

1. Kolika je analitička (ukupna) koncentracija glutarne kiseline (pentandikiseline) u vodenoj otopini glutarne kiseline u kojoj je relativni udio, η (množinski udio među vrstama glutarne kiseline H_2A , HA^- i A^{2-}) hidrogenglutarata maksimalan? $\text{p}K_1 = 4,34$; $\text{p}K_2 = 5,41$

Udjele pojedinih vrsta možemo izraziti u ovisnosti o $[\text{H}^+]$ i konstantama disocijacije:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{A}] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \cdot [\text{HA}^-]$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]} \Rightarrow [\text{A}^{2-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \cdot [\text{HA}^-]$$

$$c_0 = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}] = \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right) \cdot [\text{HA}^-] = D \cdot \frac{[\text{HA}^-]}{K_1[\text{H}^+]}$$

gdje je $D = [\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2$

$$\eta(\text{H}_2\text{A}) = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{c_0} = \frac{[\text{H}^+]^2}{D}$$

$$\eta(\text{HA}^-) = \frac{[\text{HA}^-]}{c_0} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{D} \quad (\text{i})$$

$$\eta(\text{A}^{2-}) = \frac{[\text{A}^{2-}]}{c_0} = \frac{K_1K_2}{D} \quad (\text{ii})$$

Da se odredi $[\text{H}^+]$ pri kojoj je $\eta(\text{HA}^-)$ maksimalan treba derivirati izraz po koncentraciji H^+ i derivaciju izjednačiti s nulom:

$$\frac{d\eta(\text{HA}^-)}{d[\text{H}^+]} = \frac{K_1D - K_1[\text{H}^+](2[\text{H}^+] + K_1)}{D^2} = 0$$

što daje

$$[\text{H}^+] = (K_1K_2)^{1/2} = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (\text{iii})$$

Koncentracija kiseline, c_0 , za takvu $[\text{H}^+]$ izvodi se iz bilance naboja:

$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \approx [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

jer je pri danom pH koncentracija hidroksidnih iona zanemariva.

$$[\text{H}^+] = c_0 \cdot \eta(\text{HA}^-) + 2c_0 \cdot \eta(\text{A}^{2-})$$

Iz toga i izraza (i), (ii) te (iii) slijedi

$$c_0 = \frac{[\text{H}^+]}{\eta(\text{HA}^-) + 2\eta(\text{A}^{2-})} = \frac{[\text{H}^+]([\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2)}{K_1[\text{H}^+] + 2K_1K_2} = [\text{H}^+] = \underline{\underline{1,33 \times 10^{-5} \text{ mol/L}}}$$

/3

/3

/3

2.

Mladi anorganski kemičar (MAK) priredio je u laboratoriju kemijski spoj koji sadrži sedam različitih kemijskih elemenata. Nažalost, MAK je šepRTLjAV i pomalo zaboravljiv pa je papir s bilješkama o sintezi i strukturi spoja stavio ispod čaše s vanjske strane zaprljane smjesom za nitriranje (koja se sastoji od dimeće dušične i koncentrirane sumporne kiseline). Papir se zbog ogromne oksidacijske moći dotične smjese zapalio i bilješke su *isparile*. Ipak, MAK se sjeća nekih predavanja iz analitičke i anorganske kemije, pa će Vas zamoliti da mu pomognete u rješavanju ove spletke. Da bi odredio sastav, MAK je izvagao 1,0000 g spoja, prebacio u odmjernu tikvicu od 100 mL i otopio u 50 mL dušične kiseline koncentracije 5 mol dm^{-3} , te nadopunio vodom do markice. Alikvot od 20 mL stavljen je u Erlenmeyerovu tikvicu te neutraliziran natrijevom lužinom koncentracije 1 mol dm^{-3} do $\text{pH} = 7$, pri čemu je istaložio pahuljast talog A. Smjesa je profiltrirana, a filtrat je dodatno zalužen natrijevom lužinom do $\text{pH} = 11$, pri čemu se istaložio smeđi talog B. Drugi alikvot od 20 mL također je neutraliziran do $\text{pH} = 7$ i profiltriran, a u filtrat je dodano 5 mL otopine niklova(II) sulfata koncentracije $2,349 \text{ mol dm}^{-3}$, pri čemu taloži ružičasti talog C. Talog je odfiltriran i osušen, a masa mu je iznosila 91,52 mg. Konačno, i treći alikvot od 20 mL je neutraliziran do $\text{pH} = 7$ i odfiltriran, a u filtrat je dodan suvišak srebrova nitrata, pri čemu se taložio netopljiv žućkasti talog D.

Nakon raščlanjivanja uzorka, pristupilo se određivanju sastava pojedinih taloga. 0,0200 g dobro osušenog spoja A spaljeno je u suvišku kisika pri visokoj temperaturi, te je nađeno da su produkti spaljivanja 60,41 mg ugljikova(IV) oksida, 8,23 mg vode i 7,47 mg fosforne kiseline. Spoj A je dobro topljiv u benzenu, a rendgenska strukturna analiza pokazala je da molekula A ima oblik propelera!

Talog B otopljen je u dušičnoj kiselini, a otopina prebačena u posudu za elektrolizu s dvije grafitne elektrode (*posuda I*). U seriju s *posudom I* spojena je *posuda II* s dvije olovne elektrode, u kojoj se nalazi 100 mL otopine sumporne kiseline masene koncentracije 133 g/L. Posude su spojene na istosmjerni izvor struje jakosti 100 mA. Nakon 1090 sekundi izvor struje je isključen, a grafitnoj katodi je izmjeren prirast mase od 22,19 mg. Otopina u *posudi II* poprimila je blagu žućkastu nijansu.

Elementna analiza spoja C pokazala je da spoj sadrži 20,315 % nikla, 33,257 % ugljika, 4,884 % vodika, 19,392 % dušika, a ostatak je kisik. Navedeni spoj je kompleksni spoj nikla s bidentatnim monoanionskim ligandom, koji je u svojem neutralnom obliku simetrični dioksim.

Uzorak od 0,089 g osušenog spoja D stavljen je u teflonsku posudicu mase 1,037 g, a posudica s uzorkom u teflonsku cijev. Kroz cijev su nekoliko sati propuštane pare joda, nakon čega je masa teflonske posudice iznosila 1,126 g. Isti pokus ponovio se s parama broma, nakon kojeg je masa posudice bila ista. Međutim, kada se pokus ponovio s plinovitim klorom, masa posudice bila je 1,105 g.

Nakon svih provedenih eksperimenata, MAK se prisjetio da njegov početni spoj nije sol ili organska tvar, već kompleksni spoj.

- a) Odredite strukture spojeva A, B, C i D te napišite jednačbe svih kemijskih reakcija koje se zbivaju u gore navedenom eksperimentu.

Kako bi se našla struktura početnog spoja, potrebno je odrediti strukturu svake sastavnice spoja, odnosno spojeva A, B, C i D.

Spoj A:

$$n(\text{C}) = n(\text{CO}_2) = m(\text{CO}_2)/M(\text{CO}_2) = (60,41 / 44,01) \text{ mmol} = 1,373 \text{ mmol}$$

$$n(\text{H}) = 2 n(\text{H}_2\text{O}) + 3 n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1,142 \text{ mmol}$$

$$n(\text{P}) = n(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,47 \text{ mg} / (98,00 \text{ mg mmol}^{-1}) = 0,07622 \text{ mmol}$$

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{P}) = 1,373 : 1,142 : 0,07622 = 18 : 15 : 1$$

Formula spoja je $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$ iz čega proizlazi da je spoj A trifenilfosfin.

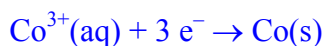
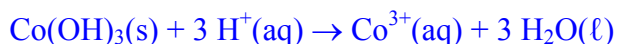
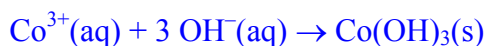


Spoj B

Iz eksperimenta se može zaključiti da je spoj B metalni hidroksid. Kada se dotični spoj otopi u kiselini i podvrgne elektrolizi, na katodi se izlučuje metal. Molarna masa, M , metala može se izračunati iz naboja, $Q = It$, koji je prošao kroz elektrolizni članak i mase izlučenog metala.

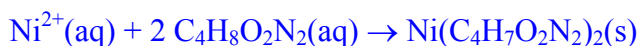
$$Q = It = nFz = \frac{m}{M}Fz \quad \Rightarrow \quad M = \frac{m}{It}Fz$$

Potrebno je istražiti za koji z se dobije smisljena molarna masa metala. Za $z = 3$ molarna masa odgovara molarnoj masi kobalta, pa je spoj B kobaltov(III) hidroksid.



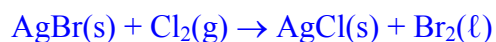
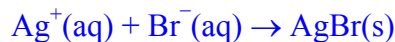
Spoj C

Nakon određivanja formule spoja, $\text{NiC}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$, možemo zaključiti da navedeni ligand ima formulu $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. S obzirom da je ligand simetrični dioksim, radi se o dimetilglioksimu: $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}(\text{NOH})\text{CH}_3$, a spoj C je niklov dimetilglioksimat.



Spoj D

Očito je da je spoj D neka srebrova sol, koja ne reagira s jodom ili bromom, ali reagira s klorom. Iz gubitka mase može se zaključiti da je spoj D srebrov bromid. /2



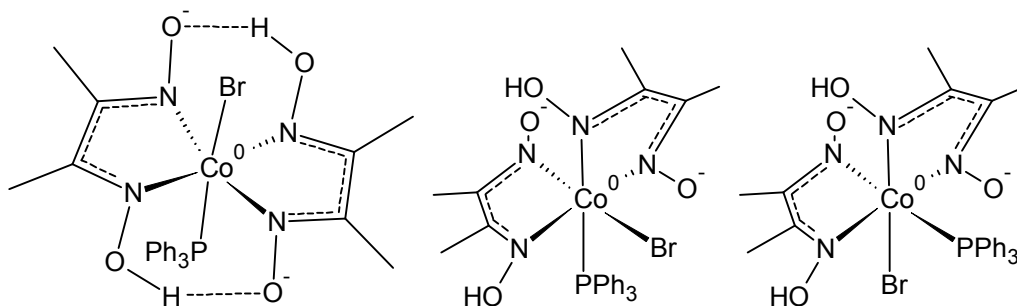
Dakle, početni kompleksni spoj sadrži kobalt, trifenilfosfin, dimetilgliksimatni ion i bromidni ion.

Iz mase taloga C, odnosno niklovog dimetilgliksimata, može se izračunati da je omjer kompleksnog spoja i dimetilgliksimata 1 : 2.

Kako je kompleksni spoj neutralna jedinka, može se zaključiti da je u kompleksu vezan jedan bromidni anion, što ostavlja mjesta samo za još jedan trifenilfosfinski ligand.

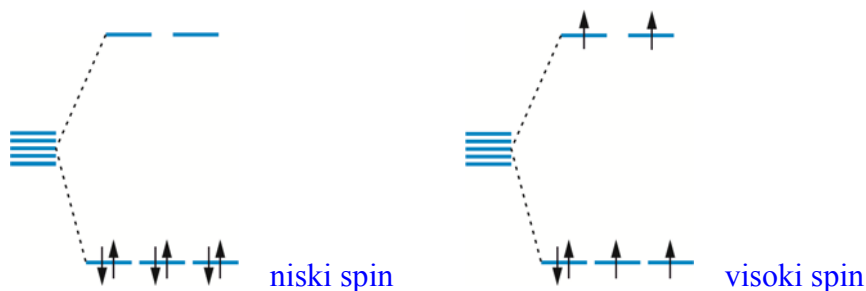
Konačna formula spoja je $\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2(\text{PCl}_3\text{H}_{15})\text{Br}$. /2

- b) Odredite sve moguće izomere početnog spoja te komentirajte njihovu postojanost/stabilnost.



Prvi izomer je najstabilniji jer su dimetilgliksimatni anioni povezani vodikovim vezama preko kisika, što čini kompleks rigidnijim. Kod ostala dva izomera ta stabilizacija izostaje. /4

- c) Skicirajte dijagram cijepanja d-elektronskih razina za ovaj kompleks, te prikazite niskospinsko, odnosno visokospinsko stanje. Što utječe na razliku u energiji između d-elektronskih razina u kompleksima?



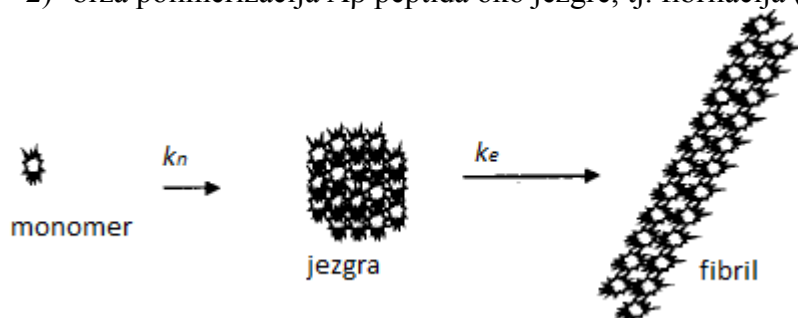
Na razliku u energiji utječe koordinacija (oktaedarska, tetraedarska, kvadratna...) i ligandi vezani na metalni ion. /2

3.

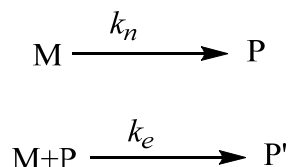
Jedna od znakova Alzheimerove bolesti jest fibrilacija β -amiloidnog peptida $A\beta$ i stvaranje tzv. amiloidnih plakova. Taj proces uključuje promjenu strukture $A\beta$ peptida iz monomernog peptida čija se struktura sastoji uglavnom od α -uzvojnica u netopljivi polimerni agregat u konformaciji antiparalelne β -ploče.

Kinetika fibrilacije/agregacije je izrazito komplicirana, ali se može podijeliti na dvije faze (vidi shemu niže):

- 1) sporo formiranje oligopeptidne jezgre (P_n) iz monomera ($n M \rightarrow P_n$)
- 2) brza polimerizacija $A\beta$ peptida oko jezgre, tj. fibrilacija ($P_n + M \rightarrow P_{n+1}$)



Najjednostavniji kinetički model koji se može postaviti za ovu reakciju je autokatalitička reakcija u dva koraka:



gdje M označava monomerni $A\beta$ peptid, a P označava sve oligomerne oblike.

- a) Služeći se tim kinetičkim modelom, nađite ovisnost koncentracije monomera $[M]$ o vremenu t , početnoj koncentraciji monomera $[M]_0$ i reakcijskim konstantama (iskoristite supstituciju $[P] = [M]_0 - [M]$).

Korisne jednadžbe:

$$\frac{1}{k_n[M] + k_e[M][M]_0 - k_e[M]^2} = \frac{1}{k_n + k_e[M]_0} \cdot \left(\frac{1}{[M]} - \frac{k_e}{k_n + k_e[M]_0 - k_e[M]} \right)$$

$$\int \frac{dx}{ax + b} = \frac{1}{a} \ln(ax + b) + C \quad (C \text{ je konstanta integriranja})$$

Brzina reakcije: $-\frac{d[M]}{dt} = k_n[M] - k_e[M][P] = k_n[M] - k_e[M]([M]_0 - [M])$ /2

Gornju jednadžbu možemo podijeliti s desnom stranom, što nam daje:

$$\frac{d[M]}{k_n[M] - k_e[M]([M]_0 - k_e[M])} = dt$$

Rastavljanjem nazivnika (metoda parcijalnih razlomaka) dobivamo:

$$\frac{d[M]}{k_n + k_e[M]_0} \cdot \left(\frac{1}{[M]} + \frac{k_e}{k_n + k_e[M]_0 - k_e[M]} \right) = dt$$
 /1

Integracija daje:

$$\frac{1}{k_n + k_e[M]_0} \left(\ln \left(\frac{[M]}{[M]_0} \right) - \ln \left(\frac{k_n + k_e[M]_0 - k_e[M]}{k_n} \right) \right) = t$$
 /2

Ako preuredimo izraz dobivamo:

$$\ln \left(\frac{k_n[M]}{[M]_0(k_n + k_e[M]_0 - k_e[M])} \right) = (k_n + k_e[M]_0)t$$

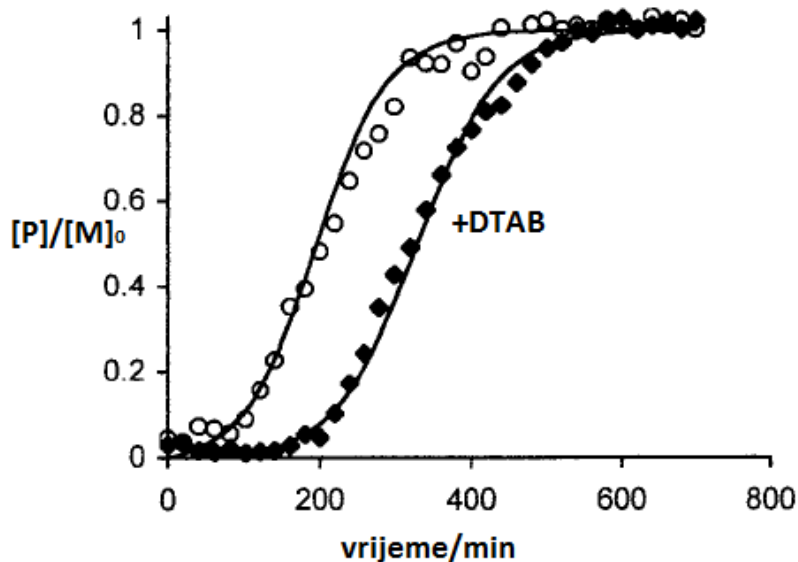
Anti-logaritmiranjem i preuređivanjem dobivamo:

$$\frac{k_n[M]}{[M]_0} = (k_n + k_e[M]_0 - k_e[M]) \cdot e^{(k_n + k_e[M]_0)t}$$
 /1

Napokon, možemo dobiti eksplicitni izraz za [M]:

$$[M] = \frac{(k_n + k_e[M]_0) \cdot e^{(k_n + k_e[M]_0)t}}{\frac{k_n}{[M]_0} + k_e e^{(k_n + k_e[M]_0)t}} = \frac{\frac{k_n}{k_e} + [M]_0}{1 + \frac{k_n}{[M]_0 k_e} e^{(k_n + k_e[M]_0)t}}$$
 /1

Brzina agregacije peptida A β mjerena je prvo u čistom puferu (pH 7,4), a zatim i u puferu koji je sadržavao 100 mM DTAB (DodecilTrimetilAmonijev Bromid). DTAB je surfaktant koji stvara micelle pri koncentracijama višim od 15 mM. Rezultati su prikazani na donjem grafu. Krugovi označavaju mjerenja bez DTAB-a, a rombovi mjerenja uz prisutnost istog.



b) Odredite jesu li sljedeće tvrdnje točne (T) ili netočne (N).

- i) DTAB je amfifilan spoj
- ii) DTAB je termodinamički inhibitor
- iii) DTAB je kinetički inhibitor
- iv) DTAB se veže za jezgre i usporava elongaciju, tj. smanjuje k_e
- v) DTAB stvara micelle koje se vežu za monomere i manje oligomere peptida A β
- vi) DTAB značajno destabilizira fibrile

T / N
T
N
T
N
T
N

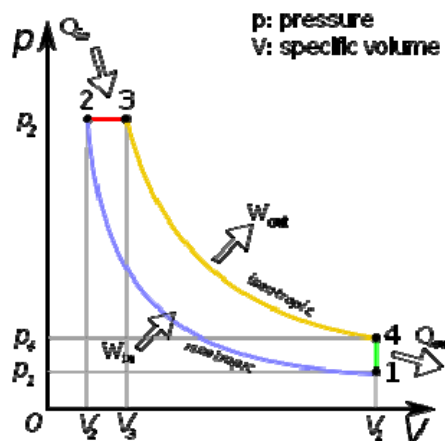
/3

10

4. Dieselovi motori karakteristični su po tome što koriste unutarnje izgaranje, tj. visoka temperatura postignuta stlačivanjem zraka dovodi do samozapaljenja goriva. Većina dizelskih motora koristi Dieselov kružni proces.

Dieselov kružni proces (prikazan p - V -dijagramom dolje) sastoji se od četiri koraka:

1. adijabatna kompedija (1→2 na dijagramu)
2. izobarno grijanje (2→3) uzrokovano sagorijevanjem goriva
3. adijabatska ekspanzija (3→4)
4. izohorno hlađenje (4→1)



Možemo definirati sljedeće omjere:

$$r_c = \frac{V_2}{V_1} \text{ (kompresijski omjer), } r_e = \frac{V_3}{V_2} \text{ (ekspanzijski omjer), } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

- a) Ako pretpostavljamo da radimo s idealnim plinom, nađite učinkovitost Dieselova kružnog procesa kao funkciju r_c , r_e i γ .

Korisne formule:

$$\eta = 1 + \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}}$$

$$pV^\gamma = \text{konst (za adijabatni proces)}$$

$$\eta = 1 + \frac{C_v(T_1 - T_4)}{C_p(T_3 - T_2)}$$

/1

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{(T_1 - T_4)}{(T_3 - T_2)}$$

/1

Pomoću jednadžbe idealnog plina dobivamo:

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{(p_1 V_1 - p_4 V_4)}{(p_3 V_3 - p_2 V_2)}$$

/1

S obzirom da je $V_4 = V_1$ i $p_2 = p_3$ možemo napisati:

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \frac{V_1(p_1 - p_4)}{p_2(V_3 - V_2)}$$

/1

Iz formule za adijabatnu ekspanziju:

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_1 \{ p_2 (V_2 / V_1)^\gamma - p_3 (V_3 / V_4)^\gamma \}}{p_2 (V_3 - V_2)}$$

/1

$V_1 = V_4$ i $p_2 = p_3$, pa je:

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_1 \{ p_2 (V_2 / V_1)^\gamma - p_2 (V_3 / V_1)^\gamma \}}{p_2 \cdot (V_3 - V_2)}$$

Dijeljenjem brojnika i nazivnika s $p_2 V_1$:

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{(V_2 / V_1)^\gamma - (V_3 / V_1)^\gamma}{(V_3 - V_2) / V_1}$$

/1

Ako iskoristimo definicije r_e i r_c , dobivamo da je $\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\gamma = r_c^{-\gamma}$, $\left(\frac{V_3}{V_1}\right)^\gamma = r_e^{-\gamma}$,

$$\frac{V_2}{V_1} = r_c^{-1}, \quad \frac{V_3}{V_1} = r_e^{-1}$$

Dakle, konačna formula za učinkovitost je:

$$\eta = 1 + \frac{1}{\gamma} \left(\frac{r_c^{-\gamma} - r_e^{-\gamma}}{r_e^{-1} - r_c^{-1}} \right)$$

/1

Priznati i svaki ekvivalentni izraz koji sadrži samo r_c , r_e i γ kao parametre.

- b) U standardnom dizelskom motoru, $r_e = 5$ i $r_c = 15$. Izračunajte učinkovitost standardnog dizelskog motora u kojem se komprimira čisti zrak $\{x(\text{O}_2) = 20\%$, $x(\text{N}_2) = 80\%$, $C_{V,m} = 2,5 R\}$.

Iz $C_{V,m} = 2,5 R$ slijedi da je $\gamma = C_{p,m} / C_{V,m} = 1,4$

/1

Uvrštavanjem u gornju jednadžbu dobivamo $\eta = 0,56$

/1

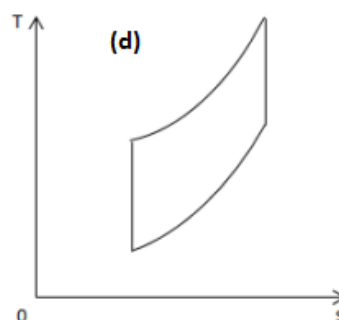
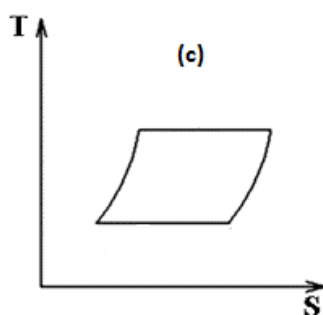
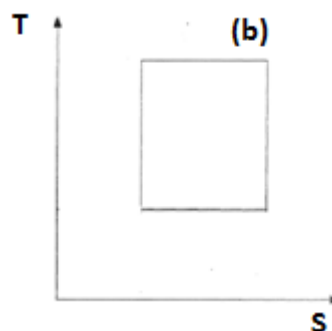
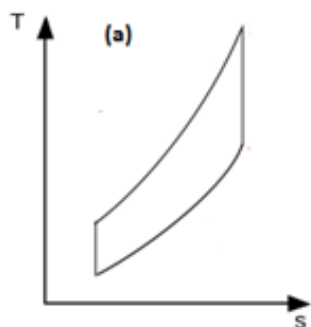
Ottov kružni proces, kojeg koriste benzinski motori, sličan je Dieselovu procesu, osim što korak $2 \rightarrow 3$ nije izobarno, već izohorno (pri konstantnom volumenu) grijanje.

c) Ako Dieselov i Ottov kružni proces imaju jednake parametre r_c i γ te jednaku otpuštenu toplinu $Q_{4 \rightarrow 1}$, usporedite učinkovitosti tih procesa (zaokružite točno):

$\eta_{\text{Diesel}} > \eta_{\text{Otto}}$; $\eta_{\text{Diesel}} < \eta_{\text{Otto}}$; $\eta_{\text{Diesel}} = \eta_{\text{Otto}}$; ne može se odrediti.

/1

ii) Promotrite sljedeće T-S dijagrame:



i. Koji od dijagrama odgovara Ottovu kružnom procesu?

(b)

/1

ii. Koji od dijagrama odgovara Dieselovu kružnom procesu?

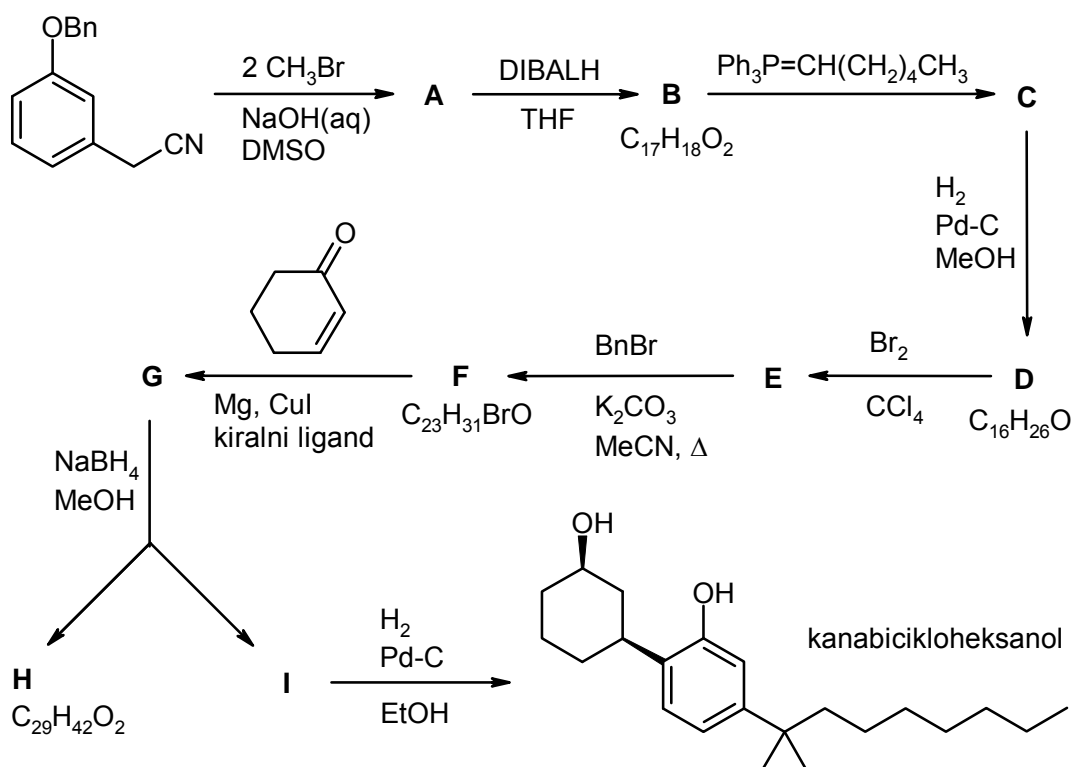
(d)

/1

12

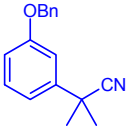
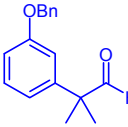
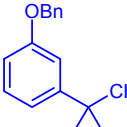
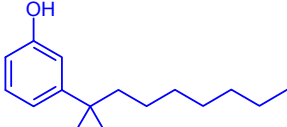
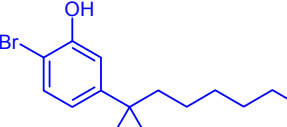
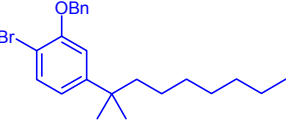
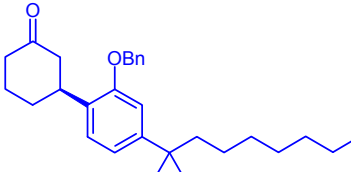
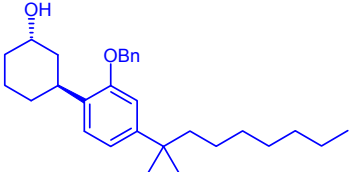
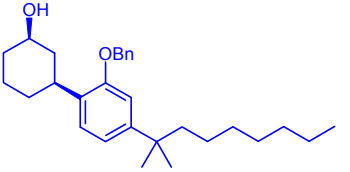
5. U posljednjih desetak godina mnoge države, uključujući i Hrvatsku, suočene su s problemom pojave novih psihoaktivnih droga. Te se droge na tržištu pojavljuju lažno deklarirane kao »osvježivači prostora«, »soli za kupanje«, »gnojiva« i slično. Izrazito su promjenjivog sastava i nepredvidljivog djelovanja, te su opasne za zdravlje i život konzumenata. Do danas je iz različitih uzoraka navodnih »osvježivača prostora« izolirano više stotina farmakološki aktivnih spojeva. Prvi koji su uspješno identificirani bili su kanabicikloheksanol i JWH-018, spojevi iz skupine sintetskih kanabinoida.

a) Sintaza kanabicikloheksanola može se provesti prema shemi:



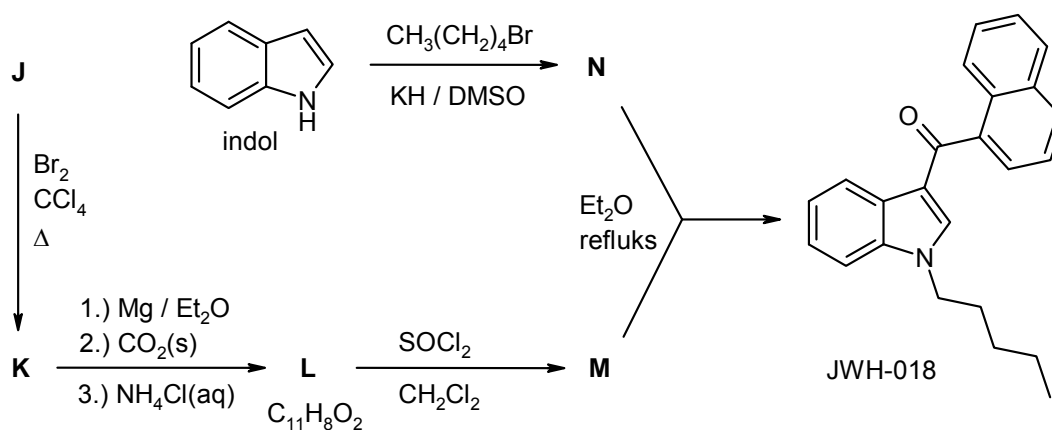
U prvom koraku sinteze reakcijom [3-(benziloksi)fenil]acetonitrila s dva ekvivalenta metil-bromida u lužnatom mediju pripremljen je spoj **A**. Reakcijom s diizobutilaluminijevim hidridom u tetrahydrofuranu spoj **A** preveden je u aldehyd **B** koji je zatim Wittigovom reakcijom preveden u spoj **C**. Spoj **C** podvrgnut je katalitičkom hidrogeniranju pri čemu je kao produkt izoliran alkilfenol **D**. Bromiranjem spoja **D** na aromatskom prstenu pripremljen je spoj **E** koji je zatim reakcijom s benzil-bromidom u vrućem acetonitrilu uz dodatak kalijeva karbonata preveden u spoj **F**. Konjugiranom adicijom spoja **F** na 2-cikloheksen-1-on uz kiralni katalizator pripremljen je keton **G** *S*-konfiguracije. Redukcijom ketona **G** natrijevim tetrahidridoboratom pripremljeni su dijastereomerni alkoholi **H** i **I**, te je, konačno, katalitičkim hidrogeniranjem spoj **I** preveden u kanabicikloheksanol.

Nacrtajte strukturne formule spojeva A–I.

<p>A</p> 	<p>B</p> 	<p>C</p> 
<p>D</p> 	<p>E</p> 	<p>F</p> 
<p>G</p> 	<p>H</p> 	<p>I</p> 

/9

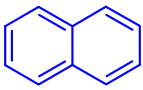
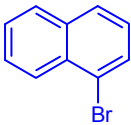
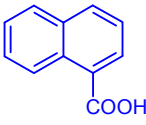
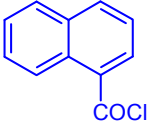
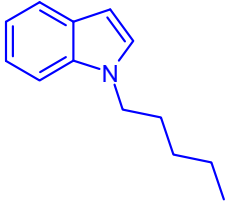
b) Spoj JWH-018 može se pripraviti polazeći od bicikličkog aromatskog ugljikovodika **J** ($C_{10}H_8$) i indola prema priloženoj shemi



Šifra

BODOVI

Nacrtajte strukture spojeva J–N.

J 	K 	L 
M 	N 	

/5

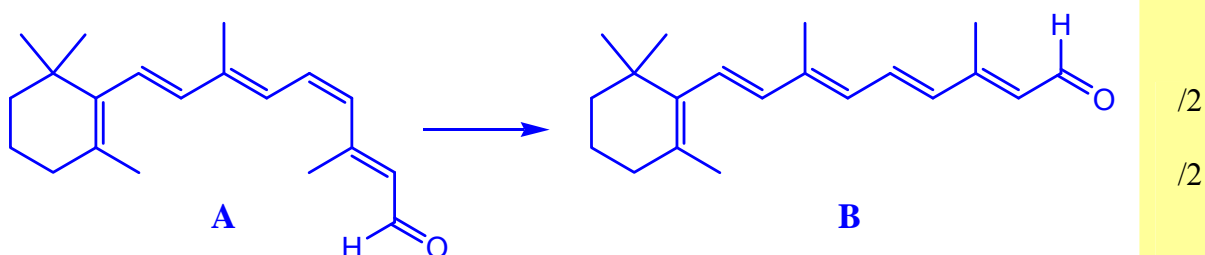
14

6. Proces vida započinje fotoizomerizacijom 11-*cis*-retinala (**A**) u all-*trans*-retinal (**B**). Apsorpcijski spektar ovog kromofora ovisi o interakciji s proteinima iz skupine opsina: konjugati s različitim opsinima imaju različite apsorpcijske spektre.

Iako sisavci isključivo koriste retinal kao kromofor opsina, druge životinjske skupine koriste kromofore srodne retinalu: (3,4)-dihidroretinal (**C**), (3*R*)-3-hidroksiretinal (**D**), (3*S*)-3-hidroksiretinal (**E**) i (4*R*)-4-hidroksiretinal (**F**).

Prikažite:

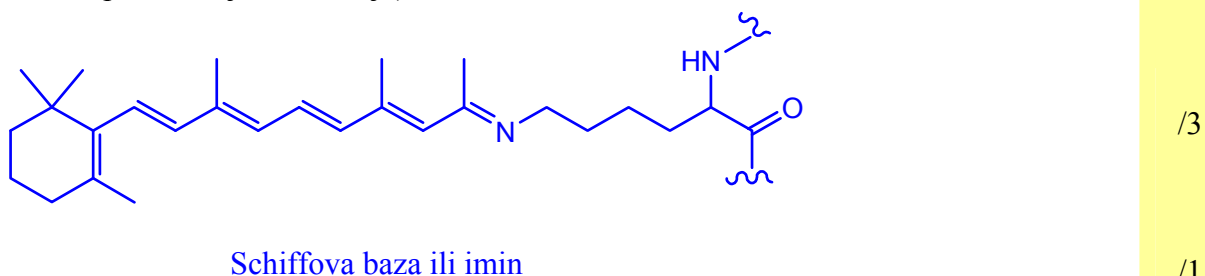
- a) izomerizaciju spoja **A** u **B**,



/2

/2

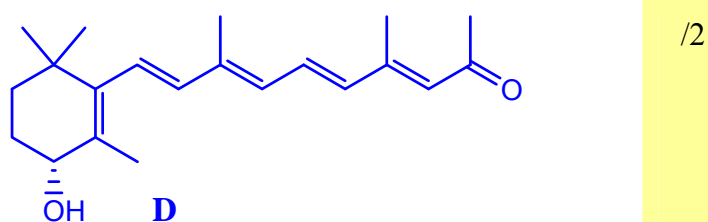
- b) vezanje spoja **B** za fragment lizina (navedite tip veze, tj. naziv funkcionalne skupine na mjestu vezanja)



/3

/1

- c) strukturnu formulu spoja **D**.



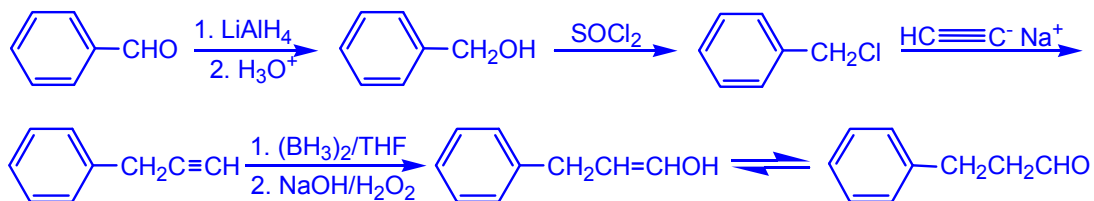
/2

Pri rješavanju zadatka pomoći će Vam sljedeći podaci:

- trivijalni naziv spojeva **A** i **B** potječe od riječi *retina* (mrežnica) i IUPAC-ovog nastavka za funkcionalnu skupinu,
- kemijski naziv spoja **B** je: 2*E*,4*E*,6*E*,8*E*-3,7-dimetil-9-(2,6,6-trimetilcikloheksen-1-il)nona-2,4,6,8-tetraenal,
- retinal se kovalento veže za aminokiselinu lizin u blizini C-terminusa opsina,
- lizin je 2,6-diaminoheksanska kiselina,
- hidroksilna skupina u spoju **D** je u cikloheksenskom dijelu molekule.

10

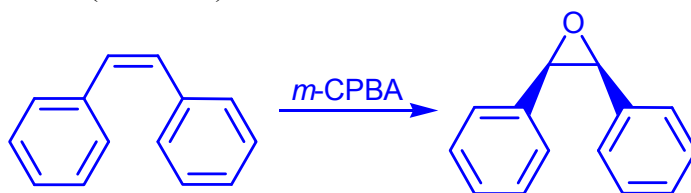
7. Predložite sintezu 3-fenilpropanala iz benzaldehida.



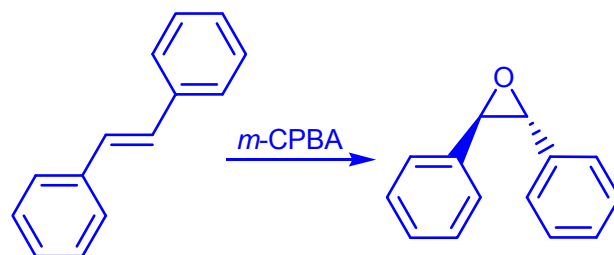
7

8. Stilben je trivijalni naziv za 1,2-difeniletlen.

a) Prikažite kemijskim jednadžbama reakciju *cis* i *trans* stilbena s *m*-klorperbenzojevom kiselinom (*m*-CPBA).



/1,5



/1,5

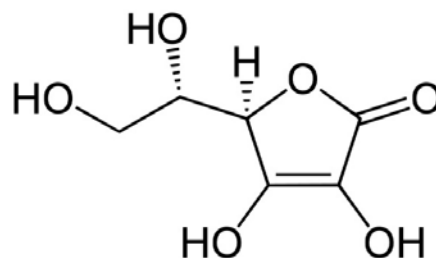
b) *p*-Nitroperoksibenzojeva kiselina (*p*-NPBA) je kemijski srodna *m*-klorperbenzojevoj kiselini, ali se rijetko koristi jer je eksplozivna. Prikažite kemijskom jednadžbom reakciju *p*-nitroperoksibenzojeve kiseline s metilenciklopropanom (C₄H₆).



/2

5

9. Vitamin C ili askorbinska kiselina je vitamin topljiv u vodi, prisutan u svježem voću i povrću. Sudjeluje kao reducens u brojnim biološkim procesima, a važan je i za sintezu kolagana i karnitina te za metabolizam masnih kiselina. Najjači je antioksidans među vitaminima topljivim u vodi. Nedostatak vitamina C uzrokuje skorbut. Zbog svega navedenog C vitamin je moguće nabaviti u različitim farmakološkim pripravcima, čiju je kvalitetu potrebno kontrolirati.



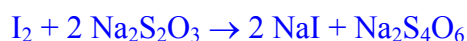
Kako bismo odredili količinu C vitamina u uzorku prvo je potrebno pripremiti reagense. Škrobni indikator pripremljen je miješanjem 5 g škroba s 50 mL vode kako bi se dobila gusta pasta. Pasta je potom prebačena u 500 mL kipuće vode te je smjesa kuhana dok nije postala u potpunosti prozirna. Otopina tiosulfata pripremljena je otapanjem 8,7021 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ u 500 mL prokuhane vode koja sadrži 0,0507 g Na_2CO_3 . Otopina KIO_3 pripremljena je otapanjem 0,9992 g bezvodne soli u 500 mL vode.

Za standardizaciju otopine u Erlenmeyerovu tikvicu odmjereno je 50 mL otopine KIO_3 te je dodano 2,0013 g kalijevog jodida i 10 mL 0,3 M H_2SO_4 . Otopina je odmah titrirana otopinom tiosulfata dok otopina nije postala skoro bezbojna. Nakon toga dodano je 2 mL škrobnog indikatora te je titracija nastavljena do kraja.

- a) Napišite jednadžbe svih reakcija koje se događaju u Erlenmeyerovoj tikvici.



/1



/1

- b) Ako je za titraciju utrošeno 36,62 mL otopine tiosulfata, odredite koncentraciju standardne otopine tiosulfata.

Koncentracija KIO_3

$$c(\text{KIO}_3) = \frac{0,9992 \text{ g}}{214 \text{ g mol}^{-1} \cdot 0,5 \text{ L}} = 0,009338 \text{ mol/L}$$

Koncentracija $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$$n(\text{KIO}_3) = 0,009338 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,0004669 \text{ mol}$$

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \cdot n(\text{I}_2) = 6 \cdot n(\text{KIO}_3)$$

$$c(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 6 \cdot 0,0004669 \text{ mol} / 0,03662 \text{ L} = 0,0765 \text{ mol/L}$$

/2

Za analizu je uzeta tableta C vitamina mase 0,1985 g i otopljena u 50 mL H_2SO_4 koncentracije 0,3 mol/L. Dodano je 1,9908 g KI i 50 mL standardne otopine KIO_3 . Otopina je titrirana sa standardnom otopinom tiosulfata uz škrobni indikator. Utrošak standardne otopine tiosulfata u ekvivalenciji bio je 8,98 mL.

c) Odredite maseni udio askorbinske kiseline u analiziranoj tableti C vitamina.

$$n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 \cdot n(\text{I}_2 \text{ višak})$$

$$n(\text{I}_2 \text{ višak}) = 0,00898 \text{ L} \cdot 0,0765 \text{ mol L}^{-1} / 2 = 0,000343 \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2 \text{ total}) = 3 \cdot n(\text{KIO}_3) = 3 \cdot 0,009338 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,05 \text{ L} = 0,0014007 \text{ mol}$$

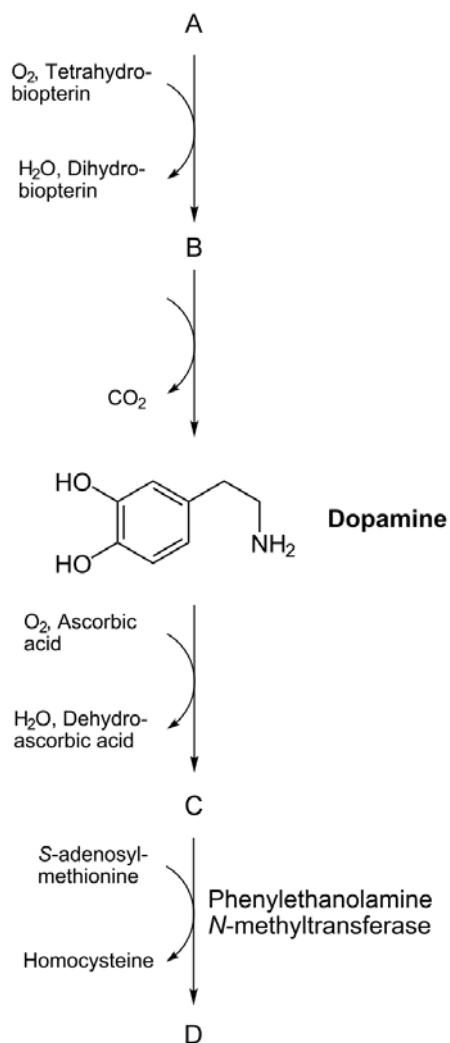
$$n(\text{C vit}) = n(\text{I}_2 \text{ total}) - n(\text{I}_2 \text{ višak}) = 0,0010577 \text{ mol}$$

$$m(\text{C vit}) = 0,0010577 \text{ mol} \cdot 176,12 \text{ g/mol} = 0,1863 \text{ g}$$

$$w(\text{C vit}) = (0,1863 / 0,1985) \cdot 100 \% = 93,85 \%$$

/2

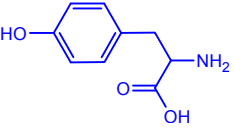
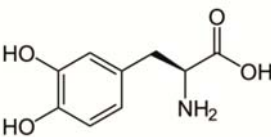
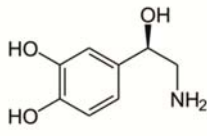
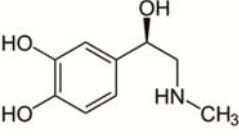
Vitamin C važan je i u biosintezi neurotransmitora dopamina. Dopamin se u našem organizmu sintetizira iz aminokiseline **A**, koja u prvom koraku enzimski prelazi u spoj **B**. Spoj **B** se koristi u simptomatskom liječenju osoba oboljelih od Parkinsonove bolesti. Dopamin je važan prekursor u sintezi hormona **C** i **D**. Hormon **D** se luči kada smo u opasnosti i omogućava našem organizmu da se pripremi za velike fizičke napore.



Šifra

BODOVI

d) Napišite kemijske strukture spojeva **A**, **B**, **C** i **D** te trivijalno ime aminokiseline **A**.

<p>A (tirozin)</p> 	<p>B</p> 
<p>C</p> 	<p>D</p> 

/1

/2

/2

11

1. zadatak	tb	2. zadatak	et	3. zadatak	fv	4. zadatak	fv
9	+	20	+	14	+	10	+
5. zadatak	tp	6. zadatak	bz	7. zadatak	bz		
14	+	10	+	7	+		
8. zadatak	bz	9. zadatak	mk	UKUPNO			
5	+	11	=			100	

anorganska analitička fizikalna organska biokemija