

 **ACS**  
Chemistry for Life®  
AMERICAN CHEMICAL SOCIETY



Washington, D.C. - USA



# Theoretical Problems

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

Ime:

Koda študenta:

# Navodila

- Napiši svoje ime in kodo na vsako stran tega testa.
- Ta test ima 8 nalog in periodni sistem elementov, ter 49 strani.
- Na voljo imaš 5 ur. Začni šele, ko dobiš komando **START**.
- Uporabljaljaj samo pisalo in kalkulator, ki si ju dobil.
- Vse rešitve morajo biti napisane v ustreznih okvirčkih. Karkoli bo napisano drugje, ne bo ocenjeno. Za dodatne račune uporabi zadnjo stran testnih listov.
- Napiši izračune v ustrezne okvirčke, ko se to zahteva. Vse točke boš dobil samo v primeru, ko bo razviden postopek izračuna.
- Ko končaš. Vstavi svoje liste v priloženo kuverto. Ne zalepi kuverte.
- Z delom moraš **prenehati** takoj, ko dobiš komando **STOP**.
- S stola vstani šele takrat, ko to dovoli nadzornik.
- Uradna angleška verzija tega testa je na zahtevo na voljo v vpogled.

Ime:

Koda študenta:

# Fizikalne konstante, formule in enačbe

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

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

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

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

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

Masa elektrona,  $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ kg}$

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

Atmosferski tlak,  $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ Torr}$

Ničla Celzijeve skale,  $273.15 \text{ K}$

1 nanometer ( $nm$ ) =  $10^{-9} \text{ m}$

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

Enačba kroga,  $x^2 + y^2 = r^2$

Ploščina kroga,  $\pi r^2$

Obseg kroga,  $2\pi r$

Prostornina krogle,  $\frac{4\pi r^3}{3}$

Površina krogle,  $4\pi r^2$

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



Ime:

Koda študenta:

## NALOGA 1

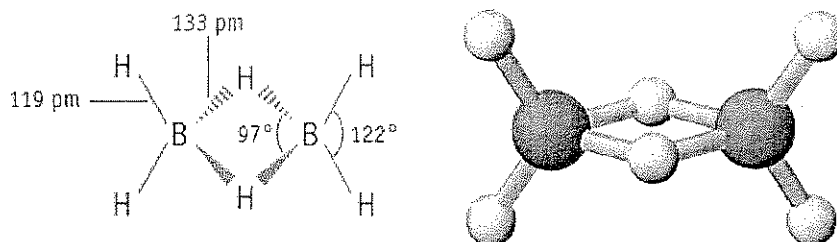
7.5% skupne ocene

a-i	a-ii	a-iii	b	c	Naloga 1	
4	2	2	2	10	20	7.5%

## a. Borohidridi in druge spojine bora

S kemijo borohidridov se je najprej ukvarjal Alfred Stock (1876-1946).

Okarakteriziranih je že več kot 20 nevtralnih molekularnih borohidridov s splošno formulo  $B_xH_y$ . Najpreprostejši borohidrid je diboran  $B_2H_6$ .



i. S pomočjo spodnjih podatkov določi **molekulska** formulo za dva ostala člana te serije borohidridov, **A** in **B**.

Spojina	Agregatno stanje (25 °C, 1 bar)	Masni odstotek bora	Molska masa (g/mol)
A	tekočina	83.1	65.1
B	trdna snov	88.5	122.2

A = \_\_\_\_\_

B = \_\_\_\_\_

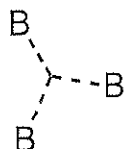
Ime:

Koda študenta:

ii. William Lipscomb je leta 1976 prejel Nobelovo nagrado za kemijo "za raziskave struktur borohidridov in kemijske vezave". Lipscomb je odkril, da ima v *vseh borohidridih vsak B atom običajno 2-elektronsko vez z najmanj enim H atomom (B-H)*. Vendar pa razen tega obstajajo dodatne vezi različnih tipov, zato je razvil poseben način opisovanja structure borana; dal jim je takoimenovano število *styx*, kjer je:

$s$  = število B-H-B mostičkov v molekuli

$t$  = število BBB vezi s tremi centri v molekuli



$y$  = število B-B vezi z dvema centroma v molekuli

$x$  = število BH<sub>2</sub> skupin v molekuli

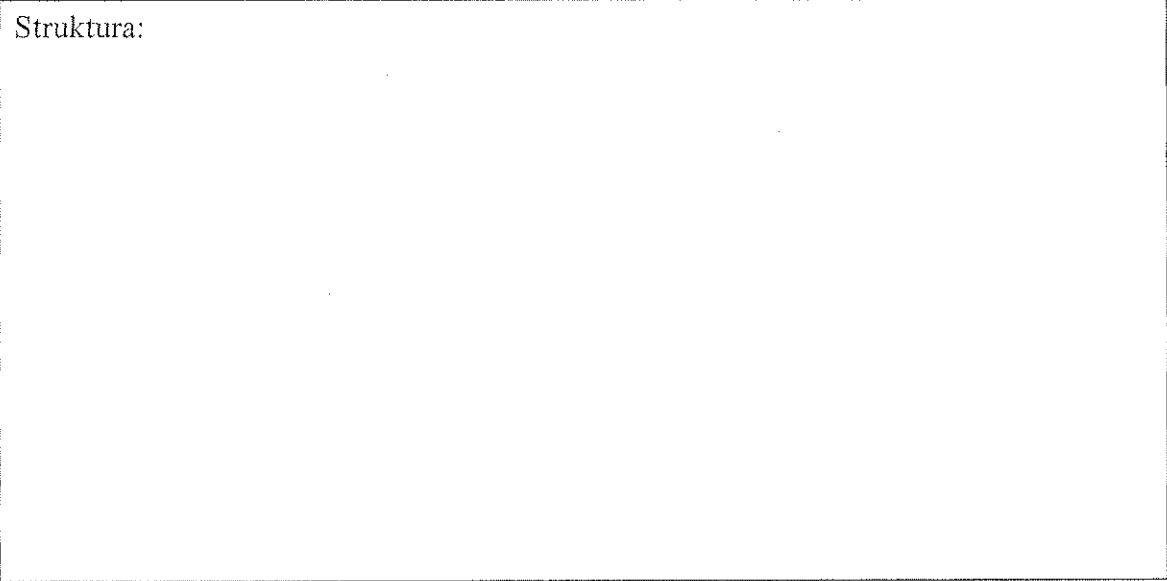
Število *styx* za B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> je tako 2002. Predlagaj strukturo tetraborana, B<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, za katerega je *styx* število enako 4012.

Ime:

Koda študenta:

**iii.** Neka borova spojina je sestavljena iz bora, ogljika, klora in kisika ( $B_4CCl_6O$ ). Spektralne meritve so pokazale, da ima molekula dva tipa B atomov, in sicer enega s tetraedrično in drugega s trigonalno planarno geometrijo v razmerju 1:3. Ti spektri tudi kažejo na prisotnost CO trojne vezi. Predlagaj strukturo molekule, če je molekulska formula spojine  $B_4CCl_6O$ .

Struktura:



Ime:

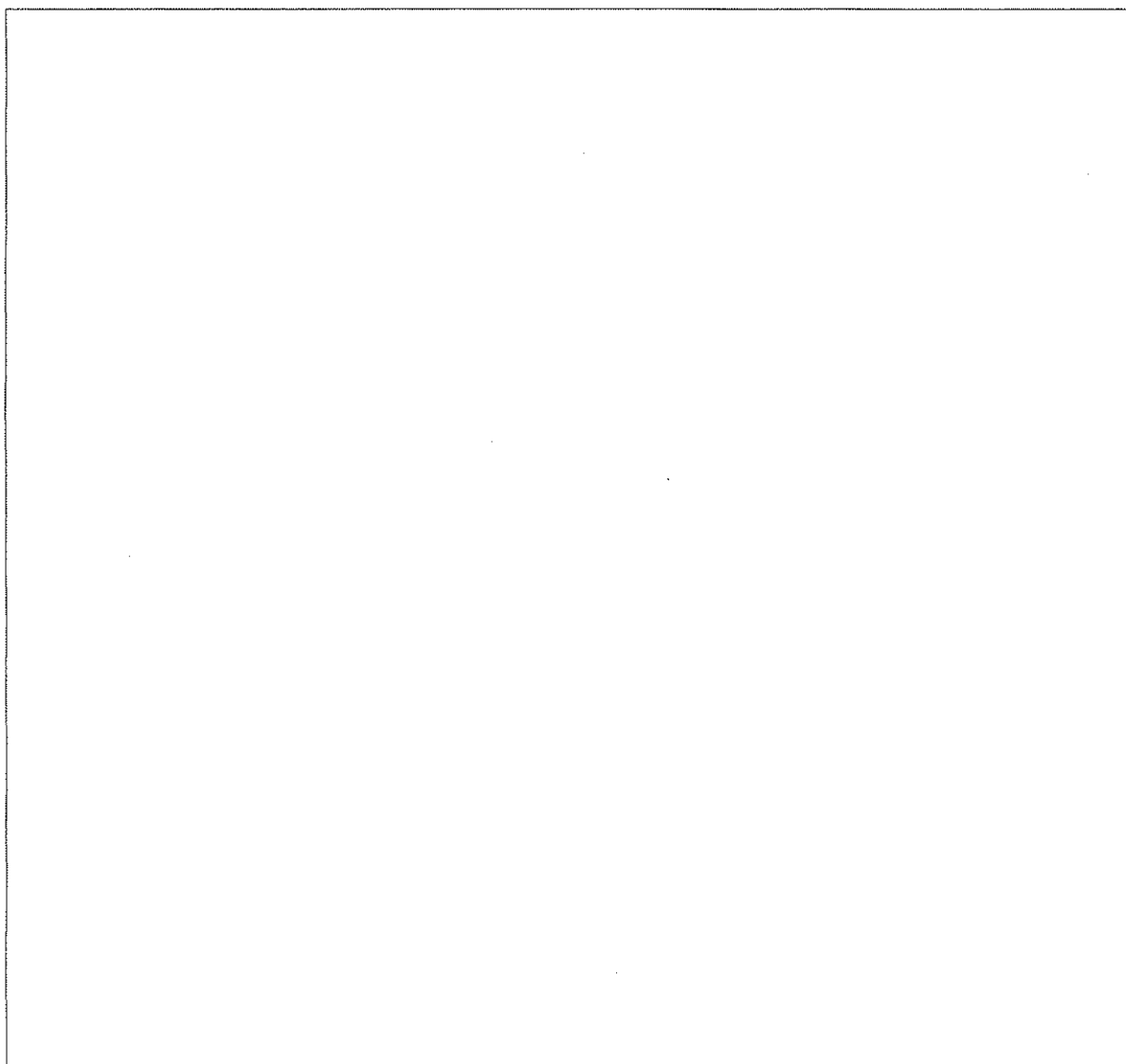
Koda študenta:

**b. Termokemija borovih spojin**

S pomočjo spodnjih podatkov izračunaj disociacijsko entalpijo za enojno vez B-B v spojinu  $B_2Cl_4(g)$ :

Vez	Disociacijska entalpija vezi (kJ/mol)
B-Cl	443
Cl-Cl	242

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



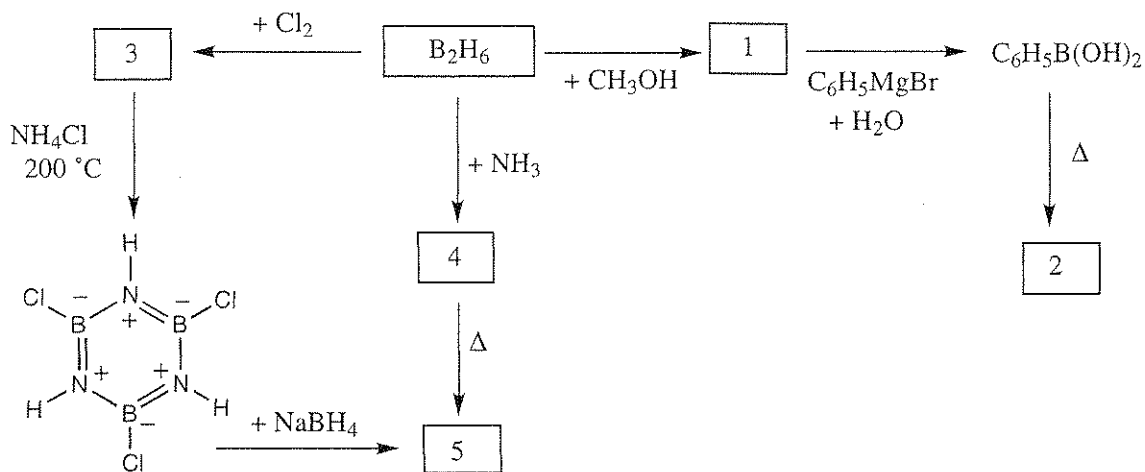


Ime:

Koda študenta:

**c. Kemija diborana**

Za vsako oštevilčeno spojino v spodnji shemi nariši strukturo. Vsaka oštevilčena spojina vsebuje tudi bor.



OPOMBE:

- Vrelišče spojine 5 znaša  $55\text{ }^\circ C$ .
- V vseh reakcijah so bili uporabljeni reagenti v prebitku.
- Znižanje zmrzišča za raztopino  $0.312\text{ g}$  spojine 2 v  $25.0\text{ g}$  benzena kot topila je  $0.205\text{ }^\circ C$ . Krioskopska konstanta (konstanta zmrzišča) za benzen je  $5.12\text{ }^\circ C/mol\text{ kg}^{-1}$ .

Ime:

Koda študenta:

Številka	Molekulska struktura spojine
1	
2	
3	
4	
5	

Ime:

Koda študenta:

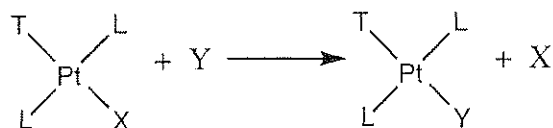
## NALOGA 2

7.8% skupne ocene

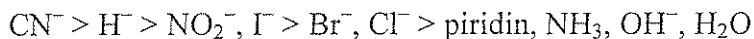
a-i	a-ii	b-i	b-ii	c	Naloga 2	7.8%
4	4	6	1	5	20	

Platinove(II) spojine, izomeri in *trans* efekt.

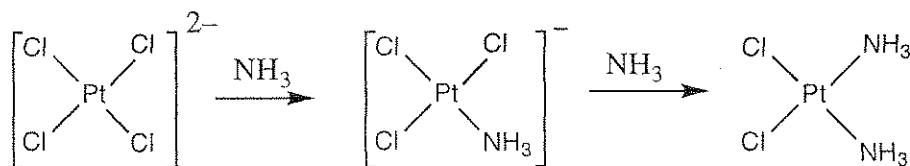
Platina in druge kovine iz 10. skupine tvorijo planarne komplekse kvadratne oblike. Mehanizme teh reakcij so precej proučevali. Znano je na primer, da substitucijske reakcije teh kompleksov potekajo tako, da se ohrani stereokemija.



Znano je tudi, da je hitrost substitucije liganda X z ligandom Y odvisna od narave liganda, ki je *trans* glede na X, torej od liganda T. To je poznano kot *trans efekt*. Če je ligand T ena od molekul ali ionov s spodnjega seznama, se bo hitrost substitucije na *trans* položaju zmanjševala v smeri z leve proti desni.



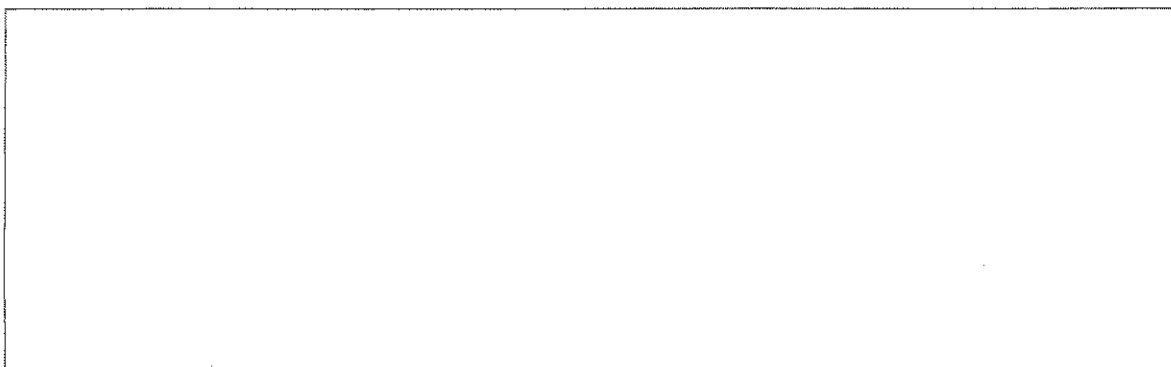
Priprava *cis*- in *trans*-Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> je odvisna od *trans* efekta. Pri pripravi *cis* izomera, ki je kemoterapevtsko zdravilo proti raku s trivialnim imenom cisplatin, je vključena reakcija K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> z amoniakom.



Ime:

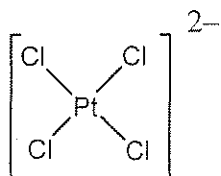
Koda študenta:

i. Nariši vse možne stereoizomere kvadratnih planarnih platinovih(II) spojin s formulo  $\text{Pt}(\text{py})(\text{NH}_3)\text{BrCl}$  (kjer je py = piridin,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ ).

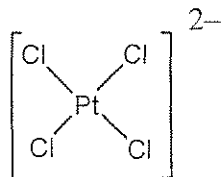


ii. Napiši sheme reakcij skupaj z intermediati (enim ali več), če nastopajo. Z njimi pokaži, kako v vodni raztopini pripravimo vsakega od stereoizomerov  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)\text{Cl}_2]^-$  z uporabo reagentov  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_3$  in  $\text{NO}_2^-$ . Reakcije kinetično kontrolira *trans* efekt.

*cis*-izomer:



*trans*-izomer:

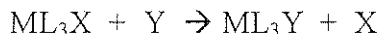


Ime:

Koda študenta:

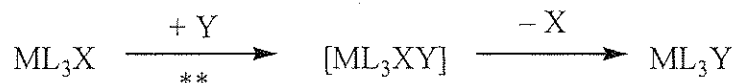
**b. Kinetična študija substitucijskih reakcij kvadratnih planarnih kompleksov**

Substitucije liganda X z ligandom Y v kvadratnih planarnih kompleksih



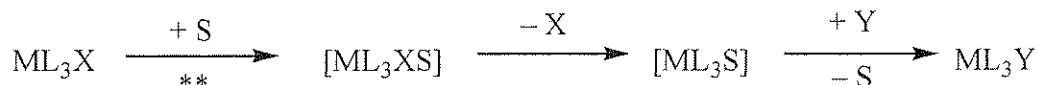
lahko potekajo na dva načina, in sicer samo na enega ali na oba hkrati:

- *Direktna substitucija:* Vstopajoči ligand Y se veže na centralno kovino in tako tvori pet-koordinirani kompleks, iz katerega se nato hitro eliminira ligand X, tako da nastane produkt  $ML_3Y$ .



\*\* = stopnja, ki določa celokupno hitrost (rate determining step), hitrostna konst. =  $k_Y$

- *Substitucija s pomočjo topila:* Molekula topila S se veže na centralno kovino in tvori  $ML_3XS$ , iz katerega se eliminira X ter tako nastane  $ML_3S$ . Ligand Y hitro izpodrine S, tako da nastane  $ML_3Y$ .



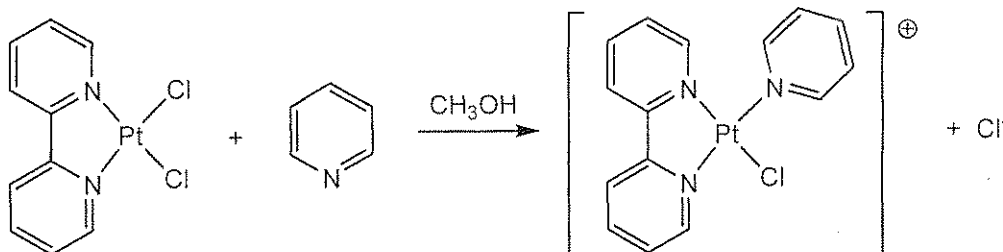
\*\* = stopnja, ki določa celokupno hitrost (rate determining step), hitrostna konst. =  $k_S$

Celokupni hitrostni zakon za take substitucije je:

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

Če je  $[Y] \gg [ML_3X]$ , velja:  $\text{Hitrost} = k_{\text{obs}}[ML_3X]$ .

Vrednosti  $k_S$  in  $k_Y$  sta odvisni od sodelujočih reaktantov in topila. En tak primer je zamenjava liganda  $Cl^-$  v kvadratnem planarnem platinovem(II) kompleksu  $ML_2X_2$  s piridinom ( $C_5H_5N$ ). (Zgornja shema za  $ML_3X$  velja tudi za  $ML_2X_2$ .)



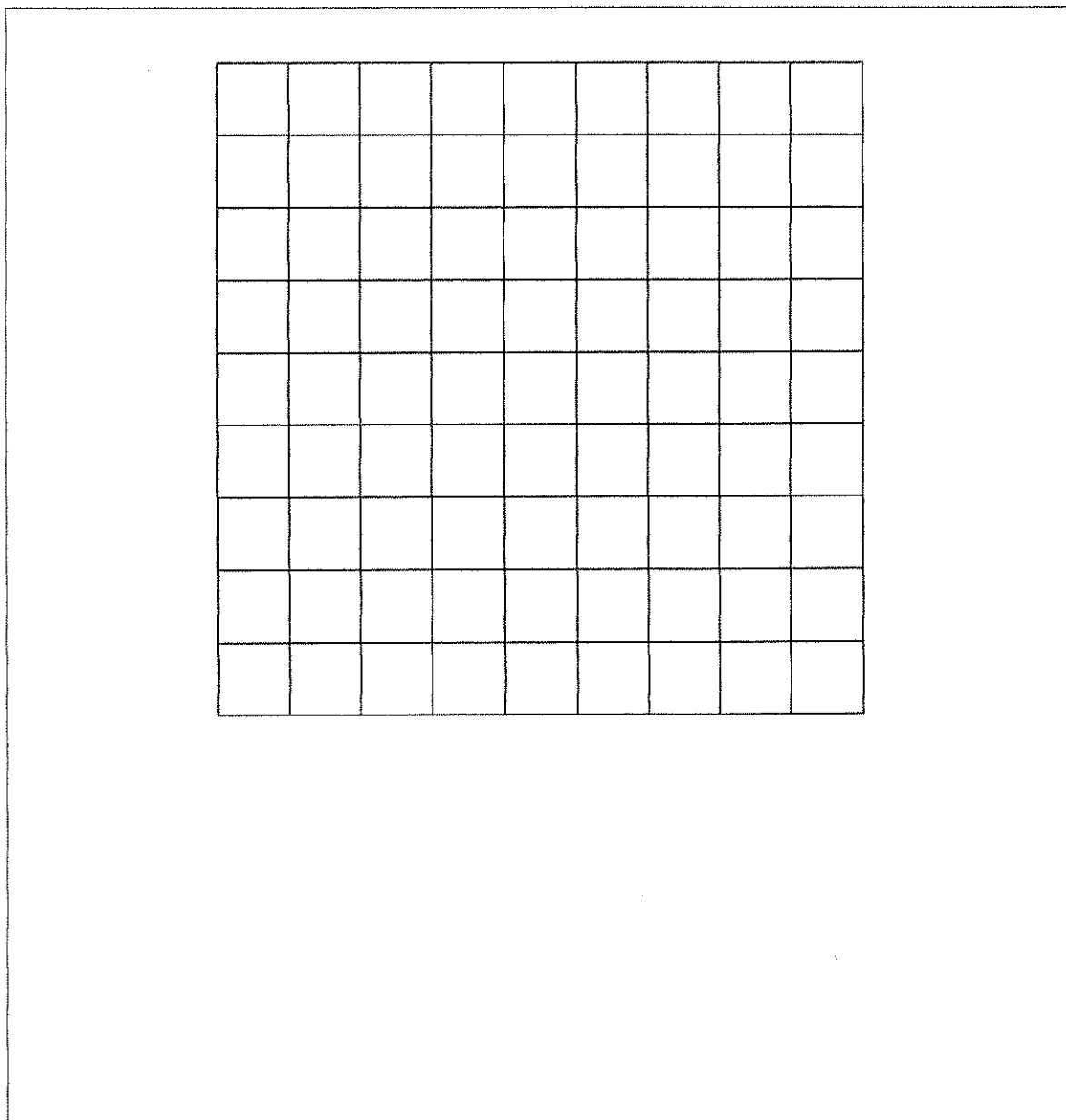
Podatki za reakcijo pri  $25^\circ C$  v metanolu, kjer je  $[piridin] \gg$  koncentracije platinovega kompleksa, so podani v spodnji tabeli.

Ime:

Koda študenta:

Koncentracija piridina (mol/L)	$k_{\text{obs}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )
0.122	$7.20 \times 10^{-4}$
0.061	$3.45 \times 10^{-4}$
0.030	$1.75 \times 10^{-4}$

i. Izračunaj vrednosti za  $k_s$  in  $k_y$ . Pripiši ustrezno enoto za vsako konstanto. Spodaj je koordinatna mreža, če jo želiš uporabiti.



Ime: .

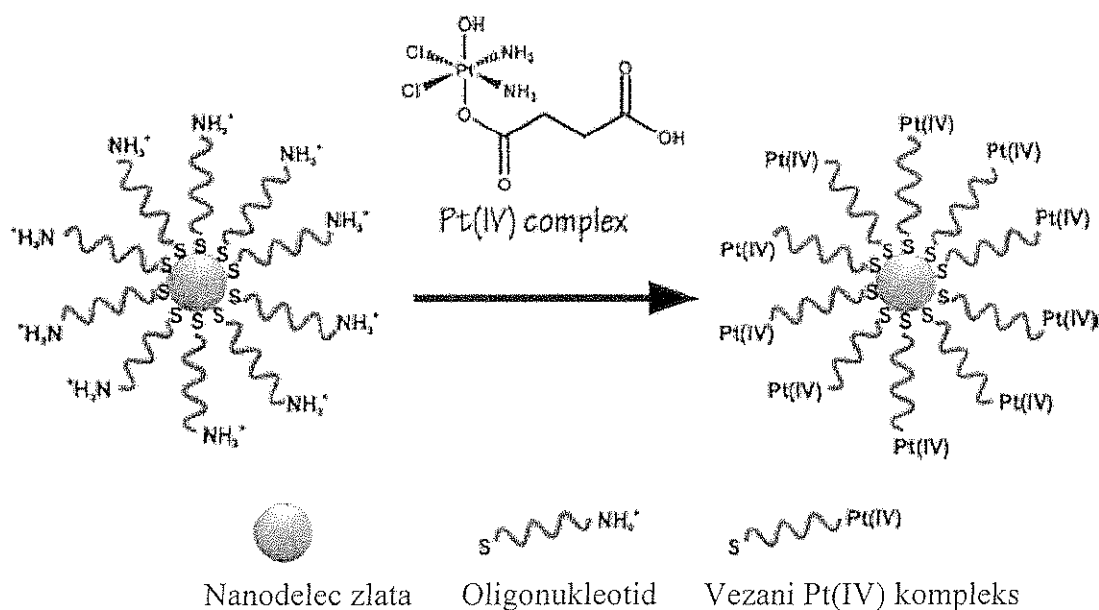
Koda študenta:

ii. Katera od spodnjih trditev velja, če je  $[\text{piridin}] = 0.10 \text{ mol/L}$ ? (Označi kvadratek pred pravilnim odgovorom.)

<input type="checkbox"/>	Glavnina produkta s piridinom nastane po substitucijskem mehanizmu s pomočjo topila ( $k_s$ ).
<input type="checkbox"/>	Glavnina produkta s piridinom nastane po direktnem substitucijskem mehanizmu ( $k_Y$ ).
<input type="checkbox"/>	Primerljivi količini produkta nastaneta po obeh mehanizmih.
<input type="checkbox"/>	Ni mogoče oceniti, kakšni sta relativni količini produkta, nastalega po enem ali drugem mehanizmu.

### c. Kemoterapevtsko zdravilo

Raziskovalna skupina profesorja Lipparda na MIT je obesila platinov(IV) kompleks na oligonukleotide, vezane na nanodelce zlata. Namen je, da bi cisplatin bolj fokusirano dovedli do rakavih celic.



V poskusih uporabljajo nanodelce zlata s premerom 13 nm. Na vsak nanodelec je vezanih 90 oligonukleotidnih skupin, od tega jih je 98% vezanih tudi na Pt(IV) kompleks. Predpostavimo, da ima reakcijska posoda, v kateri poteka obdelava celic z reagentom Pt(IV)-nanodelci, prostornino 1.0 mL, raztopina pa je  $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$  glede na Pt. **Izračunaj maso zlata in platine, uporabljenih v tem poskusu.** (Gostota zlata je  $19.3 \text{ g/cm}^3$ )

Ime:

Koda študenta:

-

**Masa platine**

**Masa zlata**



Ime:

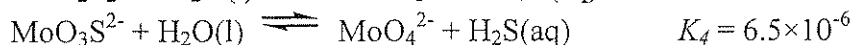
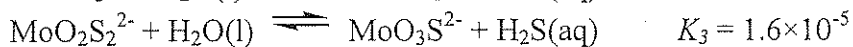
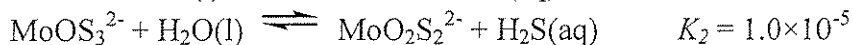
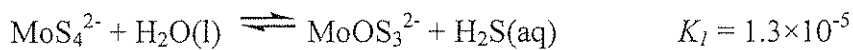
Koda študenta:

**NALOGA 3****7.5 % skupne ocene**

a	b	c-i	c-ii	Naloga 3	
4	12	6	12	34	7.5%

Tiomolibdatni ioni nastanejo iz molibdatnih ionov,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , z zamenjavo kisikovih atomov z žveplovimi atomi. V naravi najdemo tiomolibdatne ione na primer v globokih vodah Črnega morja, kjer zaradi biološke redukcije sulfata nastaja  $\text{H}_2\text{S}$ . Pretvorba molibdata v tiomolibdat privede do hitre izgube in prehoda raztopljenega Mo iz morske vode v sedimente na dnu, zaradi česar se v oceanih zmanjšuje količina Mo, elementa, ki je v sledovih nujen za življenje.

Naslednja ravnotežja vplivajo na relativne koncentracije molibdatnih in tiomolibdatnih ionov v razredčenih vodnih raztopinah:



a. Raztopina v ravnotežju vsebuje  $1 \times 10^{-7} \text{ M MoO}_4^{2-}$  in  $1 \times 10^{-6} \text{ M H}_2\text{S}(\text{aq})$ . Z upoštevanjem gornjega izračunaj koncentracijo  $\text{MoS}_4^{2-}$ .

Ime:

Koda študenta:

Raztopine  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  in  $\text{MoS}_4^{2-}$  imajo absorpcijske maksimume v območju vidne svetlobe pri 395 in 468 nm. Ostali ioni ter  $\text{H}_2\text{S}$  zanemarljivo absorbirajo svetlobo v vidnem območju. Molarne absorptivnosti ( $\epsilon$ ) pri teh dveh valovnih dolžinah so podane v sledeči tabeli:

	$\epsilon$ pri 468 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$	$\epsilon$ pri 395 nm $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$
$\text{MoS}_4^{2-}$	11870	120
$\text{MoOS}_3^{2-}$	0	9030
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$	0	3230

b. Raztopina, ki *ni* v ravnotežju, vsebuje zmes  $\text{MoS}_4^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  in  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$  ter nobenih drugih zvrsti z Mo. Skupna koncentracija vseh zvrsti, ki vsebujejo Mo, je  $6.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ . Absorbanca raztopine, izmerjena v 10.0 cm absorpcijski kivet, je pri 468 nm 0.365 in pri 395 nm 0.213. Izračunaj koncentracije vseh treh navedenih Mo-vsebujočih anionov v tej zmesi.

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

$\text{MoOS}_3^{2-}$ : \_\_\_\_\_

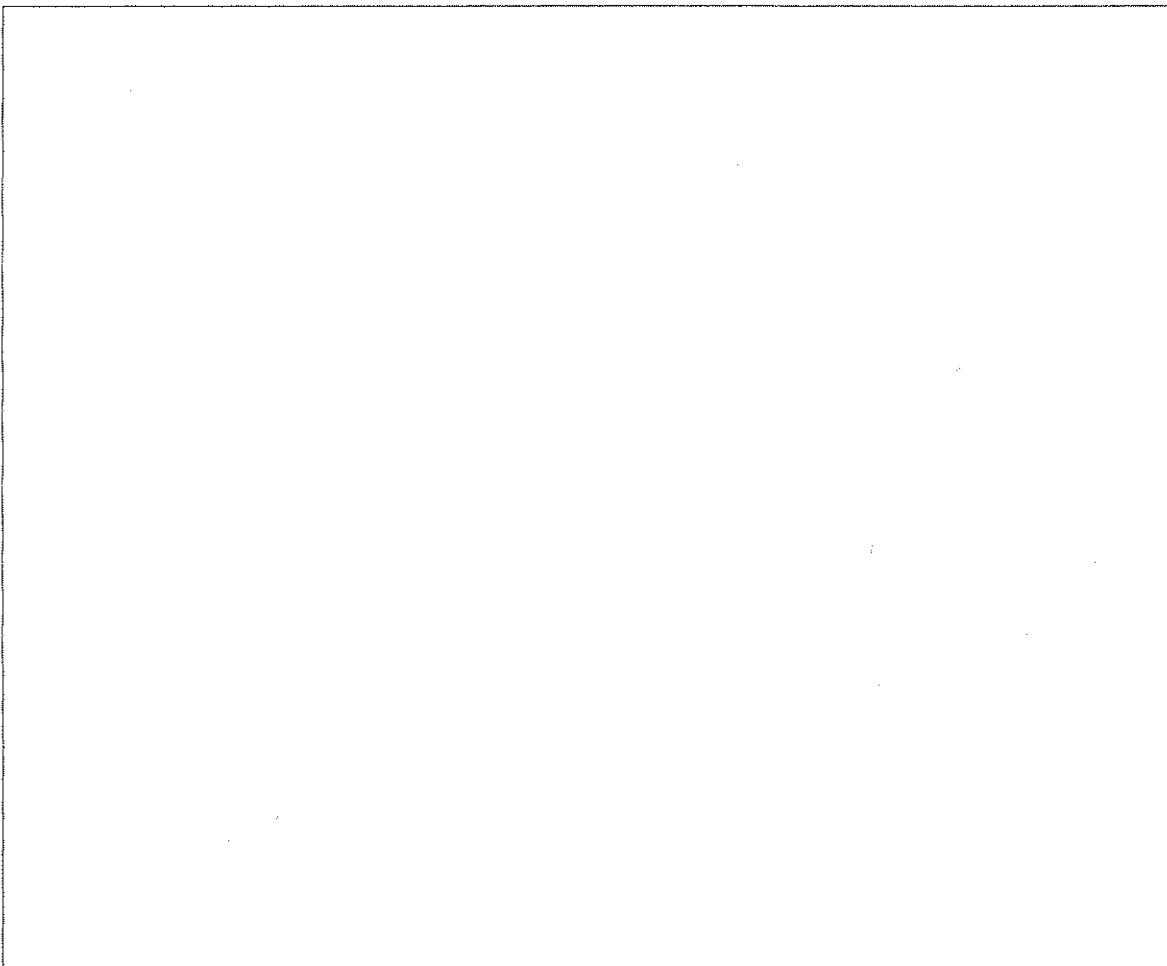
$\text{MoS}_4^{2-}$ : \_\_\_\_\_

Ime:

Koda študenta

c. Rastopina z začetno koncentracijo  $2.0 \times 10^{-7}$  M  $\text{MoS}_4^{2-}$  hidrolizira v zaprtem sistemu. Produkt hidrolize  $\text{H}_2\text{S}$  se akumulira, dokler ni doseženo ravnotežje. Izračunaj končne ravnotežne koncentracije  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  in vseh petih Mo-vsebujočih anionov (torej  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ ,  $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ ,  $\text{MoOS}_3^{2-}$  in  $\text{MoS}_4^{2-}$ ). Zanemari možnost, da bi  $\text{H}_2\text{S}$  pri določenih pH pogojih lahko ioniziral do  $\text{HS}^-$ . (Eno tretjino točk dobiš za pravilen zapis šestih neodvisnih enačb, s katerimi si olajšaš izračun neznank; dve tretjini točk dobiš za pravilen izračun koncentracij.)

i. Napiši šest neodvisnih enačb, ki določajo navedeni sistem.



Ime:

Koda študenta:

ii. Izračunaj koncentracije vseh šestih zvrsti tako, da zanemariš določene člene, kjer je to upravičeno. Rezultate podaj na dve signifikantni mesti.

$\text{H}_2\text{S}$ _____	$\text{MoO}_4^{2-}$ _____	$\text{MoO}_3\text{S}^{2-}$ _____
$\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ _____	$\text{MoOS}_3^{2-}$ _____	$\text{MoS}_4^{2-}$ _____

Ime:

Koda študenta:

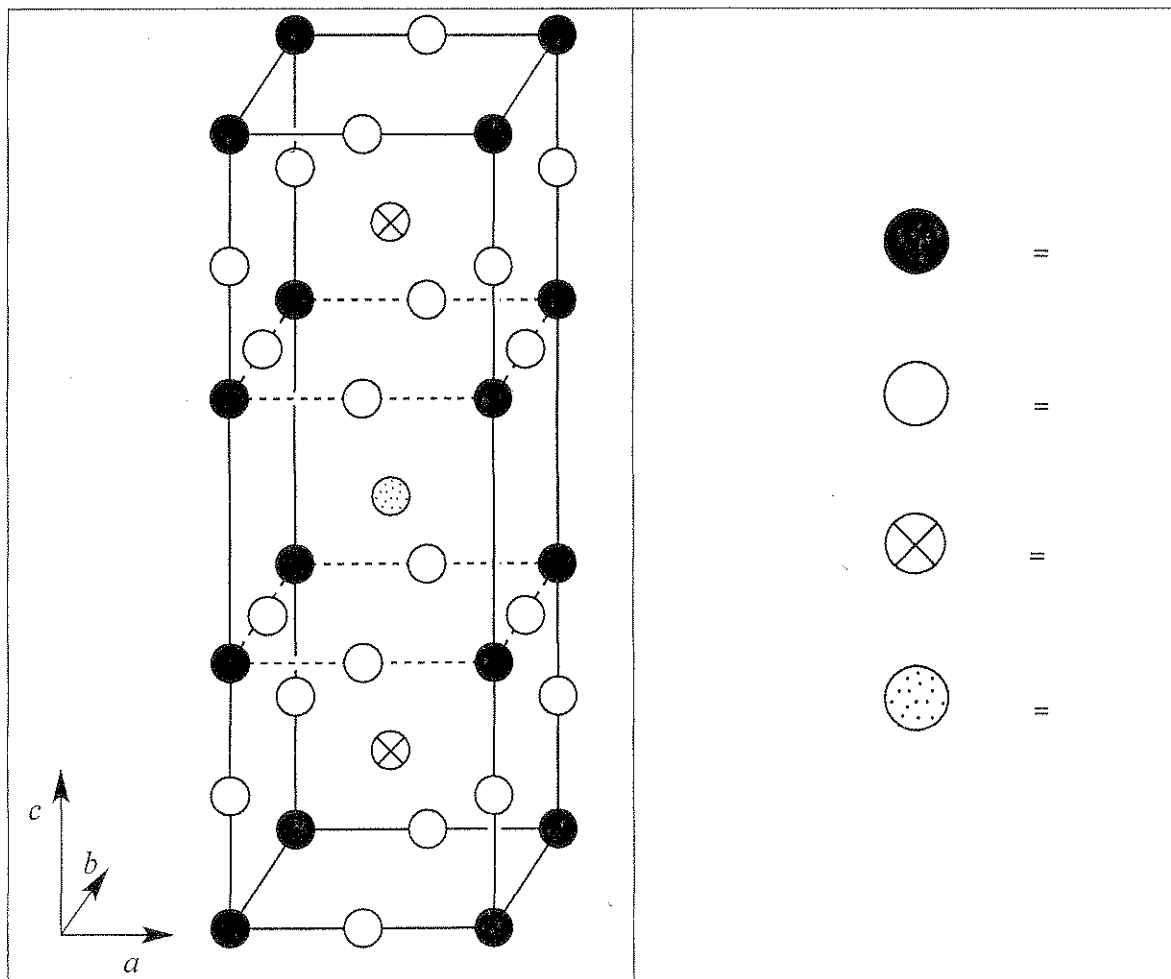
**NALOGA 4**

**7.8% skupne ocene**

a	b	c	d-i	d-ii	d-iii	d-iv	e-i	e-ii	Naloga 4	
12	14	10	4	2	2	4	4	8	60	7.8%

Okrog leta 1980 so odkrili vrsto keramičnih materialov, ki imajo superprevodniške lastnosti pri neobičajno visoki temperaturi 90 K. Eden od teh materialov vsebuje itrij, barij, baker in kisik ter se zato imenuje "YBCO". Njegova nominalna sestava je  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , vendar pa se dejanska sestava lahko razlikuje in jo zapišemo s formulo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.5$ ).

a. Spodaj je prikazana ena osnovna celica idealizirane kristalne strukture YBCO. Napiši, katere kemijske elemente predstavljajo različno obarvani krožci v strukturi.



Ime:

Koda študenta:

Prava struktura je dejansko ortorombična ( $a \neq b \neq c$ ), kot približek pa tetragonalna z  $a \approx b \approx (c/3)$ .

b. Vzorec YBCO z  $\delta = 0.25$  smo analizirali z X-žarkovno difrakcijo, uporabili smo Cu  $K\alpha$  žarek ( $\lambda = 154.2$  pm). Difrakcijski vrh, ki ustreza najnižjemu kotu, smo opazili pri  $2\theta = 7.450^\circ$ . Izračunaj vrednosti  $a$  in  $c$ , če predpostavimo, da je  $a = b = (c/3)$ .

$a =$

$c =$

c. Določi gostoto tega istega vzorca YBCO (z  $\delta = 0.25$ ) v  $\text{g cm}^{-3}$ . Če v delu naloge (b) nisi izračunal vrednosti za  $a$  in  $c$ , uporabi  $a = 500$  pm,  $c = 1500$  pm.

Gostota =

Ime:

Koda študenta: . . .

d. Če raztopimo YBCO v 1.0 M vodni raztopini HCl, opazimo mehurčke plina (s plinsko kromatografijo smo ga identificirali kot  $O_2$ ). Raztopino pustimo vreti 10 min, da izženemo raztopljene pline, nato dodamo presežek raztopine KI, zaradi česar se zmes obarva rumenorjavo. To raztopino sedaj lahko titriramo z raztopino tiosulfata do končne točke na indikator škrobovico. Če pa YBCO v argonovi atmosferi dodamo direktno v raztopino, ki je 1.0 M glede na KI in glede na HCl, postane raztopina rumenorjava, vendar ne opazimo nobenega razvijanja plina .

i. Napiši in uredi skupno enačbo v ionski obliki za raztapljanje trdnega  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  v vodni raztopini HCl z nastankom plinastega  $O_2$ .

ii. Napiši in uredi skupno enačbo v ionski obliki za reakcijo med raztopino iz točke (i) in presežkom KI v kisli raztopini, potem ko smo izgnali raztopljeni kisik.

Ime:

Koda študenta:

iii. Napiši in uredi skupno enačbo v ionski obliki za reakcijo, ki poteka, ko raztopino iz točke (ii) titiramo s tiosulfatom ( $S_2O_3^{2-}$ ).

iv. Napiši in uredi skupno enačbo v ionski obliki za reakcijo raztapljanja trdnega  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  v vodni raztopini HCl, ki vsebuje presežek KI, pod argonovo atmosfero.



Ime:

Koda študenta:

e. Pripravili smo dva identična vzorca YBCO z neznano vrednostjo  $\delta$ . Prvi vzorec smo raztopili v 5 mL 1.0 M vodne raztopine HCl, pri čemer je nastal O<sub>2</sub>. Po izgonu plinov z vretjem, ohlajitvi in dodatku 10 mL 0.7 M raztopine KI pod Ar smo titriral s tiosulfatom do končne točke na indikator škrobovico ter porabili  $1.542 \times 10^{-4}$  mol tiosulfata. Drugi vzorec YBCO smo pod argonom dodali direktno v 7 mL raztopine, ki je bila 1.0 M na KI in 0.7 M na HCl; za titracijo te raztopine do končne točke smo porabili  $1.696 \times 10^{-4}$  mol tiosulfata.

i. Izračunaj skupno množino Cu v mol za vsakega od zgornjih vzorcev YBCO.

ii. Izračunaj vrednost  $\delta$  v teh vzorcih YBCO.

$\delta =$

Ime:

Koda študenta:

**NALOGA 5**

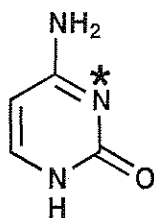
7.0 % skupne ocene

a-i	a-ii	b	c	d	e	f	Naloga 5	
2	4	4	2	12	6	4	34	7.0%

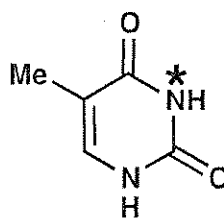
Deoksiribonukleinska kislina (DNA) je ena od osnovnih molekul življenja. Ta naloga se nanaša na načine, na katere se lahko spremeni struktura DNA, tako v naravi kot s posredovanjem človeka.

a. Poglejmo si pirimidinski bazi, citozin (C) in timin (T). V eni od teh baz je N-3 atom (označen z \*) običajno nukleofilno mesto pri alkilaciji enojne vijačnice DNA, medtem ko v drugi bazi ni.

i. **Izberi** (obkroži) bazo, C ali T, ki ima bolj nukleofilni N-3 atom.



C



T

(i)

C

T

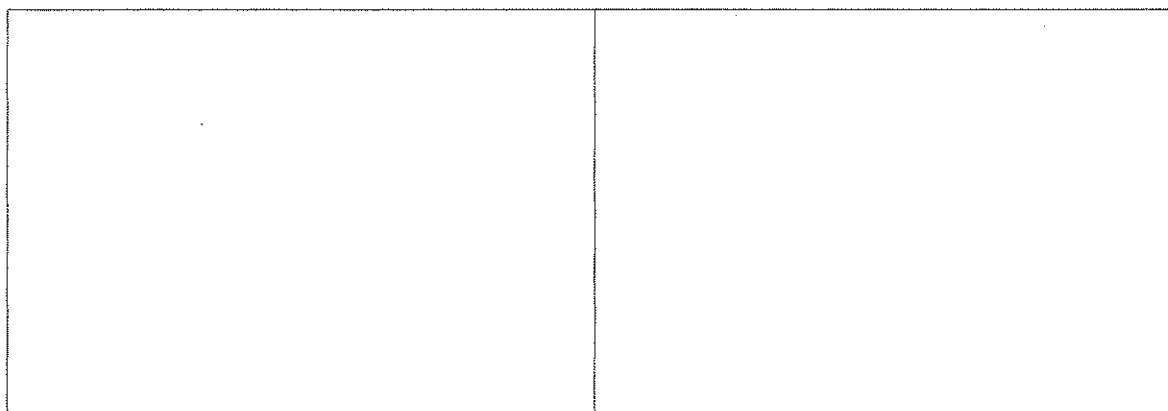
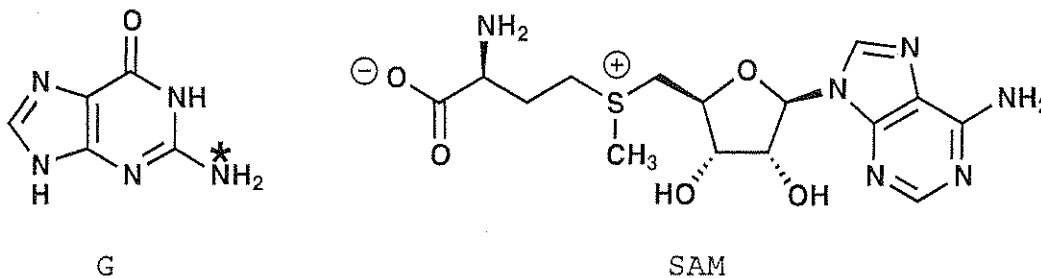
ii. **Nariši** dve komplementarni resonančni strukturi molekule, ki si jo izbral, s čimer boš utemeljil svoj prejšnji odgovor. Označi vse formalne naboje na atomih v resonančnih strukturah, ki si ju narisal; označi samo tiste, ki so različni od nič.

(ii)

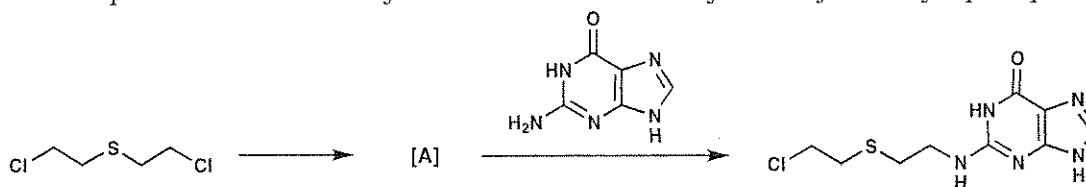
Ime:

Koda študenta:

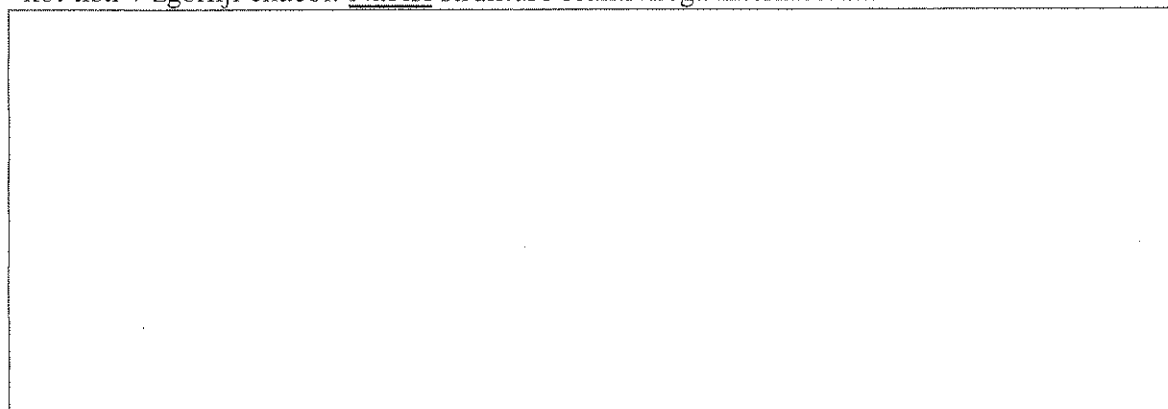
b. Ena od običajnih modifikacij DNA v naravi je metilacija označenega (\*) položaja na gvaninu (G) z S-adenozil metioninom (SAM). **Nariši** strukturi obeh produktov reakcije, če reagirata gvanin in SAM.



c. Eno od prvih od človeka narejenih sredstev za alkiliranje DNA je bil bojni plin iperit.



Iperit učinkuje tako, da najprej reagira intramolekularno, pri čemer nastane intermediat **A**, s katerim poteče direktna alkilacija DNA; pri tem nastane derivat nukleinske kisline kot tisti v zgornji enačbi. **Nariši** strukturo reaktivnega intermedijata **A**.

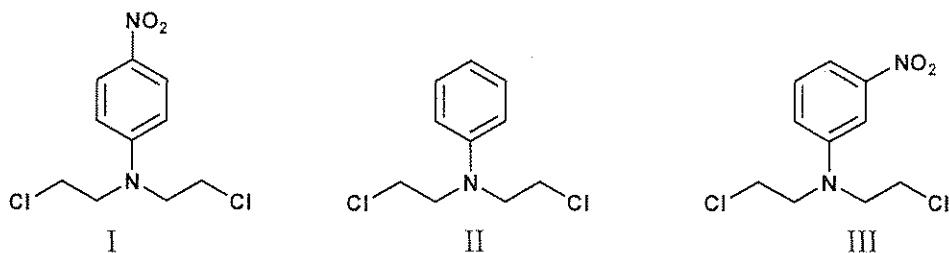


Ime:

Koda študenta:

d. Dušikov iperit reagira na podoben način kot žveplov iperit v nalogi c. Reaktivnost spojine se lahko spremeni v odvisnosti od tretje substituenta na dušikovem atomu. Reaktivnost dušikovih iperitov narašča, ko narašča neukleofilnost centralnega dušikovega atoma. **Izberi** najbolj reaktivnega in najmanj reaktivnega iz vsake od naslednjih skupin dušikovih iperitov.

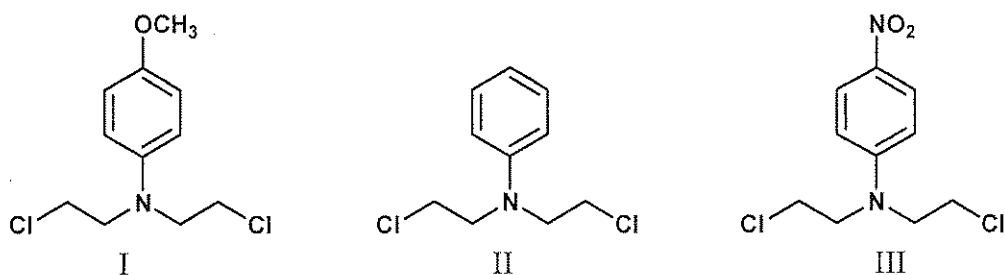
i.



NAJBOLJ REAKTIVEN:

NAJMANJ REAKTIVEN:

ii.



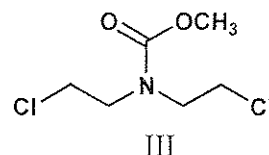
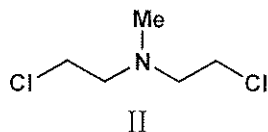
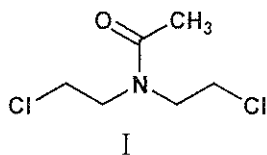
NAJBOLJ REAKTIVEN:

NAJMANJ REAKTIVEN:

Ime:

Koda študenta:

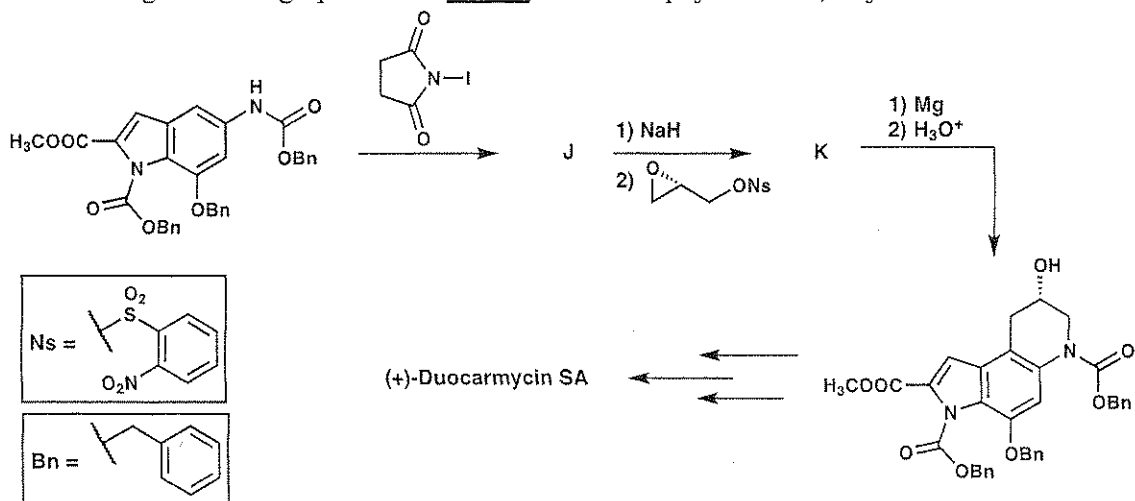
iii.



NAJBOLJ REAKTIVEN:

NAJMANJ REAKTIVEN:

e. Nekatere skupine naravnih produktov učinkujejo kot alkilatorji DNA, zato se lahko zaradi svoje antitumorske aktivnosti uporabljajo pri terapiji raka. Ena takšna skupina naravnih produktov so duokarmicini. Spodaj so prikazane stopnje asimetrične totalne sinteze enega naravnega produkta. **Nariši** strukturi spojini **J** in **K**, ki ju lahko izoliramo.

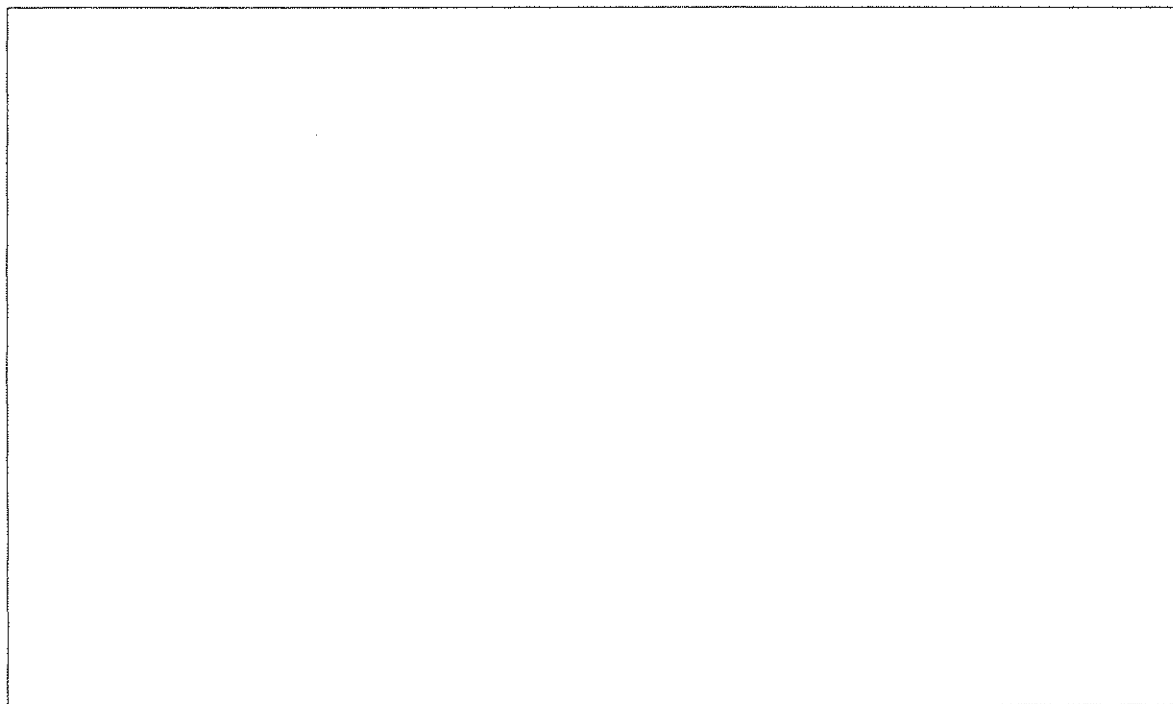
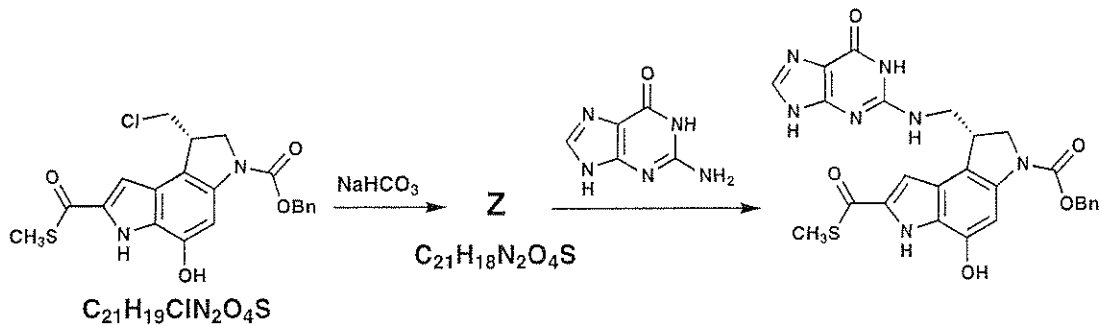


<b>J</b>	<b>K</b>
----------	----------

Ime:

Koda študenta:

f. Da bi raziskali način, na katerega delujejo duokarmicini, so sintetizirali podobne majhne molekule. En tak primer je tioester na shemi spodaj. **Nariši** strukturo reaktivnega intermedata **Z**.



Ime:

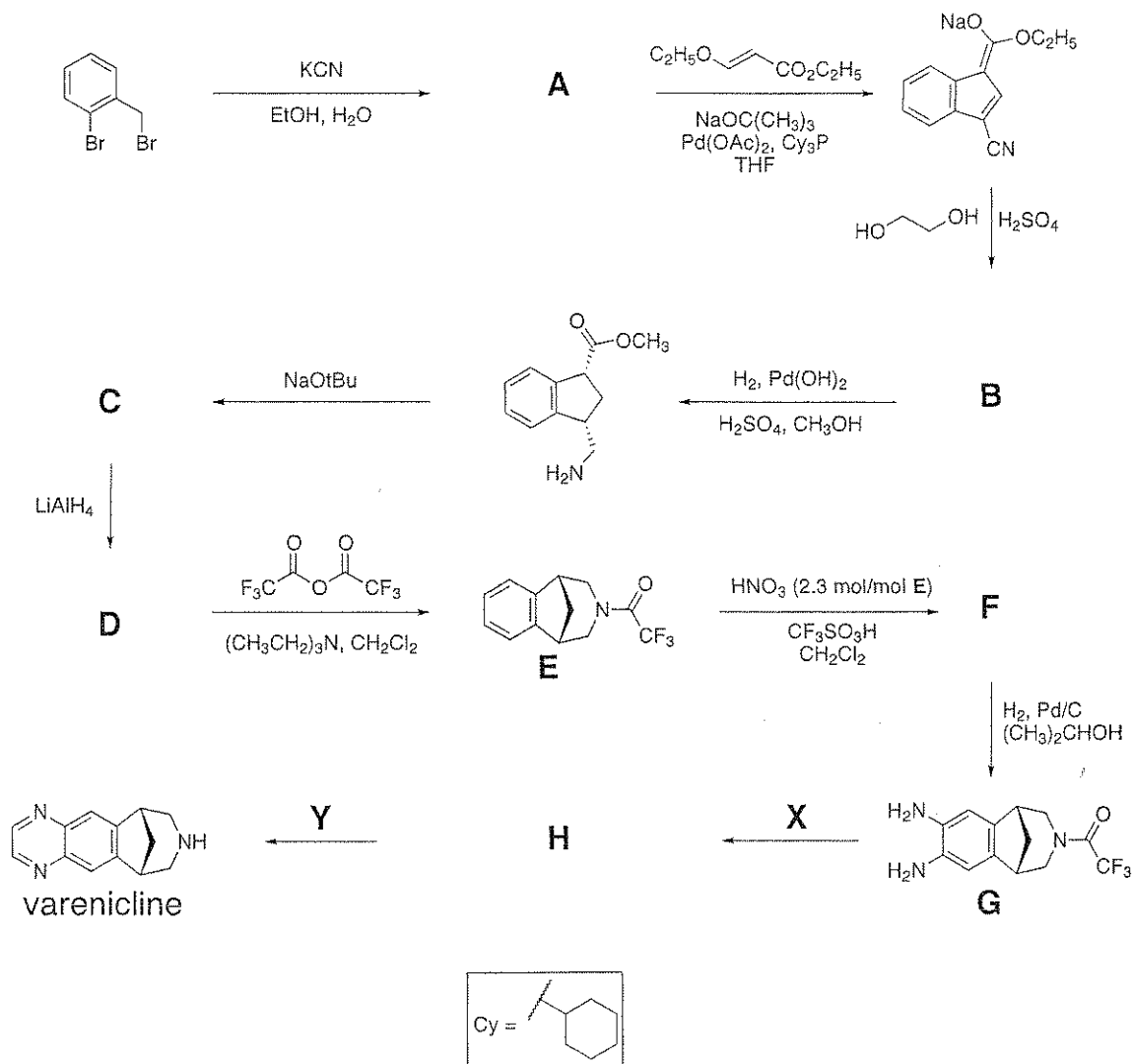
Koda študenta:

**NALOGA 6**

**6.6 % skupne ocene**

a	b	c	d	Naloga 6	
2	4	6	8	20	6.6%

Vareniklin se uporablja oralno za preprečevanje odvisnosti od kajenja. Sinteza lahko poteka po poti, ki je prikazana spodaj. Vse spojine, označene s črkami (A – H), so nenabite, in jih lahko izoliramo.

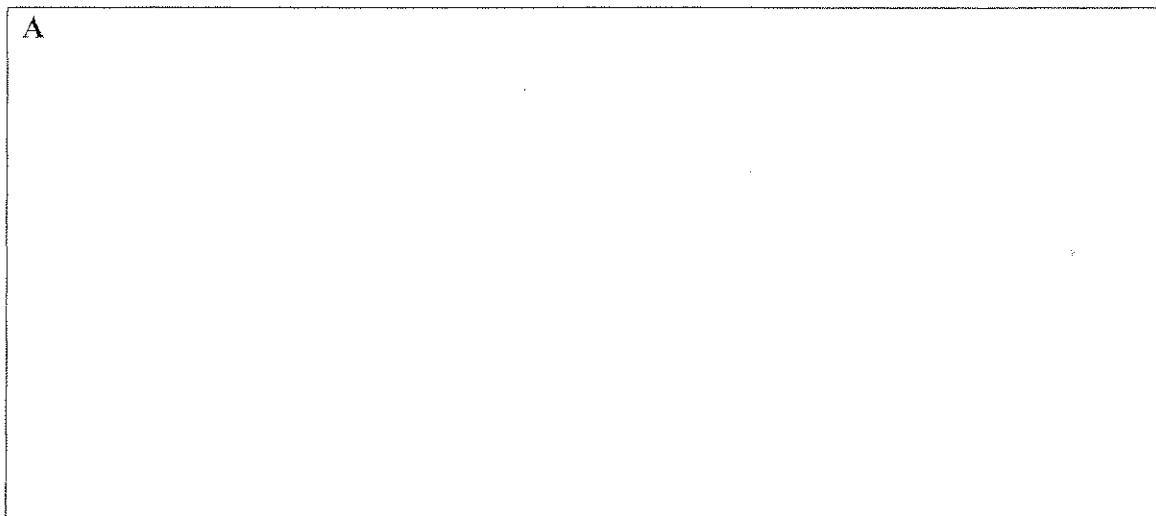


Ime:

Koda študenta:

a. Predlagaj strukturo spojine A.

A

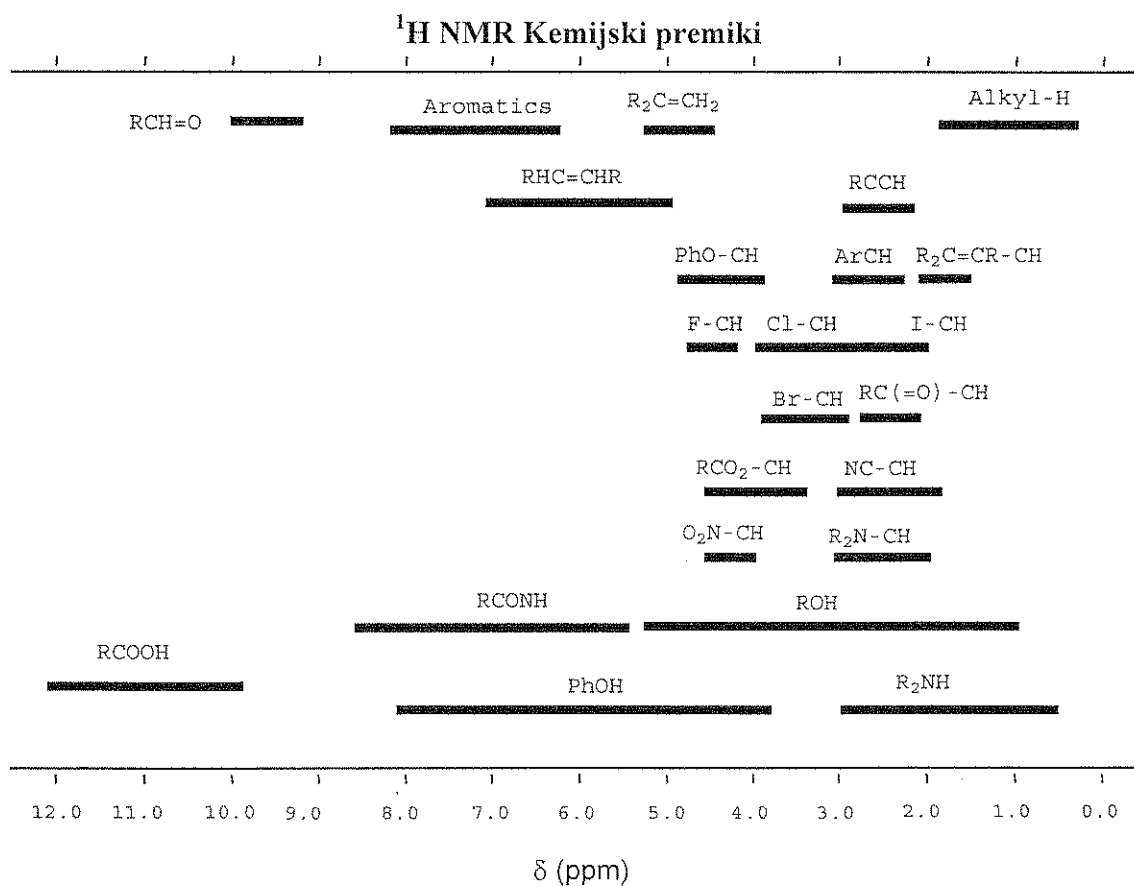
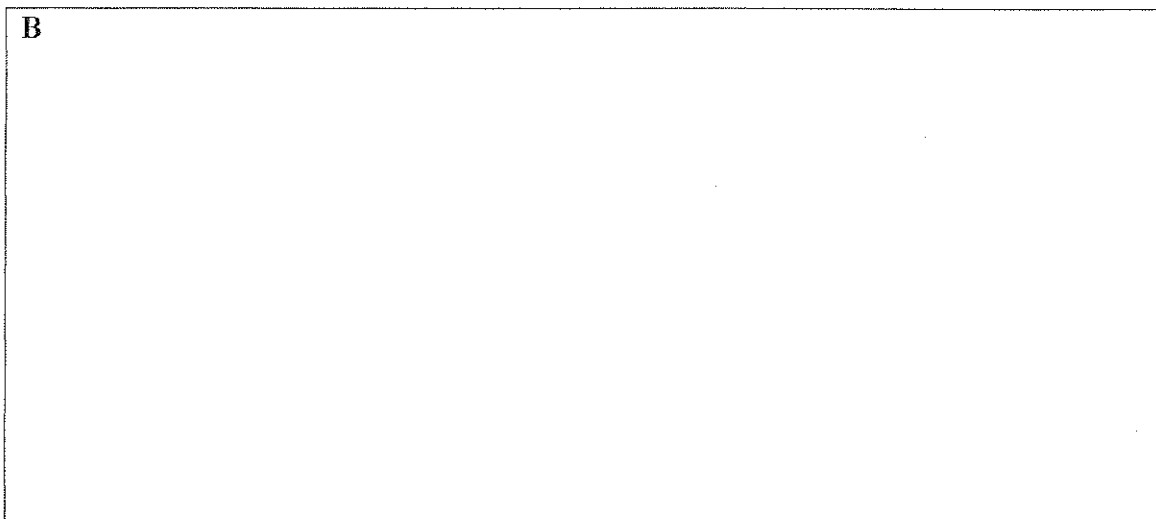




Ime:

Koda študenta:

b. Predlagaj strukturo spojine **B**, ki bo v skladu z naslednjimi  $^1\text{H-NMR}$  podatki:  
 $\delta$  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)



Ime:

Koda študenta:

c. Predlagaj strukture spojin **C**, **D**, in **F**.

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

d. Predlagaj reagenta **X** in **Y**, s katerima poteka pretvorba spojine **G** v *vareniklin*, in predlagaj intermediat **H** na tej poti, ki ga lahko izoliramo.

<b>X</b>	<b>Y</b>
<b>H</b>	

Ime:

Koda študenta:

**NALOGA 7**

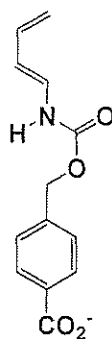
**7.5 % skupne ocene**

a	b	c	d	e	f	Naloga 7	
9	15	8	6	8	6	52	7.5%

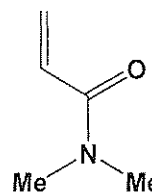
Sintetizirali smo umetni encim, ki veže dve substratni molekuli, prikazani spodaj (dien in dienofil) ter katalizira Diels-Alderjevo reakcijo med njima.

a. Pri Diels-Alderjevi reakciji med tema dvema molekulama brez vsakega encima lahko nastane osem možnih produktov.

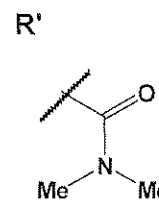
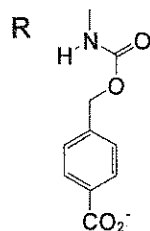
i. i. V spodnja okvirčka nariši strukturi **katerihkoli** dveh možnih produktov, ki sta **regioizomera** drug drugega. Uporabi odebeljene (—) in črtkane (.....) oznake, da na vsaki od narisanih struktur prikažeš stereokemijske položaje. Uporabi spodaj prikazana substituenta **R** in **R'** namesto tistih substituentov na tvojih strukturah, ki neposredno ne sodelujejo v reakciji.



diene



dienophile



--	--

Ime:

Koda študenta:

ii. V spodnje okvirčke nariši strukturi **katerihkoli** dveh možnih produktov, ki sta **enantiomera** drug drugega. Uporabi odebeljene (—) in črtkane (.....) oznake, da na vsaki od narisanih struktur prikažeš stereokemijske položaje. Uporabi substituenta **R** in **R'** na enak način kot pri delu naloge (i).

--	--

iii. V spodnje okvirčke nariši strukturi **katerihkoli** dveh možnih produktov, ki sta **diastereomera** drug drugega. Uporabi odebeljene (—) in črtkane (.....) oznake, da na vsaki od narisanih struktur prikažeš stereokemijske položaje. Uporabi substituenta **R** in **R'** na enak način kot pri delu naloge (i).

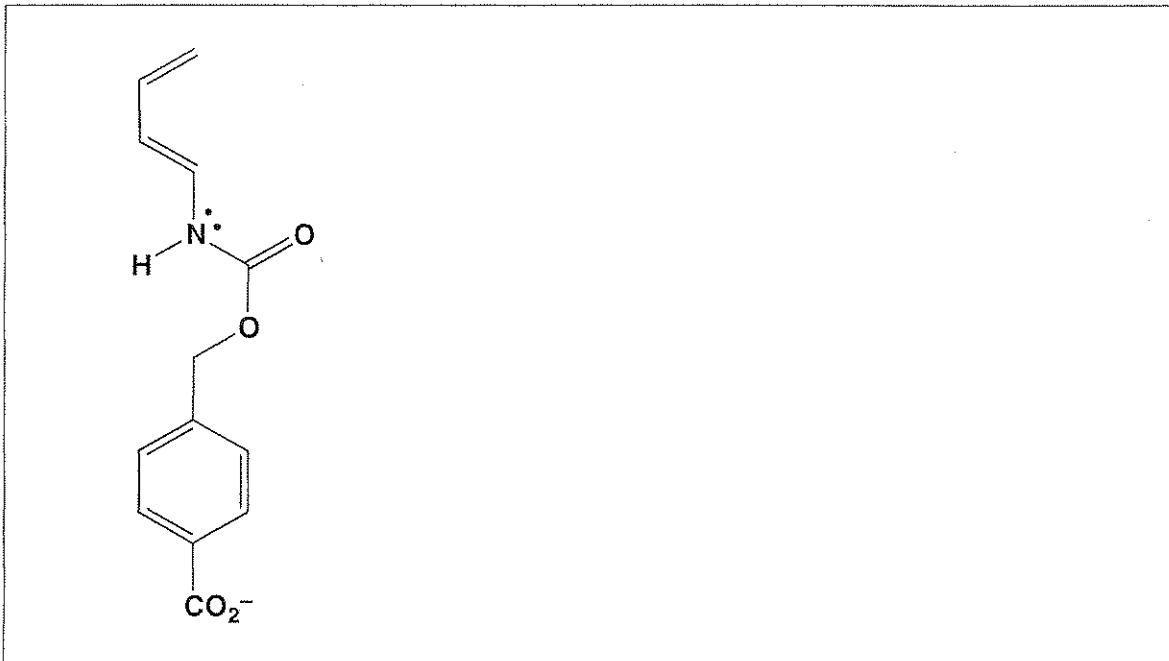
--	--

Ime:

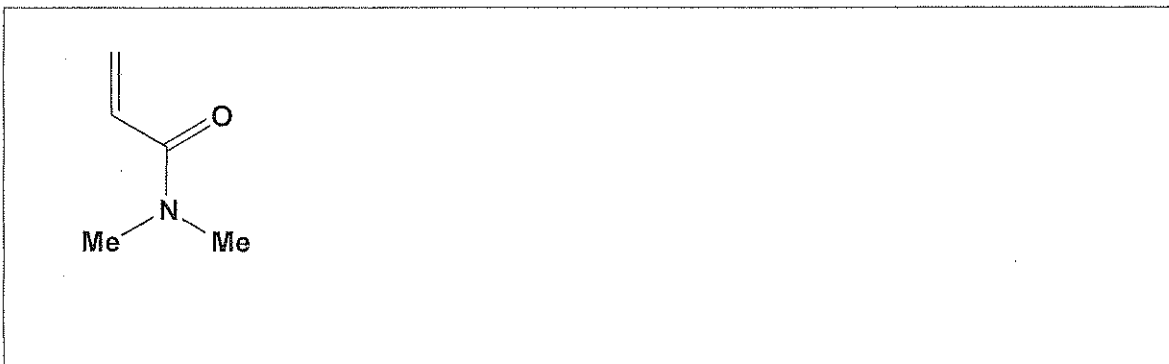
Koda študenta:

**b.** Hitrost in regioselektivnost Diels-Alderjeve reakcije sta odvisni od stopnje elektronske komplementarnosti pri obeh reaktantih. Spodaj sta podani strukturi diena in dienofila iz dela naloge **a**.

**i.** Na strukturi diena obkroži ogljikov atom, ki ima povečano elektronsko gostoto in zato med reakcijo lahko deluje kot donor elektronov. V okvirju nariši še eno resonančno strukturo diena, ki potrjuje pravilnost tvoje izbire. Na posameznih atomih pri narisani resonančni strukturi označi vse naboje, različne od nič.



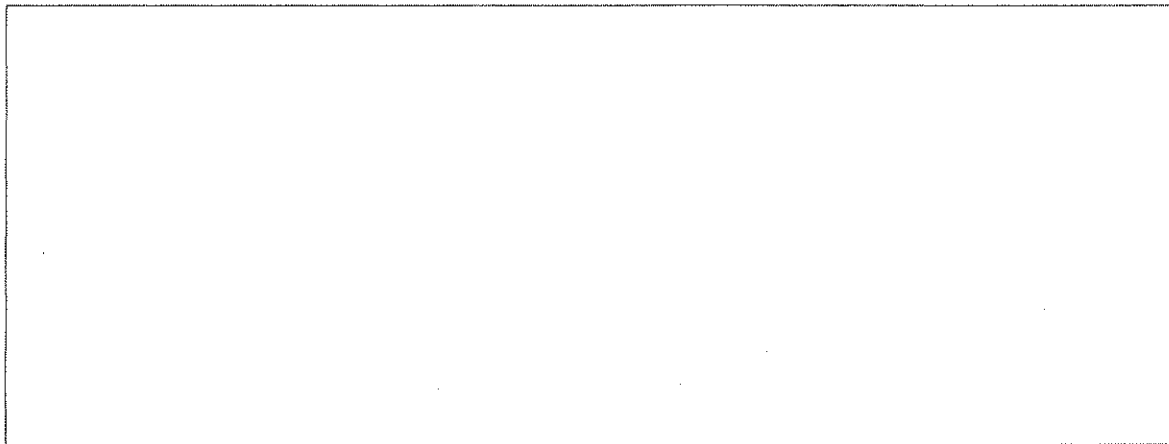
**ii.** Na strukturi dienofila obkroži ogljikov atom, ki ima zmanjšano elektronsko gostoto in zato med reakcijo lahko deluje kot akceptor elektronov. V okvirju nariši še eno resonančno strukturo dienofila, ki potrjuje pravilnost tvoje izbire. Na posameznih atomih pri narisani resonančni strukturi označi vse naboje, različne od nič.



Ime:

Koda študenta:

iii. Glede na razmislek pri delih naloge (i) in (ii) poskusi predvideti regiokemijski potek nekatalizirane Diels-Alderjeve reakcije med dienom in dienofilom. Glede na to predvidevanje nariši glavni produkt. Na risbi ni potrebno prikazati stereokemijskih položajev substituent.

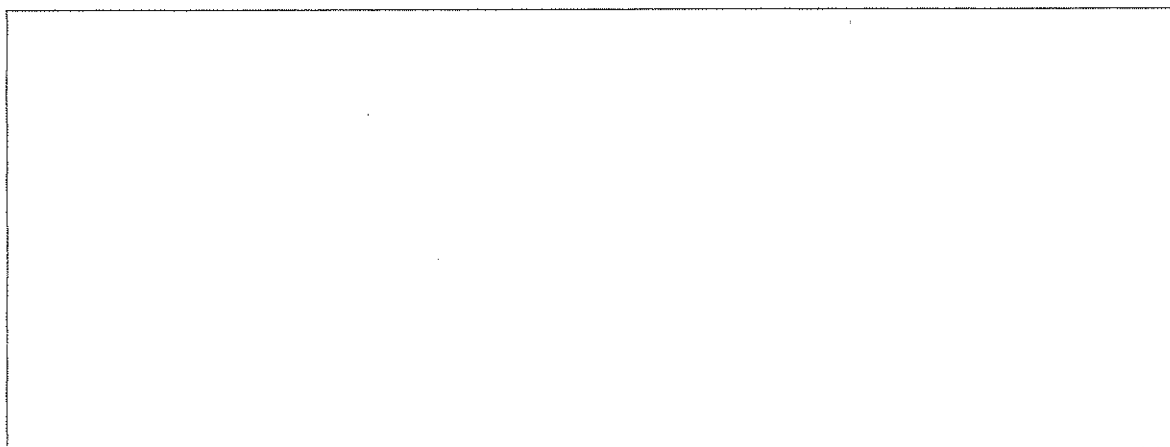
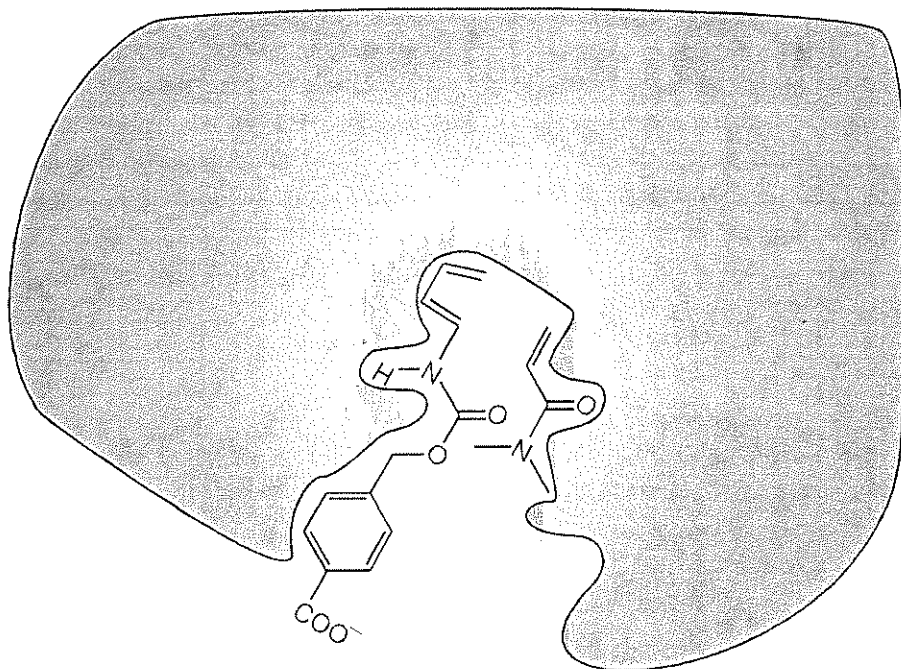


Ime:

Koda študenta:

c. Na spodnji sliki sta prikazana reaktanta pri Diels-Alderjevi reakciji, vezana v aktivno mesto umetnega encima, preden nastane prehodno stanje za nastanek produkta. Sivo obarvana površina predstavlja prerez skozi encim. Ko sta molekuli vezani v prikazanem aktivnem mestu encima, se dienofil nahaja **pod** ravnino prereza, medtem ko se dien nahaja **nad** ravnino prereza.

V spodnji okvir nariši strukturo produkta encimsko katalizirane reakcije. Prikaži stereokemijski položaj substituentov na produktu, pri tem uporabi oznake vezi ter **R** in **R'** na enak način kot pri vprašanju a.



Ime:

Koda študenta:

**d.** Razmisli o naslednjih trditvah, ki se nanašajo na encime (umetne ali naravne). Za vsako od trditev se odloči, ali velja (True) ali ne velja (False) - obkroži "True" ali "False".

**i.** Encimi so močnejše vezani na prehodno stanje reakcije kot na reaktante ali produkte pri reakciji.

**True**      **False**

**ii.** Encimi spremenijo ravnotežno konstanto reakcije v smer nastanka produkta.

**True**      **False**

**iii.** Encimska kataliza vedno poveča aktivacijsko entropijo reakcije v primerjavi z nekatalizirano reakcijo.

**True**      **False**



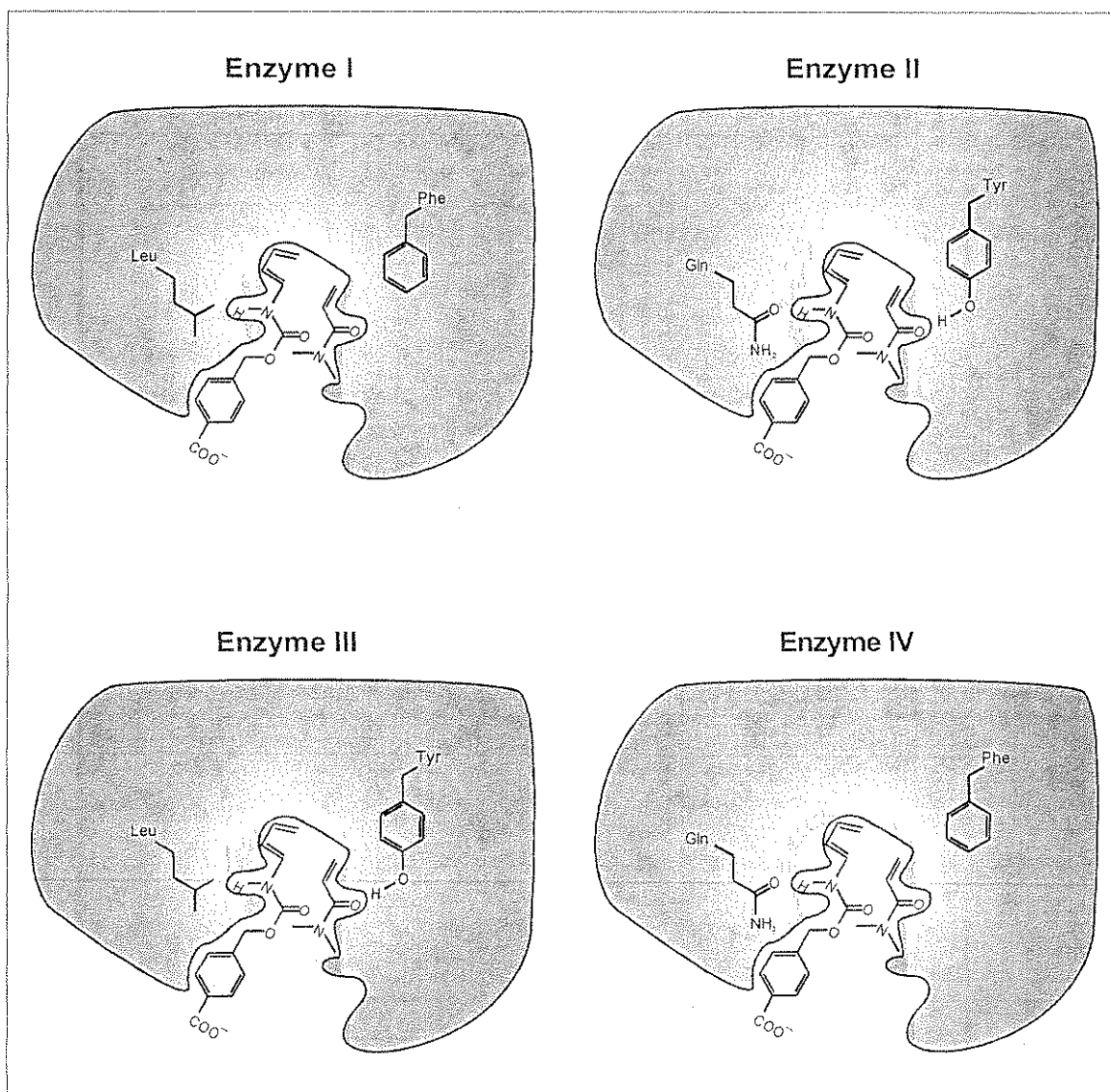
Ime:

Koda študenta:

e. Pripravili smo modificirane različice umetnih encimov z različnimi katalitskimi aktivnostmi (encimi I, II, III in IV, kot so prikazani na spodnji sliki). Prikazana sta dva aminokislinska preostanka, ki se razlikujeta pri različnih encimih. Predpostavimo, da se prikazane funkcionalne skupine encima nahajajo v neposredni bližini odgovarjajočih delov molekul reagentov, ko tadva tvorita prehodno stanje v aktivnem mestu encima.

Kateri od teh štirih encimov bi najbolj povečal hitrost Diels-Alderjeve reakcije v primerjavi z nekatalizirano reakcijo?

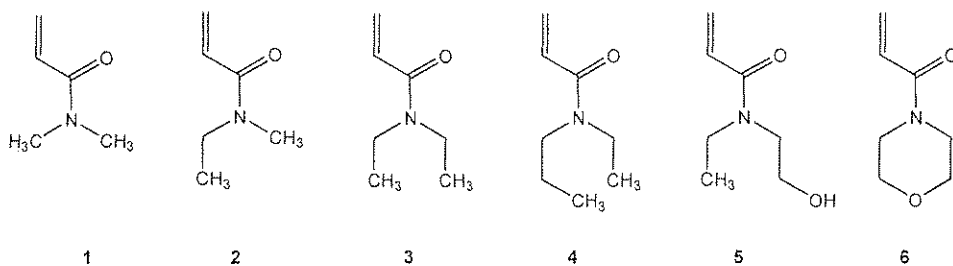
Encim #



Ime:

Koda študenta:

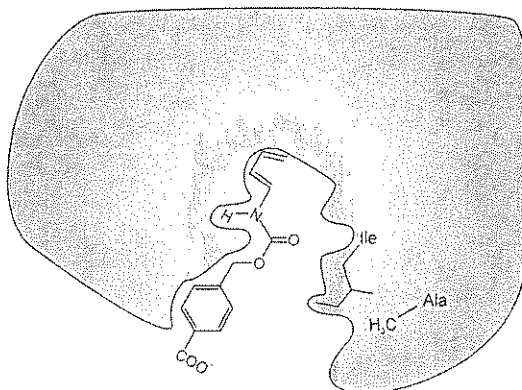
f. Umetna encima **V** in **VI** (prikazana spodaj) smo testirali glede njune specifičnosti za posamezne substrate. Uporabili smo spodaj prikazane dienofilske reaktante **1 - 6**.



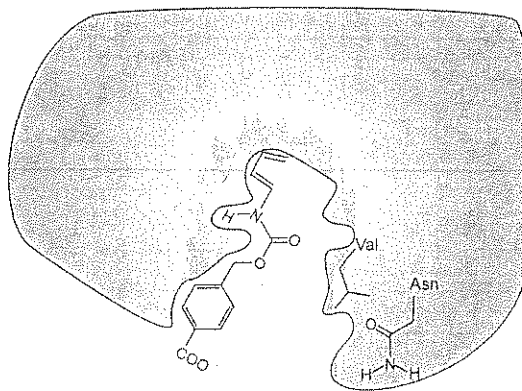
Dienofil #1 je najhitreje reagiral pri reakciji, ki jo je kataliziral umetni **encim V** (glej spodaj). Umetni **encim VI** pa je najbolj hitro kataliziral reakcijo z nekim drugim dienofilom. Izberi enega izmed zgornjih šestih dienofilov, ki bi najhitreje reagiral pri Diels-Alderjevi reakciji, katalizirani z **encimom VI**.

Dienofil #

Enzyme V



Enzyme VI

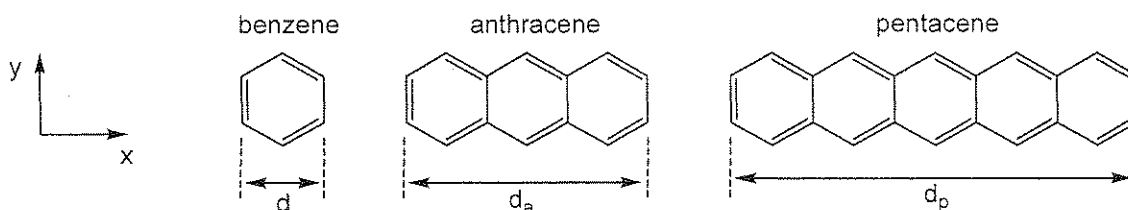


## NALOGA 8

8.3% skupne ocene

a	b-i	b-ii	b-iii	b-iv	b-v	c-i	c-ii	c-iii	Naloga 8	
2	3	4	6	4	2	5	8	2	36	8.3%

Policiklični aromatski ogljikovodiki (PAHs) so atmosferski polutanti, uporabljajo se v organskih svetlečih diodah, najdemo pa jih tudi v medzvezdnem prostoru. Ta naloga se ukvarja s takoimenovanimi linearnimi PAHs, to so tisti, katerih širina je enaka širini enega benzenovega obroča, medtem ko lahko dolžina variira. Primeri takšnih spojin so benzen, antracen in pentacen, katerih strukture so prikazane spodaj. Njihove fizikalne in kemijske lastnosti so odvisne od tega, v kolikšni meri je  $\pi$  elektronski oblak delokaliziran preko molekule.



- a. Širina benzenovega obroča je  $d = 240$  pm. Z uporabo te informacije določi širino v smeri horizontalne ( $x$ ) osi za antracen,  $d_a$ , in za pentacen,  $d_p$ .

Za antracen,  $d_a =$

Za pentacen,  $d_p =$

- b. Predpostavi, da so  $\pi$  elektroni benzena omejeni na kvadratni prostor. V skladu s tem modelom lahko konjugirane  $\pi$  elektrone spojin PAHs obravnavamo kot proste delce, ki se gibljejo v ravnini  $x$ - $y$  v dvodimenzionalni pravokotni škatli (potencialna jama).

Za elektrone so v dvodimenzionalni škatli vzdolž  $x$ - in  $y$ -osi kvantizirana energijska stanja elektronov podana z enačbo

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

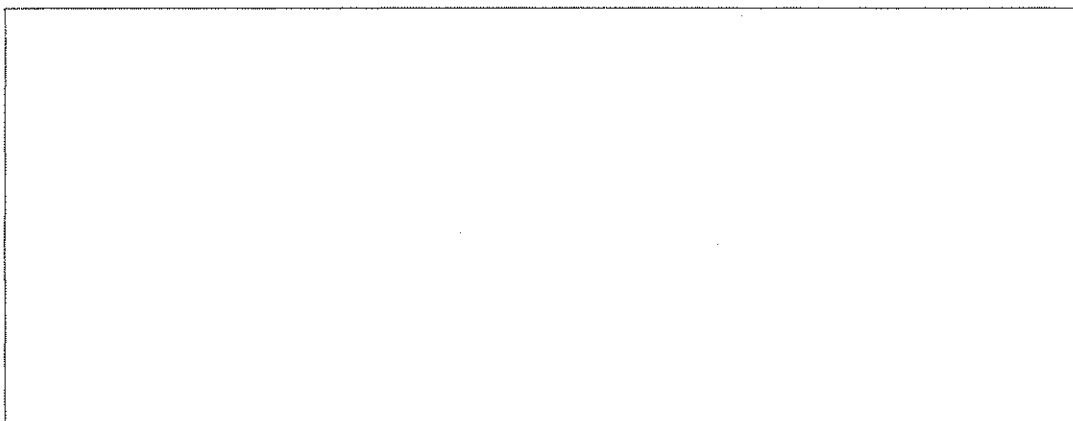
Ime:

Koda študenta:

$n_x$  in  $n_y$  v enačbi sta kvantni števili za energijsko stanje, katerih vrednosti so celoštevilčne med 1 in  $\infty$ ;  $h$  je Planckova konstanta,  $m_e$  je masa elektrona,  $L_x$  in  $L_y$  pa sta dimenziji škatle.

V tej nalogi obravnavaj  $\pi$  elektrone spojin PAHs kot delce v dvodimenzionalni škatli. V tem primeru sta kvantni števili  $n_x$  in  $n_y$  **neodvisni**.

i. V tej nalogi predpostavi, da ima v benzenu vsaka od dimenzij  $x$  in  $y$  dolžino  $d$ . Izpelji enačbo za odvisnost kvantizirane energije linearnih spojin PAHs od kvantnih števil  $n_x$  in  $n_y$ , dolžine  $d$ , števila povezanih obročev  $w$ , in osnovnih konstant  $h$  in  $m_e$ .



ii. Spodnji energijski diagram za pentacen prikazuje kvalitativno energije in kvantni števili  $n_x$ ,  $n_y$  za vse nivoje, zasedene s  $\pi$ -elektroni, ter najnižji nezasedeni energijski nivo, pri čemer sta elektrona z nasprotnim spinom označena s puščico navzgor in navzdol. Nivoji so označeni s kvantnima številoma v oklepaju ( $n_x$ ;  $n_y$ ).

Pentacen:

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

Ime:

Koda študenta:

Spodaj je prikazan energijski diagram za nivoje v antracenu. Bodi pozoren na to, da imajo lahko nekateri energijski nivoji enako energijo. Izpolni na podoben način kot prej energijski diagram s pravim številom puščic navzgor in navzdol tako, da bo diagram prikazoval  $\pi$  elektrone v antracenu. Prazna mesta v oklepajih v diagramu so namenjena za kvantni števili  $n_x, n_y$ , ki ju moraš določiti. Izpolni ta prazna mesta v diagramu z vrednostmi  $n_x, n_y$  za vsako zasedeno energijsko stanje in za najnižji nezasedeni stanji.

Antracen:

— ( ; )

— ( ; ) — ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

— ( ; )

iii. Uporabi ta model in nariši energijski diagram za benzen ter zapolni nivoje z elektroni. Vključi energijske nivoje do najnižjega nezasedenega nivoja, ki pa ga ravno tako vključi. Označi vsak nivo z ustreznima  $n_x, n_y$ . Upoštevaj, da ni nujno, da daje model delec-v-kvadratu-škatli, ki smo ga tukaj uporabili, iste energijske nivoje kot drugi modeli.

Ime:

Koda študenta:

iv. Reaktivnost spojin PAHs je dostikrat obratno sorazmerna energijski vrzeli (razliki)  $\Delta E$  med najvišjim energijskim nivojem, zasedenim s  $\pi$ -elektroni, in najnižjim nezasedenim energijskim nivojem. Izračunaj ta  $\Delta E$  (v Joulih) za benzen, antracen in pentacen. Uporabi svoja rezultata v točkah ii) in iii) za antracen in benzen; če teh rezultatov nimaš, uporabi (2, 2) za najvišji zaseden energijski nivo, in (3, 2) za najnižji nezaseden energijski nivo za ti dve molekuli (ni nujno, da so te številke prave vrednosti).

$\Delta E$  za benzen:

$\Delta E$  za antracen:

$\Delta E$  za pentacen:

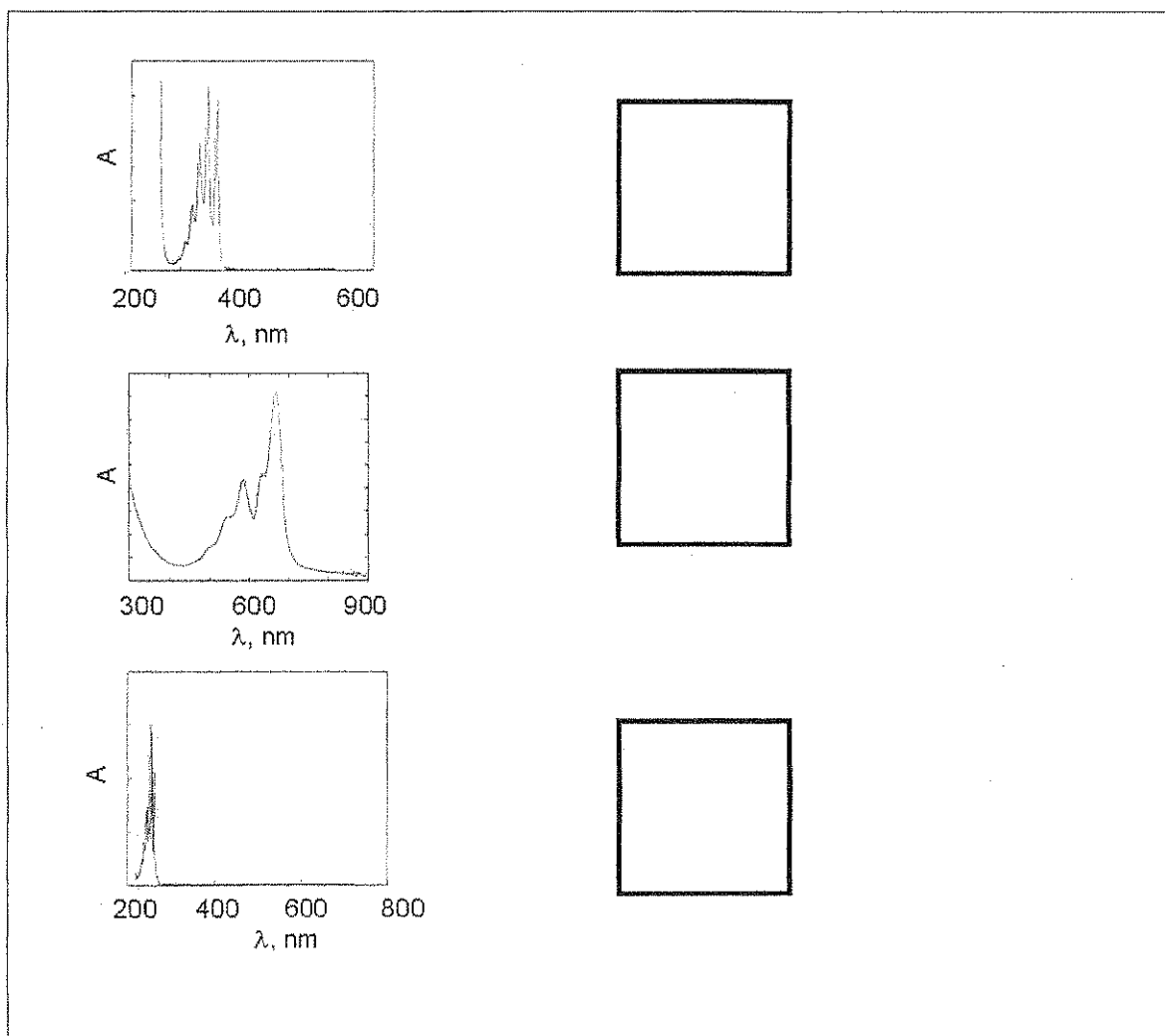
Ime:

Koda študenta:

Razvrsti benzen (**B**), antracen (**A**), in pentacen (**P**) v vrsto glede na naraščajočo reaktivnost; to narediš tako, da napišeš ustrezne črke od leve na desno v okviru.

Najmanj reaktiven -----> Najbolj reaktiven

v. Elektronski absorpcijski spektri (absorbanca A v odvisnosti od valovne dolžine) za benzen (**B**), antracen (**A**), in pentacene (**P**) so prikazani spodaj. Na osnovi kvalitativnega razumevanja modela delca v škatli označi z ustrezno črko v okvirčku zraven diagramov, kateri molekuli ustreza posamezen spekter.

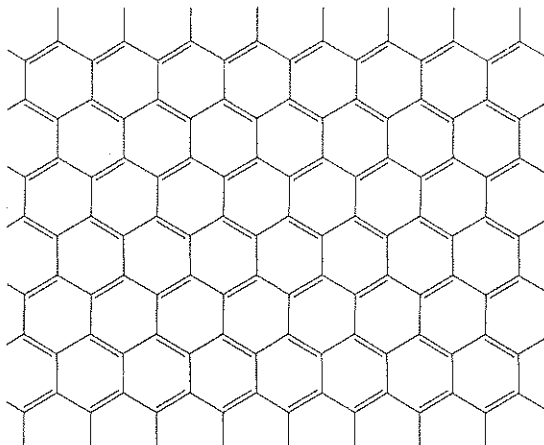


c. Grafen je ploskev ogljikovih atomov, ki so razporejeni v dvodimenzionalno satovnico. Lahko ga obravnavamo kot skrajni primer poliaromatskega ogljikovodika z neskončno dolžino v dveh dimenzijah. Nobelovo nagrado za fiziko sta leta 2010 dobila Andrei Geim in Konstantin Novoselov, ki sta naredila ključne poskuse z grafenom.

Ime:

Koda študenta:

Zamisli si ploskev grafena s planarnimi dimenzijami  $L_x=25$  nm in  $L_y=25$  nm. Del te ploskve je prikazan spodaj.



i. Ploščina ene heksagonalne enote s šestimi ogljikovimi atomi je  $\sim 52400$  pm<sup>2</sup>. Izračunaj število  $\pi$  elektronov v ploskvi grafena z dimenzijo (25 nm  $\times$  25 nm). V tej nalogi lahko ignoriraš elektrone na robu (to so tisti, ki so zunaj kompletnih šestkotnikov na sliki).

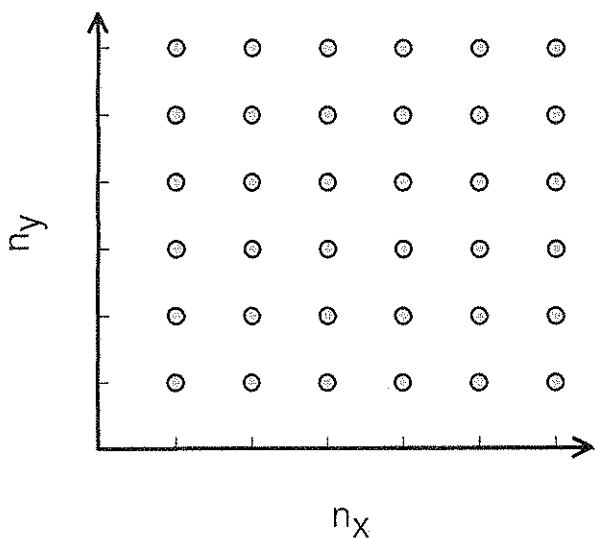


Ime:

Koda študenta:

ii.  $\pi$  elektrone v grafenu lahko obravnavamo kot proste elektrone v dvodimenzionalni škatli.

V sistemih z velikim številom elektronov ni samo enega najvišjega zasedenega energijskega nivoja. V resnici obstaja več stanj s skoraj enako energijo, nad katerimi so vsi preostali nezasedeni. Ti najvišji zasedeni nivoji določajo tako imenovan Fermijev nivo. Fermijev nivo v grafenu je sestavljen iz večih kombinacij kvantnih števil  $n_x$  in  $n_y$ . Izračunaj energijo Fermijevega nivoja glede na najnižje zasedeno stanje pri kvadratu grafena z dimenzijo  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$ . Najnižje zasedeno stanje ima sicer energijo različno od nič; vendar pa je zanemarljivo majhna, in lahko predpostaviš da je nič. Pri reševanju te naloge bo mogoče v pomoč prikaz kvantnih števil  $(n_x, n_y)$  v obliki točk na 2-D mreži, kot je na sliki spodaj. Upoštevaj tudi, kako so energijski nivoji zapolnjeni s pari elektronov. Za število elektronov vzemi svoj rezultat iz naloge (i), ali pa uporabi vrednost 1000 (to ni nujno prava številka).



Ime:

Koda študenta:

iii. Prevodnost grafenu podobnih materialov je obratno sorazmerna energijski vrzeli med najnižjim nezasedenim in najvišjim zasedenim energijskim nivojem. Z uporabo svoje analize in razumevanja  $\pi$  elektronov v PAHs in grafenu napovej, ali je prevodnost kvadrata grafena z dimenzijami  $25 \text{ nm} \times 25 \text{ nm}$  pri dani temperaturi manjša, enaka ali pa večja od prevodnosti kvadrata grafena z dimenzijami  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$  (ki je največji do danes dobljen). Obkroži pravi odgovor.

manjša	enaka	večja
--------	-------	-------