



## Splošna navodila



- Uporabljam samo pisalo. Kalkulator naj bo neprogramabilen.
- Ta teoretični test vsebuje (brez splošnih navodil) **63 strani**.
- Test ima **9 nalog**.
- Za reševanje imaš na voljo **5 ur** časa.
- **Začni**, ko dobiš ukaz **START**.
- Vse rešitve vpisuj s pisalom v ustrezne okvirčke na **listih za odgovore**. Če potrebuješ pomožni papir, uporabi za to zadnje strani listov z nalogami testa. Rešitve, ki bodo napisane zunaj okvirčkov za odgovore, ne bodo upoštevane.
- Vse izračune vpisuj v ustrezne okvirje. Vse točke pri nalogi boš dobil-a samo, če bo prikazan izračun.
- Nadzornik te bo opozoril **30-minut** pred ukazom Stop.
- Po ukazu **STOP moraš takoj prenehati** z delom. V nasprotnem primeru bo test anuliran.
- Če je potrebno, lahko za razjasnitve zahtevaš uradno angleško verzijo testa.
- Svojega prostora ne zapuščaj brez dovoljenja. Če potrebuješ karkoli (kalkulator preneha delovati, moraš na WC in podobno), dvigni roko in počakaj, da pride nadzornik.

**SREČNO!**

# Theory IChO 2020



**G0-2**  
Slovenian (Slovenia)

## Naloge & Ocene

Naloga št.	Naslov	Točke	% testa
<b>1</b>	Dve turški lepotici: vanska in ankarska mačka	<b>24</b>	<b>8</b>
<b>2</b>	Zgodba reaktivnega intermediata	<b>77</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	(±)-Coerulescin	<b>51</b>	<b>8</b>
<b>4</b>	Simetrija je pomembna!	<b>66</b>	<b>10</b>
<b>5</b>	Konya, korenček, beta-karoten, vitamin-A, imunski sistem, vid	<b>100</b>	<b>14</b>
<b>6</b>	Termodinamika medzvezdnega potovanja	<b>80</b>	<b>12</b>
<b>7</b>	Ftalocianini	<b>85</b>	<b>12</b>
<b>8</b>	Spojine bora in shranjevanje vodika	<b>58</b>	<b>14</b>
<b>9</b>	Kvantifikacija ionov težkih kovin	<b>100</b>	<b>12</b>
<b>TOTAL</b>		<b>641</b>	<b>100</b>



## Avtorji

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*



## Fizikalne konstante in enačbe

Avogadrovo število	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Boltzmannova konstanta	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Splošna plinska konstanta	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Hitrost svetlobe	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Planckova konstanta	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Faradayeva konstanta	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Masa elektrona	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Standardni tlak	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmosferski tlak	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Ničla Celzijeve skale	273.15 K
1 pikometer (pm)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 nanometer (nm)	$10^{-9} \text{ m}$
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ amu} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Osnovni naboj elektrona	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Splošna plinska enačba	$PV = nRT$



## Fizikalne konstante in enačbe

Entalpija	$H = U + PV$
Prosta entalpija (Gibbsova energija)	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Entropijska sprememba	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$ , kjer je $q_{rev}$ toplota pri reverzibilnem procesu
Entropijska sprememba	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (za izotermno ekspanzijo idealnega plina)
Nernstova enačba	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Energija fotona	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Integrirani hitrostni zakon	
Ničelni red reakcije	$[A] = [A]_0 - kt$
Prvi red reakcije	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
Drugi red reakcije	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Arrheniusova enačba	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Enačba premice	$y = mx + n$
Lambert-Beerov zakon	$A = \varepsilon lc$

# Theory IChO 2020



# G0-6

Slovenian (Slovenia)

## Periodni sistem elementov

1																18	
1 H 1.008	2 Be 9.01	atomic number Symbol atomic weight												2 He 4.003			
3 Li 6.94	4 Mg 24.31	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17			
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 Hf 178.5	72 Ta 180.9	73 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 -

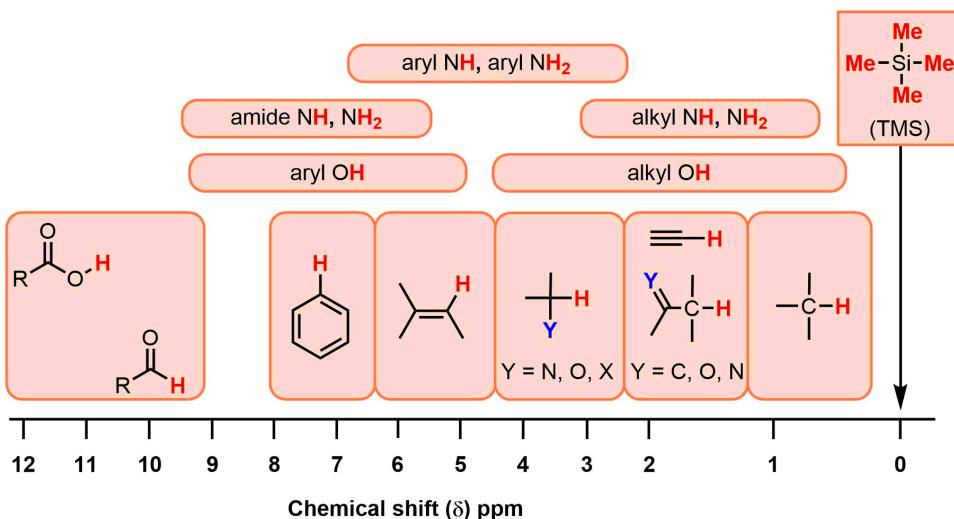


Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry



## <sup>1</sup>H-NMR kemski premiki

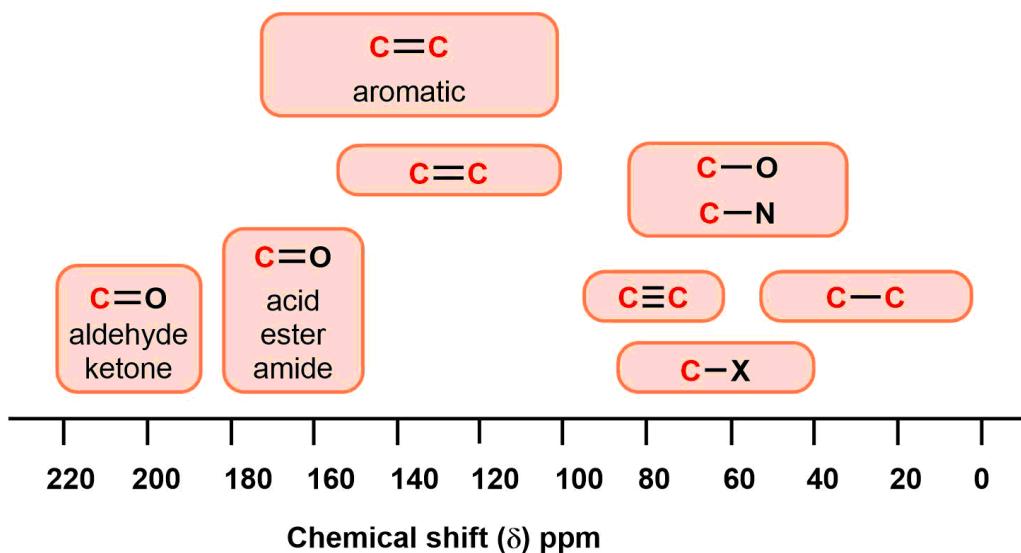


## Tipične sklopitvene konstante

<p><b>geminal</b> <math>^2J = 0</math> Hz (homotopni vodiki)</p>	<p><b>geminal</b> <math>^2J = 2-15</math> Hz (diastereotopni vodiki)</p>	<p><b>vicinal</b> <math>^3J = 6-8</math> Hz</p>
<p><b>vicinal</b> <math>^3J = 2-12</math> Hz (odvisen od diedralnega kota)</p>	<p><b>cis</b> <math>^3J = 7-12</math> Hz</p>	<p><b>trans</b> <math>^3J = 12-18</math> Hz</p>
<p><b>geminal</b> <math>^2J = 0.5-3</math> Hz</p>	<p><b>alilni</b> <math>^3J = 3-11</math> Hz (odvisen od diedralnega kota)</p>	<p><math>^3J = 6-9</math> Hz (orto) <math>^4J = 1-3</math> Hz (meta) <math>^5J = 0-1</math> Hz (para)</p>



<sup>13</sup>C-NMR kemijski premiki





## IR Absorpcijske frekvence

Functional Group	Type of Vibration	Absorption Region ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensity
<b>Alcohol</b>			
O-H	(stretch, H-bonded)	3600–3200	strong, broad
	(stretch, free)	3700–3500	strong, sharp
C-O	(stretch)	1150–1050	strong
<b>Alkane</b>			
C-H	stretch	3000–2850	strong
	bending	1480–1350	variable
<b>Alkene</b>			
=C-H	stretch	3100–3010	medium
	bending	1000–675	strong
C=C	stretch	1680–1620	variable
<b>Alkyl Halide</b>			
C-F	stretch	1400–1000	strong
C-Cl	stretch	800–600	strong
C-Br	stretch	600–500	strong
C-I	stretch	500	strong
<b>Alkyne</b>			
C-H	stretch	3300	strong, sharp
C≡C	stretch	2260–2100	variable, not present in symmetrical alkynes



## IR Absorption Frequency Table

<b>Amine</b>			
N-H	stretch	3500–3300	medium (primary amines have two bands; secondary amines have one band, often very weak)
C-N	stretch	1360–1080	medium-weak
N-H	bending	1600	medium
<b>Aromatic</b>			
C-H	stretch	3100–3000	medium
C=C	stretch	1600–1400	medium-weak, multiple bands
<b>Carbonyl</b>			
C=O	stretch	1820–1670	strong
<b>Acid</b>			
C=O	stretch	1725–1700	strong
O-H	stretch	3300–2500	strong, very broad
C-O	stretch	1320–1210	strong
<b>Aldehyde</b>			
C=O	stretch	1740–1720	strong
C-H	stretch	2850–2820 & 2750–2720	medium, two peaks
<b>Amide</b>			
C=O	stretch	1690–1640	strong
N-H	stretch	3500–3100	unsubstituted have two bands
	bending	1640–1550	

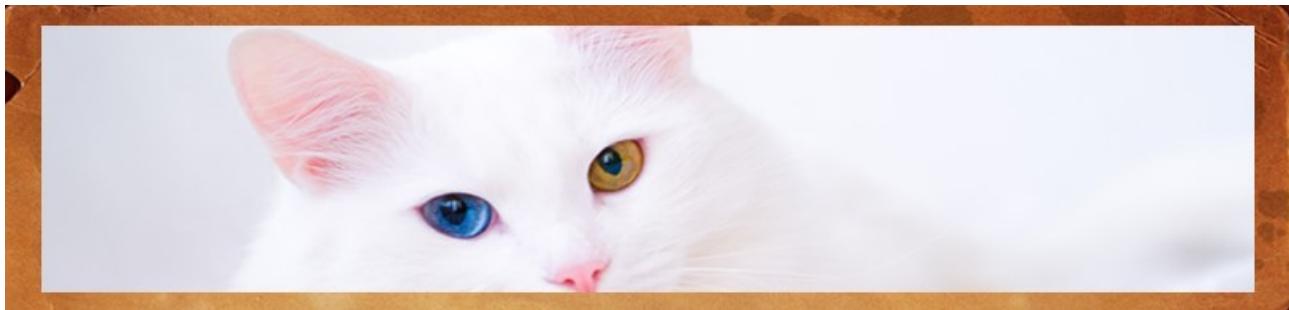


## IR Absorption Frequency Table

<b>Anhydride</b>			
C=O	stretch	1830–1800 & 1775–1740	two bands
<b>Ester</b>			
C=O	stretch	1750–1735	strong
C–O	stretch	1300–1000	two bands or more
<b>Ketone</b>			
acyclic	stretch	1725–1705	strong
cyclic	stretch	3-membered - 1850	strong
	stretch	4-membered - 1780	strong
	stretch	5-membered - 1745	strong
	stretch	6-membered - 1715	strong
	stretch	7-membered - 1705	strong
$\alpha, \beta$ -unsaturated	stretch	1685–1665	strong
conjugation moves absorptions to lower wavenumbers			
aryl ketone	stretch	1700–1680	strong
<b>Ether</b>			
C–O	stretch	1300–1000 (1150–1070)	strong
<b>Nitrile</b>			
C≡N	stretch	2260–2210	medium
<b>Nitro</b>			
N–O	stretch	1560–1515 & 1385–1345	strong, two bands



## Dve turški lepotici: vanska in ankarska mačka

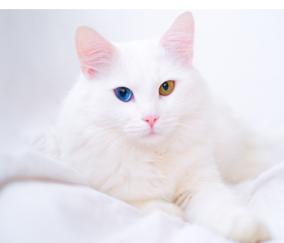


Najlepša med mačkami, čistokrvna vanska mačka, živi samo v kotlini okrog jezera Van. Druga endemska mačka je ankarska ali angorska mačka. Za njih je značilno, da imajo vsako oko drugačne barve.

Van cat



Ankara cat



*Nepeta cataria* (catnip)

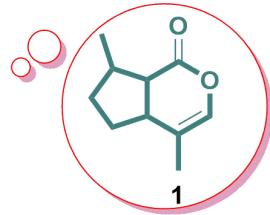


Kot ljudje se tudi mačke včasih vznemirijo in ujezijo. Ljudje postanejo srečni zaradi melatonina, pri mačkah pa se stres zmanjša in postanejo srečne zaradi naravne spojine nepetalaktona. To je organska spojina, ki so jo izolirali iz mačje mete (*Nepeta cataria*), ki deluje kot atraktant. Nepetalakton je biciklična monoterpenoidna spojina z desetimi C-atomi, derivat izoprena, z dvema kondenziranimi obročema: ciklopentana in laktona.

Cat eating catnip in the garden



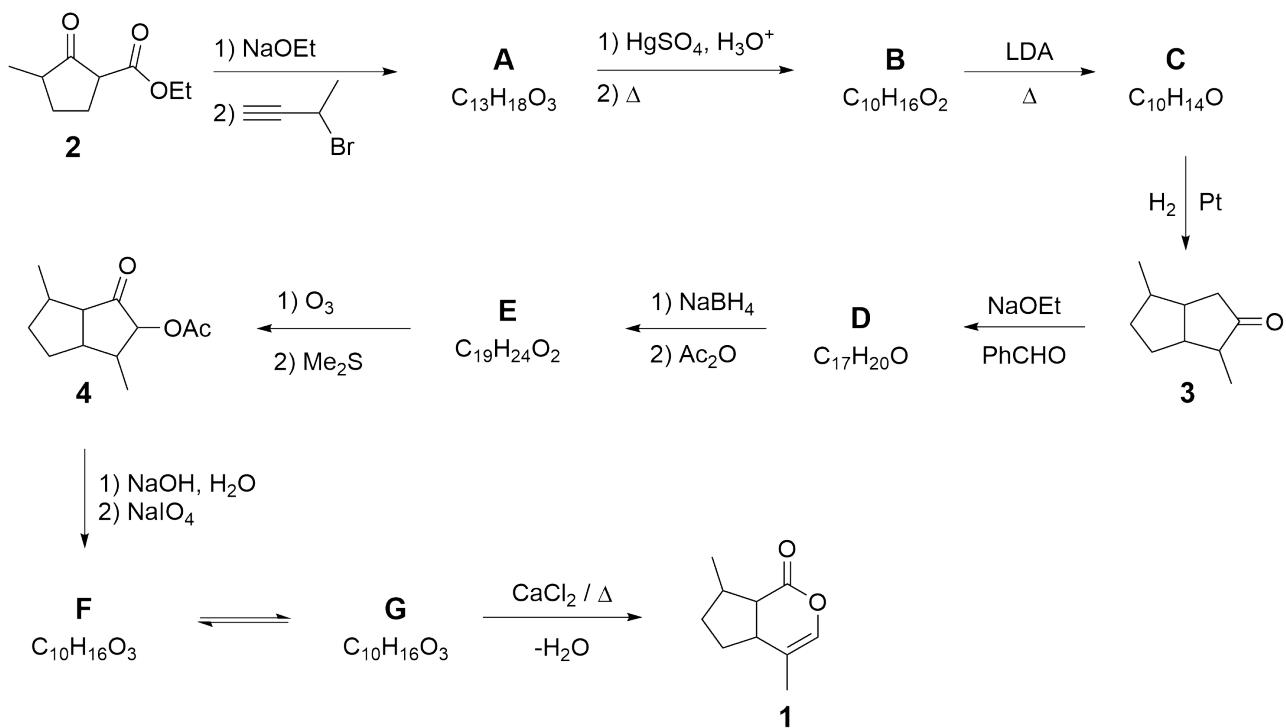
Cat's dream



Nepetalactone



**Totalna sinteza nepetalaktona:**



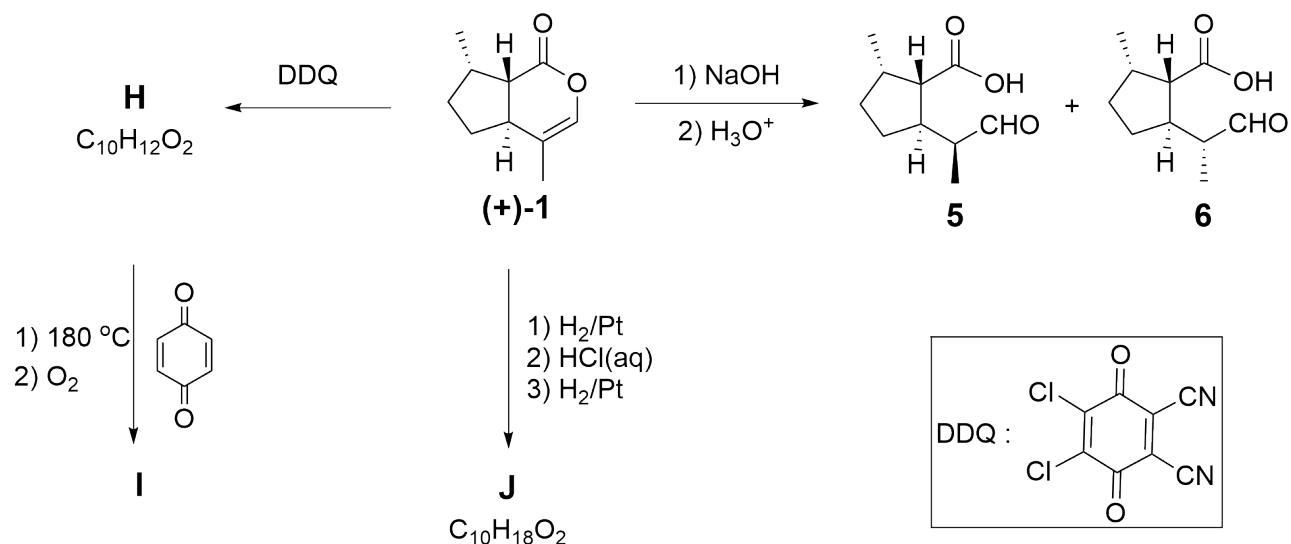
**1.1** V zgornji shemi je prikazana totalna sinteza nepetalaktona. Nariši strukture spojin **A–G**, brez stereokemijskih detajlov. 14.0pt

**Namigi:**

- Spojina **A** ima v IR spektru močan in oster absorpcijski vrh pri  $3300 \text{ cm}^{-1}$ .
- Spojine **A**, **B** in **F** so monociklične, **C**, **D**, **E** in **G** pa biciklične.
- Spojina **F** ima v  $^1\text{H-NMR}$  spektru en doublet pri  $\sim 9.8 \text{ ppm}$ .



Reakcije nepetalaktona:



Zgornja shema prikazuje nekaj reakcij enantiomerno čistega izomera nepetalaktona **1**. Trije reakcijski produkti (**5**, **6** in **J**) se uporabljajo kot repelenti za insekte.

**1.2** Kakšne vrste izomera sta **5** in **6**? Odkljukaj ustreznih okvirčka na listu za odgovore. 4.0pt

Reakcija spojine **1** z DDQ daje močno konjugirano spojino **H**. Termična reakcija spojine **H** s *p*-kinonom daje spojino **I** z molsko maso 226.28 g/mol.

**1.3** Nariši strukture spojin **H**, **I**, in **J** ter prikaži stereokemijo. 6.0pt

**Namigi:**

- Pri nastajanju spojine **I** potekajo zaporedne periciklične reakcije in oksidacija (zaradi prisotnosti  $\text{O}_2$ ). Pri tem se sprošča tudi dobro znan plin.
- Spojina **J** ima v IR spektru močan in zelo širok absorpcijski trak med 3300 in  $2500 \text{ cm}^{-1}$ .



**Dve turški lepotici: vanska in ankarska 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>	



**1.2** (4.0 pt)

- Enantiomera
- Diastereoizomera
- Identični spojini
- Stereoizomera

**1.3** (6.0 pt)

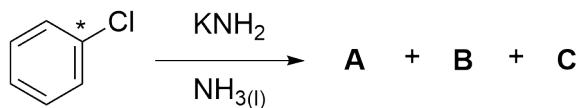
<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	



## Zgodba reaktivnega intermediata

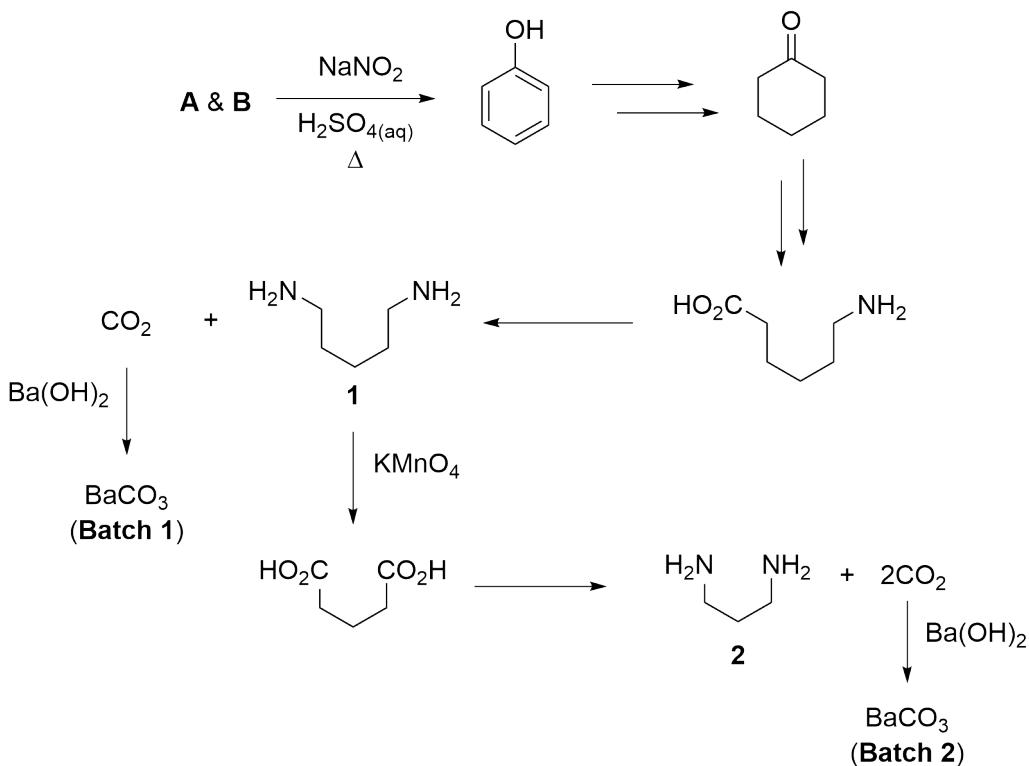
Arini so posebna vrsta reaktivnih intermediatov. John D. Roberts s svojo ekipo je izvedel eksperimente z označevanjem atomov in na ta način leta 1953 prvič eksperimentalno določil strukturo arina (benzina).

Pri enem od takih eksperimentov je uporabil klorobenzen, pri katerem je bil C-atom na položaju 1 označen z radioaktivnim  $^{14}\text{C}$ . Pri reakciji s  $\text{KNH}_2$  v tekočem  $\text{NH}_3$  sta nastali skoraj enaki množini izotopskih izomerov **A** in **B** ter anorganska sol **C**. Reakcija je potekla preko arinskega intermediata **D**.



- 2.1** Nariši strukture spojin **A**, **B** in **D**, in napiši formulo spojine **C**. Z zvezdico (\*) 7.0pt  
prikaži položaj(e) označenih atomov  $^{14}\text{C}$ .

Analizo produktov označenih s  $^{14}\text{C}$  so izvedli z razgradnjo spojin (označeni atomi  $^{14}\text{C}$  niso prikazani v strukturah v shemi). Merili so radioaktivnost intermediatov in končnih produktov.



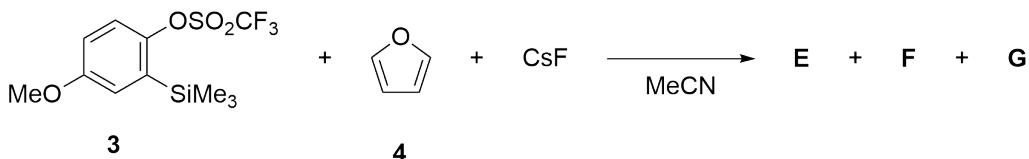


**Q2-2**

Slovenian (Slovenia)

**2.2** Odklukaj tiste ovirčke na listu za odgovore pri intermediatih oz. produktih, kjer pričakuješ radioaktivnost. 9.0pt

Za poenostavitev tvorbe arina, so Kobayashi in sodelavci razvili metodo z uporabo fluorida. Na ta način so pri reakciji derivata **3** in furana (**4**), v prisotnosti CsF, nastale spojine **E**, **F** in **G**.



- Elementna analiza spojine **E** je pokazala sestavo: 75.8% ogljika, 5.8% vodika in 18.4% kisika.
  - Spojina **E** nima kislih protonov, ki bi se izmenjali z  $D_2O$  v  $^1H$ -NMR spektroskopiji.
  - Spojina **F** je ionska.

**2.3 Določi strukture spojin E, Fin G (brez stereokemijskih detajlov).** 8.0pt

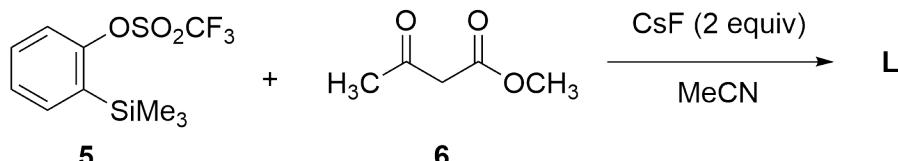
V odsotnosti nukleofilov ali drugih spojin, s katerimi bi arini reagirali, ti lahko reagirajo med seboj. Pri tem potekajo [2+2]-cikloadicije (ciklodimerizacije) ali [2+2+2] ciklotrimerizacije. Arinski derivat, ki nastane iz spojine **3** z enim ekvivalentom CsF v MeCN, lahko tvori štiri različne dimerizacijske in trimerizacijske produkte (**H–K**).

- **H** ima dve ravnini simetrije.
  - **I** kaže 21 signalov v  $^{13}\text{C}$ -NMR spektru.
  - **I** in **J** kažeta v masnem spektru signal pri masi 318.1.

#### **2.4 Določi strukture H–K.**

Ko spojina **5** reagira z  $\beta$ -ketoestrom **6** v prisotnosti 2 ekvivalentov CsF pri 80 °C, nastane kot glavni produkt spojina **L**.  $^1\text{H}$ -NMR in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektra spojine **L**, posneta v  $\text{CDCl}_3$ , sta:

- $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta$  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 Določi strukturo spojine L.** 5.0pt



# Q2-3

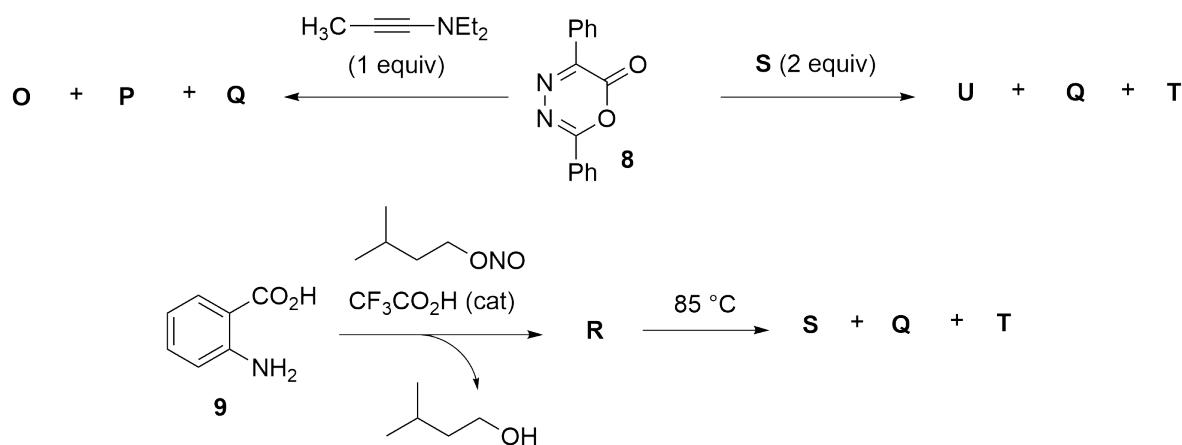
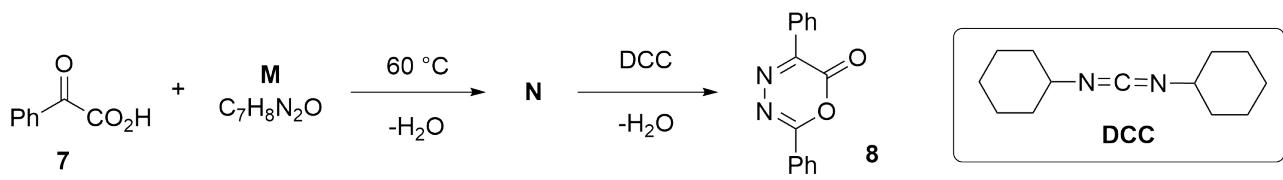
## Slovenian (Slovenia)

**2.6** Kateri trditvi na listu za odgovore opisujeta vlogo CsF v reakciji iz naloge **2.5**? 4.0pt

- Vrednost  $pK_a$  v dimetil sulfoksidu (DMSO) za HF je približno 15, za  $\beta$ -ketoester **6** pa približno 14.

Diazapironski derivat **8** se je izkazal kot koristen reaktant za sintezo različnih cikličnih skeletov. V spodnji shemi je opisana njegova sinteza iz fenilglioksilne kisline (**7**) in njegova uporaba v dveh reakcijah.

- **Q** in **T** sta pri sobnih pogojih plina.
  - **O** in **P** sta strukturna izomera.
  - **Q** v IR spektru nima nobenih absorpcijskih trakov.
  - Segrevanje 1 mol spojine **R** pri 85 °C daje 1 mol reaktivnega intermediata **S**.
  - Reakcija spojine **8** z dvema ekvivalentoma **S** daje **U**, **Q** in **T**.



## Note:

equiv = ekvivalent

cat = katalizator

## 2.7 Določi strukture M-U.

28.0pt



## Zgodba reaktivnega intermedija

**2.1** (7.0 pt)

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

**2.2** (9.0 pt)

<p>Za spojino <b>A</b>:</p> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Spojina <b>1</b></li><li><input type="checkbox"/> <math>\text{BaCO}_3</math> (Batch <b>1</b>)</li><li><input type="checkbox"/> Spojina <b>2</b></li><li><input type="checkbox"/> <math>\text{BaCO}_3</math> (Batch <b>2</b>)</li></ul>	<p>Za spojino <b>B</b>:</p> <ul style="list-style-type: none"><li><input type="checkbox"/> Spojina <b>1</b></li><li><input type="checkbox"/> <math>\text{BaCO}_3</math> (Batch <b>1</b>)</li><li><input type="checkbox"/> Spojina <b>2</b></li><li><input type="checkbox"/> <math>\text{BaCO}_3</math> (Batch <b>2</b>)</li></ul>
---	---



**A2-2**  
Slovenian (Slovenia)

**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<sup>-</sup> hidrolizira trifluorometansulfonatno ( $O_3SCF_3$ ) skupino spojine **5**.
- F<sup>-</sup> napade skupino  $-SiMe_3$  spojine **5**.
- F<sup>-</sup> deluje kot baza in deprotonira spojino **6**.
- F<sup>-</sup> deluje kot nukleofil in napade estrsko skupino spojine **6**.



**A2-4**  
Slovenian (Slovenia)

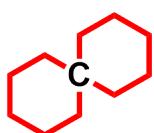
**2.7** (28.0 pt)

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



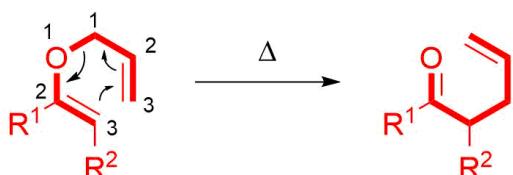
## (±)-Coerulescin

Spiro spojina je organska spojina, ki ima dva obroča povezana preko enega skupnega atoma (spiroatom). Ta je prikazan odebeleno v spodnji formuli. Obročni sistem spiro[pirolidin-3,3'-oksindola] je strukturno ogrodje, vgrajeno v več citostatičnih alkaloidov in sintetičnih spojin. Coerulescin (**1**) in horsfilin sta enostavna člana te družine, ki kaže razne biološke aktivnosti, in se sintetizirata po spodaj prikazanih poteh.



Claisenova premestitev, ki je ena od [3,3]-sigmatropnih premestitev, je pomembno sredstvo za tvorbo vezi C-C. Pri njej se alil vinil eter termično pretvori v nenasiceno karbonilno spojino, kot je prikazano spodaj. Spojina **A** se pri segrevanju s Claisenovo premestitvijo pretvori v karbonilno spojino **B**.

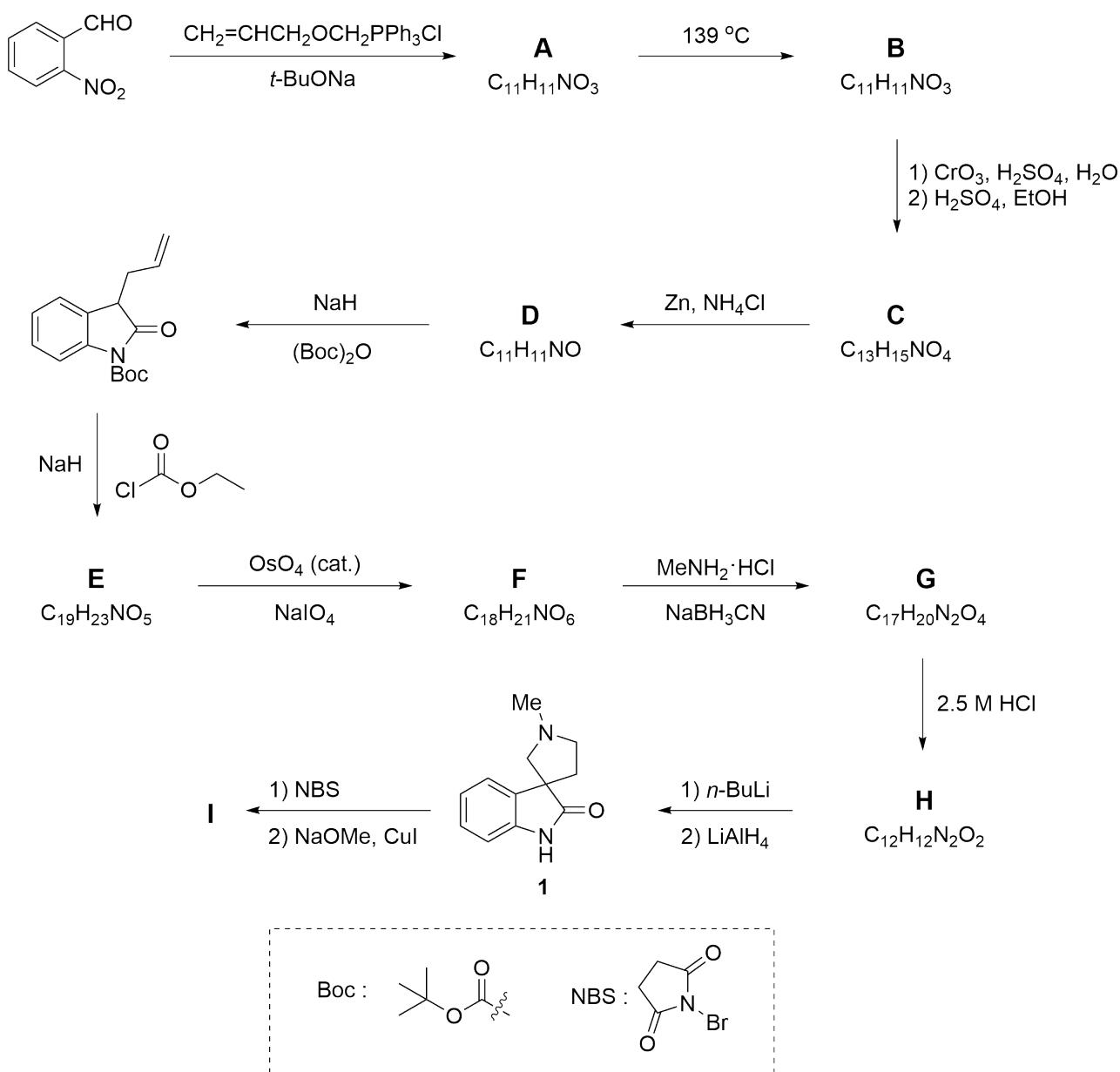
**V celotni nalogi riši strukture brez stereokemijskih detajlov.**





# Q3-2

Slovenian (Slovenia)





**3.1** Nariši strukturi **A** in **B**. 8.0pt  
 • **A** je neločljiva zmes *cis* in *trans* izomerov.  
 • **B** ima IR absorpcijski vrh pri  $1726\text{ cm}^{-1}$ .

**3.2** Nariši strukture spojin **C**, **D**, **E** in **F**. 16.0pt  
 • **D–F** imajo biciklične strukture.

**3.3** Izberi pravilno zaporedje korakov za pretvorbo spojine **F** v **G**. 4.0pt

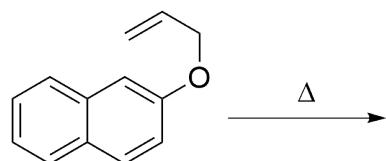
**3.4** Nariši strukturi spojin **G** in **H** (obe sta spiro). 8.0pt

**3.5** Nariši strukturo intermediata, ki nastane v stopnji **H** → **coerulescine (1)** pri 5.0pt  
 obdelavi z *n*-BuLi.

Pri reakciji **Coerulescina (1)** z *N*-bromosukcinimidom (NBS) nastane bromo derivat. Ta ob segrevanju reagira z natrijevim metoksidom v prisotnosti CuI, pri tem nastane **horsfilin (I)** s 60% izkoristkom.

**3.6** Izberi pravilno strukturo spojine **I**, ki je v skladu z naslednjimi  $^1\text{H-NMR}$  podatki: 5.0pt  
 $\delta$  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** Pri segrevanju alil etra 2-naftola poteče sigmatropna prenestitev. Nariši struk- 5.0pt  
 turo glavnega produkta, ki bi ga pri tej reakciji izoliral.





**(±)-Coerulescin**

**3.1** (8.0 pt)

**A**

**B**

**3.2** (16.0 pt)

**C**

**D**

**E**

**F**



**3.3** (4.0 pt)

- Tvorba imina, nato redukcija, nato amidiranje
- Amidiranje, nato tvorba imina, nato redukcija
- Redukcija, nato amidiranje, nato tvorba imina

**3.4** (8.0 pt)

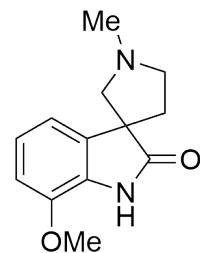
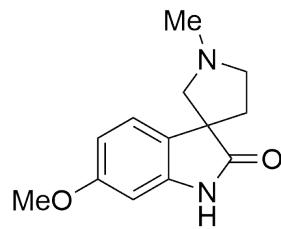
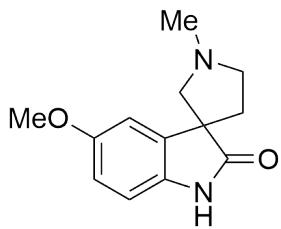
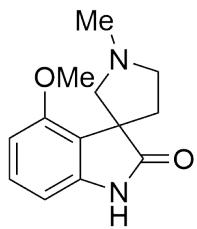
**G**

**H**

**3.5** (5.0 pt)



**3.6** (5.0 pt)

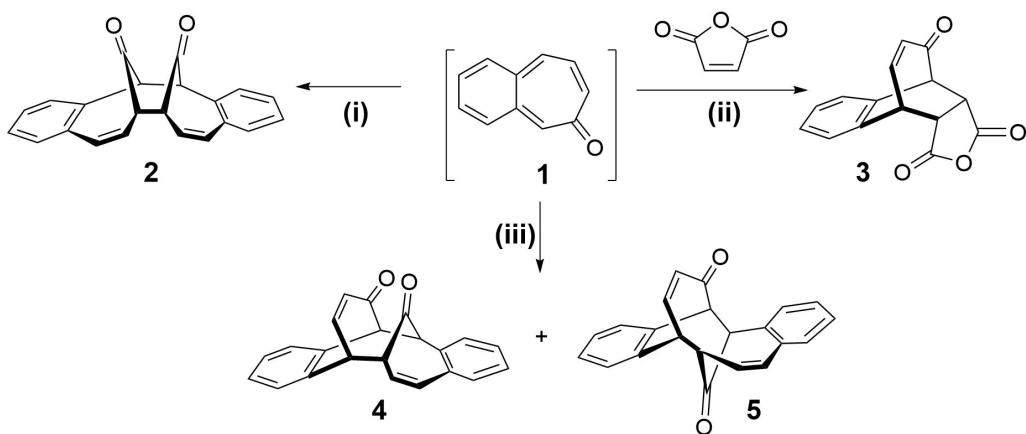


**3.7** (5.0 pt)



## Simetrija je pomembna!

Številne reakcije v organski kemiji potekajo preko cikličnih prehodnih stanj; to so periciklične reakcije. Za razlogo stereokemijskega poteka in aktivacijskih energij pericikličnih reakcij uporabljamo pravila, ki sta jih razvila Robert B. Woodward in Roald Hoffmann.



Woodward–Hoffmann-ova pravila

	Electrociklične reakcije		Cikloadicije	
Število elektronov	Termično ( $\Delta$ )	Fotokemično ( $h\nu$ )	Termično ( $\Delta$ )	Fotokemično ( $h\nu$ )
$4n$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	Konrotatorno (con)	Disrotatorno	Ne poteče (Disfavored)	Poteče (Favored)
$4n+2$ ( $n = 1, 2, \dots$ )	Disrotatorno (dis)	Konrotatorno	Poteče (Favored)	Ne poteče (Disfavored)

4.1 Izpolni tabelo za reakcije (i)–(iii) in produkte 2–5:

12.0pt

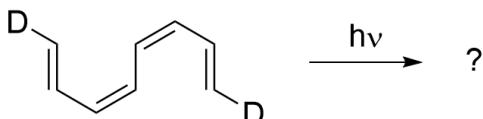
Možni so trije izomeri benzotropona. Dva izomera sta bila izolirana, 3,4-benzotropon (**1**) pa ne. Nestaabilnost te spojine pripisujejo *o*-kinoidni strukturi, ki nima seksteta elektronov v benzenskem obroču.

4.2 Nariši strukturi stabilnih izomerov benzotropona **A** (s 6 signali v  $^{13}\text{C}$ -NMR) in **B** (z 11 signali v  $^{13}\text{C}$ -NMR).

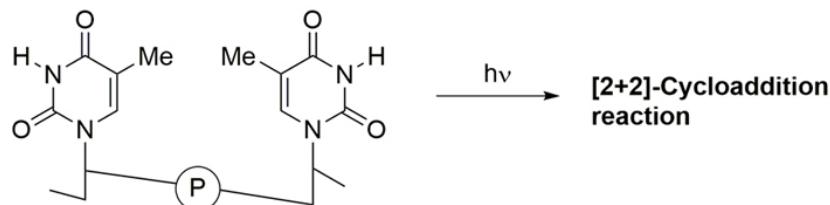
6.0pt



- 4.3** Spodnji tetraen fotokemično reagira. Po Woodward–Hoffmann-ovih pravilih lahko nastanejo produkti z različno velikimi obroči. V vsaki vrstici **odkljukaj** pravilni odgovor. 6.0pt



Prof. Dr. Aziz Sancar

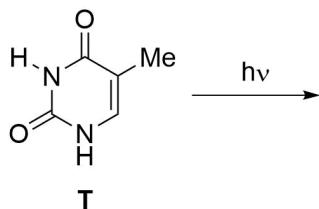


Nobelovo nagrado za kemijo so leta 2015 skupaj dobili turški znanstvenik Aziz Sancar, švedski znanstvenik Tomas Lindahl in ameriški znanstvenik Paul Modrich za "mehanistične študije popravljanja DNA". Na pirimidinskih bazah v DNA lahko poteče fotokemična **[2+2]-cikloadicija** (glej shemo zgoraj).

Reakcija poteka z UV svetljavo, ki doseže kožo in povzroči poškodbo DNA, kar lahko vodi do nastanka kožnega raka.

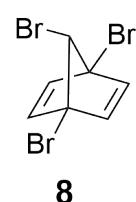
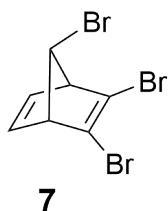
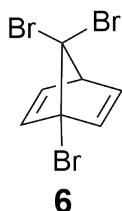
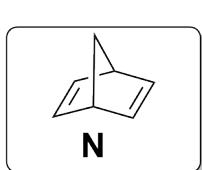
Raziskave profesorja Sancarja so bile usmerjene na mehanizme popravila DNA pri takih poškodbah.

Timin (**T**) je ena od nukleobaz, pri kateri lahko tako fotokemična reakcija poteče. Raztopino prostega timina obsevamo z UV svetljavo.



- 4.4** Z upoštevanjem stereokemije **nariši** strukture **vseh možnih produktov** reakcije med dvema molekulama timina (**T**). **Obkroži** formuli kiralnih spojin. Dovolj je, da narišeš en enantiomer od enantiomernega para. Upoštevaj, da reakcija poteka samo na C=C vezeh. 16.0pt

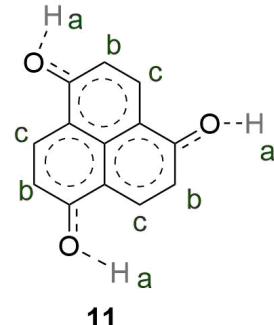
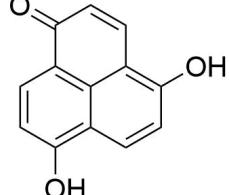
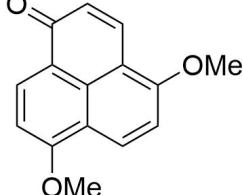
V literaturi je znano veliko število halogeniranih derivatov norbornadiena (**N**). Tribromo-norbornadien ( $C_7H_5Br_3$ ) ima šest akiralnih (mezo) izomerov. Trije so prikazani spodaj (**6**, **7**, in **8**).



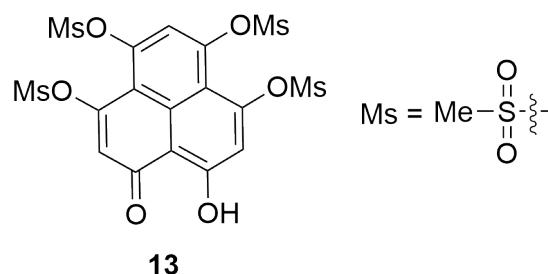
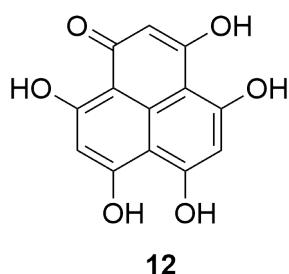
- 4.5** Koliko signalov je v  $^{13}\text{C}$ -NMR spektru izomerov **6**, **7** in **8**? Odgovore vpisi v ustre- 9.0pt zne okvirje.

- 4.6** Nariši strukture preostalih akiralnih (mezo) tribromo-norbornadienovih 9.0pt ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{Br}_3$ ) izomerov (**C**, **D** in **E**). Dopolni formule v okvirjih.

NMR spekter etra **9** je kompleksen. MeO- skupini sta različni, kot tudi vsi vodikovi atomi na obročih. Difenol **10** pa ima zelo enostaven NMR spekter, saj kaže le tri tipe protonov (označene kot a, b in c). To si lahko predstavljamo s povprečjem različnih struktur, ki je prikazano s formulo **11**.



- 4.7** Koliko signalov bo v  $^{13}\text{C}$ - in  $^1\text{H}$ -NMR spektrih spojin **12** in **13**? 8.0pt



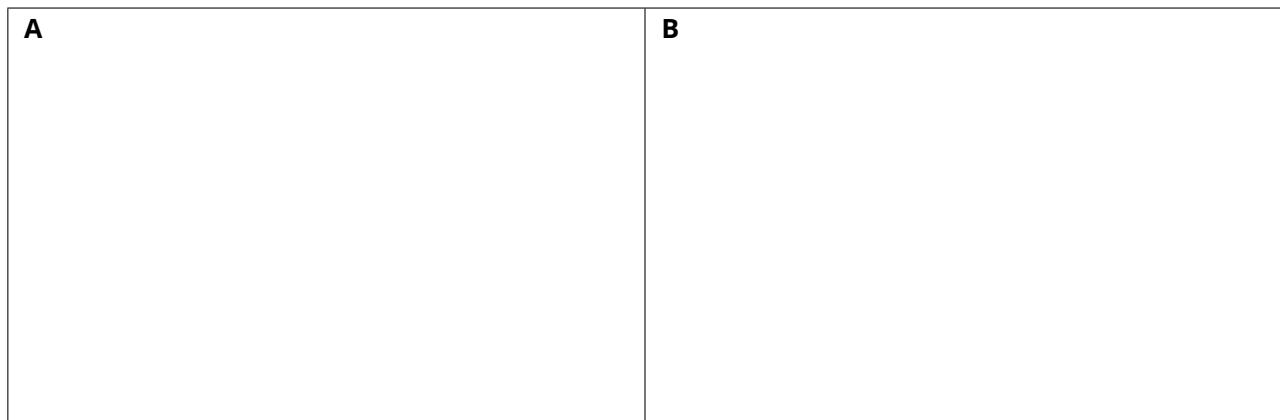


**Simetrija je pomembna!**

**4.1** (12.0 pt)

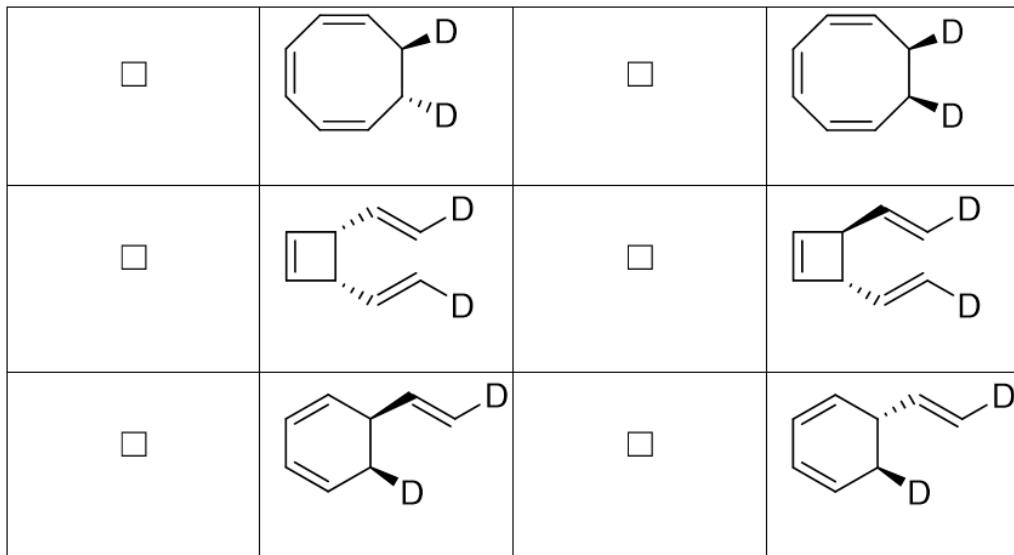
Reakcija	Produkt	[? + ?] cikloadicija	$\Delta$ ali $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

**4.2** (6.0 pt)





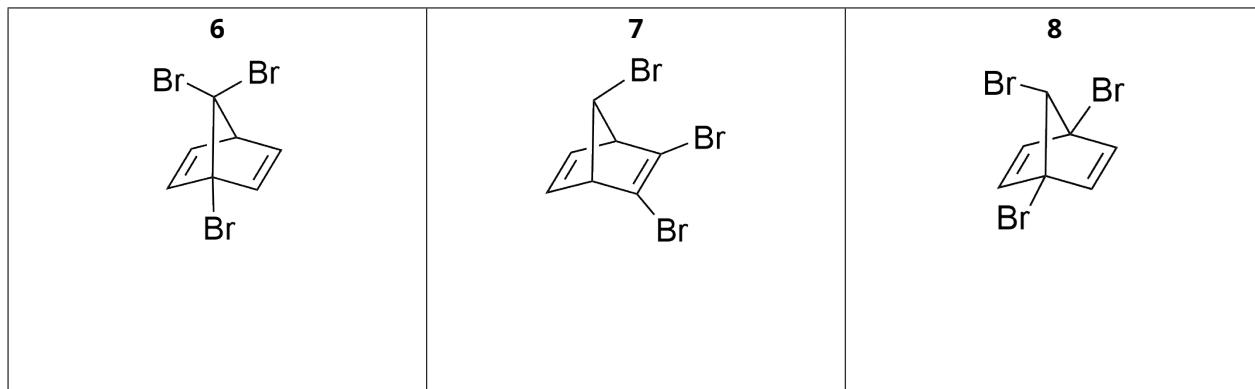
**4.3** (6.0 pt)



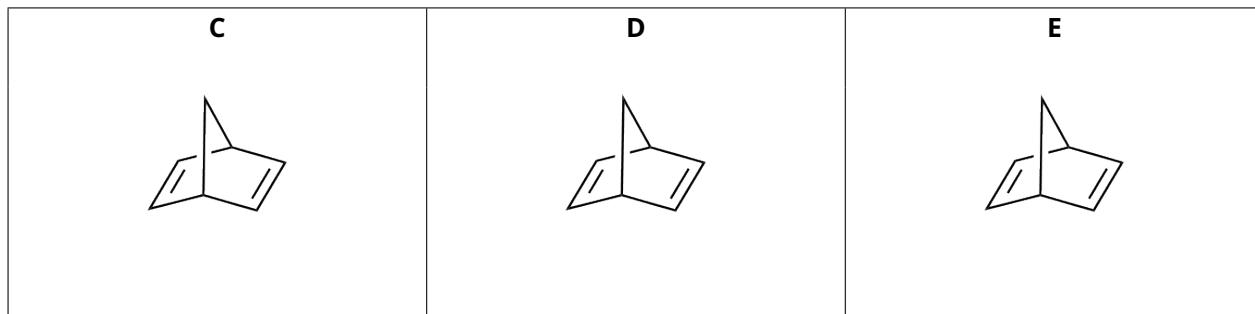
**4.4** (16.0 pt)



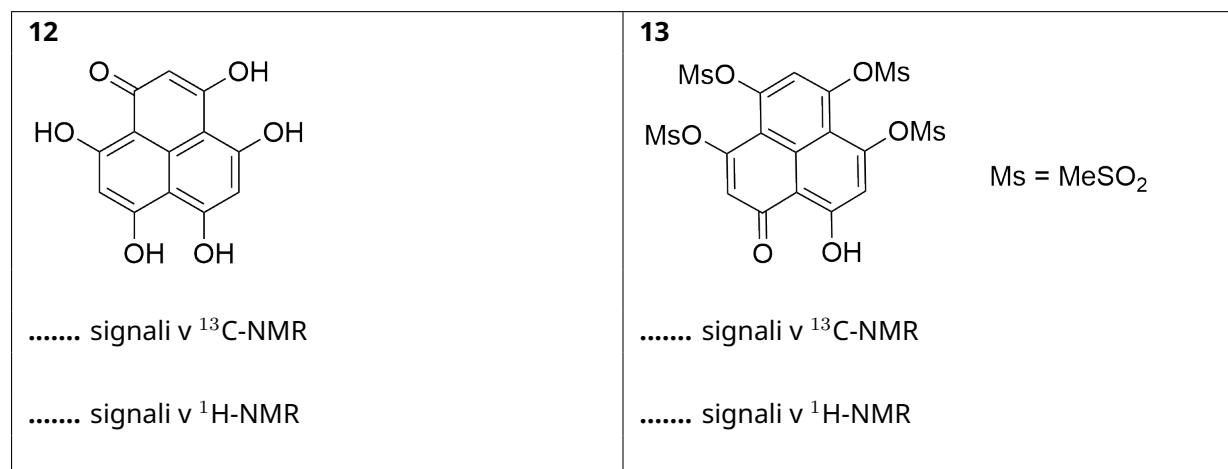
**4.5** (9.0 pt)



**4.6** (9.0 pt)

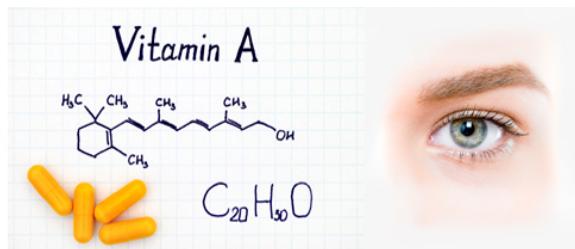


**4.7** (8.0 pt)





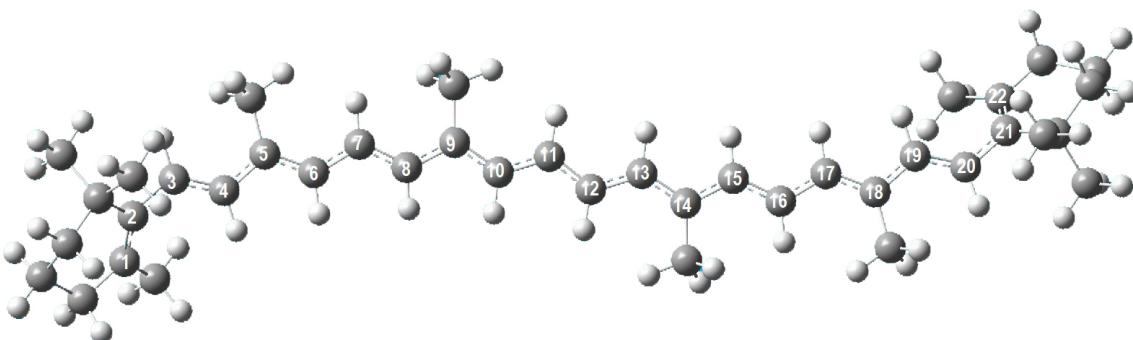
## Konya, korenček, beta-karoten, vitamin-A, imunski sistem, vid



Mevlana (Rumi) je bil velik mistik in sufijski pesnik, ki je živel v mestu Konya v 13. stoletju. Konya je proizvajala 65% korenja v državi. Iz korenja pridobivajo esencialni vitamin A.

Korenje je pomemben vir  $\beta$ -karotena, ki daje zelenjavi njeno oranžno barvo. Ta molekula je rdeče-oranžen pigment, ki ga v naravi najdemo v rastlinah in sadju, in je provitamin A karotenoid. Pretvori se v vitamin A, ki je esencialen za normalno rast in razvoj, imunski sistem, in za dober vid.

$\beta$ -karoten ima raztegnjeno poliensko verigo 22. ogljikovih atomov. Je konjugiran  $\pi$ -sistem, ki ima izmenjujoče se enojne in dvojne vezi. Eksperimentalno določena valovna dolžina za maksimalno absorpcijo ( $\lambda_{max}$ ) je 455 nm. Predpostavimo da so vse vezi med  $C_1$  in  $C_{22}$  konjugirane. V molekuli je 22  $\pi$ -elektronov (Slika 1).



**Slika 1.** Predstavitev strukture  $\beta$ -karotena s kroglicami in palčkami. Sive kroglice so ogljikovi atomi, bele kroglice pa vodikovi atomi. Oštevilčeni ogljikovi atomi pripadajo linearnemu konjugiranemu  $\pi$ -segmentu molekule.

Grobo lahko predpostavimo, da se elektroni v C-2Pz orbitalah, ki so pravokotne na ravni molekule, lahko premikajo vzdolž celotne molekule, ne da bi interagirali med sabo. Ti elektroni so kot neodvisni delci, ujeti v molekuli, ki se gibljejo vzdolž x-osi v eni dimenziji. Te karakteristike  $\pi$ -elektronov omogočajo, da jih obravnavamo z najpreprostejšim modelom, ki se imenuje **delec v enodimensionalni škatli**.

Valovna funkcija in energije kvantiziranih nivojev za elektron, ki se giblje v enodimensionalni škatli s stenami z neskončnim potencialom, so podane z enačbo:

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



kjer je n kvantno število,  $n=1,2,3,4,\dots, \infty$ , L pa je dolžina (širina) škatle.

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

V dveh dimenzijah, in v okviru predpostavke neodvisnih delcev, je valovna funkcija izražena kot produkt enodimenzionalnih valovnih funkcij, energija pa je izražena kot vsota enodimenzionalnih energij. Energijske nivoje dvodimenzionalne pravokotne škatle podaja enačba:

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

kjer so  $n_x, n_y$  kvantna števila, ki so pozitivna cela števila.  $L_x, L_y$  so dimenzijske škatle v 2D modelu; to so pozitivna števila.

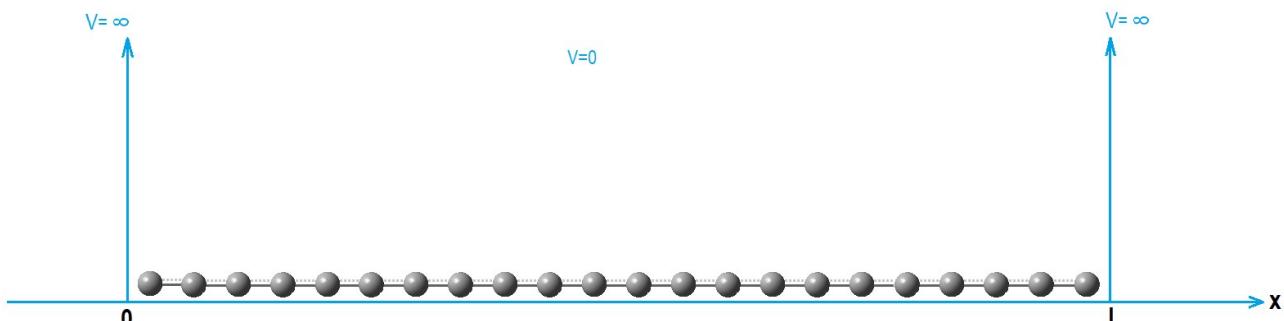
- 5.1** Katera dva odgovora spodaj sta prava? **Odkljukaj** na listih za odgovore samo 13.0pt tisti odgovor, ki vključuje prava odgovora.

### Molekula $\beta$ -karotena je oranžne barve ker:

- i) absorbira v vidnem področju elektromagnetnega spektra.
- ii) HOMO → LUMO prehod nastane z absorpcijo IR fotona.
- iii) razdalja oziroma razmik med 22. in 23. energijskim nivojem je enak energiji IR fotona pri valovni dolžini, ki ustreza oranžni barvi.
- iv) absorbira zeleno/modro svetlubo in prepušča rdečo/rumeno barvo.
- v) absorbira v UV-Vis področju, ker molekula nima neto dipolnega momenta.

Čeprav je nerealno, predpostavimo, da je konjugirani segment molekule linearen, in uporabimo model delca v enodimenzionalni škatli, kot je to prikazano na sliki 2. V tem primeru lahko dolžino škatle izrazimo kot  $L=1.40 \times n_C$  (enota Å), kjer je  $n_C$  število atomov ogljika v konjugiranem segmentu.

### Uporabi to informacijo pri reševanju nalog 5.2-5.6.



**Slika 2.** Shematski prikaz konjugiranega linjskega segmenta, narejenega iz ogljikovih atomov  $\beta$ -karotena v enodimenzionalni škatli z dolžino L.

- 5.2** **Izračunaj** energiji (enota J) dveh najnižjih energijskih nivojev. 13.0pt

- 5.3** **Nariši** valovni funkciji dveh najnižjih energijskih nivojev, ustrezno označi x-os. 15.0pt



# Q5-3

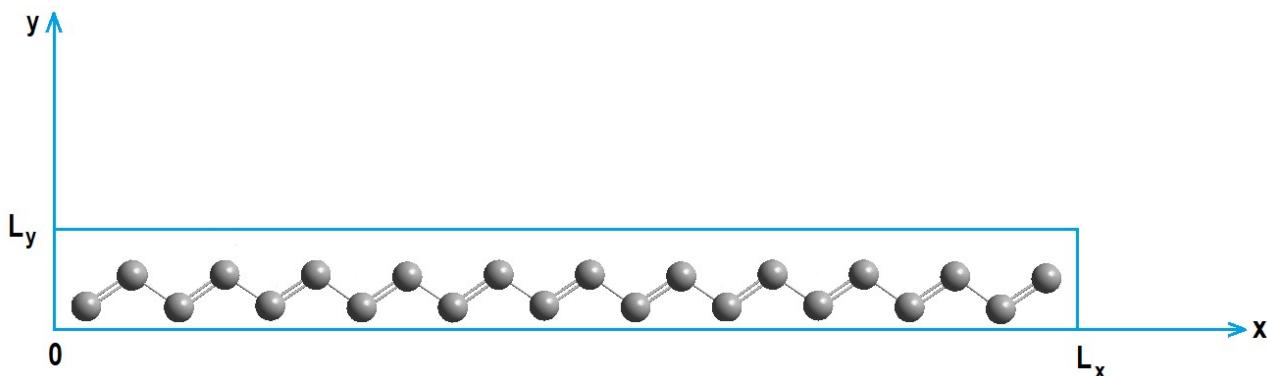
Slovenian (Slovenia)

- 5.4** **Skiciraj** diagram energijskih nivojev do  $n = 4$ , pri tem prikaži relativne razdalje med njimi. 8.0pt

- 5.5** **Izračunaj** celotno  $\pi$ -energijo (enota J) molekule. 12.0pt

- 5.6** **Izračunaj** valovno dolžino (enota nm), pri kateri nastane prehod med najvišjim zasedenim in najnižjim nezasedenim energijskim nivojem. 10.0pt

Pri reševanju nalog 5.7–5.8 uporabi model delca v dvodimensionalni škatli.



**Slika 3.** Shematski prikaz konjugiranih ogljikovih atomov  $\beta$ -karotena v dvodimensionalni škatli.

Predpostavi, da je konjugirani segment sestavljen iz ogljikovih atomov, ki so vsi *-trans* drug glede na drugega. Preučujemo gibanje  $\pi$ -elektronov v dvodimensionalni pravokotni škatli z dimenzijama  $L_x = 26.0 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 3.0 \text{ \AA}$  (Slika 3).

- 5.7** **Izračunaj** energijo (enota J) najvišjih zasedenih in najnižjih nezasedenih energijskih nivojev, in valovno dolžino (enota nm), pri kateri nastane prehod med navedenimi energijskimi nivoji. 17.0pt

- 5.8** **Koliko** mora znašati vrednost  $L_x$  (enota  $\text{\AA}$ ), da bi molekula absorbirala svetlobo pri eksperimentalni  $\lambda_{max} = 455 \text{ nm}$ , če je  $L_y$  konstantna in znaša  $3.0 \text{ \AA}$ ? (Predpostavi, da so kvantna števila za homo in lumo ista kot v vprašanju 5.7.) 12.0pt



**Konya, korenček, beta-karoten, vitamin-A, imunski sistem, vid**

**5.1** (13.0 pt)

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

**5.2** (13.0 pt)

Izračun:

**5.3** (15.0 pt)



**A5-2**

Slovenian (Slovenia)

**5.4** (8.0 pt)

**5.5** (12.0 pt)



**5.6** (10.0 pt)

Izračun:

**5.7** (17.0 pt)

Izračun:



**A5-4**  
Slovenian (Slovenia)

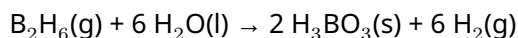
**5.8** (12.0 pt)



## Termodinamika medzvezdnega potovanja

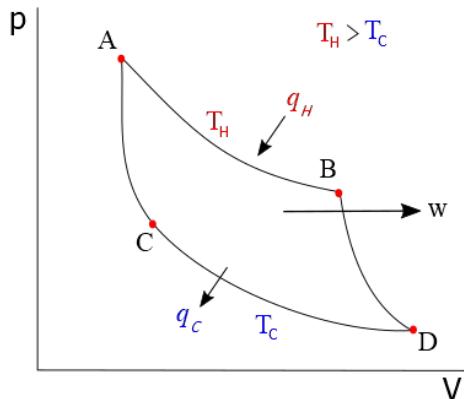
### Del 1

V hipotetičnem vesolju poteka naslednja reakcija z neznano množino diborana:



Predpostavi, da v tem hipotetičnem vesolju vsa  $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s})$ , ki nastane pri tej reakciji, v celoti sublimira pri 300 K. Za sublimacijo potrebna energija je bila dobljena s pomočjo dela, ki se sprosti (nastane) v **enem ciklu** idealnega toplotnega stroja, v katerem se pretaka 1 mol idealnega monoatomnega plina skozi cikel, prikazan na spodnjem diagramu tlak (p) – volumen (V):

- A → B; reverzibilna izotermna ekspanzija, pri kateri se absorbira 250 J zaradi prenosa toplote ( $q_H$ ) pri temperaturi 1000 K ( $T_H$ ) iz toplotnega vira.
- B → D; reverzibilna adiabatna ekspanzija.
- D → C; reverzibilna izotermna kompresija pri temperaturi 300 K ( $T_C$ ), pri čemer se sprosti nekaj toplote ( $q_C$ ) v hladni toplotni ponor.
- C → A; reverzibilna adiabatna kompresija.

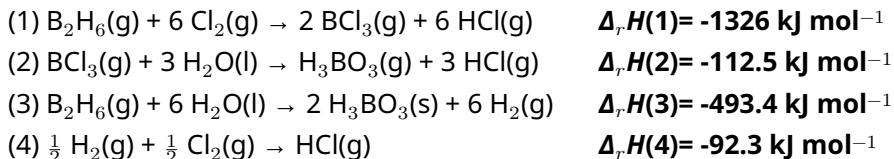


Potem, ko potečejo prenosi toplote, se preostala energija sprosti kot delo (w).  $q_H$  in  $q_C$  sta povezana s  $T_C$  in  $T_H$  z naslednjo enačbo:

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

Izkoristek cikla je podan z delom, ki se sprosti v ciklu (w), ulomljenim s toploto, ki se absorbira v ciklu ( $q_H$ ).

Na voljo imaš podatke za spremembe reakcijskih entalpij naslednjih reakcij pri 300 K.



**6.1** Izračunaj molsko spremembo entalpije sublimacije (enota  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) za  $\text{H}_3\text{BO}_3$  pri 300 K. 5.0pt

**6.2** Izračunaj  $\Delta_r U$  (sprememba notranje energije) z enoto  $\text{kJ mol}^{-1}$  pri 300 K za reakciji (2) in (4) zgoraj (predpostavi idealno obnašanje za vsak plin v vsaki reakciji). 12.0pt

**6.3** Izračunaj količino celotnega dela, ki nastane v topotnem stroju ( $|w|$ ) z enoto J in količino celotne toplotne, ki se prenese na hladni topotni ponor ( $|q_C|$ ) z enoto J. 6.0pt

**6.4** Izračunaj izkoristek opisanega topotnega stroja. 3.0pt

**6.5** Izračunaj spremembo entropije ( $\Delta S$ ) za procesa  $A \rightarrow B$  in  $D \rightarrow C$  v topotnem stroju, enota naj bo  $\text{J K}^{-1}$ . 6.0pt

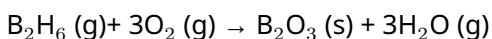
**6.6** Izračunaj spremembo proste entalpije ( $\Delta G$ ) z enoto J za procesa  $A \rightarrow B$  in  $D \rightarrow C$  v topotnem stroju. 6.0pt

**6.7** Izračunaj razmerje med tlakom v točki A in tlakom v točki B cikla (standardni tlak: 1 bar). 5.0pt

**6.8** Izračunaj množino  $\text{H}_2(\text{g})$  (v molih), ki nastane v reakciji, navedeni na začetku teksta naloge, za en cikel v topotnem stroju. 3.0pt

## Del 2

Za medvezdno potovanje lahko uporabimo diboran kot raketno gorivo. Sežig diborana poteka po reakciji:



Sežig diborana so preiskovali v 100 L zaprti posodi pri različnih temperaturah. V tabeli so podatki, izmerjeni v ravnotežju.



	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

Parcialni tlak O<sub>2</sub> (g) je bil uravnan na 1 bar, in konstanten pri vseh pogojih. Predpostavi, da sta v tem hipotetičnem vesolju Δ<sub>r</sub>S° in Δ<sub>r</sub>H° neodvisna od temperature, da se standardna molska entropija (S°) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s) ne spreminja s tlakom, da se vsi plini obnašajo kot idealni, da vse zvrsti ostanejo v isti fazi, in se niti pred niti po reakciji ne zgodi noben nadaljnji razpad pri vseh temperaturah. Nato:

**6.9** Izračunaj K<sub>p</sub> (konstanto ravnotežja, izraženo s tlaki) pri 8930 K in 9005 K. 8.0pt

**6.10** Izračunaj Δ<sub>r</sub>G° za reakcijo (enota kJ mol<sup>-1</sup>) pri 8930 K in 9005 K. (Če nisi izračunal-a K<sub>p</sub>, uporabi vrednost K<sub>p</sub> (8930 K) = 2, K<sub>p</sub> (9005 K) = 0.5 v nadalnjih izračunih) 6.0pt

**6.11** Izračunaj Δ<sub>r</sub>G° (z enoto kJ mol<sup>-1</sup>), Δ<sub>r</sub>H°(z enoto kJ mol<sup>-1</sup>), in Δ<sub>r</sub>S° (z enoto J mol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>) za reakcijo sežiga pri 298 K. (Če nisi izračunal-a K<sub>p</sub>, uporabi K<sub>p</sub> (8930 K) = 2, K<sub>p</sub> (9005 K) = 0.5 v nadalnjih izračunih) 6.0pt

**6.12** Odkljukaj pravi odgovor v tabeli, s katerim boš označil-a, ali je reakcija sežiga favorizirana ali pa ni favorizirana pri navedeni temperaturi pri standardnem tlaku (1 bar). 8.0pt

**6.13** Izračunaj Δ<sub>f</sub>H (kJ mol<sup>-1</sup>) in S°(kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) za H<sub>2</sub>O(g), uporabi podatke iz spodnje tabele. (Δ<sub>f</sub>H = tvorbena entalpija, S° = standardna entropija) (Če nisi izračunal-a Δ<sub>r</sub>H° in Δ<sub>r</sub>S° pri sežigu, uporabi ΔH° = 1000 kJ mol<sup>-1</sup>, ΔS°= 150 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>) 6.0pt

	Δ <sub>f</sub> H (298 K)	S° (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 medzvezdnega potovanja

**6.1** (5.0 pt)

Prikaži izračun:

**6.2** (12.0 pt)

Prikaži izračun:

**6.3** (6.0 pt)

Prikaži izračun:



**6.4** (3.0 pt)

Prikaži izračun:

**6.5** (6.0 pt)

Prikaži izračun:

**6.6** (6.0 pt)

Prikaži izračun:



**6.7** (5.0 pt)

Prikaži izračun:

**6.8** (3.0 pt)

Prikaži izračun:



**A6-4**  
Slovenian (Slovenia)

**6.9** (8.0 pt)

Prikaži izračun:



**6.10** (6.0 pt)

Prikaži izračun:

**6.11** (6.0 pt)

Prikaži izračun:



**6.12** (8.0 pt)

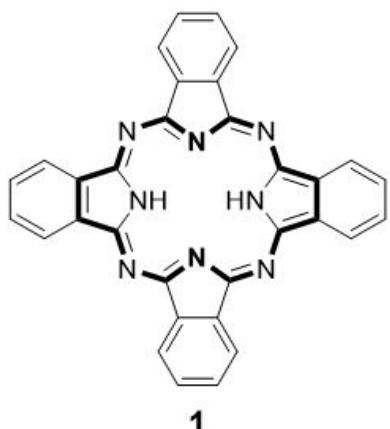
	favorizirana	ni favorizirana
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

**6.13** (6.0 pt)

Prikaži izračun:



## Ftalocianini

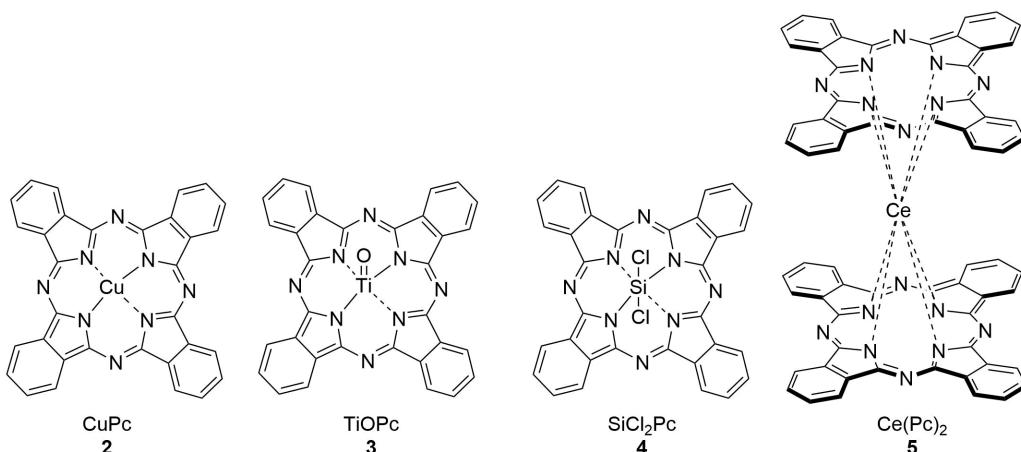


*Emeritus Professor Özer  
Bekaroğlu*

Izraz ftalocianin (Pc) izvira iz grške besede "naphtha" s pomenom nafta, in "cyanine", ki pomeni temno modro barvo. Özer Bekaroğlu je v Turčiji prvi raziskoval kemijo ftalocianinov.

Prosti ftalocianin brez kovine (**1**, H<sub>2</sub>Pc) je velika planarna makrociklična spojina s formulo (C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>)<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

- 7.1** Koliko  $\pi$ -elektronov je v z debelejšo črto obkroženem delu molekule H<sub>2</sub>Pc v spojini **1** (slika zgoraj)? 4.0pt





Ftalocianini z enim ali več kovinskimi ioni se imenujejo metalo-ftalocianini (MPcs) in so različnih geometrij, kot je prikazano zgoraj.

**7.2** **Dopolni** tabelo na listu za odgovore s koordinacijskimi števili centralnih ionov v 8.0pt spojinah **2–5**.

**7.3** **Dopolni** tabelo na listu za odgovore z oksidacijskimi števili kovinskih ionov (Cu, Ti in Ce) v spojinah **2, 3 in 5**. 6.0pt

**7.4** **Dopolni** tabelo na listu za odgovore z geometrijo spojin **2–5**. 8.0pt

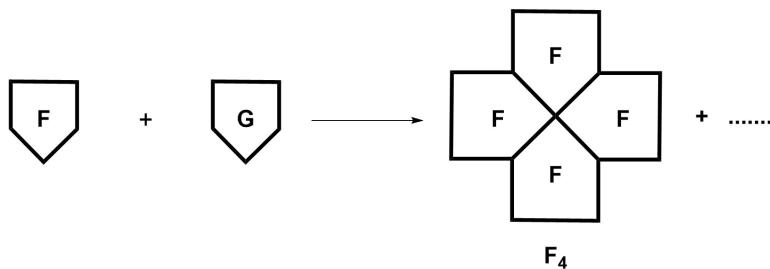
**7.5** **Dopolni** tabelo na listu za odgovore z magnetnimi lastnostmi spojin **2–5**. 8.0pt  
 • Uporabi črko "p" pri paramagnetnih in črko "d" pri diamagnetnih spojih.

**7.6** **Zapiši** elektronsko konfiguracijo v osnovnem stanju za silicijev (Si) ion v spojni 14.0pt **4**, in **poišči** vsa kvantna števila 2p elektronov v osnovnem stanju.

Prosti ftalocianin brez kovine (**1**, H<sub>2</sub>Pc) običajno pripravimo s ciklotetramerizacijo ftalonitrilov. Po drugi strani, ftalocianine z različnimi substituenti imenujemo asimetrične, in jih lahko pripravimo s t.i. statistično ciklizacijo dveh različnih ftalonitrilov. Take sinteze niso selektivne, kot produkt dobimo zmes vseh možnih izomerov.

**7.7** **Nariši** vse možne produkte, ki lahko nastanejo pri statistični ciklizaciji iz reaktantov **F** in **G**. Če obstaja možnost stereoizomerije, jih označi z oznakama *cis*-ozziroma *trans*-.

- **F** in **G** sta dva različna simetrična ftalonitrla.
- Eden izmed možnih produktov, **F<sub>4</sub>**, je prikazan spodaj.
- Nariši še preostale produkte v obliki, kot jo ima produkt **F<sub>4</sub>**.



Ftalocianini se uporabljajo kot fotovzbujevalci v fotodinamični terapiji (PDT) pri zdravljenju raka; to je možno zaradi njihovih močne absorpcije v vidnem spektru svetlobe in visokih molskih absorpcijskih koeficientov. PDT je sestavljena iz treh bistvenih komponent: **fotovzbujevalca**, svetlobe in kisika. Nobena izmed naštetih stvari sama po sebi ni toksična, skupaj pa sprožijo fotokemijsko reakcijo, ki vodi do nastanka citotoksičnega singletnega kisika (<sup>1</sup>O<sub>2</sub>), ki lahko uniči rakaste celice.



## Q7-3

Slovenian (Slovenia)

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

- Multipliciteta energijskih nivojev je definirana kot  $2S+1$
- Če sta spina paralelna ( $\uparrow\uparrow$ ), je  $S = 1$ . Če sta spina antiparalelna ( $\uparrow\downarrow$ ), je  $S = 0$ .

**7.8** **Nariši** diagram molekulskih orbital (MO) za najnižje energetsko stanje singletnega dikisika ( ${}^1\text{O}_2$ ) in izračunaj red vezi.

- V tem stanju ni nesparjenih elektronov!

12.0pt

**7.9** Valovna dolžina svetlobe, ki jo potrebujemo za vzbujanje tripletnega kisika v singletno stanje, znaša 1270 nm. **Izračunaj** energijo (v kJ/mol), ki je potrebna za omenjen proces.

6.0pt



## Ftalocianini

**7.1** (4.0 pt)

Število  $\pi$ -elektronov v H<sub>2</sub>Pc:

**7.2** (8.0 pt)

Centralni ion	Bakrov ion	Titanov ion	Silicijev ion	Cerijev ion
Koordinacijsko število				

**7.3** (6.0 pt)

Kovina v spojinah	2	3	5
Oksidacijsko število			

**7.4** (8.0 pt)

Geometrija	Spojina
Oktaedrična	
Kvadratno-prizmatična	
Kvadratno-piramidalna	
Kvadratno-planarna	



**7.5** (8.0 pt)

Spojina	Magnetna lastnost
2	
3	
4	
5	

**7.6** (14.0 pt)

Elektronska konfiguracija:

	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i> <sub>1</sub>	<i>m</i> <sub>s</sub>
Kvantna števila 2p elektronov:				



**A7-3**  
Slovenian (Slovenia)

**7.7** (19.0 pt)

Produkti:



**7.8** (12.0 pt)

Diagram molekulskeih orbital (MO):

Red vezi:

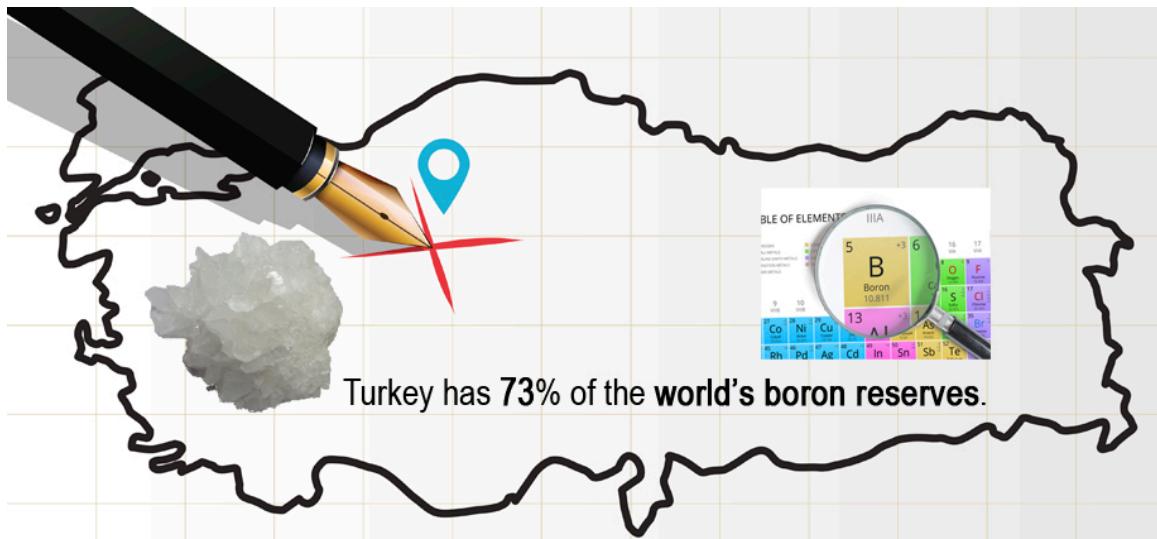
**7.9** (6.0 pt)

Prostor za izračun:

Energija = ..... kj/mol



## Spojine bora in shranjevanje vodika



Natrijev borohidrid ( $\text{NaBH}_4$ ) in amonij-boran ( $\text{BNH}_6$ ) sta dve najbolj preučevani spojini za shranjevanje vodika. Pri tej nalogi boste raziskovali kemijo bora in spoznali uporabo njegovih spojin za shranjevanje vodika.

Boraks ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{nH}_2\text{O}$ ) je borov mineral, ki ga proizvajajo v Turčiji (ETI Mining Company).  $\text{NaBH}_4$  lahko pripravimo z Bayerjevim postopkom, tj. z redukcijo brezvodnega boraksa s kovinskim natrijem ob visokem tlaku plinastega vodika in prisotnosti silicijevega dioksida (kremena) pri  $700^\circ\text{C}$ . Pri tem procesu se ves vodik shrani v  $\text{NaBH}_4$ . Drugo spojino, amonij-boran ( $\text{BNH}_6$ ), pa lahko pripravimo z reakcijo med  $\text{NaBH}_4$  in amonijevim sulfatom v suhem tetrahidrofurancu (THF) pri  $40^\circ\text{C}$ . (Namig: Sintezo  $\text{BNH}_6$  moramo izvesti v dobro prezračevanem digestorju, saj pri njej kot eden izmed stranskih produktov nastaja vnetljiv plin). Medtem ko je  $\text{NaBH}_4$  ionska spojina, je amonij-boran adukt med Lewisovo kislino in bazo (ang. Lewis acid-base adduct).

**8.1** Zapiši urejeno enačbo kemijske reakcije za pripravo  $\text{NaBH}_4$  iz brezvodnega boraksa. 3.0pt

**8.2** Zapiši urejeno enačbo kemijske reakcije za pripravo amonij-borana iz  $\text{NaBH}_4$ . 3.0pt

**8.3** Skiciraj strukturi  $\text{BH}_4^-$  iona in molekule  $\text{BNH}_6$  skupaj s prikazanimi geometrijama. 4.0pt

**8.4** Izračunaj masna deleža vodika (wt%) v spojinah  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

Vodik, shranjen v obeh spojinah, se lahko sprosti z reakcijo solvolize ob prisotnosti primernega katalizatorja pri sobni temperaturi. Pri reakcijah hidrolize se iz 1 mola  $\text{NaBH}_4$  oziroma 1 mola  $\text{BNH}_6$  sprostijo 4 oziroma 3 moli plinastega  $\text{H}_2$ . Poleg vodika nastane še metaborat z anionom, ki vsebuje B-O vezi.



- 8.5 **Zapiši** urejeni enačbi kemijskih reakcij, ki potečeta ob hidrolizi  $\text{NaBH}_4$  in  $\text{BNH}_6$ . 4.0pt

Ena izmed enostavnejših spojin z dvema borovima atomoma je diborov trioksid ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ). Med višjimi borati (spojine z več atomi bora) se lahko tvorijo ciklične spojine z B-O vezmi; tak primer je npr.  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ . Ker je  $\text{B}_2\text{O}_3$  kisla spojina, zlahka zreagira z vodo, pri čemer nastane borova kislina ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). Po drugi strani pa pri reakciji med  $\text{B}_2\text{O}_3$  in amonijakom pri visokih temperaturah in tlakih nastane dvodimenzionalni borov nitrid, ki je sestavljen iz planarnih plasti, podobnih grafitu, v katerih se izmenjujejo B in N atomi.

- 8.6 **Zapiši** urejeni enačbi kemijskih reakcij - sinteze borove kisline in borovega nitrida. 4.0pt

- 8.7 **Nariši** molekulske strukture  $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$  iona, borove kisline in borovega nitrida (pri tem prikaži eno dvodimenzionalno plast). **Namig:** pri strukturi borovega nitrida narišite vsaj 10 atomov B. 6.0pt

Borani, tj. spojine B in H, so ravno tako pomembna skupina borovih spojin. Najenostavnejši stabilni boran je diboran s formulo ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), iz katerega lahko s pirolizo pripravimo veliko višjih boranov. Diboran pa lahko sintetiziramo z reakcijo med borovim halidom in virom hidrida.

- 8.8 **Zapiši** urejeno enačbo kemijske reakcije - sinteze diborana iz  $\text{BF}_3$  in  $\text{LiBH}_4$ . **Namig:** oba produkta vsebujeta bor. 3.0pt

- 8.9 **Nariši** molekulske geometrije za molekulo diborana. **Namig:** ta molekula ne vsebuje vezi B-B. 2.0pt

$\text{BH}_3$  (boran) je nestabilna, zelo reaktivna spojina, zato ga pri običajnih pogojih ni možno izolirati. Lahko ga stabiliziramo z reakcijo z ogljikovim monoksidom, pri kateri nastane adukt boran-karbonil ( $\text{BH}_3\text{CO}$ ). Priprava  $\text{BH}_3\text{CO}$  ima pomembno vlogo pri raziskavah kemije boranov, saj nakazuje na možnost obstoja molekule borana.

- 8.10 **Skiciraj** Lewisovo strukturo molekule  $\text{BH}_3\text{CO}$  vključno s prikazom formalnih napovedev. 3.0pt

- 8.11 Katera od naslednjih trditev velja za C–O vez v molekuli CO po tvorbi vezi med  $\text{BH}_3$  in CO ? **Odkljukaj** ustrezni okvirček. 2.0pt

Borazin je sestavljen iz B–N segmentov, povezanih z enojnimi oziroma dvojnimi vezjo v ciklično molekulo, na katero so 'pripeti' še vodikovi atomi. Formula borazina je  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$  in je izostrukturen z benzenom. Borazin lahko pripravimo z dvostopenjsko sintezo, ki vključuje sintezo simetrično trisubstituiranega kloro-derivata borazina ( $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$ ) iz amonijevega klorida in borovega triklorida, v drugem koraku pa redukcijo  $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$  z  $\text{LiBH}_4$  v THF.



**8.12** **Zapiši** urejene enačbe kemijskih reakcij za dvostopenjsko sintezo borazina, zamenši z amonijevim kloridom v THF (tetrahidrofuran). **Namig:** THF stabilizira enega od produktov, tako da se tvori adukt Lewisove kisline in baze (ang. Lewis acid-base adduct). 4.0pt

**8.13** **Nariši** molekulska struktura borazina in njegovega simetrično trisubstituiranega kloro-derivata. 4.0pt

Katalizatorji so spojine, ki povečajo hitrost reakcij, tako da jim omogočijo potek po ugodnejši (nižji) energetski poti. Katalitsko aktivnost katalizatorjev običajno opišemo s frekvenco pretvorbe (ang. turnover frequency, TOF), ki je definirana kot razmerje med množino nastalega produkta in zmnožkom množine aktivnega katalizatorja in časa (TOF = mol produkta/(mol katalizator x čas)).

Običajno hidroliza  $\text{BNH}_6$  poteka v 10.0 mL vode ob uporabi 100.0 mM  $\text{BNH}_6$  in 5.0 mg of CuPt/C katalizatorja (nanodelci CuPt zlitine, naneseni na oglju, z masnim deležem Pt atomov 8,2 ut. %). V 5 minutah je nastalo 67,25 mL plinastega vodika.

**8.14** Predpostavi, da je zgoraj opisana katalitska reakcija potekala pri standardnih pogojih (1 atm in 273,15 K). **Izračunaj** TOF za CuPt/C katalizator za hidrolizo  $\text{BNH}_6$  v  $\text{min}^{-1}$ , **vkљičujuč samo atome Pt** in ob upoštevanju prostornine nastalega plinastega vodika. 4.0pt

Podrobna strukturna analiza sintetiziranih nanodelcev zlitine  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$  (subskripta x in y nakazujeta molsko razmerje atomov v zlitini) je pokazala, da Pt atomi tvorijo ploskovno centrirano osnovno celico. Da nastane spojina  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ , se Pt atomi na središčih ploskev zamenjajo z Cu atomi. Glede na zapisane informacije odgovori na naslednja vprašanja.

**8.15** **Določi** sestavo nanodelcev zlitine, tj. x in y v formuli  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ . 2.0pt

**8.16** **Skiciraj** obliko opisane osnovne celice v nanodelcih zlitine  $\text{Cu}_x\text{Pt}_y$ . Prikaži tudi ustrezno razporeditev obeh vrst atomov v osnovni celici. 2.0pt

**8.17** Druga zlitina ima sestavo  $\text{Cu}_2\text{Pt}_1$ . Predpostavi, da tudi ta kristalizira v ploskovno centrirani osnovni celici z robom dolžine 380 pm, in da so Cu in Pt atomi naključno razporejeni po vseh možnih legah. **Izračunaj** gostoto te zlitine in jo podaj v  $\text{g/cm}^3$ . 4.0pt



## Spojine bora in shranjevanje vodika

**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)

$B_3O_6^{3-}$	Borova kislina	Borov nitrid



**8.8** (3.0 pt)

**8.9** (2.0 pt)

**8.10** (3.0 pt)



**8.11** (2.0 pt)

- Vez se podaljša zaradi tega, ker  $\text{BH}_3$  molekuli CO donira svoje  $\pi$ -elektrone (t.i.  $\pi$ -back donation).
- Vez se podaljša, ker CO donira  $\pi$ -vezne elektrone molekuli  $\text{BH}_3$ .
- Spremembe ni oziroma je majhna, ker CO donira molekuli  $\text{BH}_3$  pretežno svoje nevezne elektrone.
- Vez postane krajsa, ker CO donira svoje  $\pi^*$  razvezne elektrone molekuli  $\text{BH}_3$ .

**8.12** (4.0 pt)

**8.13** (4.0 pt)

**8.14** (4.0 pt)



**A8-5**

Slovenian (Slovenia)

**8.15** (2.0 pt)

**8.16** (2.0 pt)

**8.17** (4.0 pt)



**A8-6**

Slovenian (Slovenia)

---



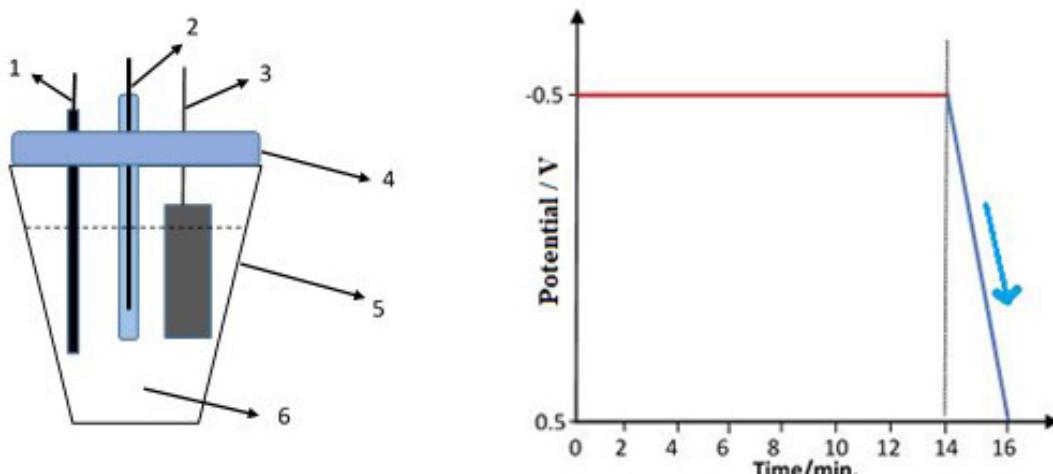
## Kvantifikacija ionov težkih kovin

Kvantifikacijo ionov težkih kovin v bazenu za odpadne vode v tovarni smo izvedli v naslednjih korakih pri 298 K:

**Korak 1)** Po 10 mL vzorca smo vzeli iz petih različnih mest bazena za odpadne vode, jih prenesli v 100-mL čašo in nato mešali z magnetnim mešalom 5 minut.

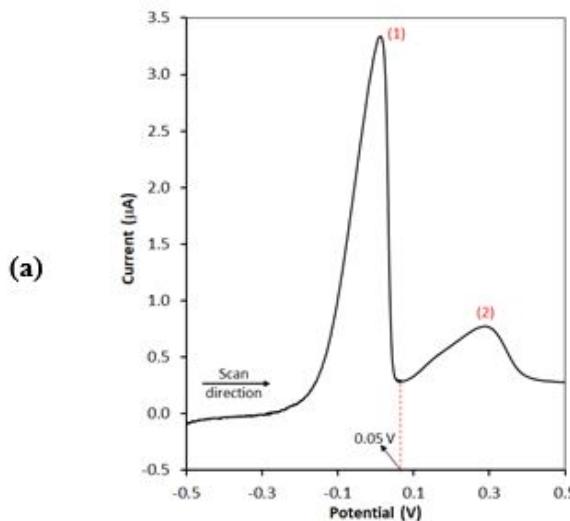
**Korak 2)** 10 mL raztopine vzorca smo vzeli iz 100-mL čaše in med mešanjem dodali 142 mg  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Vse skupaj smo prenesli v tri-elektrodno celico, ki je prikazana na sliki 1a. Elektrokemijska celica je bila sestavljena iz delovne elektrode (Pt žica), referenčne elektrode ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (3 M KCl)) in protielektrode (Pt listič).

**Korak 3)** Elektrode so bile povezane s potenciostatom. Nastavili smo konstanten potencial  $-0.50 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  za 14 minut, kot je prikazano na sliki 1b (vodoravna črta). Predpostavimo, da je 14 minut dovolj časa, da pričakovane elektrokemijske reakcije potečejo v popolnosti.



**Slika 1. a)** Sestava elektrokemijske celice; 1) Delovna elektroda (Pt žica), 2) referenčna elektroda ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , 3M KCl), 3) protielektroda (Pt listič), 4) pokrov celice, 5) elektrokemijska celica, 6) 10-mL raztopine vzorca. **b)** Sprememba potenciala delovne elektrode kot funkcija časa. y-os: potencial/V vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , x-os: čas/min.

**Korak 4)** Elektrode smo sprali z destilirano vodo, jih postavili v ločeno elektrokemijsko celico, ki je že vsebovala 10-mL 0.1 M raztopine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , in prečesali potencial med  $-0.50$  and  $+0.50 \text{ V}$ , kot prikazano na sliki 1b (dvominutna padajoča krivulja). Podatki o odvisnosti toka od potenciala za ta korak so prikazani na sliki 2a. Ta je podobna pogledu na goro Ararat (*Ağrı Dağı*), t.j. najvišjo goro v Turčiji (slika 2b).

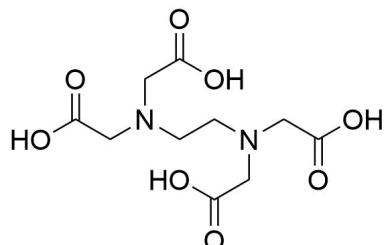


**Slika 2.** a) Spreminjanje potenciala delovne elektrode v odvisnosti od toka v 0.1 M raztopini  $\text{H}_2\text{SO}_4$  po tistem, ko smo imeli potencial delovne elektrode konstanten pri -0.50 V v 10-mL vzorcu odpadne vode kot prikazano na sliki 1b (vodoravna črta). y-os: tok/ $\mu\text{A}$ , x-os: potencial/V vs Ag/AgCl, b) Pogled na Veliki in Mali Ararat vrh.

**Korak 5)** Vzeli smo novih 10-mL raztopine vzorca, ki smo ga že pripravili v koraku 1, in ponovili koraka 2 in 3. Elektrode smo sprali z destilirano vodo in jih postavili v 10-mL 0.1 M raztopino  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Nato smo pustili potencial delovne elektrode konstanten pri +0.05 V za 14 min. Predpostavimo, da je 14 minut dovolj časa, da pričakovane elektrokemijske reakcije potečejo v popolnosti.

**Korak 6)** Po končanem koraku 5, smo raztopino v elektrokemijski celici prenesli v sušilnik, da je ta pri 150 °C izparela do suhega trdnega preostanka.

**Korak 7)** 5-mL etilendiamintetraacetne kisline (EDTA,  $\text{H}_4\text{Y}$ ) (slika 3) smo dodali trdnemu preostanku, ki smo ga pridobili v koraku 6 in dobro premešali, da se je ta raztopil. Vemo, da 1-mL raztopine EDTA ustreza 3.85 mg/mL  $\text{BaCO}_3$ . Nato smo naravnali pH raztopine na 10.0. Prebitek EDTA smo titrirali s standardno raztopino 0.0010 M  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Poraba raztopine  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  v končni točki je bila 95.60 mL.



**Slika 3.** Kemijska struktura EDTA ( $\text{H}_4\text{Y}$ ).

- Ravnotežna koncentracija  $[\text{H}_2\text{S}]$  v vodi, nasičeni s  $\text{H}_2\text{S}$ , je 0.1 M.
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$ ;  $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$ ;  $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}$

Reakcija	$E^\circ/\text{V}$ (pri 298 K)
$2\text{H}_2\text{O(l)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{(g)} + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni(s)}$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{(g)}$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$	+0.80
$\text{O}_2\text{(g)} + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O(l)}$	+1.23

**9.1** Katera od naslednjih možnosti velja za vrh 1 in vrh 2 na sliki 2a? Odkljukaj 5.0pt okvirček s pravilnim odgovorom na listu z odgovori.

**9.2** Katera od trditev drži, če bi nastavili potencial na -1.2 V namesto na -0.5 V v prvem koraku (vodoravna črta) na sliki 1b? Odkljukaj okvirček s pravilnim odgovorom na listu z odgovori. 5.0pt

**9.3** Izračunaj hitrost snemanja (angl. scan rate) za podatke, ki so predstavljeni na sliki 2a kot mV/s pri 298 K. 8.0pt

Napetost spodaj zapisane celice je 0.437 V.

Pt,H<sub>2</sub> (0.92 bar)|HCl(1.50×10<sup>-2</sup>M),AgCl(sat)|Ag

**9.4** Izračunaj vrednost standardnega elektrodnega potenciala (V) za naslednji pol-člen:  $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$  pri 298 K. 16.0pt Prikaži celoten postopek izračuna.

**9.5** Katera od trditev opiše glavni namen koraka 5 v tej analizi? Odkljukaj okvirček s pravilnim odgovorom na listu z odgovori. 5.0pt



**9.6** **Napiši** na listu za odgovore neto ionsko enačbo (angl. net ionic equation), ki poteče pri kompleksaciji in pri reakciji povratne titracije v koraku 7. 6.0pt

**9.7** **Izračunaj** koncentracijo  $\text{Ni}^{2+}$  kot  $\text{mg/L}$  v odpadni vodi tovarne. Prikaži celoten postopek izračuna. 25.0pt

**9.8** **Izračunaj** najnižjo pH vrednost za začetek obarjanja  $\text{Ni}^{2+}$  ionov v raztopini, ki jo dobimo v koraku 5 tako, da uvajamo nasičen  $\text{H}_2\text{S}$  plin v raztopino do nasičenja. Če nisi prišel-prišla do rezultata pri vprašanju **9.7**, uporabi za to vprašanje vzorec  $\text{Ni}^{2+}$  s koncentracijo 20  $\text{mg/L}$ . Prikaži celoten postopek izračuna. 30.0pt



## Kvantifikacija ionov težkih kovin

**9.1** (5.0 pt)

- Vrh 1: elektrokemijska redukcija Ni / Vrh 2: elektrokemijska redukcija Cu
- Vrh 1: elektrokemijska redukcija Cu / Vrh 2: elektrokemijska redukcija Ni
- Vrh 1: elektrokemijska redukcija Ni / Vrh 2: elektrokemijska oksidacija Cu
- Vrh 1: elektrokemijska oksidacija Ni / Vrh 2: elektrokemijska oksidacija Cu
- Vrh 1: elektrokemijska oksidacija Cu / Vrh 2: elektrokemijska oksidacija Ni

**9.2** (5.0 pt)

- Izhajanje NO
- Izhajanje  $\text{NO}_2$
- Izhajanje dušika
- Izhajanje kisika
- Izhajanje vodika

**9.3** (8.0 pt)

Prikaži izračune:

Hitrost snemanja (angl. Scan rate) = ..... mV/s



**9.4** (16.0 pt)

Prikaži izračune:

Standardni elektrodni potencial = ..... V

**9.5** (5.0 pt)

- Modifikacija Pt žice s slojem Ni-Cu
- Modifikacija Pt žice s slojem Ni
- Elektrokemijsko odstranjevanje Cu in Ni iz Cu-Ni-modificirane Pt žice v raztopino
- Elektrokemijsko odstranjanje Cu iz Cu-Ni-modificirane Pt žice v raztopino
- Elektrokemijsko odstranjanje Ni iz Cu-Ni-modificirane Pt žice v raztopino

**9.6** (6.0 pt)

Kompleksacija:

Povratna titracija:



**A9-3**

Slovenian (Slovenia)

**9.7** (25.0 pt)

Prikaži izračune:

Koncetracija  $\text{Ni}^{2+}$ : ..... mg/L:



**9.8** (30.0 pt)

Prikaži izračune:

Minimalna pH vrednost: .....