



Општа упутства



Пишите само хемијском оловком. Не смете користити калкулатор са опцијом програмирања.

Ова књижица садржи **71 страницу**, не рачунајући општа упутства.

Такмичење се састоји од **9 задатака**.

На располагању вам је **5 сати** да решите задатке.

Почните са радом када се да команда **СТАРТ**.

Све одговоре треба да упишете у одговарајуће оквире за одговоре на **листовима за одговоре (answer sheets)**. Користите полеђине листова теста ако вам је потребан папир за вежбу. Запамтите да одговори који се не налазе у оквирима за одговоре неће бити оцењивани.

Напишите неопходне прорачуне у одговарајуће оквире за одговоре. Пуни број поена се добија ако сте приказали ваш рад.

Дежурни ће вас обавестити када преостане још **30 минута** до краја рада, тј. **СТОП** команде.

Морате **престати са радом** када се изда команда **СТОП**. Ако тада не престанете са радом бићете дисквалификовани.

Званична енглеска верзија задатака се може добити само за разјашњења.

Не смете да напустите место за рад без дозволе. Ако вам је потребна помоћ (покварени калкулатор, одлазак у тоалет, и сл.) подигните руку и сачекајте да дежурни дође до вас.

СРЕЋНО!



Задаци и подаци о оцењивању

Задатак бр.	Наслов	Укупно поена	% укупног броја поена
1	Две турске лепотице - ванска и ангорска мачка	24	8
2	Прича о два реактивна интермедијера	77	10
3	(±)-Церулесцин	51	8
4	Симетрија је важна!	66	10
5	Коња, шаргарепа, бета-каротен, витамин А, имунски систем, вид	100	14
6	Термодинамика примењена на међузвездано путовање	80	12
7	Фталоцијанини	85	12
8	Једињења бора и складиштење водоника	58	14
9	Одређивање јона тешких метала	100	12
	УКУПНО	641	100



Автори

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*

Уредник

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Физичке константе и једначине

Авогадров број	$N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Болцманова константа	$k_B = 1,3807 \times 10^{23} \text{ J K}^{-1}$
Универзална гасна константа	$R = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Брзина светлости	$c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Планкова константа	$h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Фарадејева константа	$F = 9,6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Маса електрона	$m_e = 9,1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Стандардни притисак	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Атмосферски притисак	$P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Нула Целзијусове скале	$273,15 \text{ K}$
1 пикометар (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 нанометар (nm)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1,6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1,6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Наелектрисање електрона	$1,6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Једначина идеалног гасног стања	$PV = nRT$



Физичке константе и једначине

Енталпија	$H = U + PV$
Гибсова слободна енергија	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Промена ентропије	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, где је q_{rev} топлота за реверзибилни процес
Промена ентропије	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (за изотермално ширење идеалног гаса)
Нернстова једначина	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Енергија фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Интеграљени облици једначина за брзину реакција	
Нулти ред	$[A] = [A]_0 - kt$
Први ред	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Други ред	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Аренијусова једначина	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Једначина линеарне калибрационе криве	$y = mx + n$
Ламбер-Беров закон	$A = \varepsilon lc$

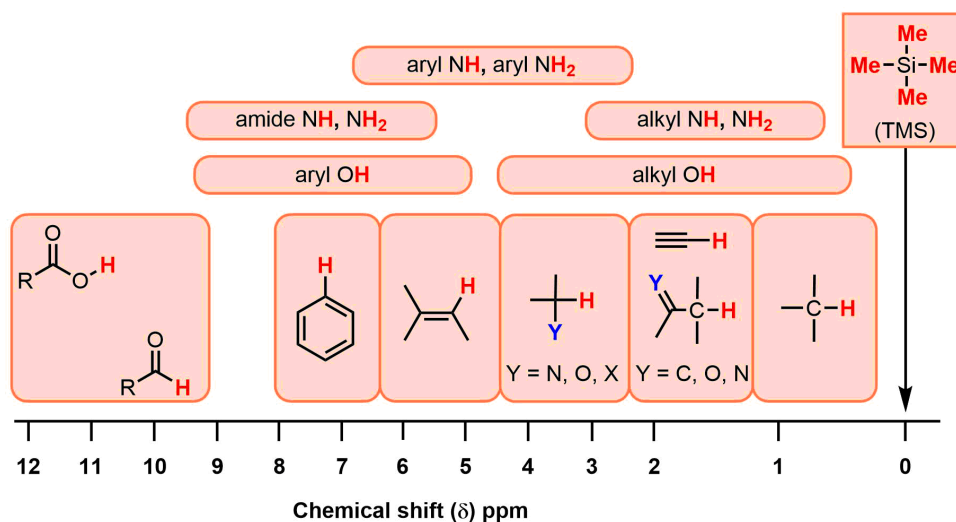


Периодни систем елемената

1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3		4		5		6		7		8		9		10		11		12		13 Al 26.98		14 Si 28.09		15 P 30.97		16 S 32.06		17 Cl 35.45		18 Ar 39.95	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96		22 Ti 47.87		23 V 50.94		24 Cr 52.00		25 Mn 54.94		26 Fe 55.85		27 Co 58.93		28 Ni 58.69		29 Cu 63.55		30 Zn 65.38		31 Ga 69.72		32 Ge 72.63		33 As 74.92		34 Se 78.97		35 Br 79.90		36 Kr 83.80	
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91		40 Zr 91.22		41 Nb 92.91		42 Mo 95.95		43 Tc -		44 Ru 101.1		45 Rh 102.9		46 Pd 106.4		47 Ag 107.9		48 Cd 112.4		49 In 114.8		50 Sn 118.7		51 Sb 121.8		52 Te 127.6		53 I 126.9		54 Xe 131.3	
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71		72 Hf 178.5		73 Ta 180.9		74 W 183.8		75 Re 186.2		76 Os 190.2		77 Ir 192.2		78 Pt 195.1		79 Au 197.0		80 Hg 200.6		81 Tl 204.4		82 Pb 207.2		83 Bi 209.0		84 Po -		85 At -		86 Rn -	
87 Fr -		88 Ra -		89-103		104 Rf -		105 Db -		106 Sg -		107 Bh -		108 Hs -		109 Mt -		110 Ds -		111 Rg -		112 Cn -		113 Nh -		114 Fl -		115 Mc -		116 Lv -		117 Ts -		118 Og -	

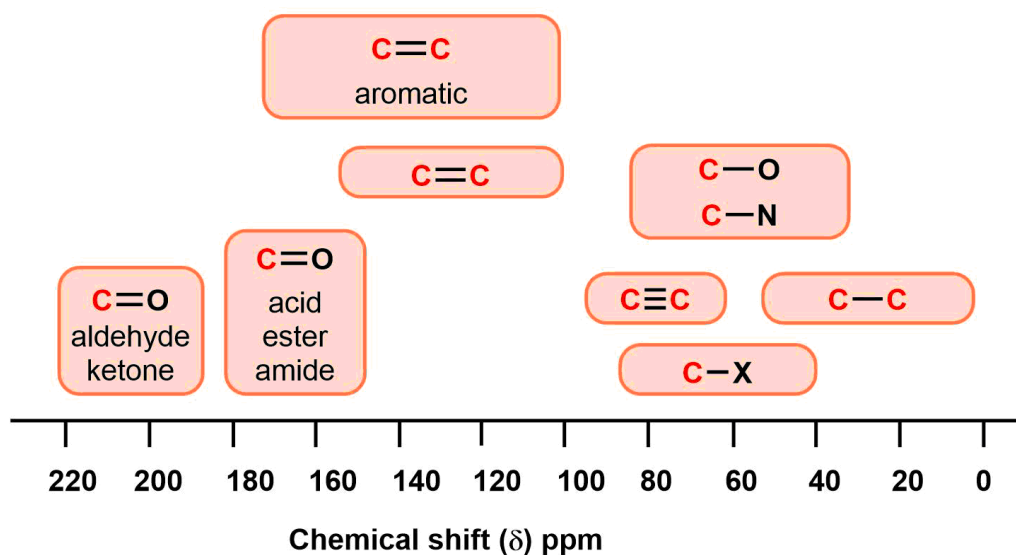
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -





Типичне вредности константи купловања

геминална $^2J = 0 \text{ Hz}$ (хомотопни водоници)	геминална $^2J = 2-15 \text{ Hz}$ (дијастереотопни водоници)	вицинална $^3J = 6-8 \text{ Hz}$
вицинална $^3J = 2-12 \text{ Hz}$ (зависи од торзионог угла)	cis $^3J = 7-12 \text{ Hz}$	trans $^3J = 12-18 \text{ Hz}$
геминална $^2J = 0,5-3 \text{ Hz}$	алилна $^3J = 3-11 \text{ Hz}$ (зависи од торзионог угла)	$^3J = 6-9 \text{ Hz}$ (орто) $^4J = 1-3 \text{ Hz}$ (мета) $^5J = 0-1 \text{ Hz}$ (пара)





Табела са фреквенцијама IR трака

Функционална група	Тип вибрације	Опсег фреквенција трака (cm^{-1})	Интензитет
Алкохол			
O-H	(истезање, водонично везана)	3600–3200	јака, широка
	(истезање, слободна)	3700–3500	јака, оштра
C-O	(истезање)	1150–1050	јака
Алкан			
C-H	истезање	3000–2850	јака
	деформациона	1480–1350	променљива
Алкен			
=C-H	истезање	3100–3010	средња
	истезање	1000–675	јака
C=C	истезање	1680–1620	променљива
Алкил-халогенид			
C-F	истезање	1400–1000	јака
C-Cl	истезање	800–600	јака
C-Br	истезање	600–500	јака
C-I	истезање	500	јака
Алкин			
C-H	истезање	3300	јака, оштра
$\text{C}\equiv\text{C}$	истезање	2260–2100	променљива, није присутна код симетричних алкина



Табела фреквенција IR трака

Амин			
N-H	истезање	3500-3300	средња (примарни амини показују две траке; секундарни амини показују једну траку, обично слаба)
C-N	истезање	1360-1080	средња до јака
N-H	деформациона	1600	средња
Аромати			
C-H	истезање	3100-3000	средња
C=C	истезање	1600-1400	средња до слаба, више трака
Карбонилна			
C=O	истезање	1820-1670	јака
Киселине			
C=O	истезање	1725-1700	јака
O-H	истезање	3300-2500	јака, врло широка
C-O	истезање	1320-1210	јака
Алдехид			
C=O	истезање	1740-1720	јака
C-H	истезање	2850-2820 & 2750-2720	средња, два пика
Амид			
C=O	истезање	1690-1640	јака
N-H	истезање	3500-3100	несупституисани показују две траке
	деформациона	1640-1550	



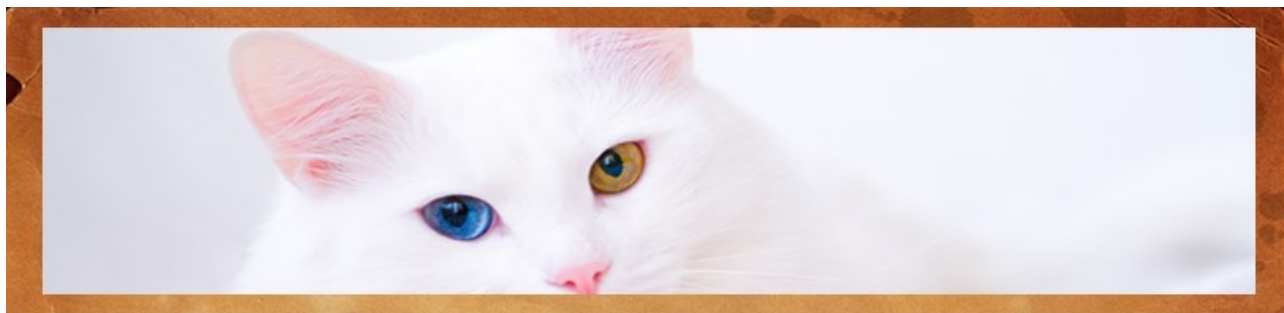
Табела фреквенција IR трака

Анхидрид			
C=O	истезање	1830-1800 & 1775-1740	две траке
Естар			
C=O	истезање	1750-1735	јака
C-O	истезање	1300-1000	две или више трака
Кетон			
ацикличан	истезање	1725-1705	јака
цикличан	истезање	трочлани - 1850	јака
	истезање	четворочлани - 1780	јака
	истезање	петочлани - 1745	јака
	истезање	шесточлани - 1715	јака
	истезање	седмочлани - 1705	јака
α, β -незасићени	истезање	1685-1665	јака
конјугација помера траке ка мањима таласним бројевима			
арил-кетони	истезање	1700-1680	јака
Етар			
C-O	истезање	1300-1000 (1150-1070)	јака
Нитрил			
C $\equiv$ N	истезање	2260-2210	средња
Нитро			
N-O	истезање	1560-1515 и 1385-1345	јака, две траке



Две турске лепотице: ванска и ангорска мачка

Део



Најлепша од свих мачака, ванска мачка је чистокрвна пасмина мачки која настањује само басен језера Ван. Још једна ендемска пасмина мачака је ангорска мачка. Њихова најзначајнија карактеристика је различита боја очију.

Van cat



Ankara cat

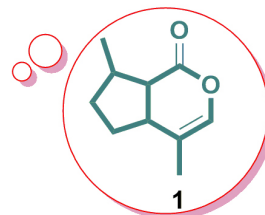
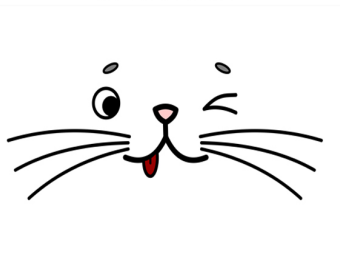
*Nepeta cataria* (catnip)

Баш као и људи, мачке некада могу бити под стресом или љуте. Баш као што мелатонин чини људе срећним, могуће је смањити стрес код мачака и учинити их срећним захваљујући једном природном производу. Непеталактон је органско једињење изоловано из мачине траве (*Nepeta cataria*) које је привлачно мачкама. Непеталактон је бициклични монотерпен (десет угљеникових атома) који је изведен из изопрена, са два кондензована прстена: циклопентанским и лактонским.

Cat eating catnip in the garden



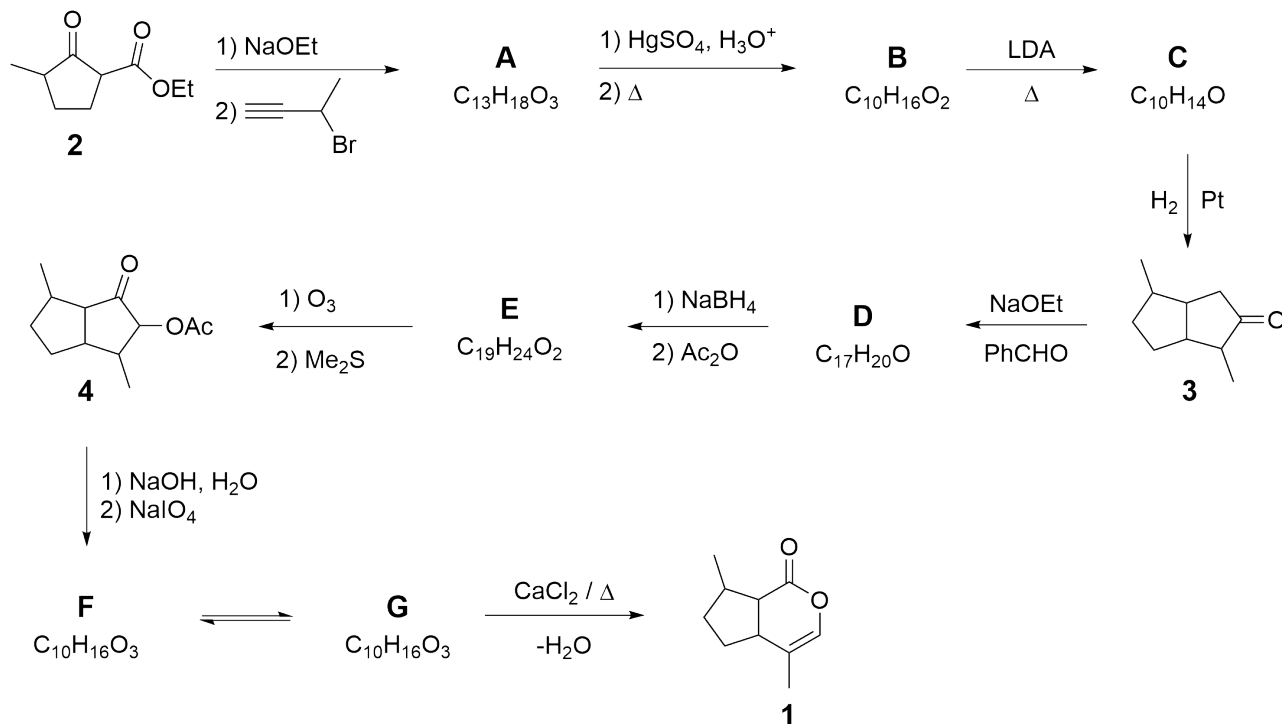
Cat's dream



Nepetalactone



Тотална синтеза непеталактона:



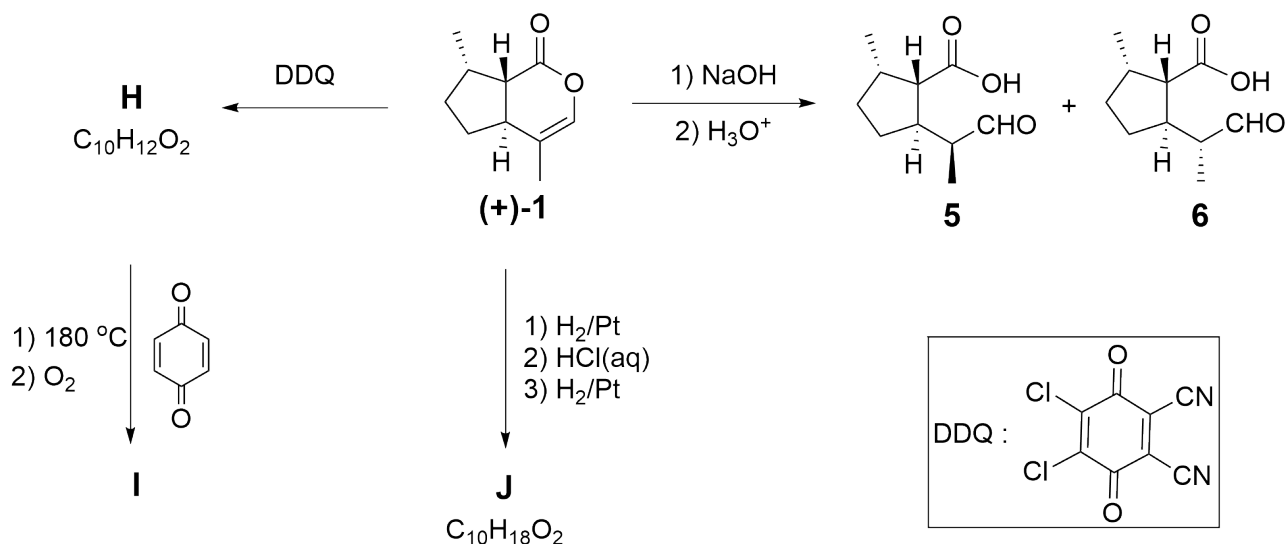
1.1 Горе је дата шема тоталне синтезе непеталактона. Нацртајте структурне формуле једињења **A-G** не приказујући стереохемију. 14.0pt

Помоћ:

- Једињење **A** даје јаку и оштру траку на 3300 cm^{-1}
- Једињења **A**, **B** и **F** су моноциклична, а једињења **C**, **D**, **E** и **G** су бициклична.
- Једињење **F** показује један дублет на 9.8 ppm у $^1H\text{-NMR}$ спектру.



Реакције непеталактона:



Горе дата шема приказује неке реакције енантиомерно чистог изомера **1** непеталактона. Три реакциона производа, **5**, **6** и **J**, користе се као индустријски репеленти за инсекте.

- 1.2** Шта је од следећег тачно о односу једињења **5** и **6**? Штиклирајте кућицу поред тачног или тачних одговора на листовима на одговоре. 4.0pt

Реакција једињења **1** са DDQ даје вишеструко конјуговано једињење **H**. Такође, при загревању једињења **H** са *p*-хиноном добија се једињење **I** моларне масе 226,28 g/mol.

- 1.3** Нацртајте структуре једињења **H**, **I** и **J** означавајући јасно стереохемију. 6.0pt

Помоћ:

- Током настајања једињења **I** одигравају се узастопне перицикличне реакције и оксидација (услед присуства O_2), а издваја се и добро познати гас.
- Једињење **J** показује јаку и веома широку траку између 3300 и 2500 cm^{-1} у IR спектру.



Две турске лепотице: ванска и ангорска мачка

Део

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Serbian (Serbia)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Енантиомери
- ☐ Дијастереоизомери
- ☐ Идентични
- ☐ Стереоизомери

1.3 (6.0 pt)

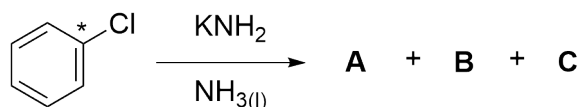
H	I
J	



Прича о реактивном интермедијеру

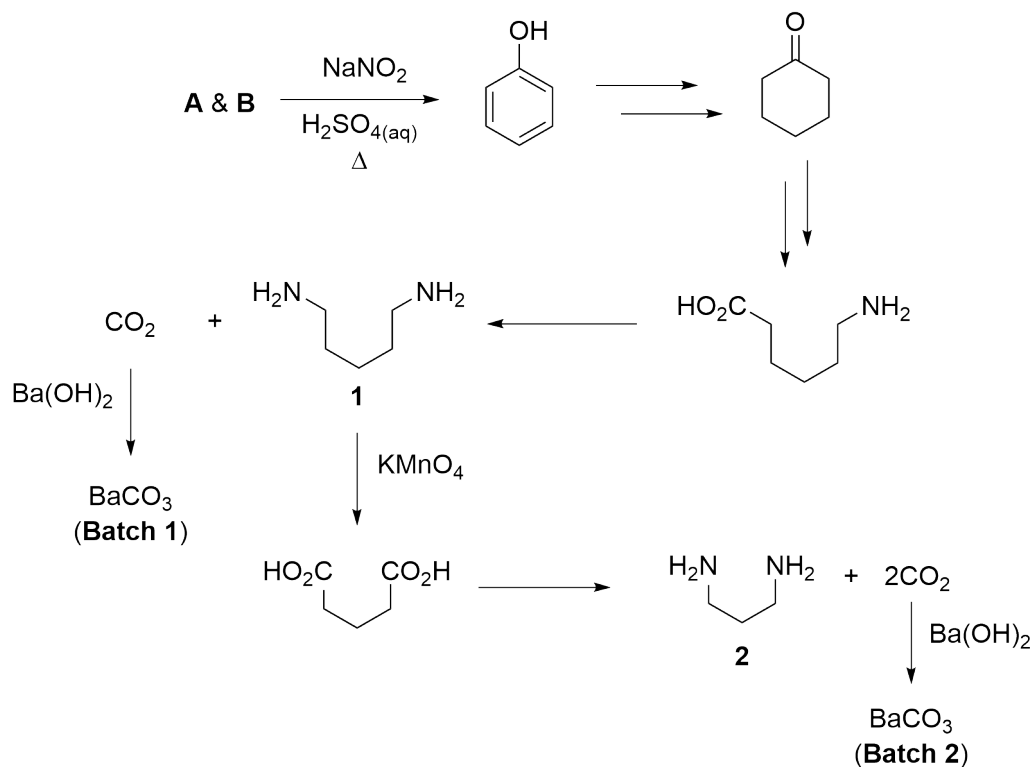
Арини представљају посебну класу реактивних интермедијера. Први доказ структуре неког арина је добијен 1953. елегантним експериментима изотопског обележавања изведеним од стране Џона Д. Робертса и сарадника.

У једном таквом експерименту, хлорбензен, код кога је угљеник у положају 1 обележен радиоактивним ^{14}C изотопом, третиран је са KNH_2 у течном амонијаку $\text{NH}_3(\text{l})$ дајући скоро једнаке количине неутралних органских једињења **A** и **B** и неорганску со **C**. Ова реакција се одвија преко аринског интермедијера **D**.



2.1 **Нацртајте** структурне формуле **A**, **B** и **D**. Означите положај(е) обележен(е) атомом(атомима) ^{14}C помоћу астериска (*) где је то потребно. 7.0pt

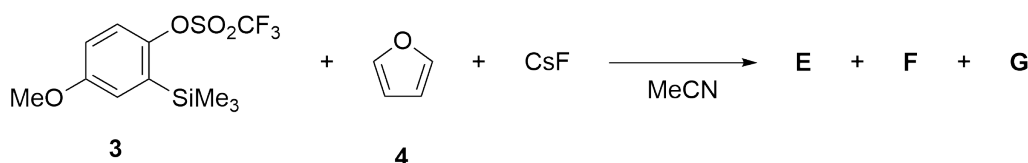
Анализа ^{14}C -обележеног(обележених) производа је остварена деградационим експериментима (угљеници обележени ^{14}C -изотопом нису приказани). Испитана је радиоактивност интермедијерних и крајњих производа.





2.2 Штиклирајте кућице на листу за одговоре код интермедијерних и коначних производа за које очекујете да буду радиоактивни. 9.0pt

Да би лакше добијали арине, Кобајаши и сарадници су развили општу реакцију која је изазвана флуоридним јоном, а у којој настају арини. Коритећи ову реакцију, дериват бензена **3** је реаговао са фураном (**4**) у присуству CsF, при чему су настали **E**, **F** и **G**.



- Анализом производа сагоревања једињења **E** утврђено је да оно садржи: 75,8% угљеника, 5,8% водоника и 18,4% кисеоника.
- E** нема протон који се измењује са D₂O приликом снимања ¹H-NMR спектра.
- F** је јонско једињење.

2.3 Напишите структуре једињења **E**, **F** и **G** (без стереохемије). 8.0pt

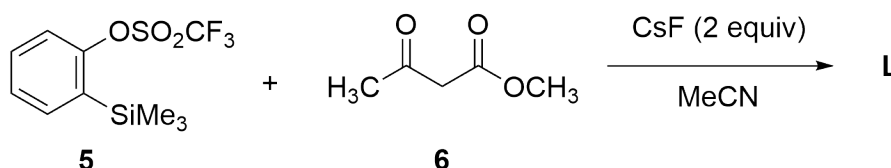
У одсуству нуклеофила или неког другог реагенса за хватање, арини могу да учествују у циклодимеризацијама [2+2]-типа или циклотримеризацијама [2+2+2]-типа под одговарајућим условима. Арински дериват који настаје када се једињење **3** третира једним еквивалентом CsF у MeCN може, у принципу, да да четири производа димеризације и тримеризације (**H-K**).

- Једињење **H** поседује две равни симетрије.
- За једињење **I** се очекује да има 21 сигнал у ¹³C-NMR спектру.
- И једињење **I** и једињење **J** имају јон са *m/z* вредношћу од 318,1 у својим масеним спектрима.

2.4 Нацртајте структурне формуле једињења **H-K**. 16pt

Када једињење **5** реагује са β-кетоестром **6** у присуству 2 еквивалента CsF на 80 °C добија се једињење **L** као главни производ. ¹H-NMR и ¹³C-NMR спектрални подаци за једињење **L**, снимљени у CDCl₃:

- ¹H-NMR: δ 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.
- ¹³C-NMR: δ 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 Нацртајте структурну формулу једињења **L**.

5.0pt

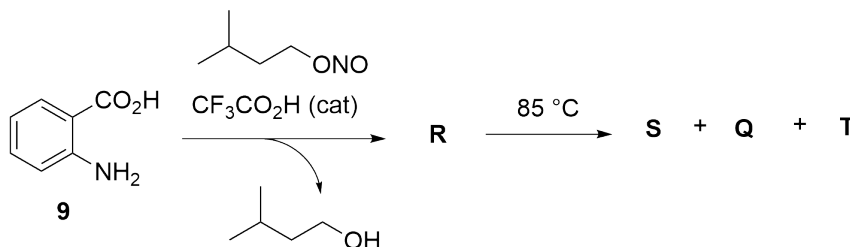
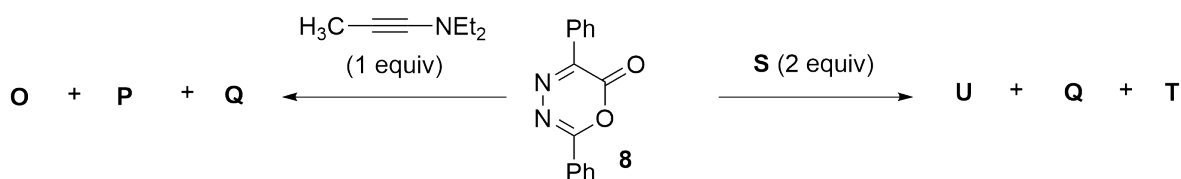
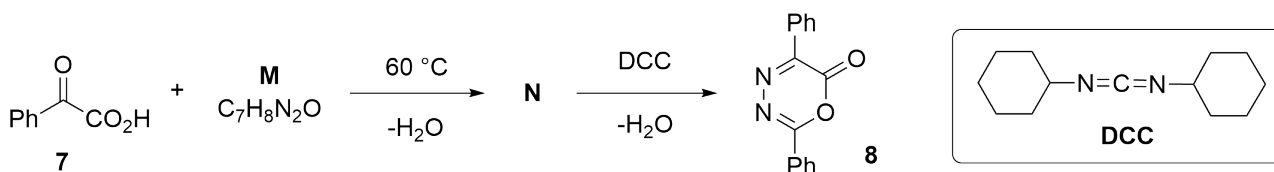
2.6 У реакцији из дела задатка **2.5**, која(е) од изјава датих на листу за одговоре описује(у) функцију CsF?

4.0pt

- Вредности pK_a за HF и β -кетоестар **6** у диметил-сулфоксиду (DMSO) износе око 15, односно 14.

Диазепиронски дериват **8** је користан реактант за добијање различитих цикличних структура. Његово добијање из фенилглиоксилне киселине (**7**) и његова употреба у две реакције описани су доле.

- Једињења **Q** и **T** су гасови на собној температури и атмосферском притиску.
- Једињења **O** и **P** су конституциони изомери.
- Једињење **Q** нема сигнале у IR спектру.
- Загревање 1 mol једињења **R** на 85 °C генерише 1 mol реактивног интермедијера **S**.
- Реакција једињења **8** са два еквивалента једињења **S** даје једињења **U**, **Q** и **T**.



Напомена:

equiv = еквивалент

cat = катализатор

2.7 Нацртајте структурне формуле једињења **M-U**.

28.0pt

**Прича о реактивном интермедијеру****Део****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)Узимајући у обзир само **A**:

- ☐ Једињење 1
- ☐ BaCO_3 (Batch 1)
- ☐ Једињење 2
- ☐ BaCO_3 (Batch 2)

Узимајући у обзир само **B**:

- ☐ Једињење 1
- ☐ BaCO_3 (Batch 1)
- ☐ Једињење 2
- ☐ BaCO_3 (Batch 2)



2.3 (8.0 pt)

E

F

G

2.4 (16.0 pt)

H

I

J

K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- хидролизује трифлуорметансулфонатну (O_3SCF_3) групу у једињењу **5**.
- ☐ F^- напада $-\text{SiMe}_3$ групу у једињењу **5**.
- ☐ F^- се понаша као база која депротонује **6**.
- ☐ F^- се понаша као нуклеофил и напада естарску групу једињења **6**.



2.7 (28.0 pt)

M	N
O и P	Q
R	S
T	U



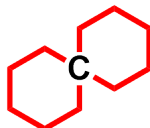
Q3-1

Serbian (Serbia)

(±)-Церулесцин

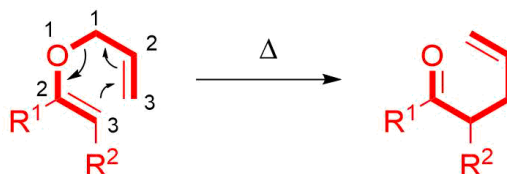
Део

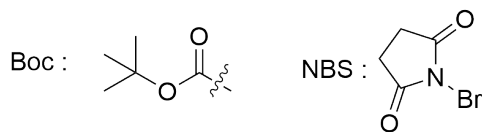
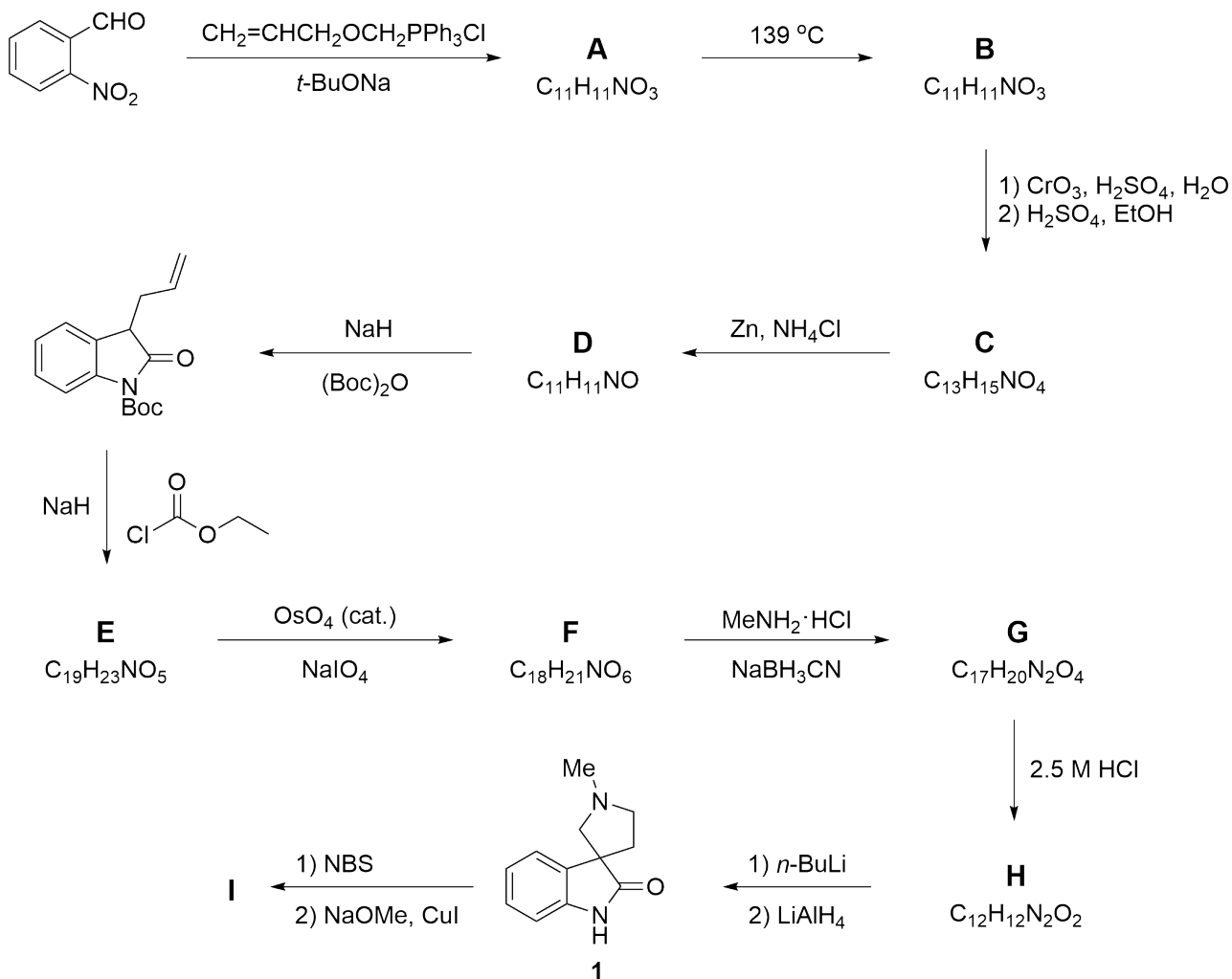
Спиро једињења су органска једињења која садрже прстенове који деле један заједнички атом (спироатом) као што је на пример угљеников атом приказан подебљано на слици доле. Прстенасти систем спиро[пиролидин-3,3'-оксиндола] је скелет који је део неколико цитостатичких алакноида и неприродних производа. Церулесцин (coeruleoscine, **1**) и хорсфилин су најједноставнији типични чланови ове потпородице једињења који показују различите биолошке активности и могу се синтетисати доле приказани путем.



Клајзеново премештање, које представља [3,3]-сигматропно премештање, моћна је реакција за грађење угљеник-угљеник веза, у којој се алил-винил-етри загревањем преводе у незасићено карбонилно једињење, као што је приказано на шеми доле. Када се једињење **A** загрева, оно подлеже Клајзеновом премештању дајући карбонилно једињење **B**.

У целом задатку можете давати одговоре без приказане стереохемије.







- 3.1** Нацртајте структурне формуле **A** и **B**. 8.0pt
- **A** представља нераздвојиву смесу *cis/trans* изомера.
 - **B** показује IR траку на 1726 cm^{-1} .

- 3.2** Нацртајте структурне формуле **C**, **D**, **E** и **F**. 16.0pt
- **D-F** су бицикличне структуре.

- 3.3** Одаберите тачан редослед одвијања корака за трансформацију **F** у **G**. 4.0pt

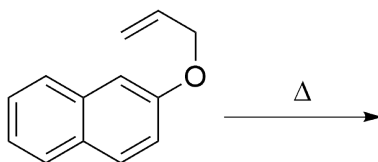
- 3.4** Нацртајте структурне формуле **G** и **H** (оба су спиро једињења). 8.0pt

- 3.5** Нацртајте структурну формулу интермедијера који настаје дејством *n*-BuLi у кораку **H** → **coerulescine (1)**. 5.0pt

Церулесцин (1) третирањем *N*-бромсукцинимидом (NBS) даје бром-дериват који при загревању са натријум-метоксидом у присуству бакар(I)-јодида даје **хорсфилин (I)** у приносу од 60%.

- 3.6** Одаберите тачну структуру једињења **I** која се слаже са следећим одабра- 5.0pt
ним $^1\text{H-NMR}$ подацима: δ 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** Када се алил-етар 2-нафтола загрева, долази до сигматропног премешта- 5.0pt
ња. Напишите структурну формулу главног производа који се може изо-
ловати из реакционе смеше.





(±)-Церулесцин

Део

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Грађење ими́на, затим реду́кција, па затим грађење ами́да
- ☐ Грађење ами́да, затим грађење ими́на, па реду́кција
- ☐ Реду́кција, затим грађење ами́да, па затим грађење ими́на

3.4 (8.0 pt)

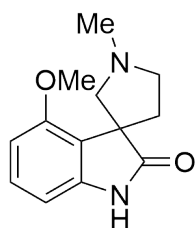
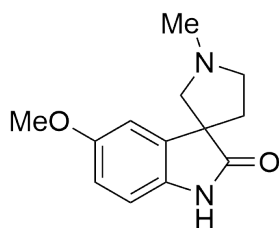
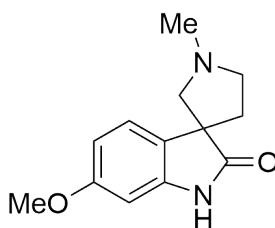
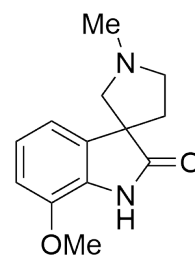
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

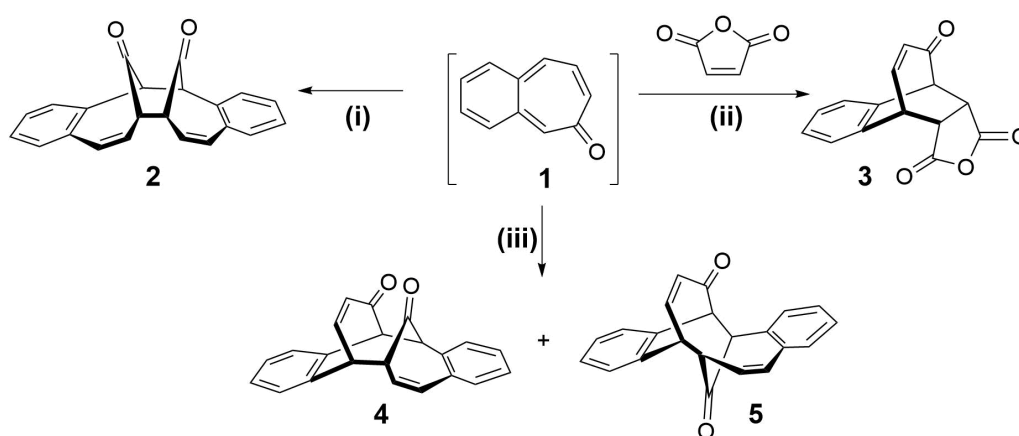
☐☐☐☐

3.7 (5.0 pt)



Симетрија је важна!

Постоје бројне реакције у органској хемији које се одвијају преко цикличних прелазних стања и које се могу класификовати као перцикличне реакције. Вудворд-Хофманова правила, која су осмислили Роберт Б. Вудворд и Роалд Хофман, користе се да би се објаснили стереохемијски аспекти и активациона енергија перцикличних реакција.



Вудворд-Хофманова правила				
Број електрона	Електроцикличне реакције		Циклоадиције	
	При загревању (Δ)	При озрачивању ($h\nu$)	При загревању (Δ)	При озрачивању ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	конротација (con)	дисротација	неповољно	повољно
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	дисротација (dis)	конротација	повољно	неповољно

4.1 Попуните табелу за реакције (i)–(iii) односно производе 2–5:

12.0pt

Постоје три изомерна бензотропон. Иако су изолована два изомера бензотропона, 3,4-бензотропон (1) још увек није изолован. Његова нестабилност се приписује *o*-хиноидној структури 1 код које не постоји секстет електрона у бензенском прстену.

4.2 Нацртајте структуре стабилних изомера бензотропона **A** (са 6 сигнала у ^{13}C -NMR спектру) и **B** (са 11 сигнала у ^{13}C -NMR спектру).

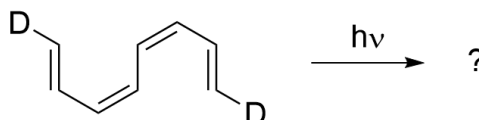
6.0pt



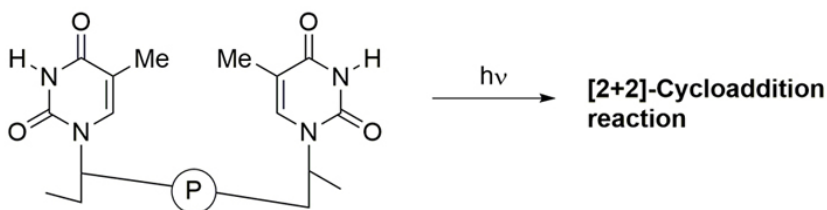
Q4-2

Serbian (Serbia)

- 4.3** Када се наведени тетраен озрачи, настају производи са три различите величине прстена, а који су дозвољени симетријским (Вудворд-Хофмановим) правилима. **Штиклирајте** тачан одговор у сваком реду. 6.0pt

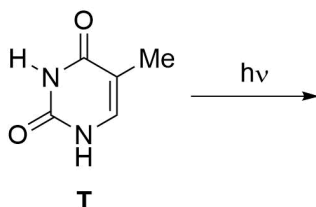


Prof. Dr. Aziz Sancar



Нобелова награда за хемију 2015. године је подељена између турског научника Азиза Санџара, шведског научника Томаса Линдала и америчког научника Пола Модрича за њихова истраживања механизма поправке ДНК. Пиримидинске базе у ДНК ланцима могу да подлегну фотохемијској **[2+2]-циклоадиционој реакцији** (видети слику горе) када UV светлост делује на кожу особе изазивајући оштећења ДНК, која на крају могу водити раку коже. Истраживања професора Азиза Санџара се баве механизмима поправке ДНК који се тичу оваквих оштећења.

Тимин (**T**) је једна од нуклеинских база која може да подлегне оваквој фотохемијској реакцији помоћу UV светлости. Претпоставимо да смо раствор слободног тимина озрачили UV светлошћу.

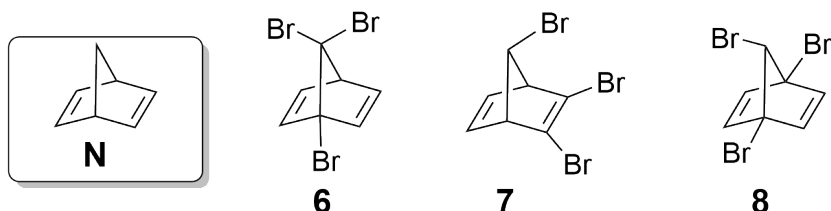


- 4.4** Узимајући у обзир стереохемију, **нацртајте** структуре **свих могућих производа** реакције насталих из два слободна молекула тимина (**T**). **Заокружите** једињење(једињења) које(која) је(су) хирално(хирална). Довољно је да нацртате само један енантиомер ако може да настане пар енантиомера. Узмите у обзир да само C=C везе учествују у овој реакцији. 16.0pt

Велики број халогенованих деривата норборнадиена (**N**) је описан у литератури. Међу трибром-



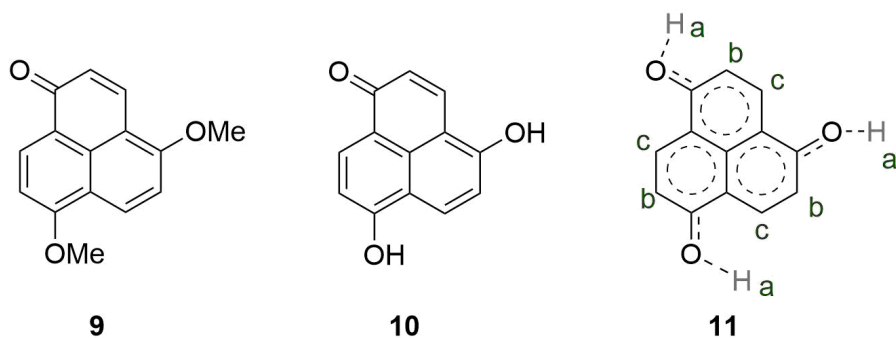
норборнадиенима ($C_7H_5Br_3$) постоји шест ахиралних (мезо) изомера. Три таква изомера (**6**, **7** и **8**) су приказана доле.



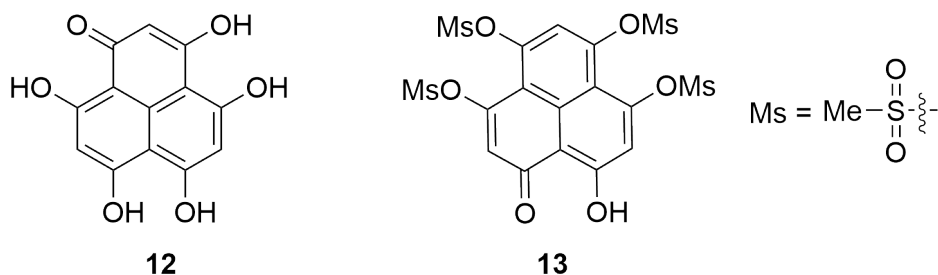
4.5 Колико сигнала очекујете у ^{13}C -NMR спектрима изомера **6**, **7** и **8**? Попуните 9.0pt
одговарајућа поља за одговоре.

4.6 **Нацртајте** структурне формуле преостала три ахирална (мезо) трибром-норборнадиена ($C_7H_5Br_3$), изомери **C**, **D** и **E**, допуњавајући структуре дате у кућицама. 9.0pt

NMR спектар етра **9** је сложен. Две $MeO-$ групе су различите, као и сви водоникови атоми на прстеновима. Међутим, NMR дифенола **10** је веома једноставан и могу се уочити само три типа протона (означени са а, b и c). Смислена упросечена хибридна резонанциона структура и њена симетричност су приказане структуром **11**.



4.7 Колико сигнала очекујете у ^{13}C - и 1H -NMR спектрима једињења **12** и **13**? 8.0pt



**Симетрија је важна!****Део****4.1** (12.0 pt)

Реакција	Производ	[? + ?]-циклоадиција	Δ или $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)**A****B**

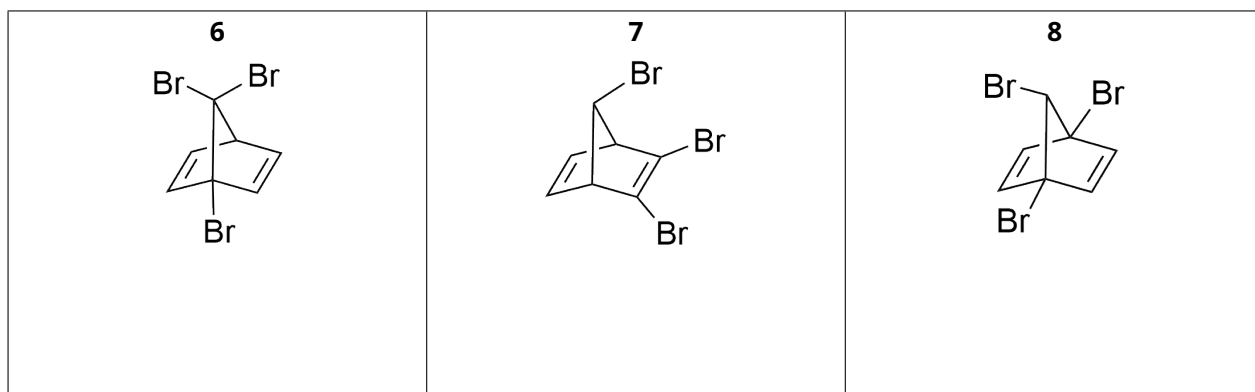
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

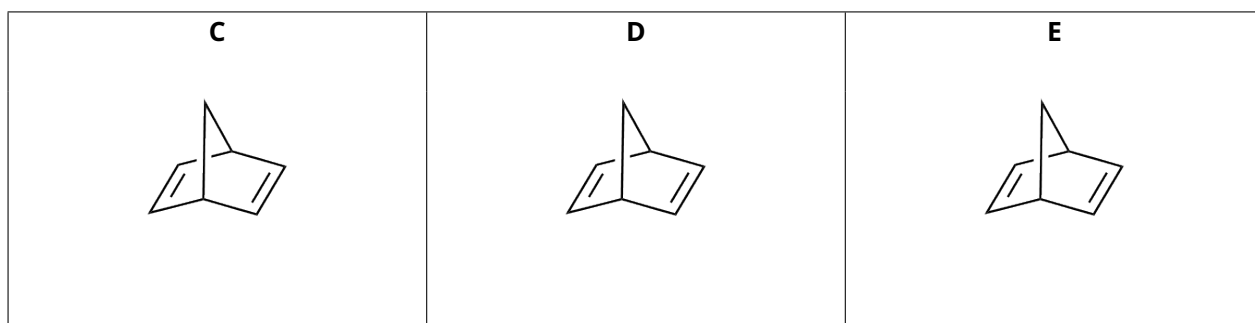
4.4 (16.0 pt)



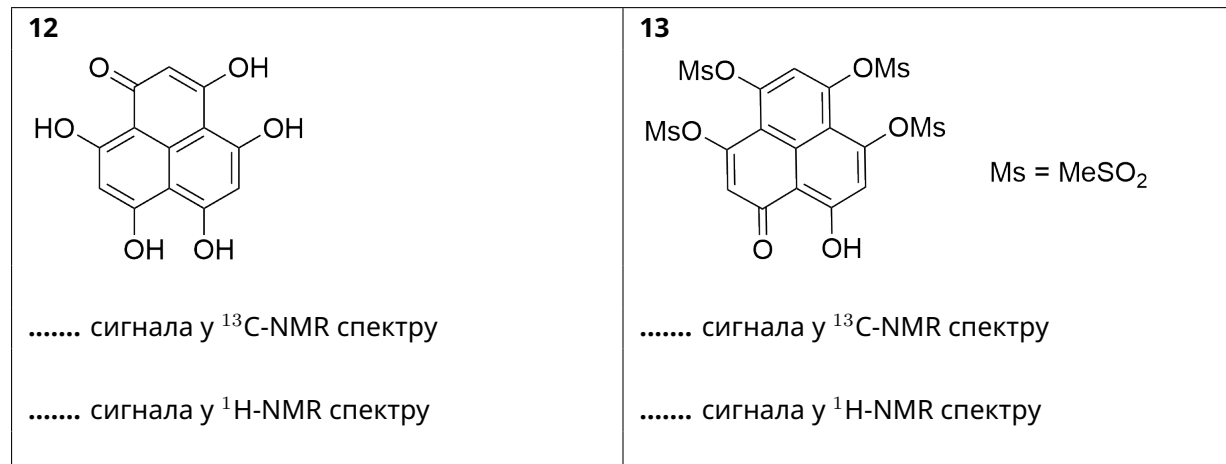
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



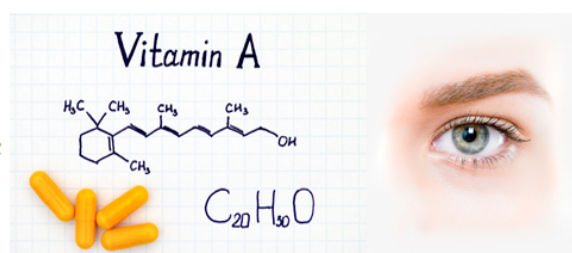
4.7 (8.0 pt)





Коња, шаргарепа, бета-каротен, витамин А, имунски систем, ВИД

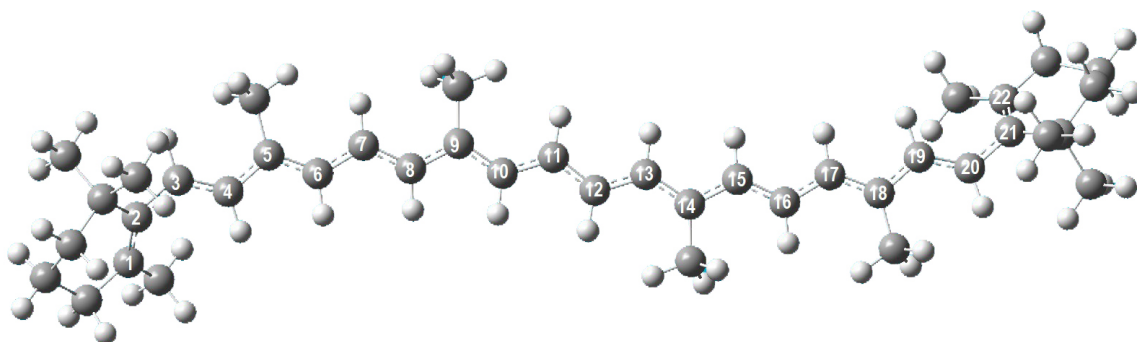
Део



Мевлана (Руми) је био велики мистик и суфи песник који је живео у Коњи у 13. веку. Индиректан допринос Коње хемији се огледа у томе да овај град производи 65% шаргарепе у Турској, а из шаргарепе се добија један од витамина (витамин А).

Шаргарепа је важан извор β -каротена који даје овом поврћу његову наранџасту боју. Ово једињење је црвенонаранџасти пигмент који се јавља у биљкама и воћу, а који је каротеноидни про-витамин витамина А. Он се преводи у витамин А, који је есенцијалан за нормалан раст и развој, функционисање имунског система и вида.

β -Каротен поседује продужени полиенски систем са 22 атома угљеника у ланцу. То је конјуговани π -систем у коме се смењују просте и двогубе везе. Експериментално одређена таласна дужина максимума апсорпције износи (λ_{max}) 455 nm. Претпоставимо да су све везе од C_1 до C_{22} у конјугацији. У молекулу постоје 22 π -електрона (Слика 1).



Слика 1. Лоптица-штапић приказ структуре β -каротена. Сиве и беле сфере представљају атоме угљеника и водоника, тим редом. Атоми угљеника означени бројевима припадају линеарном конјугованом делу π -система молекула.

Грубо апроксимирајући, електрони у $C-2p_z$ орбиталама, а које су нормалне на раван молекула, крећу се дуж целог молекула без међусобне интеракције. Понашају се као независне честице затворене у молекул које се крећу дуж x -осе у једној димензији. Овакво понашање π -електрона дозвољава да се они могу разматрати помоћу најједноставнијег модела који се назива модел **честица у једнодимензионалној кутији**.



Q5-2

Serbian (Serbia)

Таласна функција и енергије квантованих нивоа за електрон који се креће у једнодимензионалној кутији са бесконачним потенцијалним зидовима (бесконачној потенцијалној јами) су:

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

где је n квантни број, $n=1,2,3,4,\dots, \infty$, а L је димензија (дужина) кутије.

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

У две димензије, а у оквиру апроксимације модела независних честица, таласна функција се изражава као производ једнодимензионалних таласних функција, а енергија представља збир енергија једнодимензионалних функција. Енергетски нивои за дводимензионалну правоугаону кутију су:

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

где су n_x , n_y квантни бројеви, који имају позитивне целобројне вредности. L_x , L_y су димензије кутије у 2D моделу. Димензије су позитивни бројеви.

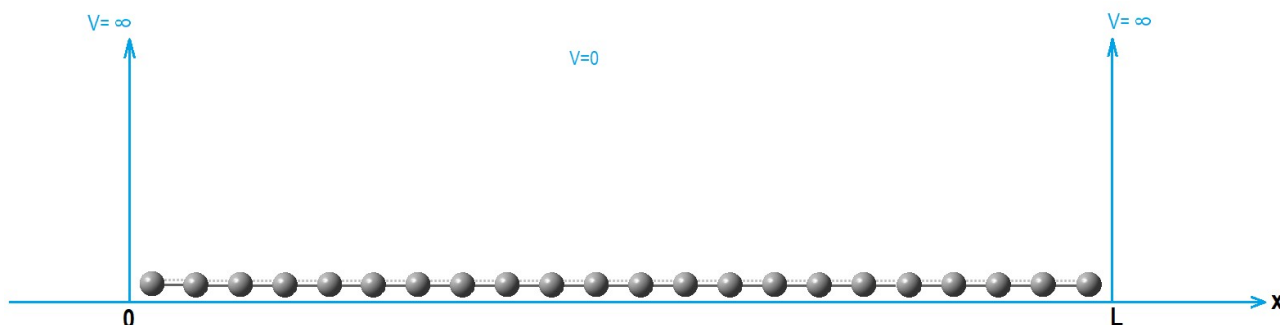
5.1 Која два од исказа датих доле су тачна? Штиклирајте само један одговор 13.0pt на листу за одговоре.

Молекул β -каротена је наранџаст јер:

- i) апсорбује у видљивом делу електромагнетног спектра.
- ii) НОМО $\rightarrow$ LUMO прелази се одигравају апсорпцијом IR фотона.
- iii) разлика у енергијама између 22. и 23. енергетског нивоа је једнака енергији IR фотона који одговара таласној дужини наранџасте боје.
- iv) апсорбује зелену/плаву светлост и пропушта црвену/жућу боју.
- v) апсорбује у UV-Vis делу спектра јер молекул нема укупни диполни момент.

Мада је то веома нереално, претпоставимо да је конјуговани део молекула линеаран и да га третирамо као да садржи честицу у једнодимензионалној кутији као што је приказано на слици 2. У овом случају дужина кутије се може приближно узети да износи $L=1,40 \times n_C$ (у Å), где је n_C број угљеникових атома у конјугованом делу молекула.

Користите ове информације да бисте одговорили на питања 5.2-5.6.



Слика 2. Шематски приказ конјугованог линеарног дела молекула сачињеног од угљеникових атома β -каротена у једнодимензионалној кутији димензије L .

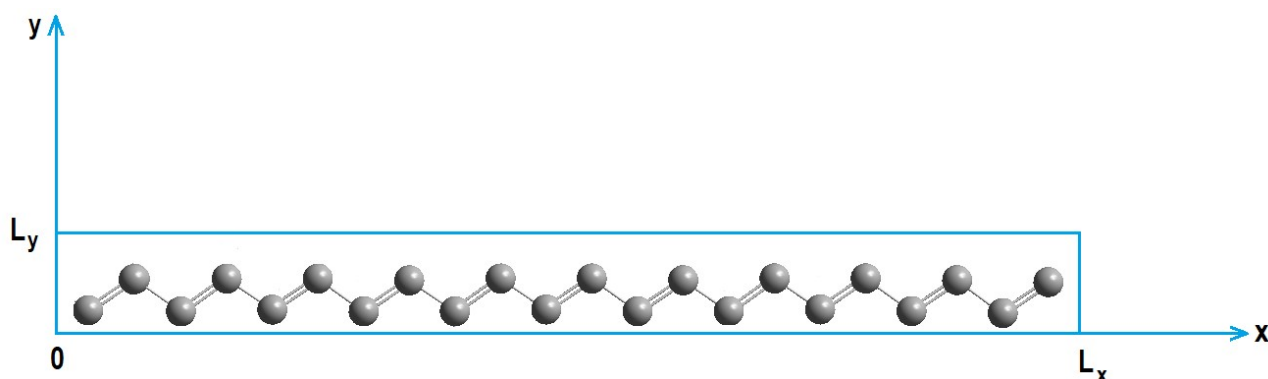


Q5-3

Serbian (Serbia)

5.2	Израчунајте енергије (у Ј) најнижа два енергетска нивоа.	13.0pt
5.3	Нацртајте таласне функције најнижа два енергетска нивоа са одговарајућим ознакама на x-оси.	15.0pt
5.4	Скицирајте дијаграм енергетских нивоа до $n = 4$ приказујући правилно њихово међусобно растојање.	8.0pt
5.5	Колико износи укупна π -енергија (у Ј) овог молекула?	12.0pt
5.6	Израчунајте таласну дужину (у nm) при којој се одиграва прелаз са највишег попуњеног енергетског нивоа на најнижи непопуњен.	10.0pt

Користите модел честице у дводимензионалној кутији да одговорите на питања 5.7–5.8.



Слика 3. Шематски приказ атома угљеника конјугованог система β -каротена у моделу дводимензионалне кутије.

Претпоставите да се конјуговани део молекула састоји од атома угљеника који су међусобно сви *trans* једни у односу на друге. Кретање π -електрона се посматра као да су они у дводимензионалној правоугаоној кутији димензија $L_x = 26,0 \text{ \AA}$, $L_y = 3,0 \text{ \AA}$ (слика 3).

5.7	Израчунајте енергије (у Ј) највишег попуњеног и најнижег непопуњеног енергетског нивоа, као и таласну дужину (у nm) апсорбоване светлости која би изазвала прелаз између ових нивоа.	17.0pt
5.8	Колико треба да износи вредност L_x (у $\text{\AA}$) да би молекул апсорбовао светлост таласне дужине која је експериментално одређена, $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$, ако се задржи да је L_y константно и износи $3,0 \text{ \AA}$. (Претпоставите да су вредности квантних бројева за HOMO и LUMO нивое исте као и у делу задатка 5.7.)	12.0pt



A5-1

Serbian (Serbia)

Коња, шаргарепа, бета-каротен, витамин А, имунски систем, вид

Део

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---|--|---|---|
| ☐ a) i и ii | ☐ b) i и iii | ☐ c) i и iv | ☐ d) i и v |
| ☐ e) ii и iii | ☐ f) ii и iv | ☐ g) ii и v | ☐ h) iii и iv |
| ☐ j) iii и v | ☐ k) iv и v | | |

5.2 (13.0 pt)

Израчунавање:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Израчунавање:

5.7 (17.0 pt)

Израчунавање:



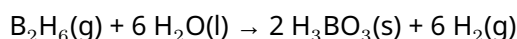
5.8 (12.0 pt)



Термодинамика примењена на међузвездано путовање

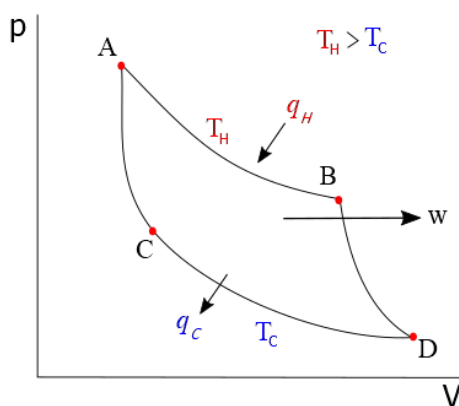
Део 1

У хипотетичком универзуму непозната количина диборана учествује у наведеној реакцији:



Претпоставите да је у овом хипотетичком универзуму $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ добијена у овој реакцији у потпуности сублимовала на 300 K. Потребна енергија за сублимацију је добијена кроз рад који се оствари у **једном циклусу** рада идеалне топлотне машине код које један мол моноатомског идеалног гаса пролази кроз циклус описан дијаграмом зависности притиска (p) од запремине (V) који је доле дат:

- A → B; изотермално реверзибилно ширење при везивању 250 J топлоте преносом (q_H) при 1000 K (T_H) из извора топлоте.
- B → D; реверзибилно адијабатско ширење.
- D → C; изотермално реверзибилно сабијање при температури од 300 K (T_C) при чему се ослобађа нека количина топлоте (q_C) и предаје хладњаку.
- C → A; реверзибилно адијабатско сабијање.

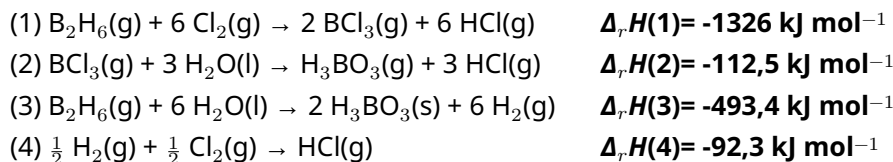


Након преноса топлоте, преостала енергија се троши као рад (w). Такође, q_H и q_C су у вези са T_C и T_H на следећи начин:

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

Ефикасност циклуса се може израчунати делећи рад који је извршен у току циклуса (w) са топлотом која је апсорбована у току циклуса (q_H).

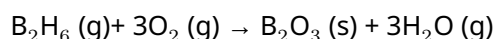
Дате су вам промене енталпија за следеће реакције при 300 K.



6.1	Израчунајте молску енталпију сублимације (у kJ mol^{-1}) за H_3BO_3 на 300 K.	5.0pt
6.2	Израчунајте $\Delta_r U$ (унутрашњу енергију) у kJ mol^{-1} на 300 K за реакције (2) и (4) дате горе (претпоставите да се све гасовите врсте понашају као идеални гасови у свакој од реакција).	12.0pt
6.3	Израчунајте укупни рад који изврши топлотна машина ($ w $) у J, као и укупну количину топлоте која се пренесе хладњаку ($ q_C $) у J.	6.0pt
6.4	Израчунајте ефикасност горе описане топлотне машине.	3.0pt
6.5	Израчунајте промену ентропије (ΔS) за процесе $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ приликом рада топлотне машине, у J K^{-1} .	6.0pt
6.6	Израчунајте промену Гибсове слободне енергије (ΔG) у J за процесе $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ приликом рада топлотне машине.	6.0pt
6.7	Израчунајте однос притисака у тачки А и тачки В у циклусу (стандардни притисак: 1 bar).	5.0pt
6.8	Израчунајте количину $\text{H}_2(\text{g})$ (у моловима) која настаје према реакцији да-тој на почетку задатка у току једног циклуса рада машине.	3.0pt

Део 2

Међузвездана путовања се могу остварити користећи диборан као ракетно гориво. Сагоревање диборана се одвија према једначини реакције датој доле:



Експеримент сагоревања диборана је изведен у затвореном суду запремине 100 L при различитим температурама, и забележени су услови при којима су успостављене равнотеже.



Q6-3

Serbian (Serbia)

	8930 K	9005 K
$B_2H_6(g)$	0,38 mol	0,49 mol
H_2O	0,20 mol	0,20 mol

Парцијални притисак $O_2(g)$ је одржаван на 1 bar у току свих експеримената. Претпостављајући да у овом хипотетичком универзуму $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависе од температуре, а да се стандардна моларна ентропија (S°) за $B_2O_3(s)$ не мења са притиском, те да се све гасовите врсте понашају као идеални гасови, и да све врсте остају у истој фази без распадања пре или после реакције, при свим температурама:

6.9 Израчунајте K_p (константе равнотеже изражене помоћу парцијалних притисака) при 8930 K и 9005 K. 8.0pt

6.10 Израчунајте $\Delta_r G^\circ$ за реакцију у $kJ\ mol^{-1}$ при 8930 K и 9005 K. (Ако нисте израчунали K_p , користите за K_p (8930 K) = 2, односно K_p (9005 K) = 0,5) 6.0pt

6.11 Израчунајте $\Delta_r G^\circ$ (у $kJ\ mol^{-1}$), $\Delta_r H^\circ$ (у $kJ\ mol^{-1}$) и $\Delta_r S^\circ$ (у $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$) за реакцију сагоревања на 298 K. (Ако нисте израчунали K_p , користите K_p (8930 K) = 2, односно K_p (9005 K) = 0,5) 6.0pt

6.12 Штиклирајте тачни одговор у табели одређујући да ли ће реакција сагоревања бити повољна или не на доле датим температурама T при стандардном притиску (1 bar). 8.0pt

6.13 Израчунајте $\Delta_f H^\circ$ ($kJ\ mol^{-1}$) и S° ($kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$) за $H_2O(g)$ користећи вредности у табели датој доле. ($\Delta_f H^\circ$ = енталпија настајања, S° = стандардна ентропија). (Ако нисте израчунали $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ за реакцију сагоревања, користите $\Delta H^\circ = 1000\ kJ\ mol^{-1}$, $\Delta S^\circ = 150\ J\ K^{-1}\ mol^{-1}$) 6.0pt

	$\Delta_f H^\circ$ (298 K)	S° (298 K)
$B_2H_6(g)$	36,40 $kJ\ mol^{-1}$	0,23 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$O_2(g)$	0,00 $kJ\ mol^{-1}$	0,16 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$
$B_2O_3(s)$	-1273 $kJ\ mol^{-1}$	0,05 $kJ\ mol^{-1}\ K^{-1}$



Термодинамика примењена на међузвездано путовање

Део

6.1 (5.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:

6.2 (12.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:

6.3 (6.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:



6.4 (3.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:

6.5 (6.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:

6.6 (6.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:



6.7 (5.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:

6.8 (3.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:



6.9 (8.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:



6.10 (6.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:

6.11 (6.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:



6.12 (8.0 pt)

	повољно	неповољно
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

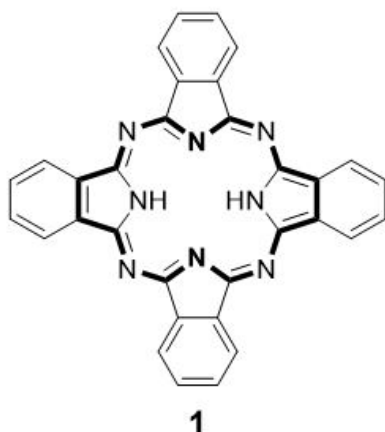
6.13 (6.0 pt)

Прикажите своја израчунавања:



Фталоцијанини

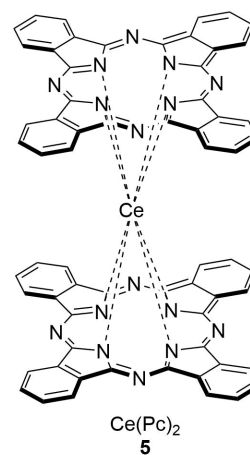
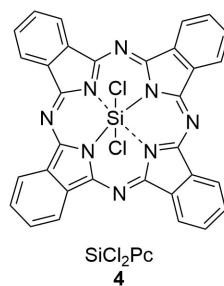
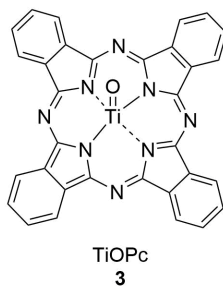
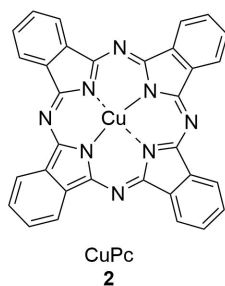
Део



*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Назив фталоцијанин (Pc) потиче од грчких речи “naphtha”, што значи камено уље, и “cyanine”, што значи тамноплаво. Турски научник Езер Бекароглу се може сматрати пиониром Pc хемије у Турској. Фталоцијанин без метала (**1**, H₂Pc) је велико планарно макроциклично једињење формуле (C₈H₄N₂)₄H₂.

- 7.1** Колико π -електрона се налази у подебљаном делу молекула H₂Pc у једињењу **1** које је приказано горе? 4.0pt





Рс који садрже један или два метална јона називају се металофталочијанини (МРс) и они могу бити различитих геометрија као што је приказано горе.

7.2 Попуните табелу на листу за одговоре вредностима координационих бројева централних јона за **2–5**. 8.0pt

7.3 Попуните табелу на листу за одговоре вредностима оксидационог броја за сваки метал (Cu, Ti и Ce) код **2, 3 и 5**. 6.0pt

7.4 Попуните табелу на листу за одговоре одговарајућим геометријама једињења **2–5**. 8.0pt

7.5 Попуните табелу на листу за одговоре магнетним особинама једињења **2–5**. 8.0pt

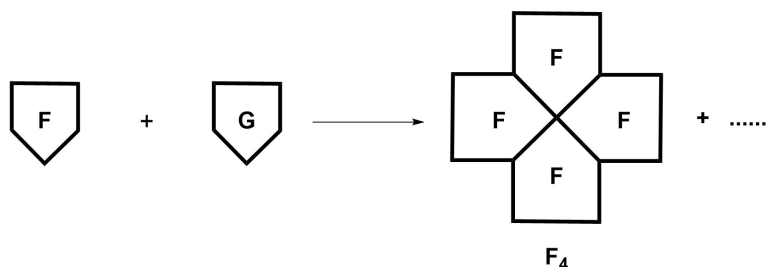
- Користите слово "**p**" за парамагнетичне, а слово "**d**" за дијамагнетичне особине.

7.6 Напишите електронску конфигурацију основног стања јона силицијума (Si) у једињењу **4** и одредите квантне бројеве за 2p електроне у основном стању. 14.0pt

Фталочијанин без метала (**1**, H₂Pc) се обично добија циклотетрамеризацијом фталонитрила. Рс који имају различите супституенте називају се асиметричним и могу се добити статистичком циклизацијом два различита фталонитрила. Ова метода није селективна и добија се смеша свих могућих изомера као производ.

7.7 Нацртајте производе који могу настати у статистичкој циклизацији користећи **F** и **G**. Ако постоје стереоизомери, означите их са *cis*- или *trans*-. 19.0pt

- **F** и **G** представљају два различита симетрична фталонитрила.
- Један од производа је **F₄**, приказан доле.
- Нацртајте остале производе на сличан начин као **F₄**.



Рс се користе као фотосензитизатори у фотодинамичкој терапији (PDT) рака услед јаке апсорпције у видљивом делу спектра и велике вредности моларних апсорпционих коефицијената. PDT се састоји од три најважније компоненте: **фотосензитизатор**, светлост и кисеоник. Ниједна од ових



компоненти није засебно токсична, али заједно иницирају фотохемијску реакцију која резултује грађењем цитотоксичног синглетног кисеоника ($^1\text{O}_2$) који може да уништи ћелије рака.

(мултиплицитет) $^1\text{O}_2$

- Мултиплицитет енергетског нивоа је дефинисан са $2S+1$
- Ако су два спина паралелна ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, а ако су два спина антипаралелна ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8	Нацртајте дијаграм молекулских орбитала (МО) за најниже синглетно стање молекулског кисеоника ($^1\text{O}_2$) и за то стање израчунајте ред везе. • Не постоје неспарени електрони у овом стању!	12.0pt
------------	--	--------

7.9	Ако таласна дужина светлости која је потребна да се побуди триплетни кисеоник у синглетни износи 1270 nm, израчунајте енергију (у kJ по молу) потребну за овај прелаз.	6.0pt
------------	---	-------



Фталоцијанини

Део

7.1 (4.0 pt)

Број π -електрона у H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Централни јон	Бакров јон	Титанов јон	Силицијумов јон	Церијумов јон
Координациони број				

7.3 (6.0 pt)

Метал у једињењима	2	3	5
Оксидациони број			

7.4 (8.0 pt)

Геометрија	Једињење
Октаедарска	
Правилна четворострана призма	
Квадратно пирамидална	
Квадратно планарна	



7.5 (8.0 pt)

Једињење	Магнетна особина
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

[illegible]



7.7 (19.0 pt)

Производи:



A7-4
Serbian (Serbia)

7.8 (12.0 pt)

МО дијаграм:

Ред везе:

7.9 (6.0 pt)

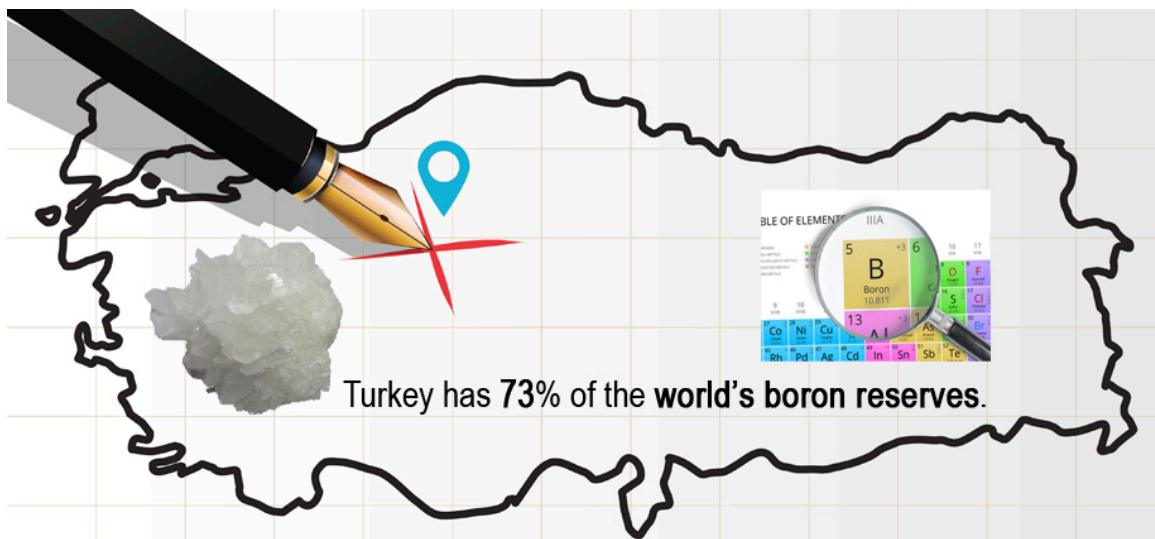
Прикажите своје израчунавање:

Енергија = kJ/mol



Једињења бора и складиштење водоника

Део



Натријум-борхидрид (NaBH_4) и амонијак-боран (BNH_6) су најпроучаванији материјали за складиштење водоника. У овом задатку упознаћете се са хемијом бора и коришћењем једињења бора као материјала за складиштење водоника.

Боракс ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) је минерал бора који производи компанија ETI Mining Company у Турској. NaBH_4 се може синтетисати редукцијом анхидрованог боракса помоћу металног натријума под високим притиском водоника и у присуству силицијум-диоксида на 700°C ; ово се назива Бајеров процес. У овом процесу, сав водоник се складишти у NaBH_4 . С друге стране, показано је да се амонијак-боран (BNH_6) може синтетисати у реакцији NaBH_4 и амонијум-сулфата у сувом тетрахидрофурану (THF) на 40°C (**Помоћ:** синтеза BNH_6 се мора изводити у дигестору јер се ослобађа запаљиви гас као један од производа). Док је NaBH_4 јонско једињење, амонијак-боран је Луисов кисело-базни адукт.

8.1 Напишите сређену једначину реакције синтезе NaBH_4 полазећи од анхидрованог боракса. 3.0pt

8.2 Напишите сређену једначину реакције синтезе амонијак-борана полазећи од NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Прикажите геометрију јона BH_4^- и молекула BNH_6 . 4.0pt

8.4 Израчунајте садржај (масени проценат, wt%) водоника у NaBH_4 и BNH_6 . 4.0pt

Водоник ускладиштен у оба једињења се може ослободити у реакцијама хидролизе у присуству одговарајућег катализатора на собној температури. Приликом хидролизе, 4, односно 3 мола гаса



H_2 се ослобађа из 1 мола NaBH_4 , односно BNH_6 , заједно са метаборатним анијонима који садрже В-О везе.

8.5 Напишите сређене једначине реакција хидролизе NaBH_4 и BNH_6 .

4.0pt

Један од најједноставнијих стабилних формалних бората је бор-триоксид (B_2O_3). Постоје виши борати, као што је $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, који су цикличне структуре које садрже В-О-везе. B_2O_3 је кисело једињење, лако реагује са водом и гради борну киселину (H_3BO_3). При високим температурама и притисцима B_2O_3 са амонијаком даје дводимензионални бор-нитрид, који има слојевиту структуру налик на графит, састављену од слојева са наизменично постављеним атомима В и N.

8.6 Напишите сређене једначине реакције синтезе борне киселине и бор-нитрида.

4.0pt

8.7 Нацртајте структурне формуле јона $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, борне киселине и једног дводимензионалног слоја бор-нитрида. **Помоћ:** прикажите барем 10 атома В у структури бор-нитрида.

6.0pt

Поред ових, бор-водоник (В-Н) једињења, која се називају борани, представљају важну класу једињења бора. Најједноставнији стабилан боран је диборан (B_2H_6), а многи виши борани се могу добити пиролизом диборана. Диборан се може синтетисати у реакцији замене бор-халогенида и неког извора хидрида.

8.8 Напишите сређену једначину реакције синтезе диборана који настаје у реакцији BF_3 и LiBH_4 . **Помоћ:** оба производа су једињења бора.

3.0pt

8.9 Прикажите геометрију молекула диборана. **Помоћ:** у молекулу не постоје В-В везе.

2.0pt

BH_3 (боран) је нестабилан и веома реактиван молекул. Услед тога није га могуће изоловати као BH_3 под обичним условима. Међутим, може се стабилизovati реакцијом са угљен-моноксидом при чему настаје боран-карбонил (BH_3CO), једињење које је адукт борана. Добијање BH_3CO игра важну улогу у хемији борана јер говори о могућем постојању молекула борана.

8.10 Нацртајте Луисове структуре (приказати електронске парове и формалне шарже) молекула BH_3CO .

3.0pt

8.11 Која од изјава датих на листу за одговоре важи за С—О везу у молекулу CO кад се веже за BH_3 ? Штиклирајте кућицу испред тачног одговора.

2.0pt

Боразин представља цикличну структуру код које постоје једноструко и двоструко везане јединице В—N и атоми водоника који су везани за те јединице, а чија је молекулска формула $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$, при чему је боразин изоструктуриран са бенzenом. Боразин се може синтетисати путем двокорачног поступка који укључује синтезу симетрично трисупституисаног хлор-деривата боразина ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$) у реакцији амонијум-хлорида и бор-трихлорида, па затим редукцију $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ помоћу LiBH_4 у THF-у.



8.12 Напишите сређене једначине реакција двокорачне синтезе боразина полазећи од амонијум-хлорида у THF-у (тетрахидрофуран). **Помоћ:** THF стабилизује један од производа градећи са њим Луисов кисело-базни адукт. 4.0pt

8.13 Нацртајте структурне формуле боразина и његовог симетрично трисупституисаног хлор-деривата. 4.0pt

Катализатори су супстанце које убрзавају реакције на тај начин што се реакције одвијају реакционим путем ниже енергије. Каталитичка активност се одређује бројем обрта (turnover frequency, TOF), који се израчунава дељењем броја молова производа са бројем молова активног катализатора и временом ($\text{TOF} = \text{количина (mol) производа} / (\text{количина (mol) катализатора} \times \text{време})$). Изведена је хидролиза BNH_6 помоћу 10,0 mL воде која садржи 100,0 mM BNH_6 и 5,0 mg катализатора CuPt/C (наночестице легуре CuPt нанесене на активни угаљ; катализатор садржи 8,2 масени % атома Pt). Током 5 минута ослободило се 67,25 mL гасовитог водоника.

8.14 Полазећи од тога да се каталитичка реакција одиграла под нормалним условима (1 atm и 273,15 K), израчунајте TOF (min^{-1}) за CuPt/C катализатор у односу само на атоме Pt при хидролизи BNH_6 на основу запремине водоника који је настао. 4.0pt

Детаљном кристалографском анализом синтетисаних наночестица легуре Cu_xPt_y (индекси представљају молске односе атома у легури) утврђено је да је површински центрирана кубна (fcc) јединична ћелија изграђена од атома Pt а да су атоми Pt на странама fcc јединичне ћелије замењени атомима Cu. На основу ових информација, одговорите на следећа питања.

8.15 Одредите састав наночестица легуре израчунавајући x и y у легури Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 Скицирајте описану јединичну ћелију кристала наночестица легуре Cu_xPt_y приказујући смештај атома у јединичној ћелији. 2.0pt

8.17 Друга легура има састав Cu_2Pt_1 . Претпоставите да и ова легура поседује fcc јединичну ћелију дужине ивице 380 pm, при чему су атоми Cu и Pt насумично распоређени. Израчунајте густину ове легуре у g/cm^3 . 4.0pt



Једињења бора и складиштење водоника

Део

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)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	борна киселина	бор-нитрид



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**8.11** (2.0 pt)

- ☐ Веза се продужава јер постоји π -повратно донирање од BH_3 на CO .
- ☐ Веза постаје дужа је CO донира π -везивне електроне BH_3 .
- ☐ Нема промене дужине или је она веома мала јер CO углавном донира своје невезивне електроне BH_3 .
- ☐ Веза се скраћује се јер CO донира π^* -антивезивне електроне 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)



A8-6
Serbian (Serbia)





Одређивање јона тешких метала

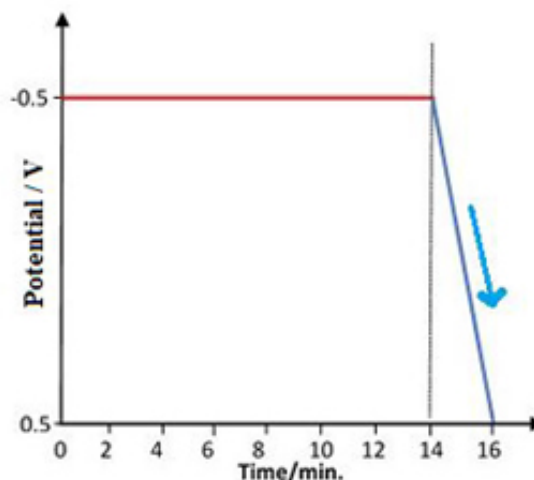
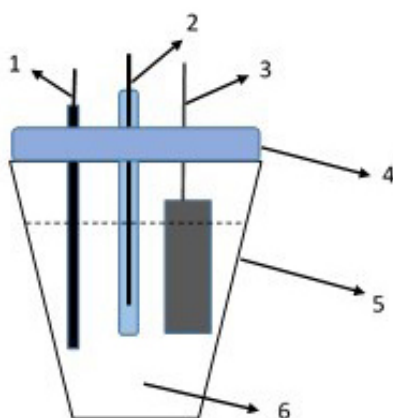
Део

За одређивање јона тешких метала у базену са отпадном водом неке фабрике, извршени су следећи кораци од стране аналитичара који ради на 298 K:

Корак 1) Узорци од 10 mL узети са пет различитих места базена отпадне воде помешани су међусобно у чаши од 100 mL и мешање је настављено током 5 минута на магнетној мешалици.

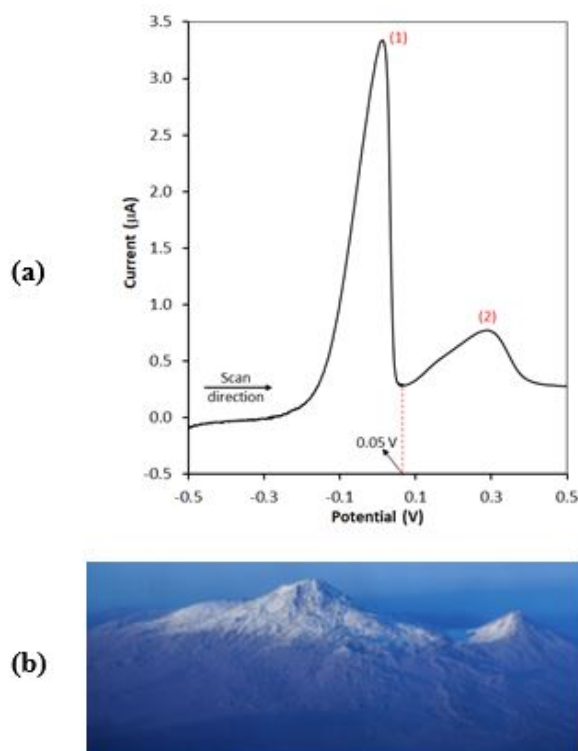
Корак 2) Узорак од 10 mL раствора је узет из чаше од 100 mL и додато је 142 mg Na_2SO_4 уз мешање, а затим је све пренето у ћелију са три електроде као што је приказано на слици 1a. У овој електрохемијској ћелији жица од Pt, Ag/AgCl (3 M KCl) електрода, и фолија од Pt су служиле као радна, референтна и помоћна електрода, тим редом.

Корак 3) Ове електроде су повезане са потенциостатом и константни потенцијал од $-0,50\text{ V}$ у односу на Ag/AgCl је одржаван током 14 минута, као што је приказано на слици 1b (хоризонтална линија). Претпоставља се да је 14 минута било довољно да се заврше све очекиване електрохемијске реакције.



Слика 1. а) Дизајн електрохемијске ћелије; 1) Радна електрода (жица од Pt), 2) референтна електрода (Ag/AgCl, 3 M KCl), 3) помоћна електрода (фолија од Pt), 4) поклопац ћелије, 5) електрохемијска ћелија, 6) узорак раствора запремине 10 mL. **б)** Промена потенцијала у функцији времена. у-оса: потенцијал/V у односу на Ag/AgCl, x-оса: време/min.

Корак 4) Електроде су испране дестилованом водом, па стављене у другу електрохемијску ћелију која је садржавала 10 mL раствора H_2SO_4 концентрације 0,1 M, а потенцијал је мењан од $-0,50$ до $+0,50\text{ V}$ као што је приказано на слици 1b (опадајућа линија током 2 min). Зависност јачине струје од потенцијала у току овог корака је приказана на слици 2a, која личи на одличан поглед на планину Арарат (*Ağrı Dağı*), која представља највишу планину у Турској (слика 2b).

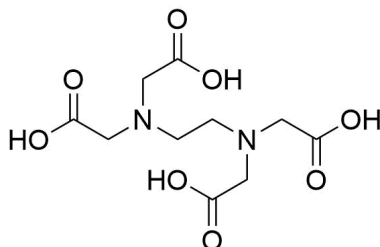


Слика 2. а) Промена јачине струје при промени потенцијала радне електроде у 0,1 М раствору H_2SO_4 након одржавања константног потенцијала од $-0,50\text{ V}$ у узорку од 10 mL отпадне воде, а што је приказано на слици 1b (хоризонтална линија). у-оса: јачина струје/ μA , x-оса: потенцијал/V у односу на Ag/AgCl, б) Поглед на врхове Велики Арарат и Мали Арарат.

Корак 5) Други узорак од 10 mL раствора који је припремљен у *кораку 1* је обрађен као у *корацима 2 и 3*, тим редоследом. Електроде су испране дестилованом водом и стављене у 10 mL 0,1 М раствора H_2SO_4 . Затим је потенцијал радне електроде одржаван константним на $+0,05\text{ V}$ током 14 min. Претпоставља се да је 14 минута довољно да се одиграју све очекиване електрохемијске реакције.

Корак 6) Након изведеног *корака 5*, раствор из електрохемијске ћелије је стављен у одговарајућу пећницу на $150\text{ }^\circ\text{C}$ да у потпуности упари, при чему је добијен суви остатак.

Step 7) Раствор запремине 5 mL етилендиаминтетрасирћетне киселине (EDTA , H_4Y) (слика 3) је додат на чврсти остатак добијен у *кораку 6* и промућкан да се раствори остатак. Познато је да је 1 mL раствора EDTA еквивалентан са 3,85 mg BaCO_3 . Тада је pH вредност раствора подешена на 10,0. Вишак EDTA је отитрован стандарним раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ концентрације 0,0010 M, при чему је утрошено 95,60 mL раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ до постизања завршне тачке.

Слика 3. Структурна формула EDTA (H_4Y).

- У води засићеној H_2S , равнотежна концентрација $[H_2S]$ износи 0,1 М.
- $K_{sp}(NiS) = 4,0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1,0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9,6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1,3 \times 10^{-14}$

Реакција	E° / V (на 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 Шта од наведеног се може узети за пик 1, односно пик 2 на слици 2a? **Штиклирајте** кућицу код тачног одговора на листу за одговоре. 5.0pt

9.2 Који од наведених исказа би био тачан ако би се уместо потенцијала од -0,5 V применио потенцијал од -1,2 V у првом кораку (хоризонтална линија) на слици 1b? **Штиклирајте** кућицу код тачног одговора на листу за одговоре. 5.0pt

9.3 **Израчунајте** брзину промене потенцијала у mV/s на 298 K на основу пода-така на слици 2a. 8.0pt

Потенцијал наведене ћелије је измерен и износи 0,437 V.

$Pt, H_2(0,92 \text{ bar}) | HCl(1,50 \times 10^{-2} M), AgCl(\text{засићен}) | Ag$

9.4 **Израчунајте** стандарни електродни потенцијал (V) за полућелију $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ на 298 K. 16.0pt
Опаска: Треба да прикажете свој рад.

9.5 Која од изјава је главни смисао извођења *корака 5* у току анализе? **Штиклирајте** кућицу поред тачног одговора на листу за одговоре. 5.0pt



Q9-4

Serbian (Serbia)

- | | | |
|-----|---|--------|
| 9.6 | Напишите укупне јонске једначине комплексирања и ретитрације у <i>кораку</i> 7 на листу за одговоре. | 6.0pt |
| 9.7 | Израчунајте концентрацију Ni^{2+} у mg/L у отпадној води фабрике. <i>Опска:</i> Треба да прикажете свој рад. | 25.0pt |
| 9.8 | Израчунајте минималну вредност pH када почиње таложење јона Ni^{2+} из раствора добијеног у <i>кораку</i> 5 који је засићен H_2S провођењем гасовитог водоник-сулфида. Ако нисте могли да решите део задатка 9.7 , користите <i>узорак концентрације</i> 20 mg/L Ni^{2+} за овај део задатка. <i>Опска:</i> Треба да прикажете свој рад. | 30.0pt |

**Одређивање јона тешких метала****Део****9.1** (5.0 pt)

- ☐ Пик 1: електрохемијска редукција Ni / пик 2: електрохемијска редукција Cu
- ☐ Пик 1: електрохемијска редукција Cu / пик 2: електрохемијска редукција Ni
- ☐ Пик 1: електрохемијска редукција Ni / пик 2: електрохемијска оксидација Cu
- ☐ Пик 1: електрохемијска оксидација Ni / пик 2: електрохемијска оксидација Cu
- ☐ Пик 1: електрохемијска оксидација Cu / пик 2: електрохемијска оксидација Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ издвајање NO
- ☐ издвајање NO₂
- ☐ издвајање азота
- ☐ издвајање кисеоника
- ☐ издвајање водоника

9.3 (8.0 pt)

Прикажите своје израчунавање:

Брзина промене потенцијала = mV/s

**9.4** (16.0 pt)

Прикажите своје израчунавање:

Стандарни електродни потенцијал = V

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Превлачење жице од Pt слојем легуре Ni-Cu.
- ☐ Превлачење жице од Pt слојем Ni.
- ☐ Електрохемијско скидање (стрипинг) и Cu и Ni са жице од Pt која је превучена Cu-Ni легуром у раствор.
- ☐ Електрохемијско скидање (стрипинг) Cu са жице од Pt која је превучена Cu-Ni легуром у раствор.
- ☐ Електрохемијско скидање (стрипинг) Ni са жице од Pt која је превучена Cu-Ni легуром у раствор.

9.6 (6.0 pt)

Комплексирање:

Ретитрација:





9.7 (25.0 pt)

Прикажите своје израчунавање:

Концентрација Ni^{2+} : mg/L:



9.8 (30.0 pt)

Прикажите своје израчунавање:

Најнижа рН вредност: