



Theoretical Problems

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

Упутства

- Напишите своје име и презиме на свакој страници.
- Овај део такмичења има **8** задатака и периодни систем на укупно 49 страна.
- Имате 5 сати на располагању да решите ове задатке. **Почните** тек када се да команда **START**.
- Користите само хемијску оловку и калкулатор који су вам дати.
- Све резултате морате уписати на одговарајућа уоквирена места. Било шта што буде написано на неком другом месту неће бити оцењивано. Користите полеђину папира ако вам је потребно место за вежбу.
- Напишите прорачуне на основу којих сте дошли до решења у одговарајуће уоквирене просторе. Пун број поена ћете добити за тачне одговоре само уколико је приказан рад.
- По завршетку теста ставите своје папире у коверту која вам је дата. Немојте затворити коверту.
- Морате прекинути са **радом** на команду **STOP**.
- Не напуштајте своје место док вам то не одобри супервизор.
- Званична енглеска верзија овог теоријског дела такмичења се може добити на захтев само у случају потребе за додатним разјашњењем.

Физичке константе, формуле и једначине

Авогадрова константа, $N_A = 6,0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Болцманова константа, $k_B = 1,3807 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

Универзална гасна константа, $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,08205 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

Брзина светлости, $c = 2,9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

Планкова константа, $h = 6,6261 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$

Маса електрона, $m_e = 9,10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Стандардни притисак, $P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Атмосферски притисак, $P_{\text{atm}} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Нула Целзијусове скале, $273,15 \text{ K}$

1 нанометар (nm) = 10^{-9} m

1 пикометар (pm) = 10^{-12} m

Једначина кружности, $x^2 + y^2 = r^2$

Површина круга, πr^2

Обим круга, $2\pi r$

Запремина лопте, $4\pi r^3/3$

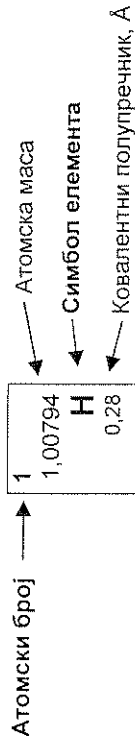
Површина лопте, $4\pi r^2$

Брагов закон дифракције: $\sin \theta = n\lambda/2d$

Име и презиме:

Шифра: SRB

1	1,00794 H 0,28	2	4	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1,00794 H 0,28	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	5	6	7	8	9	10
2	6,941 Li	4	9,01218 Be	11	22,9898 Na	12	24,3050 Mg	19	39,0983 K	20	40,078 Ca	37	85,4678 Rb	55	132,905 Cs	87	(223,02) Fr	10	18,9984 F
3	22,9898 Na	12	24,3050 Mg	19	39,0983 K	20	40,078 Ca	37	85,4678 Rb	55	132,905 Cs	87	(223,02) Fr	13	26,9815 Al	14	28,0855 Si	15	30,9738 P
4	39,0983 K	40,078 Ca	47,867 Ti	50,9415 V	54,9381 Mn	58,9332 Fe	63,546 Cu	69,723 Ga	72,61 Ge	74,9216 As	78,96 Se	83,80 Kr	85,4678 Rb	87 Fr	88 Ra	89-103 Ac-Lr	89-103 Ac-Lr	89-103 Ac-Lr	89-103 Ac-Lr
5	85,4678 Rb	87,62 Sr	91,224 Zr	92,9064 Nb	95,94 Mo	101,07 Ru	106,42 Pd	107,868 Ag	112,41 Cd	114,818 In	118,710 Sn	121,760 Sb	126,904 Br	132,905 Cs	137,327 Ba	138,905 La-Lu	138,905 La-Lu	138,905 La-Lu	138,905 La-Lu
6	132,905 Cs	137,327 Ba	178,49 Hf	180,948 Ta	183,84 W	190,23 Os	195,08 Pt	196,967 Au	200,59 Hg	204,383 Tl	207,2 Pb	208,980 Bi	209,99 Po	223,02 Fr	226,03 Ra	226,03 Ra	226,03 Ra	226,03 Ra	226,03 Ra
7	(223,02) Fr	(226,03) Ra	(261,11) Rf	(262,11) Db	(263,12) Sg	(265) Hs	(271) Ds	(272) Rg	(285) Cn	(284) Uut	(289) Fl	(288) Uup	(292) Lv	(223,02) Fr	(226,03) Ra	(226,03) Ra	(226,03) Ra	(226,03) Ra	(226,03) Ra
	138,906 La	140,115 Ce	140,908 Pr	144,24 Nd	150,36 Sm	151,965 Eu	158,925 Tb	162,50 Dy	164,930 Ho	167,26 Er	168,934 Tm	173,04 Yb	174,04 Lu	226,03 Ra	226,03 Ra	226,03 Ra	226,03 Ra	226,03 Ra	226,03 Ra
	1,87 La	1,83 Ce	1,82 Pr	1,81 Nd	1,80 Sm	2,04 Eu	1,79 Gd	1,75 Dy	1,74 Ho	1,73 Er	1,72 Tm	1,94 Yb	1,72 Lu	(257,10) Fm	(258,10) Md	(259,1) No	(260,1) Lr	(260,1) Lr	(260,1) Lr
	(227,03) Ac	232,038 Th	231,036 Pa	238,029 U	(244,06) Pu	(243,06) Am	(247,07) Cm	(251,08) Cf	(252,08) Es	(257,10) Fm	(258,10) Md	(259,1) No	(260,1) Lr	(257,10) Fm	(258,10) Md	(259,1) No	(260,1) Lr	(260,1) Lr	(260,1) Lr
	1,88 Ac	1,80 Th	1,56 Pa	1,38 U	1,59 Pu	1,73 Am	1,74 Cm	1,99 Cf	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es	2,03 Es



Име и презиме:

Шифра: SRB

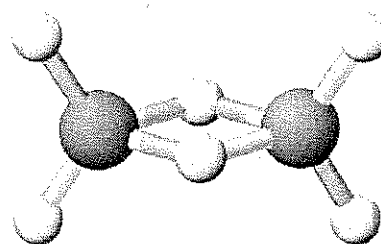
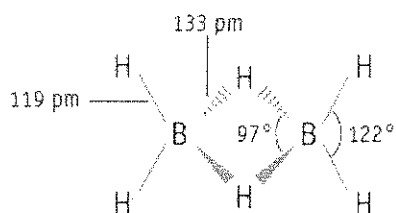
ЗАДАТАК 1

7,5% од укупног броја поена

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

а. Хидриди бора и друга борова једињења

Хемију хидрида бора је први развио Alfred Stock (1876-1946). Окарактерисано је више од 20 молекулских неутралних хидрида бора опште формуле B_xH_y . Најједноставнији хидрид бора је B_2H_6 , диборан.



i. Коришћењем доле наведених података одредите молекулске формуле друга два члана ове серије хидрида бора, А и В.

Супстанца	Агрегатно стање (25 °C, 1 bar)	Масени проценат бора	Моларна маса (g/mol)
А	течно	83,1	65,1
В	чврсто	88,5	122,2

А = _____

В = _____

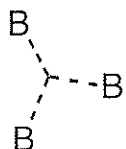
Име и презиме:

Шифра: SRB

ii. William Lipscomb је добио Нобелову награду за хемију 1976. за “проучавање структура хидрида бора које је расветлило проблеме хемијске везе”. Lipscomb је утврдио да, у свим хидридима бора сваки атом бора има нормалну двоелектронску везу са бар једним атомом водоника (B–H). Међутим, јављају се и додатни типови веза. Он је увео схему за описивање структуре борана тако што га је описао са *stux* шифром, где је:

s = број B–H–B мостова у молекулу

t = број троцентричних BVB веза у молекулу



y = број двоцентричних B–B веза у молекулу

x = број BH₂ група у молекулу

За B₂H₆ *stux* шифра је 2002. Напишите структурну формулу тетраборана, B₄H₁₀, за који је *stux* шифра 4012.

Име и презиме:

Шифра: SRB

iii. Неко једињење је састављено од атома бора, угљеника, хлора и кисеоника (B_4CCl_6O). На основу спектралних података закључено је да у овом једињењу постоје два типа атома бора, један са тетраедарском, а други са тригоналном планарном геометријом, у односу 1:3. Из ових спектра види се и присуство CO троструке везе у молекулу. Знајући да је молекулска формула овог једињења B_4CCl_6O , напишите његову структурну формулу.

Структурна формула:

Име и презиме:

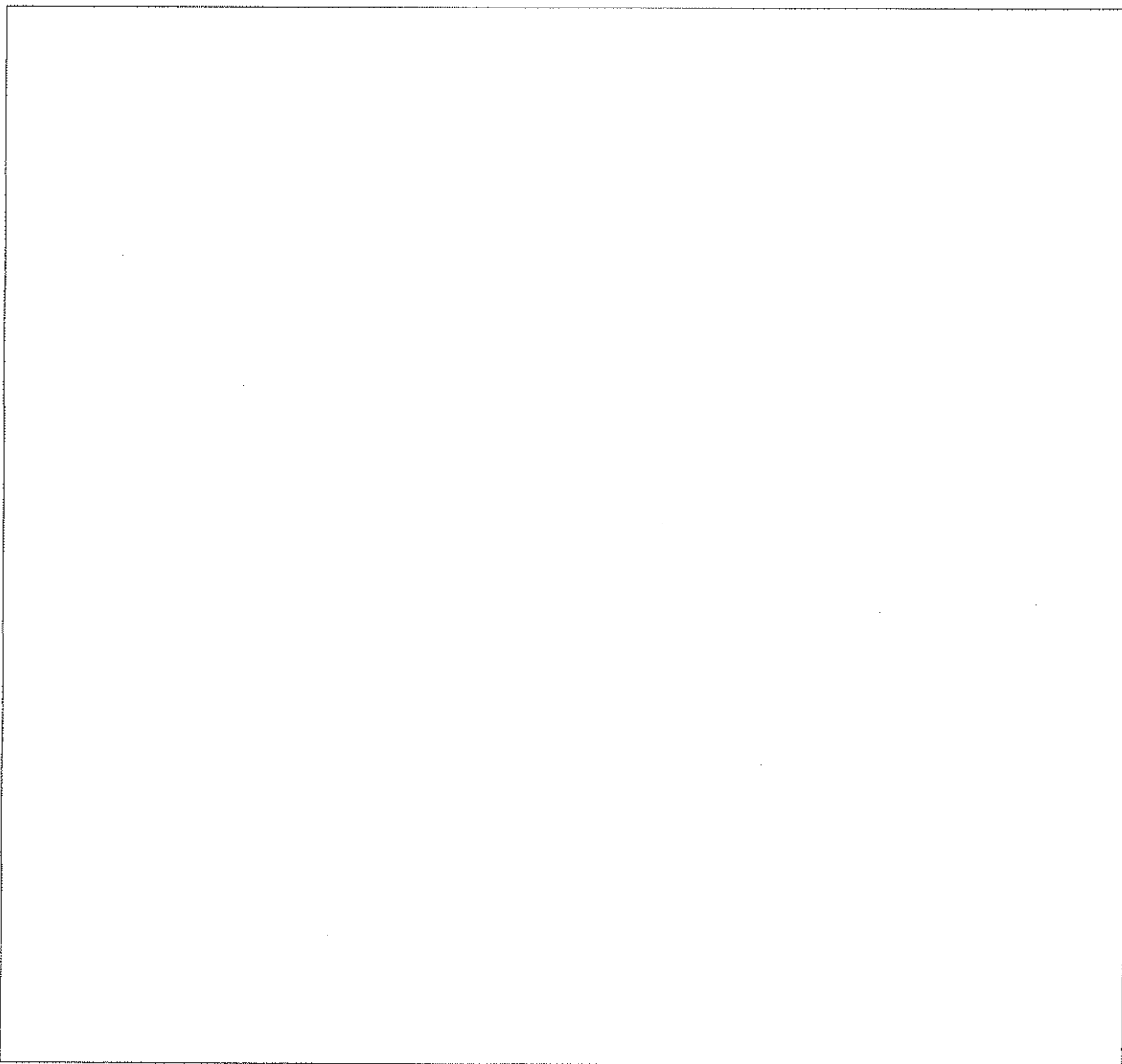
Шифра: SRB

b. Термохемија једињења бора

Одредите енталпију дисоцијације једногубе B-B везе код $B_2Cl_4(g)$ на основу следећих података:

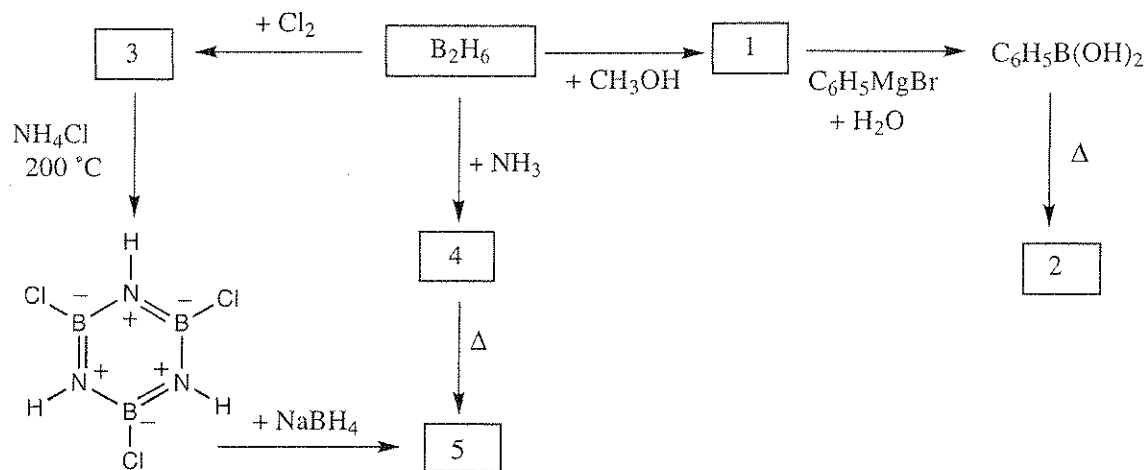
Веза	Енталпија дисоцијације везе (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

Једињење	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
$BCl_3(g)$	-403
$B_2Cl_4(g)$	-489



с. Хемија диборана

Напишите структурне формуле сваког једињења означеног бројем (1-5) у ниже наведеној схеми. Свако једињење означено бројем садржи бор.



Напомене:

- Тачка кључања једињења 5 је $55\text{ }^\circ\text{C}$.
- У свим реакцијама коришћен је вишак реагенса.
- Снижење тачке мржњења раствора који садржи $0,312\text{ g}$ једињења 2 у $25,0\text{ g}$ бензена износи $0,205\text{ }^\circ\text{C}$. Криоскопска константа бензена је $5,12\text{ }^\circ\text{C/молалност}$

Име и презиме:

Шифра: SRB

Број	Структурна формула једињења
1	
2	
3	
4	
5	

ЗАДАТАК 2

7,8% од укупног броја поена

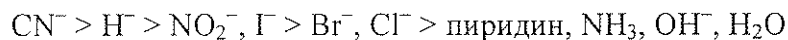
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	задатак 2	7,8%
4	4	6	1	5	20	

Једињења платине(II), изомерија и *trans* ефекат

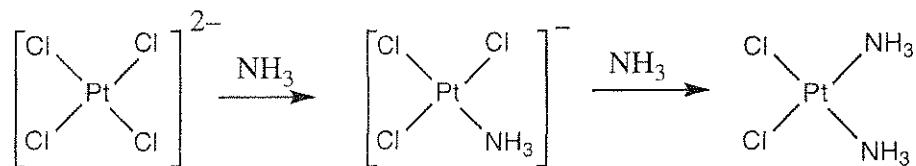
Платина и други метали 10. групе периодног система граде квадратно-планарне комплексе. Механизам њихових реакција је добро проучен. На пример, познато је да се реакције супституције код ових комплекса одвијају уз ретенцију стереохемије:



Такође је познато да брзина супституције лиганда X лигандом Y зависи од природе лиганда који је у *trans* положају у односу на X, тј. лиганда T у овом случају. Ово се назива *trans ефектом*. Када је T један од молекула или јона који се налазе у ниже наведеној листи, брзина супституције опада слева надесно:



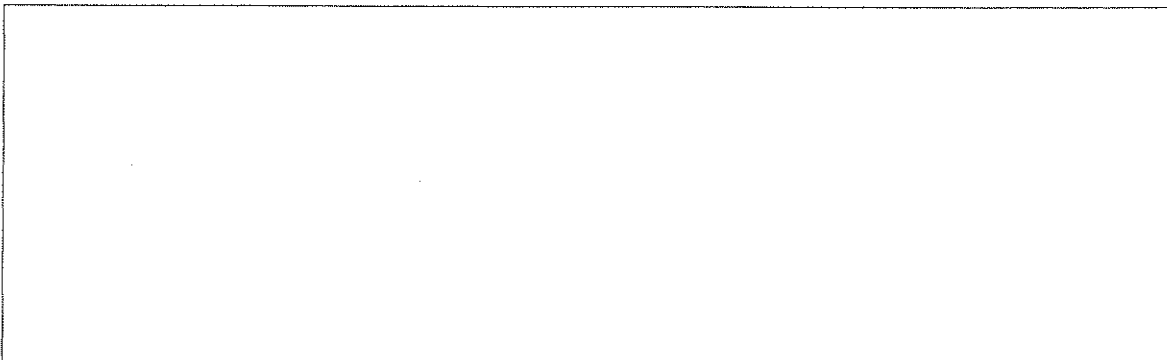
Добијање *cis*- и *trans*-Pt(NH₃)₂Cl₂ зависи од *trans* ефекта. Добијање *cis* изомера, који се користи у хемотерапији рака, под називом *цисплатин*, укључује реакцију K₂PtCl₄ са амонијаком:



Име и презиме:

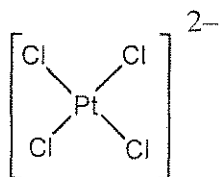
Шифра: SRB

i. Нацртајте структуре свих могућих стереоизомера квадратно-планарног комплекса платине(II) формуле $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$ (где је py = пиридин, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

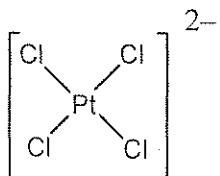


ii. Напишите реакционе схеме укључујући интермедијер(е), уколико постоје, које приказују синтезу у воденом раствору оба стереоизомера комплекса $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$ користећи PtCl_4^{2-} , NH_3 и NO_2^- . Реакције су кинетички контролисане *trans* ефектом.

cis-изомер:



trans-изомер:



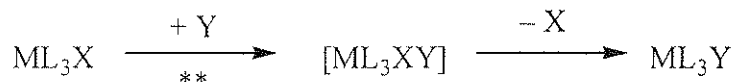
б. Кинетичка проучавања супституционих реакција квадратно-планарних комплекса

Супституција лиганда X лигандом Y у квадратно-планарним комплексима:



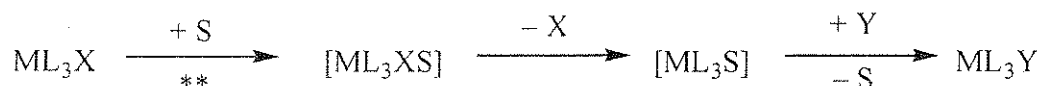
може да се одвија на један или оба од два начина:

- *Директна супституција*: Долазећи лиганд Y се везује за централни метални јон градећи пето-координатни комплекс, из којег се брзо елиминише лиганд X, дајући производ ML_3Y :



** = корак који одређује брзину реакције, константа брзине = k_Y

- *Супституција потпомогнута растварачем*: Молекул растварача S везује се за централни метални јон дајући ML_3XS , из којег се елиминише X, градећи ML_3S . Лиганд Y брзо замењује S дајући ML_3Y :



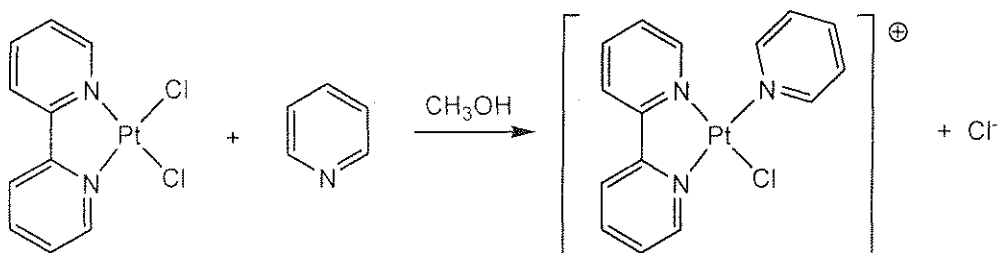
** = корак који одређује брзину реакције, константа брзине = k_S

Укупни израз за брзину реакције код ових супституција је

$$\text{брзина} = k_S[ML_3X] + k_Y[Y][ML_3X].$$

Ако је $[Y] \gg [ML_3X]$, онда је брзина = $k_{obs}[ML_3X]$.

Вредности k_S и k_Y зависе од реактанта и растварача. Пример овакве супституције је замена Cl^- лиганда у квадратно-планарном комплексу платине(II), ML_2X_2 , пиридном (C_5H_5N). Схема која је горе написана за ML_3X важи и овде за ML_2X_2 :



Подаци добијени на 25 °C у метанолу, када је $[пиридин] \gg$ концентрација платинског комплекса су наведени у табели на следећој страни:

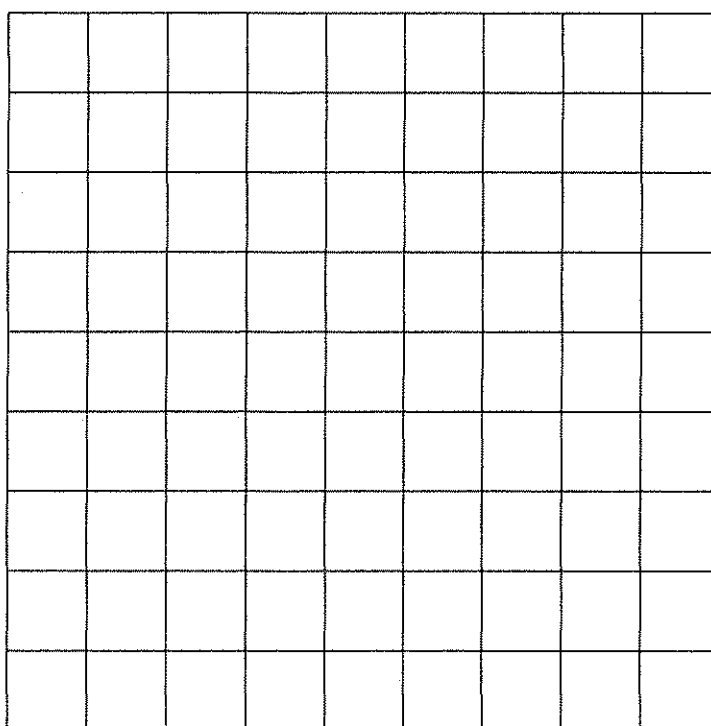
Име и презиме:

Шифра: SRB

Концентрација пиридина (mol/L)	k_{obs} (s^{-1})
0,122	$7,20 \times 10^{-4}$
0,061	$3,45 \times 10^{-4}$
0,030	$1,75 \times 10^{-4}$

i. Израчунајте вредности k_s и k_y . Напишите одговарајуће јединице за сваку константу.

Дата вам је мрежица ако желите да је користите:



Име и презиме:

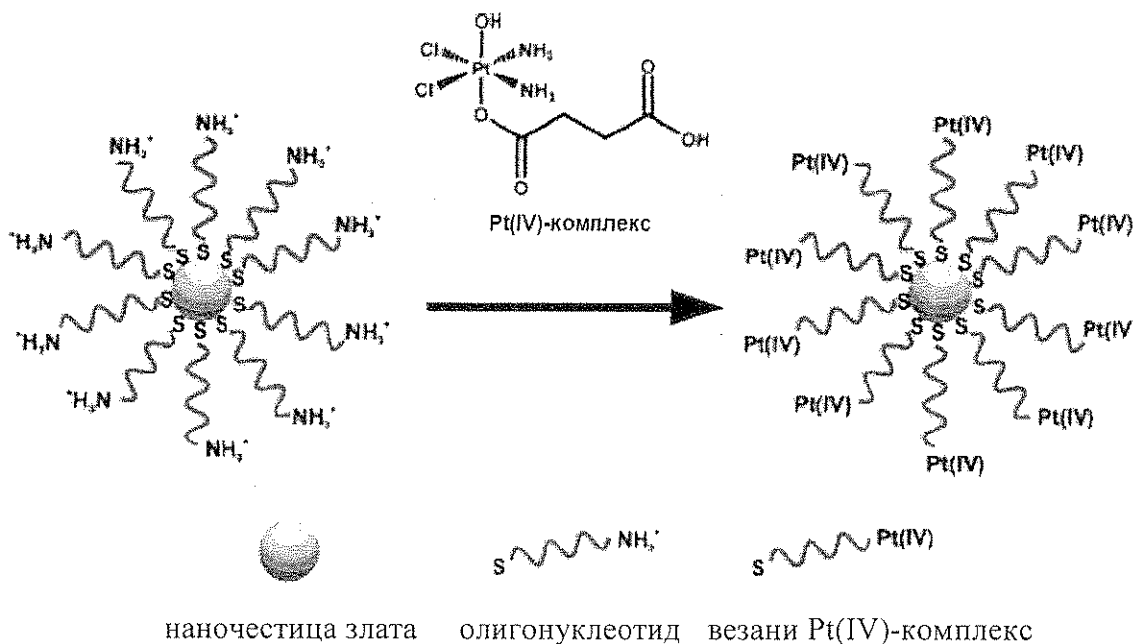
Шифра: SRB

ii. Ако је [пиридин] = 0,10 mol/L, шта је од следећег тачно? Ставите знак (✓) у кућицу лево од тачног одговора.

<input type="checkbox"/>	Највећи део пиридинског производа настаје растварачем потпомогнутим путем (k_s) супституције.
<input type="checkbox"/>	Највећи део пиридинског производа настаје директним супституционим (k_Y) путем.
<input type="checkbox"/>	Сличне количине производа настају преко оба пута супституције.
<input type="checkbox"/>	Немогуће је извући закључке о релативном односу количина насталог производа једним, односно другим путем.

с. Хемотерапеутски агенс

У покушају да боље усмери цисплатин према ћелијама рака, група професора Липарда на институту MIT је везала комплекс платине(IV) за олигонуклеотиде везане за наночестице злата:



У овим експериментима користе се наночестице злата пречника 13 nm. За сваку наночестицу је закачено 90 олигонуклеотидних група, од којих је 98% везано за комплекс платине(IV). Претпоставимо да реакциони суд у којем се ћелије третирају комплексом Pt(IV) везаним за наночестице има запремину 1,0 mL и да је концентрација Pt у раствору $1,0 \cdot 10^{-6}$ M. **Израчунајте масе платине и злата које су искоришћене у овом експерименту.** Густина злата је $19,3 \text{ g/cm}^3$.

Име и презиме:

Шифра: SRB

Маса платине

Маса злата

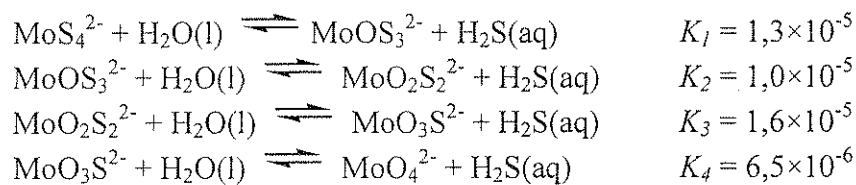
ЗАДАТАК 3

7,5 % од укупног броја поена

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

Тиомолибдатни јони се могу извести из молибдатних јона, MoO_4^{2-} , заменом атома кисеоника атомима сумпора. У природи, тиомолибдатни јони се могу наћи на пример на великим дубинама у Црном мору, где биолошка редукција сулфата ствара H_2S . Трансформација молибдата у тиомолибдат доводи до брзог губитка раствореног Мо из морске воде у седименте, чиме се значајно смањује садржај Мо, микроелемента значајног за живот, у океанима.

Следеће равнотеже контролишу релативне концентрације молибдатних и тиомолибдатних јона у разблаженим воденим ратворима:



а. Ако у равнотежи раствор садржи 1×10^{-7} М MoO_4^{2-} и 1×10^{-6} М $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, колика ће бити концентрација MoS_4^{2-} ?

Име и презиме:

Шифра: SRB

Раствори који садрже јоне $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-} имају апсорпционе максимуме у видљивој области на 395 и 468 nm. Остали јони, као и H_2S , занемарљиво апсорбују светлост у видљивој области. Моларни апсорпциони коефицијенти (ϵ) на ове две таласне дужине дати су у следећој табели:

	ϵ на 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	ϵ на 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. Неки раствор који није у равнотежи садржи смесу MoS_4^{2-} , MoOS_3^{2-} и $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, али не и остале хемијске врсте које садрже Мо. Укупна концентрација свих врста које садрже Мо је $6,0 \times 10^{-6}$ M. У кивети дужине оптичког пута 10,0 cm, апсорбанција раствора на 468 nm је 0,365, а на 395 nm је 0,213. Израчунајте концентрације сва три анјона који садрже Мо у овој смеси.

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

MoOS_3^{2-} : _____

MoS_4^{2-} : _____

Име и презиме:

Шифра: SRB

с. Раствор који је на почетку садржавао $2,0 \times 10^{-7}$ М MoS_4^{2-} хидролизује у затвореном систему. Настали H_2S се акумулира до успостављања равнотеже. Израчунајте коначне равнотежне концентрације $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ и свих пет анјона који садрже Мо (MoO_4^{2-} , $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoOS_3^{2-} и MoS_4^{2-}). Занемарите могућност јонизације H_2S на HS^- на датом рН. (Једна трећина поена предвиђена за овај део задатка се даје за писање шест независних математичких једначина на основу којих се задатак решава, а две трећине за тачне израчунате концентрације.)

и. Напишите шест независних једначина које дефинишу систем.



Име и презиме:

Шифра: SRB

ii. Израчунајте шест концентрација уз разумне апроксимације. Дајте резултате на две значајне цифре.

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

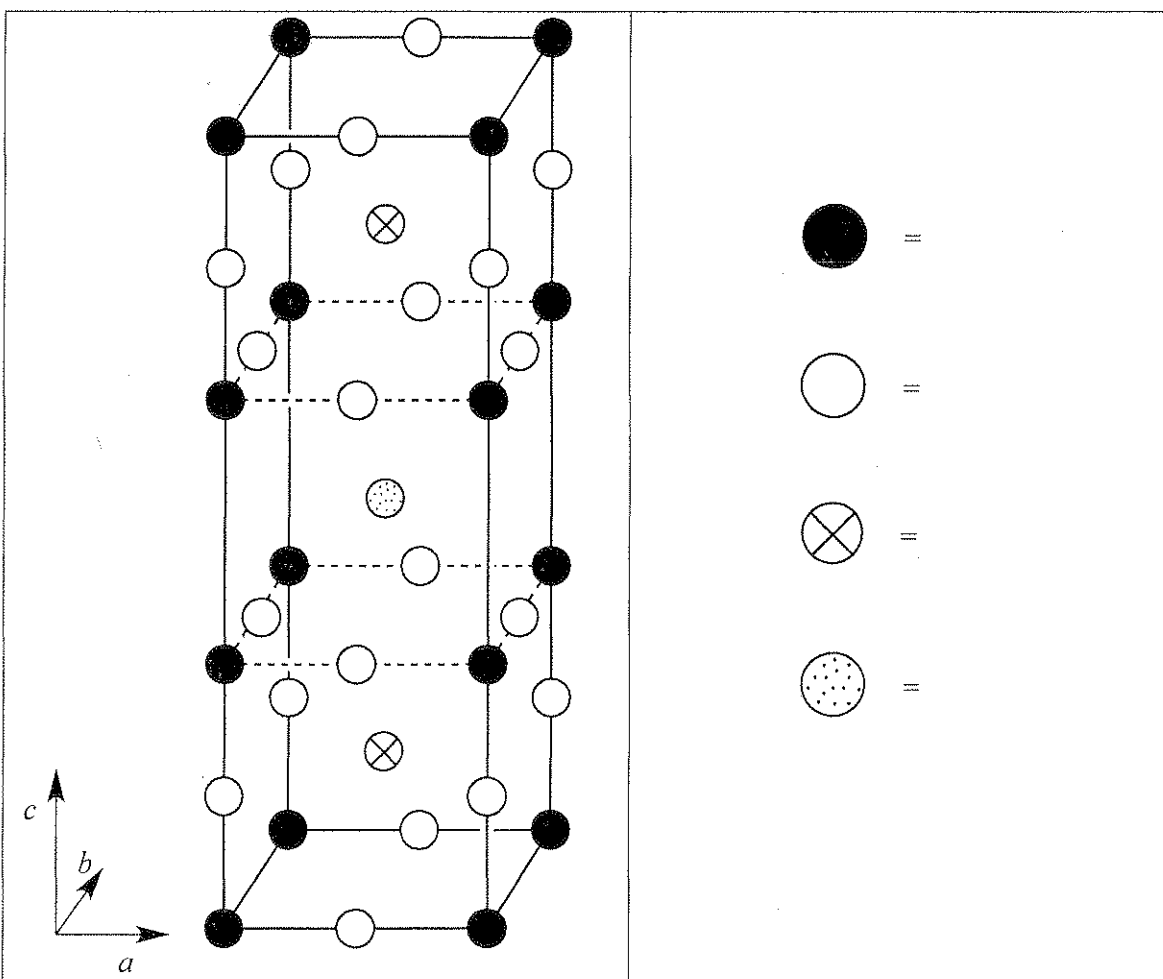
ЗАДАТАК 4

7,8% од укупног броја поена

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

Током 1980-их откривена је класа керамичких материјала која показује суперпроводне особине на неубичајено високој температури од 90 К. Један такав материјал садржи итријум, баријум, бакар и кисеоник, а назива се "YBCO". Он има номинални састав $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, али у ствари његов састав је променљив и дат је формулом $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($0 < \delta < 0,5$).

а. Једна јединична ћелија идеализоване кристалне структуре YBCO је приказана доле. Препознајте који круг одговара ком елементу из структуре.



Име и презиме:

Шифра: SRB

Права структура је орторомбична ($a \neq b \neq c$), али је приближно тетрагонална са $a \approx b \approx (c/3)$.

б. Узорак YBCO са $\delta = 0,25$ подвргнут је дифракцији X-зрака коришћењем Cu K α зрачења ($\lambda = 154,2$ pm). Дифракциони максимум најнижег угла детектован је за $2\theta = 7,450^\circ$. Уз претпоставку да је $a = b = (c/3)$, израчунајте вредности за a и c .

$a =$

$c =$

с. Израчунајте густину овог узорка YBCO (са $\delta = 0,25$) у g cm^{-3} . Ако нисте израчунали a и c у делу задатка (б), користите $a = 500$ pm и $c = 1500$ pm.

густина =

Име и презиме:

Шифра: SRB

d. Кад се YBCO раствори у 1,0 М воденом раствору HCl, опажају се мехурови гаса (гасна хроматографија је тај гас идентификовала као O₂). После кључања током 10 минута да се истерају растворени гасови, раствор реагује са вишком раствора KI и задобија жутобраон боју. Овај раствор се може титровати раствором тиосулфата уз скроб као индикатор. Ако се YBCO дода директно под аргоном у раствор у којем је концентрација KI 1,0 М и концентрација HCl 1,0 М, раствор такође поприма жутобраон боју, али не долази до издвајања гаса.

i. Напишите изједначену јонску једначину реакције чврстог YBa₂Cu₃O_{7-δ} са воденим раствором HCl уз издвајање O₂.

ii. Напишите изједначену јонску једначину реакције када раствор настао под (i) реагује са вишком KI у киселим условима после истеривања раствореног кисеоника.

Име и презиме:

Шифра: SRB

iii. Напишите изједначену јонску једначину реакције титрације раствора насталог под (ii) са тиосульфатом ($S_2O_3^{2-}$).

iv. Напишите изједначену укупну јонску једначину реакције до које долази када се чврсти $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ раствори у воденом раствору HCl који садржи вишак KI под атмосфером аргона.

Име и презиме:

Шифра: SRB

e. Припремљена су два идентична узорка YBCO непознате вредности δ . Први узорак је растворен у 5 mL раствора HCl концентрације 1,0 M, уз издвајање O₂. После кључања да се истерају гасови, хлађења и додавања 10 mL раствора KI концентрације 0,7 M под атмосфером аргона, за титрацију тиосулфатом уз скроб било је потребно $1,542 \times 10^{-4}$ mol тиосулфата. Други узорак YBCO додат је директно у 7 mL раствора који садржи KI концентрације 1,0 M и HCl концентрације 0,7 M, под аргоном. За титрацију овог раствора било је потребно $1,696 \times 10^{-4}$ mol тиосулфата.

i. Израчунати број молова Cu по узорку YBCO.

ii. Израчунајте вредност δ за ове узорке YBCO.

$\delta =$

Име и презиме:

Шифра: SRB

ЗАДАТАК 5

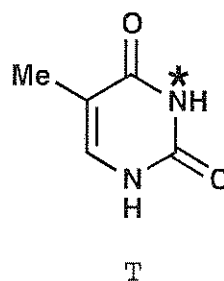
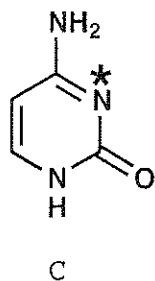
7,0 % од укупног броја поена

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

Дезоксирибонуклеинска киселина (DNA) је један од фундаменталних молекула живота. Ово питање ће се бавити начинима на које се молекулска структура DNA може модификовати, како природним путем тако и начинима које је открио човек.

а. Размотрићемо пиримидинске базе, цитозин (C) и тимин (T). Атом N-3 (означен звездицом) у једној од те две базе је уобичајени нуклеофилни положај у алкиловању једног ланца DNA, док у другој бази то није случај.

i. Одаберите (заокружите слово у уоквиреном простору) која база, C или T, има нуклеофилнији атом N-3.



(i)	C	T
-----	---	---

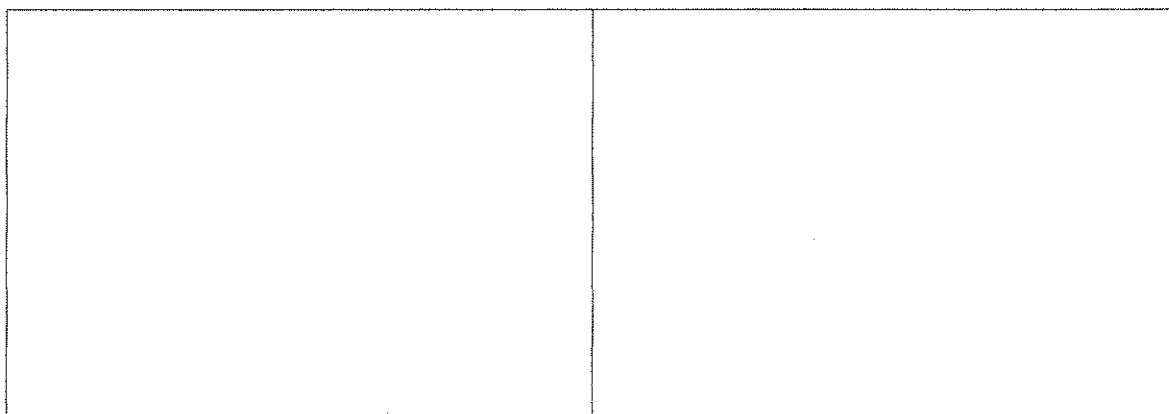
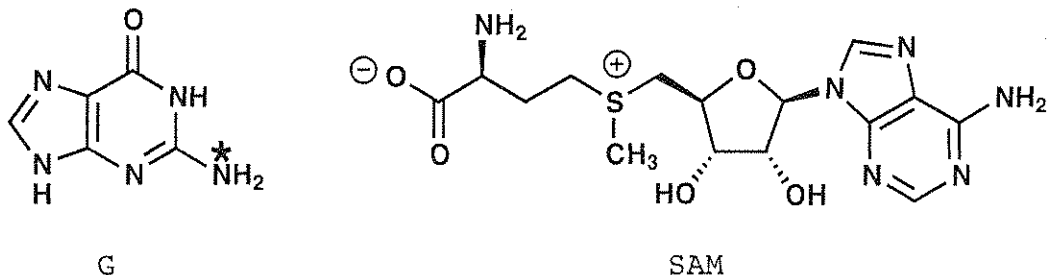
ii. Нацртајте две додатне резонанционе структуре молекула који сте одабрали, а које објашњавају ваш одговор под (i). Означите формалне шарже за све атоме који нису неутрални у структурама које сте нацртали.

(ii)	
------	--

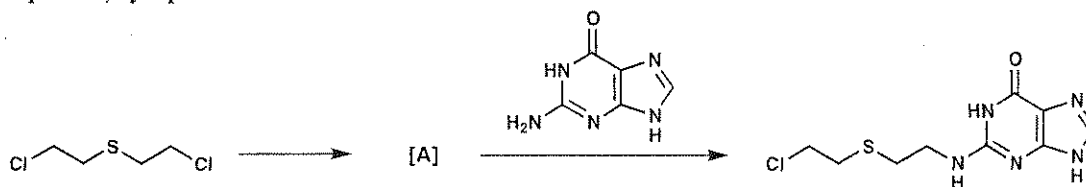
Име и презиме:

Шифра: SRB

б. Једна уобичајена модификација DNA у природи је метиловање означеног (*) положаја гванина (G) помоћу S-аденозил-метионина (SAM). **Нацртајте** структуре оба производа реакције гванина и SAM.



в. Један од најраније синтетисаних агенаса који алкилују DNA је гас бис(2-хлоретил)сулфид.



Овај гас прво подлеже интрамолекулској реакцији при чему настаје интермедијер А који директно алкилује DNA, дајући производ чија је структура приказана горе. **Нацртајте** структуру реактивног интермедијера А.

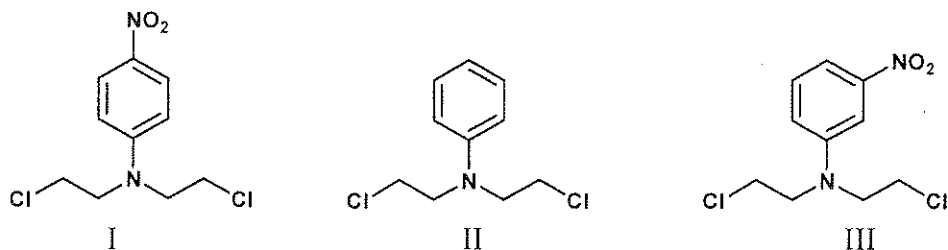


Име и презиме:

Шифра: SRB

d. Азотни аналог бис(2-хлоретил)сулфида, бис(2-хлоретил)амин, реагује аналогним путем као и гас под с. Реактивност овог једињења се може модификовати увођењем трећег супституента на азотовом атому. Реактивност бис(2-хлоретил)amina се повећава са повећањем нуклеофилности централног атома азота. **Одаберите** најреактивнији и најмање реактиван молекул у свакој од следеће три групе бис(2-хлоретил)amina.

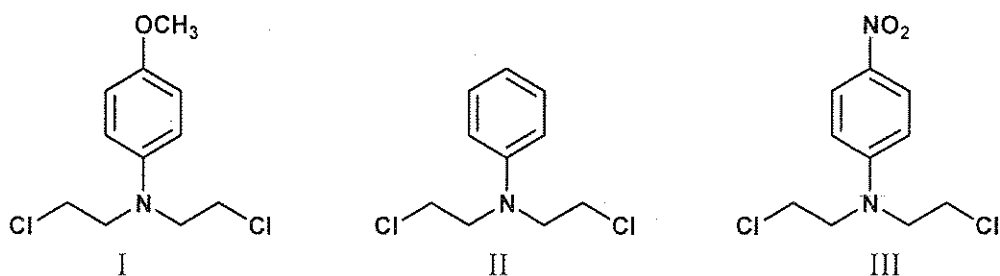
i.



НАЈРЕАКТИВНИЈИ (MOST REACTIVE):

НАЈМАЊЕ РЕАКТИВАН (LEAST REACTIVE):

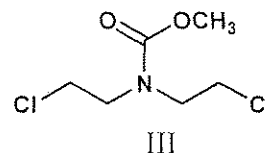
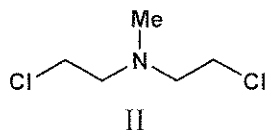
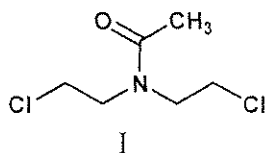
ii.



НАЈРЕАКТИВНИЈИ (MOST REACTIVE):

НАЈМАЊЕ РЕАКТИВАН (LEAST REACTIVE):

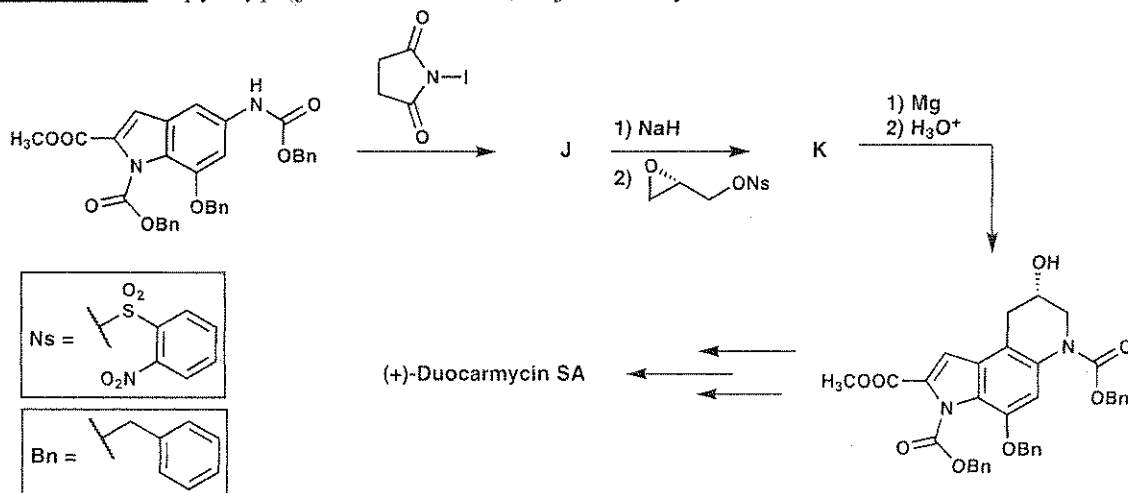
iii.



НАЈРЕАКТИВНИЈИ (MOST REACTIVE):

НАЈМАЊЕ РЕАКТИВАН (LEAST REACTIVE):

e. Неке класе природних производа се понашају као алкилатори DNA, па се услед тога могу користити за терапију рака. Дуокармицини су једна таква класа. Доле су приказани кораци асиметричне тоталне синтезе једног таквог природног производа. **Нацртајте** структуре једињења **J** и **K**, која се могу изоловати.



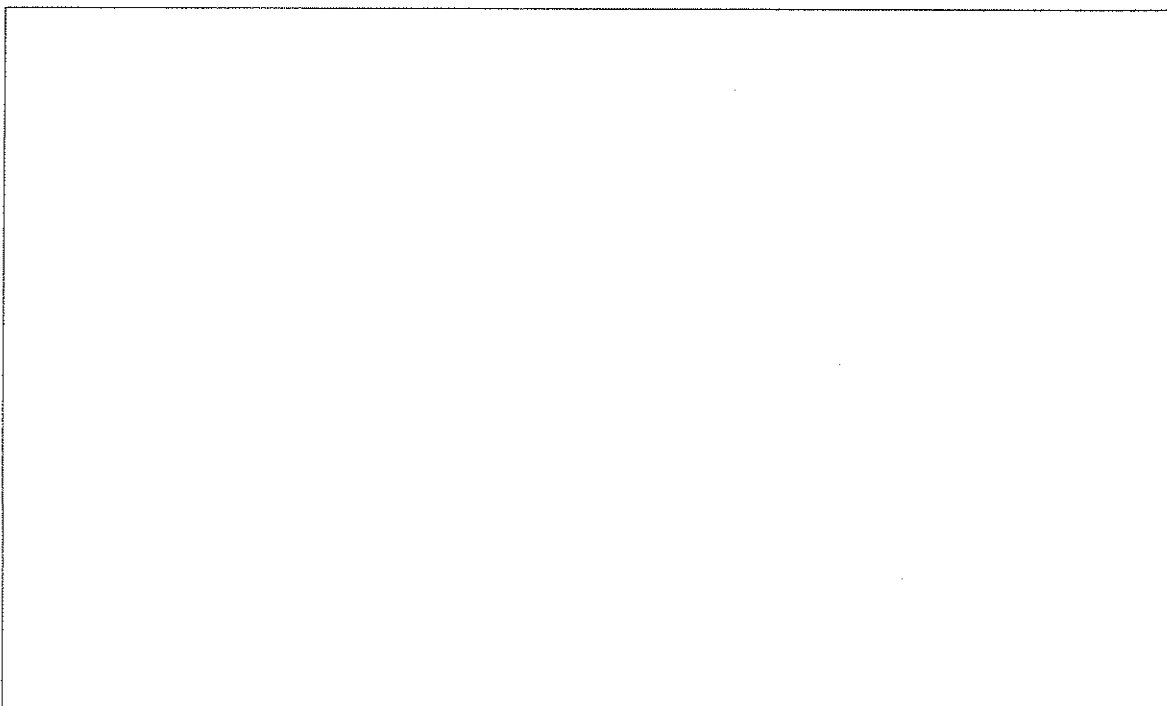
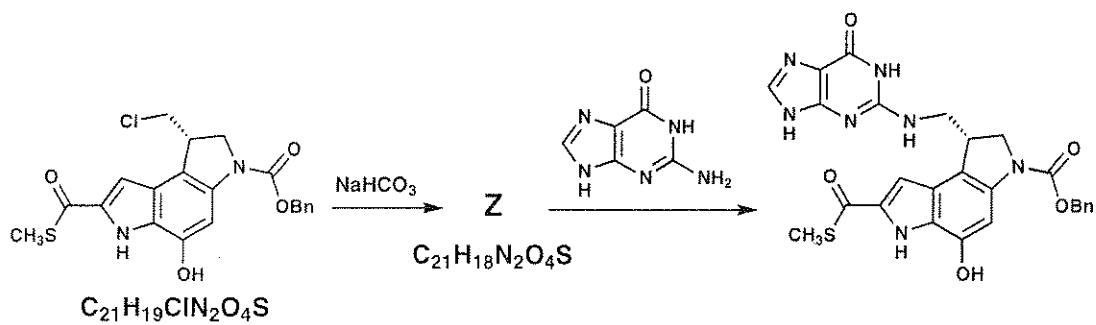
J

K

Име и презиме:

Шифра: SRB

f. Синтетисани су сродни мали молекули да би се проучавао начин деловања дуокармина. Један такав пример је тиоестар приказан ниже. Нацртајте структуру реактивног интермедијера **Z**.

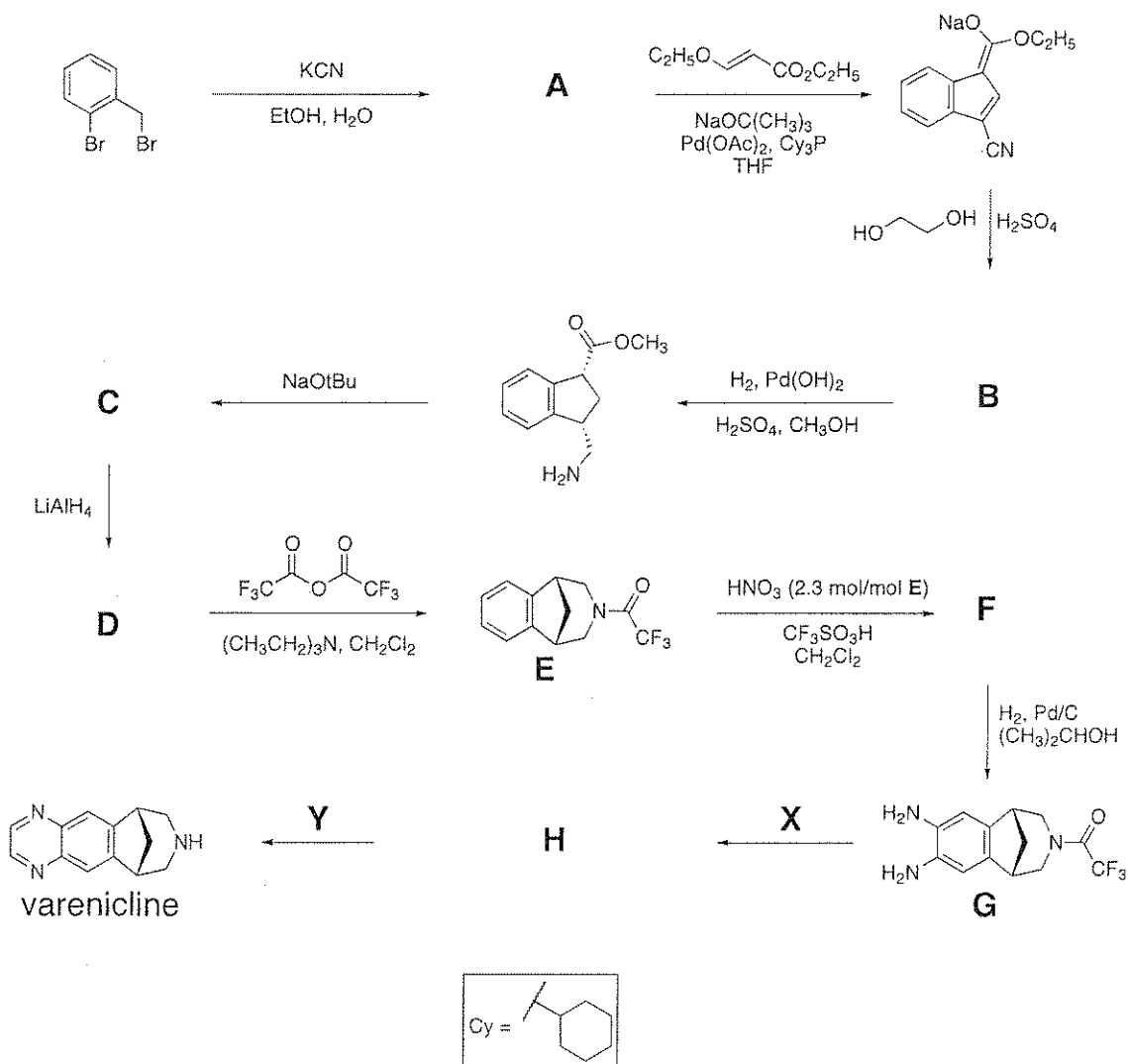


ЗАДАТАК 6

6,6% од укупног броја поена

a	b	c	d	задатак 6	
2	4	6	8	20	6,6%

Варениклин ("varenicline") је развијен као орални агенс за одвикавање од пушења и може се синтетисати доле приказаним путем. Сва једињења означена словима (A – H) се могу изоловати.

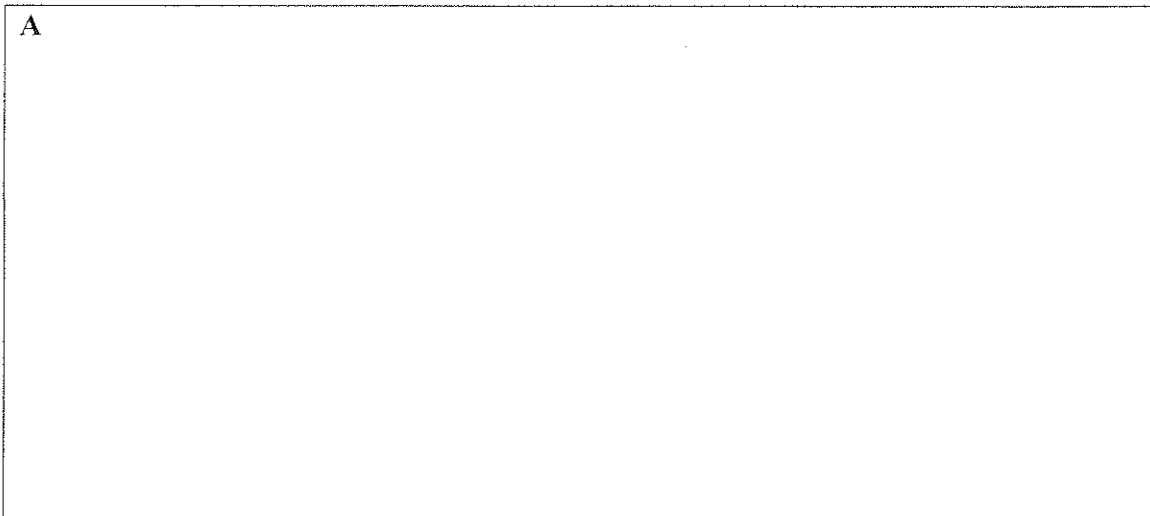


Име и презиме:

Шифра: SRB

а. Напишите структурну формулу једињења А.

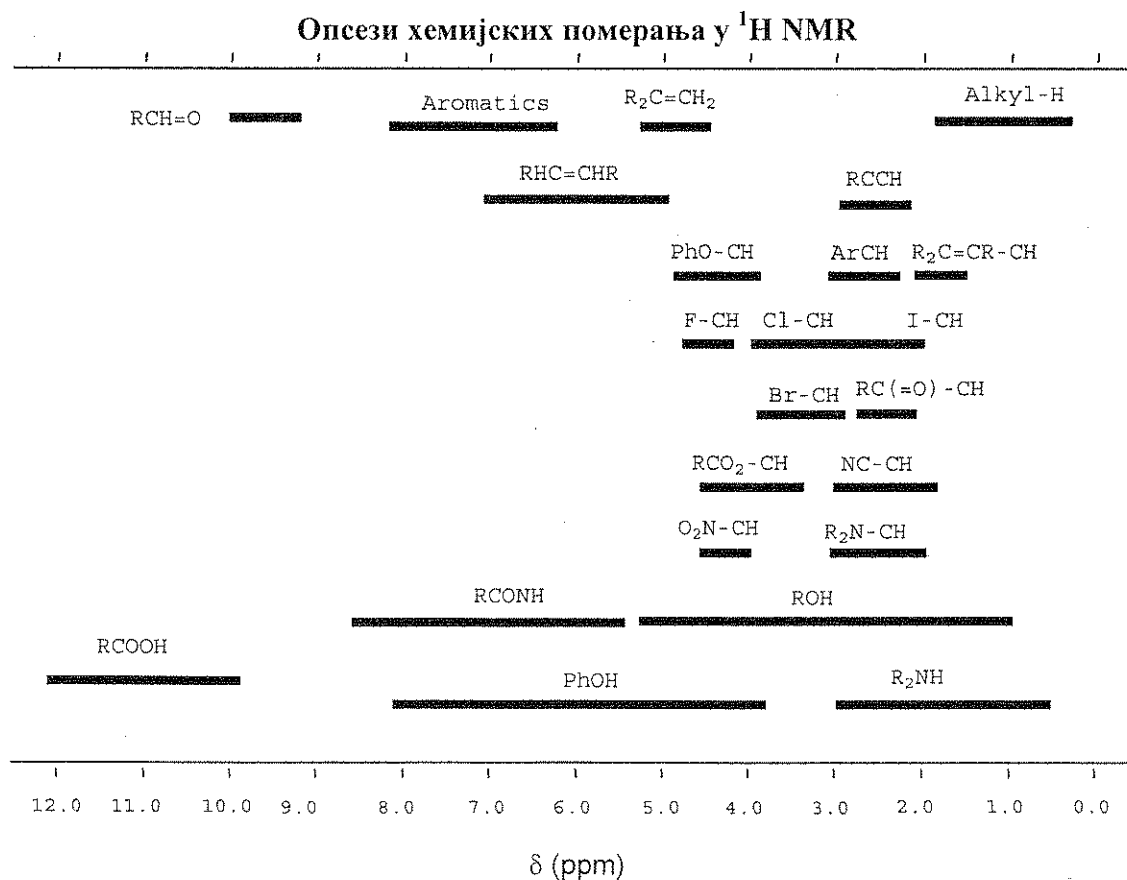
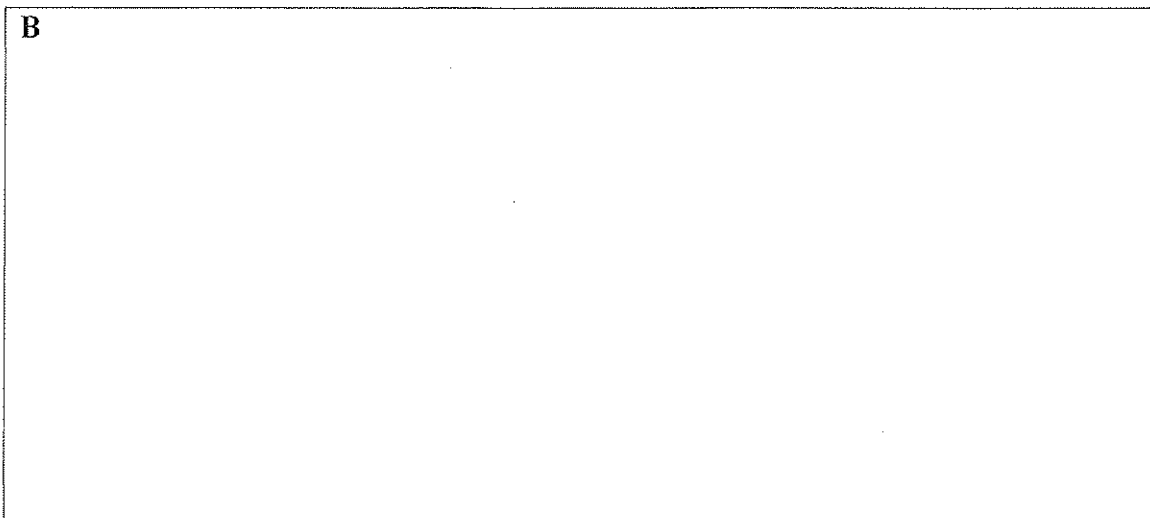
A



Име и презиме:

Шифра: SRB

b. Напишите структурну формулу једињења **B** која је у сагласности са следећим ^1H -NMR подацима: δ 7,75 (синглет, 1H), 7,74 (дублет, 1H, $J = 7,9$ Hz), 7,50 (дублет, 1H, $J = 7,1$ Hz), 7,22 (мултиплет, 2 нееквивалентна H), 4,97 (триплет, 2H, $J = 7,8$ Hz), 4,85 (триплет, 2H, $J = 7,8$ Hz).



Име и презиме:

Шифра: SRB

c. Напишите структурне формуле **C**, **D** и **F**.

C	D
F	

d. Напишите структуре реагенса **X** и **Y** којима се преводи једињење **G** у *варенилин* и напишите структурну формулу интермедијера **H** који се може изоловати.

X	Y
H	

ЗАДАТАК 7

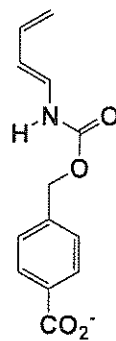
7,5% од укупног броја поена

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

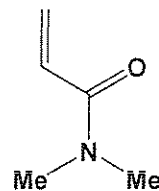
Дизајниран је вештачки ензим који везује два молекула супстрата приказана доле (диен, *diene*, и диенофил, *dienophile*) и катализује Дилс-Алдерову реакцију између њих.

a. Постоји осам могућих производа Дилс-Алдрерове реакције ова два једињења када се не користи ензим.

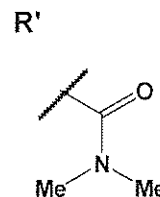
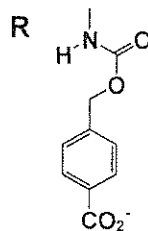
i. Нацртајте у уоквиреном простору датом доле структурне формуле **било која** два могућа производа који су међусобно **региоизомерни**. Користите клинове (—) и испрекидане линије (.....) да бисте приказали стереохемију сваког производа који сте нацртали. Користите **R** и **R'** за групе приказане доле да бисте представили супституенте који не учествују директно у реакцији.



diene



dienophile



--	--

Име и презиме:

Шифра: SRB

ii. Нацртајте у уоквиреном простору датом доле структурне формуле **било која** два могућа производа који су међусобно **енантиомерни**. Користите клинове (**—**) и испрекидане линије (**.....**) да бисте приказали стереохемију сваког производа који сте нацртали. Користите **R** и **R'** као у делу под (i).

--	--

iii. Нацртајте у уоквиреном простору датом доле структурне формуле **било која** два могућа производа који су међусобно **дијастереоизомерни**. Користите клинове (**—**) и испрекидане линије (**.....**) да бисте приказали стереохемију сваког производа који сте нацртали. Користите **R** и **R'** као у делу под (i).

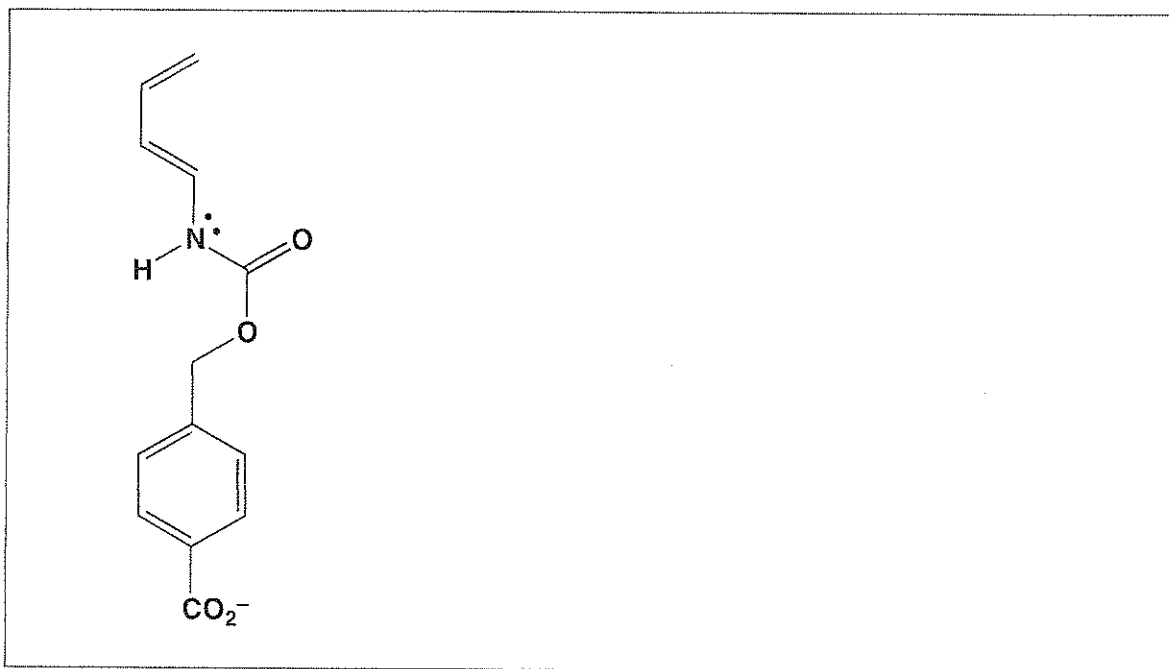
--	--

Име и презиме:

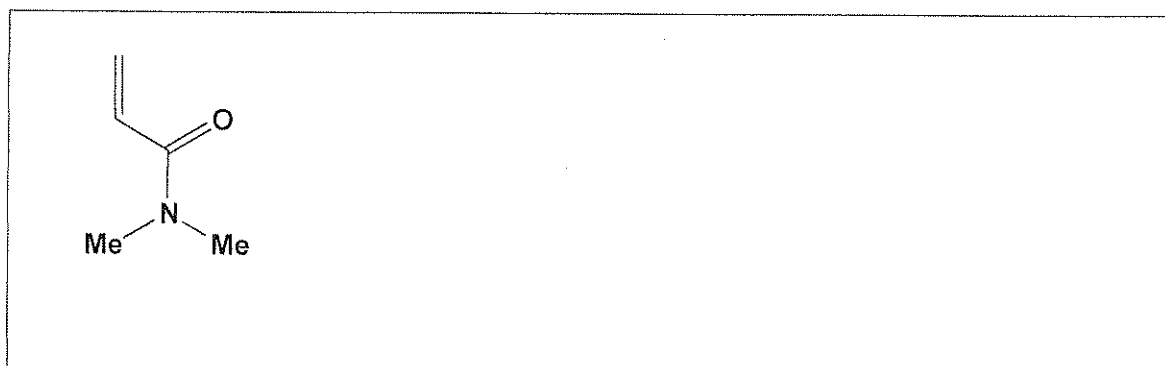
Шифра: SRB

b. Брзина и региоселективност Дилс-Алдрове реакције зависе од степена електронске комплементарности између два реактанта. Структуре диена и диенофила из дела под **a** су дате доле.

i. Заокружите онај угљеников атом у диену који има повећану електронску густину и услед тога се понаша као електрон-донор у реакцији. Нацртајте једну резонанциону структуру диена у уоквиреном простору која ће поткрепити ваш одговор. Назначите сва формална наелектрисања атома у резонанционој структури коју сте нацртали.



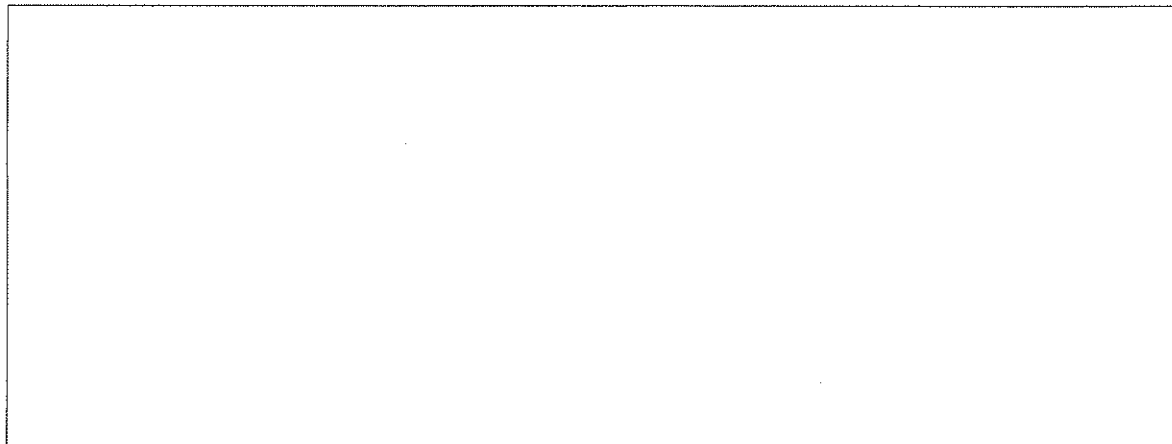
ii. Заокружите онај угљеников атом у диенофилу који има смањену електронску густину и услед тога се понаша као електрон-акцептор у реакцији. Нацртајте једну резонанциону структуру диенофила у уоквиреном простору која ће поткрепити ваш одговор. Назначите сва формална наелектрисања атома у резонанционој структури коју сте нацртали.



Име и презиме:

Шифра: SRB

iii. На основу ваших одговора под (i) и (ii), предвидите региохемију некатализоване Дилс-Алдерове реакције ових диена и диенофила цртајући структурну формулу главног производа. Не морате приказати стереохемију производа на свом цртежу.

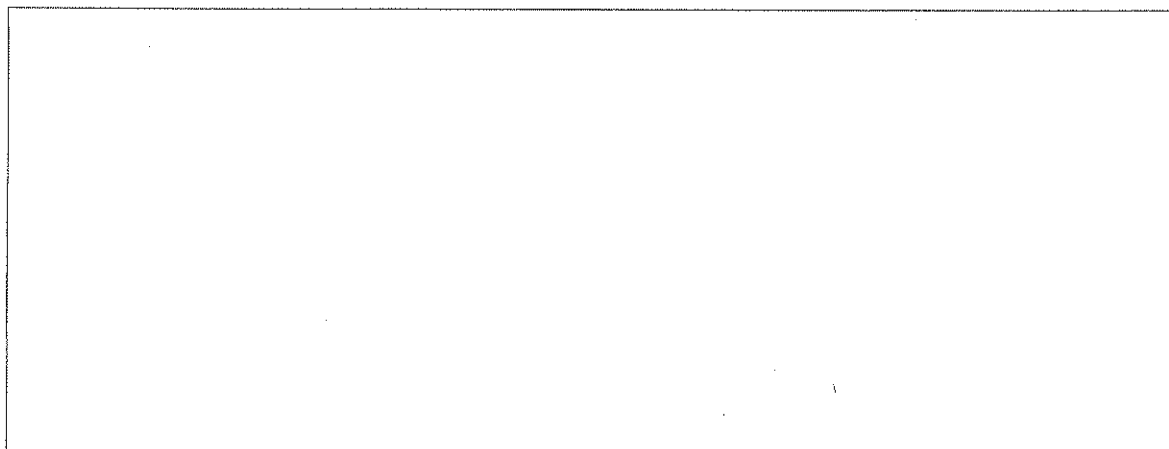
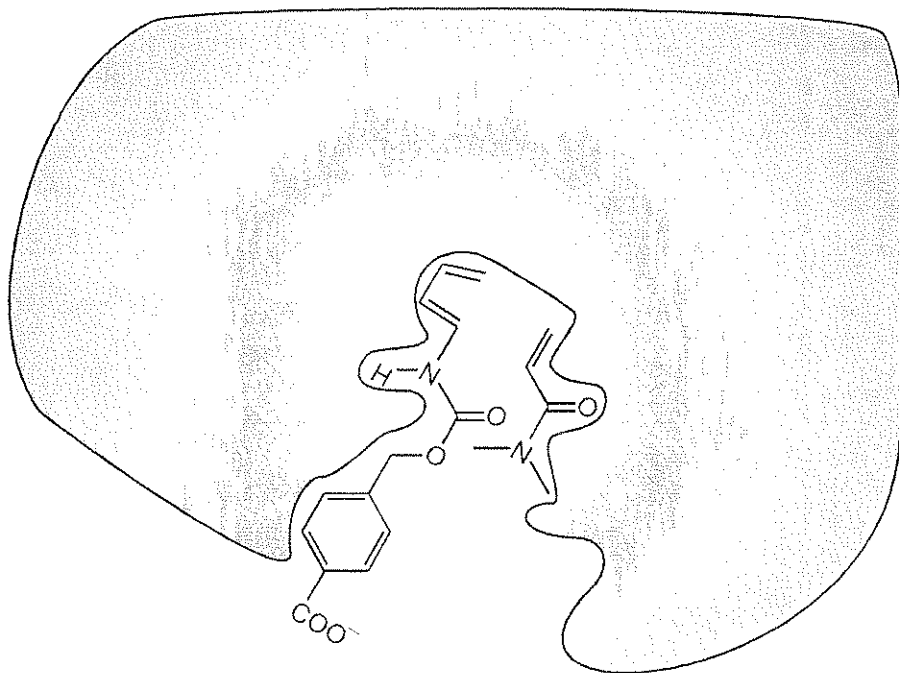


Име и презиме:

Шифра: SRB

с. На слици доле приказани су реактанти у Дилс-Алдеровој реакцији онако како су везани пре него што достигну прелазно стање за настајање производа у активном центру вештачког ензима. Сива површина представља пресек кроз ензим. Диенофил је **испод** равни пресека, док је диен **изнад** равни пресека.

Нацртајте структуру производа реакције катализоване ензимом у уоквирени простор доле. Прикажите стереохемију производа на свом цртежу. Користите **R** и **R'** као у питању под а.



Име и презиме:

Шифра: SRB

d. Дати су следећи искази о ензимима (вештачким или природним). За сваки исказ, назначите заокруживањем да ли је тачан ("True") или нетачан ("False").

i. Ензими јаче везују прелазно стање у односу на било реактанте било производе реакције.

True **False**

ii. Ензими мењају вредност константе равнотеже тако да фаворизују производ реакције.

True **False**

iii. Ензимска катализа увек повећава ентропију активације за реакцију у поређењу са некатализованом реакцијом.

True **False**

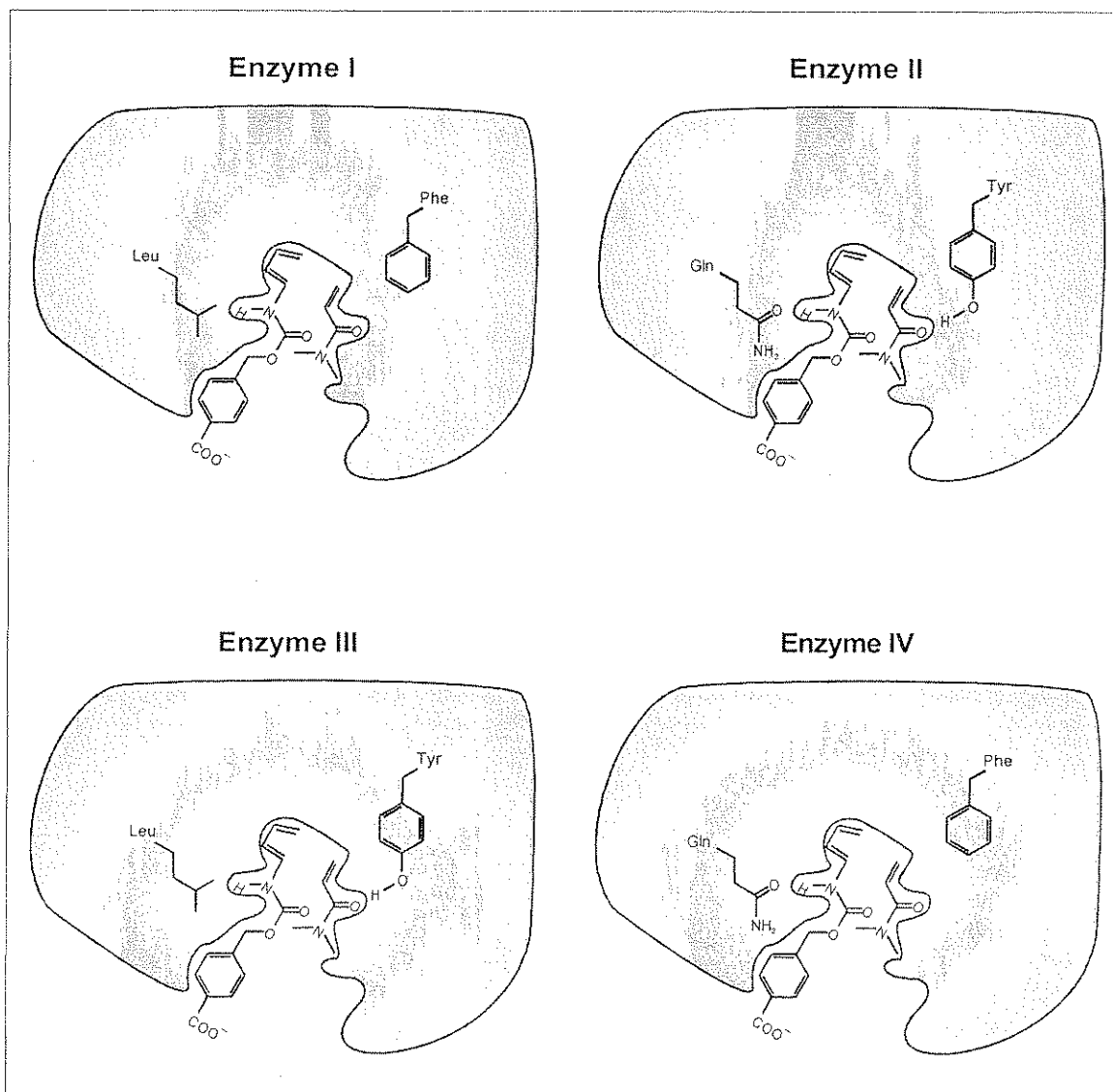
Име и презиме:

Шифра: SRB

е. Синтетисане су модификоване верзије вештачких ензима са различитим каталитичким активностима (ензими I, II, III и IV, приказани на слици доле). Два аминокиселинска остатка који се разликују код различитих ензима су приказана на тој слици. Претпоставите да се функционалне групе ензима које су приказане на слици налазе у близини комплементарних фрагмената структуре реактаната када граде прелазно стање у активном центру ензима.

Који од ова четири ензима ће највише повећати брзину Дилс-Алдерове реакције у поређењу са некатализованом реакцијом?

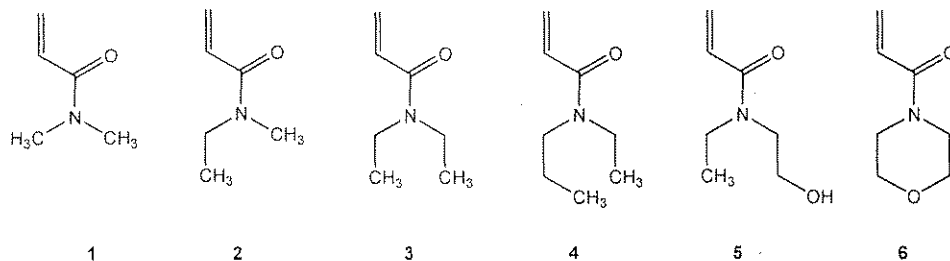
Ензим (*enzyme*) бр.



Име и презиме:

Шифра: SRB

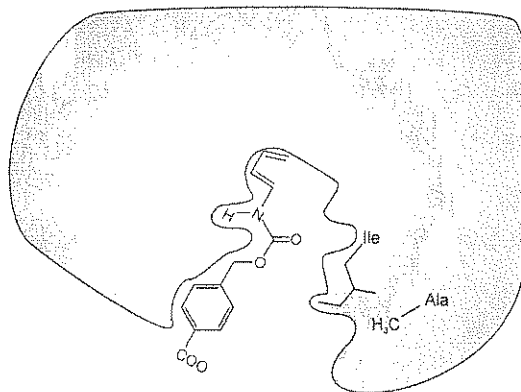
f. Супстратна специфичност вештачких ензима V и VI (видети доле) испитана је коришћењем диенофила 1 - 6:



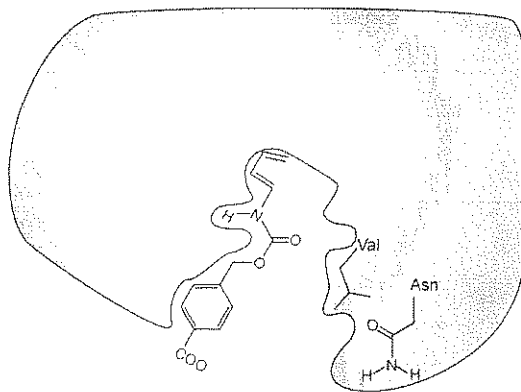
Диенофил бр. 1 је најбрже реаговао од свих диенофила у реакцији катализованој вештачким ензимом V (видети доле). Међутим, у реакцији катализованој вештачким ензимом VI најбрже је реаговао један други диенофил. Који је то диенофил од ових шест?

Диенофил (dienophile) бр.

Enzyme V



Enzyme VI

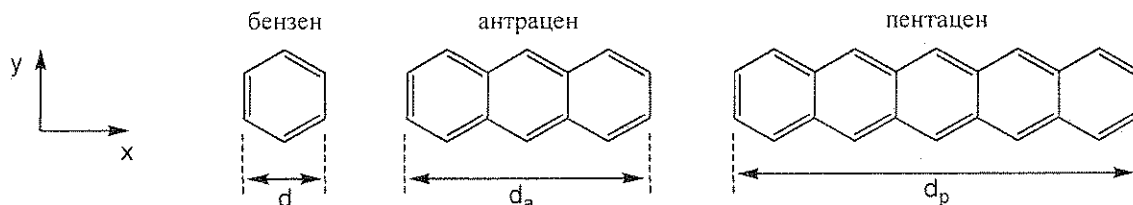


ЗАДАТАК 8

8,3% од укупног броја поена

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

Полициклични ароматични угљоводоници (*polycyclic aromatic hydrocarbons*, "PAHs") су загађивачи атмосфере, састојци органских диода које емитују светлост и састојци међузвезданог простора. Овај задатак се тиче тзв. линеарних PAHs, тј. оних чија ширина одговара само једном бензеновом прстену, а варира им се само дужина. Конкретни примери су бензен, антрацен и пентацен, чије структуре су приказане доле. Њихова физичка и хемијска својства зависе од степена делокализације π -електронског облака у молекулу.



а. Означена "дужина", на слици горе, бензеновог прстена износи $d = 240$ pm. Користећи овај податак израчунајте "дужине" дуж хоризонталне (x) осе за антрацен, d_a , и пентацен, d_p .

Антрацен, $d_a =$

Пентацен, $d_p =$

б. Ради једноставности претпоставите да су π -електрони код бензена затворени у квадрату. У таквом моделу, конјуговани π -електрони из PAHs се могу сматрати слободним честицама у дводимензионалној правоугаоној кутији у x-y равни.

За електроне у дводимензионалној кутији дуж x- и y-оса, енергетска стања електрона су квантована на следећи начин:

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

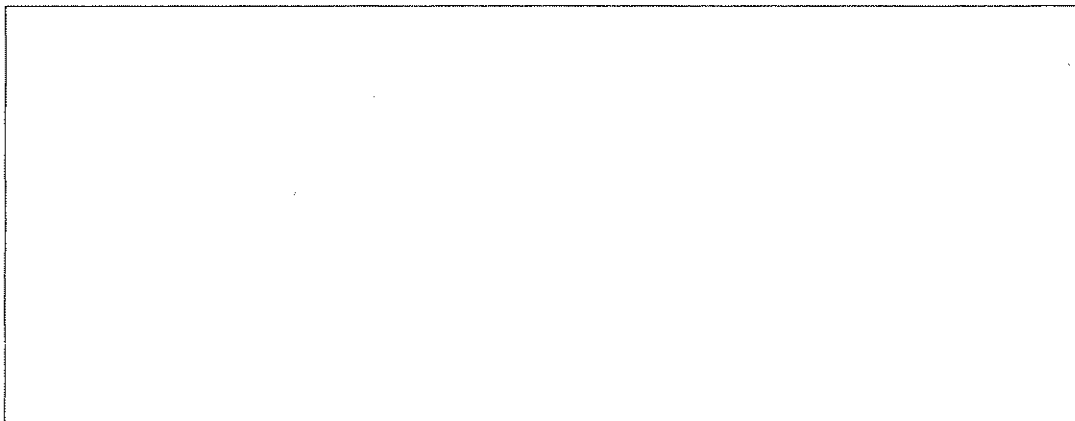
Име и презиме:

Шифра: SRB

У овој једначини, комбинације квантних бројева n_x и n_y одговарају различитим енергетским стањима. Квантни бројеви n_x и n_y могу имати целобројне вредности између 1 и ∞ . h је Планкова константа, m_e је маса електрона, а L_x и L_y су димензије кутије.

У овом задатку, сматрајте да су π -електрони РАНs-ова честице у дводимензионалној кутији. У том случају, квантни бројеви n_x и n_y су међусобно **независни**.

i. У овом задатку, претпоставите да бензенска јединица има димензије x и y , које су обе једнаке дужини d . Изведите општу формулу за квантоване енергије линеарних РАНs-ова у функцији квантних бројева n_x и n_y , дужине d , броја кондензованих прстенова w , и фундаменталних константи h и m_e .



ii. Доле приказани дијаграм енергетских нивоа пентацена квалитативно показује енергије и квантне бројеве $(n_x; n_y)$ за све нивое попуњене π -електронима и најнижи непопуњени енергетски ниво, са електронима супротног спина приказаним стрелицама нагоре и надоле.

Пентацен:

— (3; 2)
↑↓ (9; 1)
↑↓ (2; 2)
↑↓ (1; 2)
↑↓ (8; 1)
↑↓ (7; 1)
↑↓ (6; 1)
↑↓ (5; 1)
↑↓ (4; 1)
↑↓ (3; 1)
↑↓ (2; 1)
↑↓ (1; 1)

Доле је приказан дијаграм енергетских нивоа антрацена. Обратите пажњу на то да неки енергетски нивои могу имати исту енергију. Попуните дијаграм енергетских нивоа тачним бројем стрелица нагоре и надоле, на тај начин представљајући π -електроне у антрацену. Такође, празна места у заградама унутар дијаграма су предвиђена за квантне бројеве (n_x ; n_y) које треба да одредите. Унесите вредности квантних бројева n_x и n_y за сваки попуњени и најнижи непопуњени енергетски ниво (енергетске нивое).

Антрацен:

__ (;)

__ (;) __ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

__ (;)

iii. Користећи овај модел нацртајте дијаграм енергетских нивоа бензена и попуните одговарајуће енергетске нивое електронима. У дијаграм укључите и најнижи непопуњени енергетски ниво. Означите сваки енергетски ниво са одговарајућом комбинацијом n_x и n_y као у претходним случајевима. Имајте на уму да модел честице у кутији, примењен овде, не мора давати исте енергетске нивое као други модели.

Име и презиме:

Шифра: SRB

iv. Често је реактивност PАНs-ова у инверзној корелацији са разликом ΔE између енергија највишег попуњеног (π -електронима) и најнижег непопуњеног енергетског нивоа. Израчунајте ΔE (у цулима) код бензена, антрацена и пентацена. Користите своје резултате из делова ii) и iii) за антрацен, односно бензен, или користите (2; 2) за највиши попуњени енергетски ниво и (3; 2) за најнижи непопуњени енергетски ниво за ова два молекула (ово не морају бити тачне вредности).

ΔE за бензен:

ΔE за антрацен:

ΔE за пентацен:

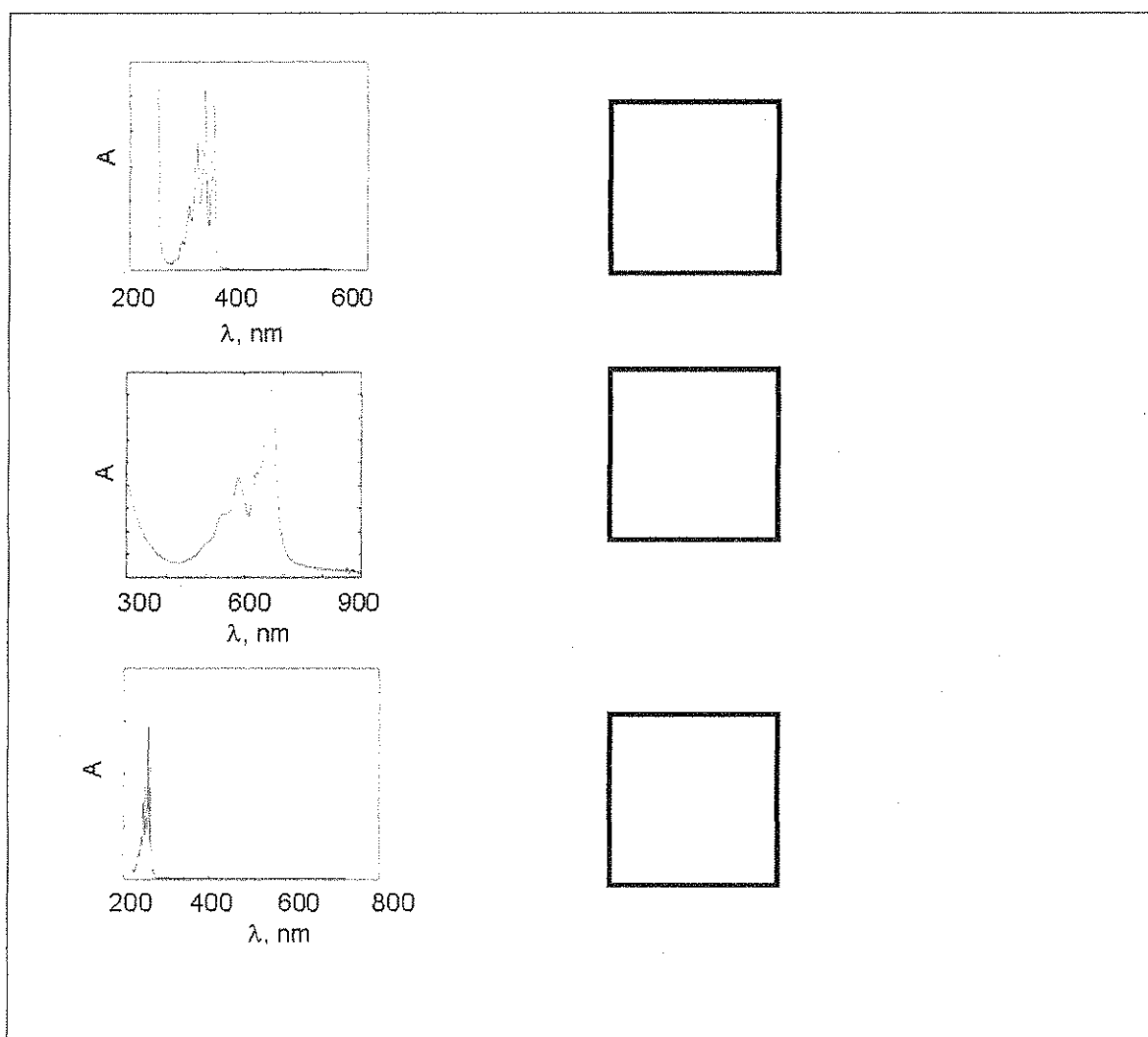
Име и презиме:

Шифра: SRB

Поређајте бензен (**B**), антрацен (**A**) и пентацен (**P**) према растућој реактивности у уоквиреном простору доле пишући слова сва три једињења.

Најмање реактиван (Least reactive) -----> Најреактивнији (Most reactive)

v. Електронски апсорпциони спектри (апсорбанција у зависности од таласне дужине) за бензен (**B**), антрацен (**A**) и пентацен (**P**) су приказани доле. На основу квалитативног разумевања модела честице у кутији, напишите који молекул одговара којем спектру уношењем одговарајућег слова у кућице десно од спектра.

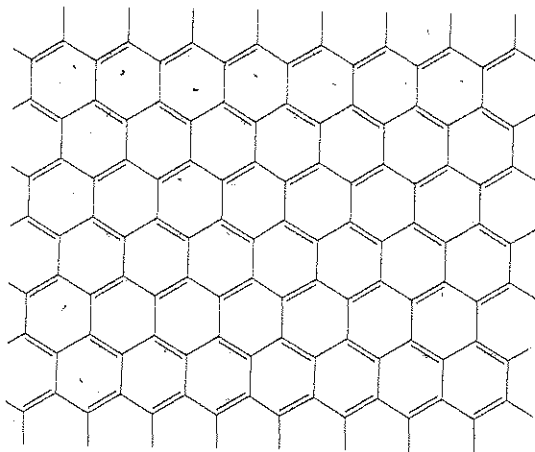


c. Графен је лист угљеникових атома уређен у дводимензионалну структуру саћа. Може се сматрати екстремним случајем полиароматичног угљоводоника са суштински бесконачном дужином у обе димензије. Нобелова награда за физику је додељена 2010. Андреју Гејму и Константину Новоселову за пионирске експерименте на графену.

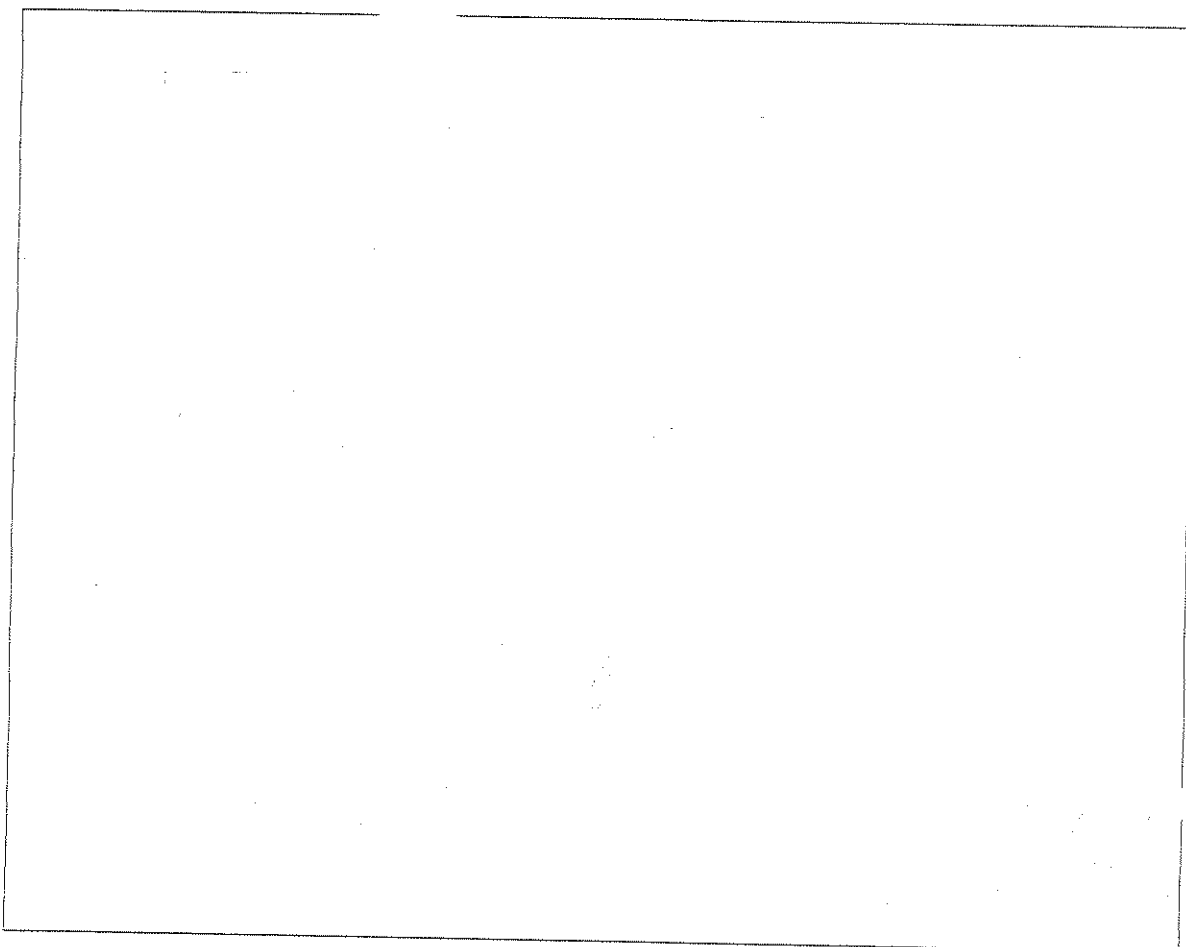
Име и презиме:

Шифра: SRB

Размотрите један слој графена димензија у равни $L_x=25$ nm и $L_y=25$ nm. Део овог слоја је приказан доле.

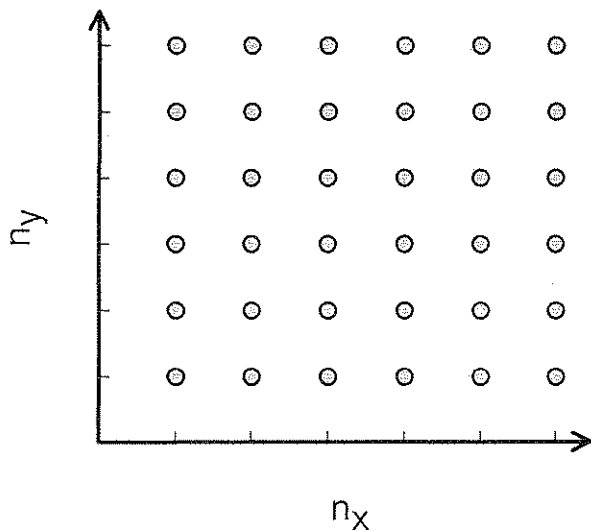


i. Површина једне хексагоналне јединице од шест угљеникових атома је ~ 52400 pm². Израчунајте број π -електрона у слоју графена димензија 25 nm \times 25 nm. За решавање овог дела задатка занемарите ивичне електроне (оне који се налазе изван пуних шестоуглова на слици).



ii. Можемо сматрати π -електроне у графену слободним електронима у дводимензионалној кутији.

У системима који садрже велики број електрона нема појединачног највишег попуњеног енергетског нивоа. Уместо тога постоји више стања која су готово исте енергије изнад којих су непопуњени нивои. Ова највиша попуњена стања чине тзв. Фермијев ниво. Фермијев ниво код графена се састоји од вишеструких комбинација квантних бројева n_x и n_y . Израчунајте енергију Фермијевог нивоа за квадрат графена димензија $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ у односу на најнижи попуњени енергетски ниво. Иако овај најнижи попуњени ниво нема нулту енергију, ви узмите да је она нула. Приликом решавања овог дела задатка може бити корисно да се комбинације $(n_x; n_y)$ квантних стања прикажу као тачке у дводимензионалној решетци (приказаној доле) и да се размотри како су енергетски нивои попуњени паровима електрона. Као број електрона користите свој резултат из дела под (i) или користите вредност 1000 (ово не мора бити тачна вредност).



Име и презиме:

Шифра: SRB

iii. Електрична проводљивост материјала налик графену је у инверзној корелацији са енергетском разликом између најнижег непопуњеног и највишег попуњеног енергетског нивоа. Користите своју анализу и разумевање понашања π -електрона РАНs-ова и графена да бисте предвидели да ли је електрична проводљивост квадрата графена димензија $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$, на датој температури, нижа, једнака или виша од проводљивости квадрата графена димензија $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ (до сада највећи добијени графен). Заокружите тачан одговор:

нижа (less)

једнака (equal)

виша (greater)