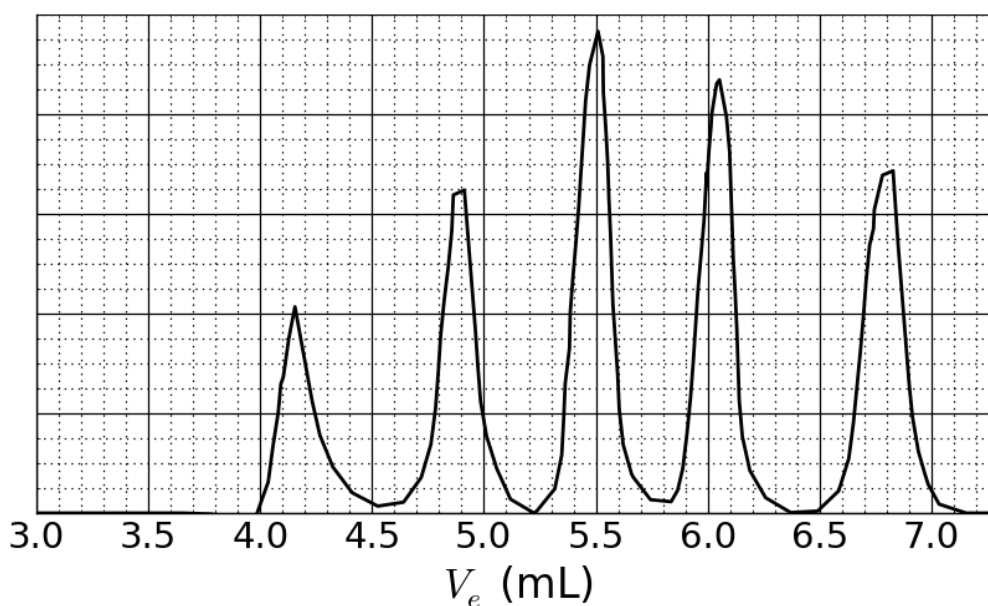
Slika 2 – SEC hromatogrami jedinjenja **3a**, **3b** i **3c** u funkciji elucione zapremine,  $V_e$ .

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

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

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

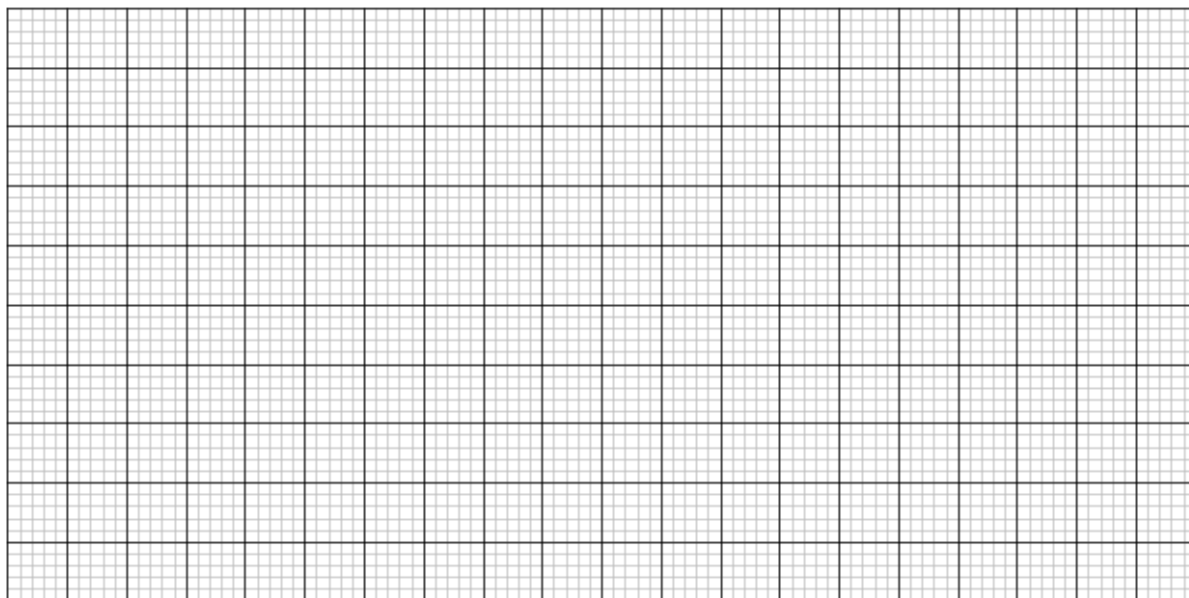
Logaritamska vrijednost molarne mase je linearna funkcija elucione zapremine,  $V_e$ .



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 .

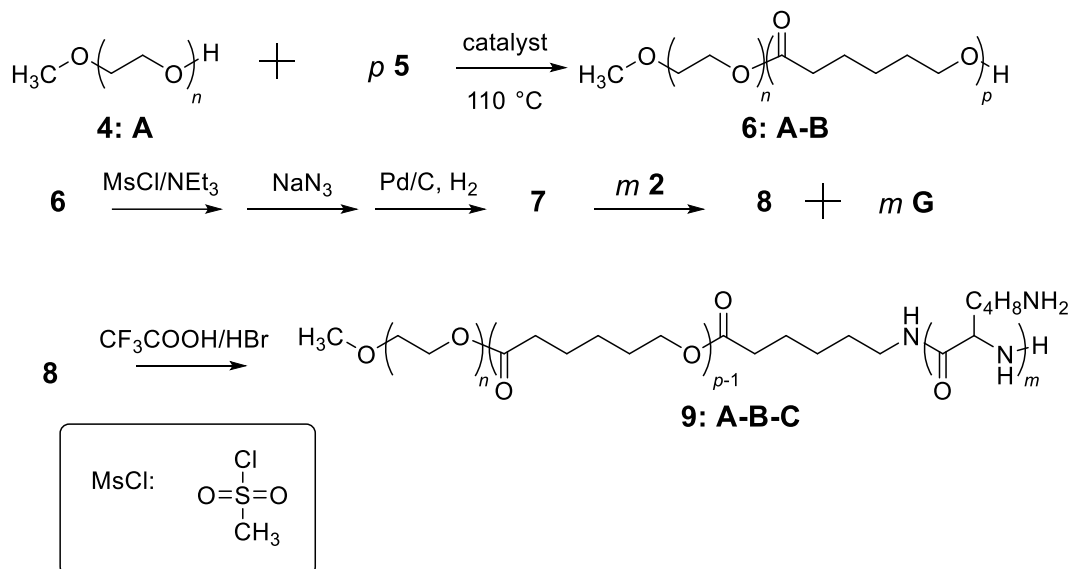
$V_e =$  mL



$m =$

## 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**.

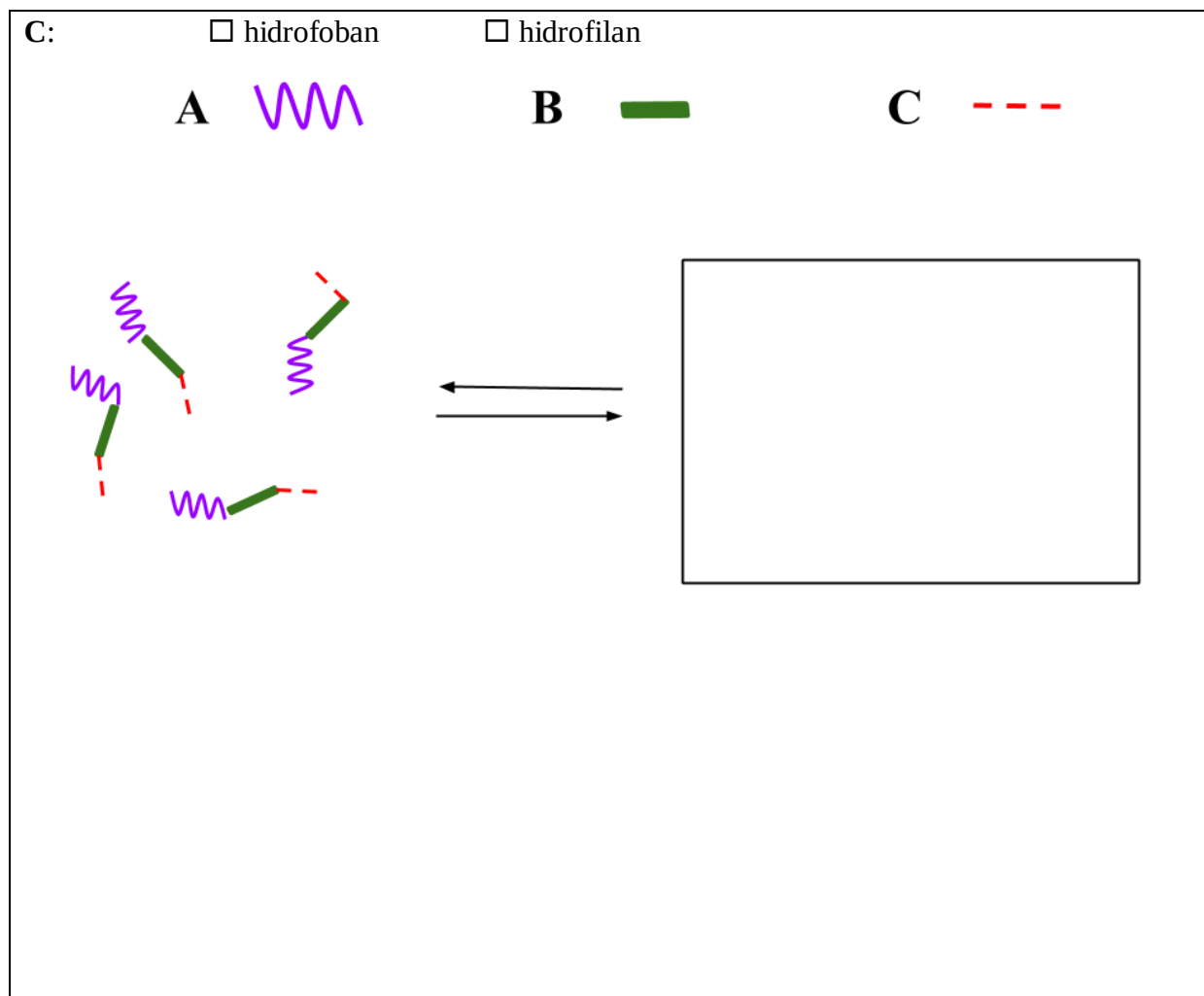
**5** (osim proizvoda **6:A-B** drugi proizvodi ne nastaju)

**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 micelle u vodi (pH = 7), što se može iskoristiti za njihovu primjenu kao nosača za lijekove. Pridružite svakom blok-kopolimeru odgovarajuću osobinu. Nacrtajte šemu micelle sa svega 4 polimerna lanca.

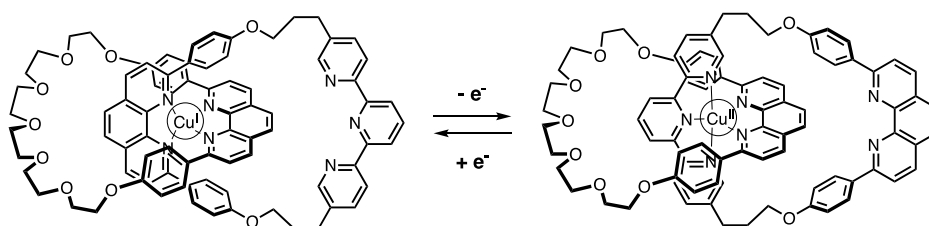
|           |                                     |                                     |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>A:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofoban | <input type="checkbox"/> hidrofilan |
| <b>B:</b> | <input type="checkbox"/> hidrofoban | <input type="checkbox"/> hidrofilan |



## Zadatak T7: Kretanje prstena u [2]katenanu

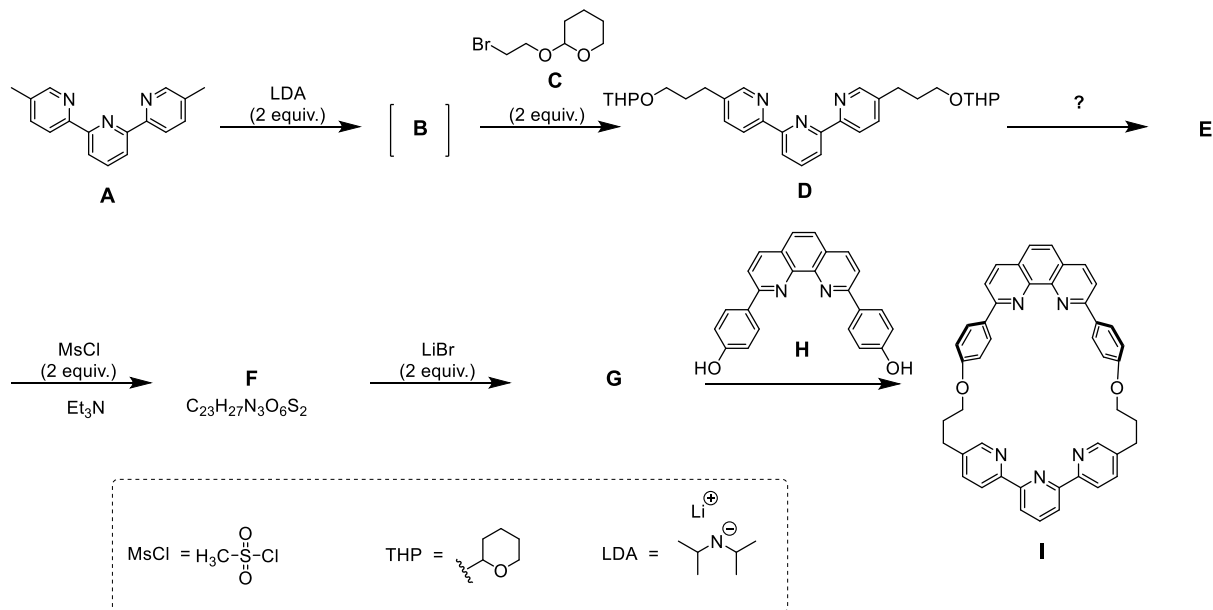
| Zadatak | Pitanje  | 1 | 2  | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | Ukupno |
|---------|----------|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|----|--------|
| T7      | Bodovi   | 4 | 12 | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 | 8 | 4 | 5  | 5  | 54     |
| 6%      | Rezultat |   |    |   |   |   |   |   |   |   |    |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

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**:

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

4. U ovoj sintetičkoj strategiji,  $\text{MsCl}$  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  $\text{LiBr}$  u acetonu. Ova reakcija je:

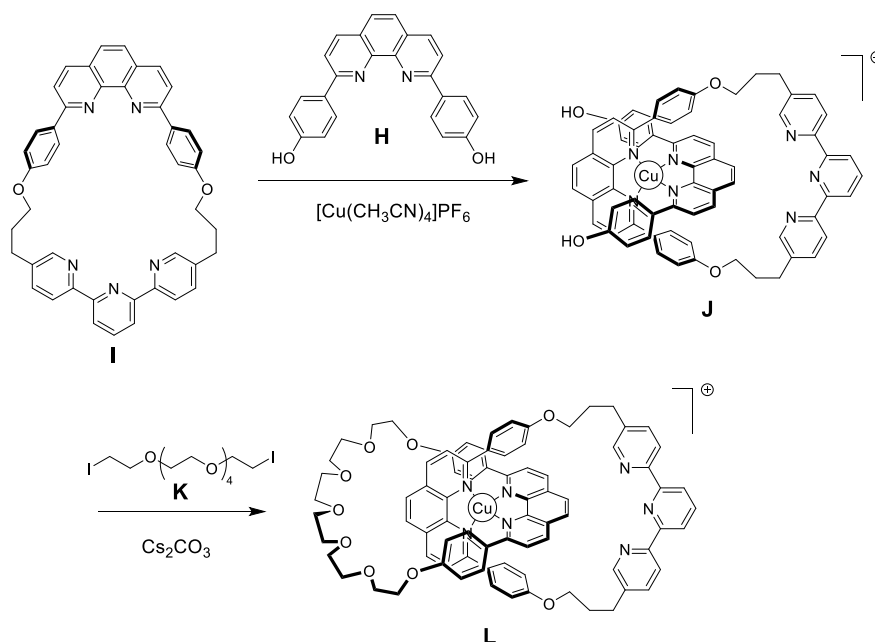
- ☐ elektrofilna aromatična supstitucija
- ☐ nukleofilna aromatična supstitucija
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}1$
- ☐  $\text{S}_{\text{N}}2$



6. **Nacrtajte** prelazno stanje koraka koji određuje brzinu reakcije **F**  $\rightarrow$  **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:

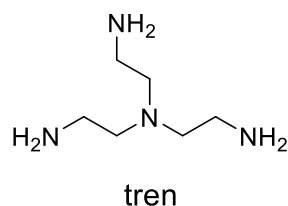
- ☐ Oktaedarska  
☐ Tetraedarska  
☐ Kvadratno planarna  
☐ Trigonalna bipiramida

Podijelite i popunite d orbitale:

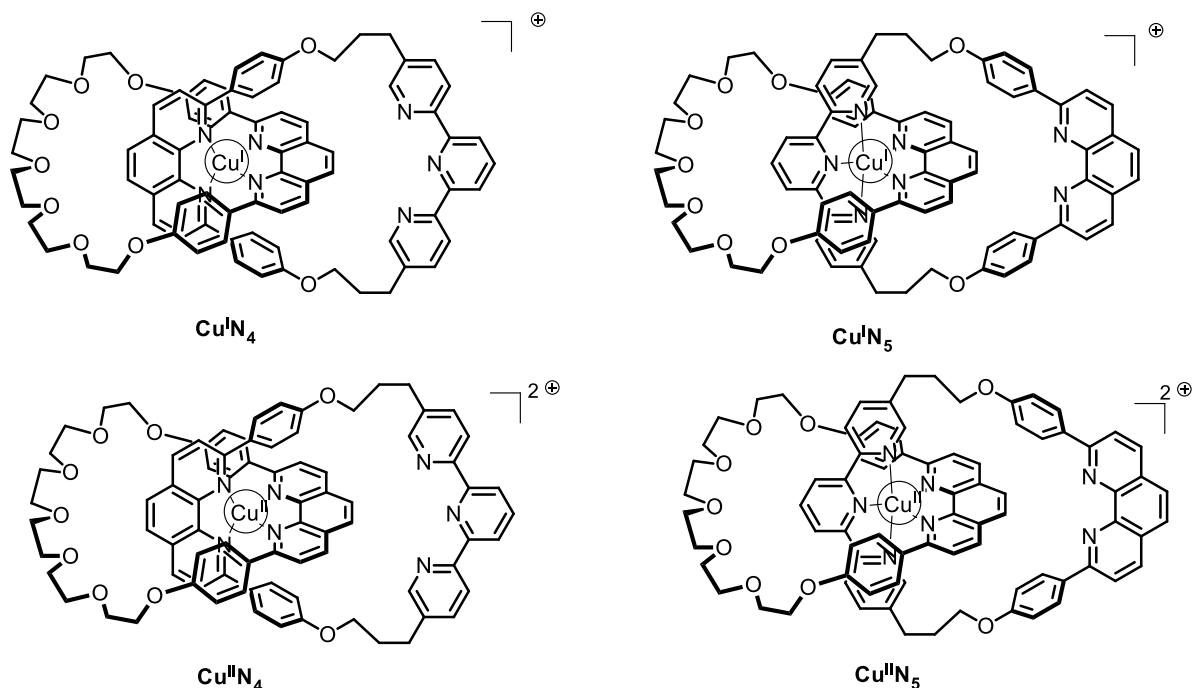
S =

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

- ☐ CH<sub>3</sub>CN  
☐ NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>  
☐ 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).



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

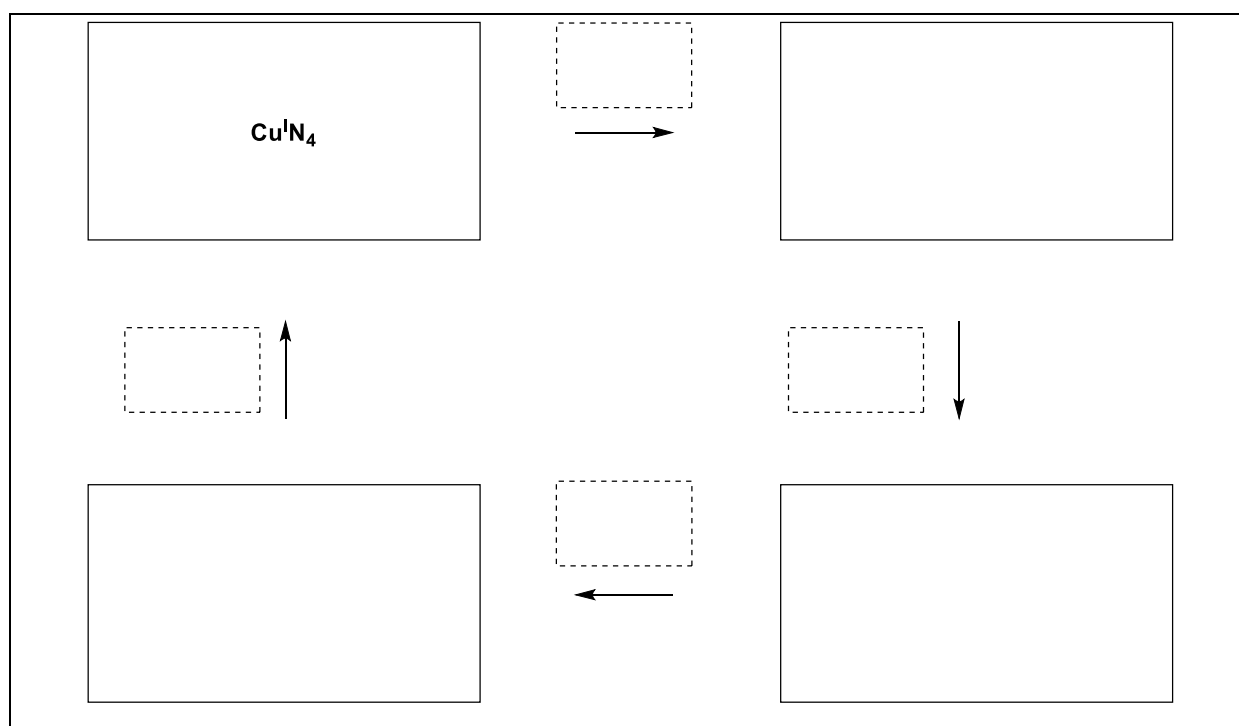
10. **Popunite** praznine upisivanjem broja ili stavljanjem štrika:

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  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ .

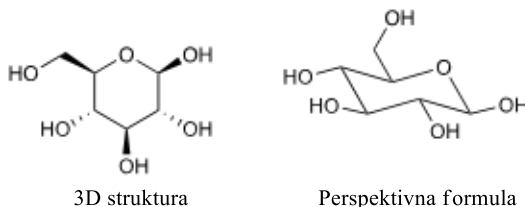
11. **Popunite** pravougaonike oivičene punom linijom sa skraćenicom kompleksa o kojima je bilo riječi na Slici 2 i **dovršite** zadate sekvence upisivanjem u pravougaonike koji su oivičeni isprekidanim linijama sledeće oznake:  (rotacija);  $+e^-$ ;  $-e^-$ , kako bi se u sistemu postigla elektrohemijska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



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

## ZadatakT8: Identifikacija i sinteza inozitola

U ovom zadatku, definisaćemo “3D strukturu” i “perspektivnu formulu” kao što je to prikazano na primjeru  $\beta$ -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.

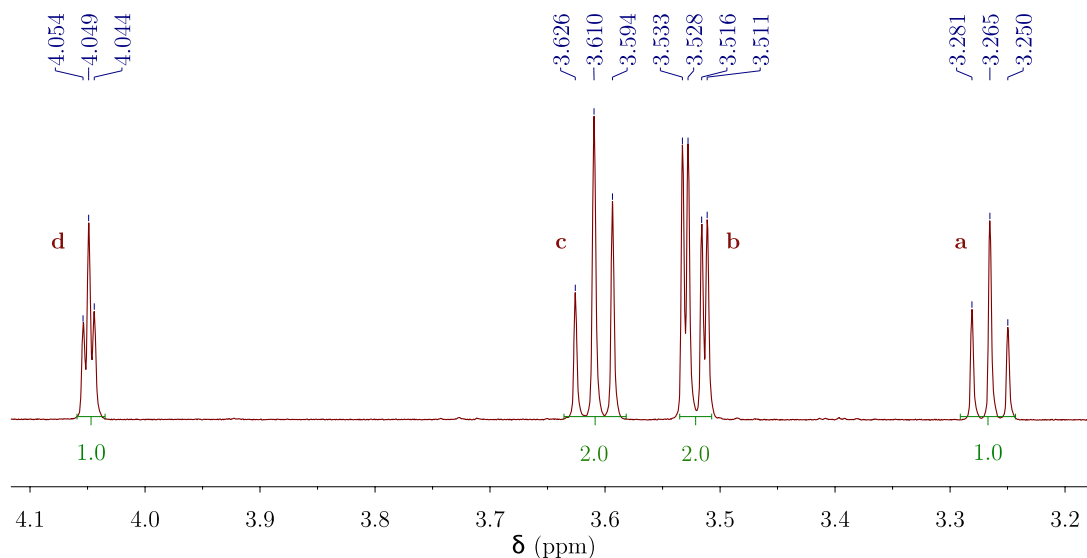
### Struktura *mio*-inozitola

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.

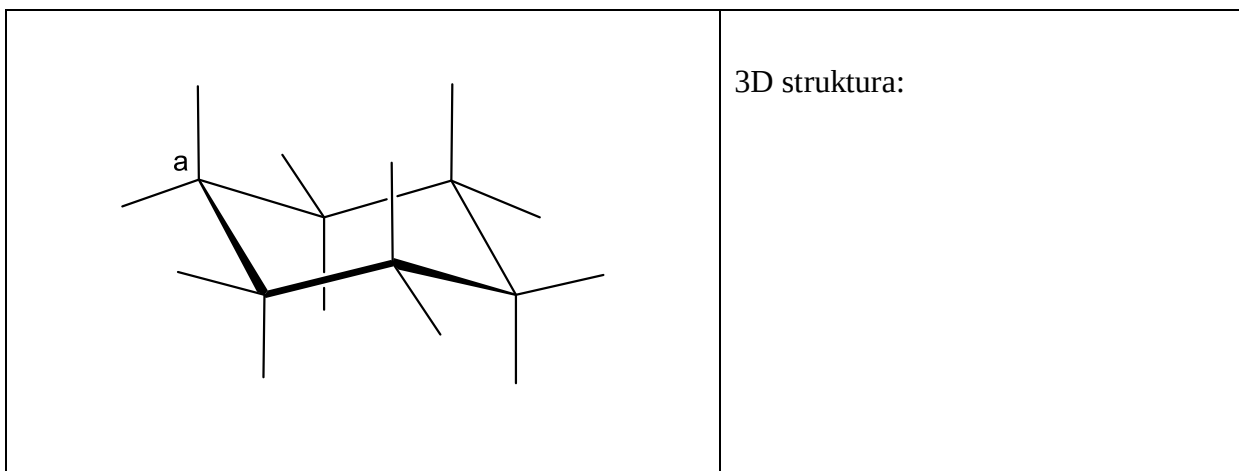
Mi ćemo ovdje proučavati strukturu posebnog inozitola, koji se naziva *mio*-inozitol. Dominantan je samo jedan od njegovih konformacija stolice i njegova struktura se može izvesti iz  $^1\text{H}$  NMR-spektra. Pomenuti spektar je dobijen snimanjem na 600 MHz u  $\text{D}_2\text{O}$ . Nijedan drugi signal 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  $^1\text{H}$  NMR spektru.

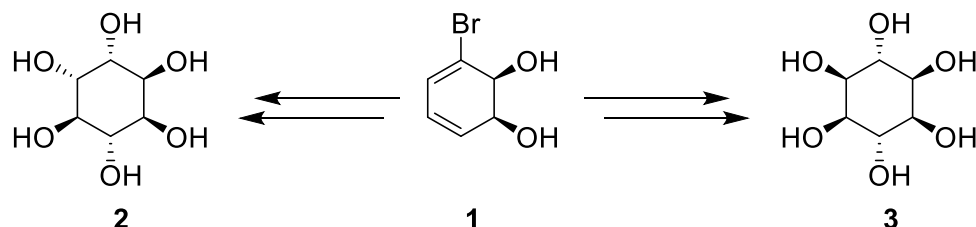
4. Na osnovu broja i integracije signala protona, **navedite** broj ravni simetrije koja/koje postoji/postoje u ovom molekulu.

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

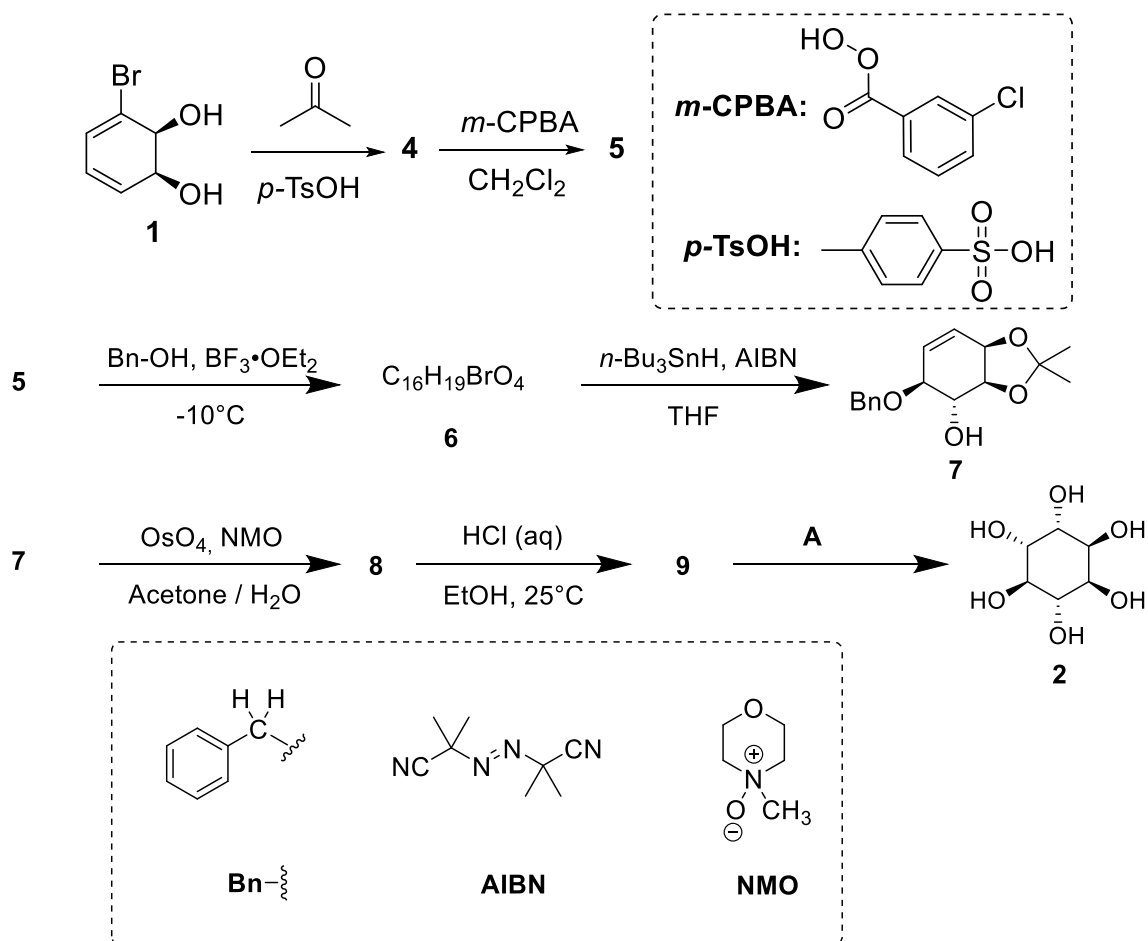
Za medicinske primjene, značajno je sintetisati neke inozitol-fosfate na velikoj skali. Mi ćemo proučavati sintezu inozitola **2**, polazeći od bromdiola **1**.



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

- ☐ enantiomeri  
☐ epimeri  
☐ diastereoizomeri  
☐ atropoizomeri

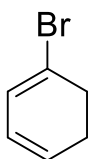
Inozitol **2** se može dobiti iz jedinjenja **1** u 7 koraka.



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**.

|          |          |
|----------|----------|
| <b>8</b> | <b>9</b> |
|----------|----------|

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

- ☐ H<sub>2</sub>, Pd/C  
☐ K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF  
☐ HCOOH, H<sub>2</sub>O  
☐ BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

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**

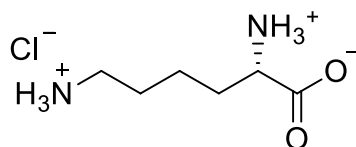


| Zadatak | Pitanje  | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6  | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | Ukupno |
|---------|----------|---|---|---|---|---|----|---|---|---|----|----|----|----|--------|
| T9      | Bodovi   | 2 | 2 | 4 | 3 | 2 | 17 | 1 | 1 | 2 | 4  | 2  | 2  | 2  | 44     |
| 7%      | Rezultat |   |   |   |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

## 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-hidrohlorid**

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: |
| <input type="checkbox"/> R<br><input type="checkbox"/> S |                          |

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

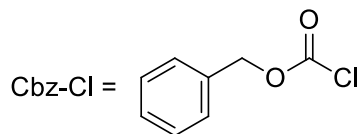
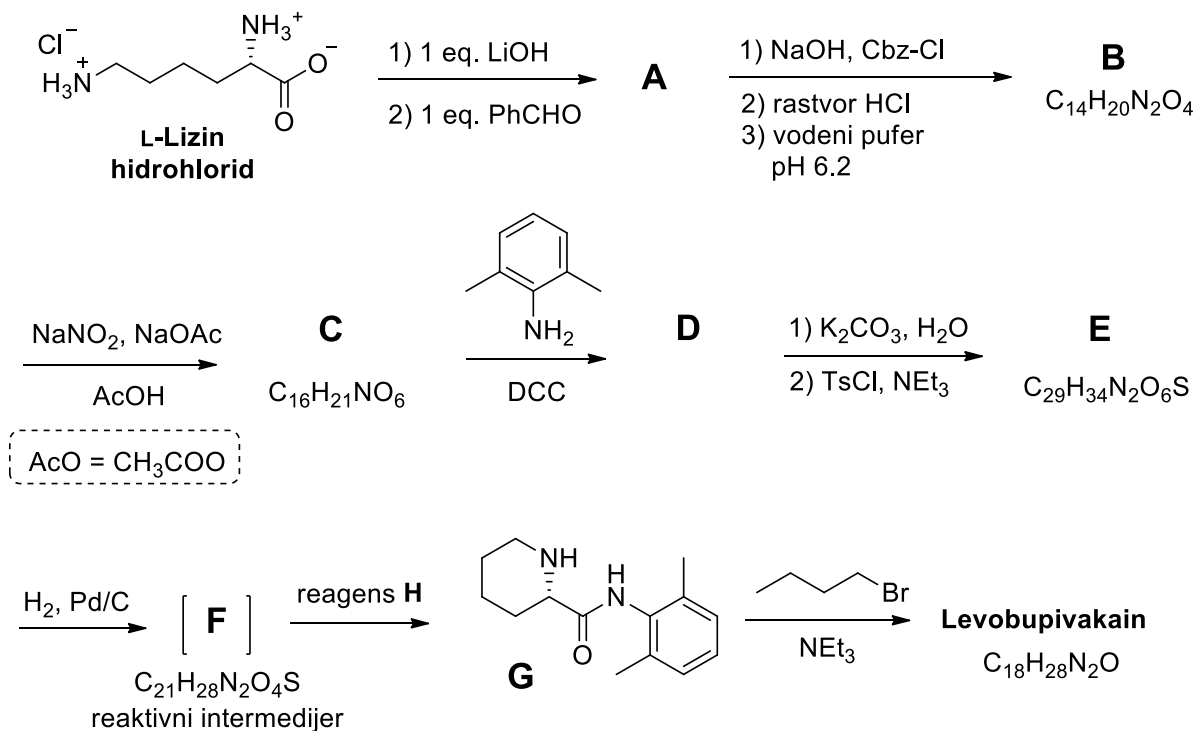
- ☐ Sve prirodne L-amino kiseline su levorotatorne.  
☐ Prirodne L-amino kiseline mogu biti levorotatorne ili desnorotatorne.  
☐ Sve prirodne L-amino kiseline su (S).  
☐ Sve prirodne L-amino kiseline su (R).

Katkad, mi želimo da učinimo reaktivnom samo jednu amino-grupu u L-lizinu.  $\text{Cu}^{2+}$  - 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  $\text{NH}_2$  grupa.

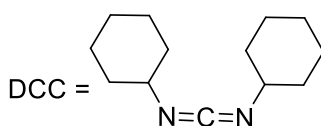
3. Smatrajući da se L-lizin ponaša kao bidentatni ligand i da su dva molekula L-lizina sposobna da koordinuju jedan  $\text{Cu}^{2+}$ -jon u prisustvu vodenog rastvora hidroksida, **nacrtajte** strukturu intermedijernog kompleksa.

Kompleks

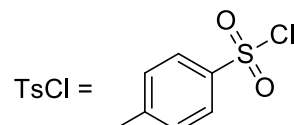
Na sreću, u sintezi levobupivakaina, koja je prikazana ispod, ista amino-grupa reaguje čak i bez prisustva  $\text{Cu}^{2+}$  - soli.



(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 stereochemiju.

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

7. Koja je uloga DCC-a u prevođenju jedinjenja **C**  $\rightarrow$  **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**:

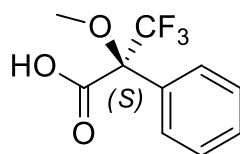
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> rastvor HCl                    | <input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

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

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

## Dio II.

Sinteza levobupivakaina 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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -amino-grupa lizina)?

- |                                                                                     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Dva diastereoizomera.                                      |
| <input type="checkbox"/> Četiri diastereoizomera.                                   |
| <input type="checkbox"/> Racemska smješa dva enantiomera.                           |
| <input type="checkbox"/> 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"><li><input type="checkbox"/> NMR spektroskopija.</li><li><input type="checkbox"/> Tečna hromatografija.</li><li><input type="checkbox"/> Masena spektrometrija.</li><li><input type="checkbox"/> UV-vis spektroskopija.</li></ul> |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|