



## Opšta uputstva



Pišite samo hemijskom olovkom. Kalkulator mora biti neprogramabilni.

Ova test knjižica teorijskog dijela ispita sadrži **63 stranice**, ne uključujući opšta uputstva.

Ispit se sastoji od **9 zadataka**.

Imate **5 sati** na raspolaganju za izradu ispita.

**Sa radom možete početi** tek nakon što čujete komandu **START**.

Svi rezultati moraju biti upisani hemijskom olovkom u odgovarajuća polja, **u predviđenom prostoru za odgovore (označeni sa A)**. Koristite poleđinu ispitnog papira ukoliko vam treba za koncept. Zapamtite da odgovori koji su napisani van prostora za odgovore neće biti ocijenjivani.

Napišite relevantne proračune u odgovarajući prostor. Tačan odgovor će biti ocijenjen samo ukoliko je vaš rad prikazan.

Supervizor će vas upozoriti **30 minuta** ranije na kraj ispita. Kraj ispita će biti proglašen komandom STOP.

**Morate prestati** sa radom čim čujete komandu **STOP**. Ukoliko odmah ne prestanete sa radom vaš test će biti poništen.

Zvanična engleska verzija ovog testa dostupna vam je na zahtjev i služi samo za pojašnjenje.

Nije vam dozvoljeno da napuštate radni prostor bez dozvole. Ukoliko vam zatreba pomoć (zbog pokvarenog kalkulatora, odlaska u toalet...), podignite ruku i sačekajte da dođe supervizor do vas.

**SREĆNO!**



## Zadaci i informacije o ocijenjivanju

Zadatak 1	Naslov	Ukupan broj bodova	% od ukupnog broja bodova
1	Dvije ljepotice Turske: Van mačka i Ankara mačka	24	8
2	Priča o reaktivnom intermedijeru	77	10
3	(±)-Cerulescin	51	8
4	Simetrija jeste važna!	66	10
5	Konija, šargarepa, beta karoten, vitamin-A, imuni sistem, vid	100	14
6	Termodinamika kroz međuzvezdano putovanje	80	12
7	Ftalocijanini	85	12
8	Jedinjenja bora i skladištenje vodonika	58	14
9	Određivanje količine jona teških metala	100	12
	UKUPNO	641	100

# Theory IChO 2020



# G0-3

Montenegrin (Montenegro)

---

## Authors

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

## Editor

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



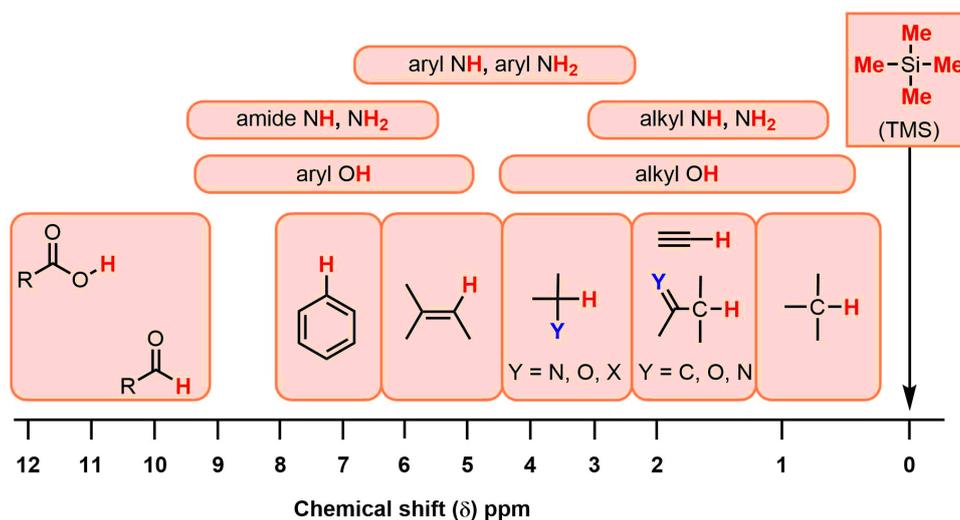
## Fizičke konstante i jednačine

Avogadrov broj	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Bolcmanova konstanta	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Univerzalna gasna konstanta	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Brzina svjetlosti	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Plankova konstanta	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faradejeva konstanta	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Masa elektrona	$m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standardni pritisak	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosferski pritisak	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Nula na Celzijusovoj skali	273.15 K
1 pikometar (pm)	$10^{-12} \text{ m}$ ; $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometar (nm)	$10^{-9} \text{ m}$
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Elementarno naelektrisanje	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Jednačina stanja idealnog gasa	$PV = nRT$

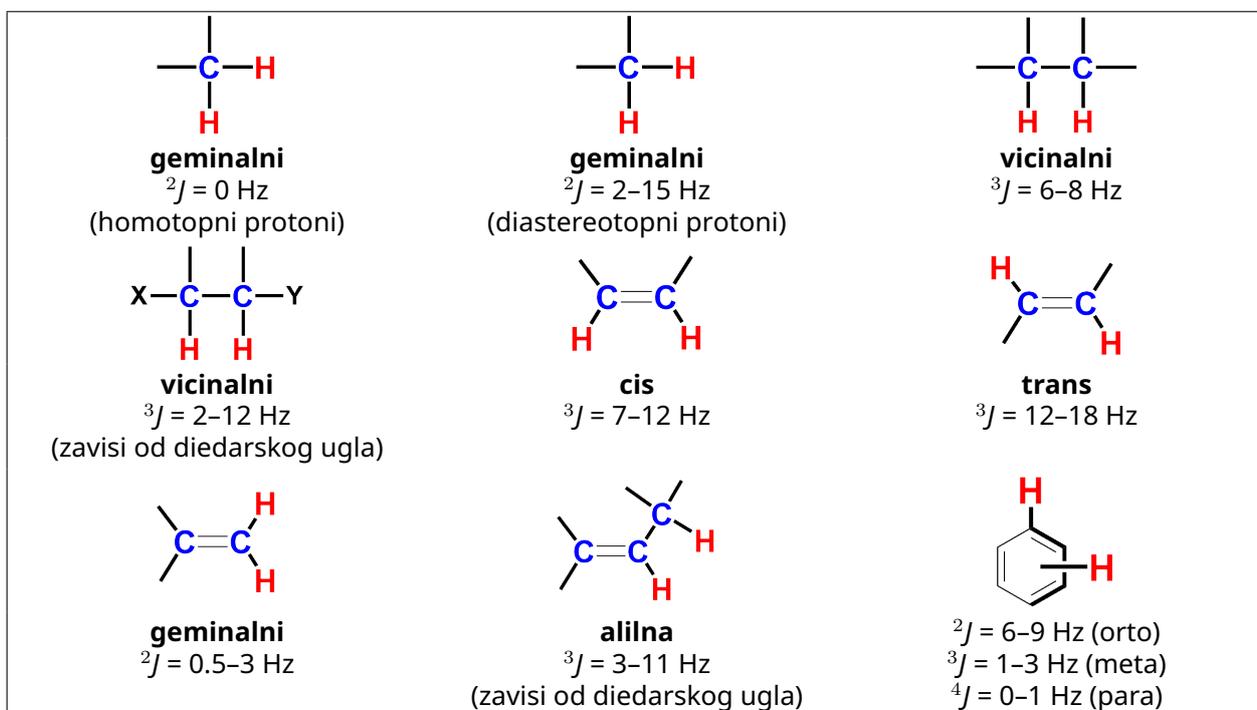


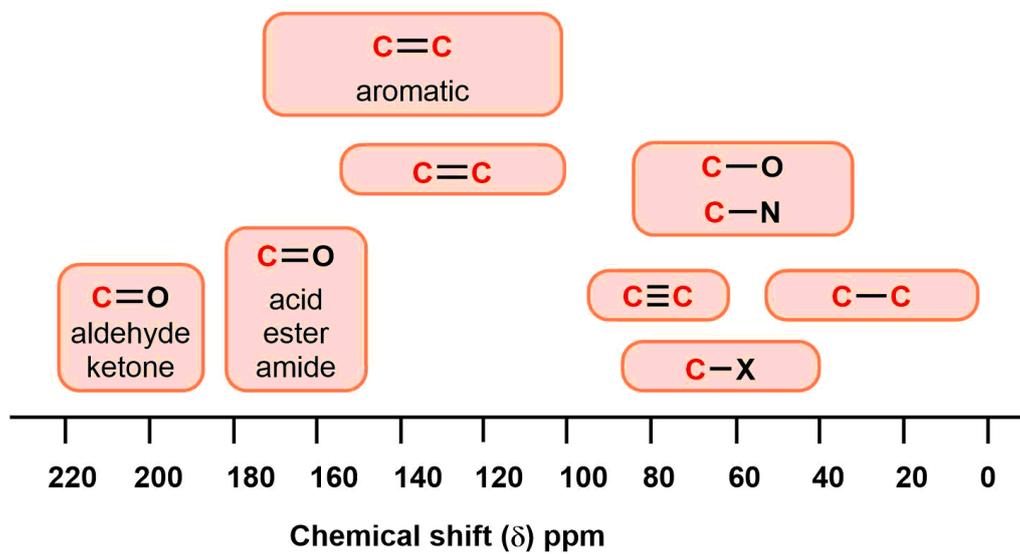
Entalpija	$H = U + PV$
Gibsova slobodna energija	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Promjena entropije	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ , gdje je $q_{rev}$ toplota za reverzibilni proces
Promjena entropije	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (za izotermno širenje idealnog gasa)
Nernstova jednačina	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Energija fotona	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Jednačine reda u integrisanoj formi	
Nulti red	$[A] = [A]_0 - kt$
Prvi red	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Drugi red	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arenijusova jednačina	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Jednačina linearne kalibracione krive	$y = mx + n$
Beer-Lambertova jednačina	$A = \epsilon lc$





### Tipične konstante kuplovanja







## Apsorpciona frekvencija IC spektra

Funkcionalna grupa	Tip vibracije	Talasni broj (cm <sup>-1</sup> )	Jačina
<b>Alkohol</b>			
O-H	(istezanje, H-veza)	3600-3200	jaka, široka
	(istezanje, slobodna)	3700-3500	jaka, oštra
C-O	(istezanje)	1150-1050	jaka
<b>Alkani</b>			
C-H	istezanje	3000-2850	jaka
	deformaciona	1480-1350	promjenljiva
<b>Alkeni</b>			
=C-H	istezanje	3100-3010	srednja
	deformaciona	1000-675	jaka
C=C	istezanje	1680-1620	promjenljiva
<b>Alkil halogenidi</b>			
C-F	istezanje	1400-1000	jaka
C-Cl	istezanje	800-600	jaka
C-Br	istezanje	600-500	jaka
C-I	istezanje	500	jaka
<b>Alkini</b>			
C-H	istezanje	3300	jaka, oštra
C≡C	istezanje	2260-2100	promjenljiva, ne postoji u simetričnim alkinima



## Apsorpciona frekvencija IC spektra

<b>Amini</b>			
N-H	istezanje	3500-3300	srednja, (primarni amini imaju dvije trake, sekundarni jednu traku, često veoma slabu)
C-N	istezanje	1360-1080	srednje-slaba
N-H	deformaciona	1600	srednja
<b>Aromatični</b>			
C-H	istezanje	3100-3000	srednja
C=C	istezanje	1600-1400	srednja-slaba, više traka
<b>Karbonil</b>			
C=O	istezanje	1820-1670	jaka
<b>Kiseline</b>			
C=O	istezanje	1725-1700	jaka
O-H	istezanje	3300-2500	jaka, veoma široka
C-O	istezanje	1320-1210	jaka
<b>Aldehidi</b>			
C=O	istezanje	1740-1720	jaka
C-H	istezanje	2850-2820 & 2750-2720	srednja, dva pika
<b>Amidi</b>			
C=O	istezanje	1690-1640	jaka
N-H	istezanje	3500-3100	nesupstituisani imaju dvije trake
	deformaciona	1640-1550	

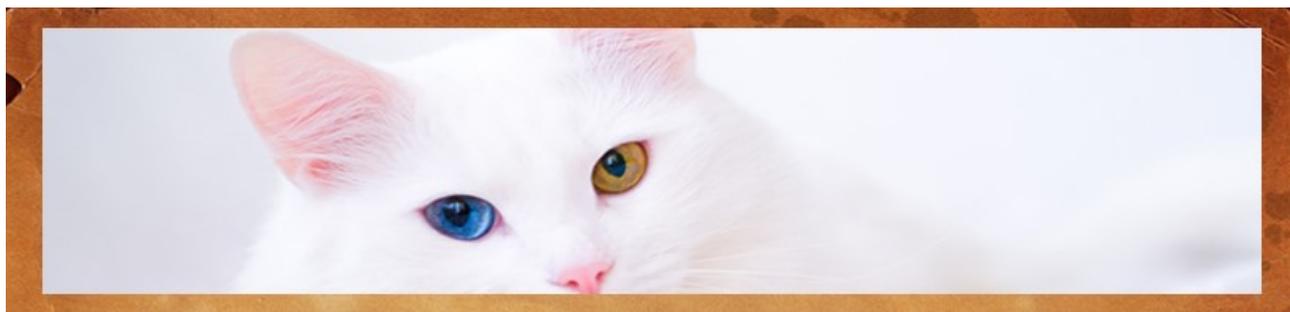


## Apsorpcione frekvencije u IC spektru

<b>Anhidridi</b>			
C=O	istezanje	1830-1800 & 1775-1740	dvije trake
<b>Estri</b>			
C=O	istezanje	1750-1735	jaka
C-O	istezanje	1300-1000	dvije ili više traka
<b>Ketoni</b>			
aciklični	istezanje	1725-1705	jaka
ciklični	istezanje	tročlani - 1850	jaka
	istezanje	četvoročlani - 1780	jaka
	istezanje	petočlani - 1745	jaka
	istezanje	šestočlani - 1715	jaka
	istezanje	sedmočlani - 1705	jaka
$\alpha, \beta$ -nezasićeni	istezanje	1685-1665	jaka
konjugacija pomijera apsorpciju ka nižim talasnim brojevima			
aril ketoni	istezanje	1700-1680	jaka
<b>Etri</b>			
C-O	istezanje	1300-1000 (1150-1070)	jaka
<b>Nitrili</b>			
C $\equiv$ N	istezanje	2260-2210	srednja
<b>Nitro jedinjenja</b>			
N-O	istezanje	1560-1515 & 1385-1345	jaka, dvije trake



## Dvije ljepotice Turske: Van mačka i Ankara mačka



Najlepša mačka, Van mačka je vrsta koja živi samo u slivu jezera Van. Druga endemska vrsta mačake je mačka Ankara. Zovu ih Angora mačke. Njihova najvažnija karakteristika je što imaju dvije različite boje očiju.

Van cat



Ankara cat

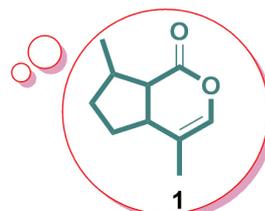
*Nepeta cataria* (catnip)

Baš kao i ljudi, mačke ponekad mogu biti pod stersom i ljute. Kao što su ljudi srećni zbog melatonina, stres kod mačaka se može smanjiti i mogu biti srećne zahvaljujući jednom prirodnom proizvodu. Nepetalakton je organsko jedinjenje izdvojeno iz biljke poznate kao macina trava (*Nepeta cataria*), koje privlači mačke. Nepetalakton je biciklično monoterpenoidno jedinjenje od deset ugljenikovih atoma, dobijeno iz izoprena sa dva spojena prstena: ciklopentanskog i laktanskog

Cat eating catnip in the garden



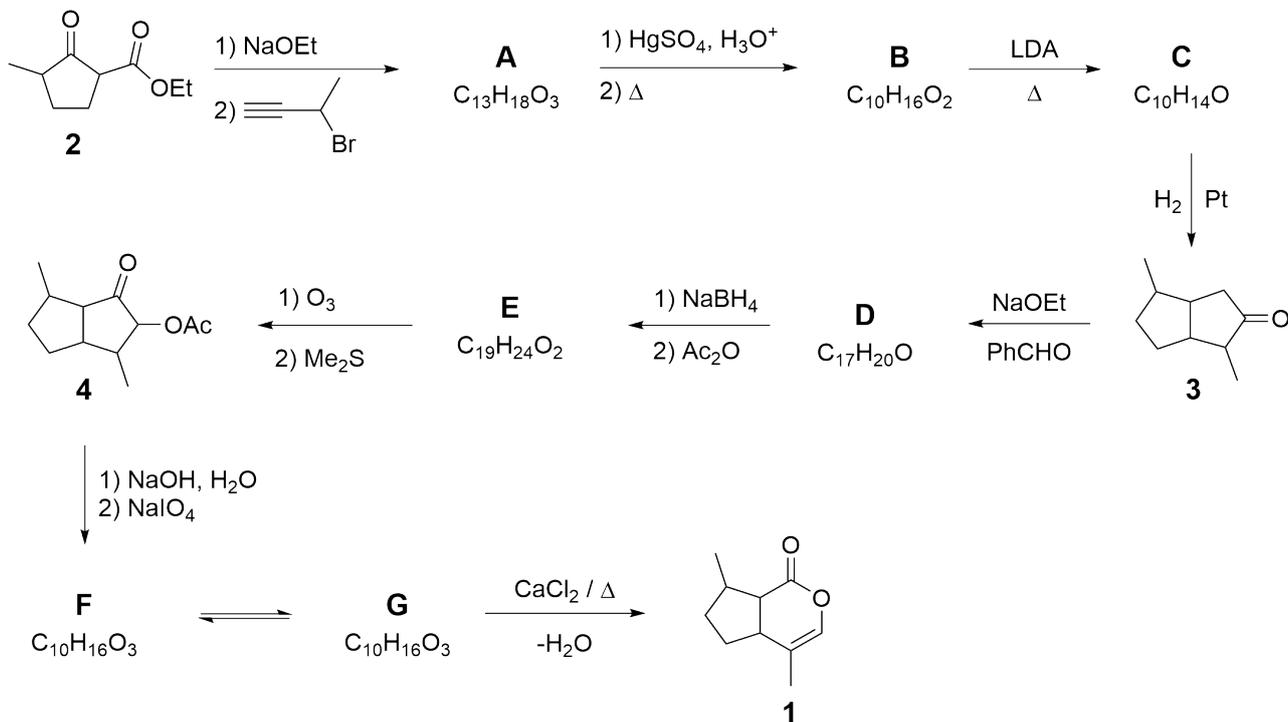
Cat's dream



Nepetalactone



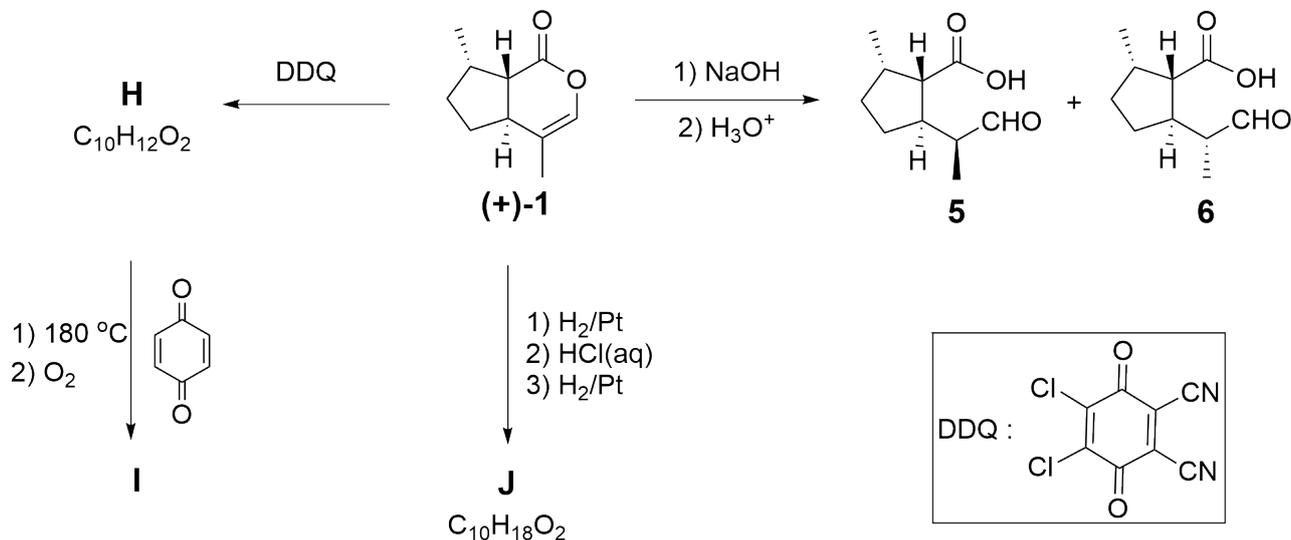
## Totalna sinteza nepetalaktona:



1.1 Šema iznad opisuje totalnu sintezu nepetalaktona. Nacrtajte strukture od **A-G**, 14.0pt bez stereohemijskih detalja.

**Pomoć:**

- Jedinjenje A pokazuje oštru i jaku traku na 3300 cm<sup>-1</sup> u IC spektru
- **A**, **B** i **F** su monociklična, dok su **C**, **D**, **E** i **G** biciklična jedinjenja.
- **F** jedinjenje ima jedan dublet na 9.8 ppm u <sup>1</sup>H-NMR spektru.



Prikazana šema uključuje nekoliko reakcija enantiomerno čistog nepetolaktonskog izomera **1**. Tri reakciona proizvoda (**5,6** i **J**) se koriste kao insekticidi.

- 1.2** Šta od navedenog najbolje opisuje odnos jedinjenja **5** i **6**? Štrikirajte kvadratić pored tačnog/tačnih odgovora. 4.0pt

Reakcija jedinjenja **1** sa DDQ daje konjugovano jedinjenje **H**. Osim toga, termičkom reakcijom jedinjenja **H** sa *p*-hinonom nastaje jedinjenje **I** koje ima molarnu masu 226.28 g/mol.

- 1.3** Nacrtajte strukturne formule jedinjenja **H**, **I** i **J** uz označavanje stereochemijskih centara. 6.0pt

**Pomoć:**

- U toku građenja jedinjenja **I** odvijaju se naizmjenično periciklične reakcije i reakcija oksidacije (s obzirom da je prisutan  $O_2$ ), a tokom same reakcije nastaju veoma dobro poznati gasovi.
- **J** ima jaku i široku traku u opsegu između  $3300$  i  $2500\text{ cm}^{-1}$  u IC spektru.



**Dvije ljepotice Turske: mačka Van i Ankara mačka**

1.1 (14.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	



# A1-2

Montenegrin (Montenegro)

1.2 (4.0 pt)

- Enantiomeri
- Diastereoizomeri
- Identični
- Stereoizomeri

1.3 (6.0 pt)

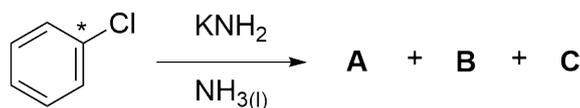
<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	



## Priča o reaktivnom intermedijeru

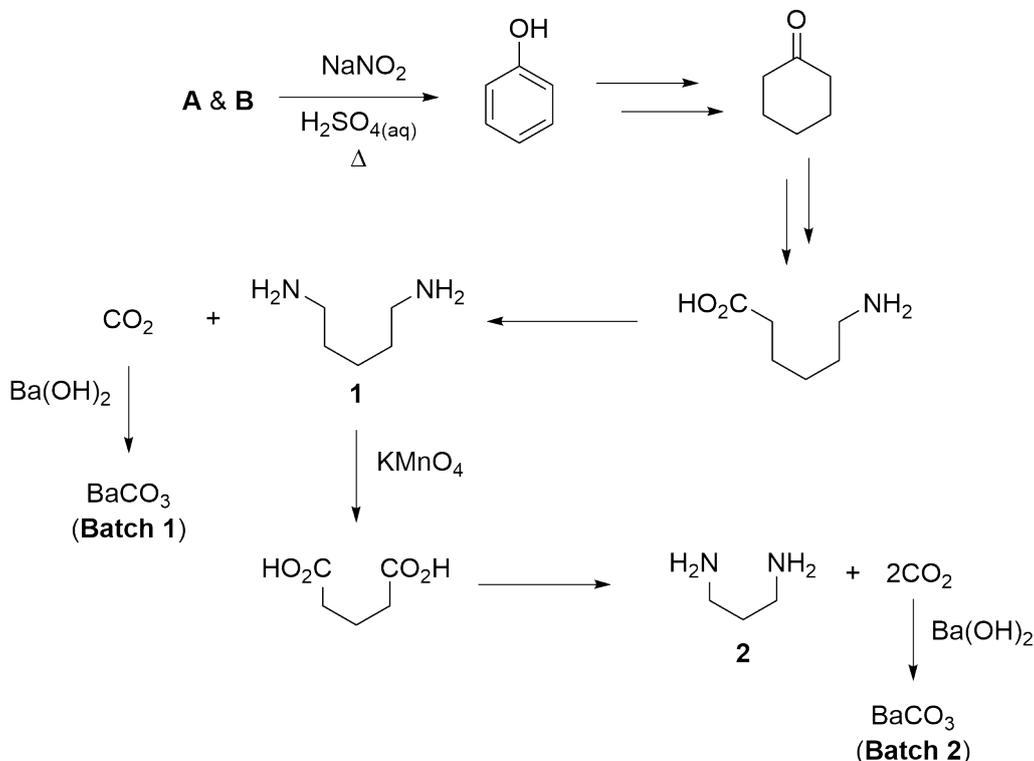
Arini predstavljaju jednu posebnu grupu reaktivnih intermedijera. Prvi eksperimentalni dokazi o strukturi arina (benzina) predstavljeni su 1953. kroz eksperimente sa radioaktivno obilježenim izotopima, od strane Džona Roberta (John D. Roberts) i saradnika.

U jednom takvom eksperimentu, hlorbenzen, kod kojeg je ugljenikov atom u položaju 1 bio obilježen radioaktivnim izotopom  $^{14}\text{C}$ , reagovao je sa  $\text{KNH}_2$  u tečnom  $\text{NH}_3$  pri čemu je dobijena gotovo ekvimolarna smješa izotopskih izomera **A** i **B**, pored kojih je dobijena i neorganska so **C**. Ova reakcija je tekla preko građenja arinskog intermedijera **D**.



- 2.1** **Nacrtajte** strukturne formule jedinjenja **A**, **B** i **D**, i napišite formulu jedinjenja **C**. 7.0pt  
**Naznačite** položaj(e)  $^{14}\text{C}$ -obilježenog ugljenikovog atoma (ugljenikovih atoma) pomoću zvjezdice (\*) gdje god je to moguće.

Analiza  $^{14}\text{C}$ -obilježenih proizvoda izvršena je degradacionim metodama ( $^{14}\text{C}$ -obilježeni ugljenikovi atomi nijesu prikazani na strukturnim formulama). Ispitane su radioaktivnosti intermedijera i krajnjih proizvoda reakcije.



**2.2** Štrikirajte u sledećoj tabeli intermedijere i proizvode za koje očekujete da će posjedovati radioaktivnost. 9.0pt

Kako bi pojednostavili reakciju dobijanja arina, Kobajaši (Kobayashi) i saradnici su otkrili metod formiranja arina u prisustvu fluorida. Po toj metodi, benzenov derivat **3** reaguje sa furanom (**4**) u prisustvu CsF, pri čemu se formiraju jedinjenja **E**, **F** i **G**.



- Sagorijevanjem jedinjenja **E** nađeno je da ono sadrži sljedeće elemente: 75.8% ugljenika, 5.8% vodonika i 18.4% kiseonika.
- **E** ne sadrži atom vodonika (proton) koji je izmjenljiv sa  $\text{D}_2\text{O}$  u  $^1\text{H-NMR}$  spektroskopiji.
- **F** je jonsko jedinjenje.

**2.3** Odredite strukture jedinjenja **E**, **F** i **G** (bez označavanja stereochemijskih detalja). 8.0pt

U nedostatku nukleofila ili „hvatača“, arini mogu podleći [2+2]-ciklodimerizaciji ili [2+2+2]-ciklotrimerizaciji pod odgovarajućim uslovima. Arinski derivat koji nastaje kada se jedinjenje **3** tretira sa 1 ekvivalentom



CsF u MeCN u principu može dati četiri različita proizvoda dimerizacije i trimerizacije (**H-K**).

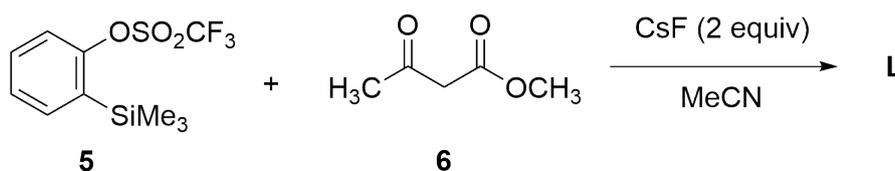
- **H** posjeduje dvije ravni simetrije.
- **I** sadrži 21 signal u  $^{13}\text{C}$ -NMR spektru.
- **I i J** imaju  $m/z$  vrijednost od 318.1 u njihovim masenim spektrima.

**2.4** **Odredite** strukturne formule jedinjenja **H-K**.

16pt

Kada jedinjenje **5** reaguje sa  $\beta$ -ketoestrom **6** u prisustvu 2 ekvivalenta CsF na 80 °C, kao glavni proizvod nastaje jedinjenje **L**.  $^1\text{H}$ -NMR i  $^{13}\text{C}$ -NMR podaci za jedinjenje **L**, dobijeni snimanjem u  $\text{CDCl}_3$ , su sljedeći:

- $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta$  7.79 (dd,  $J = 7.6, 1.5$  Hz, 1H), 7.47–7.33 (m, 2H), 7.25–7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta$  201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



**2.5** **Odredite** strukturnu formulu jedinjenja **L**.

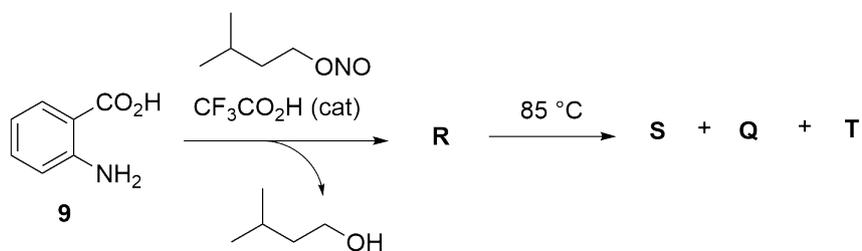
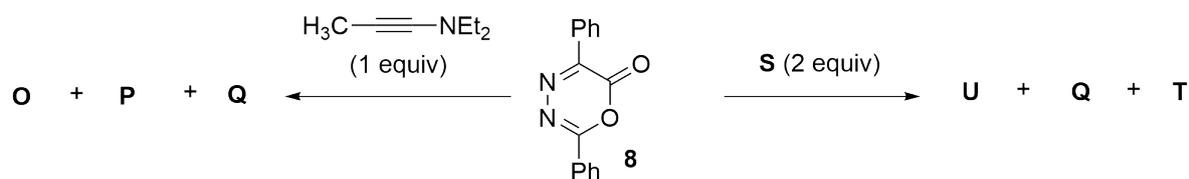
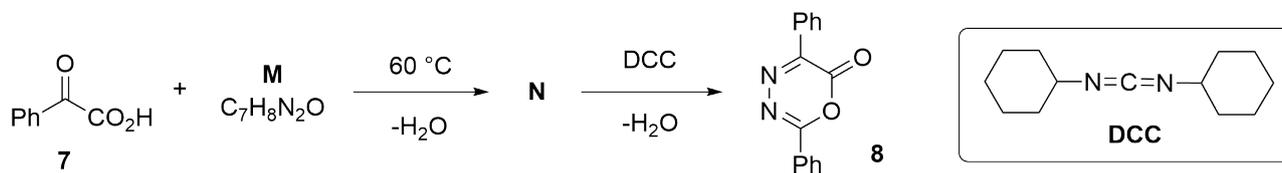
5.0pt

**2.6** U reakciji, prikazanoj u zadatku **2.5**, koja tvrdnja (tvrdnje) objašnjavaju ulogu CsF?

- $pK_a$  vrijednosti HF i  $\beta$ -ketoestra **6** u dimetil-sulfoksidu (DMSO) iznose oko 15 i 14, respektivno.

Diazopironski derivat **8** se pokazao kao koristan reaktant za dobijanje različitih cikličnih struktura. Njegovo dobijanje iz fenilglioksilne kiseline (**7**) kao i njegova primjena u dvije različite reakcije opisana je ispod.

- **Q** i **T** su gasovi pri normalnim uslovima.
- **O** i **P** su konstitucionni izomeri.
- **Q** nema nijedan signal u IC spektru
- Zagrijavanjem 1 mol jedinjenja **R** na 85 °C nastaje 1 mol reaktivnog intermedijera **S**.
- Reakcijom jedinjenja **8** sa 2 ekvivalenta **S** nastaju **U**, **Q** i **T**.

**Komentar:**

equiv= ekvivalnet

cat= katalitička količina

2.7 **Odredite** strukturne formule jedinjenja M-U.

28.0pt



## Priča o reaktivnom intermedijeru

2.1 (7.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
<b>C</b>	<b>D</b>

2.2 (9.0 pt)

<p>Uzmite u obzir samo <b>A</b>:</p> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Jedinjenje 1</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 1)</li><li><input type="checkbox"/> Jedinjenje 2</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 2)</li></ul>	<p>Uzmite u obzir samo <b>B</b>:</p> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Jedinjenje1</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 1)</li><li><input type="checkbox"/> Jedinjenje 2</li><li><input type="checkbox"/> BaCO<sub>3</sub> (Batch 2)</li></ul>
--	---



**2.3** (8.0 pt)

<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	

**2.4** (16.0 pt)

<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	<b>K</b>



**2.5** (5.0 pt)

**L**

**2.6** (4.0 pt)

- $\text{F}^-$  hidrolizuje trifluorometansulfonatnu grupu ( $\text{O}_3\text{SCF}_3$ ) iz jedinjenja **5**.
- $\text{F}^-$  napada  $-\text{SiMe}_3$  grupu iz jedinjenja **5**.
- $\text{F}^-$  ima ulogu baze koja deprotonuje jedinjenje **6**.
- $\text{F}^-$  ponaša se kao nukleofil koji napada estarsku grupu jedinjenja **6**.



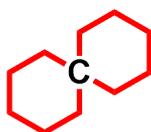
2.7 (28.0 pt)

<b>M</b>	<b>N</b>
<b>O i P</b>	<b>Q</b>
<b>R</b>	<b>S</b>
<b>T</b>	<b>U</b>



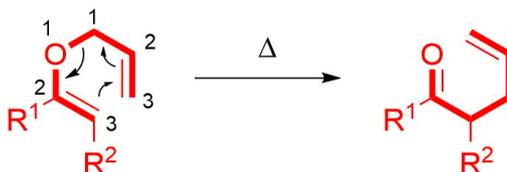
## (±)-Cerulescin

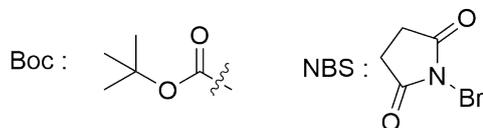
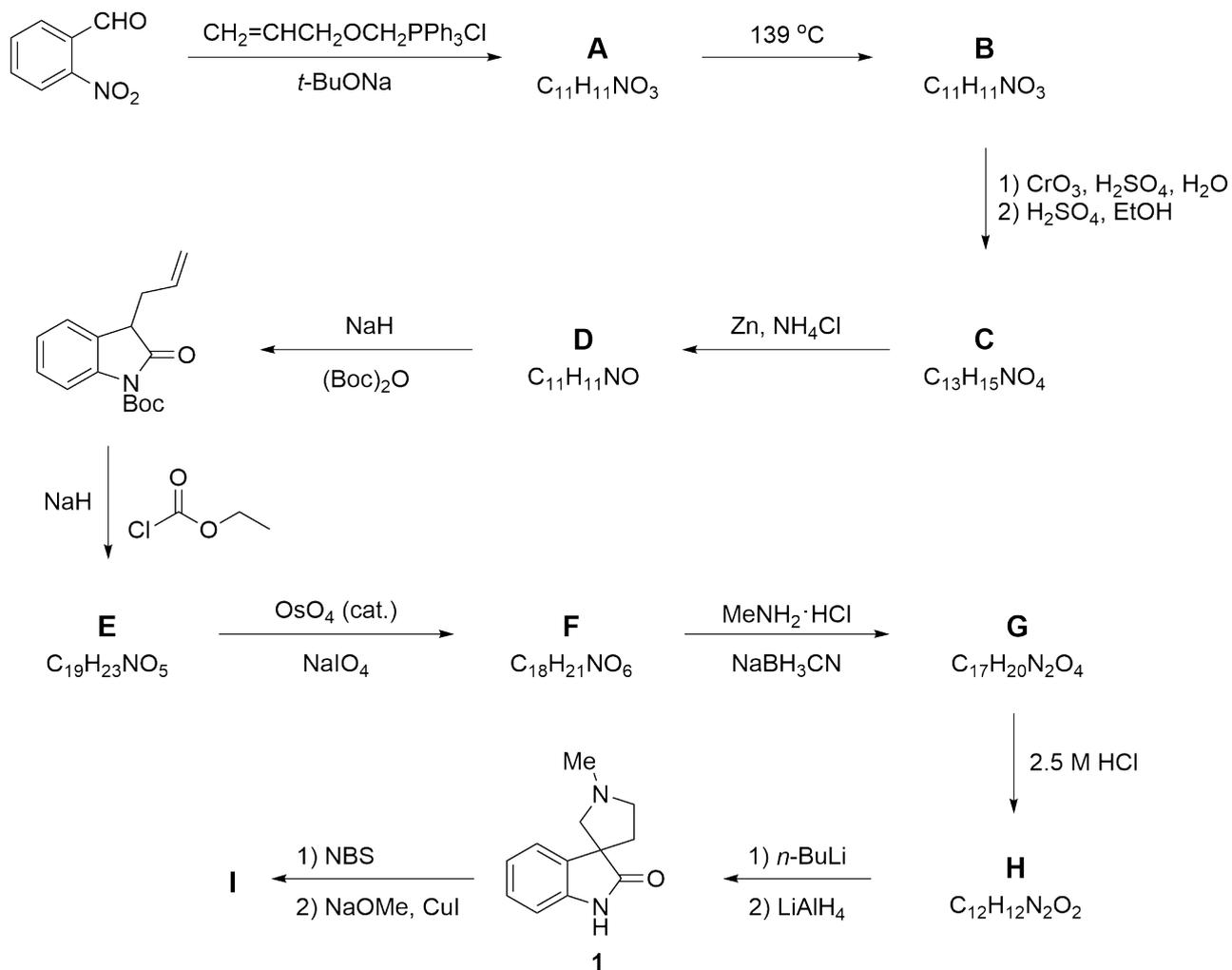
Spiro-jedinjenja su poznata organska jedinjenja koja sadrže prstenove koji su povezani jednim zajedničkim ugljenikovim atomom (spiro-atom), kao što je to prikazano na slici ispod. Spiro[pirolidin-3,3'-oksindol] je strukturni motiv koji je uključen u sastav nekoliko citostatičkih alkaloida i proizvoda kojih nema u prirodi. Cerulescin (**1**) i horsfilin predstavljaju najjednostavnije članove ove grupe biološki aktivnih jedinjenja i mogu se sintetisati kao će to biti prikazano u tekstu ispod.



Klajzenovo (Claisen) premještanje, koje predstavlja [3,3]-sigmatropno premještanje, je veoma korisna metoda za građenje ugljenik-ugljenik veze, u kojoj se alil-vinil-etar prevodi u odgovarajuće nezasićeno karbonilno jedinjenje pod termičkim uslovima, kako je to prikazano ispod. Zagrijavanjem jedinjenja **A**, ono podliježe Klajzenovom premještanju, gradeći jedinjenje **B**.

**Tokom rješavanja cijelog ovog zadatka, smatrajte da vaši odgovori ne moraju da sadrže stereohe-mijske detalje.**







- 3.1** Nacrtajte strukturne formule jedinjenja **A** i **B**. 8.0pt
- **A** predstavlja smjesu *cis/trans* izomera koji se ne mogu razdvojiti.
  - **B** posjeduje IC adsorpciju na  $1726\text{ cm}^{-1}$ .

- 3.2** Nacrtajte strukturne formule jedinjenja **C**, **D**, **E** i **F**. 16.0pt
- **D-F** imaju bicikličnu strukturu.

- 3.3** Odaberite ispravan redoslijed reakcija u cilju prevođenja **F** u **G**. 4.0pt

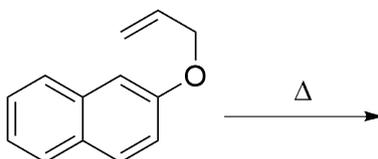
- 3.4** Nacrtajte strukturne formule jedinjenja **G** i **H** (oba su spiro-jedinjenja). 8.0pt

- 3.5** Nacrtajte strukturne formule intermedijera koji nastaje dejstvom *n*-BuLi u ko- 5.0pt  
raku **H** → **cerulescin (1)**.

**Cerulescin (1)**, nakon dejstva *N*-bromsukcinimida (NBS), gradi bromo-derivat, koji zagrijavanjem sa natrijum-metoksidom i u prisustvu bakar-jodida gradi **horsfilin (I)** u prinosu od 60%.

- 3.6** Odaberite ispravnu strukturu za jedinjenje **I**, na osnovu odabranih  $^1\text{H-NMR}$  sig- 5.0pt  
nala:  $\delta$  7.05 (d,  $J = 1.4\text{ Hz}$ , 1H), 6.78 (d,  $J = 8.0\text{ Hz}$ , 1H), 6.72 (dd,  $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$ , 1H) ppm.

- 3.7** Kada se alil-etar 2-naftola zagrijava, dešava se sigmatropno premještanje. 5.0pt  
Nacrtajte strukturu glavnog proizvoda, koji nastaje u ovoj reakciji.





**(±)-Cerulescin**

**3.1** (8.0 pt)

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

**3.2** (16.0 pt)

<b>C</b>	<b>D</b>
<b>E</b>	<b>F</b>



**3.3** (4.0 pt)

- Dobijanje imina, zatim redukcija, a potom amidovanje
- Amidovanje, zatim građenje imina, a potom redukcija
- Redukcija, zatim amidovanje, a potom građenje imina

**3.4** (8.0 pt)

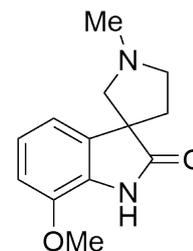
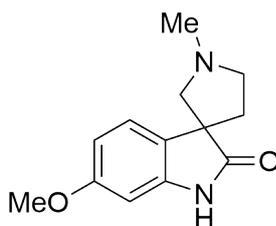
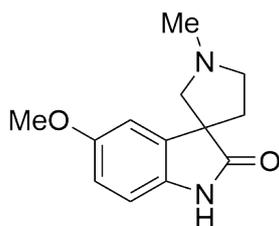
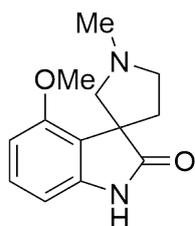
**G**

**H**

**3.5** (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

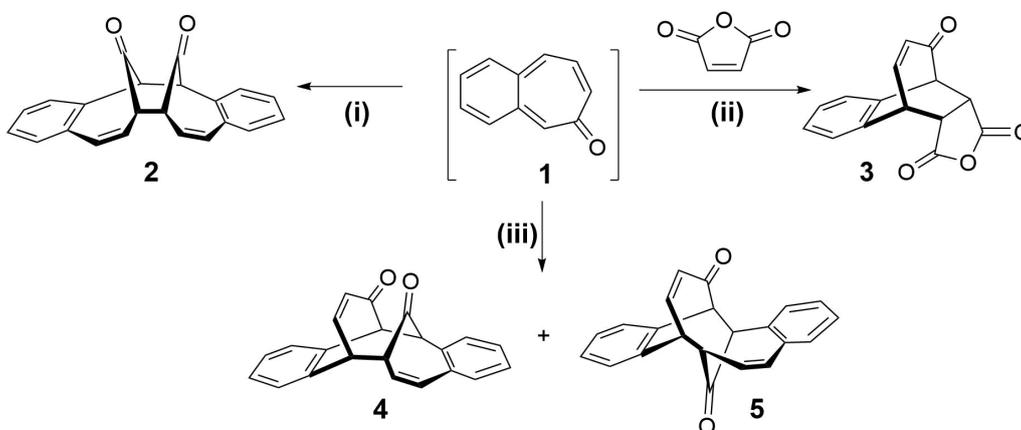


3.7 (5.0 pt)



## Simetrija jeste važna!

U organskoj hemiji postoji veliki broj reakcija koje se vrše preko cikličnih prelaznih stanja i one se klasifikuju kao periciklične reakcije. Vudvard-Hofmanova pravila (Woodward–Hoffmann), koje su opisali Robert B. Woodward i Roald Hoffmann, koriste se u cilju racionalizacije stereochemijskih aspekata i energije aktivacije pericikličnih reakcija.



Woodward–Hoffmann-ova pravila				
Broj elektrona	Elektrociklične reakcije		Cikloadicije	
	Termalni ( $\Delta$ )	Fotohemijski ( $h\nu$ )	Termalni ( $\Delta$ )	Fotohemijski ( $h\nu$ )
$4n$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	Konrotatorno (con)	Disrotatorno	Nefavorizovano	Favorizovano
$4n+2$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	Disrotatorno (dis)	Konrotatorno	Favorizovano	Nefavorizovano

**4.1** Popunite sljedeću tabelu za reakcije (i)–(iii) i proizvode 2–5:

12.0pt

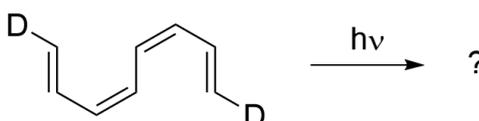
Postoje tri moguća izomera benzotropona. Dok su dva od njih izolovana, 3,4-benzotropone (**1**) nije izolovano. Njegova nestabilnost pripisuje se postojanju o-hinoidne strukture **1** koja ne posjeduje sekstetni elektronski sistem u benzenovom prstenu.

**4.2** Nacrtajte strukturne formule stabilnih izomera benzotropona: **A** (koji ima 6 signala u  $^{13}\text{C}$ -NMR spektru) i **B** (koji ima 11 signala u  $^{13}\text{C}$ -NMR spektru).

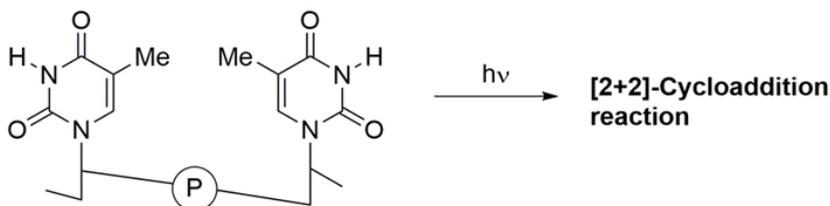
6.0pt



- 4.3 Kada se prikazani tetraen podvrgne fotohemijskim uslovima, moguće je simetrijski dozvoljeno nastajanje tri proizvoda sa različitim veličinama prstena, a prema Woodward–Hoffmann-ovim pravilima. **Štrikirajte** ispravan odgovor pored struktura u svakom redu. 6.0pt

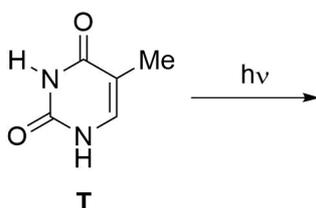


Prof. Dr. Aziz Sancar



Nobelova nagrada za hemiju 2015. godine dodijeljena je turskom naučniku Azizu Sankaru (Aziz Sancar), švedskom naučniku Tomasu Lindahlu (Tomas Lindahl) i američkom naučniku Polu Modriču (Paul Modrich) za njihovo izučavanje procesa reparacije molekula DNK. Pirimidinske baze koje se nalaze u DNK mogu da podlegnu fotohemijskim **[2+2]-cikloaddicionim reakcijama** (prikazano na slici) dejstvom UV zračenja, koji dopijevaju do kože, na taj način uzrokujući oštećenja DNK, koje može voditi do pojave kancera kože. Istraživanja profesora Aziza Sankara su se fokusirala na procese reparacije molekula DNK, koji su posledica ovog tipa oštećenja.

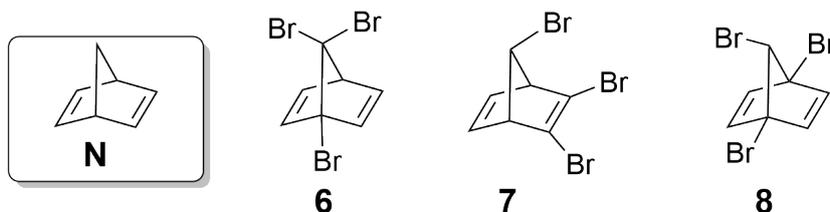
Timin (**T**) je jedna od azotnih baza koja podliježe fotohemijskim reakcijama pod dejstvom UV svjetlosti. Pretpostavimo da imamo rastvor slobodnog timina, koji je izložen UV zračenju.



- 4.4 Uzimajući u obzir stereochemiju, **nacrtajte** strukturne formule 16.0pt **svih mogućih proizvoda** koji nastaju u reakciji između dva molekula slobodnog timina (**T**). **Zaokružite** jedinjenje/jedinjenja koje je/su hiralni. Predstavljanje samo jednog enantiomera od enantiomernog para je dovoljno. Uzmite u obzir da samo C=C veze učestvuju u ovoj reakciji.



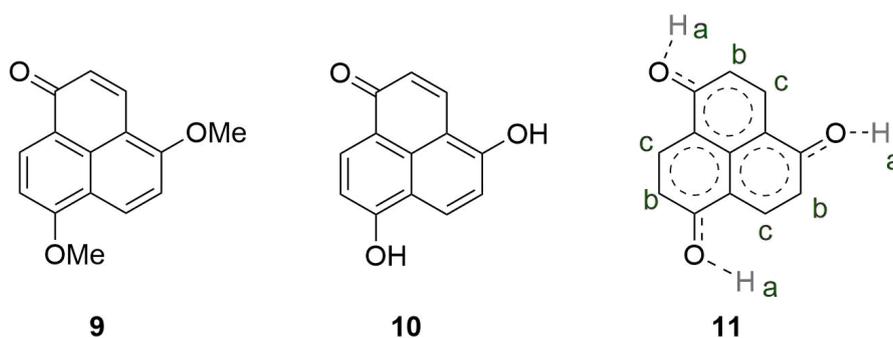
U literaturi je opisan veliki broj halogenovanih derivata norbornadiena (**N**). Tribrom-norbornadien ( $C_7H_5Br_3$ ) posjeduje šest ahiralnih (mezo)-izomera. Tri od njih (**6**, **7** i **8**) su prikazani ispod.



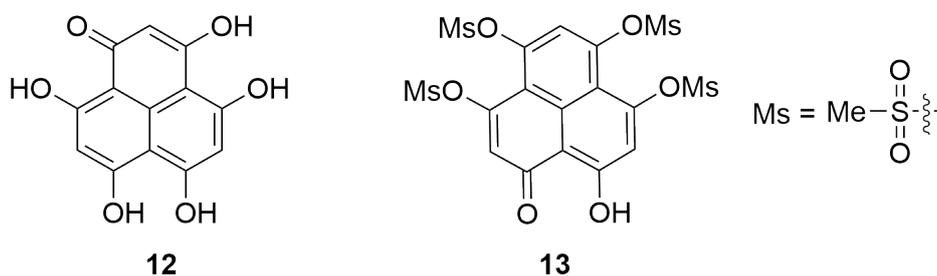
**4.5** Koliko signala očekujete za izomere **6**, **7** i **8** u  $^{13}C$ -NMR spektru? Popunite sljedeće boksove. 9.0pt

**4.6** Nacrtajte strukturne formule preostalih ahiralnih (mezo) tribrom-norbornadiena ( $C_7H_5Br_3$ ) - dodajte atome broma na strukture koje su **C**, **D** i **E**, koje su prikazane u boku. 9.0pt

NMR spektar etra **9** je složen. Dvije MeO- grupe su međusobno različite, kao i svi atomi vodonika sa prstenova. Međutim, difenol **10** ima veoma jednostavan NMR spektar i sadrži svega tri različite grupe protona (označene kao a, b i c). Prosječna struktura koja je rezonancijski hibrid svih kanonskih rezonancijskih struktura i koja je ujedno odgovorna za simetriju, označena je sa brojem **11**.



**4.7** Koliko signala očekujete u  $^{13}C$ - i  $^1H$ -NMR spektrima od jedinjenja **12** i **13**? 8.0pt





## Simetrija jeste važna!

4.1 (12.0 pt)

Reakcija	Proizvod	[? + ?] cikloadicija	$\Delta$ ili $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A	B



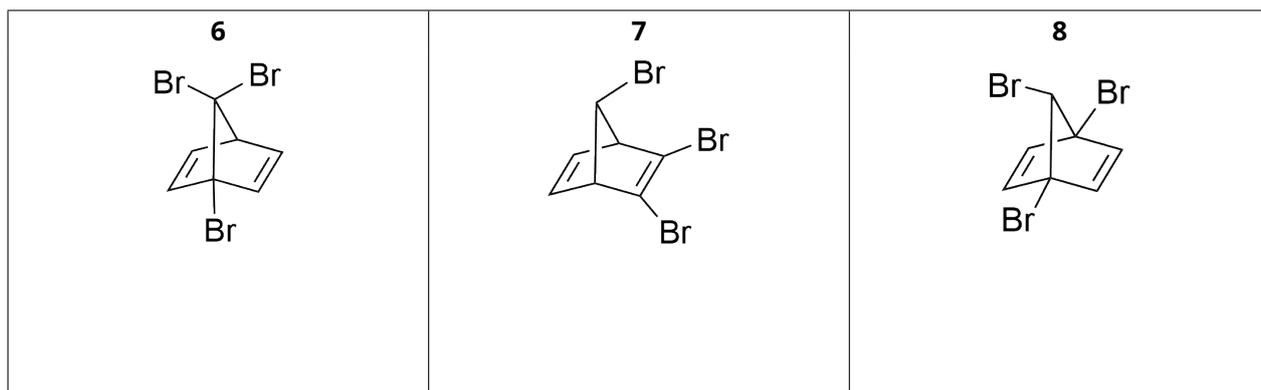
4.3 (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

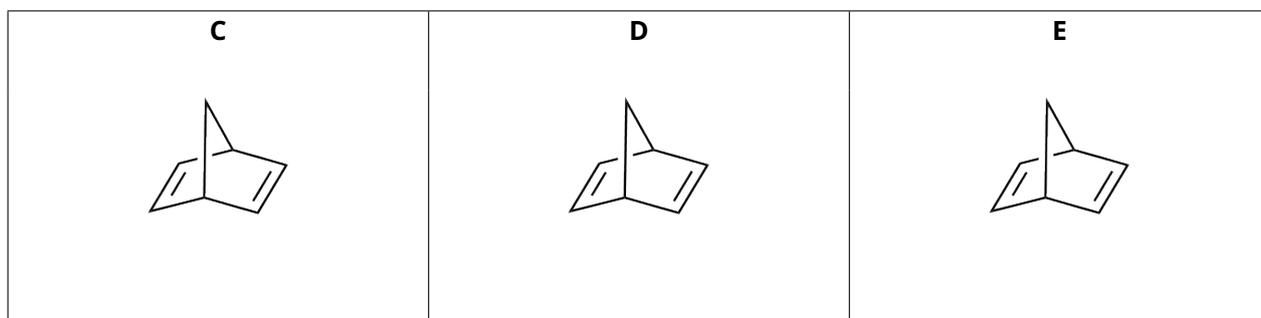
4.4 (16.0 pt)



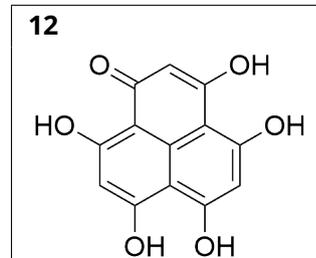
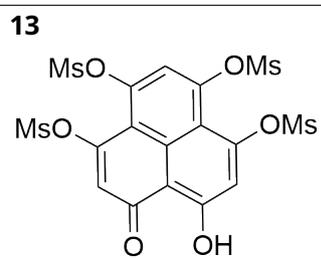
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

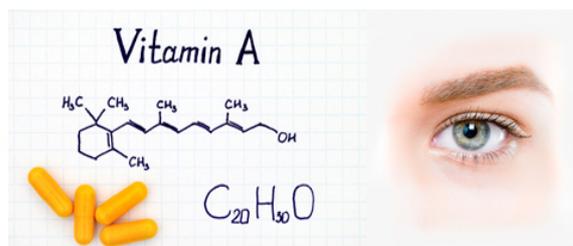


4.7 (8.0 pt)

..... signali u  $^{13}\text{C-NMR}$ ..... signali u  $^1\text{H-NMR}$ Ms =  $\text{MeSO}_2$ ..... signali u  $^{13}\text{C-NMR}$ ..... signali u  $^1\text{H-NMR}$



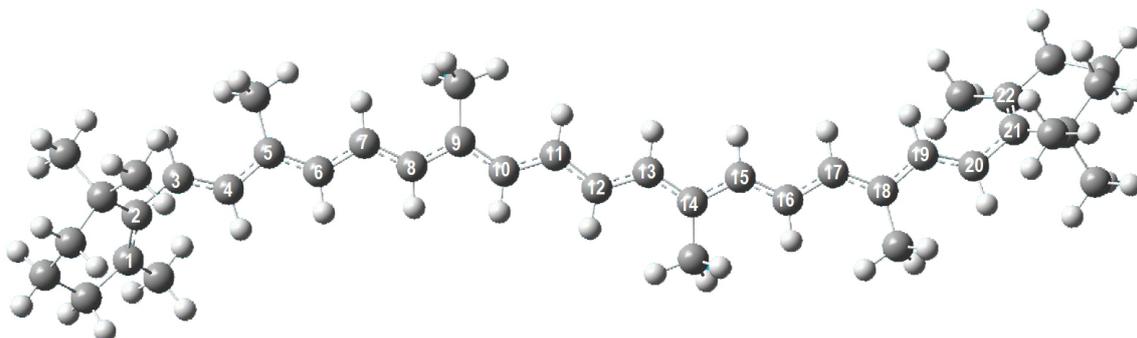
## Konija, šargarepa, beta karoten, vitamin-A, imuni sistem, vid



Mevlana (Rumi) je bio veliki mistik i sufijski pjesnik koji je živio u gradu Konija u 13. vijeku. Indirektan značaj Konije za hemiju je u tome što ovaj grad obezbjeđuje 65% proizvodnje šargarepe u zemlji, iz koje se dobija jedan od osnovnih vitamina (vitamin A).

Šargarepa je važan izvor  $\beta$ -karotena koji povrću daje narandžastu boju. Ovaj molekul je crveno-narandžasti pigment koji se u prirodi nalazi u biljkama i voću i on je karotenoidni provitamin vitamina A. Pretvara se u vitamin A, koji je neophodan za normalan rast i razvoj, imuni sistem i funkciju vida.

$\beta$ -karoten ima produženi lanac poliena od 22 atoma ugljenika. To je konjugovani  $\pi$ -sistem, koji ima naizmjenične jednostruke i dvostruke veze. Njegova eksperimentalna maksimalna talasna dužina apsorpcije ( $\lambda_{max}$ ) je 455 nm. Pretpostavljamo da su sve veze između  $C_1$  i  $C_{22}$  konjugovane veze. U molekulu ima 22  $\pi$ -elektrona (Slika 1).



**Slika 1.** Prikaz strukture  $\beta$ -karotena pomoću kuglica i štapića. Sive i bijele kuglice predstavljaju atome ugljenika i vodonika, pojedinačno. Atomi ugljenika označeni brojevima pripadaju linearnom konjugovanom  $\pi$ -segmentu molekula.

Po gruboj procjeni, pretpostavlja se da se elektroni u C-2Pz orbitalama, koje su normalne na ravan molekula, kreću duž cijelog molekula, bez međusobnog djelovanja. Oni su poput nezavisnih čestica zatvorenih u molekulu koji se kreće duž x-ose u jednoj dimenziji. Ove karakteristike  $\pi$ -elektrona čine ih prihvatljivim za posmatranje pomoću najjednostavnijeg modela koji se zove **model čestice u jednodimenzionalnoj kutiji**.

Talasna funkcija i energije kvantovanih nivoa za elektron koji se kreće u jednodimenzionalnoj kutiji sa beskonačnim potencijalnim zidovima su dati na sledećem relacijom:



$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Eq.1})$$

gdje je  $n$  kvantni broj,  $n=1,2,3,4,\dots, \infty$ , and  $L$  je dužina kutije.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (\text{Eq.2})$$

U dvije dimenzije, u okviru nezavisne aproksimacije čestica, talasna funkcija se izražava kao produkt jednodimenzionalnih talasnih funkcija, a energija se izražava kao zbir jednodimenzionalnih energija. Energetski nivoi u dvodimenzionalnoj pravougaonoj kutiji dati su sledećom relacijom:

$$E_{n_x, n_y} = \left[ \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (\text{Eq.3})$$

Gdje su  $n_x, n_y$  kvantni brojevi i pozitivni cijeli brojevi.  $L_x, L_y$  su dimenzije kutije u 2D modelu. Oni su pozitivni brojevi.

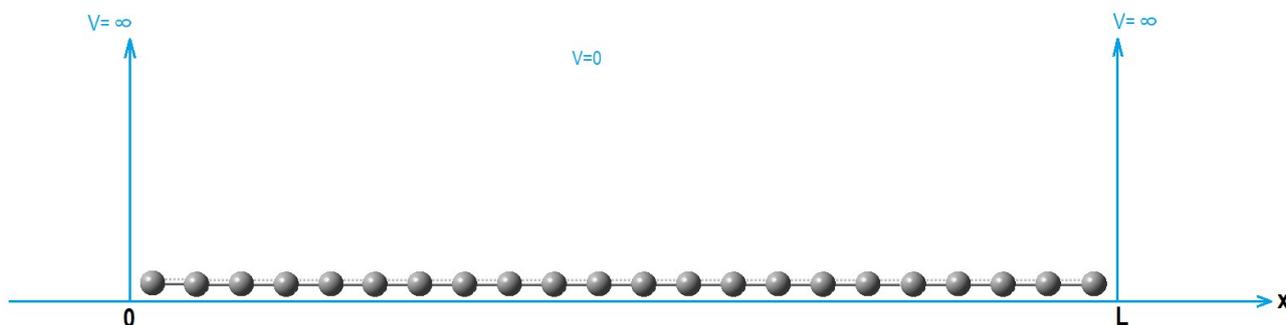
**5.1** Koji dvije rečenice od ponuđenih su tačne? Štrikiraj samo jedan odgovor (kvadratić) koji sadrži dvije tačne rečenice. 13.0pt

**Molekul  $\beta$ -karotena je narandžaste boje:**

- i) zato što apsorbuje u vidljivom području elektromagnetnog spektra.
- ii) zato što se HOMO "LUMO [MI1] prelaz događa apsorpcijom IR fotona.
- iii) zato što je razmak između 22. i 23. energetskog nivoa jednak energiji IR fotona na narandžastoj talasnoj dužini.
- iv) zato što apsorbuje zelenu/plavu svetlost i emituje crvenu/žutu boju
- v) zato što se apsorbuje u UV-Vis području jer molekul nema ukupan dipolni momenat.

Iako je krajnje nerealan, pretpostavimo da je konjugovani segment molekula linearan i tretiran česticom u jednodimenzionalnom modelu kutije, kao što je prikazano na slici 2. U ovom slučaju se dužina kutije može približno odrediti kao  $L=1.40 \times n_C$  (in Å), gdje je  $n_C$  broj atoma ugljenika u konjugovanom segmentu.

**Iskoristi podatke da odgovoriš na pitanja 5.2-5.6.**



**Figure 2.** Šematski prikaz konjugovanog linearnog segmenta koji čine atomi ugljenika  $\beta$ -karotena u jednodimenzionalnoj kutiji dužine  $L$ .

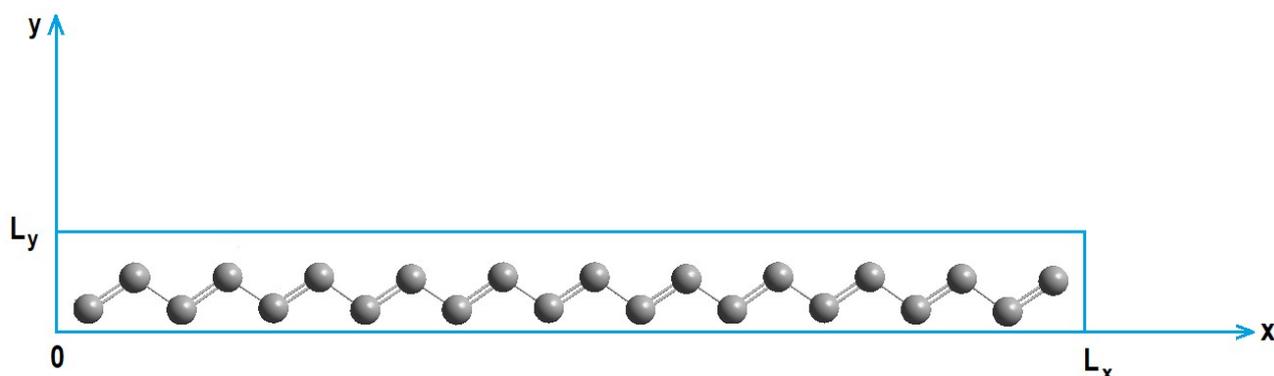
**5.2** Izračunajte energije (u J) dva najniža energetska nivoa

13.0pt



5.3	<b>Nacrtajte</b> talasne funkcije dva najniža energetska nivoa sa odgovarajućim oznakama na X-osi.	15.0pt
5.4	<b>Skicirajte</b> dijagram energetskeg nivo do $n=4$ prikazujući relativne širine nivoa.	8.0pt
5.5	Kolika je ukupna $\pi$ -energija (u J) molekula?	12.0pt
5.6	<b>Izračunajte</b> talasnu dužinu (u nm) na kojoj se događa prelazak između najvišeg popunjenog i najnižeg nepopunjenog energetskeg nivoa.	10.0pt

Iskoristite česticu u modelu dvodimenzionalne kutije da odgovorite na pitanja 5.7-5.8.



**Slika 3.** Šematski prikaz konjugovanih atoma ugljenika  $\beta$ -karotena u dvodimenzionalnoj kutiji.

Pretpostavite da je konjugovani segment izgrađen od atoma ugljenika koji su *svi-trans* jedan prema drugom. Kretanje  $\pi$ -elektrona proučava se u dvodimenzionalnoj pravougaonoj kutiji dimenzija  $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 3.0 \text{ \AA}$  (Slika 3).

5.7	<b>Izračunajte</b> energije (u J) najvišeg popunjenog i najnižeg nepopunjenog energetskeg nivoa i talasnu dužinu (u nm) na kojima se odvija prelazak između ovih energetskeg nivoa.	17.0pt
5.8	Kolika treba da bude vrijednost $L_x$ (u $\text{\AA}$ ) da bi molekul apsorbovao svjetlost pri eksperimentalnoj vrijednosti $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ ako se $L_y$ održava konstantno na $3.0 \text{ \AA}$ . (Pretpostavite da su kvantni brojevi za HOMO i LUMO isti kao u pitanju 5.7.)	12.0pt



## Konija, šargarepa, beta karoten, vitamin-A, imuni sistem, vid

5.1 (13.0 pt)

- |                                      |                                     |                                    |                                      |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a) i i ii   | <input type="checkbox"/> b) i i iii | <input type="checkbox"/> c) i i iv | <input type="checkbox"/> d) i i v    |
| <input type="checkbox"/> e) ii i iii | <input type="checkbox"/> f) ii i iv | <input type="checkbox"/> g) ii i v | <input type="checkbox"/> h) iii i iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii i v  | <input type="checkbox"/> k) iv i v  |                                    |                                      |

5.2 (13.0 pt)

Proračun:

5.3 (15.0 pt)



**5.4** (8.0 pt)

**5.5** (12.0 pt)



**5.6** (10.0 pt)

Proračun:

**5.7** (17.0 pt)

Proračun:



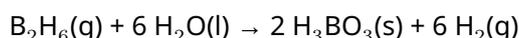
**5.8** (12.0 pt)



## Termodinamika kroz međuzvezdano putovanje

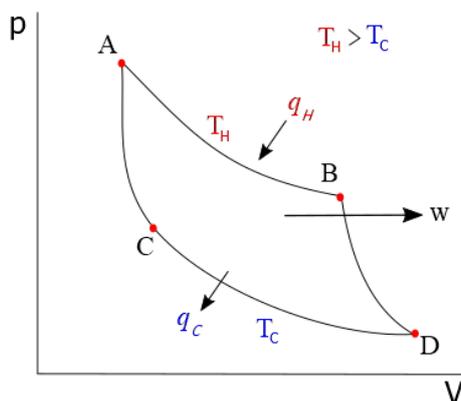
### Dio 1

U hipotetičkom univerzumu, nepoznata količina diborana učestvuje u sledećoj reakciji:



Pretpostavite da u hipotetičkom univerzumu,  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$  koja nastaje u ovoj reakciji, u potpunosti sublimuje na 300K. Potrebna energija za sublimaciju dobijena je radom oslobođenim tokom **jednog ciklusa** idealnog toplotnog motora u kome jedan mol monoatomskog idealnog gasa prolazi kroz ciklus koji je prikazan na datom dijagramu pritiska (p) - zapremine (V):

- A → B; povratno izotermno širenje prima 250 J kroz prenos toplote ( $q_H$ ) na temperaturi od 1000 K ( $T_H$ ) od toplotnog izvora.
- B → D; reverzibilno adijabatsko širenje.
- D → C; izotermna povratna kompresija na temperaturi od 300 K ( $T_C$ ) oslobađa određenu količinu toplote ( $q_C$ ) ka hladnom sudu.
- C → A; reverzibilna adijabatska kompresija.

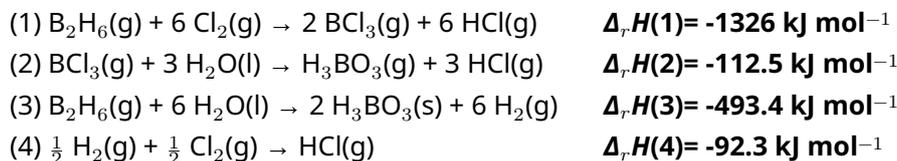


Nakon prenosa toplote, preostala energija se oslobađa kao rad ( $w$ ). Takođe,  $q_H$  i  $q_C$  su u odnosu sa  $T_C$  i  $T_H$  prema sledećoj relaciji:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Efikasnost jednog ciklusa može se naći dijeljenjem oslobođenog rada u ciklusu ( $w$ ) sa toplotom absorbovanom tokom ciklusa  $q_H$

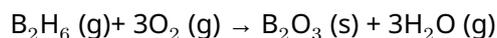
Date su promjene entalpija navedenih reakcija na 300 K.



6.1	<b>Izračunajte</b> molarnu entalpiju sublimacije (u $\text{kJ mol}^{-1}$ ) za $\text{H}_3\text{BO}_3$ na 300 K.	5.0pt
6.2	<b>Izračunajte</b> $\Delta_r U$ (unutrašnju energiju) u $\text{kJ mol}^{-1}$ na 300K za reakcije (2) i (4) koje su date iznad (Pretpostavite da se sve gasovite vrste ponašaju kao idealan gas)	12.0pt
6.3	<b>Izračunajte</b> ukupan rad koji proizvodi toplotni motor ( $ w $ ) u J i ukupnu količinu toplote koja je predata hladnom sudu ( $ q_c $ ) u J.	6.0pt
6.4	<b>Izračunajte</b> stepen efikasnosti opisanog toplotnog motora.	3.0pt
6.5	<b>Izračunajte</b> promjenu entropije ( $\Delta S$ ) za $A \rightarrow B$ i $D \rightarrow C$ procese u toplotnom motoru u J	6.0pt
6.6	Izračunajte promjenu Gibsove energije ( $\Delta G$ ) u J za $A \rightarrow B$ i $D \rightarrow C$ procese u toplotnom motoru.	6.0pt
6.7	<b>Izračunajte</b> odnos pritisaka u tačkama A i B u ciklusu	5.0pt
6.8	<b>Izračunajte</b> količinu $\text{H}_2(\text{g})$ (u molovima) koji se oslobađa prema reakciji koja je data na početku zadatka, za jedan ciklus rada toplotne mašine.	3.0pt

## Dio 2

Za međuzvijezdana putovanja može se koristiti diboran kao raketno gorivo. Sagorijevanje diborana prikazano je ispod:



Sagorijevanje diborana je eksperimentalno izvršeno u zatvorenim kontejnerima od 100-L na različitim temperaturama pri čemu su zabilježeni ravnotežni uslovi.



	8930 K	9005 K
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	0.38 mol	0.49 mol
H <sub>2</sub> O(g)	0.20 mol	0.20 mol

Parcijalni pritisak O<sub>2</sub> (g) je stabilizovan na 1 bar i održavan je konstantnim na svim uslovima. Pretpostavite da su u ovom hipotetičkom univerzumu;  $\Delta_r S^\circ$  i  $\Delta_r H^\circ$  nezavisni od temperature, standardna molarna entropija ( $S^\circ$ ) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) se ne mijenja sa promjenom pritiska, sve gasovite vrste se ponašaju kao idealan gas, i sve vrste ostaju u istom stanju, bez dodatnog razlaganja prije ili posle reakcije, na svim temperaturama;

**6.9** Izračunajte  $K_c$  i  $K_p$  (ravnotežne konstante u zavisnosti od pritiska) na 8930 K i 9005 K 8.0pt

**6.10** Izračunajte  $\Delta_r G^\circ$  reakcije u kJ mol<sup>-1</sup> na 8930 K i 9005 K 6.0pt  
(Ukoliko niste izračunali  $K_p$ , koristite  $K_p$  (8930 K) = 2,  $K_p$  (9005 K) = 0.5)

**6.11** Izračunajte  $\Delta_r G^\circ$  (u kJ mol<sup>-1</sup>),  $\Delta_r H^\circ$  (u kJ mol<sup>-1</sup>), i  $\Delta_r S^\circ$  ((u J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) reakcije sagorijevanja na 298 K 6.0pt  
Ukoliko niste izračunali  $K_p$ , koristite  $K_p$  (8930 K) = 2,  $K_p$  (9005 K) = 0.5

**6.12** Štrikirajte tačan odgovor u tabeli na osnovu određivanja da li je reakcija sagorijevanja favorizovana ili ne na datim T, na standardnom pritisku (1 bar). 8.0pt

**6.13** Izračunajte  $\Delta_f H$  (kJ mol<sup>-1</sup>) i  $S^\circ$  (kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) od H<sub>2</sub>O(g) koristeći vrijednosti date u tabeli ispod ( $\Delta_f H$  = entalpija nastajanja,  $S^\circ$  = standardna entropija) 6.0pt  
(Ukoliko niste izračunali  $\Delta_r H^\circ$  i  $\Delta_r S^\circ$  sagorijevanja, koristite  $\Delta H^\circ = 1000$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ = 150$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)

	$\Delta_f H$ (298 K)	$S^\circ$ (298 K)
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	36.40 kJ mol <sup>-1</sup>	0.23 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
O <sub>2</sub> (g)	0.00 kJ mol <sup>-1</sup>	0.16 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1273 kJ mol <sup>-1</sup>	0.05 kJ mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>



## Termodinamika kroz međuzvezdano putovanje

**6.1** (5.0 pt)

Prikažite proračun:

**6.2** (12.0 pt)

Prikažite proračun:

**6.3** (6.0 pt)

Prikažite proračun:



**6.4** (3.0 pt)

Prikažite proračun:

**6.5** (6.0 pt)

Prikažite proračun:

**6.6** (6.0 pt)

Prikažite proračun:



**6.7** (5.0 pt)

Prikažite proračun:

**6.8** (3.0 pt)

Prikažite proračun:



**6.9** (8.0 pt)

Prikažite proračun:



**6.10** (6.0 pt)

Prikažite proračun:

**6.11** (6.0 pt)

Prikažite proračun:



**6.12** (8.0 pt)

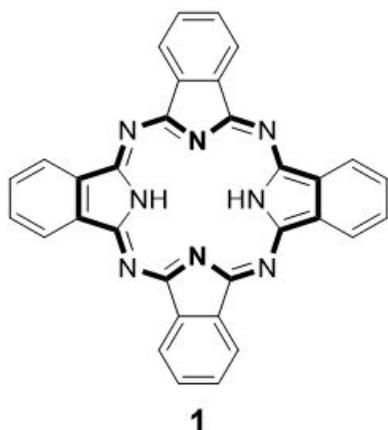
	Favorizovano	Nefavorizovano
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**6.13** (6.0 pt)

Prikažite proračun:



## Ftalocijanini



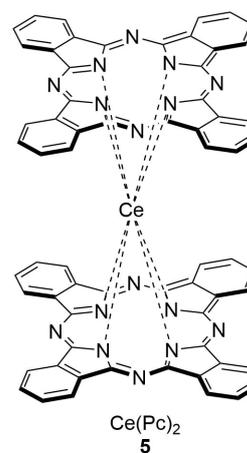
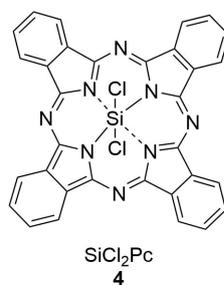
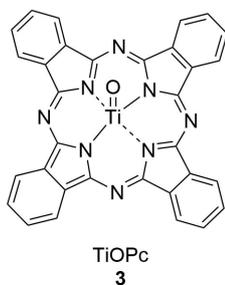
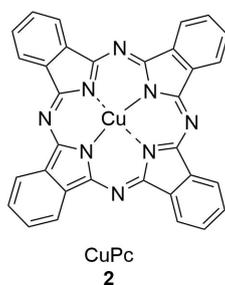
*Emeritus Professor Özer  
Bekaroğlu*

Izraz ftalocijanin (Pc) potiče od grčke riječi „naphta“, što znači kameno ulje i „cyanine“, što znači tamno plava. Turski naučnik Özer Bekaroğlu se može smatrati začetnikom Pc hemije u Turskoj.

Nemetalni ftalocijanin (**1**, H<sub>2</sub>Pc) je veliko planarno makrociklično jedinjenje sa formulom (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

- 7.1** Koliko ima  $\pi$ -elektrona u H<sub>2</sub>Pc?  
• Uzmite u obzir samo podebljšanu oblast.

4.0pt





Pcs koji sadrže jedan ili dva metalna jona nazivaju se metalni ftalocijanini (MPcs) i pokazuju različite geometrije kao što je gore navedeno

**7.2** **Popunite tabelu** u svom listu za odgovore tako što ćete odrediti koordinacioni broj centralnih jona u **2-5**. 8.0pt

**7.3** **Popunite tabelu** u svom listu za odgovore tako što ćete odrediti oksidacioni broj svakog metala (Cu, Ti i Ce) u **2, 3 i 5**. 6.0pt

**7.4** **Popunite tabelu** u svom listu za odgovore tako što ćete odrediti geometriju jedinjenja **2-5**. 8.0pt

**7.5** **Popunite tabelu** u svom listu za odgovore tako što ćete odrediti magnetne osobine jedinjenja **2-5**. 8.0pt

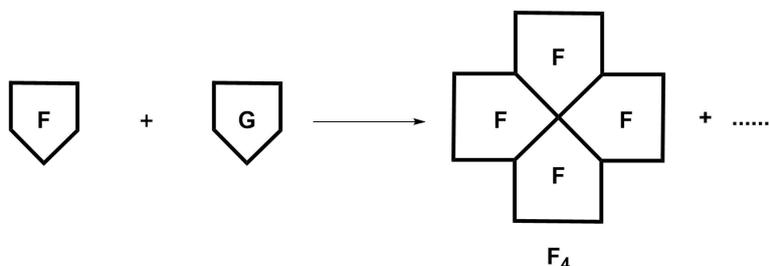
- Koristite slovo "**p**" za paramagnetne osobine i slovo "**d**" za dijamagnetne osobine.

**7.6** **Napišite** elektronsku konfiguraciju osnovnog stanja jona silicijuma (Si) u jedinjenju **4** i **pronađite** sve kvantne brojeve za 3p elektrone u njegovom osnovnom stanju. 14.0pt

Ftalocijanin bez metala (**1**, H<sub>2</sub>Pc) obično se formira ciklotetramerizacijom ftalonitrila. S druge strane, Pcs koji imaju različite supstituente nazivaju se asimetrični i oni se mogu dobiti statističkom ciklizacijom dva različita ftalonitrila. Ova metoda nema selektivnost i proizvod predstavlja smještu svih mogućih izomera.

**7.7** **Nacrtajte** proizvode koji se mogu pojaviti u metodi statističke ciklizacije koristeći **F** i **G**. Ako postoje stereoizomeri označite ih kao *cis*- ili *trans*-. 19.0pt

- **F** i **G** predstavljaju dva različita simetrična ftalonitrila.
- Jedan od proizvoda je **F<sub>4</sub>** kao što je dato na slici.
- Nacrtajte ostale proizvode na sličan način kao **F<sub>4</sub>**.



Pcs se koriste kao fotosenzibilizatori u fotodinamičkoj terapiji (PDT) raka zbog njihove snažne apsorpcije u vidljivom spektru i visokih molarnih koeficijenata apsorpcije. PDT se sastoji od tri osnovne komponente: **fotosenzibilizatora**, svjetlosti i kiseonika. Pojedinačno, nijedan od njih nije toksičan, ali zajedno pokreću



fotohemijsku reakciju koja rezultira stvaranjem citotoksičnog singletnog kiseonika ( $^1\text{O}_2$ ) koji može uništiti ćelije raka.

(multiplicitet)  $^1\text{O}_2$

- Multiplicitet energetskeg nivoa je definisan kao  $2S+1$
- Ako su dva spina paralelna ( $\uparrow\uparrow$ ),  $S = 1$  i ako su dva spina antiparalelna ( $\uparrow\downarrow$ ),  $S = 0$ .

**7.8** **Nacrtajte** molekulske orbitalne dijagrame (MO) najnižeg energetskeg singletnog stanja ( $^1\text{O}_2$ ) i izračunajte red veze.  
• Nema nesparenih elektrona u ovom stanju! 12.0pt

**7.9** Ako je talasna dužina svjetlosti potrebna za pobuđivanje triplet kiseonika u singlet kiseonik 1270 nm, **izračunajte** energiju (u kJ po molu) potrebnu za ovaj proces prelaska. 6.0pt



## Ftalocijanini

7.1 (4.0 pt)

Broj  $\pi$ -elektrona u  $H_2Pc$ :

7.2 (8.0 pt)

Centralni jon	Jon bakra	Jon titana	Jon silicijuma	Jon cerijuma
Koordinacioni broj				

7.3 (6.0 pt)

Metal u jedinjenjima	2	3	5
Oksidacioni broj			

7.4 (8.0 pt)

Geometrija	Jedinjenje
Oktaedar	
Tetraedar	
Kvadratno piramidalna	
Kvadratno planarna	





7.7 (19.0 pt)

Proizvodi:



**7.8** (12.0 pt)

MO dijagram:

Red veze:

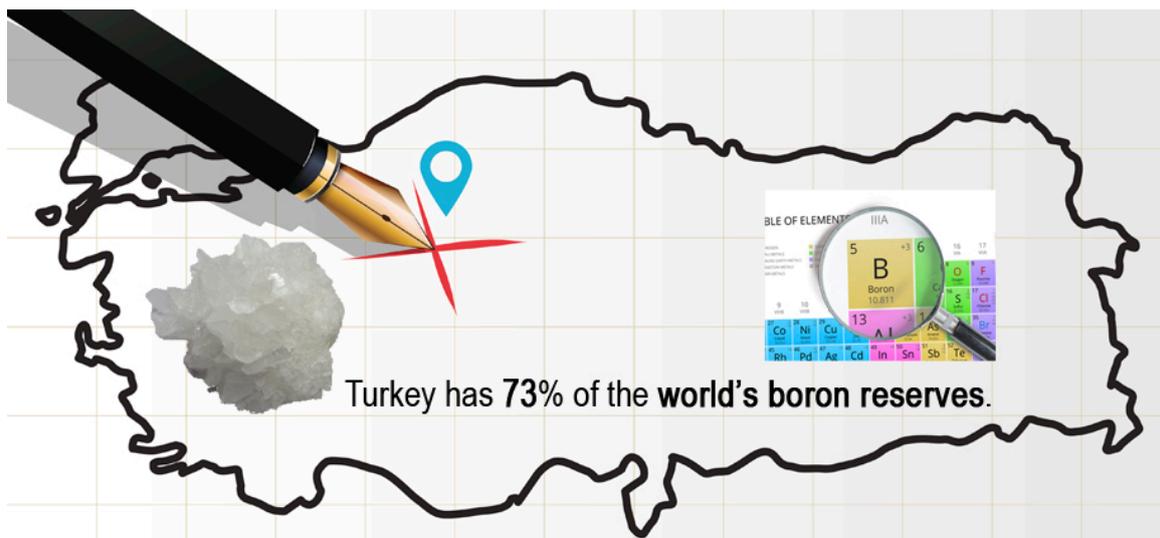
**7.9** (6.0 pt)

Prikažite proračun:

Energija = ..... kJ/mol



## Jedinjenja bora i skladištenje vodonika



Natrijum-borhidrid ( $\text{NaBH}_4$ ) i amonijum-boran ( $\text{BNH}_6$ ) su najizučavaniji materijali za skladištenje vodonika. U ovom pitanju istražićete hemiju bora i upotrebu njegovih jedinjenja za skladištenje vodonika.

Boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) je mineral bora koji proizvodi ETI Mining Company u Turskoj.  $\text{NaBH}_4$  se može sintetizovati redukcijom bezvodnog boraksa sa metalnim natrijumom pod visokim pritiskom gasovitog vodonika u prisustvu silicijum dioksida (silika gel) na  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , što nazivamo Bayer-ov postupak. U ovom procesu, sav vodonik je sačuvan u  $\text{NaBH}_4$ . Sa druge strane, pokazalo se da se amonijum-boran ( $\text{BNH}_6$ ) može sintetizovati reakcijom  $\text{NaBH}_4$  i amonijum-sulfata u suvom tetrahidrofuranu (THF) na  $40\text{ }^\circ\text{C}$  (**Pomoć:** Sinteza  $\text{BNH}_6$  se mora sprovesti u dobro ventiliranom digestoru jer se kao jedan od nusproizvoda stvara zapaljivi gas). Dok je  $\text{NaBH}_4$  jonsko jedinjenje, amonijum-boran je Luisov kiselinско-bazni proizvod (Lewis acid–base adduct).

**8.1** Napišite izjednačenu hemijsku jednačinu za sintezu  $\text{NaBH}_4$  iz bezvodnog boraksa. 3.0pt

**8.2** Napišite izjednačenu hemijsku jednačinu za sintezu amonijum-borana iz  $\text{NaBH}_4$ . 3.0pt

**8.3** Nacrtajte strukturne geometrije za  $\text{BH}_4^-$  jon i molekul  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

**8.4** Izračunajte maseni procenat (wt%) vodonika u jedinjenjima  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

Vodonik koji je sadržan u oba ova jedinjenja, može se osloboditi hidrolizom u prisustvu odgovarajućeg katalizatora na sobnoj temperaturi. Pri reakciji hidrolize, iz 1 mola  $\text{NaBH}_4$  oslobodaju se 4 mola  $\text{H}_2$ , a iz  $\text{BNH}_6$  se oslobodaju 3 mola  $\text{H}_2$  gasa. U ovoj reakciji nastaje i metaboratni anjon koji sadrži B-O veze.



**8.5** Napišite izjednačenu hemijsku jednačinu hidrolize  $\text{NaBH}_4$  i  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

Jedno od jednostavnijih stabilnih borata je dibor-trioksid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Mogu se formirati i viši borati, kao što je npr.  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ , koji sadrže cikličnu strukturu u kojoj su zastupljene B-O-veze. Kako je  $\text{B}_2\text{O}_3$  kiselo jedinjenje, lako reaguje sa vodom pri čemu nastaje borna kiselina ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Sa druge strane, u reakciji  $\text{B}_2\text{O}_3$  sa amonijakom pri visokim temperaturama i visokom pritisku nastaje dvodimenzionalni borov nitrid, koji se sastoji od planarnih ravni, sličnih grafitu, sastavljen od naizmjeničnih B i N atoma.

**8.6** Napišite izjednačenu hemijsku jednačinu sinteze borne kiseline i bor nitrida. 4.0pt

**8.7** Nacrtajte molekularnu strukturu  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  jona, borne kiseline i dvodimenzionalni jedinični fragment bor-nitrida. **Pomoć:** Prikažite najmanje 10 B atoma u strukturi bor-nitrida. 6.0pt

B-H jedinjenja, koja se zovu borani, važna su klasa borovih jedinjenja. Najjednostavniji stabilni boran je diboran ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) i mnogi viši borani mogu se dobiti od njega pirolizom. Diboran se može sintetisati reakcijom metateze od halogenida bora i izvora hidrida.

**8.8** Napišite izjednačenu hemijsku jednačinu sinteze diborana između  $\text{BF}_3$  i  $\text{LiBH}_4$ . 3.0pt  
**Pomoć:** Oba proizvoda su jedinjenja bora.

**8.9** Nacrtajte molekulsku geometriju molekula diborana. **Pomoć:** Ovaj molekul ne sadrži B-B vezu. 2.0pt

$\text{BH}_3$  (boran) je nestabilan i veoma reaktivan molekul, zbog čega ga nije moguće izolovati kao  $\text{BH}_3$  pod običnim uslovima. Međutim, može se stabilizovati u reakciji sa ugljen-monoksidom da bi se dobila jedinjenja bor-karbonila ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ), koje je adukt borana. Priprema  $\text{BH}_3\text{CO}$  igra važnu ulogu u istraživanju hemije borana pošto ukazuje na vjerovatno postojanje molekula borana.

**8.10** Skicirajte Lewisovu strukturu  $\text{BH}_3\text{CO}$  molekula prikazujući formalna naelektrisanja. 3.0pt

**8.11** Koja od tvrdnji datih u listu za odgovore se odnosi na C–O vezu u molekuli CO nakon formiranja veze između  $\text{BH}_3$  i CO? **Štrikirajte** odgovarajući kvadratić. 2.0pt

Borazin se sastoji od jednostruko i dvostruko vezanih cikličnih B-N jedinica i vodonikovih atoma koji su vezani za njih, čija je molekulska formula  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  i on je izostrukturan sa benzenom. Borazin se može sintetisati u dva koraka uključujući sintezu simetričnih trisupstituisanih hlorovanih derivata borazina ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ ), u reakciji amonijum-hlorida i bor-trihlorida za kojom slijedi redukcija  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  sa  $\text{LiBH}_4$  u THF.



**8.12 Napišite** izjednačenu hemijsku jednačinu za dvofaznu sintezu borazina polazeći od amonijum-hlorida u THF (tetrahidrofuran). **Pomoć:** THF stabilizuje jedan od proizvoda građenjem Lewisovih kiselinsko-baznih adukata. 4.0pt

**8.13 Nacrtajte** molekulsku strukturu borazina i njegovog simetričnog trisupstituisanog hlorovog derivata. 4.0pt

Katalizatori su supstance koje povećavaju brzinu reakcija na račun sniženja energije aktivacije. Katalitička aktivnost katalizatora se određuje frekvencijom obrtaja (TOF), koja se izračunava dijeljenjem molarne količine proizvoda po molu aktivnog katalizatora i vremena (TOF = mol proizvoda / (mol katalizatora x vrijeme)). Tipična hidroliza  $\text{BNH}_6$  izvršena je u 10,0 ml vode korišćenjem 100,0 mM  $\text{BNH}_6$  i 5,0 mg CuPt/C katalizatora (nanočestice legure CuPt staložene na aktivnom uglju koje sadrže 8,2 wt% Pt atoma). 67.25 mL gasovitog vodonika se generiše u toku 5 minuta.

**8.14** Pretpostavljajući da se katalitička reakcija vrši na standardnim uslovima (1 atm i 273.15 K), **izračunajte** TOF ( $\text{min}^{-1}$ ) za katalizator CuPt/C u **samo u odnosu na atome Pt** za reakciju hidrolize  $\text{BNH}_6$  i uzimajući u obzir zapreminu dobijenog vodonika. 4.0pt

Kao rezultat detaljne kristalne analize sintetisanih  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$  nanočestica (indeksi prikazuju molarni procenat određenih atoma u strukturi legure), određeno je da kao osnovnu strukturu sadrže površinski centriranu kocku (fcc) koju grade Pt atomi. Atomi Pt na površini jedinične ćelije (fcc) mogu da se zamijene sa Cu atomima i oforme  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$  nanočesticu. Shodno datim podacima, odgovorite na sledeća pitanja.

**8.15** **Odredite** sastav legure nanočestica izračunavanjem x i y u  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ . 2.0pt

**8.16** **Skicirajte** oblik opisane kristalne jedinične ćelije  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$  nanočestice prikazujući položaj svih atoma u jediničnoj ćeliji. 2.0pt

**8.17** Druga legura ima sledeći sastav:  $\text{Cu}_2\text{Pt}_1$ . Pretpostavite da ova legura takođe sadrži površinski centriranu kocku kao jediničnu ćeliju sa ivicom dužine 380 pm, ali su Cu i Pt atomi nasumično raspoređeni na atomskim položajima. **Izračunajte** gustinu ove legure u  $\text{g/cm}^3$ . 4.0pt



## Jedinjenja bora i skladištenje vodonika

**8.1** (3.0 pt)

**8.2** (3.0 pt)

**8.3** (4.0 pt)

**8.4** (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Borna kiselina	Bor-nitrid



**8.8** (3.0 pt)

**8.9** (2.0 pt)

**8.10** (3.0 pt)



**8.11** (2.0 pt)

- Postaje duža jer će se desiti pomijeranje  $\pi$ -veze sa  $\text{BH}_3$  na  $\text{CO}$ .
- Postaje duža jer ako donira  $\pi$ -vezivne elektrone  $\text{BH}_3$
- Slaba ili nikakva promjena zato što  $\text{CO}$  donira isključivo nevezivne elektrone ka  $\text{BH}_3$
- Postaje kraća jer  $\text{CO}$  donira  $\pi^*$  anti-vezivne elektrone ka  $\text{BH}_3$ .

**8.12** (4.0 pt)

**8.13** (4.0 pt)

**8.14** (4.0 pt)



**8.15** (2.0 pt)

**8.16** (2.0 pt)

**8.17** (4.0 pt)



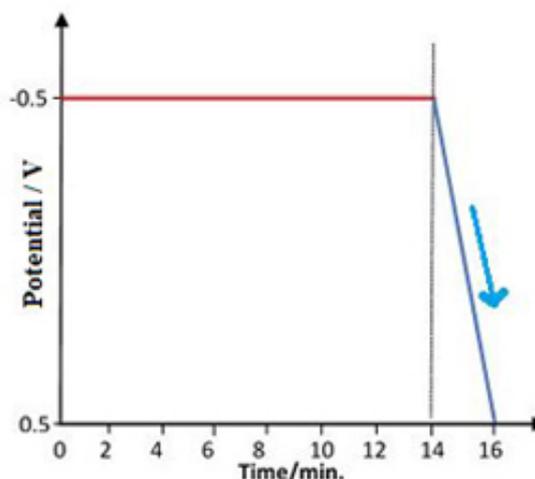
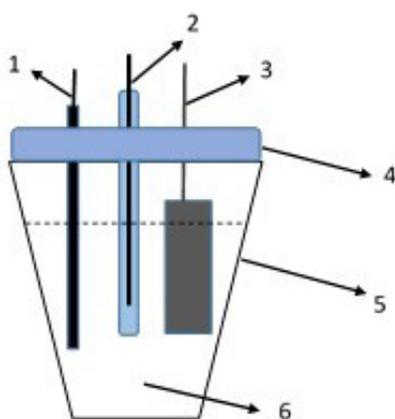
## Određivanje količine jona teških metala

Za kvantitativnu analizu jona teških metala u fabričkom bazenu otpadnih voda, izvršeni su sljedeći koraci primjenom analizatora na 298 K:

**Korak 1)** iz pet različitih tačaka bazena je uzeto po 10 mL rastora uzorka, pomiješani su u čaši od 100 mL i miješani su u toku 5 minuta na magnetnoj miješalici.

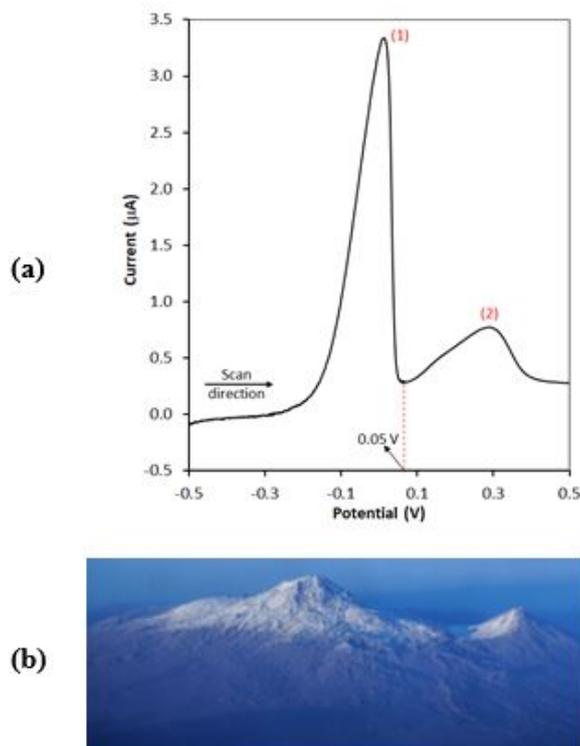
**Korak 2)** 10-mL rastvora uzorka je uzeto iz čaše i dodato mu je 142 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  uz miješanje, i smješa je premještena u ćeliju sa tri elektrode, kao što je to prikazano na Slici 1a. U ovoj elektrohemijškoj ćeliji, Pt žica, Ag/AgCl (3 M KCl) i Pt folija imaju ulogu radne, referentne i mjerne elektrode, respektivno.

**Korak 3)** Ove elektrode su povezane sa potenciostatom na konstantnom potencijalu od  $-0.50\text{ V}$  vs. Ag/AgCl je korišćena tokom 14 minuta kako je prikazano na slici 1b (horizontalna linija). Pretpostavljeno je da je vrijeme od 14 min. dovoljno za završetak očekivanih elektrohemijških reakcija.



**Slika 1. a)** Elektrohemijška ćelija; 1) Radna elektroda (Pt žica), 2) referentna elektroda (Ag/AgCl, 3M KCl), 3) mjerna elektroda (Pt folija), 4) poklopac ćelije, 5) elektrohemijška ćelija, 6) 10-mL rastvorenog uzorka. **b)** Promjena potencijala radne elektrode u zavisnosti od vremena. y-osa: potencijal/V Ag/AgCl, x-osa: vrijeme/min.

**Korak 4)** Elektrode se isperu destilovanom vodom, smjeste u drugu elektrohemijšku ćeliju od 10-mL koja sadrži 0.1 M rastvor  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i posmatra se potencijal između  $-0.50$  i  $+0.50\text{ V}$ , kao što je prikazano na Slici 1b (linija koja je nagnuta na grafiku u 2 minuta). Odnos struje i potencijala za ovaj korak prikazan je na Slici 2a, koja izgleda kao odličan prikaz *planine Ararat (Ağrı Dağı)*, najvišičije planine u Turskoj (Slika 2b).

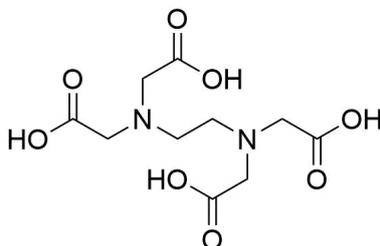


**Slika 2.** a) Potencijal radne elektrode u zavisnosti od struje u 0.1 M rastvoru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nakon postizanja konstantnog potencijala od -0.50 V u 10-mL od uzorka otpadne vode, kao što se vidi na Slici 1b (horizontalna linija). y-osa: struja/µA, x-osa: potencijal/V Ag/AgCl, b) Izgled velikog i malog vrha planine Ararat

**Korak 5)** Još 10-mL rastvora uzorka, koji je pripremljen u *koraku 1* se uzme i procedura koja je objašnjena u *koracima 2 i 3* se ponovi. Elektrode se isperu destilovanom vodom i urone u 10-mL 0.1 M rastvora H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Potencijal radne elektrode se održava na +0.05 V tokom 14 min. Pretpostavljeno je da je vrijeme od 14 min dovoljno za okončanje očekivanih elektrohemijskih reakcija.

**Korak 6)** Poslije *koraka 5* rastvor iz elektrohemijske ćelije se premjesti u odgovarajuću peć i zagrijava se na 150 °C sve do momenta izdvajanja suve čvrste supstance.

**Korak 7)** 5 mL rastvora etilendiaminotetrasirćetne kiseline (EDTA, H<sub>4</sub>Y) (Slika 3) doda se u čvrstu supstancu, dobijenu u koraku 6 i smješa se intenzivno miješa do potpunog rastvaranja. Poznato je da je 1 mL rastvora EDTA ekvivalentan sa 3.85 mg/mL BaCO<sub>3</sub>. Nakon toga, pH vrijednost dobijenog rastvora se podesi na vrijednost 10.0. Višak EDTA se titruje standardnim rastvorom 0.0010 M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pri čemu je za postizanje završne tačke titracije utrošeno 95.60 mL rastvora Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.



Slika 3. Hemijska struktura EDTA ( $H_4Y$ ).

- Ravnotežna koncentracija zasićenog rastvora  $H_2S$  u vodi je  $[H_2S]$  0.1 M.
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \times 10^{-20}$ ;  $K_{sp}(CuS) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \times 10^{-8}$ ;  $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reakcija	$E^\circ / V$ (na 298 K)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

9.1 Šta od dolje navedenog se odnosi na pik 1 i pik 2, koji su predstavljeni na Slici 2a? **Označite** tačan odgovor na listu za odgovore. 5.0pt

9.2 Koja od tvrdnji je tačna, kad se primijeni potencijal od -1.2 V umjesto -0.5 V u prvom koraku (horizontalna linija) na Slici 1b? **Označite** tačan odgovor na listu za odgovore. 5.0pt

9.3 **Izračunajte** brzinu uspostavljanja struje na osnovu podataka datih na Slici 2a kao mV/s na 298 K. 8.0pt

Potencijal sledeće ćelije iznosi 0.437 V.

$Pt, H_2 (0.92 \text{ bar}) | HCl(1.50 \times 10^{-2} M), AgCl(\text{zas}) | Ag$

9.4 **Izračunajte** standardni elektrodni potencijal (V) polućelije  $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$  na 298 K. 16.0pt  
*Komentar:* Neophodno je prikazati cjelokupan proračun.

9.5 Koja od sljedećih tvrdnji opisuje glavnu ulogu petog koraka u ovoj analizi? **Označite** tačan odgovor na listu za odgovore. 5.0pt



- |            |   |        |
|------------|---|--------|
| <b>9.6</b> | <b>Napišite</b> kompletne jonske jednačine reakcija kompleksiranja i reakcije povratne titracije u <i>koraku 7</i> u listu za odgovore.   | 6.0pt  |
| <b>9.7</b> | <b>Izračunajte</b> koncentraciju $\text{Ni}^{2+}$ kao <i>mg/L</i> u fabričkoj otpadnoj vodi. <i>Komentar:</i> Neophodno je prikazati cjelokupan proračun.   | 25.0pt |
| <b>9.8</b> | <b>Izračunajte</b> minimalnu pH vrijednost na kojoj započinje taloženje $\text{Ni}^{2+}$ -jona iz rastvora koji je dobijen u <i>koraku 5</i> provođenjem gasovitog $\text{H}_2\text{S}$ kroz navedeni rastvor. Ukoliko ne možete da riješite zadatak <b>9.7</b> , uzmite da je koncentracija u <i>uzorku</i> $20 \text{ mg/L Ni}^{2+}$ za ovo pitanje. <i>Komentar:</i> Neophodno je prikazati cjelokupan proračun. | 30.0pt |



## Određivanje količine jona teških metala

**9.1** (5.0 pt)

- Pik 1: elektrohemijska redukcija Ni / Pik 2: elektrohemijska redukcija Cu
- Pik 1: elektrohemijska redukcija Cu / Pik 2: elektrohemijska redukcija Ni
- Pik 1: elektrohemijska redukcija Ni / Pik 2: elektrohemijska redukcija Cu
- Pik 1: elektrohemijska oksidacija Ni / Pik 2: elektrohemijska oksidacija Cu
- Pik 1: elektrohemijska oksidacija Cu / Pik 2: elektrohemijska oksidacija Ni

**9.2** (5.0 pt)

- Porast NO
- Porast NO<sub>2</sub>
- Porast azota
- Porast kiseonika
- Porast vodonika

**9.3** (8.0 pt)

Prikažite svoj proračun:

Stepen = ..... mV/s



**9.4** (16.0 pt)

Prikažite svoj proračun:

Standardni elektrodni potencijal = ..... V

**9.5** (5.0 pt)

- Modifikacija Pt žice sa filmom od Ni-Cu legure
- Modifikacija Pt žice sa Ni filmom
- Elektrohemijsko uklanjanje Cu i Ni sa Cu-Ni-modifikovane Pt-žice u rastvor
- Elektrohemijsko uklanjanje Cu sa Cu-Ni-modifikovane Pt-žice u rastvor
- Elektrohemijsko uklanjanje Ni sa Cu-Ni-modifikovane Pt-žice u rastvor

**9.6** (6.0 pt)

Kompleksiranje:

Povratna titracija:



**9.7** (25.0 pt)

Prikažite svoj proračun:

Ni<sup>2+</sup> koncentracija: ..... mg/L:



**9.8** (30.0 pt)

Prikažite svoj proračun:

Minimalna pH vrijednost: .....