

Девета Српска хемијска олимпијада



Сима Лозанић

„Знање хемијско нужно је сваком човеку.“

Београд, 8. јун 2023.

Физичке константе

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

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

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

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

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

Нормални услови: притисак, $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, 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, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

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

Интеграљени облик кинетичке једначине за реакције првог реда:

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

$[A]$ – концентрација реактанта А после времена t ,
 $[A]_0$ – почетна концентрација реактанта А,
 k – константа брзине реакције.

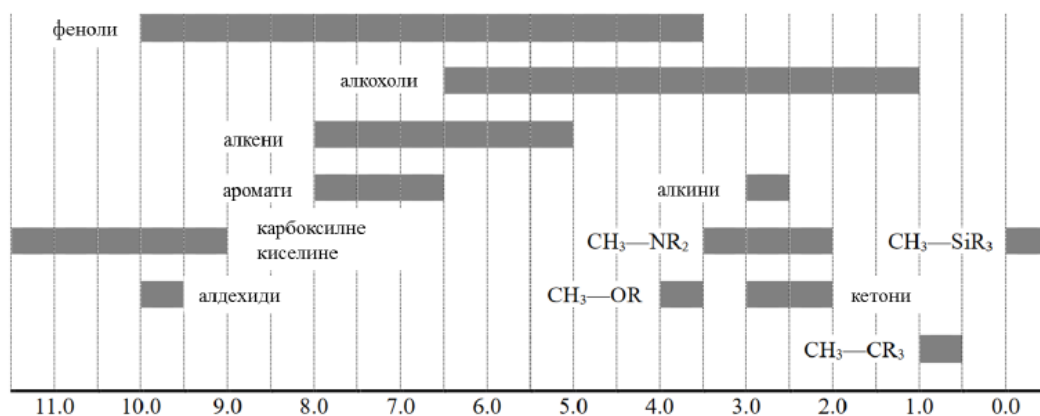
Промена ентропије: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, где је q_{rev} топлота реверзибилног процеса.

Криоскопска константа:

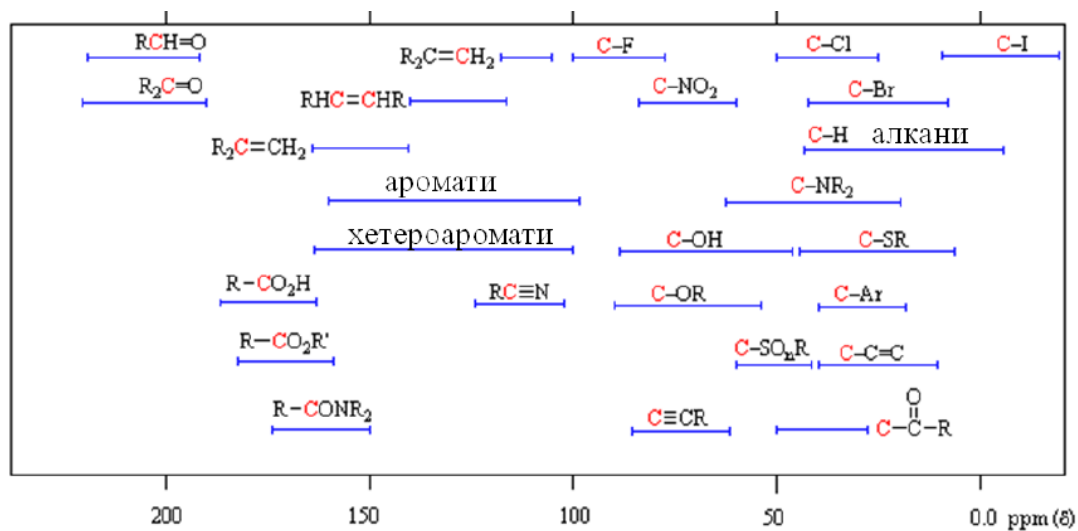
$$K_C = \frac{RT_t^2 M}{\Delta_{fus} H}$$

где је K_C криоскопска константа посматраног растварача, R универзална гасна константа, T_t температура топљења чистог растварача, M моларна маса растварача и $\Delta_{fus} H$ енталпија топљења чистог растварача.

Типични опсези хемијских померања протона у ^1H NMR спектрима



Типични опсези хемијских померања угљеникових језгара у ^{13}C NMR спектрима



Табела ИЦ апсорпционих фреквенција

Карактеристичне ИЦ апсорпционе фреквенције органских функционалних група			
Функционална група	Тип вибрације	Карактеристична апсорпција (cm ⁻¹)	Интензитет
Алкохол			
О-Н	(истезање, водонично везан)	3200-3600	велик, широка трака
О-Н	(истезање, слободан)	3500-3700	велик, оштра трака
С-О	(истезање)	1050-1150	велик
Алкан			
С-Н	истезање	2850-3000	велик
-С-Н	савијање	1350-1480	промењив
Алкен			
=С-Н	истезање	3010-3100	средњи
=С-Н	савијање	675-1000	велик
С=С	истезање	1620-1680	промењив
Алкил-халогенид			
С-Ф	истезање	1000-1400	велик
С-Cl	истезање	600-800	велик
С-Br	истезање	500-600	велик
С-I	истезање	500	велик
Алкин			
С-Н	истезање	3300	велик, оштра трака
-C≡C-	истезање	2100-2260	промењив
Амин			
Н-Н	истезање	3300-3500	средњи
С-Н	истезање	1080-1360	средњи-слаб
Н-Н	савијање	1600	средњи
Аромат			
С-Н	истезање	3000-3100	средњи
С=С	истезање	1400-1600	средњи-слаб
Карбонил			
С=О	истезање	1670-1860	велик
Етар			
С-О	истезање	1000-1300	велик
Нитрил			
CN	истезање	2210-2260	средњи
Нитро			
Н-О	истезање	1515-1560, 1345-1385	велик, две траке

1																	18					
1 1,00794 H 0,28																	2 4,00260 He 1,40					
2																	13	14	15	16	17	
3	3 6,941 Li	4 9,01218 Be											5 10,811 B 0,89	6 12,011 C 0,77	7 14,0067 N 0,70	8 15,9994 O 0,66	9 18,9984 F 0,64	10 20,1797 Ne 1,50				
11	12											13	14	15	16	17	18					
22,9898 Na	24,3050 Mg											26,9815 Al	28,0855 Si 1,17	30,9738 P 1,10	32,066 S 1,04	35,4527 Cl 0,99	39,948 Ar 1,80					
3	4	5	6	7	8	9	10	11	12													
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					
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					
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					
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) Nh	114 (289) Fl	115 (288) Mc	116 (292) Lv	117 (294) Ts	118 (294) Og					

Атомски број →

← Атомска маса

← Символ елемента

← Ковалентни полупречник, Å

Атомски број →

← Атомска маса

← Символ елемента

← Ковалентни полупречник, Å

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

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	7,5%
3	3	3	3	3	3	15	20	3	4	15	25	100

Конјуговани π системи

Структура бензена дуго је за хемичаре представљала велику загонетку. Бензен је први пут синтетисан средином 19. века од стране француског хемичара Бертелота тримеризацијом ацетилена.

1. Приказати Дјуарову структурну формулу бензена. У њој бензен има 5 једноструких веза и 2 двоструке везе.

2. Приказати Кекилеову структурну формулу бензена. У њој бензен има 3 једноструке и 3 двоструке везе.

Нека су атоми угљеника у бензену означени са C1-C6. За почетак се посматра Кекилеова структура K1, са двоструком везом између C1 и C2. Једноставан модел којим се може описати π веза између ових атома подразумева да је енергија појединачних електрона једнака t ($t < 0$).

3. Изразити укупну енергију π система једне двоструке везе у функцији параметра t .

$$E_{\pi} = \underline{\hspace{2cm}}$$

4. Изразити укупну енергију π система структуре K1 у функцији параметра t .

$$E_{K1} = \underline{\hspace{2cm}}$$

5. Приказати структурни аналог структуре K1. Ова структура биће названа K2.

6. Изразити укупну енергију π система структуре K2 у функцији параметра t .

$$E_{K2} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Енергија π система структуре која садржи n циклично везаних угљеникових атома може се описати помоћу модела:

$$e_k = 2t \cos \frac{2k\pi}{n}; k \in \mathbb{N}, k \in [0, n - 1].$$

7. Приказати молекулско-орбитални дијаграм π система бензена са јасно обележеним енергијама свих молекулских орбитала и израчунати укупну енергију оваквог π система у функцији параметра t .

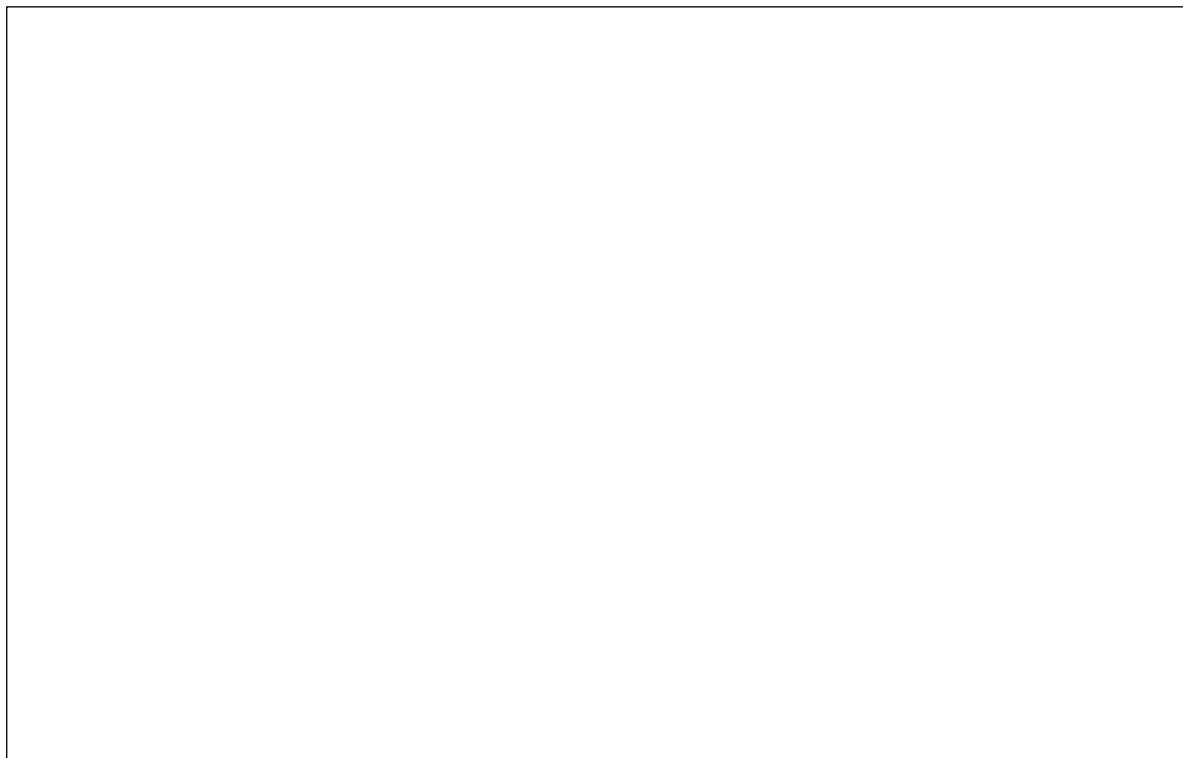
$$E_{ук} = \underline{\hspace{2cm}}$$

Линеарни конјуговани системи се могу описати моделом честице у једнодимензионој квантној кутији. Овај модел подразумева да се електрони слободно крећу дуж низа угљеникових атома који чине конјуговани систем. Процена за вредност дужине C-C везе у конјугованим π системима је 1,40 Å. Енергија честице у једнодимензионој квантној кутији може се израчунати према формули:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2},$$

где је m маса честице, h Планкова константа, L дужина квантне кутије и n квантни број.

8. Приказати попуњен енергетски дијаграм π система 1,3,5,7-октатетраена са јасно обележеним енергијама свих молекулских орбитала, које је потребно израчунати према датом моделу.



9. Израчунати укупну енергију π система 1,3,5,7-октатетраена.

$E_{\text{ук}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ J}$
 3 дец. x експ.

10. Израчунати таласну дужину светлости која је потребна како би се електрон 1,3,5,7-октатетраена побудио из последње попуњене у прву непопуњену молекулску орбиталу.

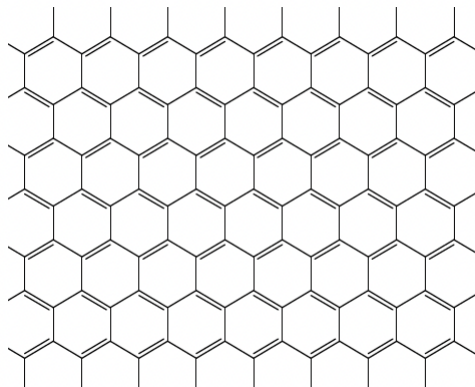
$\lambda = \underline{\hspace{2cm}} \text{ nm}$
 цео број

За дводимензионе конјуговане системе важи аналогни модел честице у дводимензионој квантној кутији. Енергија електрона може се одредити према формули:

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right),$$

где су L_1 и L_2 димензије квантне кутије, а n_1 и n_2 квантни бројеви у првој и другој димензији.

Графен је монослој угљеникових атома који граде планарну мрежу шестоуглова, у чијим теменима се налазе угљеникови атоми. За свој допринос истраживању графена Андреј Геим и Константин Новоселов добили су Нобелову награду 2010. године.

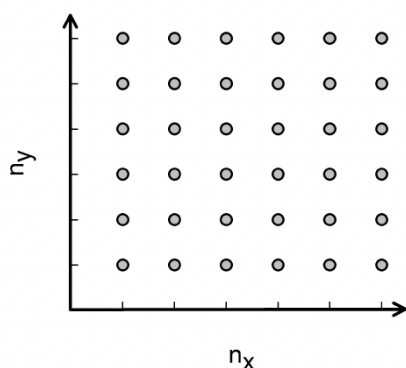


11. Одредити број електрона који се налазе у квадратном узорку графена дужине 10 nm. Занемарити електроне који не припадају шестоугловима који су цели приказани на слици изнад.

$$N_e = \frac{\quad}{\text{цео број}}$$

Систем π електрона у графену може се описати моделом честица у дводимензионој квантној кутији. У системима који имају велики број електрона, попут овог, не постоји тачно један највиши попуњен енергетски ниво, већ постоји више стања приближне енергије у односу на које су сви наредни нивои празни. Ова највиша попуњена енергетска стања чине такозвани Фермијев ниво.

12. Одредити разлику енергије Фермијевог нивоа у квадратном узорку графена дужине 10 nm и најнижег попуњеног енергетског нивоа. Најнижи попуњени ниво има ненулту енергију, али се она у овом случају може занемарити. Како би се тражена енергија лакше израчунала, квантна стања (n_x, n_y) се могу представити на дводимензионом графику као на слици испод. Уколико није одређен број електрона у оваквом узорку графена у претходном делу задатка, узети вредност 2100.



$$E_F = \text{_____ J}$$

2 дец. x експ.

Задатак 2

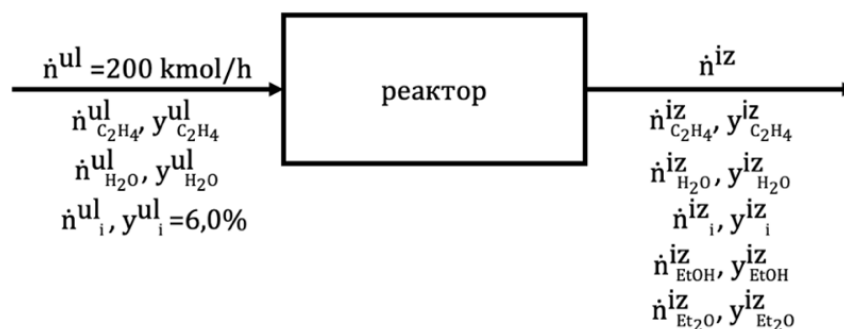
П	Р	Б1	Б2	М1	М2	М3	М4	7,5 %
30	15	10	20	5	5	2	13	100

Хемијско инжењерство

Како би било који технолошки процес био ефикасан и исплатив, неопходно је на одговарајуће начине оптимизовати параметре самог процеса. Између осталог, једна од основних улога хемијских процесних инжењера јесте осмишљавање и пројектовање постројења и поступака за решавање конкретних проблема. Хемијски инжењери морају водити рачуна како о параметрима самог процеса, као што су температура, притисак, проток одговарајућих компоненти и њихове концентрације, тако и о параметрима свих елемената самог постројења, као што су материјали од којих ће реакциони судови и цеви бити направљени, на који начин ће међусобно бити повезани и слично.

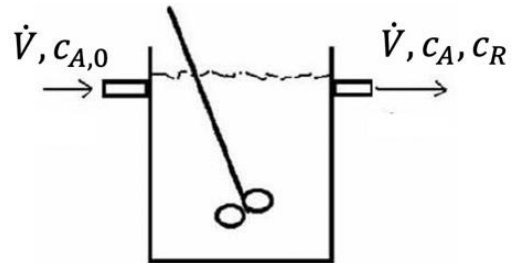
Етанол се индустријски добија из етена реакцијом са воденом паром. Део насталог производа може даље реаговати дајући диетил етар у споредној реакцији. Блок шема описаног процеса приказана је испод. У стационарном процесу у проточни реактор се уводи струја која садржи етен, водену пару и инертни гас молским протоком 200 kmol/h. У улазној струји молски удео инертног гаса износи 6,0%, док је проток етена за 35% већи од стехиометријски потребне количине када би сва уведена вода прореаговала у главној реакцији. Степен реаговања етена износи 10%, а селективност добијања главног производа, етанола, у односу на споредни производ, диетил етар, износи 34 мола етанола по молу диетил етра.

II. Одредити молске протоке (у ознаци $\dot{n}$ [kmol/h]) и молске уделе свих појединачних компоненти (у ознаци "y" [%]) у свим струјама, као и укупни молски проток излазне струје. Све величине дати са једним децималним местом.



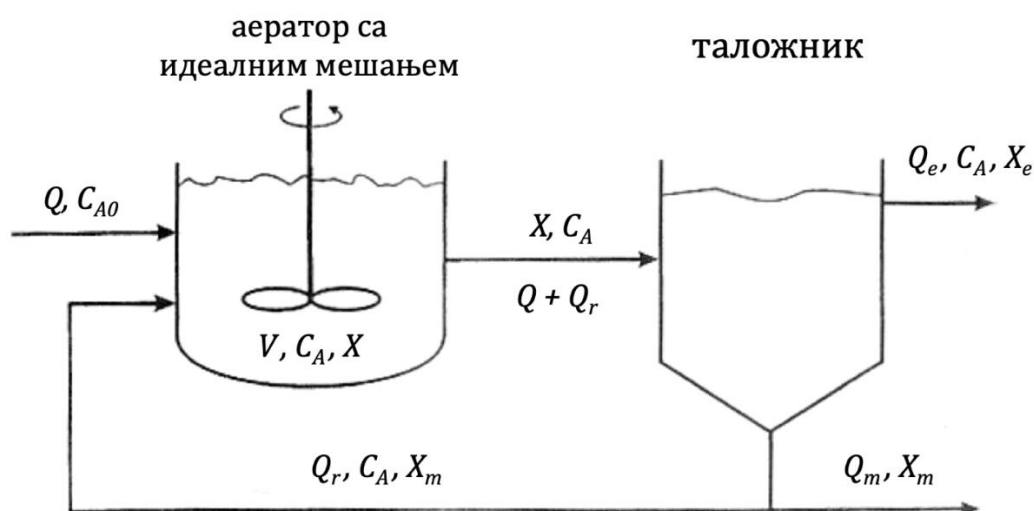
$\dot{n}^{\text{ul}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$		
$\dot{n}^{\text{ul}}_{\text{i}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$\dot{n}^{\text{iz}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	
$\dot{n}^{\text{ul}}_{\text{C}_2\text{H}_4} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$\dot{n}^{\text{iz}}_{\text{i}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$y^{\text{iz}}_{\text{C}_2\text{H}_4} = \underline{\hspace{2cm}} \%$
$\dot{n}^{\text{ul}}_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$\dot{n}^{\text{iz}}_{\text{C}_2\text{H}_4} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$y^{\text{iz}}_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{\hspace{2cm}} \%$
$y^{\text{ul}}_{\text{i}} = \underline{\hspace{2cm}} \%$	$\dot{n}^{\text{iz}}_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$y^{\text{iz}}_{\text{EtOH}} = \underline{\hspace{2cm}} \%$
$y^{\text{ul}}_{\text{C}_2\text{H}_4} = \underline{\hspace{2cm}} \%$	$\dot{n}^{\text{iz}}_{\text{EtOH}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$y^{\text{iz}}_{\text{Et}_2\text{O}} = \underline{\hspace{2cm}} \%$
$y^{\text{ul}}_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{\hspace{2cm}} \%$	$\dot{n}^{\text{iz}}_{\text{Et}_2\text{O}} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ kmol/h}$	$y^{\text{iz}}_{\text{i}} = \underline{\hspace{2cm}} \%$

Р. Реакција другог реда у течној фази $A \rightarrow P$ изводи се у проточном реактору са идеалним мешањем. Улазна струја се у реактор уводи запреминским протоком $\dot{V}$ и концентрација супстанце А у њој је $c_{A,0}$. Излазни степен реаговања супстанце А износи $x_A = 0,5$. Уколико сви остали услови извођења реакције остану непромењени, израчунати излазни степен реаговања у проточном реактору са идеалним мешањем шест пута веће запремине.



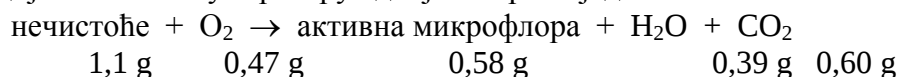
$$x_A = \frac{\quad}{2 \text{ дец.}}$$

За потребе пречишћавања индустријске отпадне воде, пројектују се постројења са активним муљем (микроорганизмима) која се састоје од реактора – аератора са идеалним мешањем и таложника.



Аерациони реактор служи за оксидацију органских нечистоћа помоћу активне микрофлоре, док таложник служи за одвајање пречишћене воде, ефлуента (струја e), од вишка муља (струја m) и струје рецикла која се враћа у аератор (струја r).

У аерационом реактору се одвија оксидација органских нечистоћа до захтеване крајње концентрације од 5 mg/L. Улазни проток отпадне воде износи $Q=153 \text{ m}^3/\text{d}$ и цео процес се одвија на температури од 35°C . Концентрација органских нечистоћа у улазној струји износи 375 mg/L, а концентрација активне микрофлоре у аератору износи $X=1500 \text{ mg/L}$. Деградација нечистоћа у аератору одвија се према једначини:

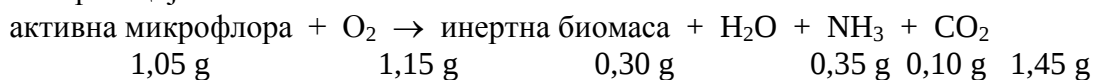


Брзина ове реакције може се описати Мондоновом кинетиком у односу на концентрацију нечистоћа и кинетиком првог реда у односу на концентрацију микроорганизама:

$$(-r_A) = -\frac{dc_A}{dt} = k \frac{c_A}{K_S + c_A} X,$$

са параметрима $k_{35^\circ\text{C}} = 0,675 \text{ h}^{-1}$ и $K_S = 90 \text{ mg/L}$.

Уз реакцију деградације органских нечистоћа и производње нових микроорганизама, у аератору долази и до изумирања и разградње дела микроорганизама, што се може представити реакцијом:



Брзина ове реакције може се описати кинетиком првог реда у односу на концентрацију активне микрофлоре, при чему је константа брзине ове реакције једнака $k_d = 0,16 \text{ d}^{-1}$. Вишак биомасе из система се уклања помоћу таложника кроз струју m , при чему је концентрација активне микрофлоре у њој 7,2 g/L.

Помоћ: Задатак је могуће решити постављањем материјалних биланаса.

Б1. Одредити запремину аератора потребну за овако испројектован систем, као и хидрауличко време задржавања - време које честице у просеку проведу у аератору.

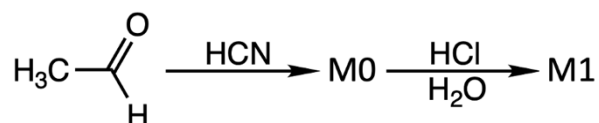
$$V = \frac{\quad}{2 \text{ дец.}} \text{ m}^3 \quad \tau = \frac{\quad}{2 \text{ дец.}} \text{ h}$$

Б2. Одредити протоке струја на излазу из таложника (струје Q_m и Q_r), уз претпоставку да је таложник идеалан, тј. да је концентрација микроорганизама у ефлуенту једнака нули. Уколико нисте решили део Б1, за вредност запремине аератора узети 30 m^3 .

$$Q_m = \frac{\quad}{2 \text{ дец.}} \text{ m}^3/\text{h} \quad Q_r = \frac{\quad}{3 \text{ дец.}} \text{ m}^3/\text{h}$$

Живот какав познајемо не би био могућ без употребе полимерних материјала. Због својих бројних пожељних својстава, полимери се последњих деценија производе у великој мери. Међутим, њихова стабилност је у исто време и њихова предност и мана, јер се веома тешко деградирају у природи. Као последица тога јављају се велике количине пластичног отпада који угрожава бројне екосистеме. Полимерни инжењери покушавају да пронађу алтернативу полимерним материјалима који се веома тешко разграђују употребом полимерних материјала на природној бази. Ипак, већина полимерних материјала на природној бази нема одговарајућа својства и због тога се ради на њиховој преради и прављењу композитних материјала како би се превазишао овај проблем.

Један од полимера на природној бази, М, који је пронашао своју широку примену, добија се полимеризацијом органског једињења М1. Једињење М1 је метаболички производ човека, а може се синтетисати у два корака из ацеталдехида, као што је приказано на схеми.



M1. Приказати структурне формуле једињења M0 и M1.

M0	M1

M2. Приказати структурну формулу полимера М (приказати бар 3 понављајуће јединице).

M

M3. Којим механизмом полимеризације се добија полимер М из мономера M1? Заокружити тачан одговор/тачне одговоре.

- адиција
- радикалски механизам
- неутрализација
- кондензација
- оксидација
- редукција

Како би се одредио просечан број понављајућих јединица у једном ланцу полимера, узорак полимера М масе 0,903 g растворен је у бензил-алкохолу и титрован стандардним раствором калијум-хидроксида концентрације 0,0126 M уз фенолфталеин као индикатор. За титрацију је утрошено 9,90 mL овог раствора.

М4. Одредити просечан број понављајућих јединица у ланцу полимера М из анализираног узорка.

$$n = \frac{\quad}{\text{цео број}}$$

Задатак 3

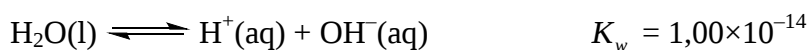
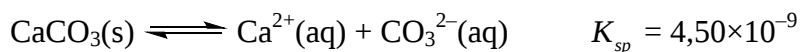
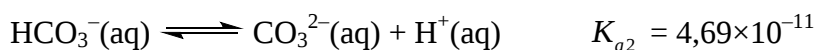
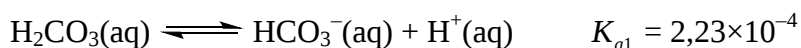
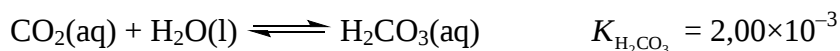
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	7,5%
4	2	4	5	3	5	5	4	32

Алкалност вода и растворљивост угљен-диоксида

Алкалност неке воде представља њено својство да се одупре закишељавању и треба је разликовати од базности, која је искључиво у вези с концентрацијом хидроксидних јона у води. Док алкалност слатких вода зависи од концентрације бројних јона, алкалност морских и океанских вода је у највећој мери последица концентрација карбоната и бикарбоната и може се изразити на следећи начин:

$$\text{алкалност} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$$

Константе важних равнотежних процеса при стандардним условима дате су у наставку.



1. За воду која садржи растворен угљен-диоксид на $\text{pH} = 7$ израчунати:

a) $\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$

б) $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$

2. Израчунати концентрацију $\text{CO}_2(\text{aq})$ у чистој води која се налази у равнотежи са ваздухом на 1×10^5 Ра и 298 К, а који садржи 0,0360% (количинских) CO_2 .

Ако нисте израчунали концентрацију $\text{CO}_2(\text{aq})$ у овој води, узмите вредност од $1,11 \times 10^{-5}$ М за даље прорачуне.

$$[\text{CO}_2(\text{aq})] = \text{_____ М}$$

Растворљивост угљен-диоксида у води (S) може се дефинисати као:

$$S = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})] + [\text{HCO}_3^-(\text{aq})] + [\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})].$$

Растворљивост атмосферског угљен-диоксида у води на 1×10^5 Ра и 298 К зависи од алкалности.

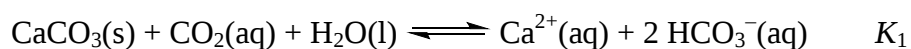
3. Израчунати растворљивост атмосферског угљен-диоксида у чистој води. Занемарити аутопротолизу воде.

$$S = \text{_____ М}$$

4. Израчунати растворљивост атмосферског угљен-диоксида у раствору $1,00 \times 10^{-3}$ M NaOH.

$$S = \text{_____} \text{ M}$$

Када је вода засићена калцијум-карбонатом у равнотежи са ваздухом постоји следећа равнотежа:



5. Израчунај вредност K_1 при стандардним условима.

$$K_1 = \text{_____} \text{ M}$$

Ако нисте израчунали вредност K_1 при стандардним условима, узмите вредност $K_1 = 5,00 \times 10^{-5}$ за даље прорачуне.

6. Израчунати масену концентрацију калцијумових јона (у mg/dm^3) у води засићеној калцијум-карбонатом која се налази у равнотежи са атмосферским угљен-диоксидом.

$$\gamma(\text{Ca}^{2+}) = \text{_____} \text{ mg/dm}^3$$

Ако нисте израчунали масену концентрацију калцијумових јона, узмите вредност $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 40,1 \text{ mg/dm}^3$ за даље прорачуне.

7. Израчунати алкалност воде засићене калцијум-карбонатом која се налази у равнотежи са атмосферским угљен-диоксидом.

$$\text{алкалност} = \text{_____} \text{ M}$$

8. У пећинском језеру чија вода је засићена калцијум-карбонатом постоји велика количина раствореног угљен-диоксида. Пронађено је да је у језеру $\gamma(\text{Ca}^{2+}) = 100 \text{ mg/dm}^3$. Претпостављајући да језеро и ваздух изнад воде чине затворени систем, израчунај парцијални притисак угљен-диоксида у ваздуху (у Pa).

$$p(\text{CO}_2) = \text{_____ Pa}$$

Задатак 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	7,5%
5	7	5	4	8	4	8	15	4	4	15	4	8	5	4	100

Где има дима, има и ватре

Први запис о постојању шибица наводи се у тексту Тао Гуа из средине десетог века, у коме се наводи:

“Ако дође до хитног случаја ноћу, може потрајати неко време док се упали светло да би се упалила лампа. Али један генијалан човек је смислио систем импрегнирања малих штапића боровог дрвета *елементом А* и складиштења спремних за употребу. На најмањи додир ватре избијају у пламен. Човек добије мало пламена као клас. Ова чудесна ствар се раније звала „роб који доноси светлост“, али је касније, када је постала трговачки предмет, име промењено у „ватрени инч-штапић“.“ Шибице су у Кини коришћене још од 577. године нове ере. Постоји још кинеских списа из 13. и 14. века који сведоче о примени оваквих шибица у свакодневном животу. Међутим, овакве шибице нису служиле за стварање ватре, већ само за дистрибуцију постојеће. Најчешће коришћени начини за паљење ватре били су фокусирањем светлости помоћу сочива или помоћу варница које су настајале услед ударања камена или челика. Због непрактичности оваквог начина паљења ватре, напредак у дизајну шибица које служе за паљење ватре је од великог значаја.

Прву модерну шибицу којом је било могуће запалити ватру дизајнирао је Жан Шансел 1805. године у Паризу. Глава шибице састојала се од супстанце С, елемента А, лако доступног и јефтиног једињења Е и смоле акације. Шибица се палила умакањем њеног врха у бочицу са сумпорном киселином.

1. Приликом сагоревања 0,88 g елемента А издваја се 1,52 L гаса А1 на 1 atm и 400°C. Идентификовати елемент А и гас А1.

А -

А1 -

2. Супстанца С добија се пропуштањем гасовитог хлора кроз врућ раствор калијум-хидроксида. Узорак једињења С масе 0,5882 г растворен је у 1 L дестиловане воде. У аликвот овог раствора запремине 10 mL додато је 0,1 g чврстог калијум-јодида и раствор је закисељен сумпорном киселином. Овакав аликвот титрован је раствором натријум-тиосулфата концентрације 0,0200 M и утрошено је 14,4 mL овог раствора. Идентификовати супстанцу С. Одговор образложити рачунски.

С -

3. Једињење Е даје позитиван Молишов тест. У водени раствор једињења Е додато је неколико капи 5% етанолног раствора α -нафтола и епрувета је добро промућкана. Када је низ зидове епрувете додата концентрована сумпорна киселина на граници слојева дошло је до појаве љубичастог прстена. Једињење Е даје негативан Барфоудов тест. У епрувети су помешане једнаке запремине воденог раствора Е и раствора бакар(II)-ацетата у разблаженој сирћетној киселини и епрувета је загревана у воденом купатилу. Након 10 минута загревања није дошло до издвајања црвеног талога, који се појавио тек након 15 минута. Једињење Е даје позитиван Селиванофов тест. У епрувети су помешане једнаке запремине воденог раствора Е и раствора резорцинола у 15% хлороводоничној киселини и епрувета је загревана на воденом купатилу. Након 30 секунди појавила се црвена боја. Једињење Е даје негативан Фелингов тест. Међутим, након додавања неколико капи концентроване хлороводоничне киселине и кључања реакциона смеша даје позитиван Фелингов тест. Знајући да је моларна маса једињења Е једнака 342,3 g/mol и да се то једињење може наћи у скоро сваком домаћинству одредити његову формулу.

Е -

4. Навести једначину хемијске реакције између једињења С и Е која се дешава приликом паљења шибице коју је дизајнирао Шансел.

Међутим, ова врста шибица је била веома скупа и непрактична за употребу и због тога није нашла широку примену. Велики помак направио је 1826. Џон Вокер, енглески хемичар и апотекар, када је дизајнирао прву шибицу која се палила услед трења. До тада је било познато много смеша које могу да експлодирају, али не и да пренесу фин пламен на, на пример, дрвени штапић. Док је Вокер покушавао да направи смешу за паљење, парче дрвета које је било умочено у њу случајно се запалило трљањем о огњиште, што је инспирисало његов дизајн шибица. Врх ових шибица састојао се из једињења С, сивог једињења А2 и смоле.

5. Знајући да су параметри јединичне ћелије једињења А2, густине $4,63 \text{ g/cm}^3$, $a=1,131 \text{ nm}$, $b=0,3837 \text{ nm}$, $c=1,123 \text{ nm}$ и $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ и да она садржи 4 формулске јединице, одредити идентитет једињења А2.

А2 -

6. Навести једначину хемијске реакције између С и А2 која се дешава приликом паљења Вокерове шибице услед трења.

Мана Вокерових шибица било је издвајање гаса непријатног мириса A1 приликом горења. Овај проблем превазишао је француски хемичар Шарл Сорија заменивши супстанцу A2 елементарном супстанцом D1. Ове шибице палиле су се и услед најмањег трења, што је ограничавало њихову примену. Шибице су морале да се чувају у херметички затвореним металним кутијама, али упркос томе постале су популарне у Америци под именом *локо фоко*. Проблем превише лаког паљења решио је 1836. мађарски студент хемије Јанош Ирињи заменивши супстанцу C бинарном супстанцом F1. У истопљену супстанцу D1 додао је прах супстанце F1 и смолу и потом је умакао врх дрвених штапића у ту смешу. Овакве шибице лако су се палиле, а биле су значајно сигурније од својих претходника. Производња шибица које су садржале D1 изазивала је бројне поремећаје костију, што је довело до честих штрајкова. Године 1850. аустријски хемичар Антон Шретер открио је да се загревањем у инертној атмосфери на 250°C супстанца D1 преводи у супстанцу D2, која представља значајно мањи ризик по људско здравље. Велика новина уведена је када је супстанца D2 "премештена" са шибице на кутију. Тиме је значајно смањена могућност случајног паљења шибица.

7. Елементарна супстанца D1 не реагује са водоником, али се њен хидрид може добити у реакцији са воденим раствором алкалних хидроксида. Знајући да је супстанца D1 веома реактивна и лако реагује са Cl_2 , Br_2 и атмосферским кисеоником, одредити идентитет супстанци D1 и D2.

D1 -

D2 -

8. Приликом реакције 2,99 g једињења F1 са 0,800 g супстанце A долази до настајања 2,99 g бинарне супстанце F2 и издвајања 0,800 g гаса A1 као јединих производа. Идентификовати једињења F1 и F2.

F1 -

F2 -

9. Навести једначину хемијске реакције између C и D2 која се дешава приликом паљења шибице по Шротеру.

10. Навести једначине хемијских реакција између F1 и D2 и F1 и A које се дешавају приликом паљења шибица по Ирињију.

Француски хемичари Анри Савен и Емил Давид Каен су 1898. године предложили прављење врха шибице од супстанце А3. Ова супстанца није била отровна и могла се потпуно безбедно користити за израду шибица без опасности од самозапаљивања и експлозије.

11. Приликом растварања А3 у концентрованој азотној киселини издваја се гас G1 чија је густина 1,586 пута већа од густине ваздуха. У добијени раствор додаван је баријум-хлорид до престанка издвајања белог талога G2, који је потом отклоњен филтрацијом. У добијени филтрат додат је вишак сребро-нитрата. Дошло је до издвајања белог талога G3 који је одвојен филтрацијом. У добијени филтрат укапаван је 0,1 М раствор калијум-хидроксида док рН вредност раствора није постала једнака 5. Том приликом дошло је до издвајања жутог талога G4. Маса издвојеног једињења G4 је приближно 2,4 пута већа од масе издвојеног једињења G2. Знајући да масени удео сребра у једињењу G4 износи 77,31% идентификовати једињења А3 и G1-G4.

A3 -

G1 -

G2 -

G3 -

G4 -

12. Написати реакцију растварања A_3 у концентрованој азотној киселини.

13. Навести формуле соли које могу кристалисати из преосталог раствора уколико се он остави у фрижидеру.

14. Знајући да се у молекулу A_3 сви атоми једног елемента налазе у еквивалентом окружењу, приказати структурну формулу овог једињења.

15. Навести једначину хемијске реакције између супстанце A_3 и C која се дешава приликом паљења шибице.

Задатак 5

а	б	в	г	д	ђ	е	ж	з	и	7,5 %
2	5	6	6	3	7	3	6	11	3	52

Премазан свим бојама

Хром је добио име по грчкој речи χρῶμα, што значи боја, будући да су многа његова једињења обојена.

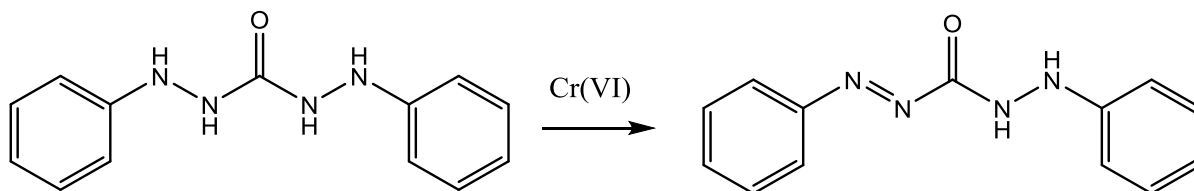
Једна страна пробне металне плочице површине $10,0 \text{ cm}^2$ је прекривена хромом. Хром је растворен у киселини и оксидован помоћу амонијум-пероксодисулфата $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Раствор је прокуван како би се уклонио вишак пероксодисулфата, охлађен и подвргнут кулометријској титрацији помоћу бакра(I) електрохемијски генерисаног из 50 cm^3 раствора Cu^{2+} концентрације $0,10 \text{ mol/dm}^3$. За титрацију је било потребно 7 min и 33 s при константној јачини струје од $32,5 \text{ mA}$. Густина хрома је $7,15 \text{ g/cm}^3$.

а) Напишите у јонском облику једначину реакције хрома са пероксодисулфатом.

б) Израчунајте дебљину слоја хрома на плочици у μm .

$l =$ μm

Хром се може одређивати помоћу дифенилкарбазидног реагенса спектрофотометријски. Дифенилкарбазид се оксидује помоћу хрома(VI) до дифенилкарбазона, при чему се хром редукује у хром(III):



Хром(III) гради црвени комплекс са насталим хидразоном. Мери се апсорбација на 543 nm. У наведеном експерименту одређивање је рађено методом стандардног додатка, како би се елиминисали утицаји евентуалних примеса у узорку на резултате.

Направљен је основни раствор хрома(VI), тако што је 345 mg калијум-дихромата растворено у води у нормалном суду од 1 dm³ и допуњено водом до црте. Од тог раствора направљен је стандардни раствор хрома(VI) одмеравањем 50,0 cm³ и разблаживањем водом до 500 cm³.

Запремина од 10,0 cm³ воденог раствора који се анализира унесе се у нормални суд од 100 cm³. Затим се додају различите запремине стандардног раствора како је приказано у табели, 2 cm³ раствора реагенса и рН подеси на 2 сумпорном киселином. Допуни се водом до црте, па се после 10 минута погодна запремина пребаци у кивету спектрофотометра и мери апсорбација у односу на дестиловану воду. Добијени резултати су приказани у табели.

Запремина узорка који се анализира	Запремина стандардног раствора, cm ³	Апсорбанција
10,0	0,0	0,201
10,0	10,0	0,292
10,0	20,0	0,378
10,0	30,0	0,467
10,0	40,0	0,554

в) Одредите масену концентрацију хрома(VI) у раствору који је анализиран. Изразити је у ppm.

$\gamma =$ ppm

Сульфати се могу одређивати коришћењем радиоактивног изотопа хрома ^{51}Cr као обележивача. Баријум-хромат се раствори у киселини и вишком тог раствора третира узорак. После неутрализације, раствор се процеди, па се мери радиоактивност у филтрату. У узорак запремине $10,0\text{ cm}^3$, који садржи сулфате, додата је запремина од $1,00\text{ cm}^3$ киселог раствора баријум-хромата концентрације $0,200\text{ mol/dm}^3$. Претходно је измерена радиоактивност тог раствора. Нађено је да је она 170×10^3 одброја у минути (срт). Смеса је разблажена до $25,0\text{ cm}^3$ и остављена да стоји 30 минута. После тога је киселина неутралисана са $5,00\text{ cm}^3$ раствора базе, па је смеса центрифугирана. Одмерен је $1,00\text{ cm}^3$ супернатанта (филтрата) и измерена радиоактивност од $2,41 \times 10^3$ срт. Позадинско зрачење је 800 одброја за 2 минута. Полувреме распада изотопа ^{51}Cr износи 27,8 дана, а укупно време експеримента је 1 сат, па се корекција за распад хрома може занемарити.

г) Израчунајте концентрацију сулфата у узорку.

$c =$ mol/dm^3

д) Израчунајте колико процената почетне радиоактивности хрома преостаје после 1 сата.

Хромел је легура никла, гвожђа и хрома. Узорак те легуре масе 0,647 g је растворен и разблажен на тачно 250 cm^3 . Одмерена су три аликвота од $50,0\text{ cm}^3$. Први аликвот је помешан са $50,0\text{ cm}^3$ раствора EDTA концентрације $0,0518\text{ mol/dm}^3$. Том приликом сва три јона су комплексирана, а вишак EDTA је титрован раствором бакра(II) концентрације $0,0624\text{ mol/dm}^3$, при чему је утрошено $5,11\text{ cm}^3$ раствора титрационог средства. У другом аликвоту хром је маскиран додатком хексаметилентетрамина. За титрацију је било потребно $36,2\text{ cm}^3$ раствора EDTA. У трећем аликвоту су гвожђе и хром маскирани додатком пирофосфата. За титрацију је било потребно $25,9\text{ cm}^3$ раствора EDTA.

ђ) Израчунајте масене проценте никла, гвожђа и хрома у легури.

$\omega(\text{Ni}) =$ % $\omega(\text{Fe}) =$ % $\omega(\text{Cr}) =$ %

Хромати се користе као индикатори при аргентометријским титрацијама, јер је сребро-хромат црвена, слабо растворљива со. Производ растворљивости ове соли је $S_p = 1,1 \times 10^{-12}$.

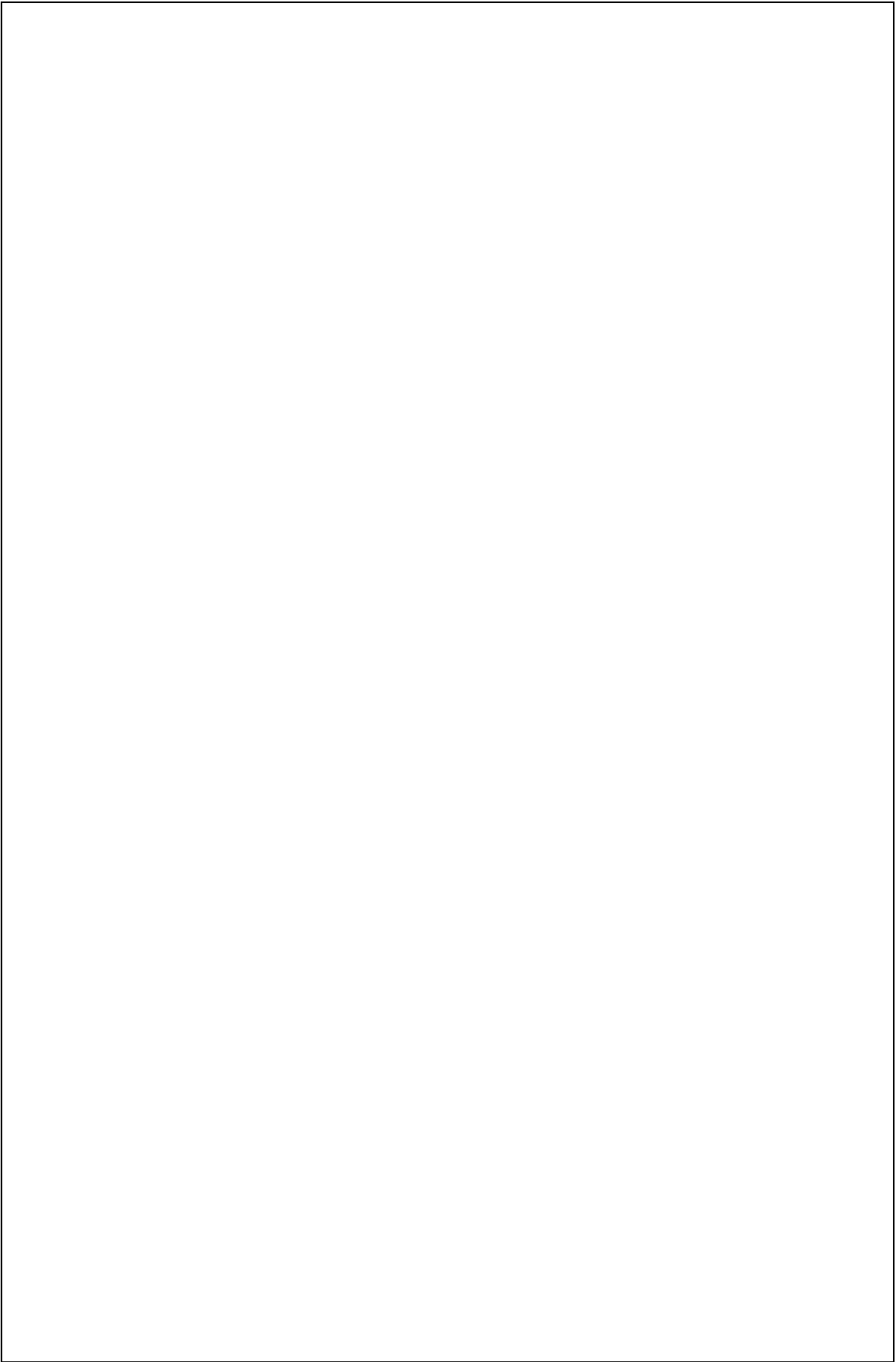
е) Израчунајте растворљивост сребро-хромата у води у mol/dm^3 .

Производи растворљивости четири соли сребра су: $S_p(\text{AgCl}) = 1,8 \times 10^{-10}$, $S_p(\text{AgBr}) = 5,2 \times 10^{-13}$, $S_p(\text{AgI}) = 8,3 \times 10^{-17}$ и $S_p(\text{AgIO}_3) = 3,0 \times 10^{-8}$.

ж) За таложну титрацију којих анјона (хлорид, бромид, јодид, јодат) помоћу сребро-нитрата се може користити хромат као индикатор? Одговор образложите рачуном.

Неки раствор садржи хром(III)-сулфат, калијум-дихромат и сумпорну киселину. Не садржи друге активне састојке. Раствор је разблажен до 500 cm^3 и одмерена су два аликвота од по $50,00 \text{ cm}^3$. У први аликвот је додат натријум-бизмутат (NaBiO_3) у вишку. По завршетку реакције, вишак натријум-бизмутата је уклоњен цеђењем. У филтрат је додато $75,00 \text{ cm}^3$ раствора гвожђе(II)-сулфата концентрације $0,09539 \text{ mol/dm}^3$. По завршетку реакције, раствор је титрован раствором калијум-перманганата концентрације $0,0204 \text{ mol/dm}^3$ и утрошено је $7,93 \text{ cm}^3$ тог раствора. У други аликвот додат је водени раствор амонијака у вишку, талог је процеђен и ижарен на 650°C . Добијено је $0,0812 \text{ g}$ производа. Филтрат је закишељен хлороводоничном киселином и додат је баријум-хлорид у вишку. Добијено је $1,415 \text{ g}$ талога.

з) Израчунајте масе хром(III)-сулфата (m_1) и калијум-дихромата (m_2) у првобитном раствору.



и) Израчунајте количинску концентрацију сумпорне киселине у првобитном раствору.

$c =$

Задатак 6

1a	1b	2a	2b	3a	3b	3в	3г	4a	4b	4в	5a	5b	5в	5г	7,5%
5	3	3	5	5	4	4	5	4	5	5	3	4	4	3	62

Органски лимбо

1. У раду објављеном 2010. године, група аутора се бавила идентификацијом сумпорних једињења која су одговорна за арому белог сусама. Да би потврдили претпостављене структуре, извршили су њихову синтезу у неколико корака и упоредили особине синтетских узорака са оним које су анализирали.

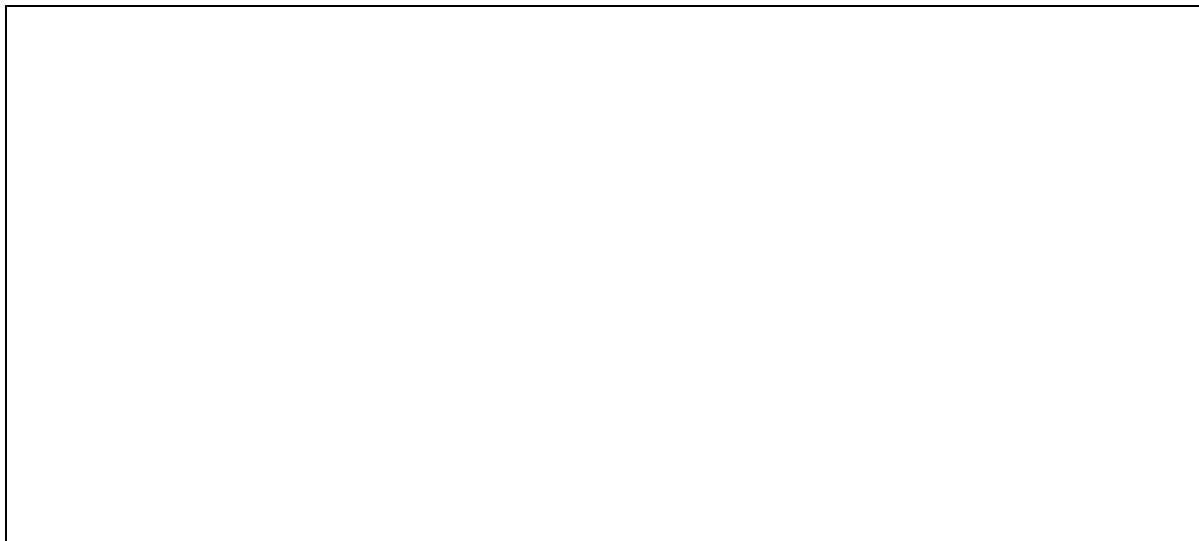
а) Доле су дати кораци (реагенси и услови) синтезе 4-меркапто-3-хексанона (мирише „мачкасто“, на црне рибизле), али не правим редоследом извођења. Напишите структурну формулу овог једињења. Предложите од ког једињења су аутори започели синтезу, и поређајте кораке у правилан ред. (Ms – метансулфонил, Ac – ацетил, Et – етил, DMF – *N,N*-диметилформамид)



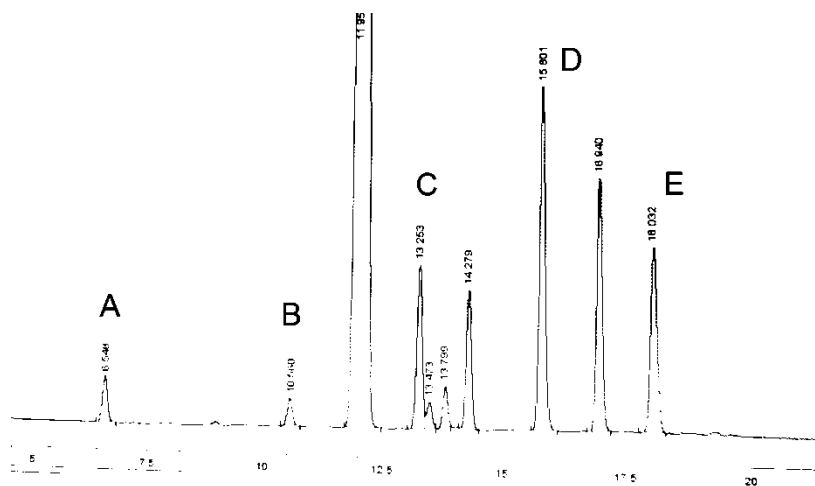
б) 2-Метил-1-пропен-1-тиол, сумпорастог мириса на месо, синтетисали су у два корака. Полазећи од изобутиралдехида добили су једињење X, а које су подвргли брзој вакуум пиролизи (загревање на 380 °C при ниском притиску). Једињење X је изоловано из реакционе смеше добијене дугим провођењем водоник-сулфида кроз раствор поменутог алдехида у диметилсулфоксиду. Ако знате да се приликом пиролизе X врши елиминација водоник-сулфида, предложите структуру једињења X. Напишите механизам којим настаје једињење X.

2. Аминокиселине се могу анализирати помоћу течне хроматографије под високим притиском (ХПЛЦ), користећи колоне за раздвајање које као стационарну фазу имају дериватизовани силика гел (површинске SiOH групе су преведне у SiOC₁₈H₃₈ групе). Као мобилна фаза користи се карбонатни пуфер рН 8, а саме аминокиселине се пре анализе трансформишу у тзв. данзил-деривате. Реагенс који се користи за дериватизацију, данзил-хлорид, односно 5-(диметиламино)нафтален-1-сулфонил-хлорид, реагује са азотним нуклеофилима у молекулу аминокиселине дајући одговарајуће сулфонамиде. Раздвајање се базира на различитој растворљивости анализата у мобилној фази и површинском слоју стационарне фазе. Аналити који се више задржавају на стационарној фази имају дужа ретенциона времена.

а) Написати формуле данзил-деривата глицина (аминосирћетне киселине). У ком облику (напишите структурне формуле) глицин постоји у воденом раствору, а у ком у мобилној фази? Написати облик у коме постоји данзил-дериват глицина у мобилној фази.

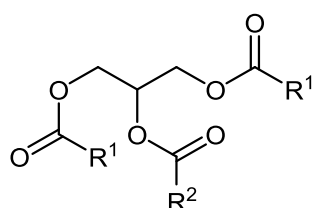


Приликом анализе узорка мозга експерименталне животиње, добијен је хроматограм који је доле приказан. Означени пикови (А-Е) одговарају данзил-дериватима аминокиселина које су важни неуротрансмитери: глицин, γ -аминобутерна киселина (ГАБА), аспарагинска киселина (2-аминобутандиска киселина), глутаминска киселина (2-аминопентандиска киселина) и серин (2-амино-3-хидроксипропанска киселина).



б) Поређењем интермолекулских дејстава у мобилној и стационарној фази, предвидите редослед елуирања (задржавања на колони ХПЛЦ-а) данзил-деривата ових аминокиселина.

3. Триацилглицероли подлежу изомеризацији и преносу ацил-остатака између два различита триацилглицерола када се третирају каталитичком количином метоксида у тетрахидрофурану.



а) Колико различитих триацилглицерола (узети у обзир све врсте изомерије) може да највише настане ако се на тај начин третира горе приказан триацилглицерол?

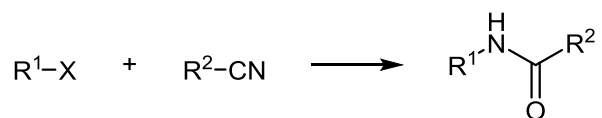
б) Прикажите механизам ове изомеризације, односно преноса ацил-остатака.

в) Када се триацилглицерол третира каталитичком количином метоксида, али у метанолу уместо тетраhydroфурана, састав добијене смеше је значајно различит. Напишите формуле доминантних једињења у смеси.

г) Да би се синтетисао горе приказани триацилглицерол потребно је извести следеће реакције: 1) загревање глицерола са бензалдехидом у присуству киселине уз одвођење воде, 2) третман добијеног производа корака 1 дериватом R^2COOH киселине у пиридину, 3) мешање производа корака 2 са разблаженим воденим раствором минералне киселине, 4) третман производа корака 3 киселином R^1COOH , N,N' -дициклохексилкарбодидимидом и каталитичком количином 4-(диметиламино)пиридина.

Напишите производе корака 1, 2 и 3. Који стереоизомер(и) настаје у кораку 1? Који деривати киселине R^2COOH се могу искористити у кораку 2?

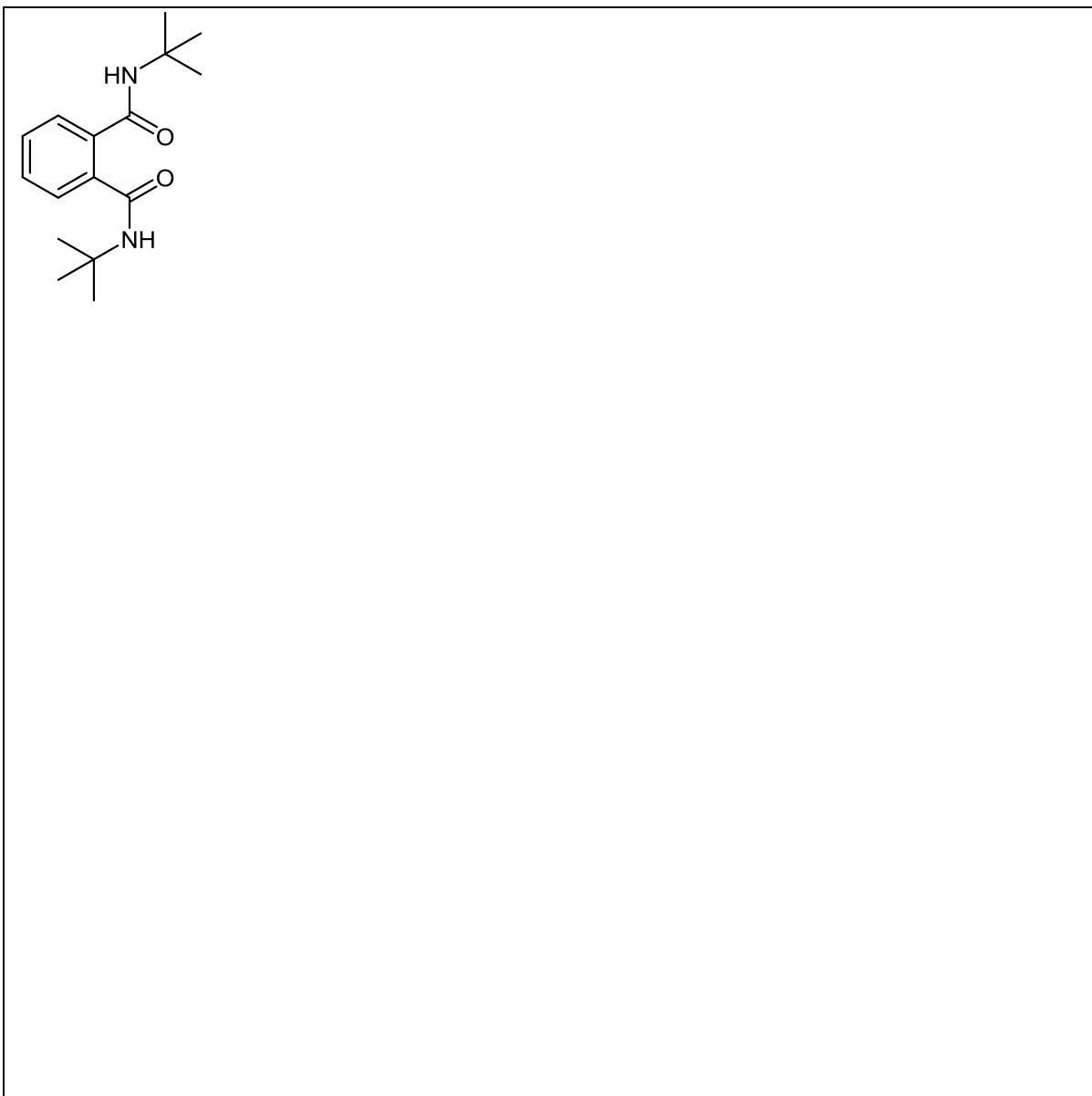
4. У реакцији еквимоланих количина алкил-халогенида и нитрила, а у присуству 2% (молски) $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ и при загревању на 80°C , након обраде реакционе смеше водом, могу се добити одговарајући амиди у високом приносу:



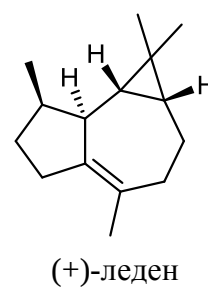
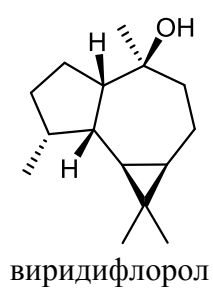
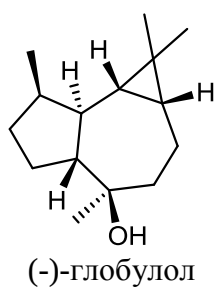
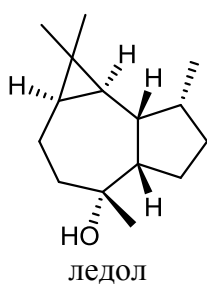
а) Принос и брзина реакције зависе од идентитета остатка R^1 и халогена X. Упоредите брзине реакција за исто R^1 , а $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Упоредите брзине за исто X, а промену R^1 : примарни, секундарни, терцијарни, бензилни.

б) Да ли би се реакција одвијала брже или спорије ако би повећали количину $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$? Како се мења брзина реакције ако се мења идентитет бензонитрила који у пара положају има нитро-, метокси-, односно трифлуорметил-групу? Да ли је ова промена упоредива по величини са променама брзине при промени идентитета $\text{R}^1\text{-X}$?

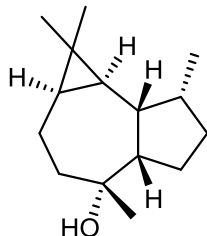
в) Ако би се у реакцији искористио транс-1-бром-2-метилциклопентан и ацетонитрил, који амид би очекивали као главни производ? Предложите реагенсе који су потребни да би се овом реакцијом добио доле приказан амид.



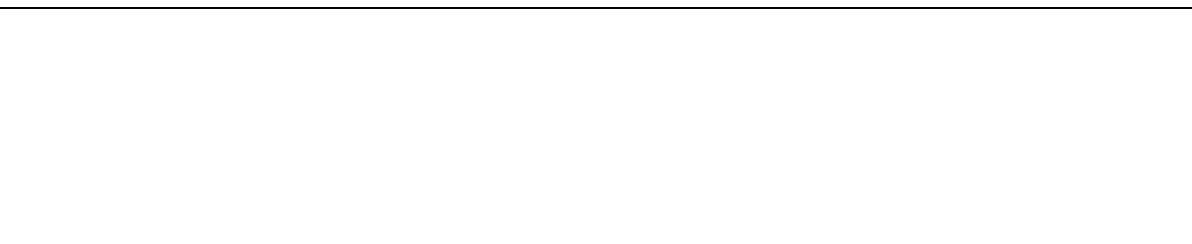
5. Доле су наведене структуре четири сесквитерпена карактеристична за етарска уља врста рода *Eucalyptus* L'Hér.



a) Означите астериском све хиралне центре у молекулу ледола. Одредите конфигурације тих центара.



б) У ком стереохемијском односу се налазе три алкохола? Ако су неки епимери, назначити то.



в) Леден може да настане елиминацијом воде из ледола, глобулола или виридифлорола? Прикажите структуре још барем два производа те елиминације ако се претпостави да се она одвија Е1 механизмом.



2) Напишите формулу сесквитерпенског алкохола из кога може елиминацијом да настане (-)-леден.

Задатак 7

а	б	в	г	д	ђ	е	7,5 %
16	22	12	2	2	8	10	72

Структурне питалице

Три течне супстанце, **А**, **Б** и **В**, као и чврста супстанца **Г**, имају молекулску формулу $C_8H_{11}N$. У реакцији супстанци **А** и **Б** са натријум-нитритом и хлороводоничном киселоном на $0^\circ C$ издваја се гас, што се не дешава код једињења **В** и **Г**. Супстанца **А** нема оптичку активност, али у реакцији са (+)-винском киселином даје две изомерне соли са различитим физичким особинама. Једињење **Б** у реакцији са алкалним раствором калијум-перманганата после закишељавања даје 1,4-бензендикарбоксилну киселину, а једињење **Г** бензоеву киселину. Све четири супстанце реагују са бензенсулфонирил-хлоридом ($C_6H_5SO_2Cl$). Деривати добијени у овој реакцији полазећи од супстанци **А**, **Б** и **В** растворљиви су у базама, што не важи за дериват добијен из једињења **Г**. У 1H NMR-спектру супстанце **А** јављају се 4 сигнала: $\delta 1,29$ (2H, синглет), $\delta 1,47$ (3H, дублет), $\delta 4,01$ (1H, квартет) и $\delta 7,21$ (5H, проширени сигнал). У 1H NMR-спектру једињења **Б** такође се јављају 4 сигнала: $\delta 1,18$ (2H, синглет), $\delta 2,30$ (3H, синглет), $\delta 3,72$ (2H, синглет) и $\delta 7,04$ (4H, проширени сигнал). Једињење **В** у 1H NMR-спектру даје пет сигнала: $\delta 1,14$ (3H, триплет), $\delta 2,49$ (2H, квартет), $\delta 3,20$ (2H, синглет), $\delta 6,40$ (2H, дублет) и $\delta 6,80$ (2H, дублет). У 1H NMR-спектру супстанце **Г** јављају се 4 сигнала: $\delta 2,20$ (1H, синглет), $\delta 2,43$ (3H, синглет), $\delta 3,74$ (2H, синглет) и $\delta 7,30$ (5H, проширени сигнал). Спектри су снимљени у деутерисаном хлороформу ($CDCl_3$).

а) Напишите структуре једињења **А**, **Б**, **В** и **Г**.

А =

Б =

В =

Г =

б) Неки етил-естар **Д**, формуле $C_{12}H_{14}O_3$, третиран је литијум-алуминијум-хидридом, при чему је после хидролизе добијена смеша диола **Ђ** и **Е**. Ова смеша је третирана перјодном киселином. После реакције, изолован је неизмењени диол **Ђ** и једињење **Ж**. Једињење **Ж** је оксидовано сребро(І)-оксидом, и добијена је 2-фенилпропанска киселина. Једињење **Ђ** (1 mol) третирано је једним молем 4-метилбензенсулфонил-хлорида и изолован је естар **З**. Овај естар је третиран литијум-алуминијум-хидридом у тетраhydroфурану, при чему је, после хидролизе добијен 2-фенил-2-бутанол. Напишите структуре једињења **Д-З**.

Д =

Ђ =

Е =

Ж =

З =

в) Једињење **И**, формуле $C_7H_{16}O$, *S*-конфигурације, има специфичну оптичку ротацију $[\alpha]_D = -0,36^\circ$. У протонском NMR-спектру нема ниједан дублет. У реакцији са ацетил-хлоридом у пиридину добија се производ **Ј** са $[\alpha]_D = -0,44^\circ$. Ако се супстанца **Ј** третира раствором натријум-хидроксида концентрације $0,3 \text{ mol/dm}^3$, изолује производ и измери његова специфична оптичка ротација, добија се вредност $[\alpha]_D = -0,36^\circ$. Ако се супстанца **Ј** третира раствором хлороводоничне киселине концентрације $0,02 \text{ mol/dm}^3$ добија се алкохол **К**, чија је $[\alpha]_D = 0,00^\circ$. Написати структуре супстанци **И**, **Ј** и **К**. Назначите стереохемију.

И =

Ј =

К =

г) У задатку под в, по ком механизму се реакција једињења **Ј** одвија под базним условима? Заокружите слово испред тачног одговора.

а) S_N1

б) S_N2

в) E1

г) E2

д) ацилна нуклеофилна супституција

д) У задатку под в, по ком механизму се реакција једињења **Ј** одвија под киселим условима? Заокружите слово испред тачног одговора.

а) S_N1

б) S_N2

в) E1

г) E2

д) ацилна нуклеофилна супституција

ђ) Једињење **Л** има изражене апсорпционе траке у инфрацрвеном спектру на 1852 cm⁻¹, 1786 cm⁻¹ и 1050 cm⁻¹. У протонском NMR-спектру снимљеном у CDCl₃ даје само један сигнал на δ 3,00. При благом загревању с метанолом добоја се производ **Љ**, формуле C₅H₈O₄. Тај производ има у инфрацрвеном спектру широку траку на 3000-2500 cm⁻¹, као и траке на 1730 cm⁻¹ и 1701 cm⁻¹. Његов протонски NMR-спектар је снимљен у D₂O и има проширени синглет на δ 2,70 (релативни интензитет 4) и оштар синглет на δ 3,70 (релативни интензитет 3). Напишите стрултуре једињења **Л** и **Љ**.

Л =

Љ =

е) Метални карбонили су комплекси метала с угљен-моноксидом. Бинуклеарни (два атома метала по молекулу) комплекс **M** садржи 34,48 % метала (по маси). Комплекс садржи само један метал, а угљен-моноксид је једини лиганд. Напишите молекулску формулу комплекса **M**, као и структурну формулу. Водите рачуна о томе да комплекс задовољава правило 18 електрона, тј. да је укупан број електрона у $(n-1)d$, ns и np орбиталама 18. При писању структуре лиганд представите као CO. Нема потребе да се пишу формална наелектрисања.

Молекулска формула:

Структурна формула:

Задатак 8

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	7,5%
2	3	2	8	2	3	2	4	3	2	6	3	4	4	3	4	4	59

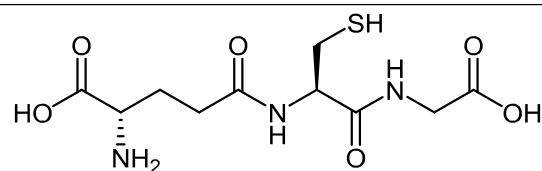
Кошење траве, напад патогена и мирис јасмина

Оксипипини су производи ензимске оксидације масних киселина и метаболити добијени из тих производа оксидације. Ови метаболити су бројни код сисара, биљака, бактерија и гљива. Они често играју сигналну улогу (молекули весници) када у организму преносе информације о нападу патогена, оштећењу ткива или регулишу процесе као што је развој полена и друго. Биосинтеза оксипипина може започети на полинезасићеним масним киселинама које су везане у облику ацилглицерола или чешће на слободним киселинама ослобођеним из мембранских липида од стране липаза. Надаље, у задатку подразумевати да су супстрати биле слободне масне киселине. Заједнички корак грађења свих оксипипина је иницијална оксидација масних киселина до органских хидропероксида различитим ензимима и на различитим супстратима.

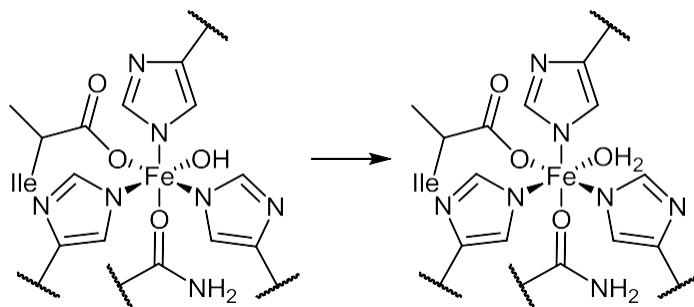
Ако се оксидација врши у α -положају у односу на карбоксилну групу, помоћу α -диоксигеназа, настају нестабилни интермедијери који се или спонтано распадају на угљен-диоксид, воду и оксипипине типа **A**, или редукују до α -хидрокси-киселина нпр. помоћу глутатиона.

1. Користећи општу формулу RCH_2COOH , написати формулу оксипипина **A**.

2. Написати стереохемијски потпуну формулу производа који настаје из глутатиона при настајању α -хидрокси-киселина.



Липоксигеназе катализују грађење хидропероксида у унутрашњости ланца полинезасићених масних киселина. Ако је супстрат неке липоксигеназе линолна киселина ((Z,Z)-9,12-октадекадиенска киселина) почетни корак је уклањање водениковог атома из положаја 11 од стране дела ензима који садржи јон гвожђа (види шему доле; на шеми је јон гвожђа координован за три остатка хистидина, по један остатак изолеуцина и глутамина, као и хидроксидни јон) и настајање радикала који је стабилизован делокализацијом. Следећи корак је реакција са молекулским кисеоником и грађење алкилпероксидног радикала који реагује поново са комплексованим јоном гвожђа и то води настајању хидропероксида и реактивацији активног центра ензима.



3. Како се мења оксидационо стање јона гвожђа у кораку реактивације ензима?
Заокружити тачан одговор.

- 1) повећава се за један,
- 2) повећава се за два,
- 3) не мења се,
- 4) смањује се за један,
- 5) смањује се за два.

4. Написати производе без експлицитно приказане стереохемије који би могли да настану ако би као супстрат ензима била линолна киселина. Колико различитих стереоизомера једног од тих хидропероксида може да постоји?

5. Предложено је да региоселективност грађења хидропероксида зависи од оријентације хидропероксида у шупљини активног центра ензима. Повежи сваки од горе написаних производа са оријентацијом (глава-реп) хидропероксида масне киселине у активном центру. Глава је карбоксилна група.

Гранање оксипипиног пута се одиграва у кораку који катализују различити ензими који као супстрат имају настале хидропероксида масних киселина, а припадају породици Сур74 ензима. Активни центар ових ензима, који је налик на хем, садржи гвожђе(III) јон који реагује са хидропероксидом градећи алкоксидни радикал и FeOH врсту на ензиму. Алкоксидни радикал се даље циклизује у епоксид-алилни радикал. У зависности од блиских аминокиселинских остатака у активном центру, даљи механизам може бити радикалски или катјонски.

6. Које је оксидационо стање гвожђа у FeOH врсти?

7. Кључни аминокиселински остаци у активном центру који су одговорни за одвијање катјонског или радикалског механизма су леуцин или фенилаланин-137. Који остатак фаворизује одвијање катјонског механизма?

У случају једног од ензима, тзв. аленоксид-синтазе, FeOH врста реагује са насталим радикалом уз примопредају електрона, регенерацију центра гвожђе(III) и настајање катјонског епокси-интермедијера **Б** и хидроксидног јона. Депротонавањем насталог катјона **Б** настаје аленоксид.

8. Написати аленоксид који настаје узастопним дејством 9-липоксигеназе (број 9 означава региоспецифичност ензима) и аленоксид-синтазе на линолну киселину.

Премештањем уз отварање епоксидног прстена и кидање угљеник-угљеник везе у катјону **Б** гради се оксонијум катјон који катализовано дивинил-етар-синтазом може да депротонавањем да дивинил-етар **В** као производ или катализовано хидропероксид-лијазом реагује са хидроксидом и награди нестабилни интермедијер **Г**.

9. Написати дивинил-етар који настаје узастопним дејством 9-липоксигеназе и дивинил-етар-синтазе на линолну киселину.

10. Који од наведених процеса катализује хидропероксид-лијаза?

- 1) оксидацију хидропероксида,
- 2) редукцију хидропероксида,
- 3) изомеризацију хидропероксида.

Било спонтаном реакцијом интермедијера **Г**, било хидролизом дивинил-етра **В** настају испарљиви производи са најчешће шест угљеникових атома. Ови молекули поседују антимикробну активност и настају у великој количини при механичком повређивању ткива биљака (нпр. кошење траве), те служе као прва одбрамбена реакција биљака која треба да спречи инфекцију на месту повреде. Молекули су специфичног мириса, на свеже покошену траву, па се често називају *green leaf* метаболити.

11. Повежите молекулску формулу *green leaf* метаболита са одговарајућим супстратом: олеинска ((Z)-9-октадеценска), α-линоленска ((Z,Z,Z)-9,12,15-октадекатриенска), линолна и арахидонска ((Z,Z,Z,Z)-5,8,11,14-еикозатетраенска) киселина.

C₆H₁₀O:

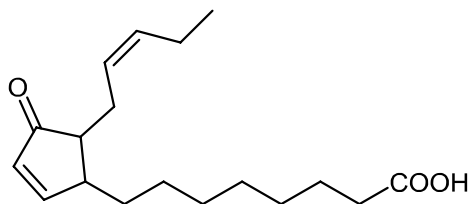
C₆H₁₂O:

C₉H₁₄O:

12. Напишите структурну формулу производа који настаје заједно са *green leaf* метаболитом формуле C₆H₁₀O.

13. Аленоксиди настали из α-линоленске киселине могу у воденом раствору да реагују и граде региоизомерна једињења молекулске формуле C₁₈H₃₀O₄. Написати формулу једног од тих региоизомера ако знате да они у ¹³C NMR-спектру поседују сигнал на око 200 ppm.

Аленоксиди настали из α -линоленске киселине под дејством аленоксид-циклазе (или спонтано) подлежу трансформацији у 12-оксофитодиенску киселину. Утврђено је да ова киселина настаје у централној ригидној хидрофобној шупљини овог ензима и да ту присутни аминокиселински остаци и ограниченост простора диктирају крајњу стереохемију настале 12-оксофитодиенске киселине. Прво, остатак глутаминске киселине из активног места и двогуба веза C15-C16 индукују отварање епоксидног прстена и грађење цвистер-јона (диполарног јона) који подлеже просторној реорганизацији из *trans* у *cis* оријентацију око везе C10-C11, а што узрокује даљу изомеризацију двогубе везе C12-C13 из *cis* у *trans* конфигурацију. Овакав цвистер-јон се циклизује дајући након таутомеризације 12-оксофитодиенску киселину.



12-оксофитодиенска киселина

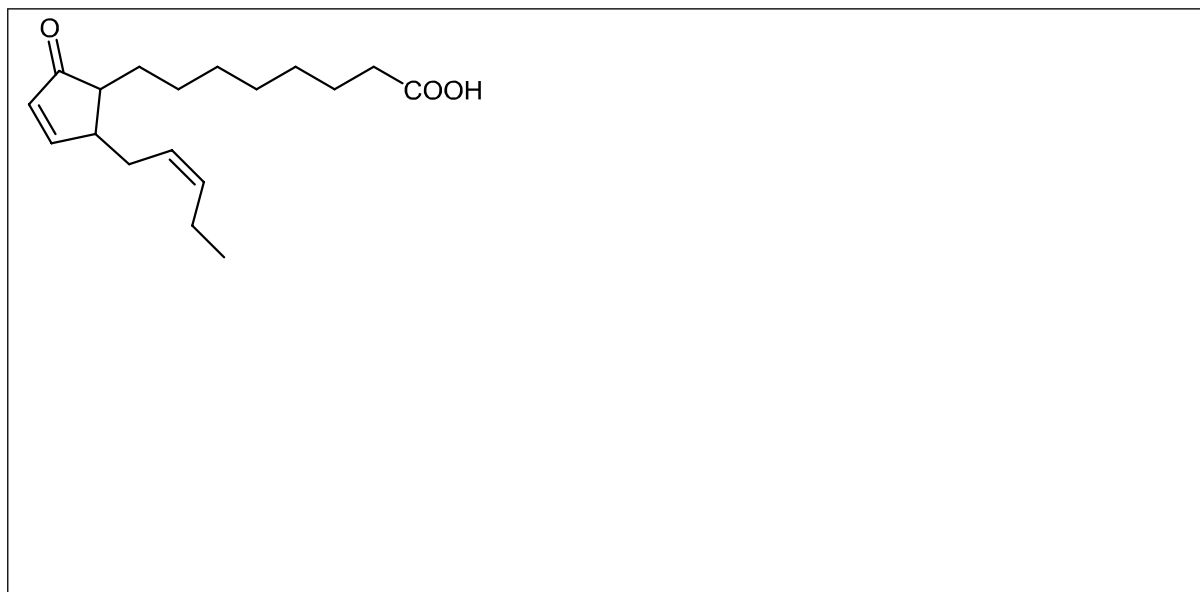
14. Прикажите енергетски дијаграм π -молекулских орбитала цвистер-јона. Означите највишу попуњену π -молекулску орбиталу. Означите и фазе на крајевима π -система.



15. Ако знате да је највиша попуњена орбитала одговорна за стереохемијски ток циклизације (преклапање крајева ове орбитале води ка грађењу нове σ -везе), напишите стереохемијски потпуну формулу 12-оксофитодиенске киселине.



16. Ако је изоловано једињење дате структурне формуле, напишите структурну формулу хидропероксида из кога је оно настало горе описаним путем.



У пероксизомима 12-оксофитодиенска киселина подлеже већем броју трансформација. Прво одговарајућа редуктаза (у кључном кораку преноси хидрид на киселину са кофактора) даје метаболит молекулске формуле $C_{18}H_{30}O_3$, који подлеже трима циклусима β -оксидације дајући метаболит $C_{12}H_{18}O_3$. Овај метаболит после реакције са *S*-аденозилметионином и изомеризације у стабилнији стереоизомер преко кето-енолне таутомеризације даје метаболит **Д** који је одговоран за мирис цвета јасмина.

17. Напишите формулу метаболита **Д** са потпуном стереохемијом.

