

30. 05 – 31. 05. 2014. године

Београд и Нови Сад



NIS
GAZPROM NEFT

I Српска хемијска олимпијада

...I didn't say it would be easy... I just said it would be the truth...

Morpheus, Matrix



Name:

Code:

	1																	18				
1	1 1.00794 H 0.28																	2 4.00260 He 1.40				
2	3 6.941 Li	4 9.01218 Be															13 5 10.811 B 0.89	14 6 12.011 C 0.77	15 7 14.0067 N 0.70	16 8 15.9994 O 0.66	17 9 18.9984 F 0.64	18 10 20.1797 Ne 1.50
3	11 22.9898 Na	12 24.3050 Mg															13 26.9815 Al	14 28.0855 Si 1.17	15 30.9738 P 1.10	16 32.066 S 1.04	17 35.4527 Cl 0.99	18 39.948 Ar 1.80
4	19 39.0983 K	20 40.078 Ca	21 44.9559 Sc	22 47.867 Ti 1.46	23 50.9415 V 1.33	24 51.9961 Cr 1.25	25 54.9381 Mn 1.37	26 55.845 Fe 1.24	27 58.9332 Co 1.25	28 58.6934 Ni 1.24	29 63.546 Cu 1.28	30 65.39 Zn 1.33	31 69.723 Ga 1.35	32 72.61 Ge 1.22	33 74.9216 As 1.20	34 78.96 Se 1.18	35 79.904 Br 1.14	36 83.80 Kr 1.90				
5	37 85.4678 Rb	38 87.62 Sr	39 88.9059 Y	40 91.224 Zr 1.60	41 92.9064 Nb 1.43	42 95.94 Mo 1.37	43 (97.905) Tc 1.36	44 101.07 Ru 1.34	45 102.906 Rh 1.34	46 106.42 Pd 1.37	47 107.868 Ag 1.44	48 112.41 Cd 1.49	49 114.818 In 1.67	50 118.710 Sn 1.40	51 121.760 Sb 1.45	52 127.60 Te 1.37	53 126.904 I 1.33	54 131.29 Xe 2.10				
6	55 132.905 Cs	56 137.327 Ba	57-71 La-Lu	72 178.49 Hf 1.59	73 180.948 Ta 1.43	74 183.84 W 1.37	75 186.207 Re 1.37	76 190.23 Os 1.35	77 192.217 Ir 1.36	78 195.08 Pt 1.38	79 196.967 Au 1.44	80 200.59 Hg 1.50	81 204.383 Tl 1.70	82 207.2 Pb 1.76	83 208.980 Bi 1.55	84 (208.98) Po 1.67	85 (209.99) At	86 (222.02) Rn 2.20				
7	87 (223.02) Fr	88 (226.03) Ra 2.25	89-103 Ac-Lr	104 (261.11) Rf	105 (262.11) Db	106 (263.12) Sg	107 (262.12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Uut	114 (289) Fl	115 (288) Uup	116 (292) Lv	117 (294) Uus	118 (294) Uuo				
		57 138.906 La 1.87	58 140.115 Ce 1.83	59 140.908 Pr 1.82	60 144.24 Nd 1.81	61 (144.91) Pm 1.83	62 150.36 Sm 1.80	63 151.965 Eu 2.04	64 157.25 Gd 1.79	65 158.925 Tb 1.76	66 162.50 Dy 1.75	67 164.930 Ho 1.74	68 167.26 Er 1.73	69 168.934 Tm 1.72	70 173.04 Yb 1.94	71 174.04 Lu 1.72						
		89 (227.03) Ac 1.88	90 232.038 Th 1.80	91 231.036 Pa 1.56	92 238.029 U 1.38	93 (237.05) Np 1.55	94 (244.06)) Pu 1.59	95 (243.06) Am 1.73	96 (247.07) Cm 1.74	97 (247.07) Bk 1.72	98 (251.08) Cf 1.99	99 (252.08) Es 2.03	100 (257.10) Fm	101 (258.10) Md	102 (259.1) No	103 (260.1) Lr						

Задатак 1

А	Б	В	Г	Д	Ђ	Е	Ж	7,5%
8	1	2	6	4	2	2	4	29

Ситне, али битне: неколико експеримената који су променили свет

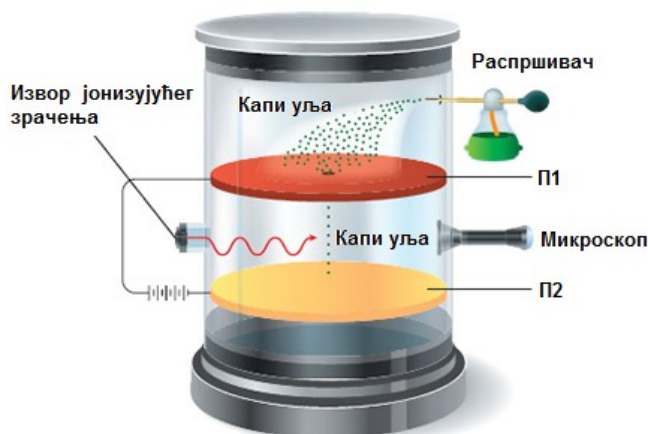
Експеримент 1.

Миликен (Нобелова награда 1923. год.) је успео да одреди минимално наелектрисање које може да носи нека честица (МН; овако мале количине наелектрисања се дискретно мења - у малим пакетима). У експерименту сличном Миликеновом, ситне капи уља ($\rho = 0,886 \text{ gcm}^{-3}$), добијене специјалним распршивачем, су увођене у простор између различито наелектрисаних плоча (слика 1; плоче П1 и П2) где су јонизовне помоћу Х-зрака. Капљице су посматране микроскопом. Подешавањем напона између наелектрисаних плоча постигнуто је да поједине капи мирују у тачно одређеном простору који је посматран микроскопом (табела 1).

Табела 1.

	U (V)*		U (V)
Кап 1	66,90	Кап 3	26,76
Кап 2	14,87	Кап 4	44,60

* U је напон између плоча при коме је кап мировала у одређеном положају; растојање између плоча је било 0,5 cm

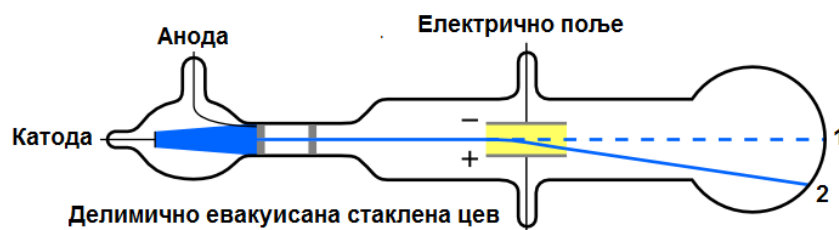


Слика 2.

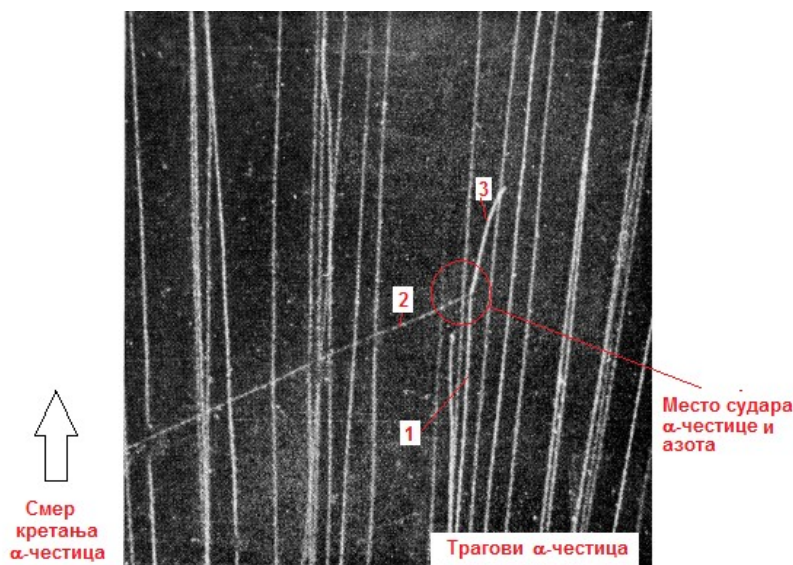
А) Одредите МН узимајући у обзир податке дате у табели 1. Претпоставите да су све капи правилног сферног облика и истих димензија ($r = 0,49 \text{ }\mu\text{m}$) и да се честице налазе у хомогеном електричном пољу јачине E , које је настало услед разлике у напону на плочама П1 и П2 ($E = U/d$, $F_e = qE$; E -јачина електричног поља, U -напон, d -растојање, q -наелектрисање честице).

Експеримент 2.

Томпсон (Нобелова награда 1906. год.) је направио стаклену цев (слика 2) у коју је поставио две електроде (катода и анода). Након што је цев делимично евакуисао, генерисао је висок напон између електрода. Ово је резултовало настајањем зеленог зрака који се простирао од катоде (катодни зрак), пролазио кроз рупу на аноди и на крају падао у положај 1 на супротном крају стаклене цеви. Међутим, уколико овај зрак на свом путу пролази кроз електрично поље, он скреће и пада на положај 2. Томпсон је утврдио да природа овог зрака не зависи од врсте материјала од које је направљена катода и да се зрак састоји од честица А за које је апсолутна вредност односа масе и наелектрисања једнака $1,76 \cdot 10^8 \text{ Cg}^{-1}$.



Слика 2.



Слика 3.

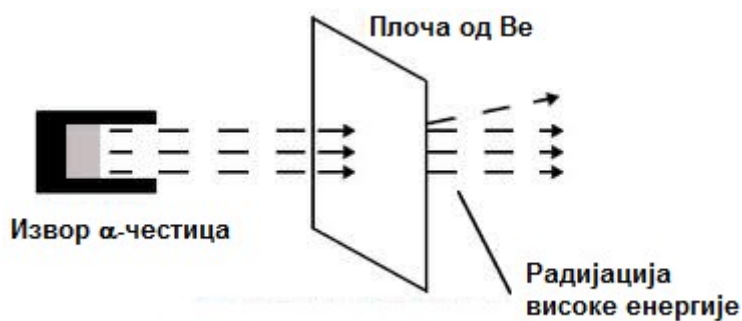
Б) Одредите од које врсте честица се састоји катодни зрак ако знате да оне носе минимално наелектрисање (МН)?

В) Израчунајте масу честица А. Уколико нисте урадили питање под А), узмите да елементарно наелектрисање износи $9,1 \cdot 10^{-20}$ С.

Експеримент 3.

Радерфорд (Нобелова награда 1908. год.) је вршио експеримент у коме је зрак α -честица пропуштао кроз комору са азотом. У овако индукованој нуклеарној реакцији (тзв. вештачка трансмутација; прва документована нуклеарна реакција) настали су производи Б (брза честица) и Ц („снимак“ реакције је приказан на слици 3; видљиве су само наелектрисане честице). Притом, није свака α -честица индуковала реакцију. Место „успешног“ судара (оног који је резултовао реакцијом) α -честице и језгра азота (${}^7\text{N}^{14}$) је на слици 3 заокружено. Честица Б је у хемијском смислу веома реактивна. У реакцији Б са водом настаје хемијска врста за коју је $\text{pK}_a = -1,74$.

Г) Одредите структуру и напишите реакцију настајања производа Б и Ц ако знате да је апсолутна вредност наелектрисања производа Б била бројчано једнака апсолутној вредности наелектрисања честице А (експеримент 1), али је његова маса била око 2000 пута већа. Напишите једначину реакције честице Б са водом. Предложите порекло трагова 1-3 видљивих на слици 3. Како би могли да објасните алтернативни исход експеримента у коме би била детектована 4 трага повезана са местом судара?



Слика 4.

Експеримент 4.

У још једном веома познатом експерименту, Радерфорд је зраком α -честица бомбардовао плочу направљену од ${}^9_4\text{Be}$ (слика 4). Притом је дошло до настанка продорне радијације високе енергије. Многи познати физичари су проучавали ово зрачење, а то од којих се честица оно састоји коначно је утврдио Чедвик (Нобелова награда 1935. год.). Потврђено је да електромагнетно поље нема никаквог утицаја на правац кретања ових честица (Д) и да је њихова маса износила $939,565 \text{ MeV}/c^2$ (ово је јединица која се често користи у нуклеарној хемији). Касније је утврђено да ова честица подлеже β^- распаду (време полу-распада слободне честице Д је 10,3 минута).

Д) Која честица је настала у Радерфордовом експерименту? Напишите одговарајућу нуклеарну реакцију.

Ђ) Колика је маса (у грамима) честице Д из Радерфордовог експеримента? ($1 \text{ J} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ eV}$).

Е) Напишите једначину β^- распада честице Д. Уколико нисте урадили питање Д) напишите реакцију β^+ распада ${}^{23}_{12}\text{Mg}$.

Ж) У експерименту E1 (лабораторија 1) је генерисано укупно N_{O1} честица Д, а у експерименту E2 (лабораторија 2) је генерисано N_{O2} честица Д? Колико сати раније су истраживачи из лабораторије 1 започели свој експеримент ако је у неком тренутку t_1 након експеримента E2 број честица које потичу из оба експеримента изједначен?

Задатак 2

а	б	в	г	д	ђ	е	7,5%
2	2	4	4	5	6	4	27

Неколико једноставних смеша

У многим процесима имамо мање или више сложене смесе, тако да није увек лако предвидети рН. У овом задатку треба израчунати рН неколико једноставних смеша.

а) Колики је рН раствора направљеног растварањем $0,100 \text{ mol}$ хлороводоничне и $0,100 \text{ mol}$ бромоводоничне киселине у води до укупне запремине од $1,00 \text{ dm}^3$.

.

б) Колики је рН раствора направљеног растварањем $0,0100 \text{ mol}$ хлороводоничне и $0,0100 \text{ mol}$ сирћетне киселине у води до укупне запремине од 100 cm^3 .

в) Колики је рН раствора направљеног растварањем $0,100 \text{ mol}$ хлороводоничне и $0,100 \text{ mol}$ дифлуорсирћетне киселине у води до укупне запремине од $1,00 \text{ dm}^3$.

г) Колики је рН раствора направљеног растварањем $1,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ винске и $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol}$ хлороводоничне киселине у води до укупне запремине од $1,00 \text{ dm}^3$.

д) Колики је рН раствора направљеног растварањем $1,00 \times 10^{-7} \text{ mol}$ хлороводоничне и $1,00 \times 10^{-7} \text{ mol}$ сирћетне киселине у води до укупне запремине од $1,00 \text{ dm}^3$.

.

ђ) Колики је рН раствора направљеног растварањем 0,100 mol хлороводоничне киселине, 0,100 mol фосфорне киселине и 0,100 мол дикалијум-хидрогенфосфата у води до укупне запремине од 1,00 dm³.

е) Колики је рН раствора направљеног растварањем 0,100 mol хлороводоничне киселине, и 0,100 mol динатријум-тартарата у води до укупне запремине од 1,00 dm³.

$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,75 \times 10^{-5}$, $K(\text{CHF}_2\text{COOH}) = 5,75 \times 10^{-2}$, $K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,11 \times 10^{-3}$,
 $K_2(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,34 \times 10^{-8}$, $K_3(\text{H}_3\text{PO}_4) = 4,20 \times 10^{-13}$, $K_1(\text{винске}) = 9,10 \times 10^{-4}$, $K_2(\text{винске}) = 4,30 \times 10^{-5}$.

Задатак 3

1	2	3	7,5%
6	12	12	30

Мало неорганске хемије...

1. Узорак од 600 mg непознатог белог једињења растворен је у води. Добијени раствор је био кисео, а за његову титрацију је било потребно 5,0 mmol NaOH. У титровани раствор додат је раствор добијен растварањем 6,0 mmol баријум-хромата у вишку киселине. Одмах се градио бели талог, а када је смеша неутралисана, наградио се и жути талог. Комбиновани талози су профилтрирани, испрани и третирани вишком разблажене сумпорне киселине, при чему се растворио само жути талог. У смеси је додат вишак калијум-јодида. Ослобођени тријодид је отитрован раствором тиосулфата, при чему је било потребно 3,0 mmol овог раствора. Које је било полазно једињење?

2. Када се раствор цинк-нитрата концентрације $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$ засити гасовитим водоник-сулфидом при рН вредностима изнад 1,0, таложи се цинк-сулфид. Ако раствор цинк-нитрата ($0,01 \text{ mol dm}^{-3}$) уједно садржи и $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ цијанидних јона, цинк-сулфид се неће таложити ако рН није веће од 9,0. Израчунати вредност константе дисоцијације јона $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. (Други подаци нису потребни.)

3. Чврсти калцијум-хидроксид и калцијум-сулфат су стављени у контакт са нешто воде на 0 °C. Дозвољено је да се успостави равнотежа. На основу података датих у табели ниже, одредити концентрације калцијумових, хидроксидних и сулфатних јона у засићеном раствору.

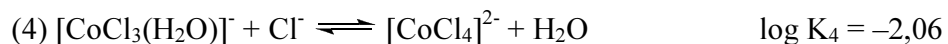
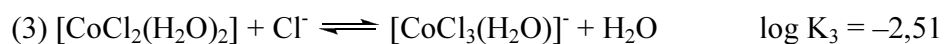
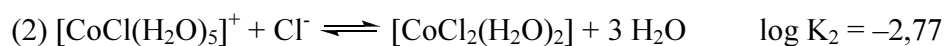
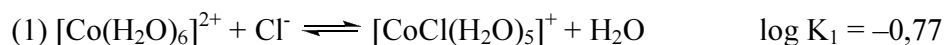
Растворљивост у води на 0 °C (g/100 g H ₂ O)	
Ca(OH) ₂	0,1850
CaSO ₄	0,1752

Задатак 4

1	2	3	4	5	6	7,5%
4	2	4	4	6	4	24

Шарена хемија кобалта

Када се со кобалта(II) раствори у води добија се ружичаст $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ јон. По додатку вишка хлороводоничне киселине долази до стварања плавог $[\text{CoCl}_4]^{2-}$. Разлика у бојама сродних комплекса кобалта(II) објашњава се различитим геометријама комплексних јона. Поменути процес промене боје одвија се ступњевито:



1) Ако неки раствор у равнотежи садржи 0,561 М $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ и 2,05 М Cl^- , колико износи равнотежна концентрација $[\text{CoCl}_4]^{2-}$?

Ова реакција се често користи за демонстрацију Ле Шателеовог принципа: како ефекта промене концентрације одговарајућих врста, тако и ефекта промене температуре. Како би се демонстрирао ефекат промене температуре припреми се раствор у којем је $[\text{Cl}^-]_0/[\text{Co}^{2+}]_0 \approx 50$, при чему је овај раствор на собној температури ружичаст. Загревањем на око 50 °C раствор мења боју у плаво.

2) Узрок овоме је вредност промене енталпије једне од равнотежа (1) – (4). Која је то равнотежа?

Вант Хофова једначина омогућава одређивање промене енталпије реакције помоћу података о зависности константе равнотеже од температуре. Један од облика Вант Хофове једначине је:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + c_1$$

где је c_1 константа. Промена $\Delta_r H^\circ$ при промени температуре углавном је мала и може се занемарити. За одређивање промене енталпије једне од претходно поменутих равнотежа, користи се следећа метода: припреми се серија раствора кобалта(II) и хлорида, таквог састава да у моменту промене боје важи следећа апроксимација за константу равнотеже:

$$K = c_2 \cdot [\text{Cl}^-]_0$$

где је c_2 константа. Затим се раствори загревају док се визуелно не уочи промена боје и тада се очита температура. У једном експерименту добијени су следећи резултати:

Узорак	$t_{\text{промене боје}} / ^\circ\text{C}$	$[\text{Cl}^-]_0 / \text{M}$
1	50,2	0,219
2	38,2	0,194

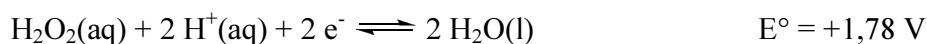
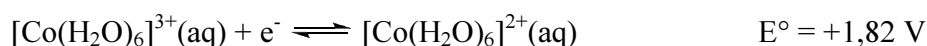
3) Израчунајте промену енталпије одговарајуће равнотеже помоћу Вант Хофове једначине без примене графичких метода.

Претходно наведену апроксимацију константе равнотеже омогућила је чињеница да је главни апсорпциони максимум плавог комплекса (на 655 nm) много већи него апсорпциони максимум ружичастог комплекса (на 513 nm), што значи да се чак и мала количина плавог комплекса може приметити. Међутим, на 513 nm оба комплекса имају врло сличне моларне апсорптивности (ϵ):

	$\epsilon_{513 \text{ nm}} / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$
плави комплекс	5,09
ружичасти комплекс	4,97

4) Колико би износила апсорбанција узорка на 513 nm који садржи 0,034 M плавог комплекса и 0,041 M ружичастог комплекса при дужини оптичког пута од 1,05 cm? Овај узорак није у равнотежи. Имајте на уму да је апсорбанција адитивна величина.

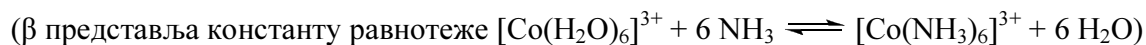
Приликом додатка вишка амонијака у раствор соли кобалта(II) добија се смеђ хексааминкобалт(II) јон. Ипак, чувени жућкасти комплекс хексааминкобалт(III)-хлорид чију структуру је утврдио још Алфред Вернер не може се добити на сличан начин јер кобалт(III)-хлорид није изолован, већ се овај комплекс добија оксидацијом хексааминкобалта(II). Познати су следећи подаци:



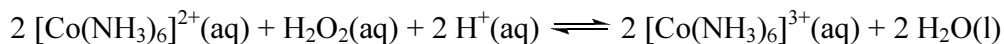
$$\log \beta([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}) = 4,9$$



$$\log \beta([\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}) = 33,7$$



5) Израчунајте стандардни електродни (редокс) потенцијал за реакцију наведену испод.



6) Колико ће износити електромоторна сила (ћелијски потенцијал) система при стандардним условима у моменту када је 99,9% хексааминкобалта(II) оксидовано у хексааминкобалт(III), при равнотежној концентрацији водоник-пероксида од 0,050 М и $pH = 4,50$? Претпоставити да су коефицијенти активности свих јона једнаки јединици. Можете користити $\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 59,2 \text{ mV}$. Уколико нисте израчунали стандардни редокс потенцијал реакције, можете користити вредност од $E^\circ = +0,98 \text{ V}$.

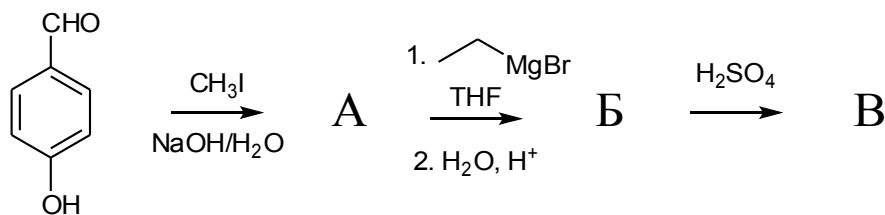
Задатак 5

1	2	3	4	5	7,5%
7	8	6	4	10	35

Добра и лоша хемија у чашици пића

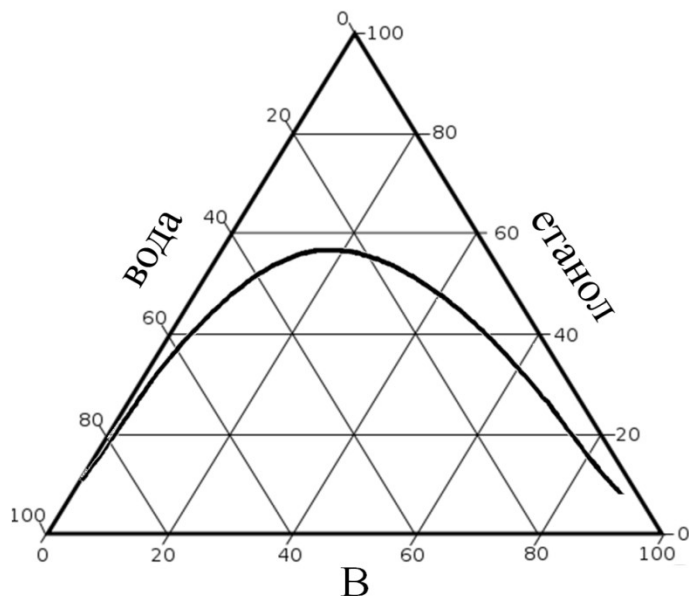
Приликом разблаживања неких алкохолних пића, као што су узо и апсинт, долази до појаве која се популарно назива узо ефектом: полазећи од бистрог раствора пића, додатком воде ствара се микроемулзија беличасте боје (слика десно).

Ову појаву код пића узо највећим делом узрокује нерастворно у води једињење В које се налази у етарском уљу биљке анис, која се користи као арома. Једињење В може се добити следећим синтетским путем:



- 1) Написати структурне формуле А, Б и В. У случају В, написати доминантни дијастереоизомер.

Трокомпонентна смеша етанол–вода–супстанца В добро је проучена. Доле је дат фазни дијаграм ове смеше на 25 °С.



(Напомена: Осе представљају количинске проценте компонената.)

На 25 °С, све три компоненте су течне, а њихове густине су: $\rho(\text{етанол}) = 0,79 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{вода}) = 1,00 \text{ g/cm}^3$ и $\rho(\text{В}) = 1,00 \text{ g/cm}^3$.

Постоји неколико начина производње узоа међусобно различитих по броју и садржају интермедијерних смеша алкохола ароматизованог супстанцом В и воде.

Производња узоа у новоотвореној дестилерији „Νόβι Σανт“ обавља се на врло чудан начин, уз помоћ неколико смеша, од којих су четири наведене испод. Ако су испод наведени садржаји смеша, утврдите за сваку смешу да ли ће микроемулзија бити присутна или не на 25 °С. Претпоставити да су сви раствори идеални, тј. да су запремине компоненти адитивне. Уколико нисте идентификовали једињење В из дела 1), можете користити молекулску формулу $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ за ваше одговоре.

смеша	састав	микроемулзија?
смеша за обогаћивање ароме	29,6 mL једињења В у 85,0 mL апсолутног етанола	ДА НЕ
интермедијерна меша 1: претходни ток дестилације помешан са разблаженим алкохолом	35,1 mL једињења В у 212,8 mL 71,8% (запреминских) етанола	ДА НЕ
интермедијерна меша 2: главни ток дестилације након прве дестилације и „вештачке“ ароматизације	11,2 L етанола, 1,26 L воде и 3,48 L супстанце В	ДА НЕ
интермедијерна меша 3: претпоследња меша	9,27 L етанола, 3,47 L воде и 3,91 L супстанце В	ДА НЕ

Исти ефекат може се приметити и при разблаживању алкохолног пића апсинт. Иако је данас популаран, апсинт је био забрањен у већини земаља током двадесетог века због наводних нежељених појава, а врло често је представљан као психоактивни изазивач зависности. Ово се приписивало монотерпену тујону присутном у пићу. Међутим, новија истраживања су показала да су те тврдње преувеличане и да апсинт има дејство као и остала јака алкохолна пића.

Каснија истраживања пронашла су потенцијални узрок нежељених појава који су некадашњи потрошачи апсинта искусили. Неки произвођачи користили су соли бакра како би појачали карактеристичну плавичасто-зелену боју овог пића. Анализиране су три сачуване флаше француског апсинта из 1903. године. Након отклањања интерферирајућих јона и по додатку одговарајућег таложног средства, овај метал је квантитативно исталожен у облику смеше оксида и хидроксида и приступљено је јодометријском одређивању метала.

Стандардни раствор натријум-тиосулфата припремљен је на следећи начин. Одмерена је на техничкој ваги прописана маса натријум-тиосулфата пентахидрата, која је затим растворена у 250 cm^3 дестиловане воде, а тај раствор је остављен да стоји неколико дана у тамној боци. Тај раствор је коришћен за титровање аликвота који су садржали $8,00\text{ cm}^3$ стандардног раствора калијум-дихромата, 6 cm^3 10% раствора калијум-јодида (у вишку) и 2 cm^3 концентроване хлороводоничне киселине, а као индикатор коришћен је скроб. Стандардни раствор калијум-дихромата претходно је припремљен одмеравањем $0,1177\text{ g}$ чврсте соли, преношењем у нормални суд од 50 cm^3 и допуњавањем до црте. Просечни утрошак титрационог средства износио је $7,03\text{ cm}^3$.

Колико износи концентрација раствора натријум тиосулфата стандардизованог на овај начин?

Добијени талог који садржи бакар растворен је у 6 М азотној киселини уз загревање. Затим је додата концентрована сумпорна киселина и загревање настављено до издвајања густих белих пара сумпор(VI)-оксида (ово је знак да је сва азотна киселина уклоњена – азотна киселина оксидује јодид и тиме интерферира у титрацији). Након тога је рН подешен концентрованим амонијаком, 3 М сумпорном киселином и коначно додатком мало концентроване фосфорне киселине. Добијени раствор је квантитативно пренет у нормални суд од 250 cm^3 и допуњен до црте. За титрацију аликвота од $10,00$

cm³ утровошено је у просеку 14,89 cm³ стандардног раствора тиосулфата уз скроб као индикатор.

Колики је садржај бакра у mg по L овог апсинта, ако је запремина пића у три анализиране флаше износила 2,05 L? Уколико нисте одредили концентрацију стандардног раствора натријум-тиосулфата из дела 3), можете користити вредност од 0,0500 M за ваше одговоре.

Други произвођачи отишли су и корак даље: како би постигли имитацију узо ефекта, додавали су антимон(III)-хлорид. Ова со подлеже хидролизи стварајући бело замућење. Међутим, хидролиза ове соли није толико једноставан процес. Испрва, у условима малих разблажења, ствара се нерастворно једињење Г које садржи 70,30% (масених) антимона. У условима великих разблажења, доминантни производ хидролизе је једињење Д. Ово једињење се користи за фeroелектрична истраживања, те је осмишљен начин за његову ефикаснију синтезу који се састоји из загревања једињења Е и антимон(III)-хлорида у вакууму на 75° C, приликом чега се као једини производ реакције добија једињење Д које садржи 76,34% антимона. Када се једињење Д загрева под аргоном на 460 °C, добија се једињење Ђ које садржи 79,78% антимона и паре антимон(III)-хлорида. Загревањем једињења Ђ на температурама изнад 500 °C добија се једињење Е које је стабилно чак и на температури од 1560 °C, на којој се налази у облику димера. У врелој води, главни производ хидролизе је једињење Е. Једињења Г–Е су стехиометријског састава и садрже антимон искључиво у оксидационом стању +3.

5) Написати емпиријске формуле једињења Г–Е.

Задатак 6

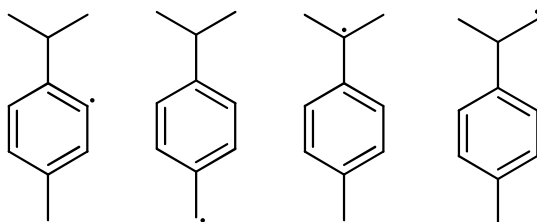
A	Б	В	Г	Д	Ђ	7,5%
5	3	2	4	5	7	26

„Прљава“ препаративна органска хемија

Смеша еквимоларних количина бензена, толуена, изопропилбензена и *терц*-бутилбензена је третирана раствором калијум-перманганата у великом вишку, под одговарајућим условима. Ток реакције је праћен анализом аликвота реакционе смеси, који су узорковани један за другим у одређеним временским размацима и који су пре анализе обрађени на одговарајући начин. У аликвоту Ал1, узетом непосредно након почетка реакције, су поред полазних супстанци детектовани бензил-алкохол и 2-фенил-2-пропанол. 2-Фенил-2-пропанола је било више. У аликвоту Ал2 су поред испред поменутих производа детектовани још и бензалдехид и ацетофенон. У аликвоту Ал3 узетом након 6 сати, су детектовани само бензен, *терц*-бутилбензен, бензоева и мравља киселина.

А) Израчунајте процентуални (масени) састав смеси органских једињења добијене након шесточасовне оксидације, ако знате да је одмерен укупно 1,0 g смеси полазних супстанци и под претпоставком да је реакција оксидације била квантитативна, без споредних органских производа.

Б) Имајући на уму резултате испред датог експеримента, поређајте следеће радикале по стабилности:



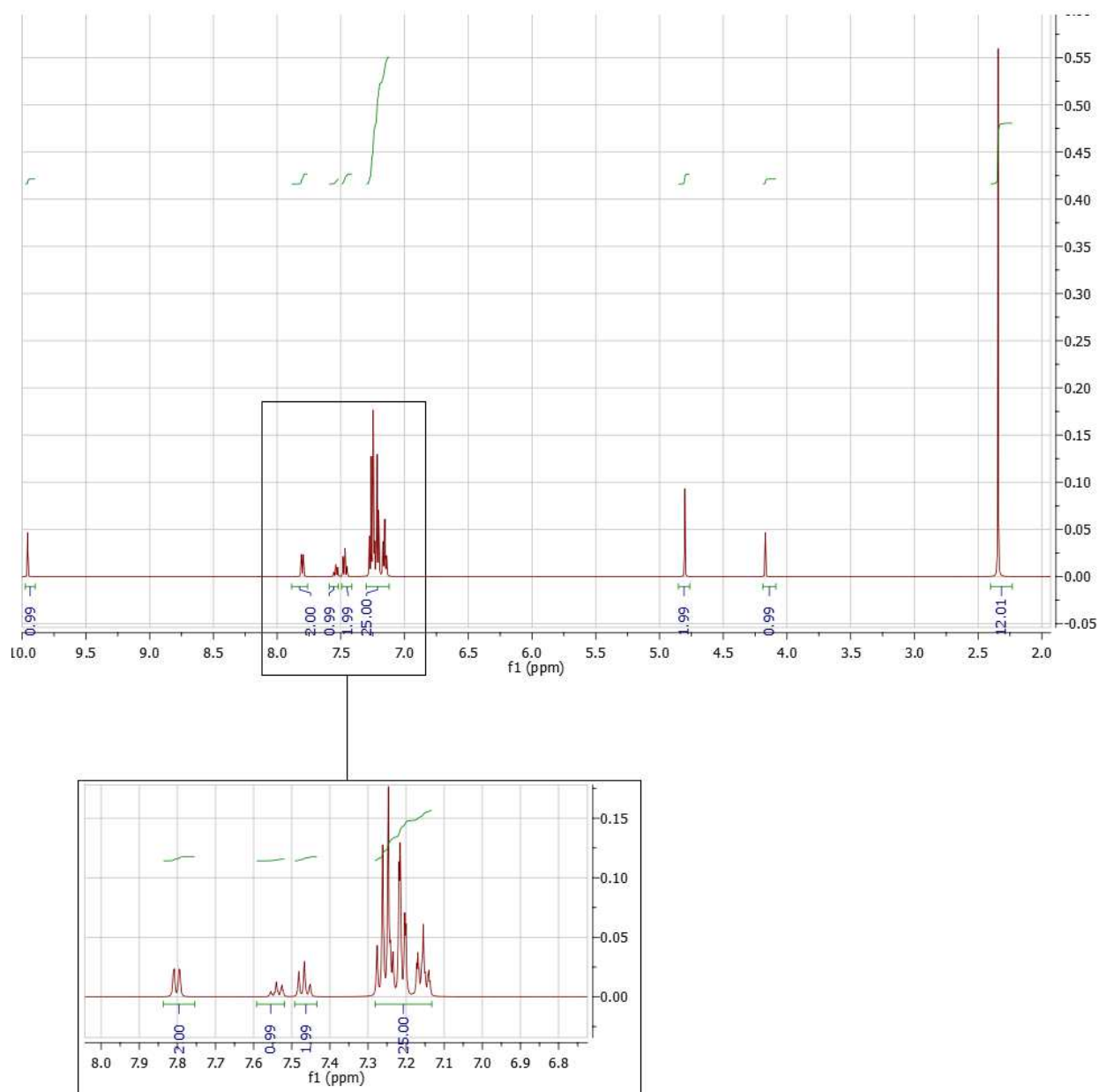
В) Оксидацијом *p*-цимена (1-изопропил-4-метилбензен) калијум-перманганатом под одговарајућим условима селективно се оксидује само једна алкил-група. Написати производ(е) поменуте реакције.

Г) Након реакције *p*-цимена калијум-перманганатом реакциони суд је тамно обојен. Притом, суд је тешко опрати само водом и детерџентом, а лако уколико се за прање искористи раствор водоник-пероксида. Напишите хемијску реакцију због које је ово могуће и напишите кратко објашњење. Предложите неко друго средство за уклањање затамњења са зидова суда. Ако је потребно напишите једначину реакције која објашњава ваш предлог.

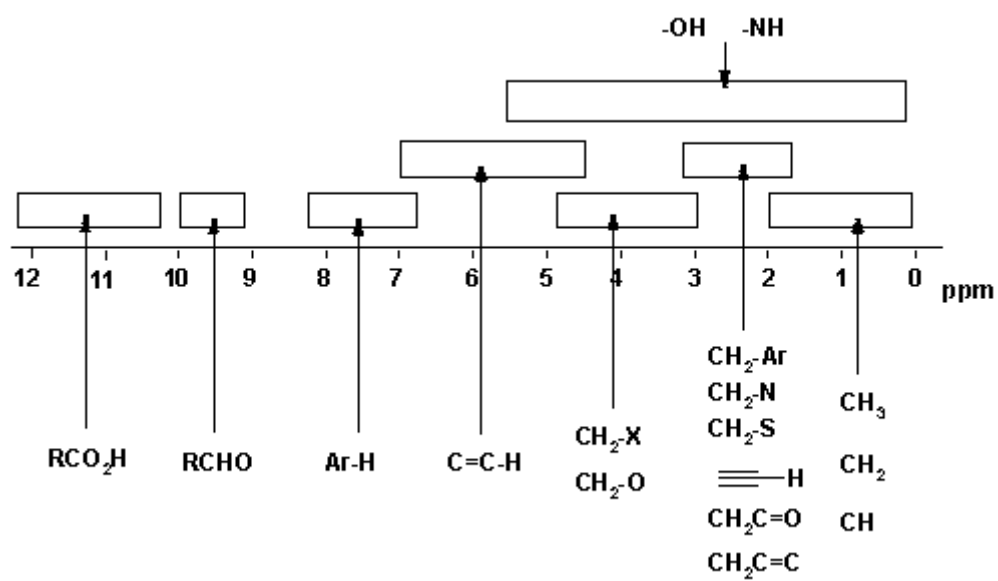
Д) Напишите и изједначите реакцију оксидације *p*-цимена калијум-перманганатом под неутралним условима. Узмите да је калијум-перманганата било у вишку.

Уколико нисте урадили питање под Б), напишите и изједначите реакцију оксидације смеше која се састоји од метанола, формалдехида и ацеталдехида (молски однос 1:1:1) калијум-перманганатом под неутралним условима.

Ђ) Смеша толуена (10 g) и одговарајуће количине калијум-перманганата, у 54,2% (маса по запремини) сирћетној киселини је загревана на 50 °С извесно време уз интензивно мешање. Након тога је издвојени талог профилиран и добро испран диетил-етром. Бистри филтрат је такође екстрахован диетил-етром. Сједињени диетил-етарски екстракти и испирак су добро испрани водом (одговарајући водени слој је садржао само сирћетну киселину). Након тога је етарски екстракт испиран 10% раствором натријум-хидроксида (упаравањем диетил-етра добијен је уљасти остатак А, масе 4,56 g). Алкални екстракт је закишељен и екстрахован диетил-етром (након упаравања етра заостао је бели кристални талог Б; након прекристализације је добијено укупно 6,47 g кристала Б). Спектар добијен ¹H NMR анализом остатка А је дат на слици 1 (утврђено је да је ово смеша 3 једињења: А₁, А₂, А₃; бројеви испод спектра приказују одговарајуће интеграле-односе површина испод сигнала). Напишите структурне формуле једињења А₁, А₂, А₃ и Б и одредите принос реакције(а) оксидације толуена. На слици 2 су дати карактеристични ¹H NMR опсези померања за језгара водоника у различитим хемијским окружењима.



Слика 1.



Слика 2.

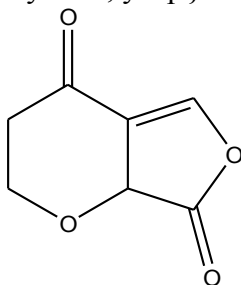
Задатак 7

Патулин	А	Б	В	Г	Д	Ђ	Е	Ж	З	Охр-А	в	7,5%
3	3	3	3	3	6	3	3	3	3	2	13	48

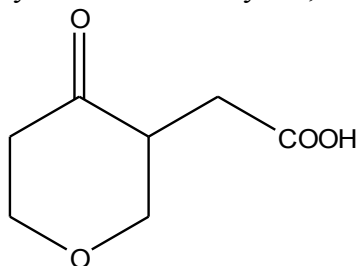
Природно је здраво?

Упркос распрострањеном мишљењу да су конзерванси у храни штетни по здравље, њихови штетни ефекти (уколико уопште постоје) неупоредиво су мањи од ефеката микроорганизама који се могу развити на намирницама. Гљивице могу да синтетишу екстремно токсичне микотоксине.

а) **Патулин** је микотоксин који биосинтетишу плесни из родова *Aspergillus*, *Penicillium* и *Byssoschlamys*. Обично се јавља у трулим јабукама и у производима од јабука. Није претерано јак отров, али истраживања су показала да је генотоксичан. Првобитно утврђена структура патулина, утврђена пре развитка спектроскопских метода, била је

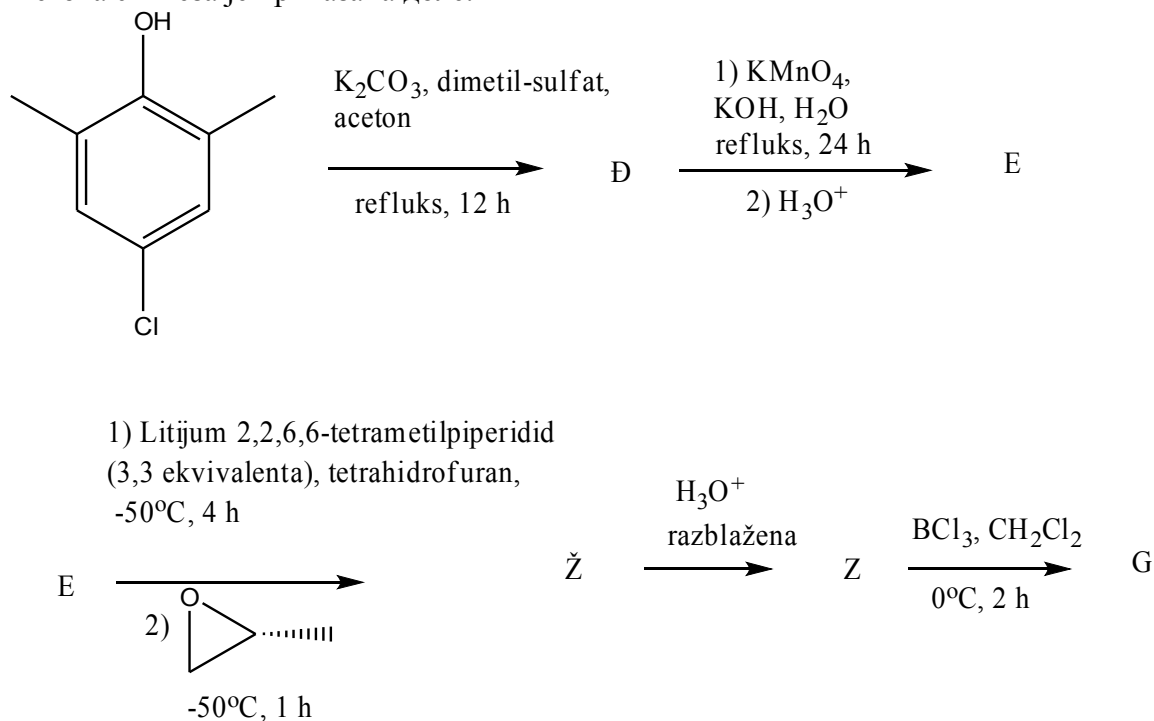


Каснији докази су показали да је наведена структура погрешна, иако је молекулска формула тачна. На пример, у инфрацрвеном спектру се јавља трака на 2,73 μm , која одговара О–Н вези. Патулин даје Толенсову и Фелингову реакцију. У реакцији са фенилхидразином у молском односу 1:1 гради патулин-фенилхидразон **А**. Не може да реагује са додатним молем фенилхидразина. Ако се патулин третира вишком тионилхлорида, добија се нестабилни производ **Б**, формуле $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{Cl}$, у којем се не јавља трака на 2,73 μm . У реакцији једног мола једињења **Б** са 2 мола водоника у присуству катализатора паладијум–баријум-сулфат, настаје једињење **В** формуле $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, које садржи једну $\text{C}=\text{C}$ везу (један мол водоника се троши на хидрогенолизу, тј. редукцију везе $\text{C}-\text{Cl}$). Једињење **В** при загревању са воденим раствором натријум-хидроксида у вишку реагује у молском односу 1:1, дајући со киселине чија је формула дата доле.

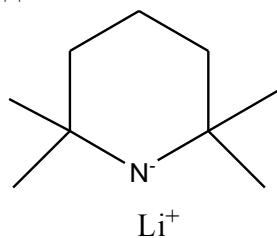


Напишите структурне формуле патулина, једињења **А**, **Б** и **В**.

б) **Охратоксин-А** је један је од најзаступљенијих микотоксина. Синтетишу га плесни из родова *Aspergillus* и *Penicillium*. Може се наћи у производима од житарица, кафи, сувом грождју, црном вину, свињетини. Доводи до оштећења бубрега. При киселој хидролизи даје два производа, охратоксин алфа (**Г**) и протонвани облик једињења **Д**. Том приликом се раскида само једна веза. Једињење **Г** има молекулску формулу $C_{11}H_9ClO_5$. Његова синтеза је приказана доле.



Литијум-2,2,6,6-тетраметилпиперидид је ненуклеофилна јака база, чија формула је дата доле.

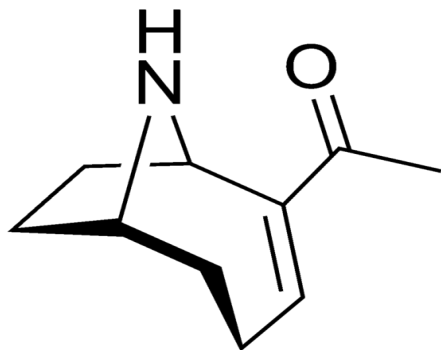


Његова улога је да доведе до депротоновања бензена у *орто*-положају у односу на карбоксилну групу. Улога бор-трихлорида у овој синтези је само да преведе метокси-групу у хидроксилну. У протонском NMR спектру једињења **Г** нема сигнала који потичу од алкенских водоникових атома.

Једињење **Д** улази у састав важних биолошких макромолекула. Једињење је амфотерно (pK_a вредности протонваног облика су $pK_1 = 1,83$, $pK_2 = 9,13$). У реакцији 1,00 g једињења **Д** са натријум-нитритом и разблаженом хлороводоничном киселином издваја се 136 cm^3 гаса (н.у.), док охратоксин-А са истим реагенсима не даје гас. У протонском NMR спектру снимљеном у D_2O , у алифатичној области спектра јављају се два сигнала, од којих ниједан није синглет.

Напишите структуре једињења **Г**, **Д**, **Ђ**, **Е**, **Ж** и **З**, као и охратоксина-А.

в) Често се јавља загађење вода цијанобактеријама, које могу да синтетишу јаке токсине. Један такав токсин је **анатоксин-А**, чија формула је приказана доле.



Колико асиметричних угљеникових атома садржи овај молекул? Одредите конфигурацију сваког од њих и јасно означите на структури. Одредите конфигурацију двоструке везе.

При форензичкој анализи тровања анатоксином-А проблем су његове брзе метаболичке трансформације, тако да он већ после једног дана нестаје из организма. Стога се обично детектују производи његовог метаболизма **И** и **Ј**. Једињење **И** у масеном спектру има молекулски јон масе 167, а једињење **Ј** 181. У ¹³C NMR спектру оба једињења јавља се само по један сигнал sp² хибридизованих угљеникових атома. Један од ова два метаболита је производ редуктивне трансформације анатоксина-А, а други је производ оксидативне трансформације анатоксина-А. Напишите структуре једињења **И** и **Ј**.

Задатак 8

A	Б	В	Г	Д	Ђ	Е	Ж	З	И	Ј	7,5%
2	2	6	3	3	3	3	5	2	4	3	36

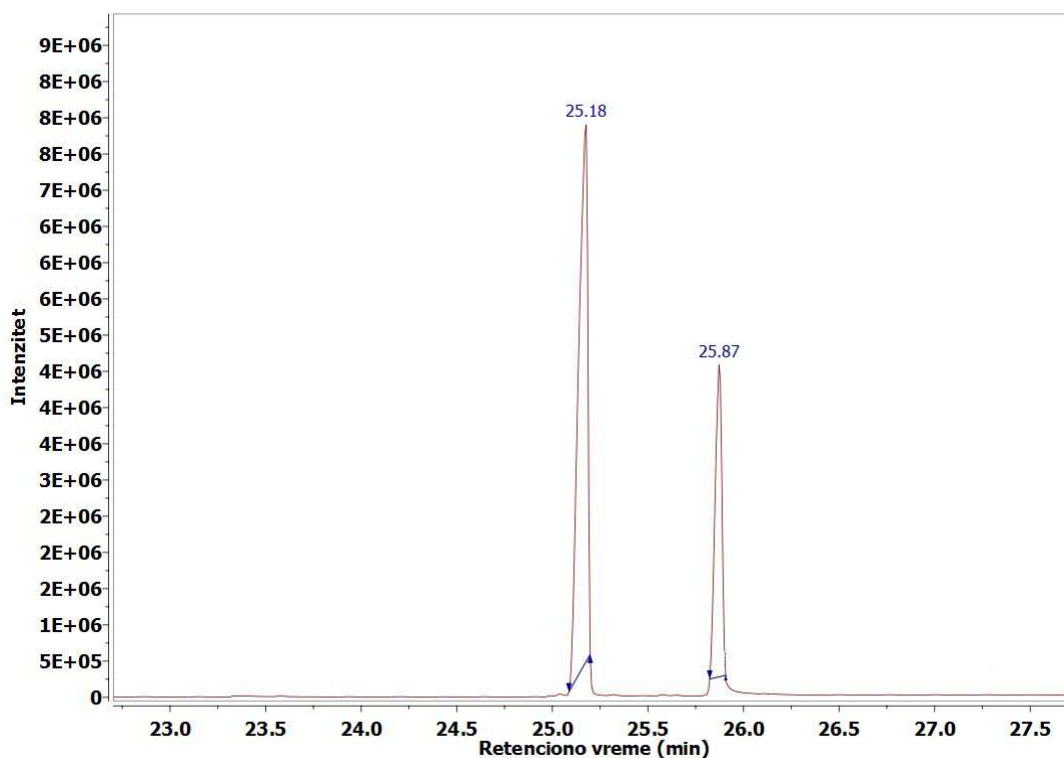
Као по лоју

Недавно је нађено да је ћелијска мембрана једног криофилног микроорганизма између осталог изграђена од триацилглицерола **A**. Покушано је да се овај триацилглицерол изолује из микроорганизма у чистом стању, међутим, добијен је узорак **Б** чија је анализа помоћу хроматографије на танком слоју показала да он осим овог триацилглицерола садржи и малу количину нечистоће **X**.

Експеримент 1

У циљу одређивања структуре триацилглицерола **A** поменути узорак је прво подвргнут базно катализованој реакцији трансестерификације и то на следећи начин:

Растворено је 20 mg металног натријума у 5 ml анхидрованог метанола. Овај раствор је охлађен до собне температуре и у њега је постепено, уз мешање, додат раствор узорка **Б** (50 mg) у анхидрованом метанолу (2 ml). Реакциона смеша је доведена до кључања, охлађена на собну температуру и реакција је затим заустављена додатком ледене воде (20 ml). Одмах након тога реакциона смеша је екстрахована диетил-етром (3 × 100 ml). Комбиновани органски екстракти су испрани водом (100 ml), сушени преко анхидрованог магнезијум-сулфата и уконцентровани на ротационом-вакуум упаривачу. Уласти остатак је растворен у 1 ml диетил-етра и анализиран помоћу гасне хроматографије. Добијен је гасни хроматограм приказан на **Слици 1**.

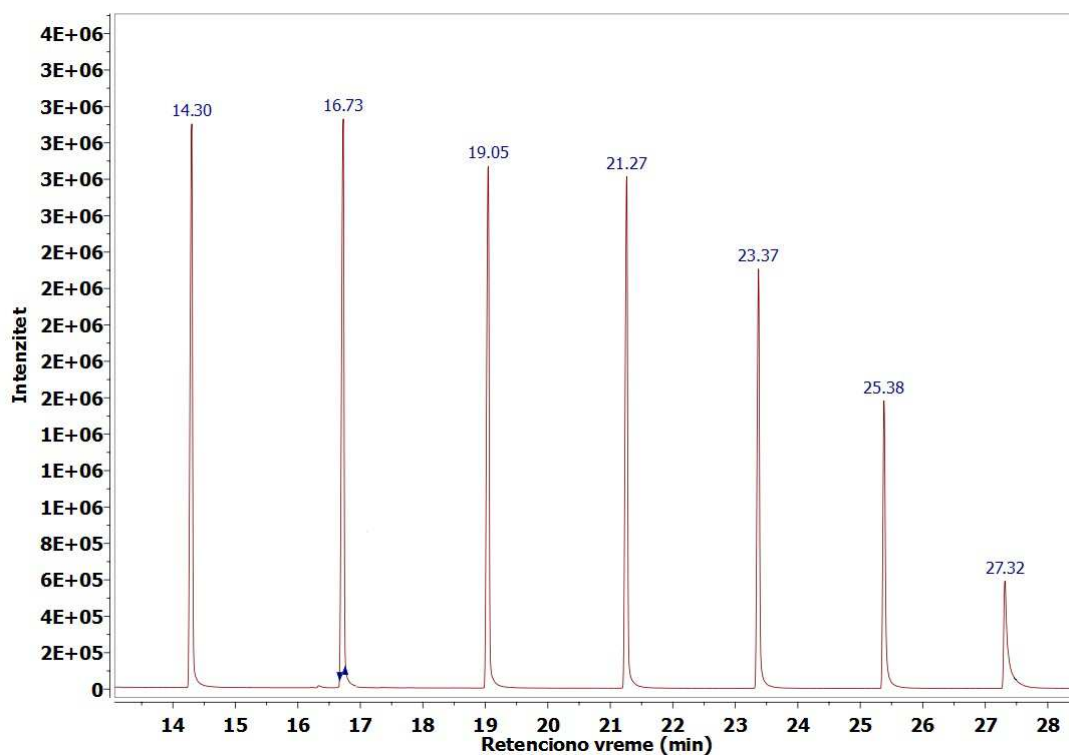


Слика 1

У гасном хроматограму су детектована само два сигнала (максимума):

- (i) на ретенционом времену од 25,18 минута који одговара једињењу **П₁** и чија је површина $A_1 = 655924868$;
- (ii) и на ретенционом времену од 25,87 минута који одговара једињењу **П₂** и чија је површина $A_2 = 327962434$;

Дужине задржавања једињења на капиларној колони гасног хроматографа се веома често, ради стандардизовања ретенционих података, изражавају у облику ретенционих индекса. Ове величине повезују ретенциона времена органских једињења са одговарајућим вредностима за *n*-алкане који се узимају као стандарди. У скали ретенционих индекса два узастопна *n*-алкана раздвојена су увек за 100 јединица, тако је нпр. ретенциони индекс (RI) за октан увек 800, а за нонан 900 јединица. На **Слици 2** је приказан гасни хроматограм смеше *n*-алкана који садрже од четрнаест до двадесет угљеникових атома снимљен под апсолутно идентичним условима анализе као и узорак добијен након реакције трансестерификације. Током ових гаснохроматографских анализа коришћена је колона DB-1 чија стационарна фаза једнако интерагује са свим испитиваним једињењима.



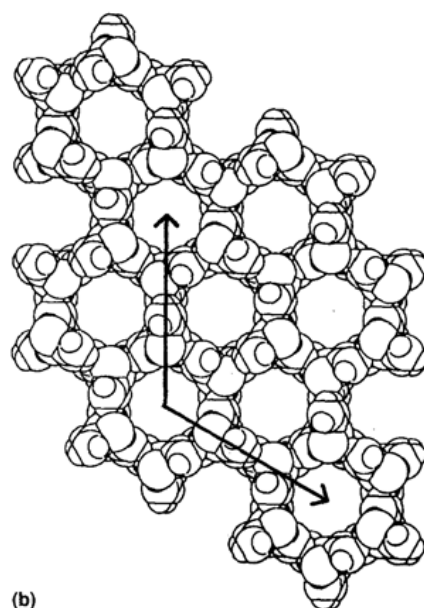
Слика 2

(a) Израчунајте ретенционе индексе за једињења Π_1 и Π_2 (цео број) уколико постоји линеарна зависност између ретенционог времена и ретенционих индекса.

*Уколико не можете да израчунате ретенционе индексе за даљи ток задатка користите вредности RI од 1790 јединица за једињење Π_1 и 1825 за једињење Π_2 .

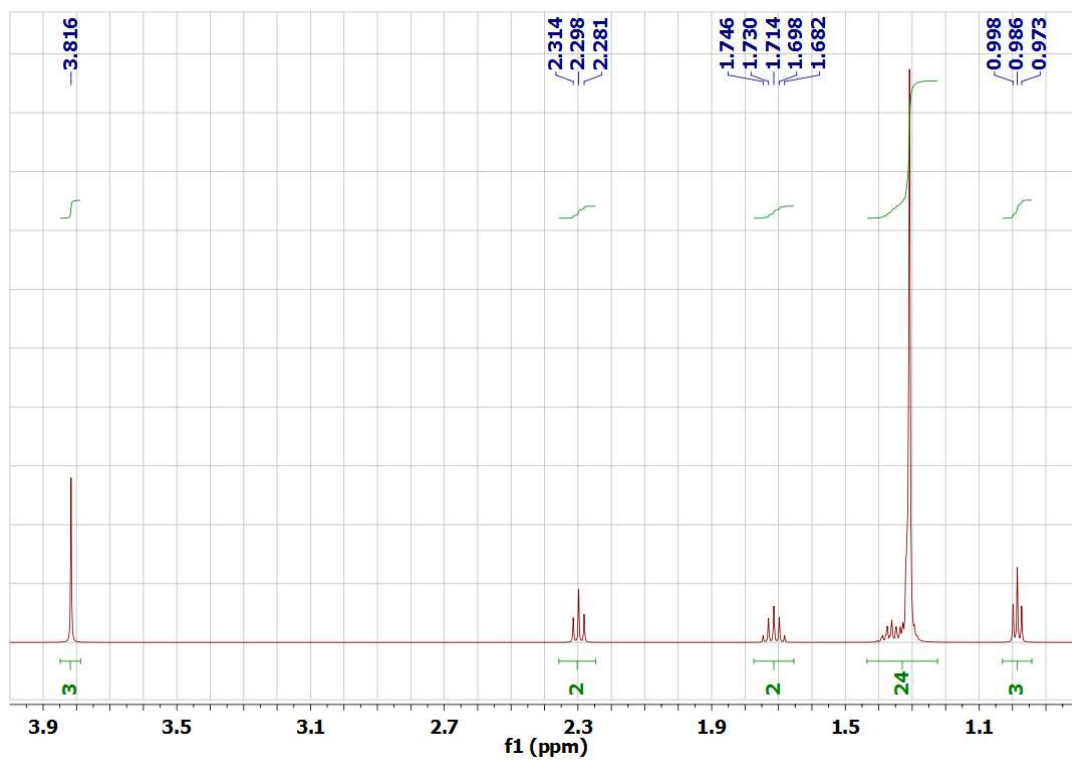
Експеримент 2

Средином прошлог века је откривена специфична особина карбамида да гради тзв. инклузионе комплексе или инклузиона једињења. Сам карбамид кристалише у облику густо сабијене тетрагоналне решетке. Међутим, у присуству молекула одговарајуће структуре, који се још називају "молекули-гости", могу се наградити кристали у којима су молекули карбамида међусобно повезани интрамолекулским водоничним везама и хексагонално распоређени у облику спирале, тако да образују зидове цилиндричног канала пречника од око 0,5 nm у које се смештају "молекули-гости" (Слика 3).

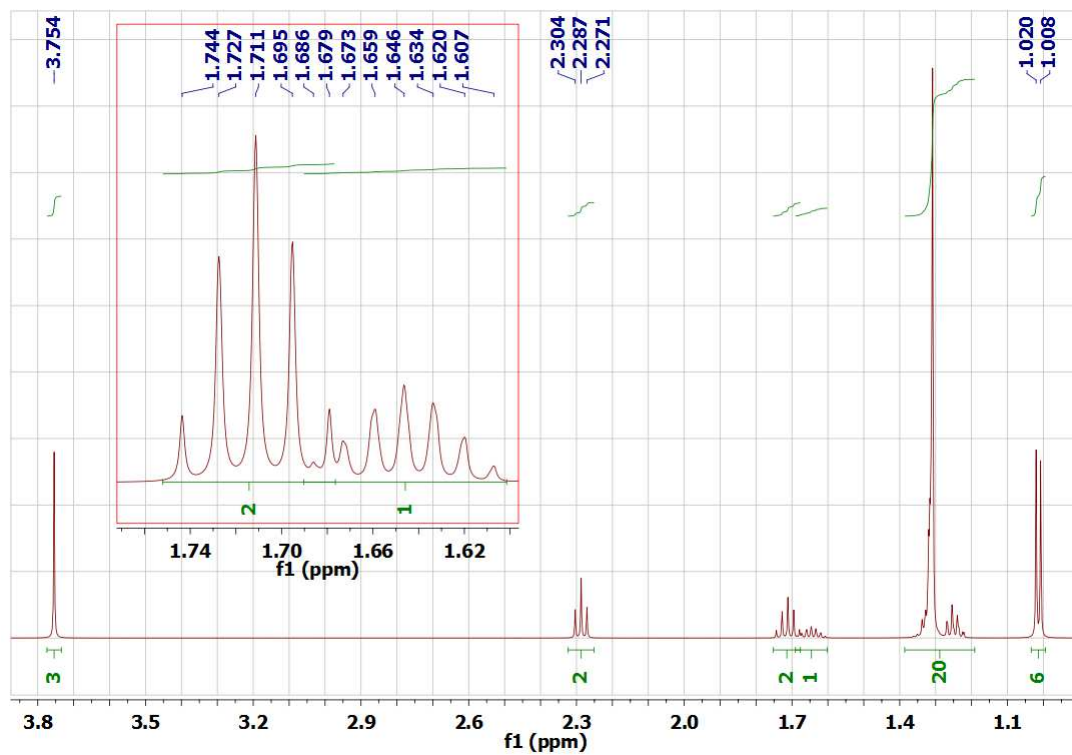


Слика 3

Управо је ова метода заснована на селективном грађењу инклузионих комплекса са карбамидом искоришћена за међусобно раздвајање једињења Π_1 и Π_2 . Уљасти остатак је растворен у 10 ml метанола и загрејан на 60 °C, а затим је уз мешање растворено и 1,6 g карбамида. Реакциона смеша је охлађена на собну температуру и након пар сати су се издвојили кристали инклузионог комплекса карбамида са једним од непознатих једињења, док је друго једињење остало растворено у метанолу. Кристали су одвојени цеђењем и растворени у води да би се ослободило наше једињење из инклузионог комплекса, одакле је изоловано екстракцијом пентаном. Друго једињење је такође изоловано из метанолног раствора екстракцијом пентаном. Упаравањем пентана добијена су оба једињења у чистом стању и елементном анализом је нађено да оба једињења садрже 75,56% угљеника, 12,59% водоника и 11,85% кисеоника. Затим су снимљени протонски NMR спектри ових једињења и они су приказани на **Сликама 4а** и **4б**.



Слика 4а



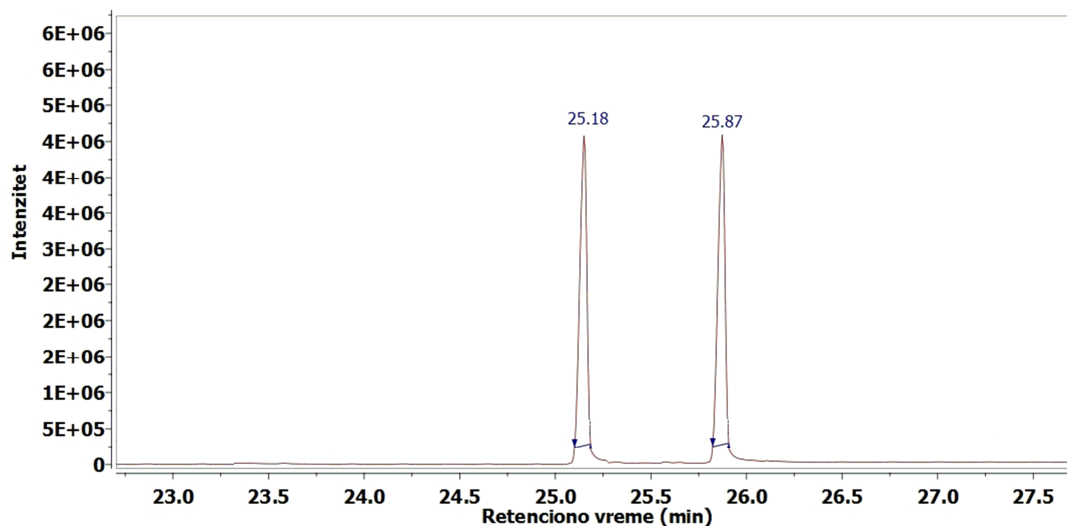
Слика 4б

- (б) Одредите молекулске формуле једињења Π_1 и Π_2 .
 (в) Напишите структуре једињења Π_1 и Π_2 ? Који протонски спектар одговара једињењу Π_1 , а који једињењу Π_2 ? Образложите одговор.

- (г) Зашто једињење Π_1 има мање ретенционо време од једињења Π_2 ?
- (д) Које од једињења, Π_1 или Π_2 , гради инклузиони комплекс са карбамидом? Образложите одговор.
- (ђ) Напишите све могуће структуре триацилглицерола **A**.

Експеримент 3

Да би се утврдило која је од могућих структура права структура триацилглицерола **A** помешано је 20 mg узорка **B**, 0,1 ml анхидрованог метанола и 10 mg ензима липазе који је способан да селективно катализује трансестерификацију у положајима 1 и 3 триацилглицерола **A**. Температура реакционе смеше је затим у наредних 30 min одржавана на 37 °C уз константно мешање. Након тога је ензим одвојен цеђењем, додат је хексан до 1 ml и узорак анализиран помоћу гасне хроматографије. Добијен је гасни хроматограм приказан на **Слици 5** где су површине испод сигнала биле међусобно једнаке.



Слика 5

- (е) Која је права структура триацилглицерола **A**?
- (ж) Напишите једначину и механизам базно катализоване реакције трансестерификације триацилглицерола **A**.
- (з) Напишите једначину реакције трансестерификације триацилглицерола **A** катализоване липазом.

Експеримент 4

Да би се одредио степен чистоће узорка **B** извршена је трансестерификација још једне порције од 50 mg овог узорка на начин аналоган оном описаном у *Експерименту 1*. Добијени уљасти остатак је растворен у 1 ml диетил-етра, а затим је додато по 100 μ l раствора супстанци Π_1 и Π_2 концентрација 50 mg/ml. Овај раствор је анализиран помоћу гасне хроматографије и у добијеном гасном хроматограму су поново детектована само два сигнала:

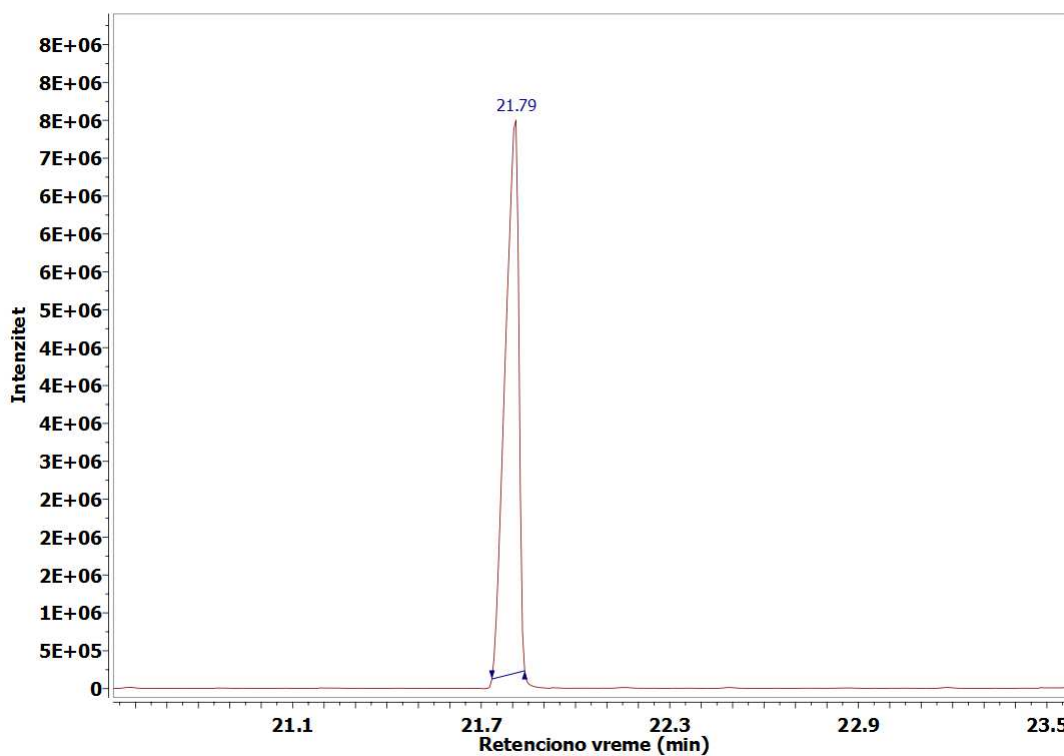
- (i) на ретенционом времену од 25,18 минута чија је површина $A_{1'} = 774537948$;
- (ii) и на ретенционом времену од 25,87 чија је површина $A_{2'} = 501235920$.

(и) Који је процентуални састав узорка **Б**?

* Уколико нисте одредили структуру једињења **П₁** и **П₂** на основу протонских спектра, да бисте одговорили на питања (з)-(и) узмите да је једињење **П₁** метил-2-метилтетрадеканоеат, а једињење **П₂** метил-пентадеканоеат.

Експеримент 5

Неколико месеци касније је из истог микроорганизма изолован још један триацилглицерол **Ц**. Порција (20 mg) овог триацилглицерола је подвргнута базно катализованој реакцији трансестерификације по аналогном поступку описаном за триацилглицерол **А**. Након гаснохроматографске анализе добијен је гасни хроматограм приказан на **Слици 6**. Ретенциони индекс једињења **П₃** које елуира са гаснохроматографске колоне на ретенционом времену 21,79 min је 1725.



Слика 6

(j) Напишите структуру триацилглицерола **Ц**. Образложите одговор.