



Washington, D.C. • USA



Theoretical Problems

44th International
Chemistry Olympiad
July 26, 2012
United States
of America

Upute

- Upišite ime na svaku stranicu.
- Ispit ima 8 zadataka i tablicu Periodnog sustava elemenata (ukupno 49 stranica).
- Za rješavanje zadataka imate na raspolaganju 5 sati. **Započnite** tek nakon što je dan znak za **START**.
- Upotrebljavajte samo kemijsku olovku i kalkulator koje ste dobili.
- Svi rezultati moraju biti upisani u odgovarajuće okvire. Odgovori izvan okvira neće biti bodovani. Za pomoćne bilješke rabite poleđine listova.
- Upišite bitne postupke računa u odgovarajuće okvire. Puni bodovi za točan rezultat dobivaju se samo ako je jasno pokazan i postupak računanja.
- Kad završite s ispitom, papire stavite u priloženu omotnicu. Nemojte ju zalijepiti.
- Na znak **STOP** morate **prestati s radom**.
- Ne napuštajte svoje mjesto dok vam asistenti to ne odobre.
- Na zahtjev možete dobiti službenu englesku verziju ispita radi eventualnih razjašnjenja.

Fizikalne konstante, formule i jednadžbe

Avogadrova konstanta, $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Boltzmannova konstanta, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Plinska konstanta, $R = 8.3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Brzina svjetlosti, $c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Planckova konstanta, $h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Masa elektrona, $m_e = 9.109\ 382\ 15 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Standardni tlak, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Standardna atmosfera, $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Nula Celsiusove skale, 273.15 K

1 nanometar (nm) = 10^{-9} m

1 pikometer (pm) = 10^{-12} m

Jednadžba kružnice: $x^2 + y^2 = r^2$

Površina kruga: πr^2

Opseg kruga: $2\pi r$

Volumen kugle: $4\pi r^3/3$

Površina kugle: $4\pi r^2$

Braggov zakon difrakcije: $\sin \theta = n\lambda/2d$

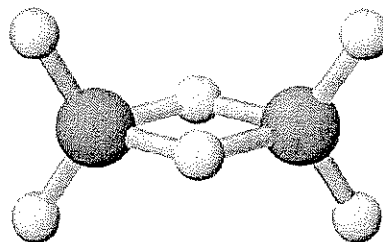
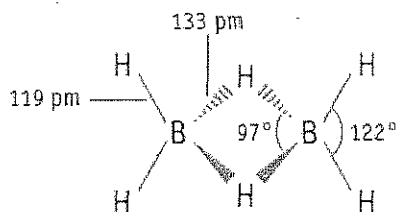
ZADATAK 1

7,5 % UKUPNOG

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Problem 1	
4	2	2	2	10	20	7,5%

a. Hidridi i drugi spojevi bora

Kemiju borovih hidrida prvi je razvio Alfred Stock (1876-1946). Karakterizirano je više od 20 neutralnih molekularnih hidrida bora opće formule B_xH_y . Najjednostavniji borov hidrid je diboran B_2H_6 .



i. Na temelju donjih podataka odredite **molekulske** formule za sljedeća dva člana iz serije borovih hidrida, **A** i **B**.

Tvar	Agregacijsko stanje (25 °C, 1 bar)	Maseni udio bora $w / \%$	Molarna masa $/ g mol^{-1}$
A	tekuće	83,1	65,1
B	čvrsto	88,5	122,2

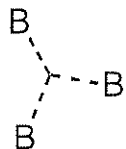
A = _____

B = _____

ii. William Lipscomb primio je 1976. Nobelovu nagradu za kemiju za “studije struktura borovih hidrida i objašnjenje prirode kemijske veze.” Lipscomb je prepoznao da *u svim borovim hidridima, svaki atom bora ima normalnu dvoelektronsku vezu barem prema jednom atomu H (B–H)*. Međutim, pojavljuju se dodatni tipovi veza, pa je razvio sustav opisivanja struktura borana pomoću broja *styx* gdje je:

s = broj B–H–B mostova u molekuli

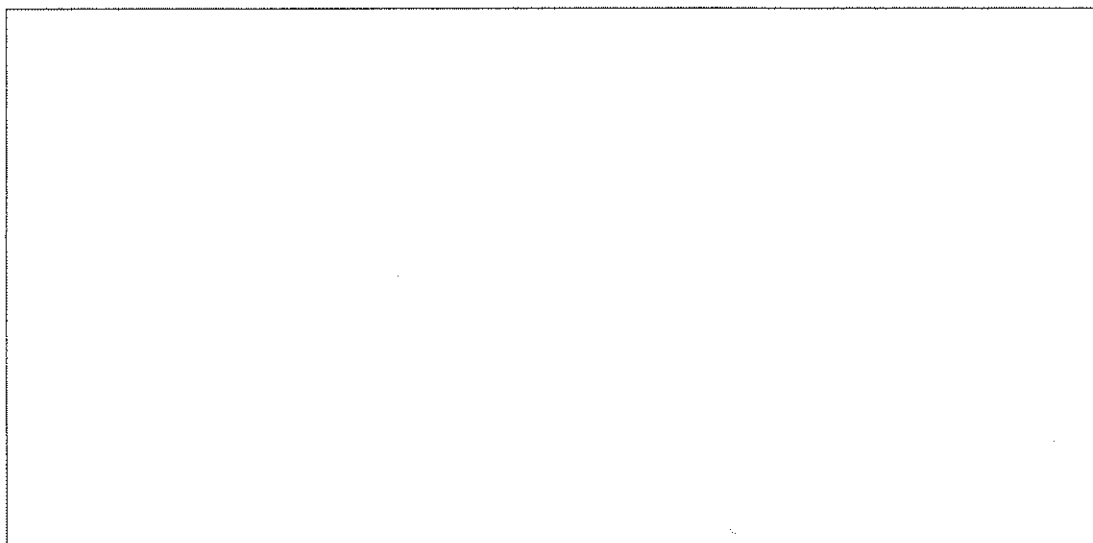
t = broj trocentarskih BBB-veza u molekuli



y = broj dvocentarskih veza B–B u molekuli

x = broj BH₂ skupina u molekuli

Broj *styx* za B₂H₆ je 2002. Predložite strukturu tetraborana, B₄H₁₀, čiji je broj *styx* 4012.

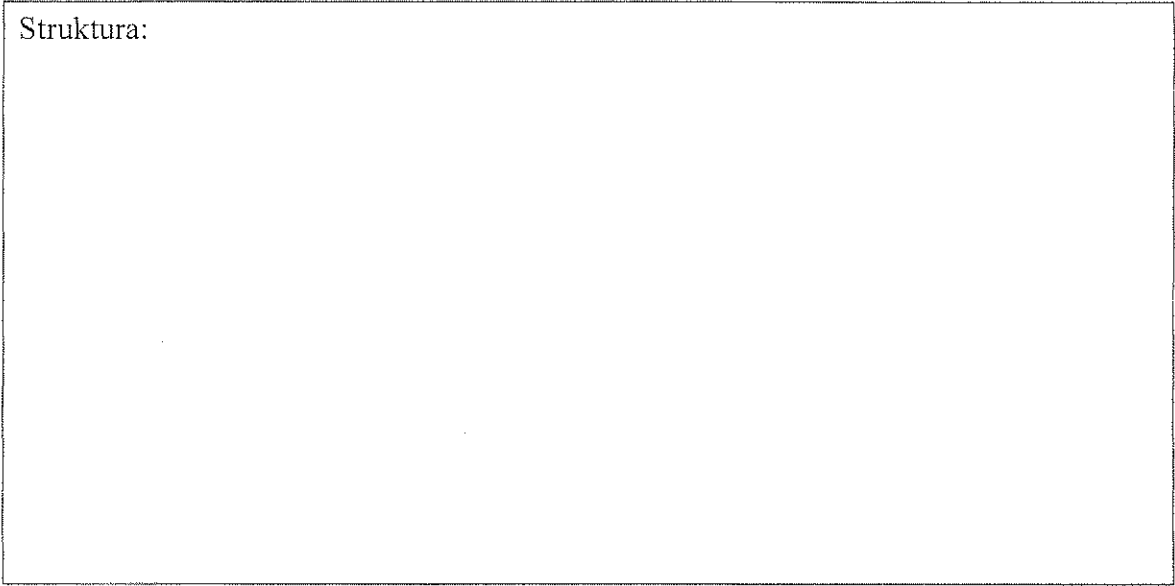


Ime:

Kod: HRV.

iii. Neki borov spoj sadrži bor, ugljik, klor i kisik (B_4CCl_6O). Spektri pokazuju da postoje dvije vrste atoma bora s tetraedarskom i planarnom geometrijom u brojevnom omjeru 1 : 3. Ti spektri pokazuju da postoji trostruka veza CO. Na temelju molekulske formule spoja B_4CCl_6O , predložite strukturu molekule.

Struktura:

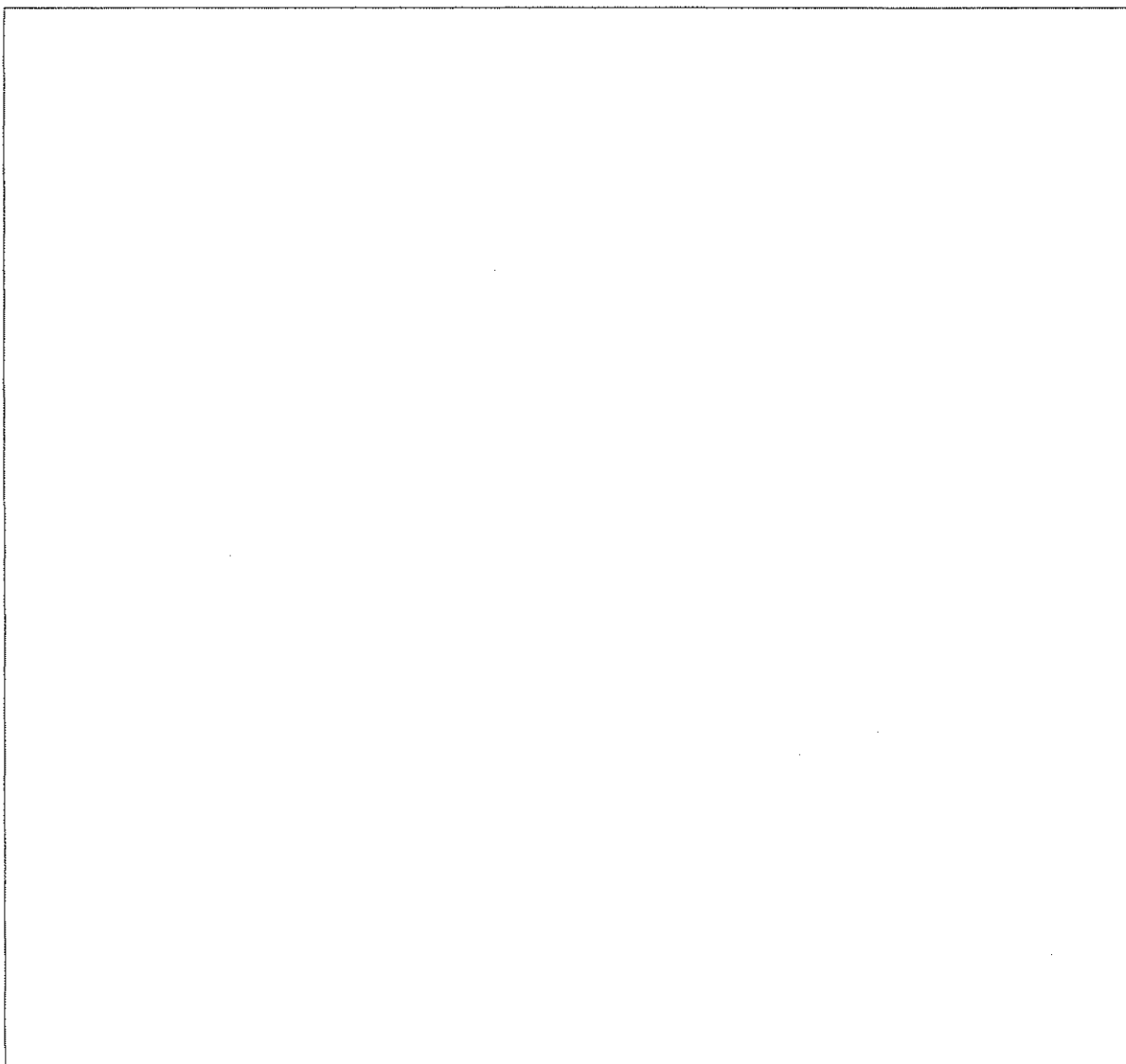


b. Termokemija borovih spojeva

Procijenite entalpiju disocijacije jednostruke veze B-B u $B_2Cl_4(g)$ iz sljedećih podataka:

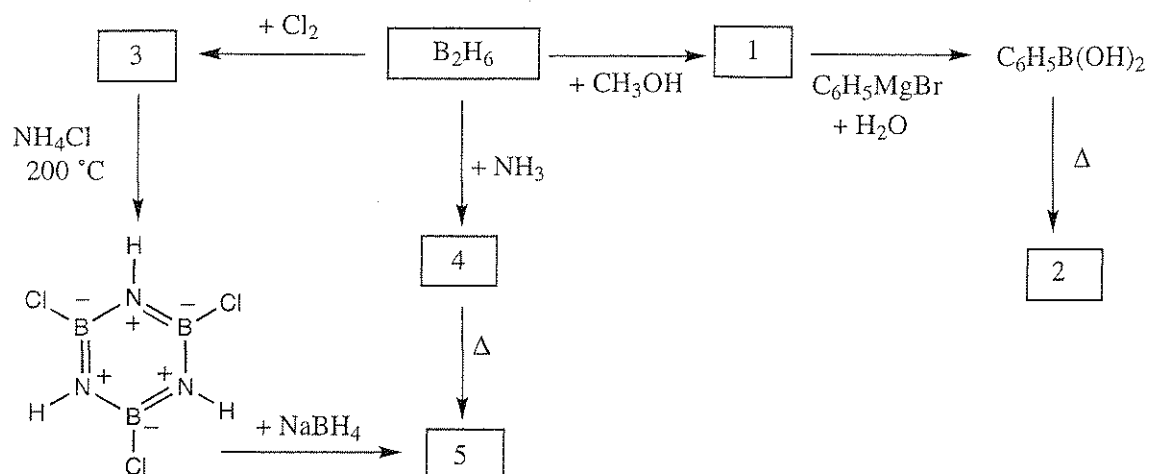
Veza	Entalpija disocijacije veze / kJ mol^{-1}
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Spoj	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



c. Kemija diborana

Napišite strukturu svakog brojem označenog spoja u donjoj shemi. Svaki od njih sadrži bor.



Napomene:

- Vrelište spoja **5** je $55\text{ }^\circ C$.
- U svim je reakcijama upotrebljen suvišak reagensa.
- Sniženje ledišta otopine $0,312\text{ g}$ spoja **2** u $25,0\text{ g}$ benzena je $0,205\text{ K}$. Krioskopska konstanta za benzen je $5,12\text{ K kg mol}^{-1}$.

Ime:

Kod: HRV

Broj	Molekulska i strukturna formula spoja
1	
2	
3	
4	
5	

ZADATAK 2

7,8 % ukupnog

a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Zadatak 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Spojevi platine(II), izomeri i *trans*-efekt

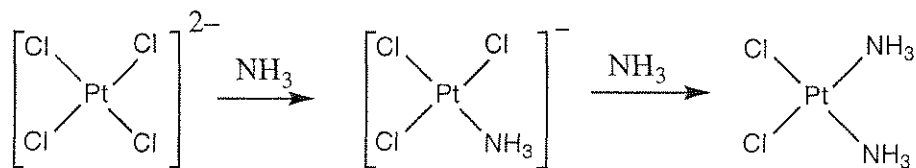
Platina i drugi metali 10. skupine tvore planarne kvadratne komplekse i mehanizmi njihovih reakcija detaljno su ispitivani. Na primjer, poznato je da reakcije supstitucije kod tih kompleksa teku uz očuvanje stereokemije.



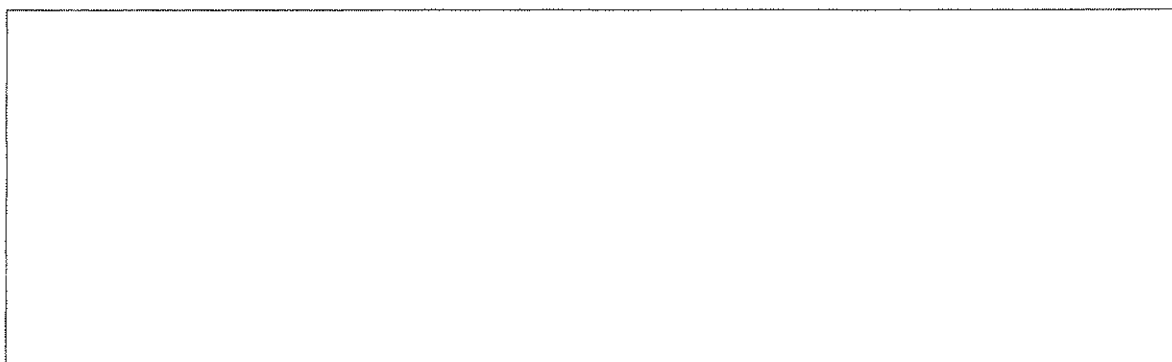
Također je poznato da brzina supstitucije liganda X ligandom Y ovisi o prirodi liganda u položaju *trans* u odnosu na X, tj. o ligandu T na crtežu. To se zove *trans-efekt*. Kada je T ligand iz donjeg niza, brzina supstitucije u *trans* položaju se smanjuje s lijeva na desno.



Priprava *cis*- i *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ ovisi o *trans*-efektu. Priprava *cis*-izomera, tzv. cisplatina, uključuje reakciju K₂PtCl₄ s amonijakom.

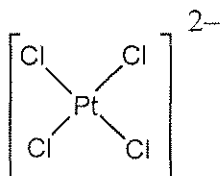


i. Nacrtajte sve moguće stereoizomere planarnih kvadratnih spojeva platine(II) formule $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (gdje je py = piridin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

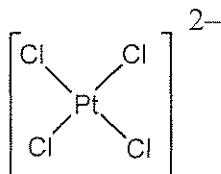


ii. Napišite reakcijske sheme uključujući intermedijer(e), ako postoje, da prikazete pripremu svakog stereoizomera $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ upotrebom reagensa PtCl_4^{2-} , NH_3 i NO_2^- u vodenoj otopini. Reakcije su kinetički kontrolirane *trans*-efektom.

cis-izomer:



trans-izomer:



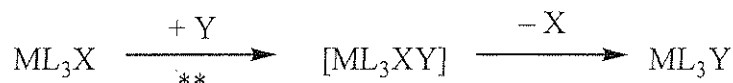
b. Kinetičke studije reakcija supstitucije kvadratnih kompleksa

Supstitucije liganda X s Y u kvadratnim kompleksima

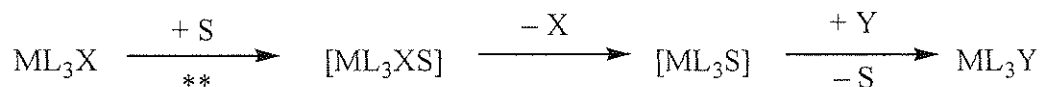


mogu se zbivati na jedan, drugi ili oba načina:

- *Direktna supstitucija*: Ulazni ligand Y veže se na središnji atom metala tvoreći petero-koordinirani kompleks koji onda brzo gubi ligand X i daje produkt ML_3Y .

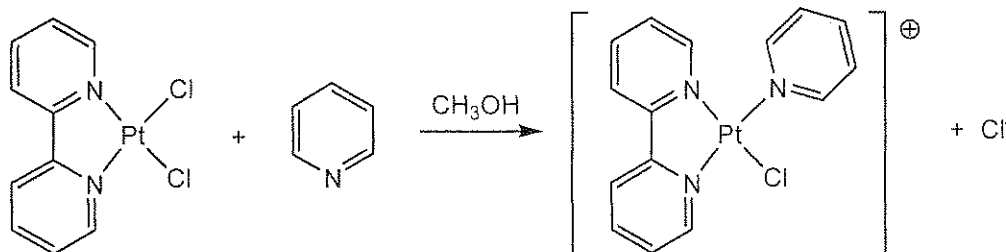
** = najsporiji korak, koeficijent brzine = k_Y

- *Otapalom potpomognuta supstitucija*: Molekula otapala S veže se na središnji atom metala da nastane ML_3XS , koji eliminacijom liganda X daje ML_3S . Y brzo zamjenjuje S i daje ML_3Y .

** = najsporiji korak, koeficijent brzine = k_S

Ukupni zakon brzine za takve supstitucije je

$$\text{brzina} = k_S[\text{ML}_3\text{X}] + k_Y[\text{Y}][\text{ML}_3\text{X}]$$

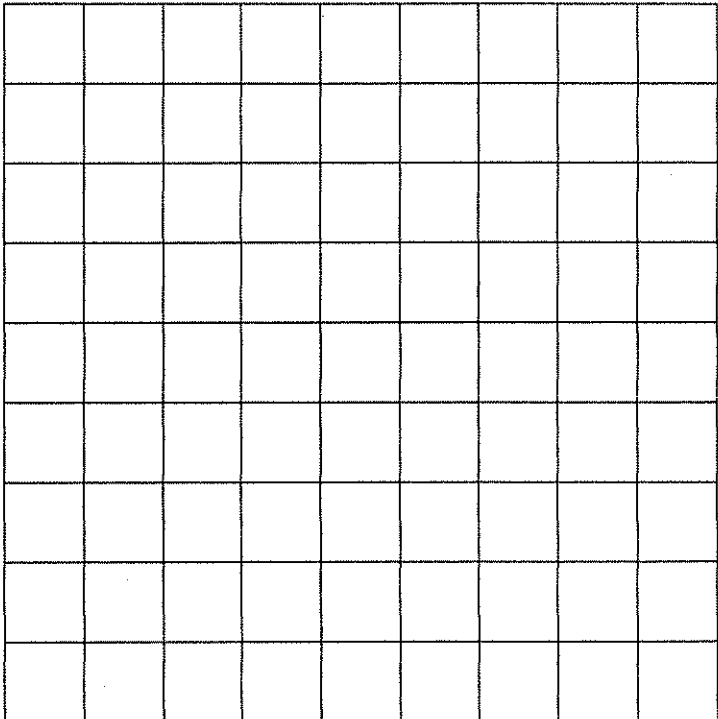
Kada je $[\text{Y}] \gg [\text{ML}_3\text{X}]$, brzina postaje jednaka $k_{\text{obs}}[\text{ML}_3\text{X}]$, gdje indeks obs označuje eksperimentalnu (opaženu) vrijednost.Vrijednosti k_S i k_Y ovise o reaktantima i upotrebljenom otapalu. Jedan primjer je zamjena liganda Cl^- u kvadratnom kompleksu platine(II), ML_2X_2 , piridinom ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$). (Gornja shema za ML_3X vrijedi za ML_2X_2 .)Podaci za reakciju pri 25 °C u metanolu gdje je $[\text{piridin}] \gg [\text{Pt-kompleks}]$ dani su u donjoj tablici.

Ime:

Kod: HRV.

[piridin] / mol L ⁻¹	$k_{\text{obs}} / \text{s}^{-1}$
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Izračunajte vrijednosti k_S i k_Y . Navedite odgovarajuće jedinice konstanti.
Ako želite poslužite se donjom mrežom.

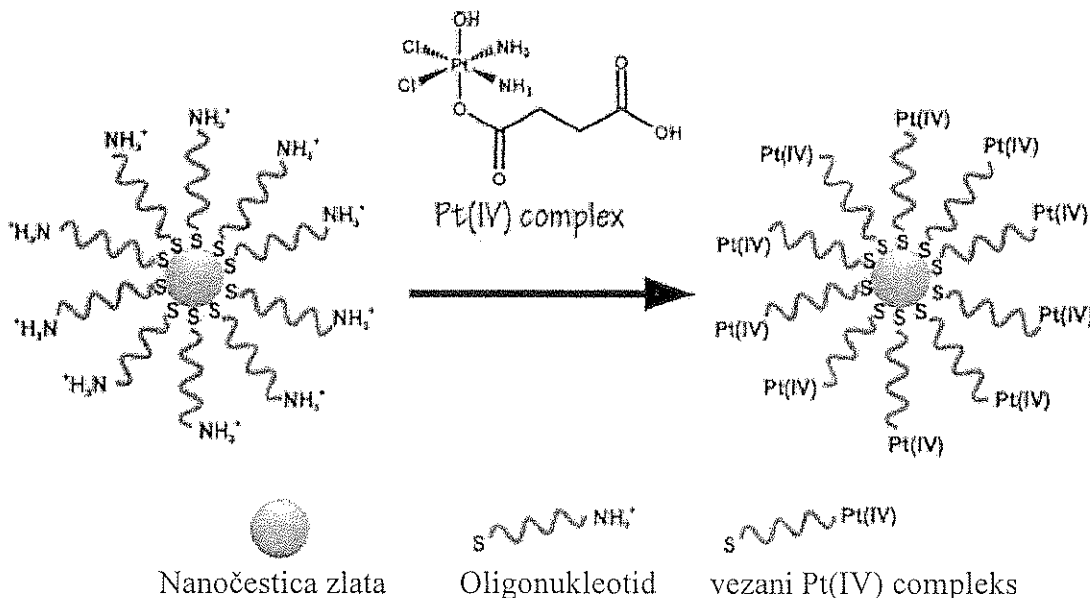


ii. Koje su od sljedećih tvrdnji istinite, ako je $[\text{piridin}] = 0,10 \text{ mol/L}$? (Kvačicom u kvadratiću uz tvrdnju označite ispravni odgovor.)

<input type="checkbox"/>	Većina piridinskog produkta nastaje putem otapalom potpomognute (k_S) supstitucije.
<input type="checkbox"/>	Većina piridinskog produkta nastaje putem direktne supstitucije (k_Y).
<input type="checkbox"/>	Podjednake množine produkta nastaježu na oba načina.
<input type="checkbox"/>	Ne mogu se izvući zaključci o relativnim količinama produkata nastalih navedenim putevima.

c. Citostatik

U želji da se cisplatin što bolje usmjeri na stanice raka, grupa znanstvenika uz profesora Lipparda s MIT povezala je kompleks platine(IV) na oligonukleotide vezane na nanočestice zlata.



U eksperimentu su upotrebene nanočestice zlata promjera 13 nm. Na svaku je nanočesticu vezano 90 oligonukleotidnih skupina od kojih 98 % nose i vezani kompleks Pt(IV). Pretpostavite da reakcijska posuda za pokus na stanicama ima volumen 1,0 mL i da je množinska koncentracija platine (IV) $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. **Izračunajte mase zlata i platine potrebnih za pokus** (gustoća zlata je $19,3 \text{ g/cm}^3$).

Ime:

Kod: HRV

Masa platine

Masa zlata

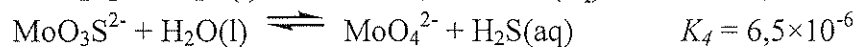
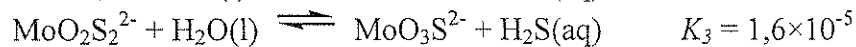
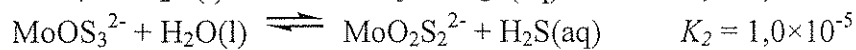
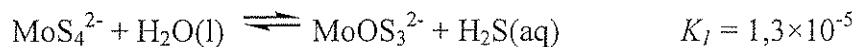
ZADATAK 3

7,5 % ukupnog

a	b	c-i	c-ii	Zadatak 3	
4	12	6	12	34	7,5 %

Tiomolibdatni ioni izvode se iz molibdatnih iona, MoO_4^{2-} , zamjenom atoma kisika atomima sumpora. U prirodi se tiomolibdatni ioni mogu naći na mjestima gdje se biološkom redukcijom sumpora oslobađa H_2S kao npr. u dubinama Crnog mora. Transformacija molibdata u tiomolibdat dovodi do brzog gubitka molibdena u morskoj vodi i gornjim sedimentima osiromašujući time oceane molibdenom, elementom koji je u tragovima bitan za život.

Sljedeće ravnoteže određuju relativne koncentracije molibdata i tiomolibdata u razrijeđenim vodenim otopinama.



a. Kolika je koncentracija MoS_4^{2-} ako je ravnotežna koncentracija MoO_4^{2-} 1×10^{-7} M, a $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 1×10^{-6} M?

Otopine koje sadrže $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} i MoS_4^{2-} pokazuju apsorpcijske maksimume u vidljivom području zračenja pri 395 i 468 nm. Ostali ioni kao i H_2S , zanemarivo apsorbiraju vidljivu svjetlost. Molarni dekadski apsorpcijski koeficijenti (ϵ) za te dvije valne duljine dani su u sljedećoj tablici:

	ϵ pri 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ pri 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
MoS_4^{2-}	11870	120
MoOS_3^{2-}	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Otopina koja *nije* u ravnoteži sadrži smjesu MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} i $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ i nikakvu drugu vrstu s molibdenom. Ukupna koncentracija svih vrsta koje sadrže molibden iznosi $6,0 \times 10^{-6} \text{ M}$. U apsorpcijskoj ćeliji od 10,0 cm, apsorbanca otopine pri 468 nm iznosi 0,365, a pri 395 nm 0,213. Izračunajte koncentracije za sve tri vrste koje sadrže Mo.

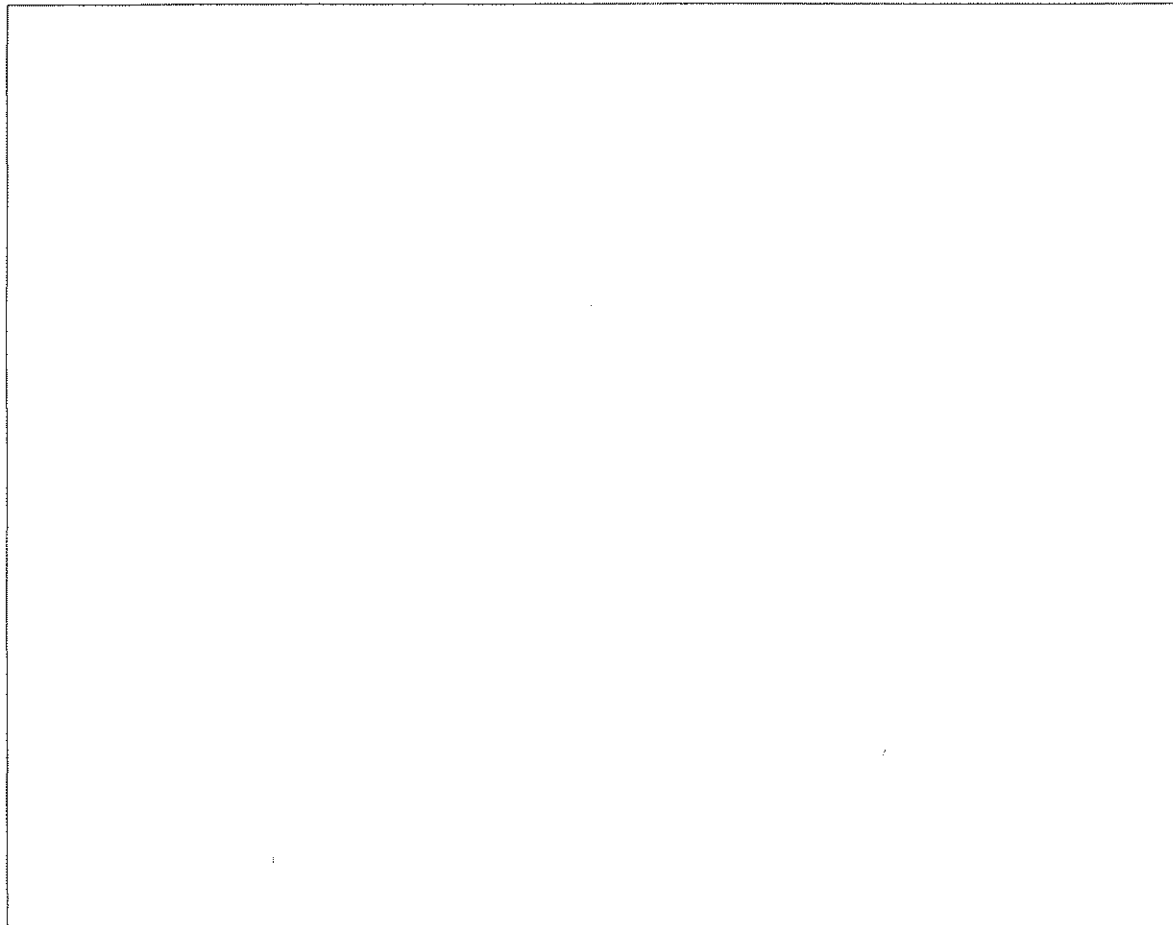
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$: _____

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

c. Otopina koja je početno sadržavala $2,0 \times 10^{-7}$ M MoS_4^{2-} hidrolizira u zatvorenom sustavu. Produkt reakcije, H_2S , se akumulira dok se ne postigne ravnoteža. Izračunajte konačnu ravnotežnu koncentraciju $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ i svih pet aniona koji sadrže Mo (tj. MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} i MoS_4^{2-}). Zanemarite mogućnost da bi H_2S mogao disocirati na HS^- pri određenom pH. (Trećina bodova se dobiva za pisanje 6 nezavisnih jednažbi koje ograničavaju zadatak, a dvije trećine za ispravan račun koncentracija).

i. Napišite 6 nezavisnih jednažbi koje definiraju sustav.



ii. Izračunajte 6 koncentracija uz razumne aproksimacije navodeći po dvije značajne znamenke u rješenju.

H_2S _____	MoO_4^{2-} _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	MoOS_3^{2-} _____	MoS_4^{2-} _____

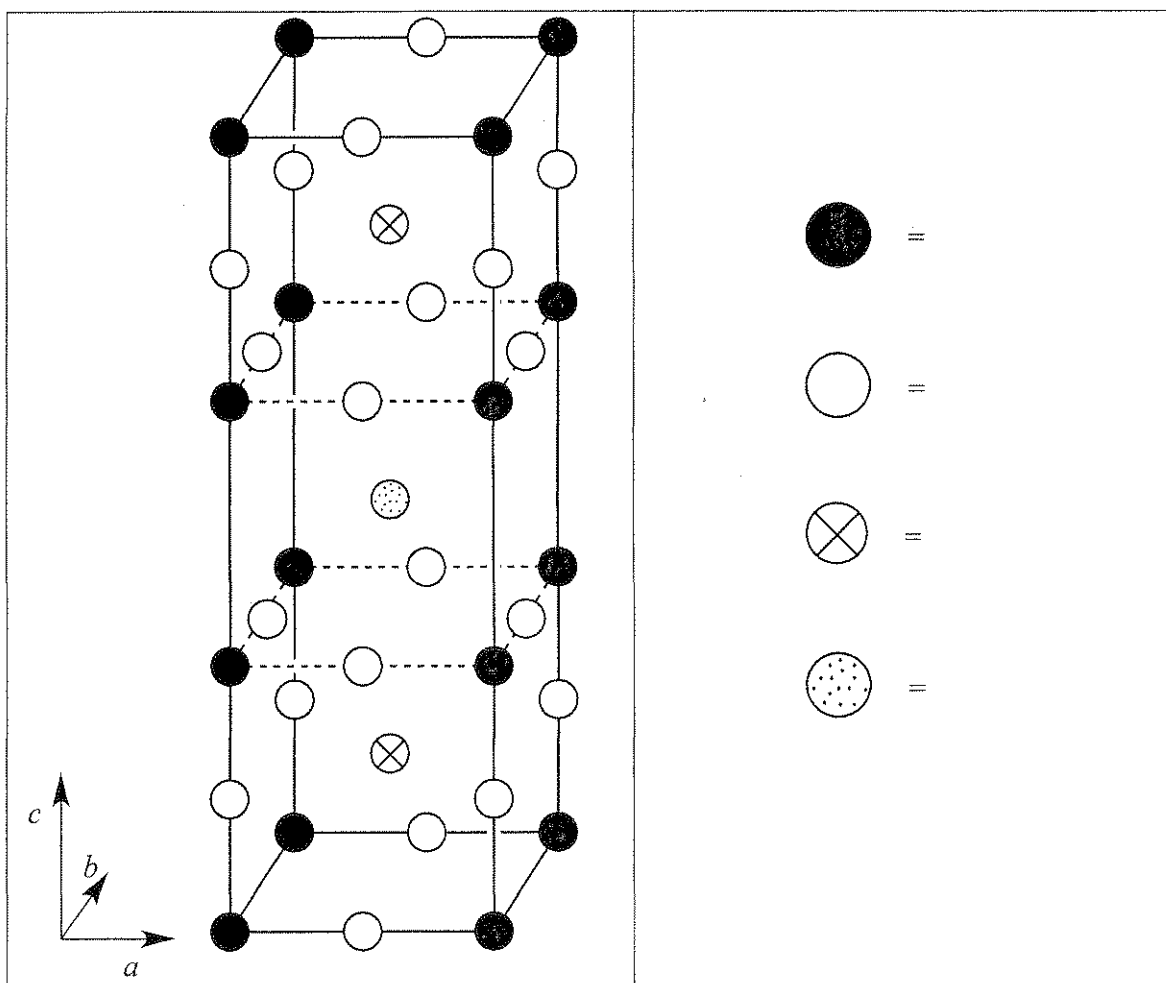
ZADATAK 4

7,8% ukupnog

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Zadatak 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7,8 %

Godina 1980-ih otkrivena je klasa keramičkih materijala koji pokazuju supravodljivost pri neobično visokim temperaturama od 90 K. Jedan takav materijal sadrži itrij, barij, bakar i kisik i skraćeno se zove "YBCO", čiji je približni sastav dan formulom $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, ali se stvarni sastav vjernije može prikazati kao $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

a. Jedna jedinična ćelija idealizirane kristalne strukture YBCO prikazana je dolje. Dodijelite kemijske simbole odgovarajućim kružićima.



Ime:

Kod: HRV

Stvarna struktura je zapravo ortorombska ($a \neq b \neq c$), ali je približno tetragonska, s $a \approx b \approx (c/3)$.

b. Uzorak YBCO s $\delta = 0,25$ podvrgnut je roentgenskoj difrakciji $K\alpha$ zračenjem bakra ($\lambda = 154,2$ pm). Difrakcijski maksimum pri najmanjem kutu nađen je pri $2\theta = 7,450^\circ$. Uz pretpostavku da je $a = b = (c/3)$, izračunajte vrijednosti a i c .

$a =$

$c =$

c. Procijenite gustoću tog uzorka YBCO (s $\delta = 0,25$) u g cm^{-3} . Ako nemate vrijednosti za a i c iz dijela (b), uzmite da je $a = 500$ pm i $c = 1500$ pm.

Gustoća =

d. Kada se YBCO otopi u 1,0 M vodenoj otopini HCl, razvijaju se mjehurići (identificirani kao O_2 plinskom kromatografijom). Nakon vrenja u trajanju od 10 min da se istisnu svi otopljeni plinovi, otopina reagira s otopinom KI u suvišku i oboji se žuto-smeđe. Ta se otopina može titrirati otopinom tiosulfata do završne točke uz škrob. Ako se YBCO doda direktno u otopinu KI i HCl jednakih koncentracija 1,0 M pod atmosferom argona, otopina se oboji žuto-smeđe a da se ne razvija plin.

- i. Napišite uravnoteženu jednadžbu u ionskom obliku koja prikazuje proces kada se čvrsti $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ otapa u vodenoj otopini HCl uz oslobađanje O_2 .

- ii. Prikažite uravnoteženu ukupnu jednadžbu reakcije u ionskom obliku kada otopina iz (i) reagira s KI u suvišku u kiseloj sredini nakon što je uklonjen kisik.

iii. Napišite jednadžbu reakcije u ionskom obliku za titraciju otopine iz (ii) tiosulfatom ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Napišite jednadžbu reakcije u ionskom obliku za reakciju kada se čvrsti $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ otopi u vodenoj otopini HCl sa suviškom KI u atmosferi argona.

e. Priređena su dva identična uzorka YBCO s nepoznatom vrijednosti δ . Prvi je uzorak otopljen u 5 mL vodene otopine HCl (1,0 M) uz oslobađanje O₂. Nakon vrenja da se odstrane plinovi, hlađenja i dodatka 10 mL otopine KI (0,7 M) pod argonom, za titraciju s tiosulfatom do završne točke uz škrob bilo je potrebno $1,542 \times 10^{-4}$ mol tiosulfata. Drugi uzorak YBCO dodan je direktno u 7 mL otopine KI (1,0 M) i HCl (0,7 M) pod Ar; za tu je titraciju trebalo $1,696 \times 10^{-4}$ mol tiosulfata do završne točke.

i. Izračunajte množine Cu u svakom od tih uzoraka YBCO.

ii. Izračunajte vrijednosti δ za te uzorke YBCO.

$\delta =$

ZADATAK 5

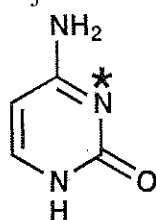
7,0 % ukupnog

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Zadatak 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7,0%

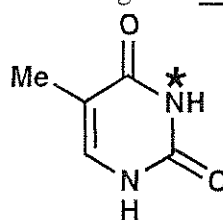
Deoksiribonukleinska kiselina (DNA) je jedna od temeljnih molekula bitna za život. U ovom zadatku biti će govora o načinima na koji se DNA može modificirati, bilo prirodno, bilo posredstvom čovjeka.

a. Razmotrite pirimidinske baze, citozin (C) i timin (T). N-3 atom (označen zvjezdicom *) u tim bazama je uobičajeno nukleofilno mjesto na kojem se zbiva alkilacija jednolančane DNA, dok ostali atomi dušika to nisu.

i. Koja baza ima nukleofilniji N-3 atom (u kućici za odgovor zaokružite C ili T)?



C



T

(i)

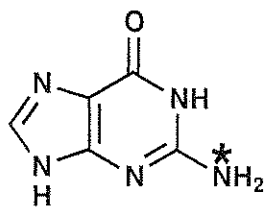
C

T

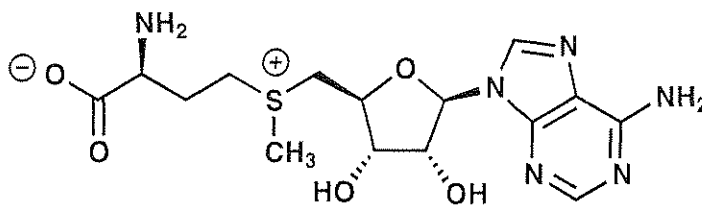
ii. Nacrtajte dvije rezonantne strukture te molekule koje potvrđuju vaš odgovor i označite formalne naboje (samo one koji nisu nula).

(ii)

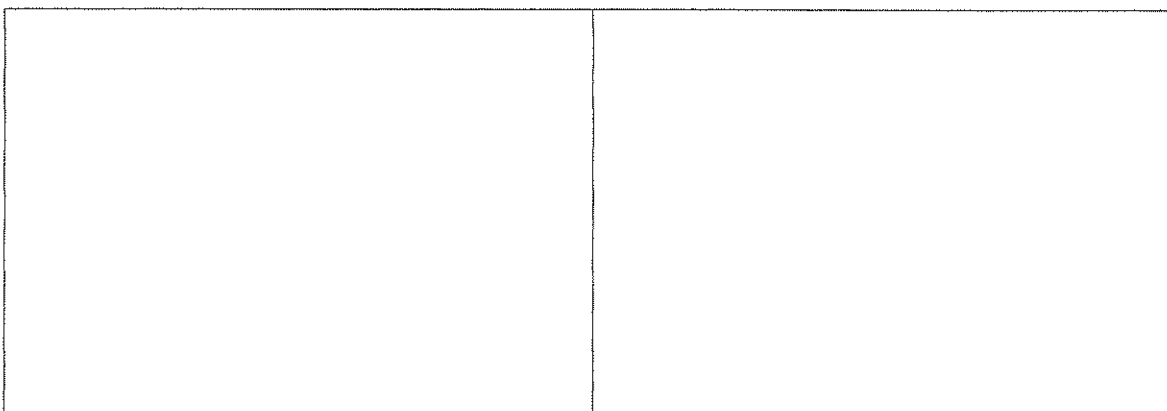
b. Česta modifikacija DNA u prirodi je metilacija gvanina (G) na poziciji označenoj zvjezdicom (*) pomoću S-adenozil metionina (SAM). **Nacrtajte** strukturne formule produkata koji nastaju reakcijom gvanina i SAM-a.



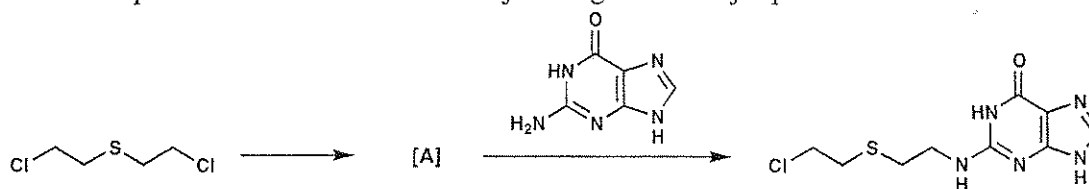
G



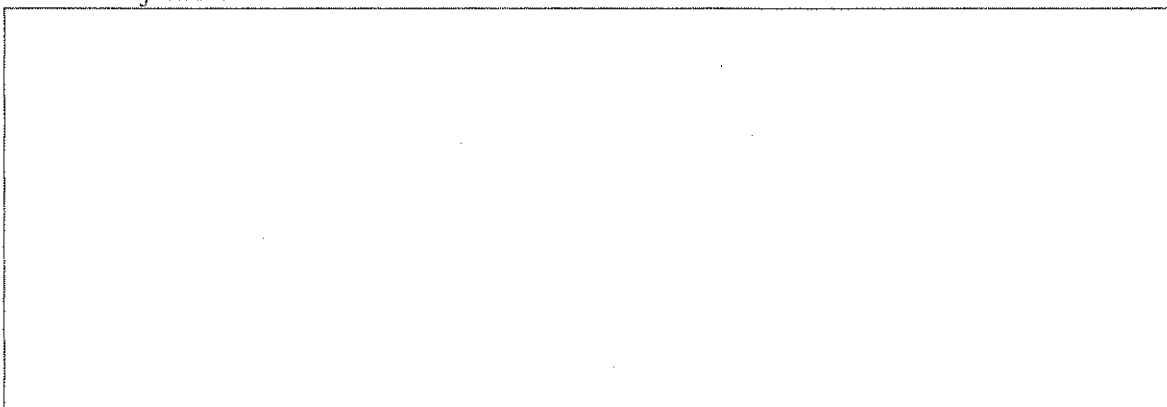
SAM



c. Jedan od prvih sintetskih DNA alkilirajućih agenasa bio je iperit.

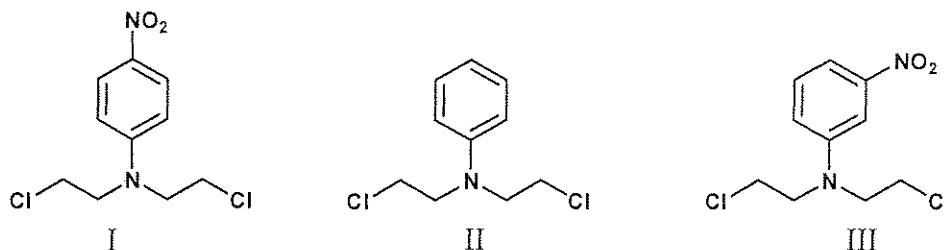


Intramolekulskom reakcijom iperit prvo tvori intermedijer A koji izravno alkilira DNA i daje produkt prikazan na gornjoj slici. **Nacrtajte** strukturnu formulu reaktivnog intermedijera A.



d. Dušikovi iperiti reagiraju na analogni način kao i iperit sa sumporom opisan u podzadatku c. Reaktivnost dušikovih iperita može se modificirati promjenom supstituenta na dušikovom atomu. Reaktivnost se povećava povećanjem nukleofilnosti središnjeg atoma dušika. **Izaberite** najreaktivniji i najmanje reaktivni spoj.

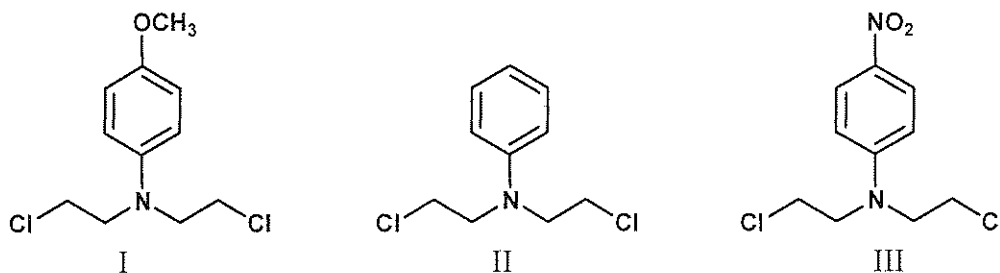
i.



Najreaktivniji:

Najmanje reaktivan:

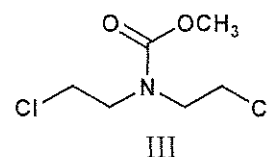
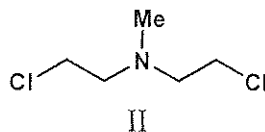
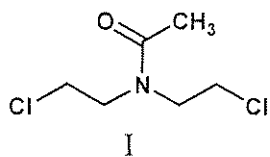
ii.



Najreaktivniji:

Najmanje reaktivan:

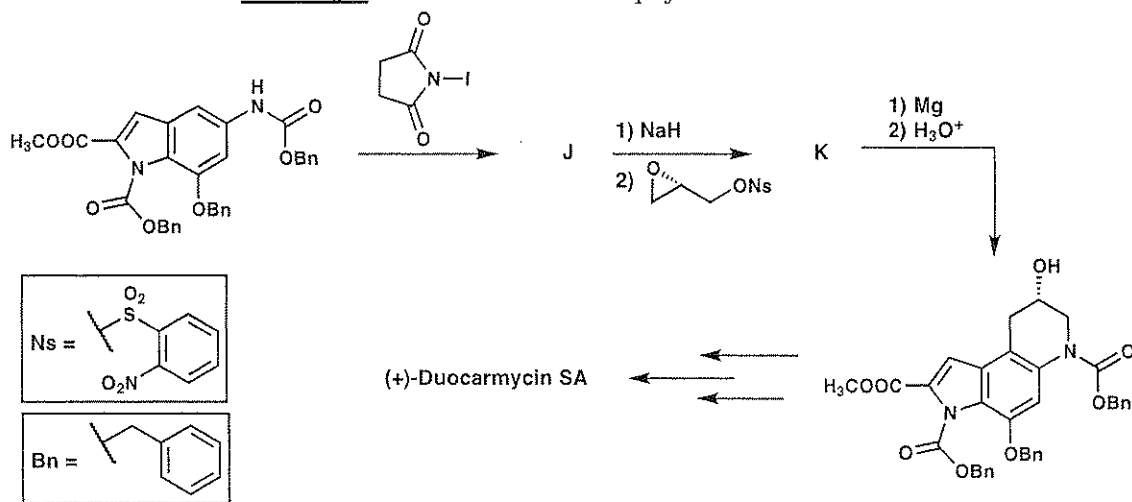
iii.



Najreaktivniji:

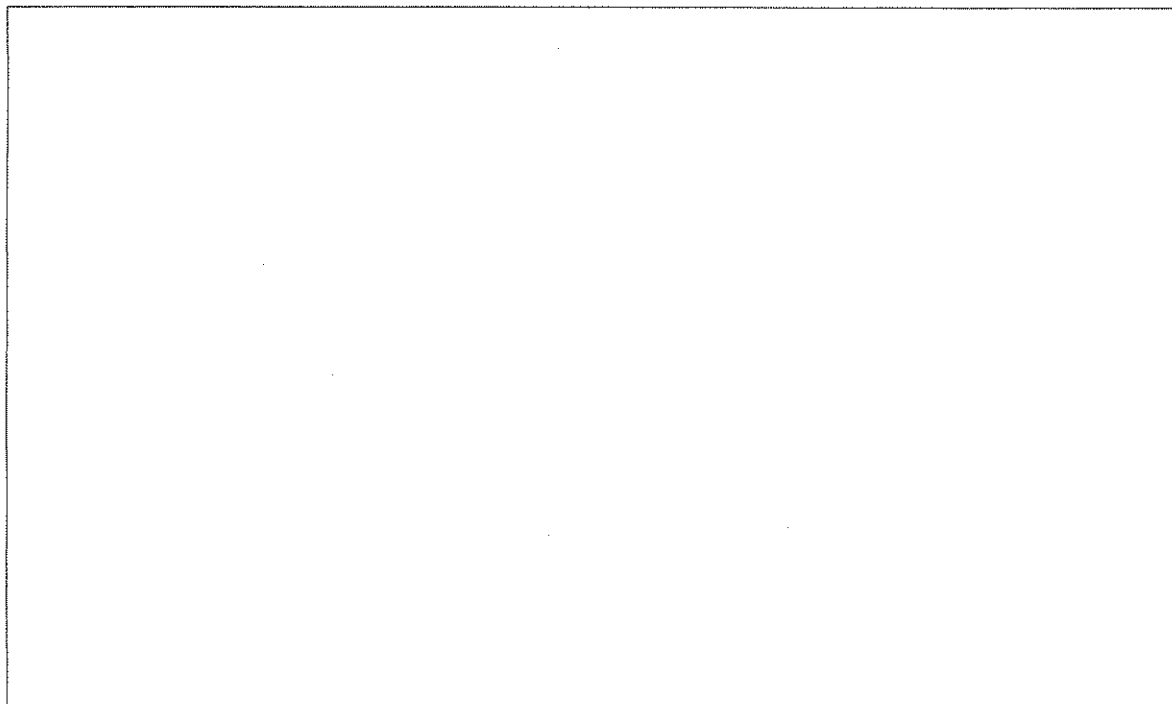
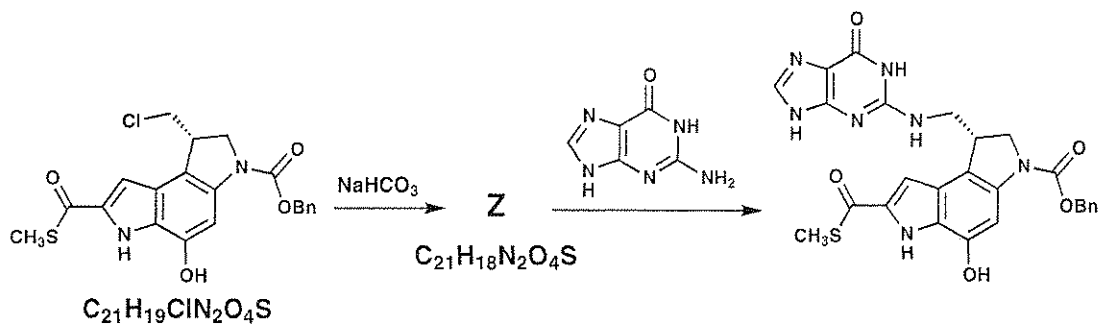
Najmanje reaktivan:

e. Neki prirodni spojevi, npr. duokarmicini, alkiliraju DNA pa su potencijalni citostatici (imaju antitumorsko djelovanje). Na shemi ispod prikazana je asimetrična sinteza (+)-duokarmicina SA. **Nacrtajte** strukturne formule spojeva **J** i **K**.



<p>J</p>	<p>K</p>
-----------------	-----------------

f. Po uzoru na duokarmicine sintetizirane su srodni manji spojevi. Jedan takav primjer je tioester prikazan dolje. **Nacrtajte** strukturnu formulu reaktivnog intermedijera **Z**.

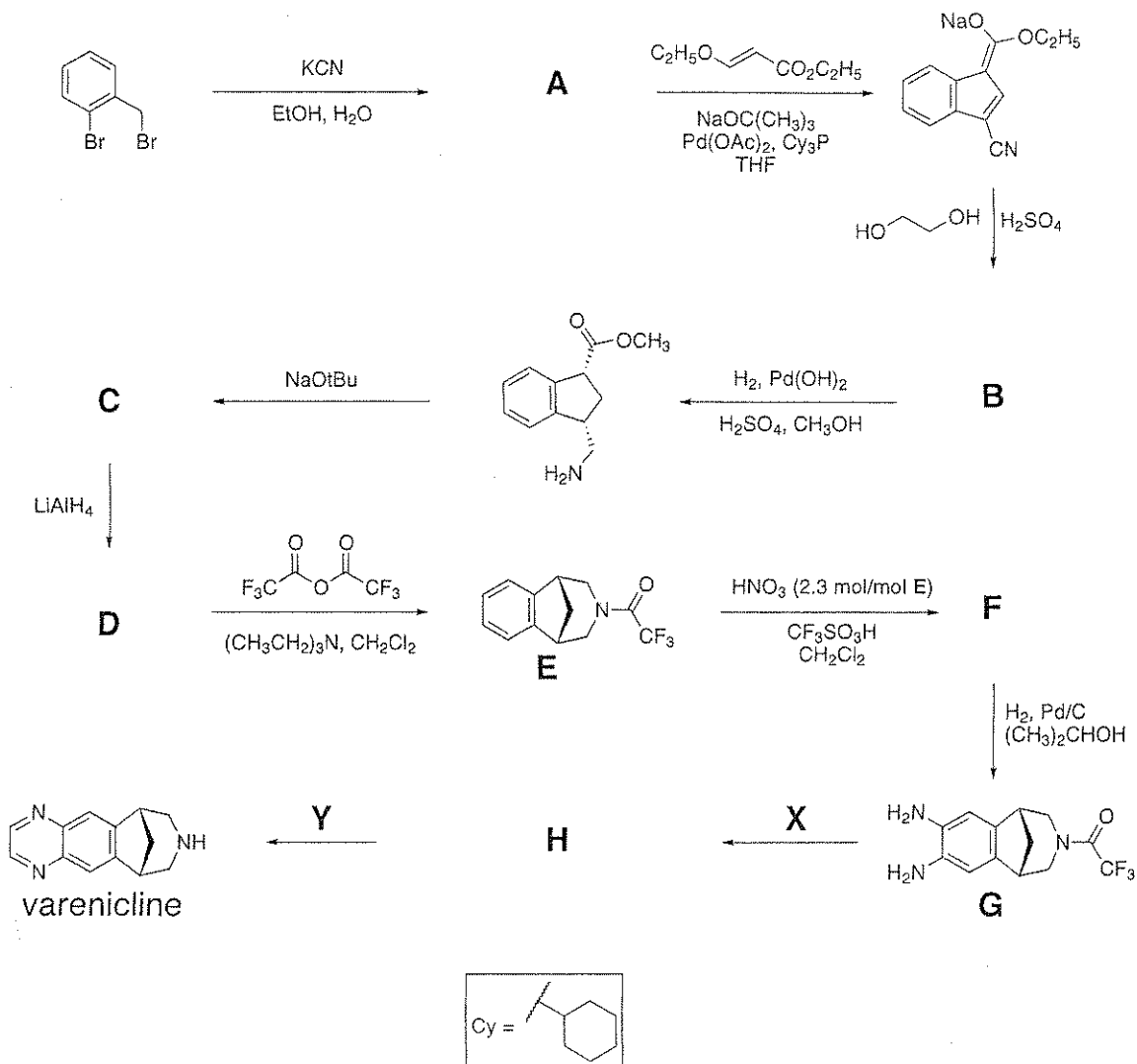


ZADATAK 6

6,6 % ukupnog

a	b	c	d	Zadatak 6	
2	4	6	8	20	6,6%

Vareniklin se upotrebljava u odvikavanju od pušenja, a može se sintetizirati prema donjoj shemi. Svi spojevi označeni slovima (A – H) su nenabijeni i mogu se izolirati.

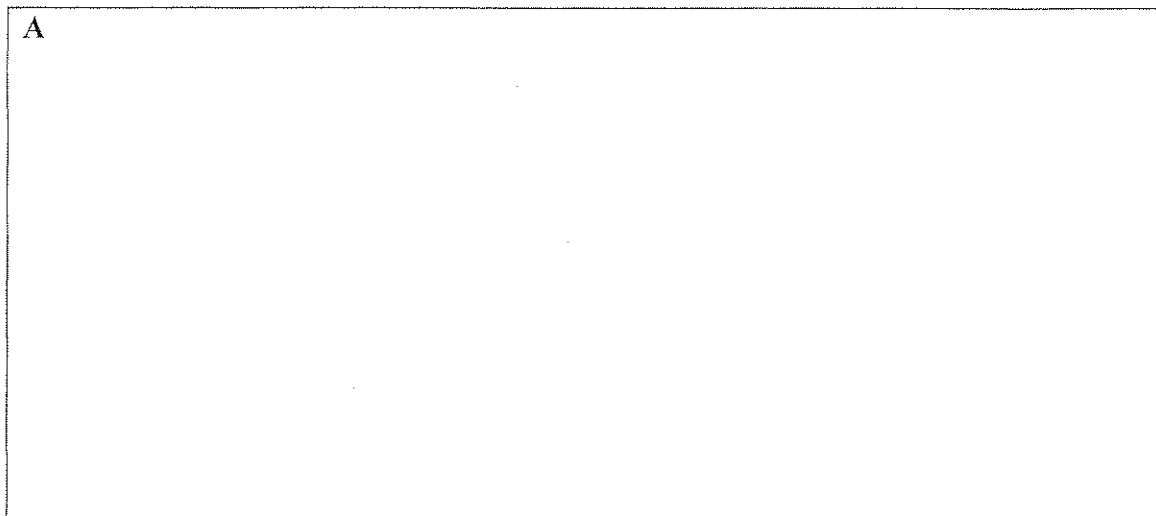


Ime:

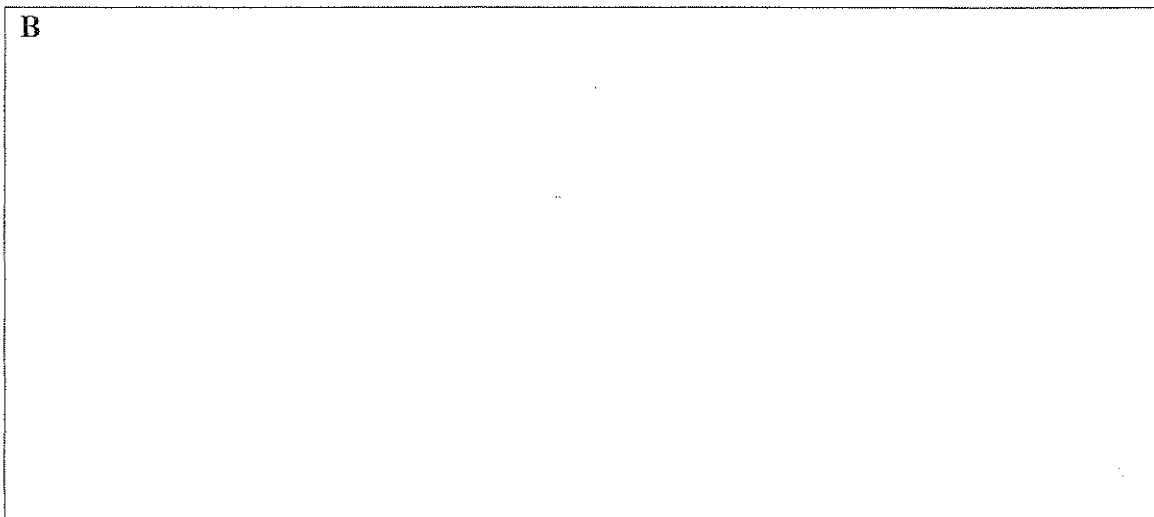
Kod: HRV .

a. Predložite strukturnu formulu spoja A.

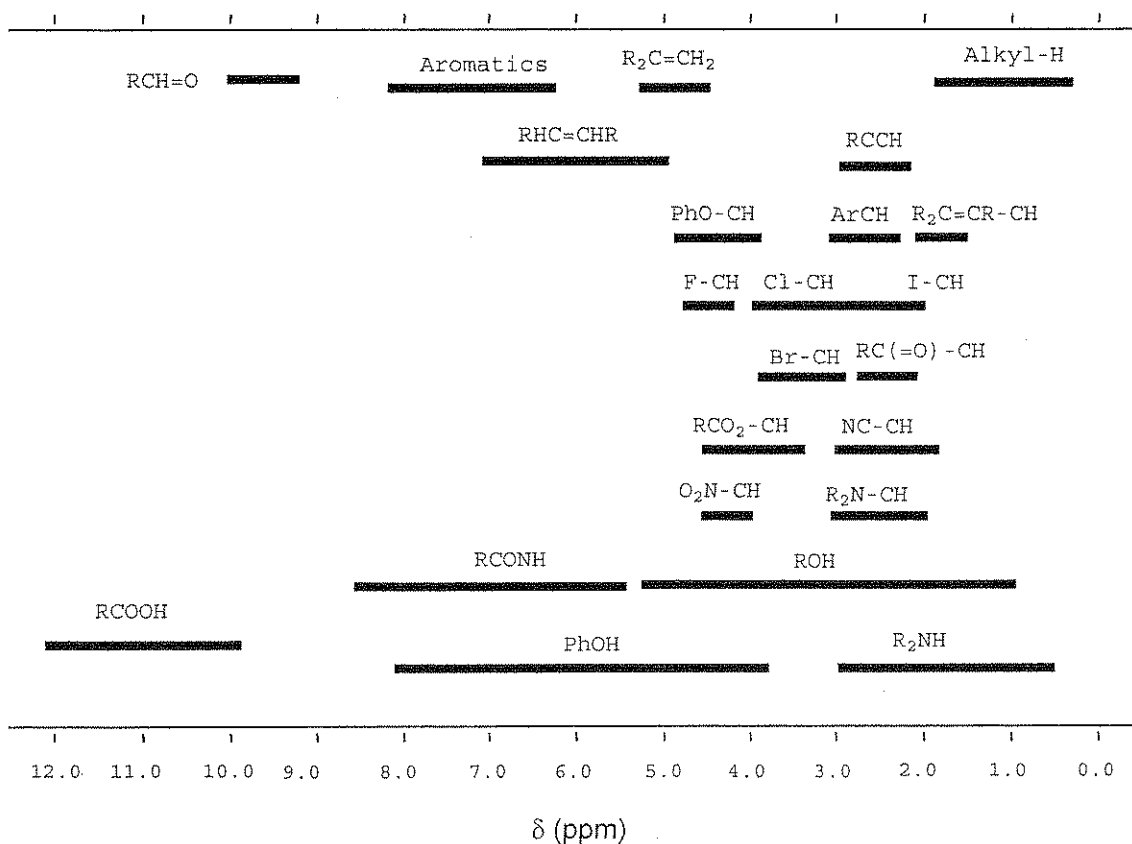
A



b. Predložite strukturnu formulu spoja **B** na temelju $^1\text{H-NMR}$ podataka:
 δ 7,75 (singlet, 1H), 7,74 (dublet, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (dublet, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22 (multiplet, 2 neekvivalentna H), 4,97 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (triplet, 2H, $J = 7,8$ Hz)



$^1\text{H NMR}$ kemijski pomaci*



Ime:

Kod: HRV.

c. Predložite strukturne formule spojeva **C**, **D** i **F**.

C	D
F	

d. Predložite reagense **X** i **Y** za prevođenje **G** u *vareniklin* i strukturnu formulu intermedijera **H**.

X	Y
H	

ZADATAK 7

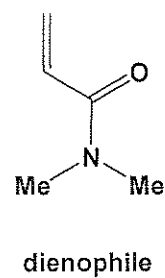
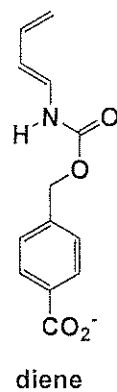
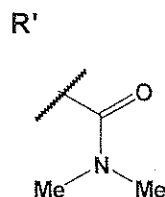
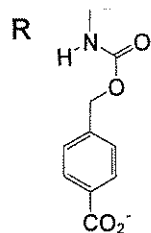
7,5 % ukupnog

a	b	c	d	e	f	Zadatak 6	
9	15	8	6	8	6	52	7,5%

Dizajniran je sintetski enzim koji katalizira Diels-Alderovu reakciju između dviju niže prikazanih molekula (diena i dienofila).

a. Iz ova dva spoja, bez enzima, Diels-Alderovom reakcijom može potencijalno nastati osam produkata.

i. U predvidene okvire nacrtajte strukturne formule dva potencijalna produkta koji su strukturni izomeri (**regioizomeri**). Za prikaz stereokemije koristite prostorne formule sa (—) i (.....). Ne crtajte cijele supstituente već za njih koristite **R** i **R'**.



--	--

Ime:

Kod: HRV

ii. Nacrtajte strukturne formule **bilo koja** dva potencijalna produkta koji su **enantiomeri**. Za prikaz stereokemije koristite (—) i (.....). Kao u prethodnom podzadatku koristite **R** i **R'**.

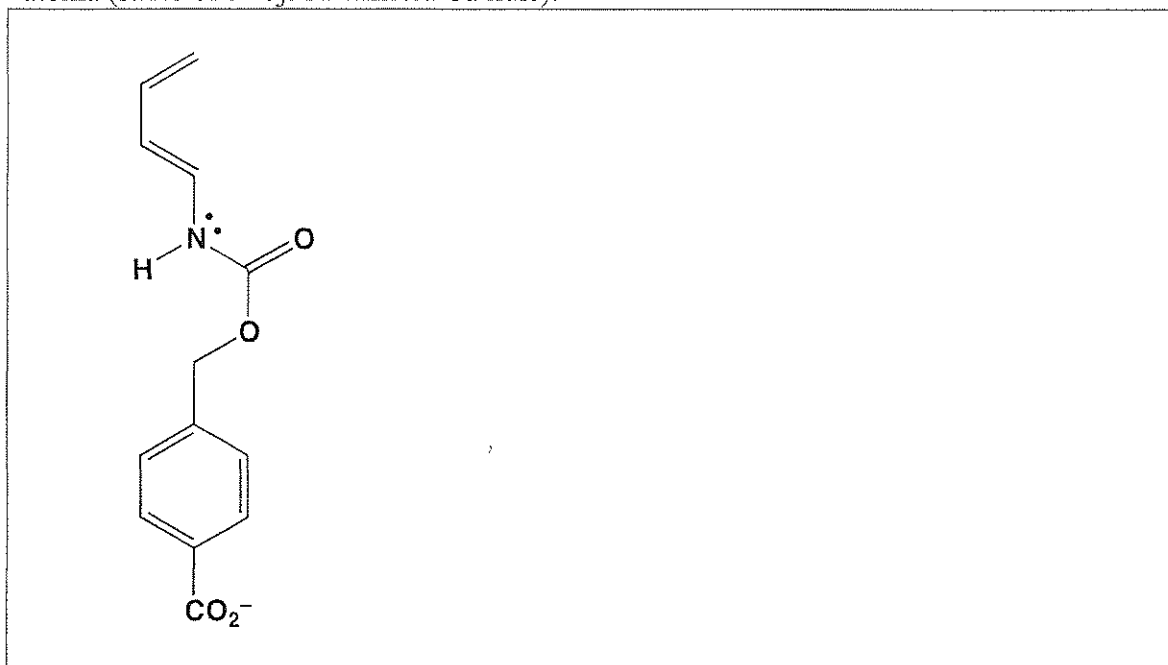
--	--

iii. Nacrtajte strukturne formule **bilo koja** dva potencijalna produkta koji su **dijastereomeri**. Za prikaz stereokemije koristite (—) i (.....). Kao i ranije, koristite **R** i **R'**.

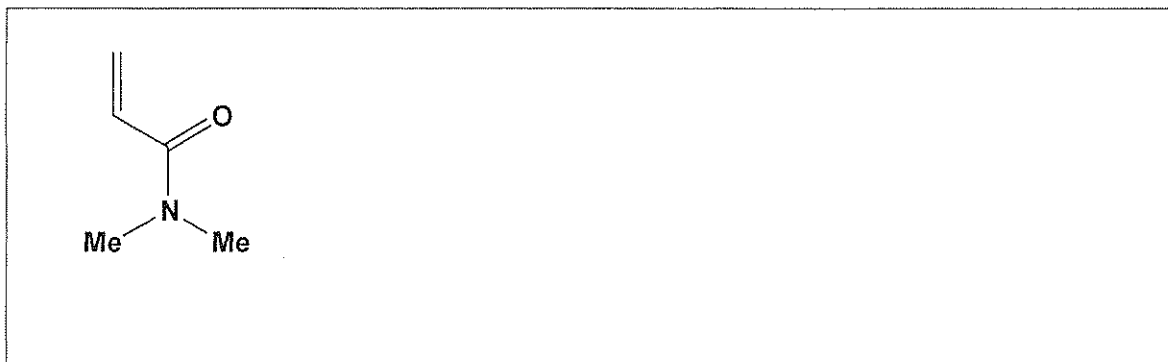
--	--

b. Regioselektivnost Diels-Alderove reakcije ovisi o stupnju elektronske komplementarnosti reaktanata. Strukture diena i dienofila iz podzadatka **a** prikazane su dolje.

i. Zaokružite atom ugljika u dienu koji ima povećanu elektronsku gustoću i zato se u reakciji ponaša kao elektron donor. Odgovor potkrijepite rezonantnom strukturom diena (u predviđeni prostor nacrtajte jednu rezonantnu strukturu). Označite formalne naboje atoma (samo one koji su različiti od nule).



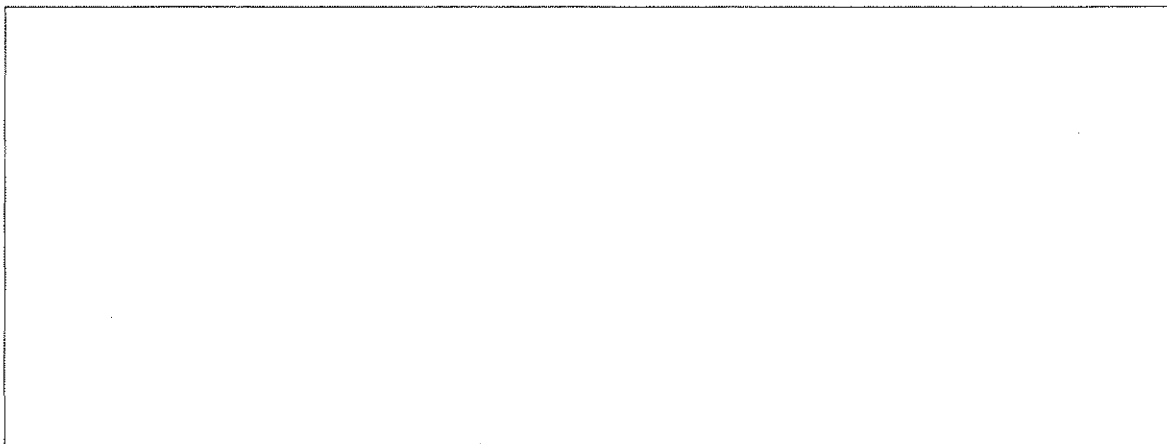
ii. U dienofilu zaokružite atom ugljika koji ima smanjenu elektronsku gustoću i zato se u reakciji ponaša kao elektron akceptor. Odgovor potkrijepite rezonantnom strukturom dienofila (u predviđeni prostor nacrtajte jednu rezonantnu strukturu). Označite formalne naboje atoma (samo one koji su različiti od nule).



Ime:

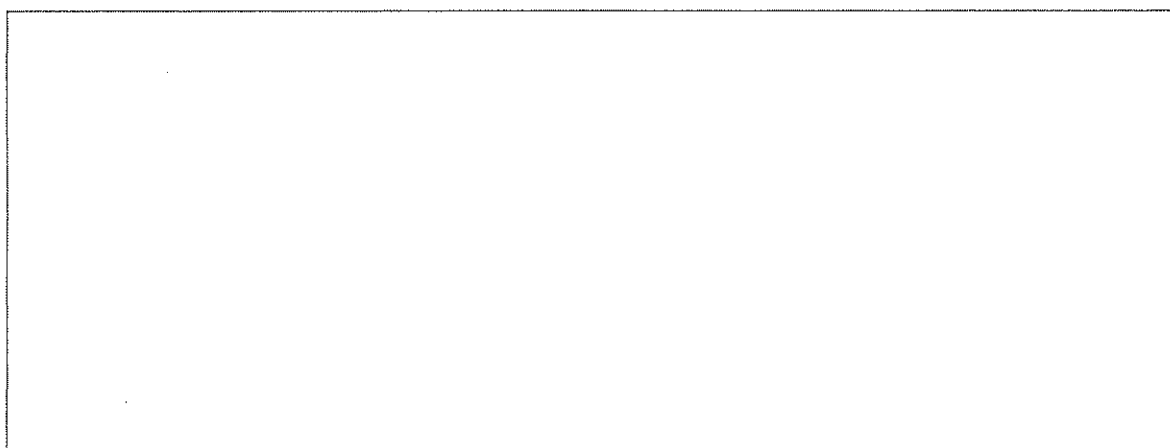
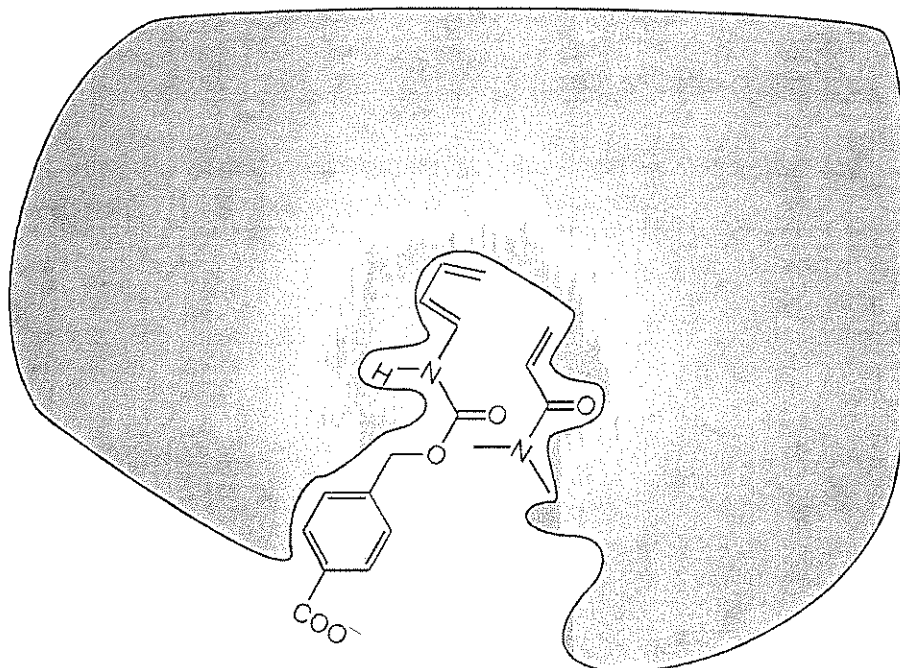
Kod: HRV

iii. Na temelju asignacije u podzadatku (i) i (ii), predvidite glavni regiostereoizomer koji nastaje u nekataliziranoj Diels-Alderovoj reakciji. Ne trebate označiti stereokemiju produkta.



c. Slika ispod prikazuje kako su reaktanti Diels-Alderove reakcije vezani na aktivno mjesto sintetskog enzima prije nego uđu u prijelazno stanje. Presjek kroz enzim osjenčan je sivom bojom. Dienofil je u aktivnom mjestu vezan **ispod** ravnine presjeka, a dien **iznad** te ravnine.

Nacrtajte strukturu produkta enzimski katalizirane reakcije, vodeći računa o stereokemiji. Koristite **R** i **R'** kao u prethodnim podzadacima.



Ime:

Kod: HRV.

d. Razmotrite sljedeće tvrdnje o enzimima (sintetskim ili prirodnim). Zaokružite “True” ako tvrdnju smatrate ispravnom, odnosno “False” ako je smatrate neispravnom.

i. Enzimi se vežu čvršće na prijelazno stanje nego na reaktante ili produkte reakcije.

True **False**

ii. Enzimi utječu na konstantu ravnoteže i favoriziraju nastajanje produkta.

True **False**

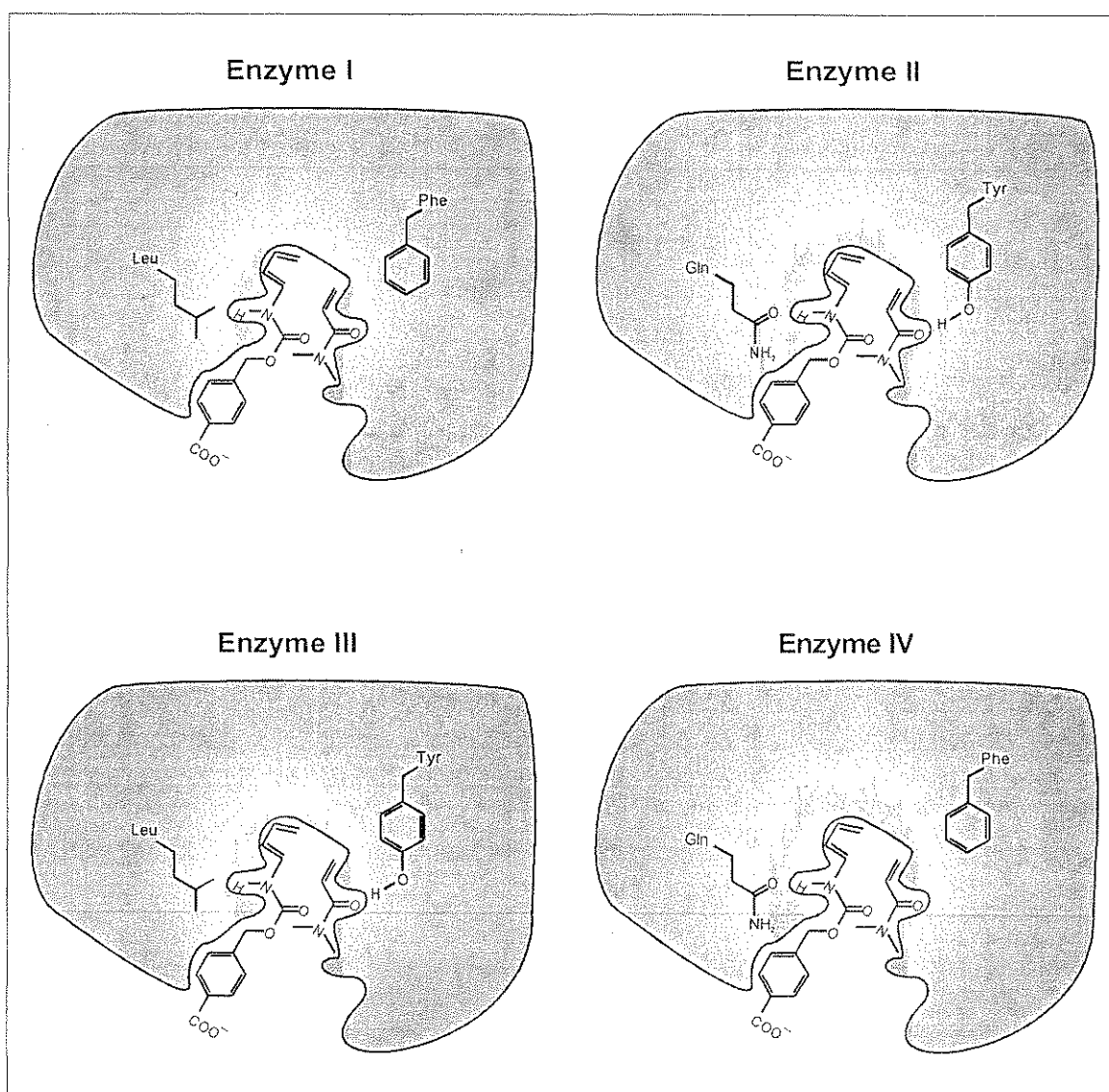
iii. Entropija aktivacije u enzimski katalizanoj reakciji uvijek je veća u odnosu na nekataliziranu reakciju.

True **False**

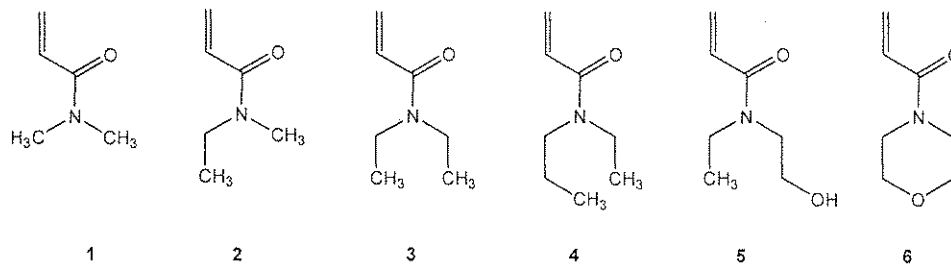
e. Pripravljene su modifikacije sintetskog enzima različite katalitičke aktivnosti (enzimi I, II, III i IV prikazani su na slici dolje). Također su prikazane dvije aminokiseline po kojima se ti enzimi razlikuju. Pretpostavite da su njihove funkcionalne skupine u blizini ključnih dijelova reaktanata kada nastaje prijelazno stanje.

Koji od ponuđenih enzima najviše povećava brzinu Diels-Alderove reakcije u odnosu na nekataliziranu?

Enzim broj



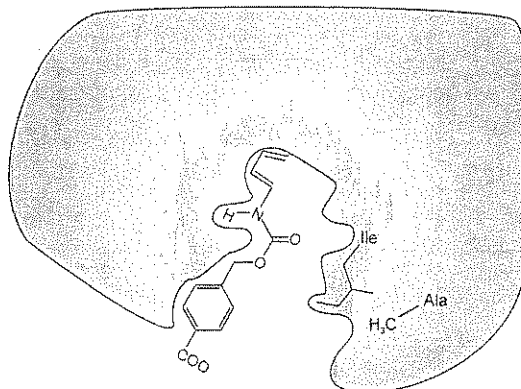
f. Selektivnost (specifičnost) sintetskih enzima **V** i **VI** (prikazani na slici ispod) proučavana je na dienofilima **1** - **6**.



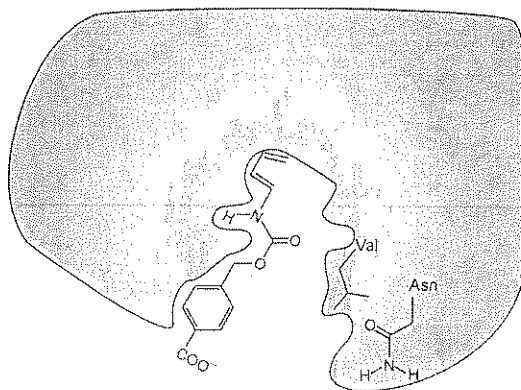
Dienofil **1** najbrže je reagirao u reakciji s **enzimom V**. Međutim, **enzim VI** je najviše ubrzavao reakcije s različitim dienofilima. Koji od šest ponuđenih dienofila najbrže reagira u Diels-Alderovoj reakciji kataliziranoj **enzimom VI**?

Dienofil broj

Enzyme V



Enzyme VI

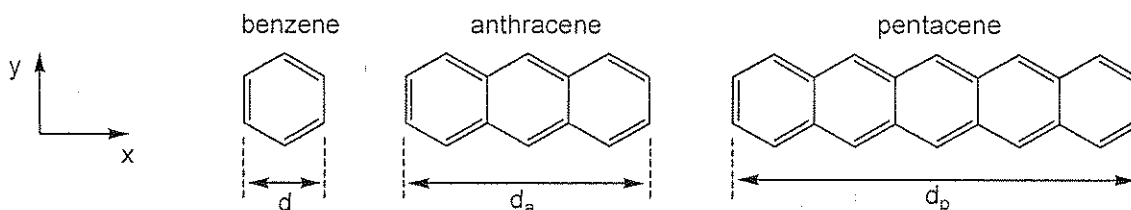


ZADATAK 8

8,3% ukupnog

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Zadatak 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8,3%

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAHs) su onečišćenja u atmosferi, komponente organskih dioda koje emitiraju svjetlost i sastojci međuzvezdanog prostora. U ovom zadatku razmatrat ćemo takozvane linearne PAHs, tj. one koji u širini imaju samo jedan benzenski prsten, a u duljini različiti broj benzenskih prstenova. Primjeri takvih spojeva su benzen, antracen i pentacen, čije su strukture prikazane ispod. Njihova fizikalna i kemijska svojstva ovise o veličini prostora po kojem su π elektronski oblaci delokalizirani.



a. Duljina benzenskog prstena je $d = 240$ pm. Koristeći taj podatak procijenite duljine d_a i d_p za antracen, odnosno pentacen.

Za antracen, $d_a =$

Za pentacen, $d_p =$

b. Zbog jednostavnosti pretpostavite da su π elektroni u benzenu u kvadratu. Prema tom modelu, konjugirani π elektroni u PAHs mogu se smatrati kao slobodne čestice u dvodimenzijskoj (pravokutnoj) kutiji u x - y ravnini.

Za elektrone u dvodimenzijskoj kutiji duž x - i y -osi, energije stanja dane su izrazom

$$E = \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right) \frac{h^2}{8m_e}$$

U toj jednadžbi, n_x i n_y su kvantni brojevi (cijeli brojevi od 1 do ∞), h je Planckova konstanta, m_e je masa elektrona, a L_x i L_y su dimenzije kutije.

U ovom zadatku promatrajte π elektrone iz PAHs kao čestice u dvodimenzijskoj kutiji. U tom slučaju kvantni brojevi n_x and n_y su **neovisni**.

i. Pretpostavite da benzenska jedinica ima dimenzije x i y čija je duljina d . Izvedite opću formulu za kvantiziranu energiju linearnih PAHs kao funkciju kvantnih brojeva n_x i n_y , duljine d , broja fuzioniranih prstenova w i konstanti h i m_e .

ii. Energijski dijagram za pentacen (prikazan dolje) pokazuje kvalitativno energije i kvantne brojeve n_x, n_y , za sve nivoe popunjene π -elektronima i za najniži prazni energijski nivo, pri čemu su elektroni suprotnog spina prikazani kao različito usmjerene strelice. Nivoi su označeni kao kvantni brojevi ($n_x; n_y$).

Pentacen:

— (3; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (9; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 2)
 $\uparrow\downarrow$ (8; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (7; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (6; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (5; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (4; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (3; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (2; 1)
 $\uparrow\downarrow$ (1; 1)

Energijski dijagram antracena prikazan je dolje. Primijetite da su neki energijski nivoi degenerirani. Ispunite energijski dijagram ispravnim brojem strelica koje gledaju gore, odnosno dolje (π elektroni antracena). Na prazne crtice unutar zagrada upišite odgovarajuće kvantne brojeve n_x , n_y za popunjena stanja i prvi nepopunjeno nivo (nivo).

Antracen:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Prema ovom modelu ispunite energijski dijagram za benzen. Uključite i najniži nepopunjeno energijski nivo. Označite svaki energijski nivo n_x , n_y . Imajte na umu da drugi modeli daju drugačiji prikaz energijskih razina nego model čestica u kutiji.

iv. Reaktivnost PAHs često je obrnuto proporcionalna energijskoj razlici ΔE između najvišeg π -elektronima popunjenog i najnižeg nepopunjenog nivoa. Izračunajte ΔE (u džulima) za benzen, antracen i pentacen. Koristite rezultate iz podzadataka ii) i iii) za antracen, odnosno benzen ili koristite (2, 2) za najviši popunjeni nivo i (3, 2) za najniži nepopunjeni nivo za te dvije molekule (to ne moraju biti ispravne vrijednosti).

ΔE za benzen:

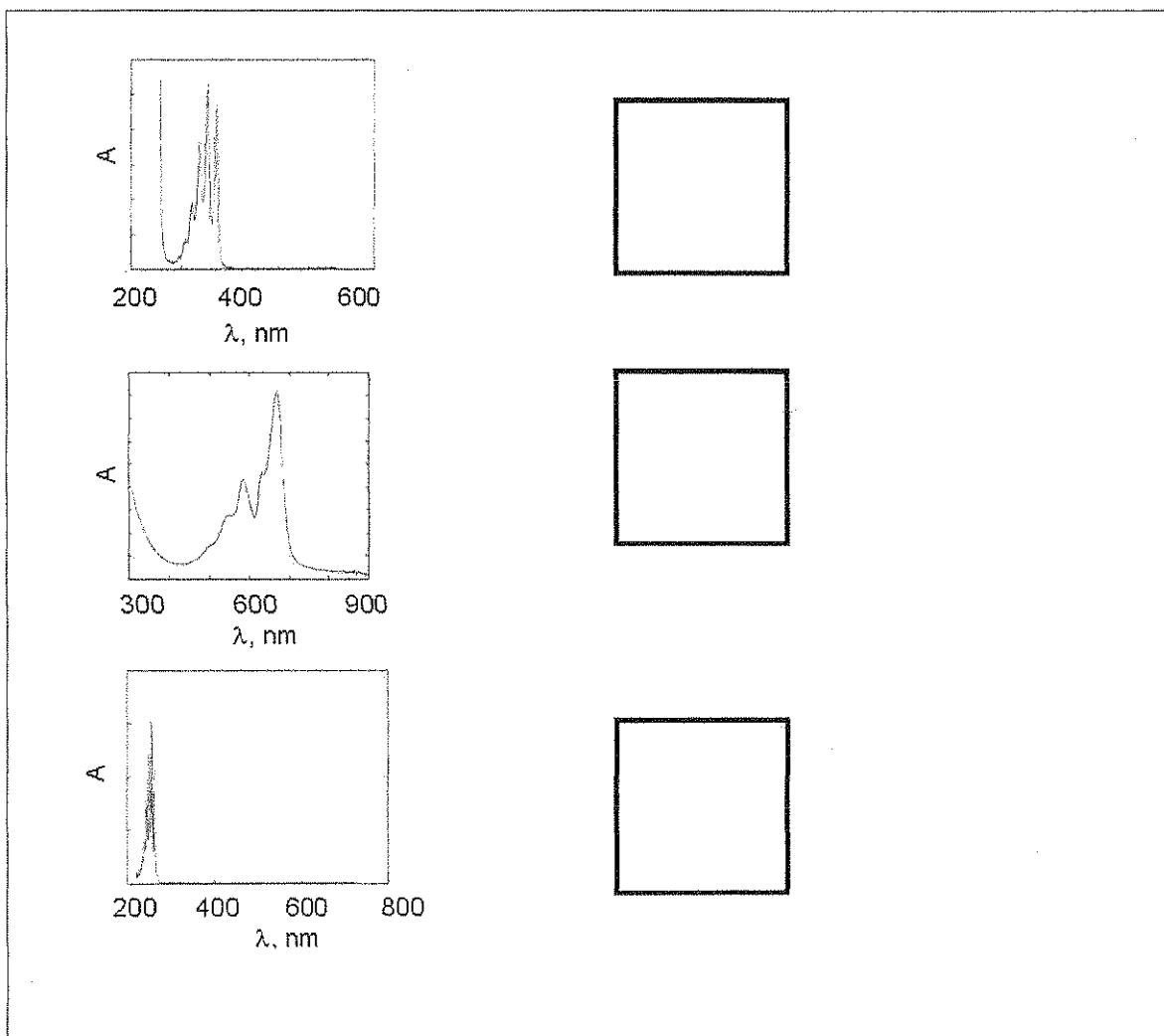
ΔE za antracen:

ΔE za pentacen:

Poredaj benzen (**B**), antracen (**A**) i pentacen (**P**) prema rastućoj reaktivnosti. Na prostor ispod upišite odgovarajuće kratice spojeva.

Najmanje reaktivan ----- Najviše reaktivan

v. Elektronski apsorpcijski spektri (molarna apsorptivnost u ovisnosti o valnoj duljini) za benzen (**B**), antracen (**A**) i pentacen (**P**) prikazani su na slici. Na temelju kvalitativnog razumjevanja modela čestice u kutiji, procijeniti koji spektar pripada kojem spoju (kraticu spoja upišite u odgovarajuće polje).

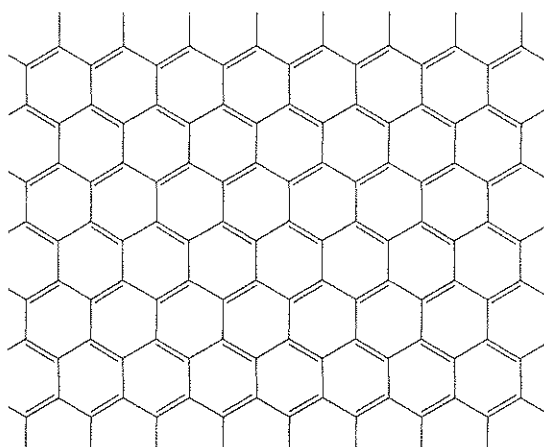


c. Grafen je ploča (sheet) atoma ugljika poredanih u strukturu dvodimenzijanskog saća. Može se smatrati ekstremnim slučajem poliaromatskog ugljikovodika beskonačnih dimenzija. Za epohalne eksperimente na grafenu godine 2010. dodijeljena je Nobelova nagrada iz fizike Andreju Geimu i Konstantinu Novoselovu.

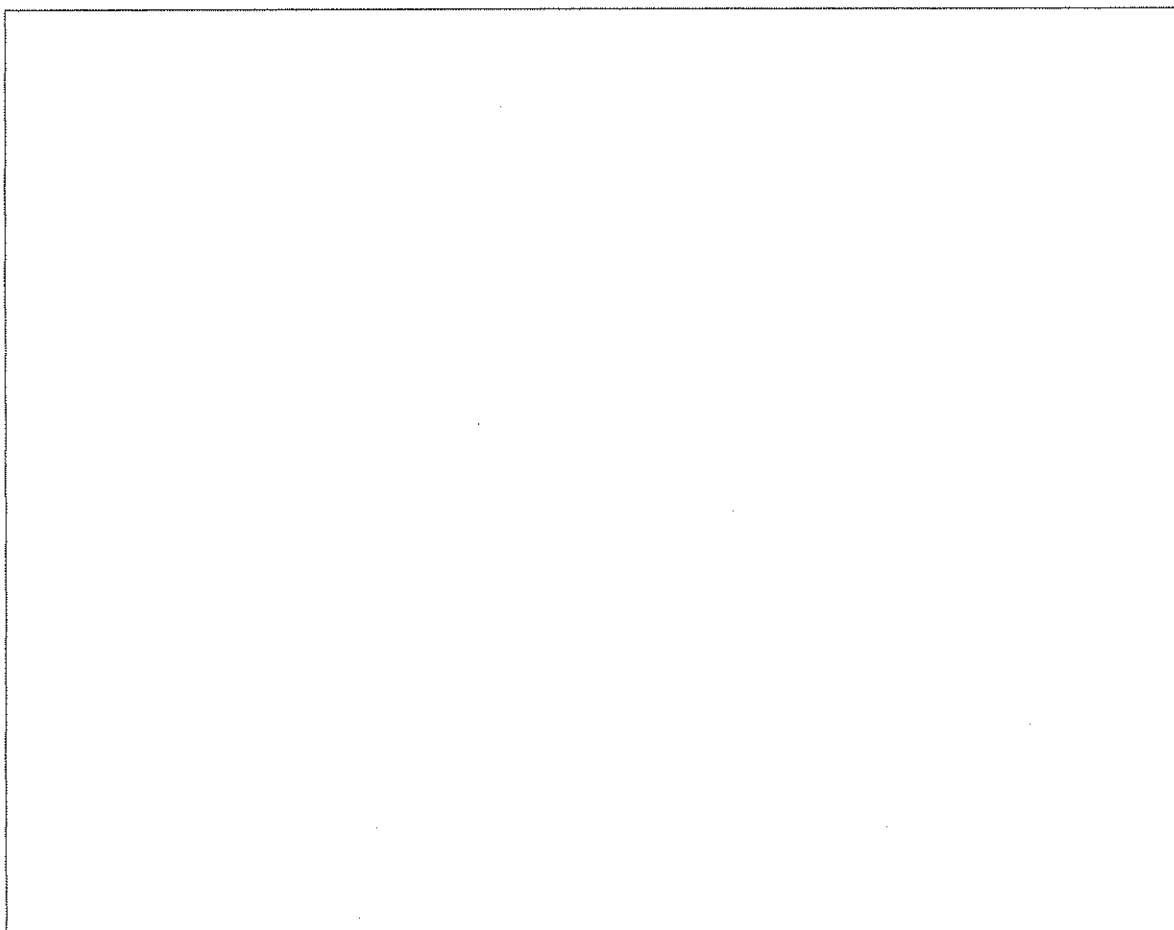
Ime:

Kod: HRV

Razmotrite ploču grafena dimenzije $L_x = 25$ nm i $L_y = 25$ nm. Dio te ploče prikazan je na slici dolje.

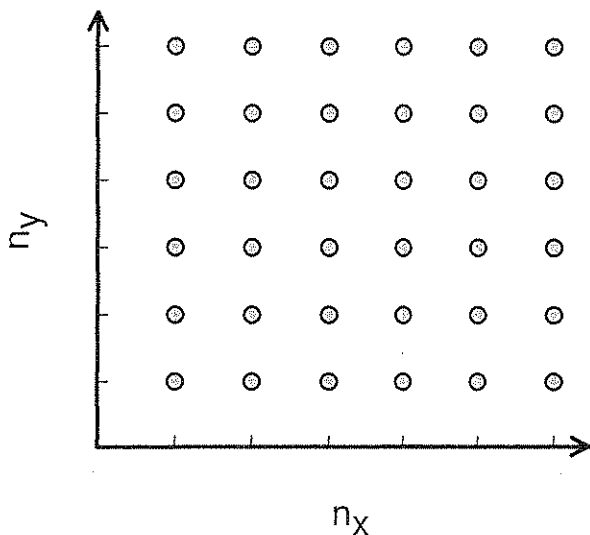


i. Površina heksagonske jedinice (sa 6 atoma ugljika) je ~ 52400 pm². Izračunajte broj π elektrona u ploči grafena (25 nm \times 25 nm). Rubne elektrone možete zanemariti (tj. uzmite u obzir samo elektrone u potpunim šesterokutima na slici).



ii. Možemo smatrati da su π elektroni grafena u 2-D kutiji.

U sustavima s velikim brojem elektrona, ne postoji samo jedan najviši popunjeni energijski nivo, nego mnogo nivoa skoro iste energije iznad kojih su nepopunjeni nivoi. Ti najviši popunjeni nivou nazivaju se Fermijev nivo. Fermijev nivo u grafenu sastoji se od višestrukih kombinacija kvantnih brojeva n_x i n_y . Odredite energiju Fermijevog nivoa za kvadratni grafen dimenzije $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ u odnosu na najniži popunjeni nivo. Energija najnižeg popunjenog nivo nije nula, ali je zanemariva i može se smatrati da je nula. Označite kvantna stanja (n_x, n_y) kao točke u 2-D mreži (kao što je prikazano dolje) i razmotrite kako se energijski nivoi popunjavaju parovima elektrona. Koristite broj elektrona koji ste odredili u podzadatku (i) ili uzmite vrijednost 1000 (što ne mora biti točna vrijednost).



iii. Provodnost grafena i sličnih materijala obrnuto je proporcionalna razlici energije između najnižeg nepopunjenog i najvišeg popunjenog nivoa. Na temelju razumjevanja π elektrona u PAHs i grafenu predvidite da li je provodnost ploče dimenzija $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ grafena na određenoj temperaturi manja, jednaka ili veća od provodnosti ploče dimenzija $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (najveća do sada). Zaokružite točan odgovor:

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
manja	jednaka	veća