



Мих. в. Михайлович
Белград, 1953

Београд, 13. јун 2024.

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.

1																	2	
1 1,00794 H 0,28																	2 4,00260 He 1,40	
2	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
3	11 22,9898 Na	12 24,3050 Mg											13 26,9815 Al	14 28,0855 Si 1,17	15 30,9738 P 1,10	16 32,066 S 1,04	17 35,4527 Cl 0,99	18 39,948 Ar 1,80
4	19 39,0983 K	20 40,078 Ca	21 44,9559 Sc	22 47,867 Ti 1,46	23 50,9415 V 1,33	24 51,9961 Cr 1,25	25 54,9381 Mn 1,37	26 55,845 Fe 1,24	27 58,9332 Co 1,25	28 58,6934 Ni 1,24	29 63,546 Cu 1,28	30 65,39 Zn 1,33	31 69,723 Ga 1,35	32 72,61 Ge 1,22	33 74,9216 As 1,20	34 78,96 Se 1,18	35 79,904 Br 1,14	36 83,80 Kr 1,90
5	37 85,4678 Rb	38 87,62 Sr	39 88,9059 Y	40 91,224 Zr 1,60	41 92,9064 Nb 1,43	42 95,94 Mo 1,37	43 (97,905) Tc 1,36	44 101,07 Ru 1,34	45 102,906 Rh 1,34	46 106,42 Pd 1,37	47 107,868 Ag 1,44	48 112,41 Cd 1,49	49 114,818 In 1,67	50 118,710 Sn 1,40	51 121,760 Sb 1,45	52 127,60 Te 1,37	53 126,904 I 1,33	54 131,29 Xe 2,10
6	55 132,905 Cs	56 137,327 Ba	57-71 La-Lu	72 178,49 Hf 1,59	73 180,948 Ta 1,43	74 183,84 W 1,37	75 186,207 Re 1,37	76 190,23 Os 1,35	77 192,217 Ir 1,36	78 195,08 Pt 1,38	79 196,967 Au 1,44	80 200,59 Hg 1,50	81 204,383 Tl 1,70	82 207,2 Pb 1,76	83 208,980 Bi 1,55	84 (208,98) Po 1,67	85 (209,99) At	86 (222,02) Rn 2,20
7	87 (223,02) Fr	88 (226,03) Ra 2,25	89-103 Ac-Lr	104 (261,11) Rf	105 (262,11) Db	106 (263,12) Sg	107 (262,12) Bh	108 (265) Hs	109 (266) Mt	110 (271) Ds	111 (272) Rg	112 (285) Cn	113 (284) Nh	114 (289) Fl	115 (288) Mc	116 (292) Lv	117 (294) Ts	118 (294) Og

Атомски број →

← Атомска маса

← Симбол елемента

← Ковалентни полупречник, Å

Атомски број →

1 1,00794 H 0,28

← Атомска маса

← Симбол елемента

← Ковалентни полупречник, Å

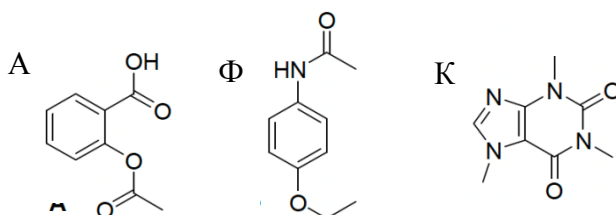
57 138,906 La 1,87	58 140,115 Ce 1,83	59 140,908 Pr 1,82	60 144,24 Nd 1,81	61 (144,91) Pm 1,83	62 150,36 Sm 1,80	63 151,965 Eu 2,04	64 157,25 Gd 1,79	65 158,925 Tb 1,76	66 162,50 Dy 1,75	67 164,930 Ho 1,74	68 167,26 Er 1,73	69 168,934 Tm 1,72	70 173,04 Yb 1,94	71 174,04 Lu 1,72
89 (227,03) Ac 1,88	90 232,038 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	7,5%
1	5	2	2	5	2	5	4	4	5	35

Главобоља од вина, а нигде ...

Један фармацеутски препарат П садржи три активна једињења: аспирин (А), фенацетин (Ф) и кофеин (К). Како би се одредио тачан састав овог препарата изведено је неколико анализа. На слици испод приказане су структуре формуле ових супстанци.



Таблета П масе 500 mg је спрашена у авану са тучком, растворена у 100 mL дихлорметана и добијена смеша је пренета у левак за одвајање. Аспирин је квантитативно екстрахован из органског слоја помоћу 40 mL 0,1654 M раствора натријум-хидроксида у дестилованој води. Партициони коефицијент аспирина је $\log P=5,0$ а константа киселости $pK_a=3,5$.

1. Због чега је за екстракцију аспирина коришћен водени раствор натријум-хидроксида? Одговор поткрепити хемијском реакцијом.

2. Израчунати проценат почетног аспирина који се може регенерисати из водене фазе ако би се за екстракцију уместо раствора натријум-хидроксида користио пуферски раствор коме је $pH=7$.

$$R = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \%$$

3. Која је минимална pH вредност водене фазе запремине 40 mL како би било могуће регенерисати бар 99,9% аспирина из 100 mL дихлорметана?

$$pH = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}}$$

Издвојена водена фаза је остављена да кључа током 15 минута, охлађена и пренета у нормални суд запремине 100 mL, који је потом допуњен до црте. Узет је аликвот запремине 10 mL овог раствора и титрован 0,0250 М хлороводоничном киселином уз фенолфталеин као индикатор. Утрошена запремина раствора киселине била је 12,7 mL.

4. Написати једначине свих хемијских реакција до којих долази приликом кључања воденог екстракта и до којих долази приликом титрације хлороводоничном киселином.

5. Израчунати pH вредност у еквивалентној тачки титрације. Занемарити разблажење услед настајања воде током титрације и утицај индикатора. Константе киселости: $pK_{a1}=2,97$; $pK_{a2}=13,65$; $pK_a=4,76$

pH = _____
2 дец.

6. Израчунати масени удео аспирина у фармацеутском препарату П.

$$\omega(A) = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \%$$

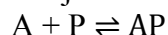
Органска фаза заостала након екстракције осушена је помоћу анхидрованог натријум-сулфата и пренета у нормални суд запремине 250 mL, који је потом допуњен дихлорметаном до црте. Узет је аликвот запремине 1,00 mL овог раствора и разблажен је у нормалном суду запремине 100 mL дихлорметаном. Припремљени раствор анализиран је помоћу UV-Vis спектрофотометра у кивети ширине 1 cm на таласним дужинама $\lambda_1=250 \text{ nm}$ и $\lambda_2=275 \text{ nm}$. Апсорбанције на овим таласним дужинама износиле су 0,506 и 0,201, респективно.

Како би се одредили параметри неопходни за анализу добијених резултата направљени су раствори фенацетина и кофеина у дихлорметану, P1 и P2. У раствору P1 концентрација фенацетина је $2,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, а концентрација кофеина је $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. У раствору P2 концентрација фенацетина је $1,00 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, а концентрација кофеина је $0,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Измерене су апсорбанције ових раствора на посматраним таласним дужинама у истој кивети и оне су износиле $A_{P1}^{250}=0,546$, $A_{P1}^{275}=1,026$, $A_{P2}^{250}=0,357$ и $A_{P2}^{275}=0,762$. Апсорбанција чистог дихлорметана на таласној дужини λ_1 износила је 0,041, а на таласној дужини λ_2 0,028.

7. Израчунати масени удео фенацетина и кофеина у препарату П.

$$\omega(\Phi) = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \%. \quad \omega(\Pi) = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \%$$

Аспирин се може одређивати спектрофотометријски у облику комплекса са реагентом Р. Реакција комплексирања до које долази је:



и може се описати константом равнотеже К. Вредност ове константе може се одредити помоћу следећег израза:

$$\frac{C_A}{A_{AP}} = \frac{1}{\epsilon_{AP}} + \frac{1}{\epsilon_{AP} K C_P}$$

Овај израз може се применити онда када је концентрација једне од врста довољно велика да се њена промена услед формирања комплекса може занемарити. У овом изразу C_A и C_P су аналитичке концентрације свих облика А, односно Р у систему.

На 25°C припремљена је серија раствора у којима је варирана концентрација А. Снимљене су њихове апсорбанције на таласној дужини која одговара апсорпционом максимуму и нацртан је график зависности C_A / A_{AP} од реципрочне вредности C_P . Добијене тачке добро су се могле повезати правом, чија је једначина $y = 6,20 \cdot 10^{-11}x + 2,23 \cdot 10^{-7}$.

8. Одредити вредност константе К на 25°C.

$$K = \frac{\quad}{2 \text{ дец. } \times \text{ експ.}}$$

Испитивана је и зависност кинетике формирања овог комплекса од температуре. у ту сврху одређене су константе брзине формирања комплекса на различитим температурама и добијени су следећи резултати:

T [°C]	k [s ⁻¹]
25	0,0200
45	0,0504
60	0,0944

9. Израчунати енергију активације формирања овог комплекса.

$$E_a = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \text{ kJ/mol}$$

10. Уколико би се зависност константе брзине формирања комплекса описала изразом $k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$, одредити вредности активационе енталпије ($\Delta H^\ddagger$), ентропије ($\Delta S^\ddagger$) и слободне Гибсове енергије ($\Delta G^\ddagger$) за ову реакцију на 25°C.

$$\Delta H^\ddagger = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\ddagger = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \text{ J/Kmol}$$

$$\Delta G^\ddagger = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \text{ kJ/mol}$$

Задатак 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	7,5%
3	4	4	3	4	8	6	6	12	50

Миришљави реагенси

Раствор водоник-сулфида је значајан реагенс у аналитичкој хемији. Највише се користи у квалитативној анализи, за раздвајање многих елемената селективним таложењем њихових сулфида. Водоник-сулфид је слаба двобазна киселина са константама киселости $K_1 = 9,1 \times 10^{-8}$ и $K_2 = 1,2 \times 10^{-15}$.

1. Колика је рН-вредност раствора водоник-сулфида концентрације $0,07 \text{ mol/dm}^3$.

pH =

2. Израчунајте растворљивост сребро(I)-сулфида у води. Изразите је у g у 100 g воде. Производ растворљивости ове соли износи $K_{sp} = 6,31 \times 10^{-50}$.

S =

У 200 cm^3 раствора који садржи 732 mg кадмијум-хлорида, 630 mg цинк-сулфата хептахидрата и $4,38\text{ g}$ HCl уведен је водоник-сулфид, тако да је његова стехиометријска концентрација на крају експеримента била $0,050\text{ M}$.

$$K_{\text{sp}}(\text{CdS}) = 3,6 \times 10^{-29} \quad K_{\text{sp}}(\text{ZnS}) = 1,2 \times 10^{-23}$$

3. Колика концентрација кадмијумових јона ће заостати у раствору?

$c_{\text{Cd}^{2+}} =$

4. Какав ће бити састав талоба (масени проценти кадмијум-сулфида и цинк-сулфида) после цеђења и сушења?

_____ % CdS

_____ % ZnS

5. Колики ће бити однос маса јона цинка и јона кадмијума у раствору на крају експеримента?

$$m_{\text{Zn}^{2+}} / m_{\text{Cd}^{2+}} = \underline{\hspace{2cm}}$$

6. Раствор Cu^+ јона концентрације 0,1000 М третиран је вишком цијанидних јона, при чему се наградио комплекс $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, без промене запремине раствора. У добијеном раствору концентрација слободних цијанидних јона била је 0,2000 М. Концентрација токсичне цијановодоничне киселине у раствору не сме прећи 0,1000 М. Израчунајте опсег рН у којем неће доћи до таложења бакар(І)-сулфида при увођењу водоник-сулфида под овим условима ако се концентрација хидрогенсулфидног јона (доминантног облика водоник-сулфида под тим условима) одржава на 0,10 М.

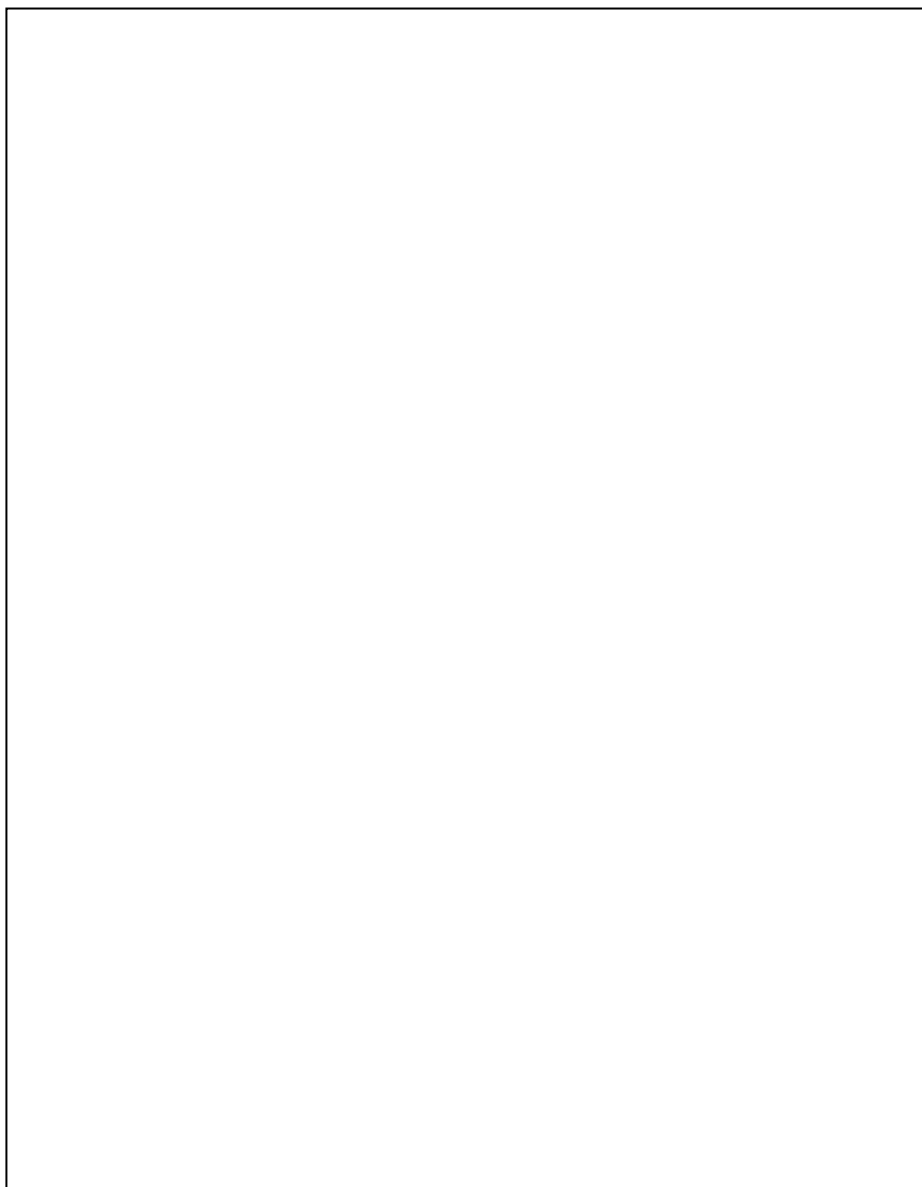
$$\beta_{[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}} = 1,56 \times 10^{14} \quad K_{\text{sp}}(\text{Cu}_2\text{S}) = 2,56 \times 10^{-27} \quad K_{\text{HCN}} = 6,17 \times 10^{-10}$$

$$\underline{\hspace{2cm}} < \text{pH} < \underline{\hspace{2cm}}$$

Амонијум-сулфид је реагенс који се у аналитичкој хемији користи за таложење већег броја метала у облику сулфида. Овај реагенс се прави увођењем водоник-сулфида у раствор амонијака, па га је тешко направити тако да садржи само амонијум-сулфид. Скоро увек садржи у вишку или амонијак или амонијум-хидрогенсулфид. Да би се одредила концентрација амонијум-сулфида у реагенсу урађена је следећа анализа. Одмерено је $10,00\text{ cm}^3$ раствора направљеног амонијум-сулфидног реагенса и разблажено у нормалном суду од $1,000\text{ dm}^3$. Од овако разблаженог раствора одмерено је $10,00\text{ cm}^3$ и пребачено у у балон за дестилацију и разблажено са 50 cm^3 воде. Затим је додато $10,00\text{ cm}^3$ раствора сумпорне киселине концентрације $0,05120\text{ mol/dm}^3$. Дестилат је квантитативно увођен у 25 cm^3 раствора кадмијум-нитрата концентрације $0,1\text{ mol/dm}^3$. Притом је пао жути талог. По завршетку дестилације, садржај дестилационог балона је квантитативно пренет у ерленмајер и титрован раствором натријум-хидроксида концентрације $0,04891\text{ mol/dm}^3$, уз метил-црвено као индикатор. Утрошено је $12,65\text{ cm}^3$ титрационог средства.

У ерленмајер у којем је сакупљан дестилат додата је бромна вода у вишку, и талог се растворио. Вишак брома је уклоњен прокувавањем раствора у трајању од 15 минута. Бром оксидује све присутне анјоне који садрже сумпор у сулфат. После хлађења, раствор је титрован раствором натријум-хидроксида концентрације $0,1042\text{ mol/dm}^3$. Утрошено је $12,83\text{ cm}^3$ овог раствора.

7. Израчунајте концентрацију амонијум-сулфида у анализираном реагенсу.



$c =$

8. Шта је друга компонента, не рачунајући воду и колика је њена концентрација?

_____ $c =$

Узорак непознате нормалне соли А, масе 0,8546 g загреван је на 110 °C до константне масе. Маса се притом смањила за 0,3907 g. Остатак је растворен у води и додат му је амонијум-сулфид у вишку. Том приликом дошло је до реакције која није оксидо-редукција. Створио се талог Б, који је процеђен, испран и жарен на 1200 °C до константне масе. Добијено је 0,1384 g производа В. Кад се супстанца Б закисели, долази до њеног растварања без издавања гаса. Одмерен је други узорак соли А, масе 0,9500 g, растворен у води и додат му је раствор баријум-хлорида у хлороводоничној киселини. Добијени талог је процеђен, испран и жарен на 800 °C током једног часа. Добијено је 1,054 g производа Г.

9. Напишите молекулске формуле супстанци А–Г.

A =	B =
B =	Γ =

Задатак 3

1.	2.	3.	
$6x_1+2x_2$	$2+11x_1+2$	$2x_1+2x_2+1+2+2$	36

Три метала

Ознаке једињења се односе на само тај део задатка, тј. метал *M* у задатку 1. није исти као метал *M* у задатку 3.

1. Метал *M* се раствара у разблаженој HCl дајући катјон који има магнетни момент од $5,0 \mu_B$. У потпуном одсуству кисеоника додаток OH^- јона овом раствору води грађењу белог талога *A* који када се изложи ваздуху постаје зелен, и на крају браон чврста супстанца *B*. При жарењу, *B* даје још једну браон чврсту супстанцу *C* која благом редукцијом даје феромагнетичну чврсту црну супстанцу *D*. *B* је растворно у разблаженој HCl , а добијени раствор *E* оксидује KI до I_2 , али не ако је присутан вишак F^- јона пре додатка јодида. Када се Cl_2 проводи кроз суспензију *B* у концентрованом раствору натријум-хидроксида добија се црвени раствор *F*. Из раствора *F* се дејством BaCl_2 таложи црвено-браон чврста супстанца *G* која је јако оксидационо средство. Идентификовати метал *M* и једињења *A* до *G*.

M =

A =

B =

C =

D =

E =

F =

G =

2. Бела супстанца А, нерастворна је у води, а када се загреје распада се уз експлозију на чврсту супстанцу В и гас С. Чврста супстанца В је нерастворна у води и хлороводоничној киселини, али се раствара у азотној киселини дајући раствор D и безбојан гас Е који у контакту са ваздухом постаје браон боје. Додатаком HCl у раствор D добија се бели талог F који се лако ратвара у врелој води.

Гас С је неутралан према кисело-базним индикаторима. Када се овај гас преводи преко магнезијума преводи овај метал у белу чврсту супстанцу G која реагује са водом дајући белу супстанцу H и безбојни гас J који даје алкалну реакцију. Раствор F у врелој води реагује са водоник-сулфидом дајући црни талог K и филтрат супстанце L. Чврста супстанца K се раствара у 60% HNO₃ дајући гас E, бледо жуту чврсту супстанцу M и раствор D. Идентификовати супстанце означене словима.

Супстанца А је коришћена као детонатор у току Другог светског рада и касније, па је њена производња била у једном периоду интезивна, а за последицу има велику количину ускладиштене супстанце. Један од погодних начина за уништавање супстанце А је њена реакција са амонијум-ацетатом и калијум-дихроматом. Напишите једначину реакције која објашњава овај начин уништавања. Ако нисте одредили шта је супстанца А, напишите реакцију баријум-нитрата са овим реагенсима.

A =

B =

C =

D =

E =

F =

G =

H =

J =

K =

L =

M =

Једначина реакције:

3. Метал М реагује са Cl_2 при загревању и даје као производ течно једињење А које се може претворити у чврсто једињење В када се третира вишком метала. Раствор В у воденом раствору који садржи HCl редукује: а) Hg(II) соли до Hg(I) и затим до Hg , б) нитробензен до анилина, в) Fe^{3+} до Fe^{2+} . Једињење А реагује са $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ дајући производ С које садржи само угљеник, водоник и М. Ако се А и С заједно загревају настаје ново једињење D које се може хидролизovati дајући HCl и изврстан полимер. Ако се H_2S пропушта кроз раствор В у HCl гради се жути талог Е који се раствара у раствору амонијум-сулфида уз настајање једињења F. Идентификовати метал М и једињења од А до F. Предложите структуру полимера.

A =

B =

C =

D =

E =

F =

Структура полимера:

Задатак 4

A	B1	B2	B3	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	Г1	Г2	Г3	Г4		
8	5	2	4,5	5	2	3	2	2	3	4	6	4	3	2	55,5	7,5%

“Imitation is the sincerest form of flattery...”, *Oscar Wilde*

Псеудохалогени су полиатомски аналози халогена чије понашање подсећа на хемију правих халогена. Псеудохалогени граде молекуле опште формуле $\text{Ps}-\text{Ps}$ или $\text{Ps}-\text{Hal}$ (где је Ps псеудохалогенска група, а Hal је халогенид), који одговарају елементарним халогенима, односно интерхалогеним једињењима. Псеудохалогени граде киселине типа $\text{H}-\text{Ps}$, чији су анјони веома слични халогенидима, а који као лиганди улазе у састав многобројних комплекса. Такође могу да замене халогене у органским функционалним групама.

A. Један оксид азота се сматра псеудохалогеном. Који је то оксид? На његовом примеру показати све горе наведене сличности између халогена и псеудохалогена. Написати одговарајуће формуле једињења и/или јединачине хемијских реакција.

Б. Смеша 210 g (чистоћа 95%) калијум-цијанида и 240 g чврсте елементарне супстанце је истопљена у порцеланској шољи за упаравање на 150-160 °C. Након хлађења добијена чврста супстанца је уситњена и растворена у 1,5 L топлог ацетона. Кроз раствор је пропуштана струја угљен-диоксида, а издвојени нерастворни део процеђен кроз Бихнеров левак. Филтрат је уконцентрован на 1/3 почетне запремине, одакле су се после хлађења издвојили безбојни кристали једињења X . На овај начин је добијено 328 g овог једињења (принос 75%). Анализа једињења X је показала да у њену има 54,86% елемента који је коришћен за синтезу.

1) Напишите формулу једињења X .

Када се у водене растворе који садрже Ag^+ , Hg^{2+} и Cu^{2+} дода неколико капи воденог раствора једињења X долази до издвајања талогa. Талог настао из раствора који садржи среброве јоне се није растварао у раствору амонијака. Ако се дода вишак раствора једињења X , талог издвојен из раствора живиних соли се у потпуности растварао. У случају раствора бакрових соли, добијени талог није био хомоген.

2) На који халогенид подсећа понашање једињења X ?

3) Написати једначине реакција које су поменуте у овом делу задатка.

*Ако нисте одредили идентитет једињења X , напишите једначине реакција халогенида који се аналогно понаша као присутни псеудохалогенид у једињењу X .

В. Интересантно је да се међу псеудохалогене убраја и карбонил кобалта, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. Ово је чврста наранџаста супстанца која је термално нестабилна. Хемијско понашање овог карбонила које наликује на понашање халогена је видљиво из доле наведених експеримената.

а) У раствор 0,4931 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ у толуену додато је 130 g амалгама натријума (садржи око 1% натријума). Током мешања сат времена, толуенски раствор се обезбојио. Није дошло до издвајања гасова при овој реакцији. Додата је вода, а након мешања, током кога је уништен вишак натријума, у воденом раствору се налазила со Y . Анјон ове соли је исталожен из раствора у облику соли са комплексним катјоном $[\text{Ni}(o\text{-Phthr})_6]^{2+}$, која је касније разложена, при чему је гасометријски одређено да је тада настало 258 mL (при н.у.) угљен-моноксида. ($o\text{-Phthr}$ је o -фенантролин, неутрални ароматични трициклични бидентатни лиганд молекулске формуле $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$)

б) У ксиленски раствор 0,7723 g $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ је додато 5 mL пиридина. Реакција се завршила за пар минута, при чему се издвојило 134 mL CO . Аналогна анализа реакционе смеше као у случају експеримента а), показала је да је настало 3,02 mmol анјона соли Y . Водени раствор, из кога су удаљени анјони соли Y помоћу вишка $[\text{Ni}(o\text{-Phthr})_6]\text{Cl}_2$, упарен је до сува, добијени остатак жарен и на крају растворен у киселини. У раствор је после подешавања рН додат диметилглиоксим (диоксим 2,3-бутандиона), а настали талог одвојен од филтрата. Филтрат је подвргнут електролизи, при чему се маса катоде повећала за 0,0883 g.

в) Дикобалт-октакарбонил реагује са водоником градећи жуту течност Q , безбојних пара и неподношљивог мириса. Ова течност је релативно јака киселина која дисосује дајући анјон соли Y .

1) Идентификовати једињење Y . Написати једначину реакције настајања овог једињења. У ком оксидационом стању се налази кобалт у овом једињењу?

*Ако нисте одредили формулу једињења Y , одредите оксидационо стање кобалта у $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$.

2) Зашто је коришћен раствор $[\text{Ni}(\text{o-Phthr})_6]^{2+}$ за таложење анјона соли Y ? Заокружити тачан одговор.

*Ако нисте одредили идентитет анјона једињења Y , напишите који халогенидни анјон (састоји се од атома само једног халогена) би дао најмање растворну со са истим комплексним катјоном.

- а) Соли чији су катјон и анјон сличних величина граде стабилније кристалне решетке од оних где су они јако различитих величина.

б) Соли чији су и катјон и анјон комплексни јони често граде нерастворна једињења у води.

в) Соли комплексних катјона могу поред привлачења јон-јон да остваре и друге интермолекулске интеракције између лиганата и анјона (нпр. водоничне везе).

г) *o*-Фенантролин је ароматично једињење, па су његова комплексна једињења стабилна.

д) Како су и никал и кобалт феромагнетични, комплексне честице које их садрже се међусобно јако привлаче.

3) Шта се издвојило на катоди приликом електролизе у експерименту б)?

4) Шта је био талог (напишите његову формулу) који је настао приликом додатка диметилглиоксима у експерименту б)?

5) На коју реакцију (тип реакције) халогена највише личи овакво понашање карбонила кобалта у реакцији са пиридином? Заокружити тачан одговор.

а) Комплексирање метала халогенидима.

б) Диспропорцију елементарних халогена.

в) Електрофилну ароматичну супституцију са халогенима.

г) Реације у којима се халогени користе као јака оксидациона средства.

д) Грађење полихалогенида.

б) Написати једначину реакције која се одиграла између пиридина и карбонила кобалта.

*Ако нисте одредили шта се дешава у експерименту б), напишите једначину реакције јода са пиридином.

7) Написати формулу киселине Q . Предложити објашњење зашто је она јака. Заокружити тачан одговор.

*Ако нисте одредили формулу ове киселине предложите објашњење зашто се $H_2Fe(CO)_4$ понаша као дипротична киселина.

а) Водоников атом је везан за кисеоник у овим карбонилима, па је та веза много поларнија, те лако дисосује на H^+ јоне.

б) Водоников атом није везан ни за један атом у овим киселинама већ представља контра-јон комплексном анјону.

в) Водоников атом је везан као хидридни лиганд у овим киселинама за метал. Хетеролитичким раскидањем ове везе добија се протон и комплексни анјон са металом који има 18 валентних електрона око себе.

г) Приликом дисоцијације, истовремено са водониковим јоном, ова једињења отпуштају и један CO лиганд. Како је веза у угљен-моноксиду јака дисоцијација постаје повољна.

д) Дисоцијација у води је заправо реакција распадања ових једињења на метал и угљен-моноксид, при чему у раствору заостаје еквивалентна количина јаке киселине.

Г. Стари начин за добијање соли W се заснивао на следећем поступку. У растопљени пепео у гвозденом тиглу за жарење додаван је органски материјал као што је сасушена крв, рогови, длака и сл. Након дугог загревања саджај тигла је хлађен и у њега додавана вода. Вода би била одливана, па доливана нова количина на остатак у тиглу. На крају би се сви испирци (ликсивијати) сјединили и уконцентровали, па оставили да се охладе. Издвајали би се жути кристали соли W у малом приносу, који би се даље пречишћавали прекристализацијом. Со W третирана хлорном водом претварала би се у со Z . Обе соли у реакцији са растворима многих метала дају талог, а у случају катјона једног метала обе соли граде исти плави талог.

1) Написати формулу соли W , ако се зна да она при загревању губи 12,8% на маси пре него што почне да се распада.

2) Шта представља извор ког елемента у соли W ?

3) Написати једначину настајања соли Z . Који псеудохалогенид је присутан у солима W и Z ?

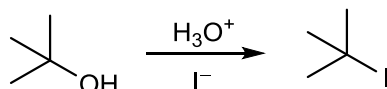
4) Материјал који заостаје у тиглу после испирања је одлично средство за обезбојавање раствора. Шта представља тај остатак?

Задатак 5:

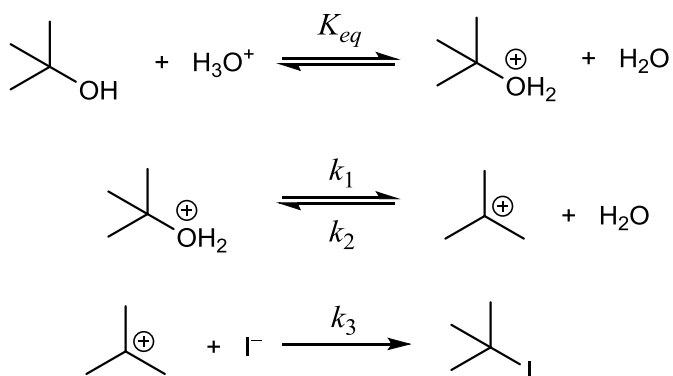
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7,5%
10	2	2	2	3	3	22

Што је брзо то је и кусо

У киселом воденом раствору *терц*-бутил-алкохол преводи се у *терц*-бутил-јодид помоћу јодидних јона:



При овим условима утврђен је следећи израз за брзину реакције $v = k_{\text{експ}}[\text{ROH}][\text{H}_3\text{O}^+]$. Брзина реакције не зависи од концентрације јодидних јона. Размотримо следећи механизам за ову реакцију:



Строго математичко извођење зависности брзине укупне реакције је врло комплексно и даје сложен израз. Међутим, применом апроксимације стационарног стања лако се може доћи до упрошћеног израза за брзину укупне реакције. Апроксимација стационарног стања подразумева да је брзина промене концентрације реакционог интермедијера једнака нули, односно да је брзина настајања интермедијера једнака брзини његовог нестајања. Некада више од једног процеса (реакције) води до настајања/нестајања интермедијера, што такође треба узети у обзир.

1. Примењујући апроксимацију стационарног стања, одредити израз за брзину реакције ове реакције. Изразити $k_{\text{експ}}$ преко константи предложених у механизму. При којим условом се добијени израз за брзину претвара у експериментално установљен израз?

Можете користити скраћеницу *терц*-бутил = R.

$v =$ _____

$k_{\text{експ}} =$ _____

услов: _____

Сапонификација етил-ацетата је реакција мешовитог другог реда. Њена кинетика може се испитати мерећи специфичну проводљивост.

2. Написати сређену једначину реакције сапонификације етил-ацетата.

3. Зашто се током извођења сапонификације смањује проводљивост реакционе смеше?

Експеримент се изводи користећи смешу воденог раствора натријум-хидроксида и вишка етил-ацетата. У овом случају важи следећи израз:

$$\frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{OH}^-]_t} = \frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} \quad \dots (1)$$

где је:

$[\text{OH}^-]_0$ почетна концентрација хидроксидних јона,

$[\text{OH}^-]_t$ концентрација хидроксидних јона после времена t ,

κ_0 почетна специфична проводљивост,

κ_t специфична проводљивост после времена t ,

κ_∞ коначна специфична проводљивост.

Интеграљени израз за брзину реакције мешовитог другог реда у којој почетне концентрације реактаната нису исте је:

$$\frac{1}{[A]_0 - [B]_0} \cdot \ln \frac{[B]_0 \cdot [A]_t}{[A]_0 \cdot [B]_t} = kt \quad \dots (2)$$

У овом огледу је $[A]_0 = [\text{EtOAc}]_0 = 0,040 \text{ M}$ и $[B]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 0,020 \text{ M}$.

4. Користећи изразе (1) и (2) извести израз (3).

$$\ln \left[\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa_t - \kappa_\infty} + 1 \right) \right] = [\text{OH}^-]_0 \cdot k \cdot t \quad \dots (3)$$

Дати су резултати два огледа која су спроведена на две различите температуре.

Први оглед: $t = 52\text{ }^{\circ}\text{C}$		Други оглед: $t = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$	
$t\text{ [s]}$	$\kappa\text{ [mS/cm]}$	$t\text{ [s]}$	$\kappa\text{ [mS/cm]}$
0	3,27	0	3,79
120	1,67	120	2,91
240	1,48	240	2,39
360	1,43	360	2,08
∞	1,42	∞	1,28

5. Одредити вредност за k на $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ и на $23\text{ }^{\circ}\text{C}$. Обратите пажњу на јединице.

$k(52\text{ }^{\circ}\text{C}) =$ _____

$k(23\text{ }^{\circ}\text{C}) =$ _____

6. Израчунати енергију активације за сапонификацију етил-ацетата.

$E_a =$ _____

Задатак 6

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

Кинетика реакције ланчане полимеризације

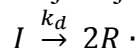
Полимерни материјали су присутни у свим сферама људског живота и производе се у великим количинама. Како би процес синтезе полимера био ефикасан и исплатив, неопходно је детаљно познавати механизме реакција којима они настају. Просечна дужина полимерних ланаца описује је степеном полимеризовања ($\overline{X_n}$), који представља просечан број мономерних јединица у једном полимерном ланцу. Постоје два основна типа реакције полимеризације: ступњевите и ланчане полимеризације.

Код ступњевитих полимеризација у почетку настају димери, па тримери, па олигомери и тек при високим степенима реаговања настају макромолекули великих дужина. Са друге стране, код ланчаних реакција полимеризације одмах на почетку настају ланци великих молекулских маса, а реакција се изводи током дужег временског периода како би се постигли жељени степени конверзије.

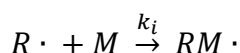
Ланчане полимеризације

Ланчана полимеризација одвија се кроз најмање три корака: фазе иницијације, фазе пропације и фазе терминације, а може постојати и трансфер активности. *Познатим параметрима у наредним захтевима могу се сматрати концентрација иницијатора и концентрација мономера и, уколико није другачије наглашено, све тражене величине изразити искључиво у функцији концентрација ових врста и константи брзина.*

У реакцији иницијације прво долази до хомолитичког раскидања везе у иницијатору, при чему настају слободни радикали. Ово је најспорији корак у фази иницијације.



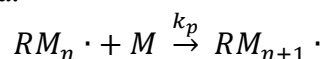
Настали радикали реагују са молекулима мономера, при чему се започиње раст полимерног ланца.



1. Извести израз за брзину фазе иницијације као брзину трошења мономера за започињање полимерног ланца.

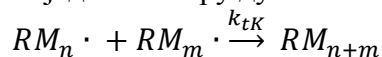
$$v_i = \underline{\hspace{2cm}}$$

У фази пропагације растући ланац-радикал реагује са молекулом мономера, приликом чега долази до продужења ланца.

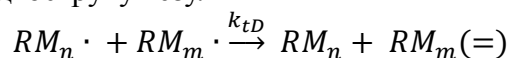


За све фазе полимеризације може се увести апроксимација да брзина реакције не зависи од дужине ланца, тј. да је брзина иста за свако $n \in (0, \infty)$.

Фаза терминације се може одвијати на два начина. Један је терминација купловањем, када долази до чеоне реакције растућих макрорадикала, при чему настаје један полимерни ланац чија је дужина једнака збиру дужина ланца од којих је настао.



Други начин одвијања фазе полимеризације јесте диспропорционисањем, приликом чега долази до трансфера водоник-радикала са једног растућег макрорадикала на други, услед чега настају два молекула полимера. Један на растућем крају има водоников атом, а други двоструку везу.



- Извести израз за укупну брзину терминације као брзину трошења растућих макрорадикала у функцији од њихове концентрације.

Напомена: Збир $k_{tK} + k_{tD}$ се може означити са k_t .

$$v_t = \underline{\hspace{2cm}}$$

- На основу апроксимације стационарног стања (*steady state rule*), узимајући у обзир да је укупна брзина генерисања радикала једнака брзини трошења радикала, извести израз за концентрацију растућих макрорадикала у систему.

$$[RM_n \cdot] = \underline{\hspace{2cm}}$$

Укупна брзина реакције полимеризације једнака је брзини трошења мономера тј. брзини фазе пропагације.

4. Извести израз за брзину полимеризације.

$v_p =$ _____

Дужина полимерних ланаца који настају ланчаном полимеризацијом може се проценити на основу кинетичке дужине ланца (L_{kin}). Кинетичка дужина ланца израчунава се као однос брзине реакције полимеризације и брзине фазе иницијације тј. као просечан број мономера који се адира по сваком започетом ланцу.

5. Навести изразе како се средњи степен полимеризације може израчунати на основу средње кинетичке дужине у случају да се терминација одвија:

а. купловањем	$\overline{X}_n =$ _____
б. диспропорционисањем	$\overline{X}_n =$ _____

Време живота радикала τ представља средњу вредност времена од настанка до нестанка радикала и једнако је количнику концентрације макрорадикала и брзине фазе терминације.

Радикалска полимеризација може се изводити на неколико начина. Често се полимеризација изводи ”у маси”, када је основни мономер течан, а иницијатор растворан у њему. Тада мономер има улогу и растварача у систему.

6. Посматра се реакција полимеризације стирена (ST) (етенилбензена) у маси уз бензоил-пероксид (BP) као иницијатор. Сматрати да се терминација одвија диспропорционисањем. За овај систем познате су следеће величине: $\rho(ST) = 0,910 \text{ g/cm}^3$, $k_d = 1,92 \cdot 10^{-6} \text{ 1/s}$, $k_p = 1,76 \cdot 10^2 \text{ 1/Ms}$ и $k_t = 3,60 \cdot 10^7 \text{ 1/Ms}$.

- а. Израчунати концентрацију BP такву да, занемарујући реакције трансфера активности, почетни степен полимеризовања буде 500.

$$[I] = \frac{\quad}{2 \text{ дец. х експ.}} \text{ M}$$

- б. Израчунати почетну брзину полимеризације.

$$v_p = \frac{\quad}{2 \text{ дец. х експ.}} \text{ M/s}$$

- в. Израчунати концентрацију макрорадикала непосредно након започињања реакције полимеризације.

$$[RM_n \cdot] = \frac{\quad}{2 \text{ дец. х експ.}} \text{ M}$$

г. Израчунати почетно време живота макрорадикала.

$$\tau = \frac{\quad}{3 \text{ дец.}} \text{ s}$$

д. Израчунати колико пута се промени средња молекулска маса полимера уколико се почетна концентрација ВР повећа 10 пута.

$$\frac{\overline{X_n^{10c}}}{\overline{X_n^c}} = \frac{\quad}{3 \text{ дец.}}$$

7. Заокружити **слово** испред тврдње која може објаснити резултат из захтева бд.

- а. Услед веће почетне концентрације иницијатора настаје више радикала и реакција полимеризације се одвија брже, па настају краћи ланци.
- б. Услед веће почетне концентрације иницијатора активира се већа количина мономера који се могу адирати на растући макрорадикал, па настају дужи ланци.
- в. Услед веће почетне концентрације иницијатора настаје више радикала и реакција полимеризације се одвија брже, па настају дужи ланци.
- г. Повећањем почетне концентрације иницијатора издваја се већа количина кисеоника који инхибира реакцију полимеризације, па настају краћи ланци.
- д. Услед веће почетне концентрације иницијатора започиње се већи број полимерних ланаца, па настају краћи ланци.

Извођење реакције полимеризације у маси може имати бројна ограничења. Нека од њих су неконтролисано загревање реакционе смеше и могућност нежељеног желирања и повећање вискозности система до те мере да је онемогућен наставак реакције. Алтернативан начин извођења радикалске полимеризације, који обезбеђује превазилажење ових недостатака јесте извођење полимеризације у суспензији. Када се радикалска полимеризација изводи у суспензији, органска фаза је диспергована у виду капљица у континуалној фази воде. Органски иницијатори се тада налазе примарно у капљицама органске фазе и реакција полимеризације се може посматрати као полимеризација у маси. Величина капи зависи од брзине мешања и температуре. У систем се често уводи и водорастворни стабилизатор поли(винил-алкохол) (PVA), који стабилизује суспензију формирањем заштитног слоја на површини капљица.

8. Посматра се реакција полимеризације метил-метакрилата (MMA) (метил-2-метилпроп-2-еноат) у суспензији. У реактор са механичком мешалицом додато је 250 mL 0,2% раствора PVA и кроз систем је продуван азот. У реактор је потом додато 70 g MMA и 0,35 g иницијатора – азобисизобутиронитрила (AIBN). Реакција је извођена на 70°C. Сматрати да се терминација дешава искључиво купловањем. За овај систем познате су следеће величине: $\rho(\text{MMA}) = 0,944 \text{ g/cm}^3$, $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1,00 \text{ g/cm}^3$, $k_d = 8,97 \cdot 10^{-6} \text{ 1/s}$, $k_p = 143 \text{ 1/Ms}$ и $k_t = 0,610 \cdot 10^7 \text{ 1/Ms}$, $M(\text{AIBN}) = 164,21 \text{ g/mol}$.

- а. Израчунати почетну брзину полимеризације.

$$v_p = \frac{\quad}{2 \text{ дец. х експ.}} \text{ M/s}$$

- б. Израчунати концентрацију макрорадикала непосредно након започињања реакције полимеризације.

$$[RM_n \cdot] = \frac{\quad}{2 \text{ дец. х експ.}} \text{ M}$$

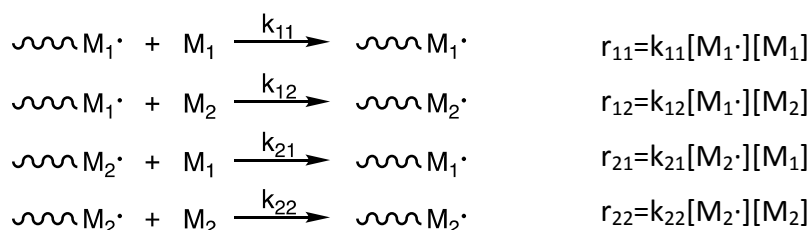
в. Израчунати почетно време живота макрорадикала.

$$\tau = \frac{\quad}{1 \text{ дец.}} \text{ s}$$

г. Израчунати средњу моларну масу по бројној заступљености за синтетисани поли(метил-метакрилата).

$$\overline{M}_n = \frac{\quad}{2 \text{ дец. x експ.}} \text{ g/mol}$$

Уколико је потребно синтетисати материјал са специфичним својствима, често се приступа синтези кополимера – полимера у чију структуру улази више од једног функционалног мономера. Често се праве кополимери на бази винилних мономера како би се подесила одговарајућа својства полимерног материјала, као што су хидрофилност, присуство наелектрисања у бочним групама, температурна осетљивост и одговарајућа механичка својства. У наставку задатка разматра се кополимер у чији састав улазе два мономера, M_1 и M_2 . Уколико је редослед повезивања мономера без уочљивог правила, такав кополимер се назива насумичан, док ако се мономерне јединице појављују наизменично, полимер се назива алтернирајући. Која врста полимера ће настати зависи од релативне реактивности мономера M_1 и M_2 . Уколико се посматра радикалска кополимеризација мономера M_1 и M_2 постоје четири могућа начина за продужење полимерног ланца:



И у овом делу задатка може се сматрати да кинетички параметри не зависе од дужине полимерног ланца, већ само од врсте мономера на његовом растућем крају. Једна од претпоставки стационарног стања јесте да је једнака брзина измене растућег краја макрорадикала из $M_1\cdot$ у $M_2\cdot$ и из $M_2\cdot$ у $M_1\cdot$. Ради једноставности, уводе се ознаке за релативне реактивности растућег макрорадикала $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ и $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$. Релативна реактивност растућег макрорадикала једнака је количнику константе брзине реакције адиције мономера који се већ налази на растућем крају у односу на константу брзине адиције другог мономера.

9. Извести израз за однос промене концентрације M_1 и промене концентрације M_2 у зависности од њихових концентрација и релативних реактивности.

$$\frac{dM_1}{dM_2} =$$

10. У једном експерименту помешане су једнаке количине мономера M_1 и M_2 . За сваки пар релативних реактивности одабрати секвенцу која најбоље описује полимер који би настао при таквим условима.

i.	$r_1 = 1$	$r_2 = 1$	_____
ii.	$r_1 = 2$	$r_2 = 0,5$	_____
iii.	$r_1 = 0$	$r_2 = 0$	_____
iv.	$r_1 = 2$	$r_2 = 2$	_____

- a) ----- $M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2$ -----
 б) ----- $M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_1$ -----
 в) ----- $M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2$ -----
 г) ----- $M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_1-M_1-M_1-M_2-M_1$ -----
 д) ----- $M_2-M_2-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_1-M_1$ -----
 ђ) ----- $M_1-M_1-M_1-M_1-M_1-M_2-M_2-M_2-M_2-M_2$ -----
 е) ----- $M_1-M_2-M_2-M_1-M_1-M_2-M_1-M_2-M_2-M_1$ -----

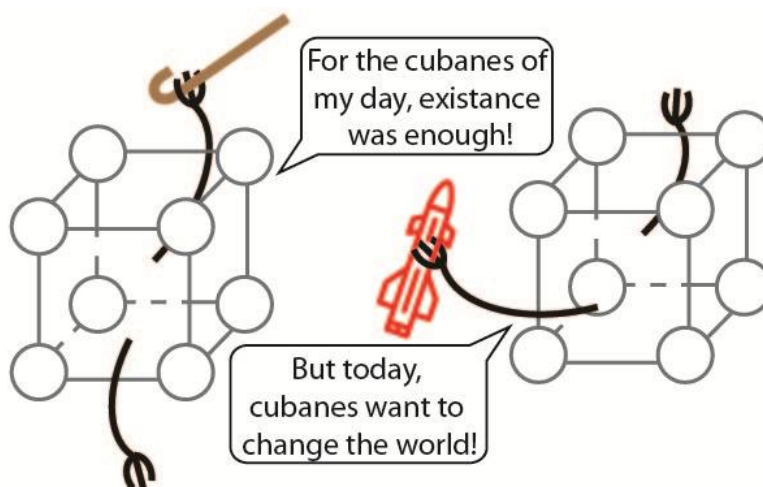
11. Потребно је синтетисати кополимер мономера M_1 и M_2 , за које је $r_1 = 0,40$ и $r_2 = 0,10$. Израчунати вредност молског удела M_1 у полазној смеси за синтезу, како би настао кополимер са 50 mol% M_1 .

$x(M_1) = \text{_____ mol\%}$
 1 дец.

Задатак 7

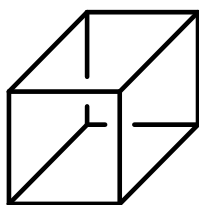
а	б	в	г	д	ђ	е	ж	з	и	ј	к	7,5%
4	4	4	12	8	3	10	6	5	9	5	5	75

Молекули који не би требало да постоје



Илустрација преузета са „The curious case of cubane“, Nicole Haloupek, *Berkey Science Review*, <https://tinyurl.com/yck28tje>

Овај задатак је о молекулама који не би требало да постоје. Један од најчувенијих таквих молекула је **кубан**. Нестабилност кубана потиче од чињенице да су углови између угљеник-угљеник веза (90°) далеко од идеалних $109,5^\circ$, и зато се дуго сматрало да кубан није могуће синтетисати. То је, међутим, почетком 60-их пошло за руком Филипу Итону и Томасу Колу са Универзитета у Чикагу, и данас су деривати кубана комерцијално доступни. Неки од њих већ су нашли и своју примену – октанитрокубан, експлозив нове генерације, има боље перформансе од ТНТ-а и октогена и отпоран је на топлоту и механичке ударе. На жалост, због компликоване синтезе и високе цене овај експлозив још увек није нашао ширу практичну примену.



кубан

а) Кубан је (заокружи број испред тачног одговора):

1. трициклично једињење
2. четвороциклично једињење
3. петоциклично једињење
4. шестоциклично једињење

б) Колико максимално С-С веза је могуће раскинути у молекулу кубана, а да не дође до фрагментације угљеничног скелета?

$$n = \frac{\quad}{\text{(цео број)}}$$

в) Нацртај структуру кубан-карбоксилне киселине. Колико различитих сигнала се очекује у ^{13}C NMR спектру овог једињења?

Структура:

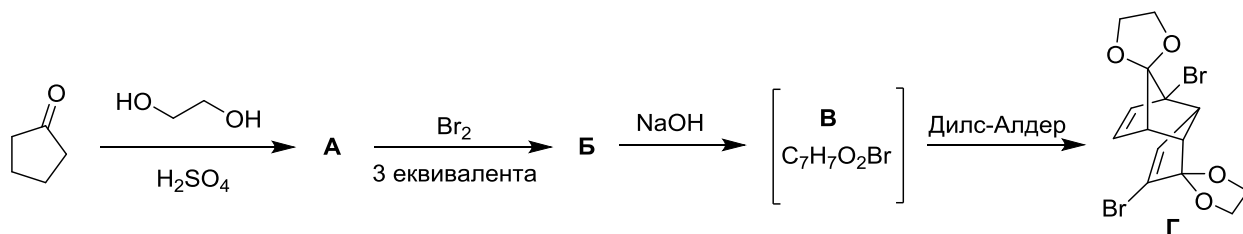
$$n = \frac{\quad}{\text{(цео број)}} \text{ различитих сигнала}$$

г) Један од интермедијера у синтези кубана је кубан-дикарбоксилна киселина.

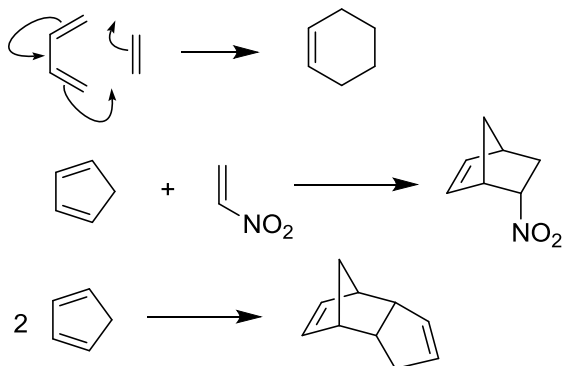
Нацртај структуре свих изомерних кубан-дикарбоксилних киселина. За сваки од изомера напиши број сигнала који се очекују у ^{13}C NMR спектру.

Структура:	Структура:	Структура:
$n = \underline{\hspace{2cm}}$ различитих сигнала (цео број)	$n = \underline{\hspace{2cm}}$ различитих сигнала (цео број)	$n = \underline{\hspace{2cm}}$ различитих сигнала (цео број)

д) Синтеза кључног интермедијера у синтези кубана, једињења **Г**, приказана је на следећој схеми:

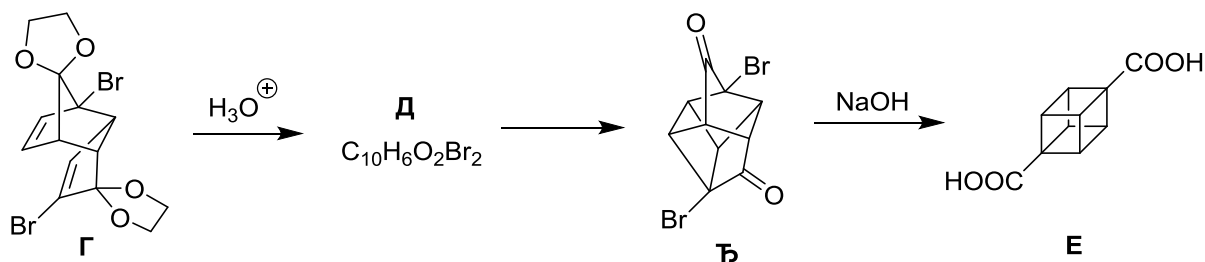


Задњи корак ове трансформације (добивање **Г** из интермедијера **В**) је **Дилс-Алдерова реакција**. Испод су приказана три примера Дилс-Алдерове реакције. Нацртај структуре интермедијера **А-В**.

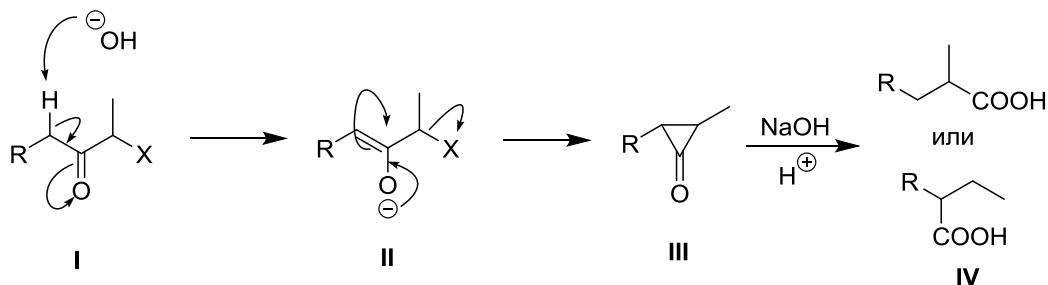


А	Б	В

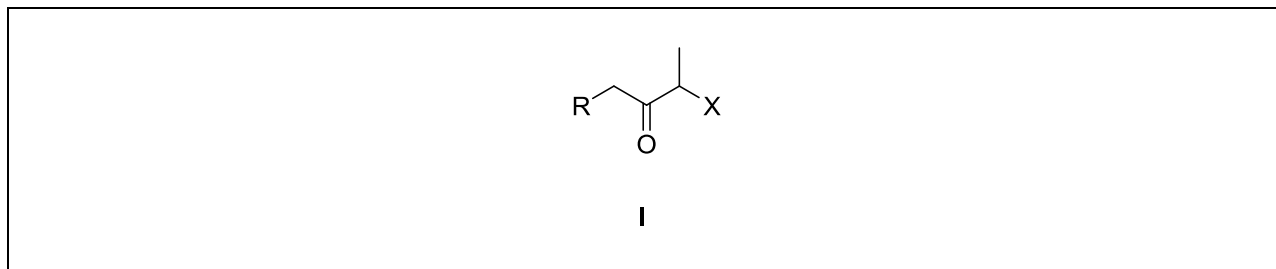
Дејством воденог раствора киселине на једињење **Г** настаје једињење **Д**, које се интрамолекулском циклизацијом преводи у једињење **Ђ**, које реагује са натријум-хидроксидом чиме долази до премештања и формирања кубан-дикарбоксилне киселине **Е**.



Трансформација **Ђ** → **Е** је позната под називом **премештање Фаворског** и њен механизам је дат на схеми (X = халоген):



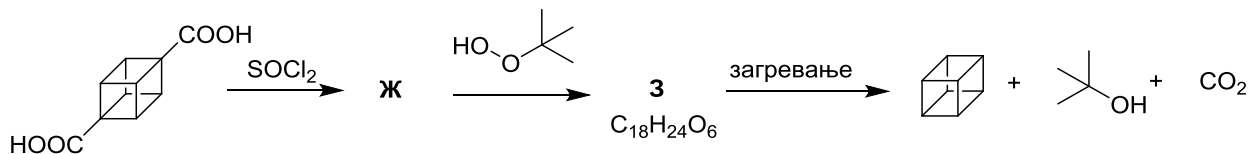
ђ) На структури **I** означи звездицом (*) све електрофилне атоме угљеника.



е) Нацртај структуру интермедијера **Д** као и хипотетичког неутралног интермедијера формуле $C_{10}H_4O_2$ (аналог структуре **III**) у трансформацији **Ђ** → **Е**.

Д	Интермедијер у реакцији Ђ → Е:
-----------------	---

ж) Кубан-дикарбоксилна киселина се конвертује у кубан кроз следећи низ реакција. Нацртај структуре интермедијера **Ж** и **З**.



Ж	З

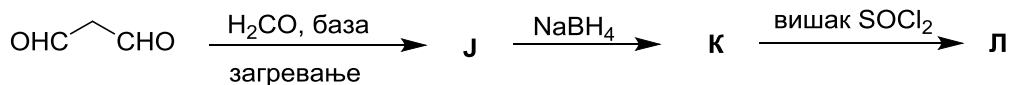
Попут кубана, пропелан (C_5H_6) је такође изузетно нстабилан и напрегнут систем. Пропелан може да се синтетише преко **карбенског** интермедијера. Халоформи, који садрже један релативно кисели водоник, приликом загревања са натријум-хидроксидом дају **карбене** и натријум-халогенид. Карбен је електронеутралан и садржи двовалентни угљеников атом са једним електронским паром и електронским секстетом.

з) Напиши реакцију бромформа са натријум-хидроксидом у којој настаје карбен **И**.

Реакција настајања карбена **И**:



и) На следећој схеми је приказано добијање интермедијера **Л**. Нацртај структуре **Ј**-**Л**.



Ј	К	Л

ј) Карбени се адирају на $C=C$ везу чиме настају **циклопропани**. Нацртај структуру производа **Љ** који настаје у реакције карбена **И** и интермедијера **Л**.

Љ

к) Третирањем једињења **Љ** јаком базом ($MeLi$) долази до дехалогеновања и формирања пропелана. Структура пропелана (који је гас на собној температури) потврђена је реакцијом (т.ј. „хватањем“) са тиофенолом (бензентиолом) при чему настаје бицикло[1.1.1]пентил-сулфид:



Нацртај структуру пропелана.

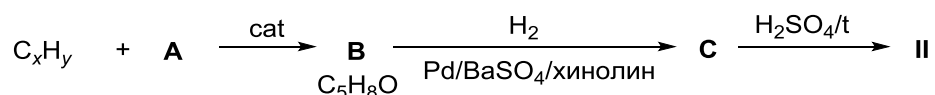
Пропелан:

Задатак 8:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	7,5%
5	1	1	3	3	5	4	22

One Ring to rule them all

Оптички активни циклични терпенски угљоводоник **I** јавља се у неким морским коралима и четинарима. Сви терпени сматрају се производима полимеризације угљоводоника **II**. Терпени се даље деле на монотерпене ($n = 2$), сесквитерпене ($n = 3$), дитерпене ($n = 4$), тритерпене ($n = 6$) и политерпене, у зависности од броја јединица (n) **II** које су присутне. Једна индустријска синтеза **II** је приказана у наставку:



1. Одредити структурне формуле C_xH_y , **A–C** и **II**, ако C_xH_y даје талог са амонијачним раствором сребро-оксида, док карбонилно једињење **A** не реагује с овим реагенсом.

C_xH_y	A	B	C	II

2. Заокружити слово испред формуле погодног катализатора за први корак индустријске синтезе једињења **II**.

а) Al_2O_3

б) H_2SO_4

в) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$

г) $[(\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}]\text{Li}$

д) KOH

У масеном спектру једињења **I** пик молекулског јона јавља се на m/z 272.

3. Којој класи терпена припада једињење **I**? Написати одговор у дато поље.

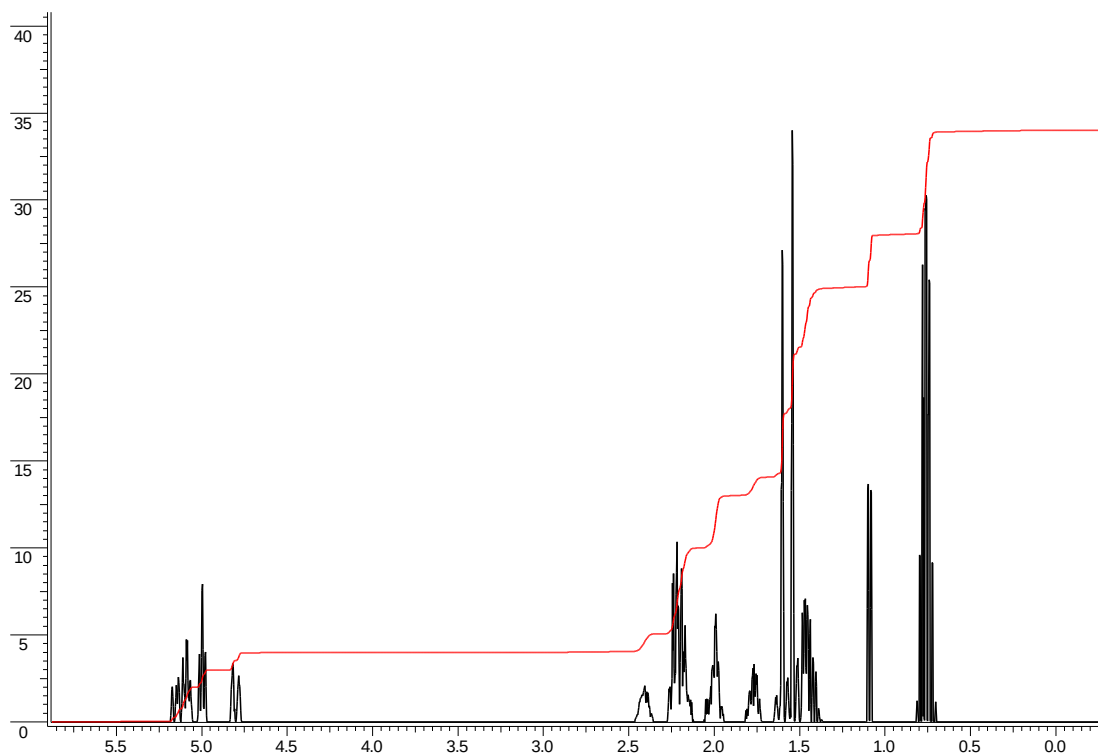
Узорак од 16,32 g **I** у потпуности адира 2764 mL H_2 (50 °C, 2,3 atm) у присуству Pd/C.

4. Израчунати број прстенова ($n_{\text{прстенова}}$) и двоструких веза ($n_{C=C}$) у молекулу **I**. Молекул једињења **I** не садржи троструке везе.

Ако нисте одговорили на питање **3**, претпоставите да је молекулска формула једињења **I** $C_{40}H_{64}$.

$n_{\text{прстенова}} =$ $n_{C=C} =$

Редукција једињења **I** дејством Li/NH₃ доводи до засићења једне двоструке везе у његовом молекулу и добија се једињење **III**. У наставку је приказан ^1H НМР спектар једињења **III**.



5. Израчунати ukupan број атома водоника у двоструким ($n_{\text{H-sp}^2}$) и једноструким ($n_{\text{H-sp}^3}$) C–C везама у молекулу **III**.

Ако нисте одговорили на питања **3.** и **4.**, претпоставите да је молекулска формула једињења **I** $\text{C}_{40}\text{H}_{64}$.

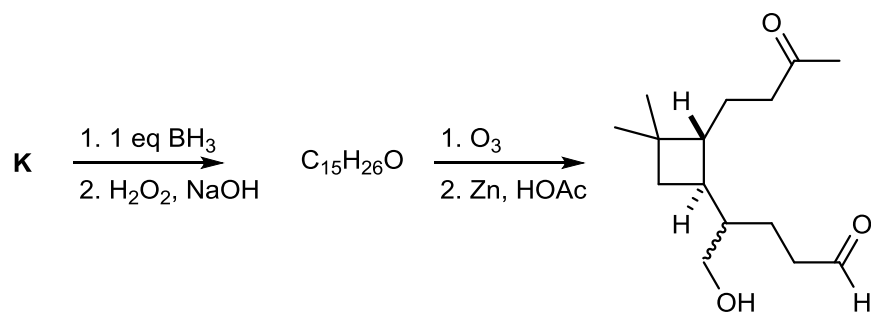
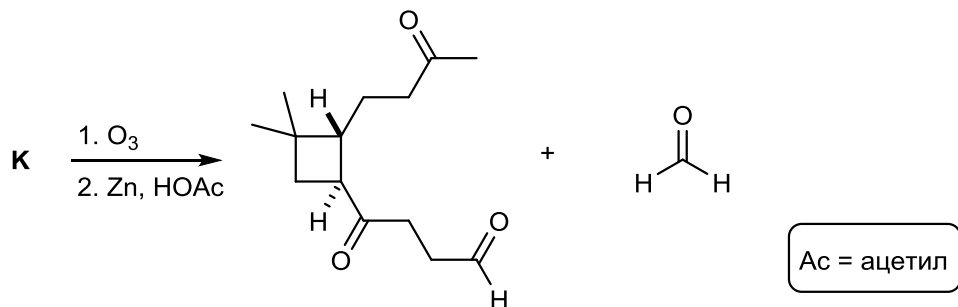
$n_{\text{H-sp}^2} =$ _____ $n_{\text{H-sp}^3} =$ _____

Озонолиза **III** са каснијом обрадом помоћу H_2O_2 даје еквимоларну смешу 2-изопропил-5-оксохексанске киселине, 2-метилпентан-дикиселине и термички стабилног бифункционалног једињења **X**; други производи озонолизе који садрже угљеник нису пронађени.

6. Одредити молекулску и структурну формулу једињења **X**, као и величину циклуса у једињењу **I**.

молекулска формула X	структурна формула X	величина циклуса у I

У природи се, поред већих, јављају и врло мали циклуси – као у угљоводонику **К**, на пример. Он је одговоран за арому каранфилића, а садржи циклобутански прстен. У наставку су резултати различитих деградационих реакција на једињењу **К**.



7. Нацртати структурне формуле свих изомера једињења **К** који задовољавају резултате изведених деградационих реакција.

