Задатак 1

1. 0,017 mol/dm^3
2. $d[B]/dt = k_1 [A] - k_2 [B]$
3. $p_\infty = 74{,}7$ kPa
4. $p_0(A)/ p_\infty (A) = 8{,}70$
5. д
6. $\Delta_r H = 18$ kJ/mol
7. 5,12

Задатак 2

А.

Ако се занемари допринос растварања баријум-сулфата укупној концентрацији сулфата у раствору, и равнотежна концетрација сулфата израчуна из друге константе киселости H_2SO_4, концетрација баријумових јона износи $[Ba^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-8}$ moldm^{-3}.

$([H^+][SO_4^{2-}])/[HSO_4^-] = K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$

$[(0,25+x)x]/(0,25-x) = 1,2 \cdot 10^{-2}$; $x = [SO_4^{2-}] = 0,010989$ moldm^{-3}

$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $0,010989[Ba^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-10}$; $[Ba^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-8}$ moldm^{-3}

Без поменутог занемаривања, решавањем система једначина (производ растворљивости, друга константа киселости сумпорне киселине, биланс маса и биланс наелектрисања) са четири непознате ($[Ba^{2+}]$, $[H^+]$, $[HSO_4^-]$ и $[SO_4^{2-}]$), добија се незнатно другачија вредност концентрације $[Ba^{2+}] = 9,60 \cdot 10^{-9}$ moldm^{-3}.

$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = K_{sp} = 1,1 \cdot 10^{-10}$

$([H^+][SO_4^{2-}])/[HSO_4^-] = K_{a2} = 1,2 \cdot 10^{-2}$

$2 \cdot 0,25 = [H^+] + [HSO_4^-]$ (биланс маса, сви H^+ потичу из киселине)

$[H^+] + 2[Ba^{2+}] = [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$ (биланс наелектрисања)

$[Ba^{2+}] = 9,60 \cdot 10^{-9}$ moldm^{-3}

$[SO_4^{2-}] = 1,15 \cdot 10^{-2}$ moldm^{-3}

$[H^+] = 0,2557$ moldm^{-3}

$[HSO_4^-] = 0,2443$ moldm^{-3}

Б.

Вредности pH у две тачке током титрације су одговарале тренуцима када је а) pH једнако pK_{a2}, концентрације хидрогенмалоната и малоната биле једнаке (једначина за pH пуфера), б) pH једнако аритметичкој средини pK_{a1} и pK_{a2}, сав присутан малонат је преведен у хидрогенмалонат, тј. хидрогенмалонат је доминантна хемијска врста малонске киселине у раствору (једначина за pH амфолита $pH = (pK_{a1} + pK_{a2})/2$). Одавде се постављају две једначине које се односе на количине малоната и хидрогенмалоната у полазном узорку:

$n(HM^-) + 0,01 \cdot 10^{-3} = n(M^{2-}) - 0,01 \cdot 10^{-3}$

$n(M^{2-}) = 0,01 \cdot 10 \cdot 10^{-3}$ mol

$n(M^{2-}) = 10^{-4}$ mol; $n(HM^{-}) = 8 \cdot 10^{-5}$ mol

За постизање друге тачке еквиваленције, потрбно је: $2n(M^{2-}) + n(HM^{-}) = 2{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol HCl, тј. $2{,}8 \cdot 10^{-4}$ mol/0,01 moldm^{-3} = 0,028 dm^{3} = 28 ml раствора киселине.

B.

$K_{MIn} = [MIn]/([M^{2+}][In^{2-}]) = 1{,}60 \cdot 10^{11}$

$([H^{+}][HIn^{-}])/[H_2In] = K_{a1} = 1{,}00 \cdot 10^{-2}$

$([H^{+}][In^{2-}])/[HIn^{-}] = K_{a2} = 1{,}00 \cdot 10^{-7}$

$K_{a1}\ K_{a2} = 10^{-9} = ([H^{+}]^{2}[HIn^{-}])/[H_2In]$

Промена боје према условима задатка:

$[MIn] = [In^{2-}] + [HIn^{-}] + [H_2In]$

Одговарајуће замене из горе датих једначина:

$K_{MIn}\ [M^{2+}][In^{2-}] = [In^{2-}] + ([In^{2-}][H^{+}])/K_{a2} + ([In^{2-}][H^{+}]^{2})/(K_{a1}K_{a2})$

$K_{MIn}\ [M^{2+}] = 1 + [H^{+}]/K_{a2} + [H^{+}]^{2}/(K_{a1}K_{a2})$

$[M^{2+}] = 6{,}32 \cdot 10^{-10}$ moldm^{-3}

Задатак 3

Несташни никал

1.

Попут познате реакције пирометалуршке обраде NiS, и у овој реакцији добија се NiO као чврст остатак у облик црног праха. Гас је E_4O_6 односно E_2O_3, где је E један од елемената из 15. групе. Како је то отрован гас, најразмуније је претпоставити да је E = арсен, тј. гас арсеник, As_4O_6 односно As_2O_3. У питању је, дакле, руда никла и арсена, која можда садржи још и кисеоник. Никла у узорку од 1,000 g има (0,559 g/74,7 g/mol)·58,7 g/mol = 0,439 g, тј. остатак који садржи арсен или арсен и кисеоник је 0,561 g. Ако нема кисеоника у руди, број молова арсена је 0,561 g/74,9 g/mol = 7,49 mmol, а пошто је број молова никла 0,439 g/58,7 g/mol = 7,48 mmol, руда мора бити NiAs (никелин). Реакција која се дешава приликом покушаја њеног претопљавања је:

$$4\ NiAs + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NiO + 2\ As_2O_3 \text{ односно}$$

$$4\ NiAs + 5\ O_2 \rightarrow 4\ NiO + As_4O_6.$$ – *3 бода*

2.

а) Први сигнал на дифрактограму одговара најмањем углу, а из Браговог закона следи да такав угао одговара највећем растојању *d*. Из дате једначине, види се да највеће растојање *d* одговара најмањем збиру квадрата Милерових индекса. Неопходно је, дакле, написати три Милерових индекса чији је збир квадрата најмањи, а имајућина уму да морају бити или сви парни, или непарни (нула је парна). Из дате једначине се такође види да је немогуће да сва три Милерова индекса буду једнака нули. Први сет Милерових индекса мора бити (1 1 1), где је збир квадрата 3, други мора бити (2 0 0), где је збир квадрата 4, трећи мора бити (2 2 0), где је збир квадрата 8. Што се четвртог тиче, то је ипак (3 1 1) а не (2 2 2), јер је ту збир квадрата 11, док је код (2 2 2) 12. – *3 бода*

РБ	2θ /º	(*h* *k* *l*)
1	37,30	(1 1 1)
2	43,32	(2 0 0)
3	62,90	(2 2 0)
4	75,43	(3 1 1)

б) Из било којиг сигнала може се добити одговарајуће *d*, а уношењем одговарајућих Милерових индекса у дату једначину може се изразити *a*. На пример, за први сигнал важи:

$$a=\sqrt{(h^2+k^2+l^2)d_{hkl}^2}=\sqrt{(h^2+k^2+l^2)\left(\frac{\lambda}{2\sin\theta}\right)}=$$

$$=\sqrt{3\left(\frac{0{,}154\ \mathrm{nm}}{2\sin(\frac{37.3}{2})}\right)^2}=\boxed{0{,}417\ \mathrm{nm}}$$

Тачан одговор са алтернативним податком је 0,592 nm. – *1,5 бод*

в)

Пошто је кристална ћелија идентична оној од NaCl, она садржи по 8·(1/8) + 6·(1/2) = 12·(1/4) + 1 = 4 атома два елемента, тј. никла и кисеоника. Маса у јединичној ћелији је:

$$m=m(\mathrm{Ni})+m(\mathrm{O})=\frac{4}{N_A}M(\mathrm{Ni})+\frac{4}{N_A}M(\mathrm{O})=4{,}98\cdot 10^{-22}\ \mathrm{g}$$

Запремина јединичне ћелије је:

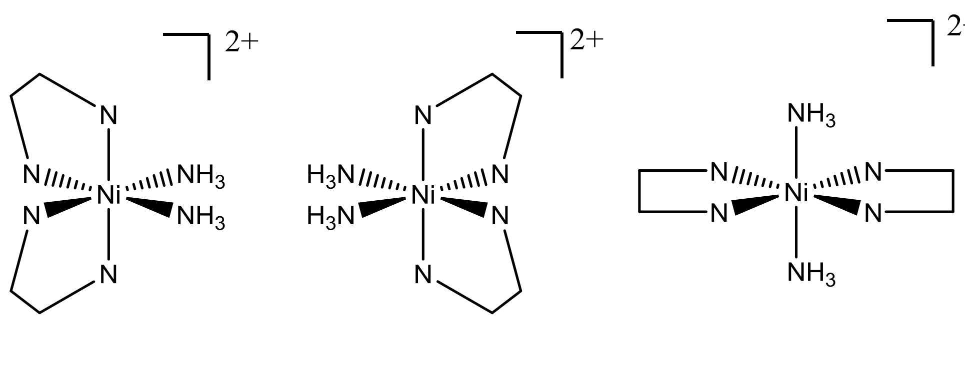
$$V=a^3=(0{,}417\ \mathrm{nm})^3=(0{,}417\cdot 10^{-7}\ \mathrm{cm})^3=7{,}251\cdot 10^{-23}\ \mathrm{cm}^3$$

па је запремина коначно $\rho=m/V=6{,}87\,\mathrm{g/cm}^3$. – *1,5 бод*

Тачан резултат за NiS је: 8,34 g/cm^3, за NiO са јединичном ћелијом димензије 0,352 nm је 11,4 g/cm^3, а за NiS са јединичном ћелијом димензије 0,352 nm је 13,86 g/cm^3.

3. а)

Соли никла(II) граде стабилне хексаамин комплексе, што је комплекс А, а када се он третира са два еквивалента етилендиамина, бидентатног лиганда, добија се катјон формуле $[Ni(NH_3)_2(en)_2]^{2+}$, који има три могућа изомера, један симетричан, и два која су међусобно енантиомери. – *3 бода*



$$T\Delta S° = \Delta H° - \Delta G°$$

б) $$\Delta S = \frac{\Delta H° - \Delta G°}{T} = \frac{\Delta H° + \mathrm{RTlnK}}{T} =$$

$$= \frac{-12100\ \mathrm{J\ mol^{-1}} + 8,314\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}(298\ \mathrm{K})9,67}{298\ \mathrm{K}} = \boxed{39,79\ \mathrm{J\ K^{-1}\ mol^{-1}}}$$

– 2 бода

4. Бруто константа равнотеже стварања тетрацијаноникелата(II), тако да ће скоро сав Ni^{2+} бити везан у тај комплекс. Приликом тога, троши се 0,004 M цијанидних јона и настаје 0,0010 M комплекса. Колико је овог комплекса дисосовано на јоне можемо пронаћи из једначине:

$$K = \frac{[\mathrm{Ni(CN)_4}^{2-}]}{[\mathrm{Ni^{2+}}][\mathrm{CN^-}]^4}$$

$$1,00 \cdot 10^{31} = \frac{0,0010 - x}{x(0,996 + 4x)^4}$$

Како је константа равнотеже изузетно велика, сасвим је разумно апроксимирати 0,996 + 4x ≈ 0,996, чиме се избегава решавање једначине четвртог степена:

$$1,00 \cdot 10^{31} = \frac{0,0010 - x}{x \cdot 0,996^4}$$

одакле се добија $x = 1,016 \cdot 10^{-34}$ M. На послетку, треба проверити да ли се таложи никал-хидроксид:

$Q = [\mathrm{Ni^{2+}}][\mathrm{OH^-}]^2 = (1,016 \cdot 10^{-34}) \cdot (1,00)^2 = 1,016 \cdot 10^{-34} < 2,0 \cdot 10^{-15}$, тако да се хидроксид не таложи. *– 5 бодова*

5.

Како је стандардна промена Гибсове енергије адитивна, превођењем свих података у њу може се извршити одговарајуће сабирање једначина како би се добио електродни потенцијал Ni^{3+}/Ni^{2+}.

1. $Ni^{2+}(aq) + 3\ bipy(aq) \rightleftharpoons [Ni(bipy)_3]^{2+}(aq)$

logβ = 19,3, K = $1,995 \cdot 10^{19}$, ΔG(1) = – RTlnK = –110,1 kJ/mol

2. $Ni^{3+}(aq) + 3\ bipy(aq) \rightleftharpoons [Ni(bipy)_3]^{3+}(aq)$

logβ = 26,1, K = $1,259 \cdot 10^{26}$, , ΔG(2) = – RTlnK = –148,9 kJ/mol

3. $[Ni(bipy)_3]^{3+}(aq) + e^- \rightarrow [Ni(bipy)_3]^{2+}(aq)$

$E^o = +1,82$ V, $\Delta G(3) = -nFE^o = -175,6$ kJ/mol

Полуреакција $Ni^{3+}(aq) + e^- \rightarrow Ni^{2+}(aq)$ добија се одузимањем прве једначине од друге, а затим сабирањем треће, тако да је за њу $\Delta G(Ni^{3+}/Ni^{2+}) = \Delta G(2) - \Delta G(1) + \Delta G(3) = -214,4$ kJ/mol, што је $E^o(Ni^{3+}/Ni^{2+}) = -\Delta G(Ni^{3+}/Ni^{2+})/nF = +2,22$ V. Електродни потенцијал реакције:

$$4\ Ni^{3+} + 2\ H_2O(l) \rightarrow 4\ Ni^{2+} + 4\ H^+(aq) + O_2(g)$$

је $E^o = E^o(Ni^{3+}/Ni^{2+}) - E^o(O_2/H_2O) =$ **+ 0,99 V.**

6.

Успоставља се галвански елемент:

$Cu^{2+}(aq) + Ni(s) \rightarrow Cu(s) + Ni^{2+}(aq)$

Стандардни ћелијски потенцијал је $E^o(Cu^{2+}/Cu) - E^o(Ni^{2+}/Ni) = 0,599$ V. Ћелијски потенцијал пре додатка соли даје Нернстова једначина:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF}\ln Q = E^\circ - \frac{59,2\ \text{mV}}{n}\log Q = E^\circ - \frac{59,2\ \text{mV}}{2}\log\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}$$

По додатку соли и пораста концентрације бакрових јона на $[Cu^{2+}]'$, важи:

$$E' = E^\circ - \frac{59,2\ \text{mV}}{2}\log\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]'}$$

Пораст ћелијског потенцијала је:

$$\Delta E = E' - E = E^\circ - \frac{59,2\ \text{mV}}{2}\log\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]'} - E^\circ + \frac{59,2\ \text{mV}}{2}\log\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} =$$

$$= \frac{59,2\ \text{mV}}{2}\left(-\log\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]'} + \log\frac{[\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}\right) =$$

$$= \frac{59,2\ \text{mV}}{2}\left(-\log[\text{Ni}^{2+}] + \log[\text{Cu}^{2+}]' + \log[\text{Ni}^{2+}] - \log[\text{Cu}^{2+}]\right)$$

$$= \frac{59,2\ \text{mV}}{2}\left(\log[\text{Cu}^{2+}]' - \log[\text{Cu}^{2+}]\right)$$

одакле се добија $[Cu^{2+}]' = 0,020$ M, што је 2 mmol, те следи да је додат 1 mmol $CuCl_2$, тј. 0,13 g.

Задатак 4

А.

А = $Fe(SCN)_2$; *Б* =раствор који садржи Fe^{3+} и SO_4^{2-}; *В* = HCN; *Г* = раствор NH_4CN; *Д* = $KFe[Fe(CN)_6]$ или $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$; *Е* = $PbSO_4$; *Ж* = $Fe(OH)_3$; *И* = Fe_2S_3; *Ј* = S_8.

$6\ Fe(SCN)_2 + 3\ Br_2 \rightarrow 4\ Fe(SCN)_3 + 2\ FeBr_3$

$2\ Fe^{2+} + Br_2 \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ Br^-$; $Fe^{3+} + n\ SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)_n]^{3-n}$

$3\ Fe(SCN)_2 + 22\ HNO_3 \rightarrow 3\ Fe(NO_3)_3 + 6\ H_2SO_4 + 6\ HCN + 13\ NO + 2\ H_2O$

$HCN + NH_3 \rightarrow NH_4CN$

$2\ Cu^{2+} + 8\ CN^- \rightarrow 2\ [Cu(CN)_3]^{2-} + (CN)_2$

$6\ CN^- + Fe^{2+} + Fe^{3+} + K^+ \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]$

$4\ Fe^{3+} + 3\ [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$

$PbSO_4 + CH_3COO^- \rightarrow Pb(CH_3COO)^+ + SO_4^{2-}$

$Fe^{3+} + 3\ OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$

$2\ Fe(OH)_3 + 3\ HS^- \rightarrow Fe_2S_3 + 3\ H_2O + 3\ OH^-$

$Fe_2S_3 + 4\ HCl \rightarrow 2\ FeCl_2 + 2\ H_2S + 1/8\ S_8$

$(n\text{-}1)/8\ S_8 + S^{2-} \rightarrow S_n^{2-}$

Б.

X = $[Co(NH_3)_4]Cl_3$

В.

а) $5\ I^- + IO_3^- + 6\ H^+ \rightarrow 3\ I_2 + 3\ H_2O$

б) и в) $6\ H^+ + 2\ I_2 + IO_3^- + 5\ Cl^- \rightarrow 5\ ICl + 3\ H_2O$

$ICl + Cl^- \rightarrow ICl_2^-$

г) $Sb^{3+} + 2\ ICl \rightarrow Sb^{5+} + I_2 + 2\ Cl^-$

д) вишак Sb^{3+}

$5\ Sb^{3+} + 2\ IO_3^- + 12\ H^+ \rightarrow 5\ Sb^{5+} + I_2 + 6\ H_2O$

е) $6\ H^+ + 2\ I_2 + IO_3^- + 5\ Cl^- \rightarrow 5\ ICl + 3\ H_2O$

Сумарна једначина титрације:

$2\ Sb^{3+} + 6\ H^+ + IO_3^- + Cl^- \rightarrow ICl + 2\ Sb^{5+} + 3\ H_2O$

Укупно је настало 0,75 mmol ICl.

Јодатима се титрује настали јод из једначине под д (а по једначини под б) и вишак Sb^{3+} по сумарној једначини под е. Ако је било x mmol Sb^{3+}, онда је:

$½ \cdot ½ \cdot 0{,}75\ \text{mmol} + ½ \cdot (x - ½ \cdot 0{,}75) = 4$

$x = 8\ \text{mmol}\ Sb^{3+}$

Задатак 5

1. а) $H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

   $KHC_2O_4 + NaOH = KNaC_2O_4 + H_2O$

   $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 10CO_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$

   б) 42,3 % $H_2C_2O_4 \times 2H_2O$

   57,7 % KHC_2O_4

2. а) прва титрација

   $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$

   $Na_2C_2O_4 + 2HCl = 2NaCl + H_2C_2O_4$

   $H_2C_2O_4 + 2\ NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$

   $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

   Друга титрација

   $Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO$

   $Na_2CO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + CO_2$

   $HCl + NaOH = NaCl + H_2O$

   б) 19,1 % Na_2CO_3

   53,9 % $Na_2C_2O_4$

   27,0 % NaCl

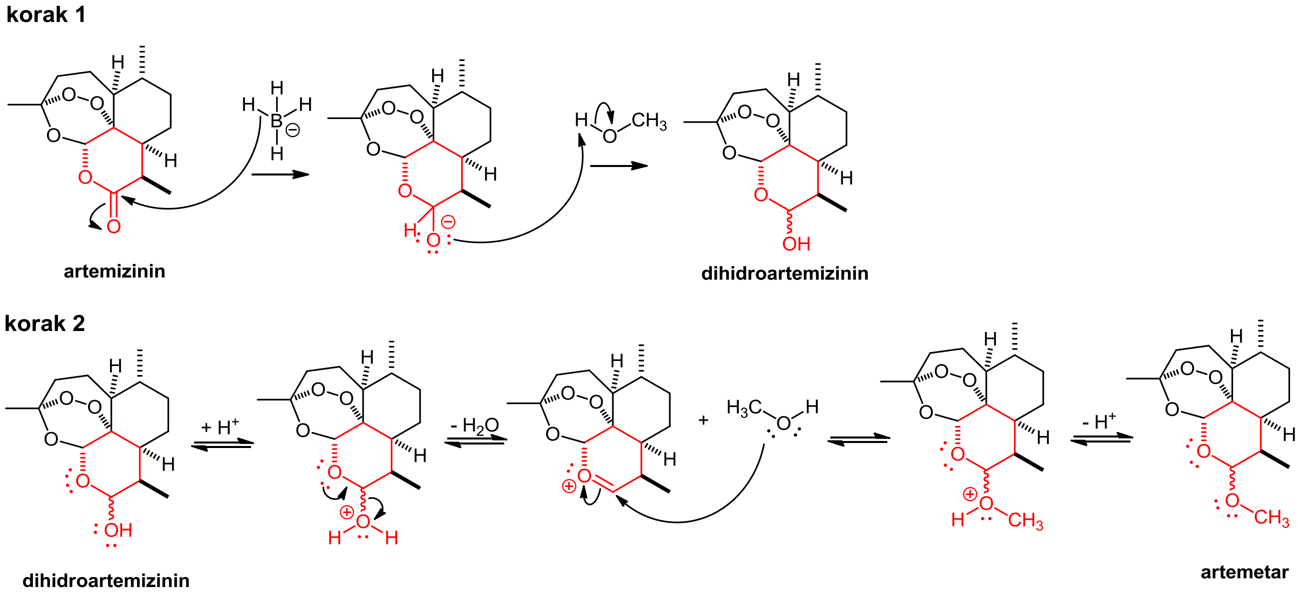
3. а) 7,4 %

   б) 0,50 %

   в) 5,2 kg

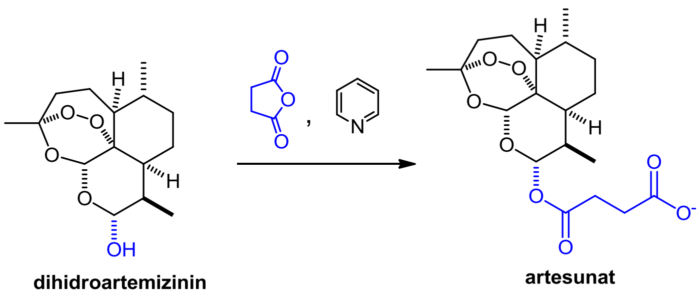
Задатак 3А

а) Механизам настанка артеметра је приказан на **Шеми 1**. У првом кораку се артемизинин преводи у дихидроартемизинин (смеша **α** и **β** анномера) дејством $NaBH_4$ тј. долази до редукције лактонског прстена у артемизинину до лактола (цикличног полуацетала). У другом кораку се третманом сувим HCl у метанолу у присуству ортометилестра мравље киселине ($HC(OCH_3)_3$) циклични полуацетал преводи у одговарајући мешовити ацетал (тј. метил-гликозид; смеша **α** и **β** аномера).



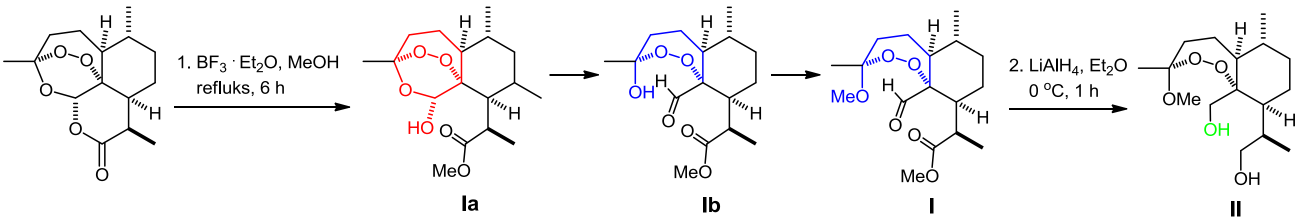
Шема 1

б) Поређењем структура артесуната и дихидроартемизинина види се да је полуацетална OH група у дихидроартемизинину естерификована ћилибарном киселином у артесунату. Један од начина да се ова хемијска трансформација ефикасно изведе је дејством анхидрида ћилибарне киселине на дихидроартемизинин у присуству пиридина који у овој реакцији представља и базу и растварач (**Шема 2**).



Шема 2

в) У првом кораку долази до кисело катализоване (BF_3 је Луисова киселина) трансестерификације лактона метанолом при чему настаје производ **Ia** (**Шема 3**). Под датим реакционим условима (кисела средина), долази до спонтаног отварања цикличног пероксиполуацетала (нестабилни премошћени систем; означен црвеном бојом) у производу **Ia**, при чему се генеришу нови циклични перокси-полукетал (стабилнији седмочлани прстен; означен плавом бојом) и алдехидна група у производу **Ib**. На крају се циклични перокси-полукетал у производу **Ib** у присуству метанола и Луисове киселине трансформише у одговарајући мешовити кетал **I**. Дејством $LiAlH_4$ на производу **I** долази до редукције и естарске и алдехидне групе до алкохолне, при чему настаје производ **II**. Дејством Луисове киселине на једињење **II** долази до реакције интрамолекулске транскетализације тј. у мешовитом перокси-полукеталу долази до замене OMe групе OH групом (означена зеленом бојом) при чему настаје дериват **X.**



Шема 3

Задатак 3Б

Господин *Williams* је главни састојак **А** етарског уља биљне врсте *Ruta graveolens* L. изоловао од осталих састојака овог етарског уља тако што га је превео у одговарајући кристални бисулфитни адукт **Б**, што значи да у једињењу **А** постоји карбонилна група тј. алдехидна или кето група. Хидролизом бисулфитног адукта **Б**, ослободило се једињење **А** које је затим овај истраживач додатно пречистио дестилацијом и утврдио је да је његова тачка кључања 232 °C. Уколико претпоставимо да је формула једињења **А** $C_xH_yO_z$ тада оно у потпуности сагорева према следећој општој једначини:

$$C_xH_yO_z + (x + y/4 - z/2)\ O_2 \rightarrow x\ CO_2 + y/2\ H_2O.$$

При сагоревању 0,34 g једињења **А** извојило се $m(CO_2)$ = 0,968 g и $m(H_2O)$ = 0,396 g, односно:

$$x = n(CO_2) = m(CO_2)\ /\ Mr(CO_2) = 0{,}968\ \text{g}\ /44\ \text{g mol}^{-1} = 0{,}022\ \text{mol}$$

и

$$y/2 = n(H_2O) = [m(H_2O)\ /Mr(H_2O)] = 0{,}396\ \text{g}\ /18\ \text{g mol}^{-1} = 0{,}022\ \text{mol, одакле је } y = 0{,}044\ \text{mol.}$$

Маса једињења **А** која је подвргнута реакцији сагоревања се може изразити као:

$$m(\mathbf{A}) = x \cdot Ar(\text{C}) + y \cdot Ar(\text{H}) + z \cdot Ar(\text{O}),\ \text{одакле је:}$$

$$z = [m(\mathbf{A}) - x \cdot Ar(\text{C}) - y \cdot Ar(\text{H})]\ /\ Ar(\text{O}),\ \text{тј.}$$

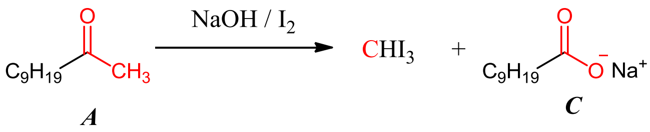
$$z = [0{,}34\ \text{g} - 0{,}022\ \text{mol} \cdot 12\ \text{g mol}^{-1} - 0{,}044\ \text{mol} \cdot 1\ \text{g mol}^{-1}]\ /\ 16\ \text{g mol}^{-1} = 0{,}002\ \text{mol.}$$

Поређењем вредности коефицијената *x*, *y* и *z*:

$$x : y : z = 0{,}022 : 0{,}044 : 0{,}002 = 11 : 22 : 1,$$

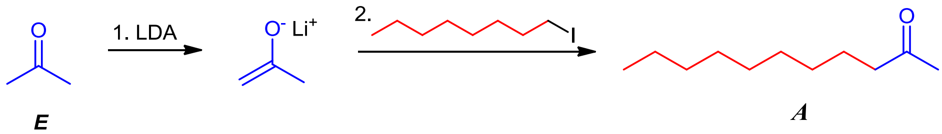
добија се да је молекулска формула једињења **A** $C_{11}H_{22}O$, што значи да је господин *Williams* предложио погрешну молекулску формулу једињења **A.**

Како једињење **A** садржи карбонилну групу и даје позитивну јодоформску реакцију, ово једињење мора бити неки метил-кетон ($C_9H_{19}COCH_3$; **Шема 4**), што значи да је господин *Williams*, такође, погрешно закључио да је једињење **A** највероватније алдехид.



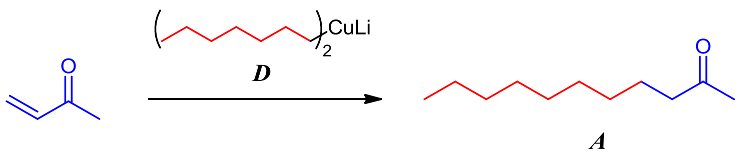
Шема 4

Трансформација једињења **E** у једињење **A** представља алкиловање енолата једињења **E** (који настаје дејством јаке ненуклеофилне базе LDA на кетон **E**) октил-јодидом. То значи да једињење **A** у својој структури нема ниједну рачву и да је реч о 2-ундеканону, а да једињење **E** мора бити ацетон (**Шема 5**). Стога је со **C** која настаје након јодоформске реакције натријум-деканоат (**Шема 4**).



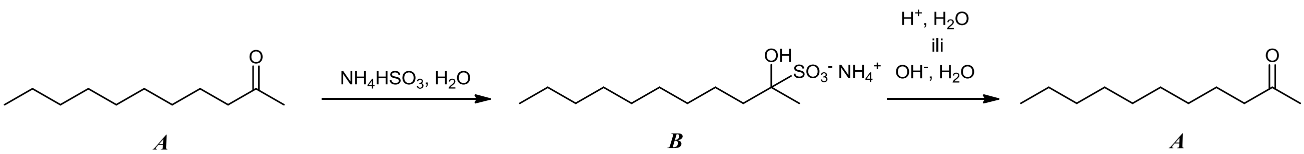
Шема 5

Осим управо описаном реакционом секвенцом, једињење **A** је могуће добити и Мајкловом адицијом одговарајућег органокупрата (реагенс **D**) на 3-бутен-2-он (**Шема 6**).



Шема 6

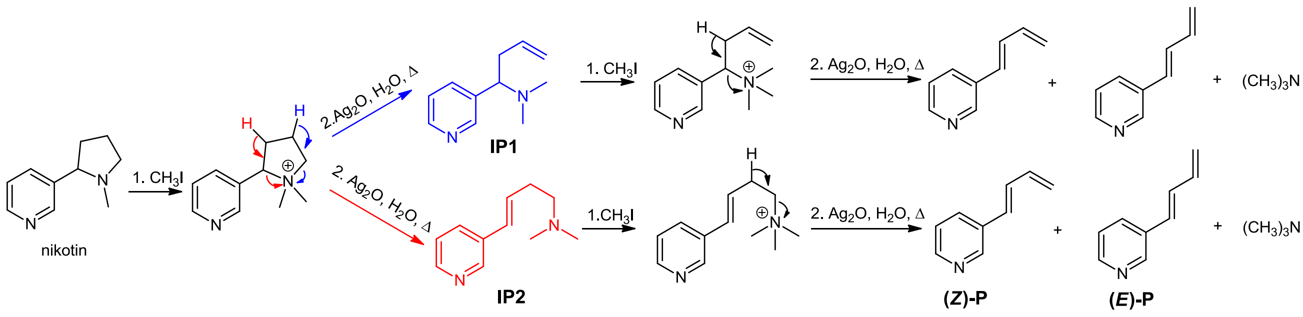
Структура бисулфитног адукта **Б** је прилказана на **Шеми 7**.



Шема 7

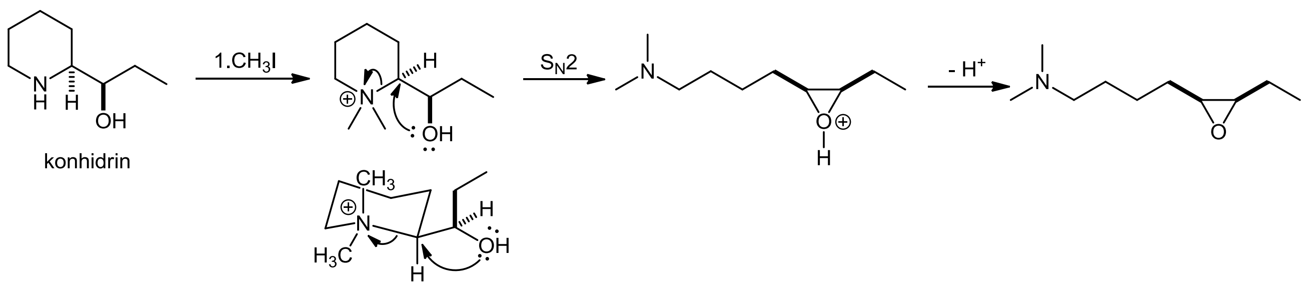
Задатак 3B

Потенцијални исход Хофманове деградације никотина је дат на **Шеми 8**. Како се атом азота налази у прстену потребно је раскинути две C-N везе, па је реакциону секвенцу која се састоји од тоталног метиловања (1) и Хофманове елиминације (2) потребно урадити два пута. Како у кватернарној амонијум соли добијеној након прве реакције метиловања постоје 2 различита β H атома (обележени црвеном и плавом бојом) могућа су два производа Хофманове елиминације (**IP1** и **IP2**). Производ **IP2** представља смешу *E* и *Z* изомера. Кватернарне амонијум соли, добијене након тоталног метиловања интермедијерних производа **IP1** и **IP2**, након Хофманове елиминације дају исте производе ((***Z***)**-P** и (***E***)**-P**).



Шема 8

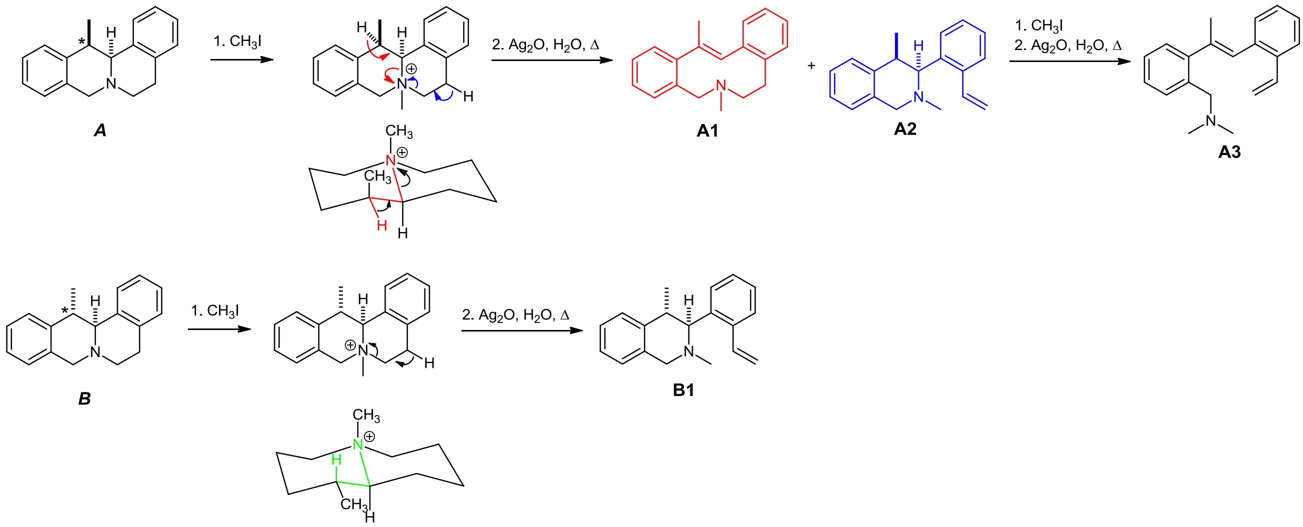
Како у молекулу конхидрина постоји нуклеофилна OH група, након реакције тоталног метиловања долази до интрамолекулске S_N2 реакције тј. затварања епоксида. Како је S_N2 стереоспецифична реакција, напад OH групе се врши са задње стране у односу на одлазећу групу, па настаје само епоксид са стереохемијом која је приказана на Шеми **9**.



Шема 9

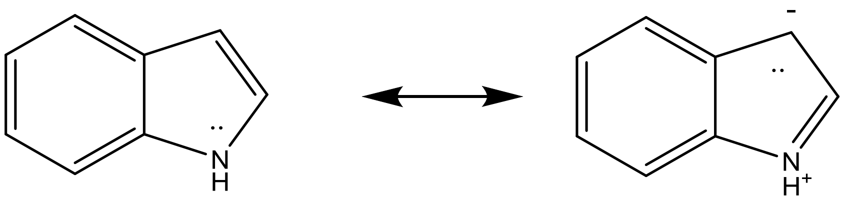
Корак Хофманове елиминације се одвија по E2 механизму, па β H атом и одлазећа група треба да се међусобно налазе у антиперипланарном односу да би дошло до реакције. Једињења **A** и **B** се међусобно разликују по конфигурацији једног хиралног центра (**Шема 10**; обележен звездицом). Иако у обе кватернарне амонијум соли постоје по два β H атома само ће се из кватернарне амонијум соли настале метиловањем једињења **A** Хофмановом елиминацијом добити 2 производа (**A1** и **A2**). Наиме код ове соли се H атом на поменутом хиралном центру и одлазећа група налазе у антиперипланарном односу (маркирано црвеном бојом), па може доћи до Хофманове елиминације (настаје производ **A1**), док су аналогни H атом и одлазећа група код друге кватернарне амонијум соли међусобно у синперипланарном односу (маркирано зеленом бојом) па у овом случају не може доћи до Хофманове елиминације.

Управо је то разлог зашто једињење **B** даје само један производ Хофманове деградације **B1**. Једињења **A1** и **A2** се могу подвргнути још једној секвенци тотално метиловање/Хофманова елиминација и оба дају производ **A3**. Једињење **B1** не може да подлегне даљој Хофмановој деградацији.



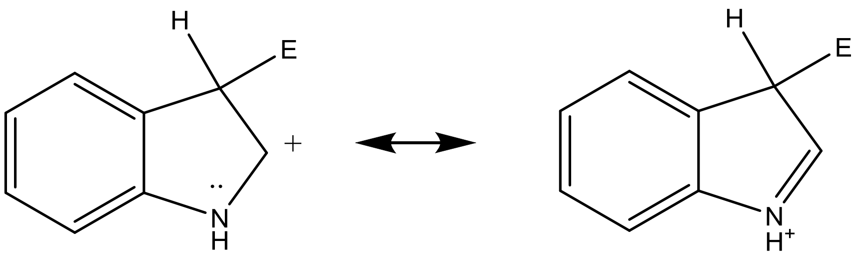
Шема 10

7. 1.



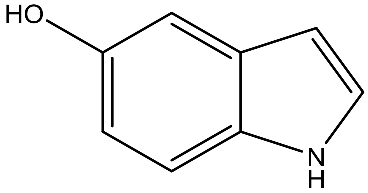
itd.

2.

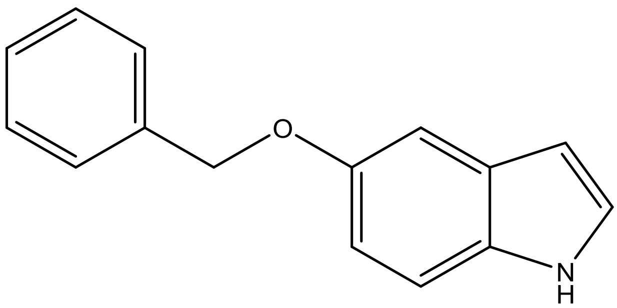


3.

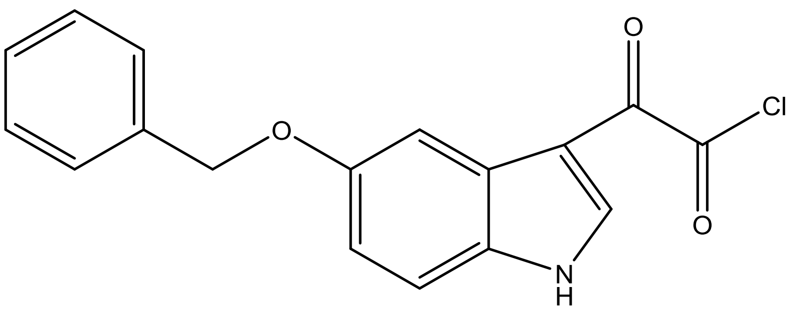
А



Б

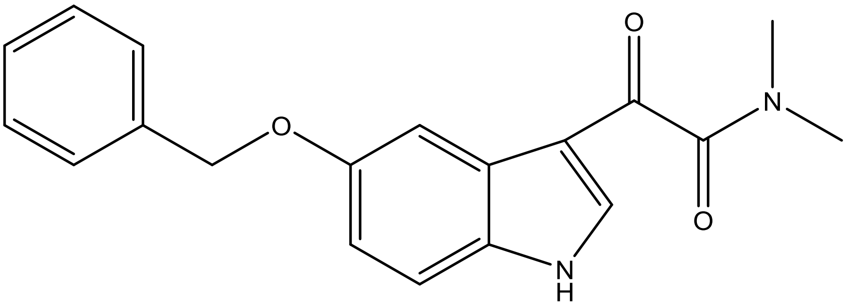


В

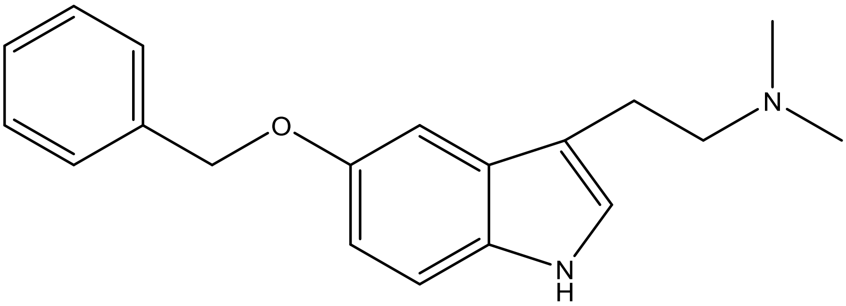


Г $(CH_3)_2NH$

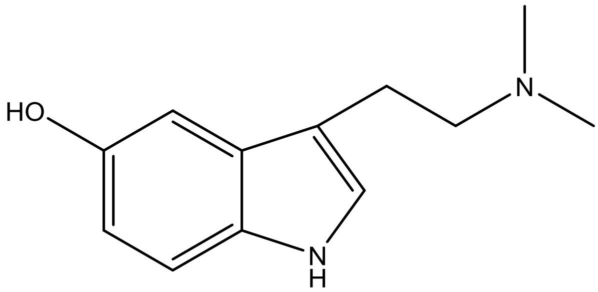
Д



Ђ



Е

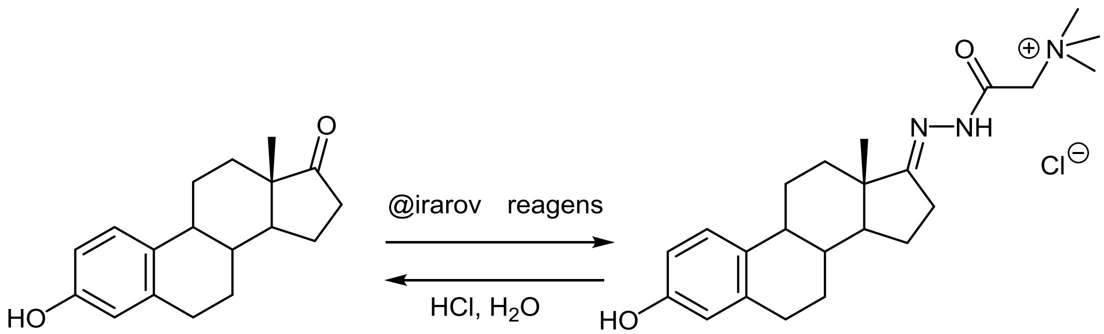


Хемија стероидних хормона

1.

а) Потребан је реагенс који ће хидролизовати сулфатни естар и глукуронид, који је ацетал. Хидролиза естара може се одвијати и у киселој и у базној средини, али ацетали се не могу хидролизовати у базној средини. Дакле, погодан реагенс би био водени раствор минералне киселине, нпр. **HCl(aq)**. – *1 бод*

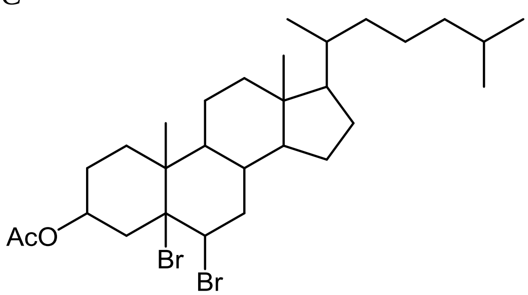
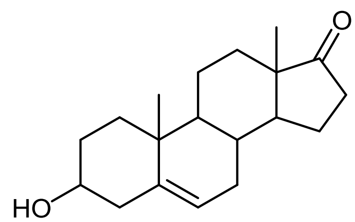
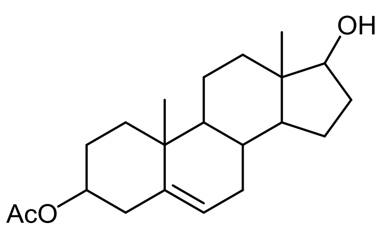
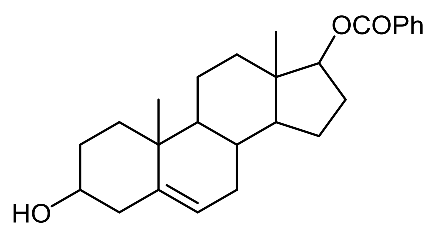
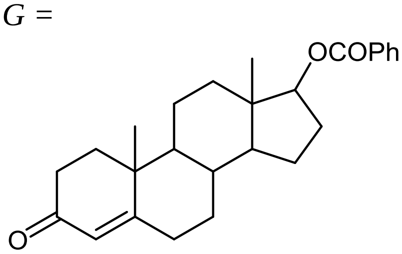
б) Са Жираровим реагенсом реаговаће 17-кето група естрона (и остала једињења са кето-функцијама) у реакцији нуклеофилне адиције, аналогне синтези оксима, хидразона и семикарбазона. Како је Жираров реагенс уједно и амонијум-со, добијено једињење налазиће се у воденој фази, а кето-групе биће регенерисане дејством киселине. – *2 бода*



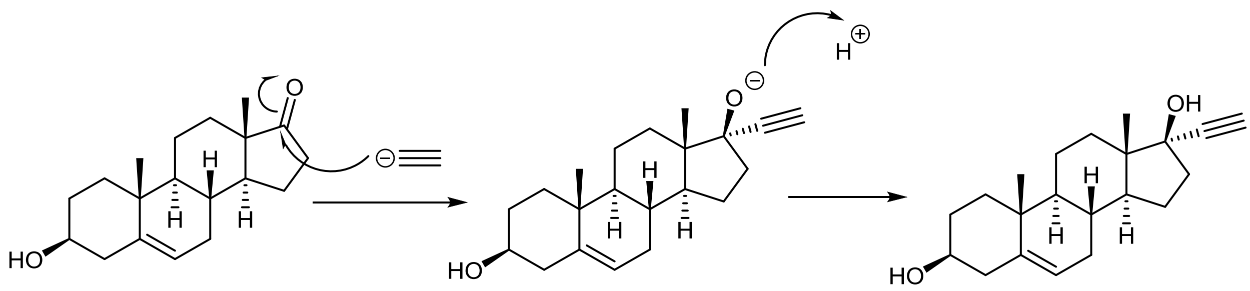
в) Пошто је естрон једино једињење и са фенолном и са кето-групом, неопходно је у овом кораку извршити реакцију која одваја естрон од осталих кето-једињења на основу реактивности фенолне групе. То се лако може урадити воденим раствором алкалије, нпр. ***A* = NaOH(aq)**, а затим се естрон таложи протоновањем феноксида киселином, нпр. ***B* = HCl(aq).** – *1 бод*

2.

Интермедијер *C* добија се ацетиловањем хидроксилне групе и електрофилном адицијом брома на двоструку везу. Оно се затим оксидује хром-триоксидом. Последице овакве оксидације могу се уочити по броју сигнала у ^{13}C НМР спектру, с обзиром да следећа три корака не мењају број угљеникових атома. С обзиром да стероидни скелет није симетричан, број сигнала је у ^{13}C НМР спектру стероида углавном је идентичан са бројем угљеника, а изузеци су једино једињења код којих се симетрија јавља у неком делу бочног низа (рецимо, холестерол би поседовао 26, а не 27 сигнала). Једињење *D* дакле највероватније поседује 19 угљеникових атома, што одговара уклањању 8 угљеникових атома у односу на једињење *C*, што мора бити уклањање бочног низа холестерола уз стварање кето-групе на C-17. Реакција дибромида са цинком представља β-елиминацију уз регенерисање двоструке везе, што се види и по два сигнала за једињење *D* у региону 100 – 150 ppm, након чега следи сапонификација. На овај начин је у ствари су ацетатни естар и дибромид послужили као заштитне групе, јер би се и хидроксилна група и двострука веза оксидовале хром-триоксидом. Следи поновно ацетиловање и каталитичка хидрогенизација којом се, како се то види по спектралним подацима за *E*, редуковала 17-кето група, али не и $\Delta^{5,6}$ двострука веза. Затим се бензоил-хлоридом ствара бензоатни естар на C-17, а базна хидролиза уз један еквивалент натријум-хидроксида хидролизује само ацетат, јер је укупни број сигнала једињења *F* 26, од чега су 8 у региону 100 – 150 ppm. Затим се на исти начин поново штити двострука веза у облику дибромида, врши се оксидација C-3 хидроксилне групе до кетона и уклања се дибромидна заштита цинком. У том тренутку долази и до изомеризације двоструке везе до $\Delta^{4,5}$ са мотивом стварања конјугованог енонског система. Последњи корак је само сапонификација, те енонски фрагмент мора бити присутан у једињењу *G*. *– 5·1,5 = 7,5 бодова*

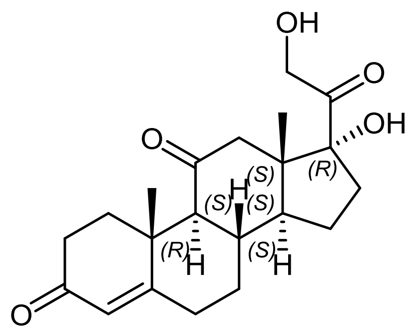
C = 	*D* = 
E = 	*F* = 
G = 	

3. Долази до нуклеофилног напада ацетилида на 17-кето групу. Овај напад десиће се са „доње“ стране (α-стране) стероида услед стерних сметњи напада са „горње“ стране (β-стране) проузрокованих C-18 (ангуларном) метил-групом. Пошто се реакција одвија у смеши течног амонијака и апротичног растварача, алкоксид ће апстраховати протон тек након киселе обраде. *– 3,5 бода*



4.

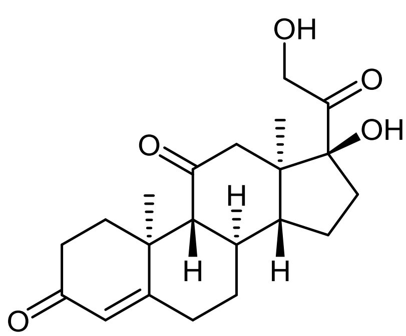
а)



– 0,5·6 = 3 бода

б) $2^6 = 64$ – *1 бод*

в)



– 1 бод

г) Прихватљив је било који одговор где је конфигурација бар једног стереоцентара (али не и свих) инвертована. – *1 бод*

5. Како алдостерон има две хидроксилне и алдехидну функционалну групу, он се налази у равнотежи са својом 18-хемиацеталном и 18-хемиацетал-20-хемиацеталном формом. Прихватљив одговор је и 20-хемиацетална форма. *–1,5·2 = 3 бода*