

27. 5 – 28. 5. 2016. године

Београд и Нови Сад



NIS
GAZPROM NEFT

III Српска хемијска олимпијада

*A person that never made a mistake is the person
that never tried something new.*

Albert Einstein



Code:

3

Физичке константе

Авогадрова константа, $N_A = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Болцманова константа, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

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

Фарадејева константа, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$

Брзина светлости, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

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

Маса електрона, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Нормални услови: притисак, $P = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa}$, температура, $T = 273,15 \text{ K}$

Стандардни услови: притисак, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$, температура, $T = 298,15 \text{ K}$

Атмосферски притисак, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

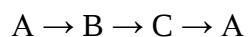
Нула Целзијусове скале, $273,15 \text{ K}$

Задатак 1

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

Реакција у гасовитој фази

У гасовитој фази на температури од 80 °C одиграва се реакција по следећем механизму.



Константе брзине износе: за први корак $k_1 = 9,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, за други корак $k_2 = 3,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, а за трећи корак $k_3 = 1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Почетни притисак једињења А био је 50,0 kPa, једињења В 16,7 kPa, а једињења С 8,0 kPa.

1. Одредите почетну концентрацију једињења А.

2. Напишите израз за брзину хемијске реакције $d[B]/dt$.

3. Израчунајте притисак по завршетку реакције (кад се концентрације престану мењати).

4. Колико пута се умањи притисак једињења А по завршетку реакције у односу на почетно стање?

5. Шта од наведеног не зависи од почетног састава смесе?

а) $[A]_{\infty}$

б) $[A]_{\infty} + [C]_{\infty}$

в) $[A]_{\infty} - [B]_{\infty}$

г) $[C]_{\infty}$

д) $[A]_{\infty} / [B]_{\infty}$

6. У првој реакцији ослобађа се топлота од 43 kJ/mol, а у другој се троши 25 kJ/mol топлоте. Израчунајте $\Delta_r H$ за трећу реакцију.

7. Зависност брзине хемијских реакција од температуре описује Аренијусова једначина:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{тј.} \quad \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

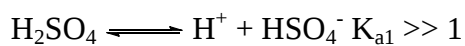
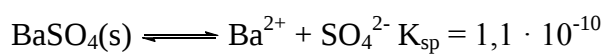
Ако се полазна смеша загреје на 110 °C, колико пута ће у смеси по завршетку реакције бити више једињења С него једињења В, ако је енергија активације (E_a) за другу реакцију већа за 20 kJ/mol од енергије активације за трећу реакцију?

Задатак 2

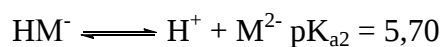
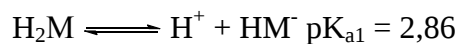
A.	B.	B.	7,5 %
15	15	15	45

Равнотежна загонетка

А. Вишак баријум-сулфата је мућкан са 0,25 М раствором сумпорне киселине до постизања равнотеже. Колико износи концентрација баријумових јона у раствору?



Б. У раствору малонске киселине, $\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$ (скраћено H_2M), се успостављају следеће равнотеже:

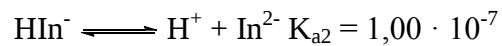
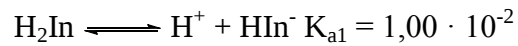
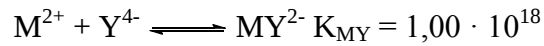


Аликвот раствора (20,00 ml), који садржи смесу натријум-малоната (Na_2M) и натријум-хидрогенмалоната (NaHM), отиран је помоћу 0,010 М раствора хлороводоничне киселине. Ток титрације је праћен помоћу рН-метра са стакленом електродом. Две тачке на криви титрације су биле:

Запремина додате HCl , ml	pH
1,00	5,70
10,00	4,28

Израчунати запремину раствора (у ml) хлороводоничне киселине, која је потребна за постизање друге тачке еквиваленције, која одговара малонској киселини (H_2M).

B. Извршена је титрација раствора катјона метала M^{2+} раствором етилендиамин-тетрасирћетне киселине (H_4Y), у ацетатном пуферу на $pH = 5$, уз металохромни индикатор H_2In . Под овим условима M^{2+} не гради стабилне хидроксилне или ацетатне комплексе. Израчунајте колико ће износити концентрација слободног метала (аква комплекса) у раствору у завршној тачки титрације ако се промена боје уочава онда када је концентрација комплекса метала са индикатором једнака концентрацији слободног индикатора (у свим његовим облицима).



Задатак 3

1.	2. а)	2. б)	2. в)	3. а)	3. б)	4.	5.	6.	7.5%
3	3	1,5	1,5	3	2	5	5	5	29

Несташни никал

Никал дугује назив понашању једне своје руде која је наизглед врло слична бакарним. Када су је немачки рудари у седамнаестом веку пробали претопити, настао је црни прах и врло отрован гас који мирише на бели лук. Рудари су ово приписали злом митском бићу Никелу и прозвали руду „Никеловим бакром“ (нем. *Kupfernickel*).

1. Ако се 1,000 g чистог једињења које је главни састојак те руде загреје до 1200 °C заостаје 0,559 g црног праха. Отровни гас непријатног мириса на овој температури поседује исту структуру као и азот(III)-оксид, а након хлађења до испод 800 °C изоструктуралан је са фосфор(III)-оксидом, што је истинито и када очврсне, на испод 300 °C. Написати изједначену реакцију која објашњава шта се десило приликом топљења ове руде никла.

2. Извршена је рендгенска структурна анализа заосталог црног праха. Закључено је да поседује исту кристалну структуру као и натријум-хлорид. Подаци са добијеног дифрактограма представљени су у табели на следећој страни. Сваки сигнал у дифрактограму одговара једној фамилији равни у кристалу чији су атоми рефлектовали X-зраке уз конструктивну интерференцију. Услов да би се ово десило даје Брагов закон: $\lambda = 2d \sin\theta$, где је λ таласна дужина коришћених X-зрака, d растојање између суседних равни те фамилије, а θ упадни угао X-зрака. Различите фамилије равни представљају се скуповима три цела ненегативна броја, ($h k l$), који се називају Милерови индекси. Веза између растојања суседних равни неке фамилије, њених Милерових индекса и дужине ивице јединичне ћелије a у кристалима са кубним системом представљена је једначином:

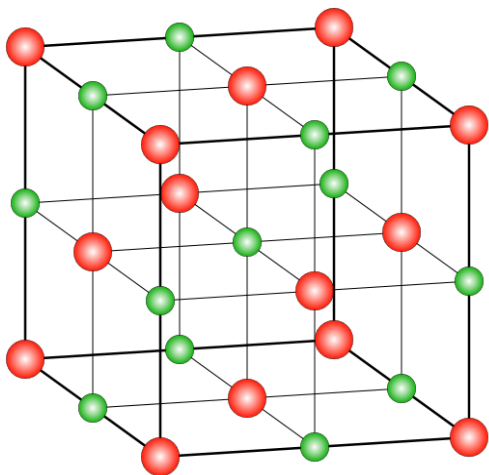
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

У оваквом типу кристалних решетки, дозвољене су само рефлексије од фамилија равни чији су Милерови индекси или сви парни, или сви непарни (нула се сматра парним бројем). Коришћени су Х-зраци таласне дужине $\lambda = 0,154 \text{ nm}$.

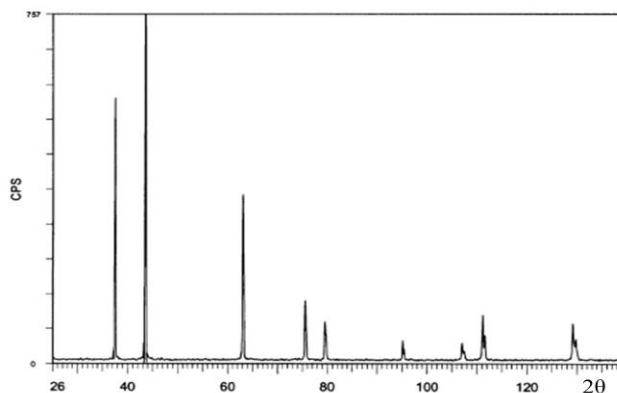
а) Одредити Милерове индексе фамилија равни које узрокују прва четири сигнала у дифрактограму.

б) Израчунати дужину ивице јединичне ћелије ове супстанце. Ако нисте одговорили на питање под а), претпоставите да на дифрактограму постоји сигнал на $2\theta = 62,68^\circ$ који потиче од фамилије равни (4 0 0).

в) Израчунати густину ове супстанце. Уколико нисте одговорили на питање 1., можете претпоставити да је она NiS. Уколико нисте одговорили на питање под б), можете узети $0,352 \text{ nm}$ за дужину ивице јединичне ћелије.



јединична ћелија натријум-хлорида



дифрактограм заосталог црног праха

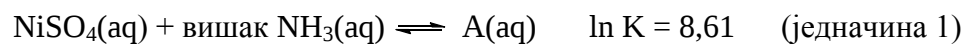
а)

РБ	$2\theta / ^\circ$	$(h \ k \ l)$
1	37,30	
2	43,32	
3	62,90	
4	75,43	

б)

в)

3. Најчешћи координациони бројеви никла су 4 и 6. Испод су приказане једначине настајања два комплекса, А и Б, у којима никал има координациони број 6.



а) Нацртати структуре свих изомера комплекса Б. Изоставити анјоне.

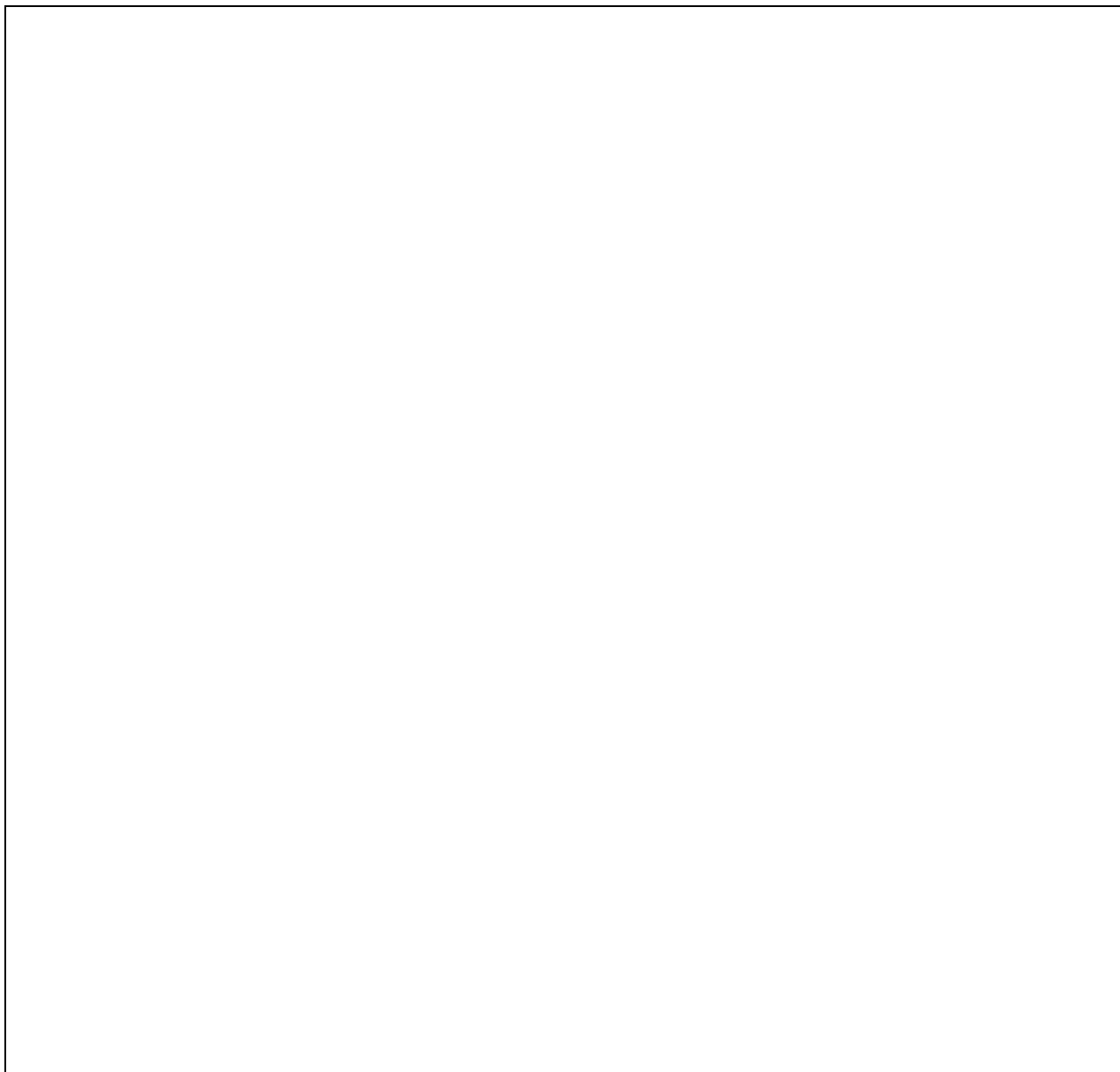
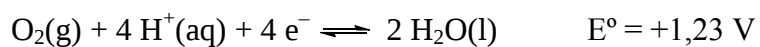
б) Израчунати стандардну промену ентропије за једначину 2, ако је познато да је за њу $\Delta_r H^\circ = -12,1 \text{ kJ/mol}$.

4. Припремљен је раствор тако да садржи 0,0010 M $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1,00 M NaOH и 1,00 M NaCN . Бруто константа стабилности за тетрацијаноникелат(II) износи $1,00 \cdot 10^{31}$, а производ растворљивости никла(II)-хидроксида износи $2,0 \cdot 10^{-15}$. Занемарити могуће настајање хидроксо-комплекса никла(II) и хидролизу цијанида.

а) Да ли ће се у раствору образовати талог? ДА/НЕ

б) Израчунати концентрацију слободних Ni^{2+} јона у раствору.

5. Познати су многи комплекси никла(III), али слободни Ni^{3+} јони су непостојани у води због своје изузетно велике оксидационе моћи. На основу датих података у вези са комплексима никла(II) и никла(III) са 2,2'-бипиридином (bipy), одредити стандардни електродни потенцијал за реакцију у којој Ni^{3+} јони оксидују воду.



6. Метални никал уроњен је у чашу са 100 mL раствора Ni^{2+} непознате концентрације, а метални бакар уроњен је у другу чашу са 100 mL раствора 0,010 M Cu^{2+} . Два раствора повезана су соним мостом и мерен је ћелијски потенцијал. Нека количина чврстог CuCl_2 додата је раствору Cu^{2+} , а ћелијски потенцијал повећао се за 9,00 mV. Која маса чврсте соли је додата? Претпоставити да се оглед одвија при стандардним условима. Можете користити $\frac{RT}{F} \cdot 2,303 = 59,2 \text{ mV}$. $E^\circ(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0,257 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,342 \text{ V}$.

Задатак 4

<i>A.</i>	<i>B.</i>	<i>B.</i>	7,5 %
20	15	15	50

Занимљива неорганска хемија

A. Идентификовати супстанце означене словима и написати једначине реакција које се помињу у задатку:

Једињење *A* је зелена, у води растворна чврста супстанца која по додатку неколико капи бромне воде добија као крв црвену боју. Ако се *A* загрева до кључања са концентрованом азотном киселином ослобађају се два гаса, а заостаје раствор *B*. При хлађењу ова два гаса на 5 °C, један се кондензује у безбојну течност *B*, остављајући NO у парном стању.

B се третира воденим раствором амонијака и добијени раствор *Г* се подели на два дела. Први део не даје боју, када се у њему раствори неколико кристала анхидрованог CuSO₄. Други део раствора *Г*, када се третира смесом KCl, FeSO₄ и FeCl₃, даје тамноплави талог *Д*.

Раствор *Б* се исто тако подели на два дела. Први део, третиран раствором Pb(NO₃)₂, даје бели талог *Е*, растворан у раствору натријум-ацетата. Други део раствора *Б* третира се натријум-хидроксидом, при чему наје црвеномрки талог *Ж*. Када се суспензија *Ж* третира натријум-хидрогенсулфидом, *Ж* јако поцрни (*И*). Дејством HCl на *И*, црна боја се лагано разлаже, а заостаје жути талог *Ј*. *Ј* је нерастворан у разблаженој HCl и разблаженом NaOH, али се раствара у воденом раствору Na₂S.

Б. Познато је да се у раствору налазе Cr^{3+} , Fe^{2+} или Co^{2+} -јони. Само је један од њих присутан у раствору, док остали нису. Овај раствор се третира раствором NH_3 и NH_4Cl , промућка енергично са ваздухом и охлади при чему се таложи обојена супстанца X . Талог X се процеди, осуши и подели на три једнака дела. Помоћу доле датих података идентификовати супстанцу X .

Један део супстанце X се загрева са вишком 6 М раствора NaOH , при чему се гради мрки талог. Овај талог се осуши, загрева у струји водоника и награђеном металу одреди приближно маса. Она износи 0,5-0,6 g.

И други део супстанце X се загрева до кључања са вишком базе. Амонијак се одмах не ослобађа, међутим, дужим загревањем ослобађа се 0,04 mol NH_3 (али не више).

Трећи део супстанце X се раствори у 100 ml воде, при чему даје раствор тачке мржњења $-0,744\text{ }^\circ\text{C}$ (крископска константа за воду износи $1,86\text{ K kg mol}^{-1}$). Овај раствор се третира AgNO_3 , при чему се одмах таложи 0,03 mol AgCl . Дужим стајањем не таложи се више AgCl .

Супстанца X у чврстом стању и њени раствори су дијамагнетични.

В. У киселом раствору јодат оксидује антимон(III) у антимон(V). Ова реакција се може употребити за квантитативно одређивање антимона у раствору. Типичан поступак се састоји из следећих фаза:

а) Раствор концентроване HCl и мала запремина CCl₄ ставе се у суд, и у воденом слоју раствори се 0,5 mmol KI. Раствор јодата се додаје у капима, при чему се суд повремено мућка. Од првих количина јодата водени слој се боји мркоцрвено, а CCl₄-фаза љубичасто.

б) Дода се још јодата, при чему боја воденог раствора бледи, а боја CCl₄-слоја постаје интензивнија.

в) Дода се још више јодата, CCl₄-слој бледи, а када се дода 0,25 mmol јодата (укупно) CCl₄-слој постаје сасвим бледожут.

г) Раствор коме се одређује количина антимона(III) дода се у суд. Боја у оба слоја се поново јавља, али водени слој је бледо обојен.

д) Добијени раствор се титрује раствором јодата. У почетку титрације боја CCl₄-слоја тамни.

ђ) Када се настави са титрацијом, боја CCl₄-слоја поново бледи. Потребно је укупно 4,0 mmol јодата да ишчезне љубичаста боја из CCl₄-слоја.

Објаснити шта се дешава у свакој фази (пишући једначине одговарајућих хемијских реакција) и израчунати број милимолова Sb³⁺ присутних у испитиваном раствору.

Задатак 5

1. а	1. б	2. а	2. б	3.а	3.б	3. в	7,5 %
4	6	5	8	4	3	3	33

Одређивање оксалата

У овом задатку размотрићемо различите методе за одређивање оксалне киселине и оксалата.

1. Анализирана је смеша оксалне киселине дихидрата и калијум-хидрогеноксалата. За титрацију 0,1250 g ове смесе било је потребно $14,04 \text{ cm}^3$ раствора натријум-хидроксида концентрације $0,1000 \text{ mol/dm}^3$. Други узорак од 0,1050 g смесе је закишељен сумпорном киселином и титрован раствором калијум-перманганата концентрације $0,0210 \text{ mol/dm}^3$. Утрошено је $15,74 \text{ cm}^3$ овог раствора.

а) Напишите једначине реакција које се одигравају приликом ових титрација

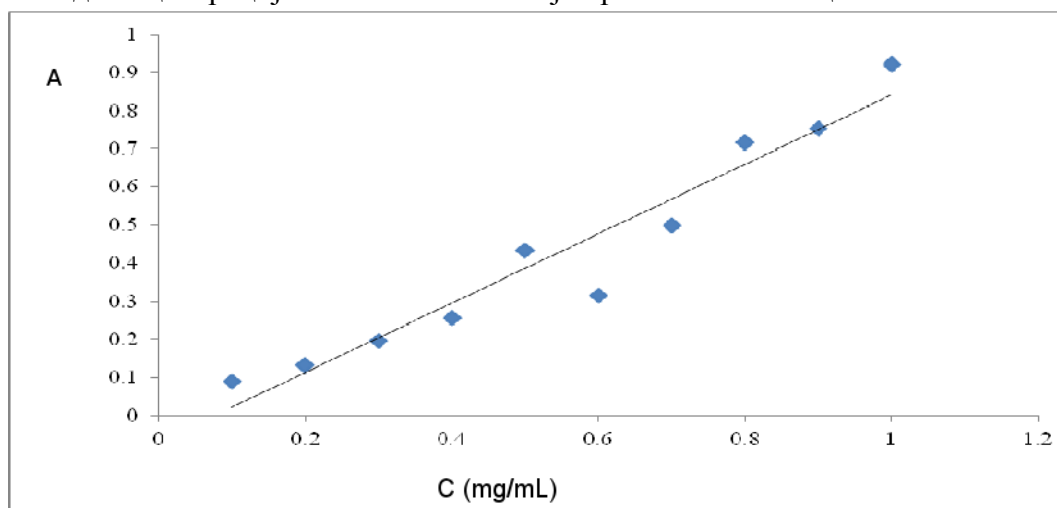
б) Одредите масени удео (%) компонената у смеси.

2. Узорак смесе натријум-оксалата, натријум-карбоната и натријум-хлорида масе 0,1843 g је растворен у води и додато му је 20,00 cm³ раствора хлороводоничне киселине концентрације 0,0500 mol/dm³. Раствор је прокуван и затим титрован раствором натријум-хидроксида концентрације 0,0203 mol/dm³ уз фенолфталеин. Било је потребно 16,48 cm³ овог раствора.
- Други узорак ове смесе, масе 0,1284 g ижарен је на 800 °C, растворен у води и додато му је 40,00 cm³ раствора хлороводоничне киселине концентрације 0,0500 mol/dm³. Растворен је прокуван и иститрован раствором натријум-хидроксида концентрације 0,2032 mol/dm³ уз фенолфталеин. Било је потребно 7,36 cm³ овог раствора.

а) Напишите једначине реакција које се одигравају приликом ових титрација

б) Одредите масени удео (%) компонената у смеси.

3. Рабарбара (*Rheum rhabarbarum* L.) биљка је из породице Polygonaceae, која се користи у људској исхрани, пре свега за колаче. Листови садрже релативно високу концентрацију оксалне киселине, која је токсична. Средња летална доза, LD_{50} , за оксалну киселину износи 375 mg по килограму телесне масе. Колориметријска метода за одређивање оксалне киселине заснива се на реакцији оксалне киселине са индолом у киселој средини, при чему се добија производ ружичасте боје. Калибрациона крива зависности апсорбанције на 525 nm од концентрације оксалне киселине је приказана на слици.



Одмерено је 10,00 g листова рабарбаре и осушено. После сушења маса је била 0,680 g. Суво лишће је спрашено и одмерено је 0,500 g тог праха, који је затим екстрахован раствором хлороводоничне киселине концентрације $0,25 \text{ mol/dm}^3$. Раствор је процеђен и квантитативно пренет у нормални суд од 50 cm^3 и разблажен раствором хлороводоничне киселине концентрације $0,25 \text{ mol/dm}^3$ до црте. Аликвот тог раствора је третиран индолним реагенсом на исти начин као и раствори коришћени за припрему калибрационе криве, и измерена је апсорбанција на 525 nm од 0,600.

а) Одредите проценат оксалне киселине у сувом лишћу.

б) Одредите проценат оксалне киселине у неосушеном лишћу.

в) Колику масу лишћа рабарбаре треба да поједе човек телесне масе 70 kg да би се достигла LD_{50} ?

Задатак 6

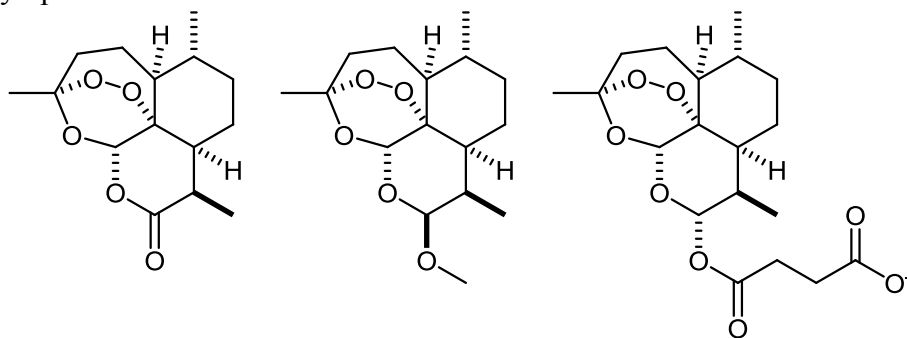
A.	B.	B.	7,5 %
15	18	20	53

Природни производи

A. Проф. Youyou Tu је 2015. године поделила Нобелову награду (за физиологију или медицину) са још два научника за њена открића у области терапије маларије. Радећи у оквиру пројекта 523 Народне Републике Кине, од 1969. и као руководилац, проф. Tu је, водећи се искуствима традиционалне кинеске медицине, пронашла једињење које је било ефикасно против паразита *Plasmodium* sp., изазивача маларије. Једињење је изоловала екстракцијом помоћу хладног диетил-етра из биљне врсте *Artemisia annua* L. (слатки пелин), а коме је наденула име *qinghaosu* (青蒿素), познатије на западу под именом артемизинин. Доле су наведене структуре артемизинина и неких његових деривата (артеметар и артесунат) који су нашли широку примену као антималарици. Артеметар се може добити из артемизинина у два корака: реакција са NaBH_4 у метанолу, при чему настаје дихидроартемизинин, па затим његов третман са $\text{HCl}(\text{OCH}_3)_3$ у присуству сувог HCl у метанолу. Артесунат се, такође, добија из дихидроартемизинина. И данас се синтетишу нови деривати и аналози артемизинина у потрази нових, активнијих антималарика. Тако, једињење X је добијено из артемизинина у три корака.

- Предложите механизам настанка артеметра.
- Предложите реагенсе потребне да се из дихидроартемизинина добије артесунат.
- Предложите производе првог и другог корака синтезе једињења X.

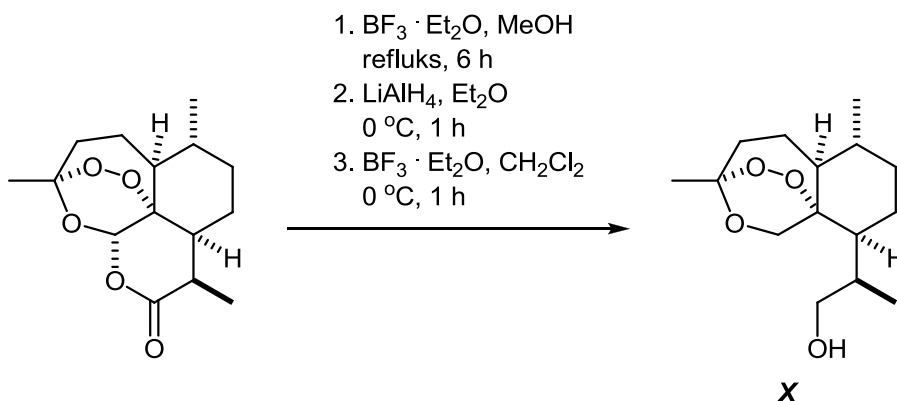
Ради уштеде времена, приказати само онај део структуре артемизинина на коме се одигравају промене.



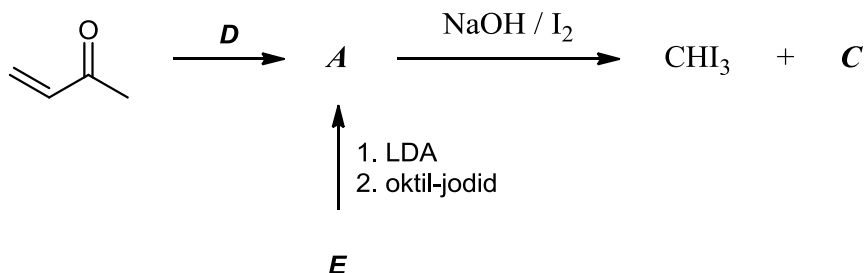
artemisinin

artemeter

artesunat

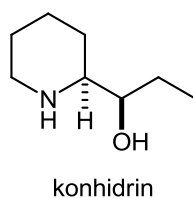


Б. Још давне 1857. године, истраживач из Велса, *G. Williams*, објавио је рад о саставу етарског уља руте ((*Ruta graveolens* L.) у часопису *Philosophical Transactions*. Рад се бавио одређивањем структуре главног састојка, једињења *A*, које је он изоловао из уља на следећи начин. Већу количину уља је мућкао са засићеним воденим раствором амонијум-хидрогенсулфита, при чему се издвојила чврста кристална супстанца *B*. Када би супстанцу *B* третирао раствором киселине или алкалије, она би се претварала у уљасту супстанцу *A*, а коју је додатно пречистио дестилацијом. Супстанца *A* је кључала на 232 °C. Када је пречишћену супстанцу *A* (узорак од 340 mg) у потпуности сагорео добио је 968 mg угљен-диоксида и 396 mg воде. На основу ових бројева, овај истраживач је предложио следећу формулу за главни састојак уља руте: $C^{22}H^{22}O^2$, и закључио да је та супстанца највероватније алдехид. На основу његових података, као и података из шеме дате доле, предложите структурну формулу једињења *A*. Објасните, пишући једначине реакција где је то смислено, сваки од његових експерименталних података. У чему је све грешио овај истраживач? Идентификујте реагенсе или производе означене словима *B*, *C*, *D* и *E*.

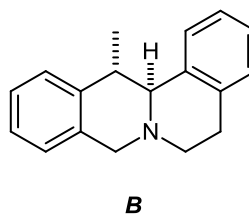
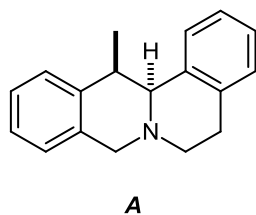
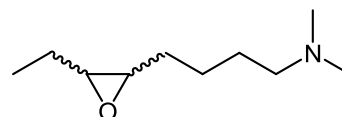


LDA = литијум-диизопропиламид, јака ненуклеофилна база

B. Hofmann-ова деградација је раније играла важну улогу у одређивању структуре алкалоида (природних азотних база). Деградација се изводила у два корака: третирање алкалоида вишком метил-јодида и загревање насталог производа са влажним сребро(I)-оксидом. Исход деградације је нова двогуба веза на рачун кидања једне C-N везе. Напишите шта бисте могли очекивати као потецјални исход *Hofmann*-ове деградације никотина (структура приказана доле). Напишите који би интермедијерни производи настали у деградацији никотина. Којим механизмом настају ови производи? У покушају *Hofmann*-ове деградације конхидрина (структура доле) добијен је приказани епоксид. Предложите механизам којим је настао овај производ, као и његову стереохемију. Некада је могуће искористи *Hofmann*-ову деградацију за разликовање стереоизомера. Тако, два дијастереоизомерна протоберберинска алкалоида **A** и **B**, приказана доле, другачије се понашају под условима *Hofmann*-ове деградације. Предвидите производе њихове деградације и предложите објашњење за њихово различито понашање. Објашњење треба да буде поткрепљено стереохемијски јасним структурама.



Hofmann-ova
degradacija



Задатак 7

1.	2.	3.A	3.B	3.B	3.Г	3.Д	3.Ђ	3.E	7,5 %
3	4	2	4	4	4	4	4	4	33

Хемија индола

Индолска структура улази у састав многих биолошки значајних једињења, на пример аминокиселине триптофана, неуротрансмитера серотонина, биљног хормона ауксина.

1. Објасните резонанционим структурама зашто је индол, иако формално амин, врло слаба база.
2. Објасните резонанционим структурама региоселективност у реакцијама електрофилне ароматичне супституције (са општим електрофилом E^+) код индола. Супституција се дешава у положају који омогућава да у интермедијеру постоји највише резонанционих структура у којима је бензеново језгро неизмењено (очувана ароматичност).

3. Алкалоиди се обично изолују из биљака, али се могу наћи и у животињским организмима, па и код човека. Буфотенин је индолски алкалоид који се изолује из коже психоактивних краставих жаба. Детектован је и у урину људи са аутизмом и шизофренијом. Једна од синтеза овог алкалоида полази од 5-хидроксииндола (једињење А, атоми на спојевима прстенова се код индола означавају са 3а и 7а). У првом кораку се 5-хидроксииндол третира натријум-метоксидом у метанолу, па затим бензил-хлоридом, при чему настаје производ Б. Једињење Б се третира оксалил-хлоридом (дихлорид етан-дикиселине). Овај корак представља реакцију електрофилне ароматичне супституције на индоловом језгру, и добија се производ В, молекулске формуле $C_{17}H_{12}NO_3Cl$. Једињење В је подвргнуто реакцији са амином Г (амин Г даје само један сигнал у ^{13}C NMR-спектру), при чему настаје производ Д, формуле $C_{19}H_{18}N_2O_3$, који нема ни изразито базне ни изразито киселе карактеристике у воденом раствору. У реакцији једињења Д са литијум-алуминијум-хидридом настаје производ Ђ, формуле $C_{19}H_{22}N_2O$, који има базне карактеристике, а нема изражена кисела својства у воденом раствору. У реакцији 0,441 g једињења Ђ са водоником, катализованој паладијумом на активном угљу, троши се $33,6\text{ cm}^3$ водоника (н.у.) и добија 0,291 g буфотенина (једињење Е, принос је био 100 %). Буфотенин има и базне и киселе карактеристике у воденом раствору ($pK_{a1} = 9,7$, $pK_{a2} = 10,7$). Напишите формуле једињења А–Е.

А

Б

В

Г

Д

Ѓ

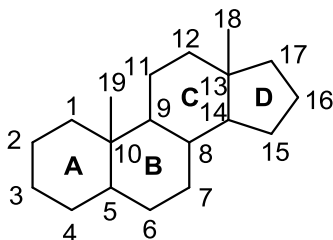
Е

Задатак 8

1. а)	1. б)	1. в)	2.	3.	4. а)	4. б)	4. в)	4. г)	5.	7,5%
1	2	1	7,5	3,5	3	1	1	1	3	24

Хемија стероидних хормона

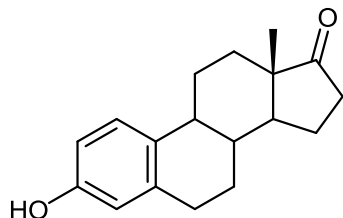
Стероиди су једињења чија је основа циклопента[а]фенантренски угљеников скелет. Многа стероидна једињења су природни производи који своје биогенетско порекло воде од тритерпеноида, а познати су и многи синтетски аналози. Препоруке IUPAC-а за обележавање четири стероидна прстена (A–D) и систем нумерације угљеникових атома скелета и неких бочних група приказан је на слици испод.



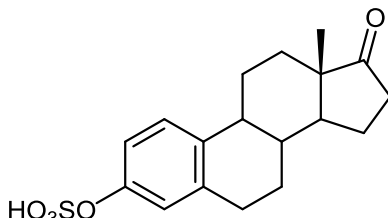
Стероидни хормони су молекули стероида који се понашају као хормони, а хормонима се сматрају сигнални молекули које стварају жлезде вишећелијских организама, а који регулишу њихову физиологију и понашање. Стероидни хормони деле се на пет главних класа, а то су: андрогени (мушки полни хормони, тестостерон), естрогени (женски полни хормони, естрадиол), гестагени (прогестогени, лутеални хормони), глюкокортикоиди и минералокортикоиди.

Велики помаци у изолацији, утврђивању структуре и испитивању биолошких својстава ових једињења начињен је двадесетих и тридесетих година прошлог века, а Нобелова награда за хемију 1939. године додељена је Адолфу Бутенанту и Лавославу Ружички, који су постигли највећа открића у овом пољу.

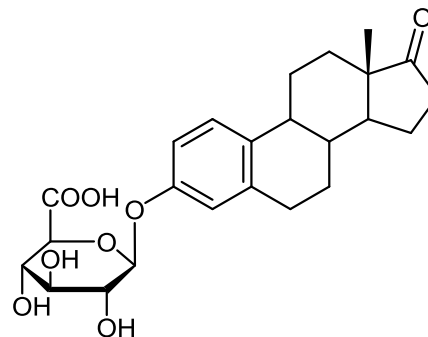
Бутенант је 1929. године изоловао око 50 mg кристалног естрона, женског полног хормона, из урина трудних жена. Структура естрона приказана је испод. Естрон је у урину присутан у облику сулфата и глукуронида.



естрон



сулфат естрона



глукуронид естрона

Изоловање естрона заснивало се на чињеници да је естрон у урину био једино једињење које садржи и фенолну и кето-функционалну групу.

1. а) Први корак у изоловању естрона представљао је превођење присутног естрона у облику сулфата и глукуронида до слободног естрона. Предложити реагенс у облику воденог раствора којим би се ово могло постићи.

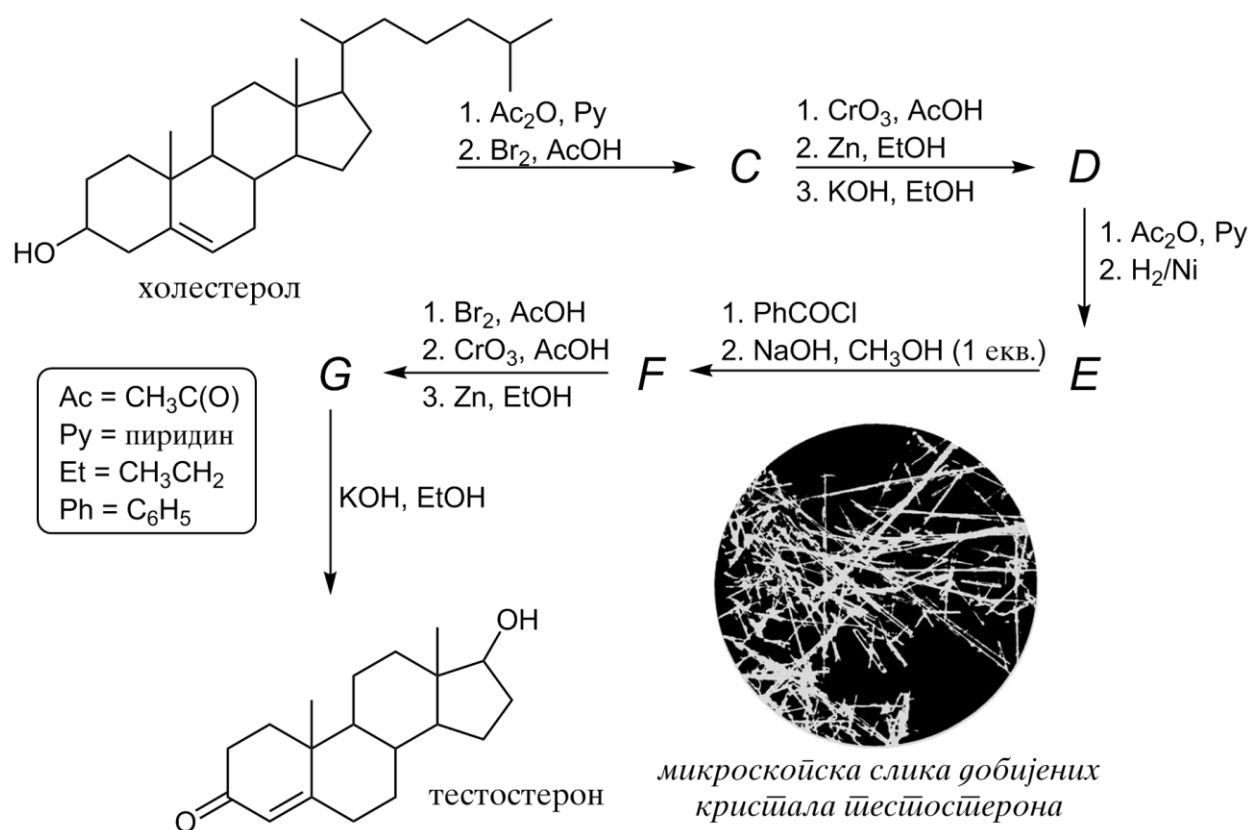
б) Затим, добијени водени раствор екстрахован је погодним органским растварачем, а добијени органски слој испиран је раствором Жираровог реагенса, $[(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{CONHNH}_2]^+\text{Cl}^-$, и тако добијена водена фаза третирана је разблаженом хлороводоничном киселином. Написати једначине реакција које се приликом овог дешавају на естрону.

в) У трећем кораку, водени раствор добијен из претходног корака екстрахује се етром. Коначно, етарски слој екстрахује се воденим раствором *A*, водени слој се одваја и третира воденим раствором *B* након чега се естрон издваја као талог. Предложити идентитет једињења *A* и *B*.

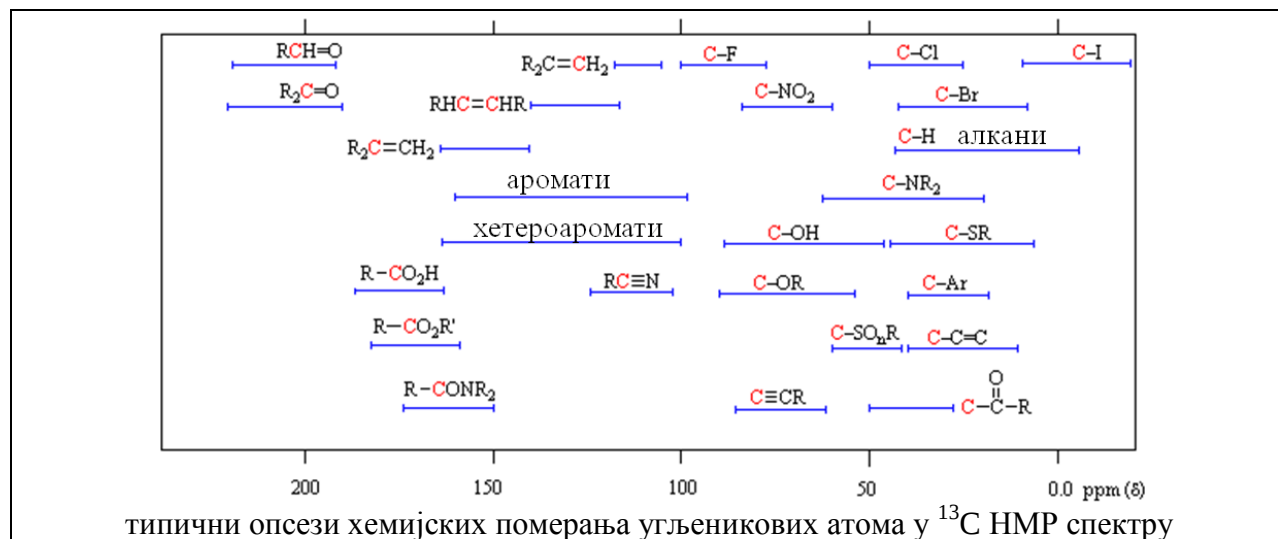
а)		
б)		
в)	A =	B =

Након што је 1935. године успешно извршено изоловање тестостерона, мушког полног хормона (андрогена), Бутенантова и Ружичкина група независно су развиле парцијалну синтезу тестостерона из холестерола и тиме потврдили његову структуру.

2. На следећој страни приказана је синтетска схема изведене парцијалне синтезе, али су изостављене структуре интермедијера *C–G*. На основу схеме и на основу табеле која сумира број сигнала у различитим регионима ^{13}C НМР протон-декуплованог спектра неких интермедијера, нацртати структурне формуле непознатих једињења *C–G*. Уобичајена хемијска померања неких врста угљеникових атома такође су дата. Занемарити стереохемију.



једињење	региони ^{13}C НМР протон-декуплованог спектра			
	0 – 50 ppm	50 – 100 ppm	100 – 150 ppm	преко 150 ppm
D	15 сигнала	1 сигнал	2 сигнала	1 сигнал
E	16 сигнала	2 сигнала	2 сигнала	1 сигнал
F	15 сигнала	2 сигнала	8 сигнала	1 сигнал



$C =$	$D =$
$E =$	$F =$
$G =$	

Гестагени хормони су кључни у одржавању трудноће, као и еструсном и менструалном циклусу. Данас је познат читав низ синтетичких гестагена – прогестина – који се употребљавају за хормонску контрацепцију и хормонску терапију.

3. Кључни корак у добијању једне од првих синтетичких гестагених супстанци била је реакција раствора дехидроепиандростерона (приказаног испод) у диоксану са монокалијум-ацетилидом у течном амонијаку којом је, након киселе обраде, добијен само један производ. Написати механизам који води до тачног производа реакције, уз исправно нацртане стрелице које показују смер кретања електрона и исправно назначена формална наелектрисања. Користите клинове (—) и испрекидане линије (.....) да бисте приказали стереохемију где је то неопходно.



4. Кортизон је важан кортикостероид који припада групи глукокортикоида, хормона који регулишу метаболизам глукозе, а његова структура је приказана испод.

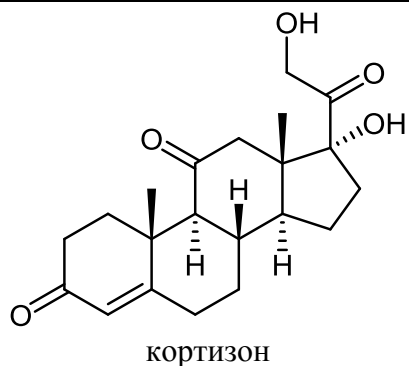
а) Означити апсолутну конфигурацију на свим стереоцентрима кортизона.

б) Израчунати теоријски могућ број стереоизомера кортизона.

в) Нацртати енантиомер кортизона.

г) Нацртати дијастереоизомер кортизона.

а)

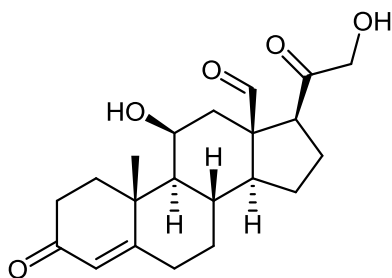


б)

в)

г)

Алдостерон (приказан испод) је главни минералокортикоид. Као такав има значајну улогу у метаболизму јона и ретенцији воде, те је врло важан регулатор крвног притиска.



5. У физиолошким условима алдостерон је у равнотежи са још два једињења. Нацртати њихове структуре.

--	--