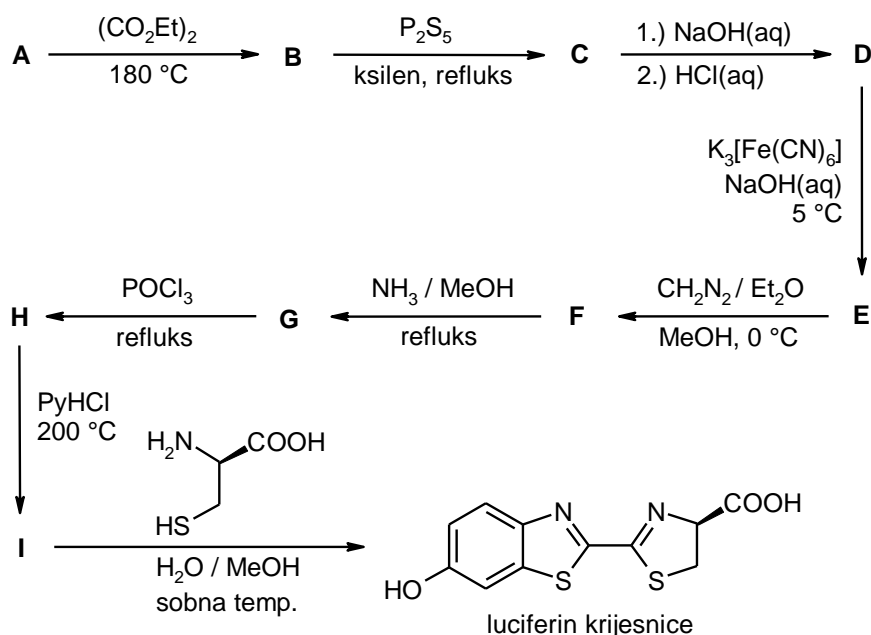


1. Sposobnost krijesnica (i mnogih drugih organizama) da svijetle oduvijek je privlačila čovjekovu pozornost. Danas znamo da se ta sposobnost, bioluminiscencija, temelji na oksidaciji luciferina kataliziranoj luciferazom. Iako se o molekulskoj strukturi luciferina krijesnice raspravljalo i prije, konačan dokaz njegove strukture pružila je tek sinteza koju su 1962. objavili Emil H. White, Frank McCapra i George F. Field, a koja se može prikazati shemom:



U prvom koraku sinteze kondenzacijom 4-metoksianilina (*p*-anisidina) **A** ($\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$) s dietil-oksalamatom pripremljen je spoj **B** ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$) koji je zatim reakcijom s fosforovim pentasulfidom preveden u tioamid **C** ($\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$). Reakcijom spoja **C** s natrijevom lužinom, te zakiseljavanjem reakcijske smjese, pripremljen je spoj **D** ($\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$). Spoj **D** preveden je oksidativnom ciklizacijom u benzotiazolni derivat **E** ($\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$). Reakcijom spoja **E** s diazometanom pripremljen je spoj **F** ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$) koji je zatim reakcijom sa suhim amonijakom u metanolu preveden u spoj **G** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$). Iz spoja **G** reakcijom s fosforil-kloridom pripremljen je nitril **H** ($\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{OS}$). Zagrijavanjem spoja **H** s piridinijevim kloridom pripremljen je spoj **I** ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2\text{OS}$) koji je, konačno, kondenzacijom s D-cisteinom preveden u luciferin krijesnice.

a) Nacrtajte kondenzirane strukturne formule spojeva **A–I** (prikažite ih veznim crticama).

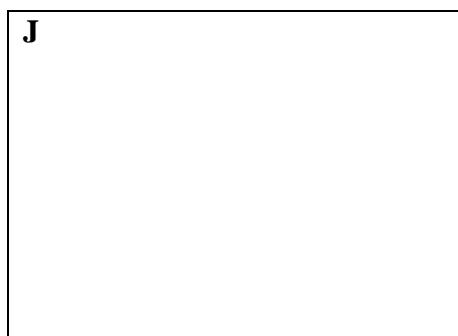
Šifra

BODOVI

Rješenja:

A	B	C
D	E	F
G	H	I

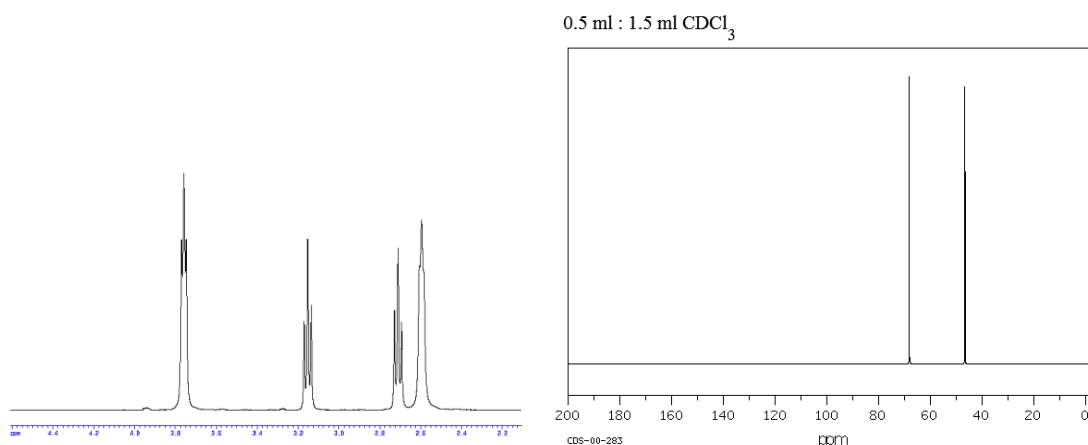
b) U prvom koraku sinteze osim spoja **B** nastaje i nusprodukt **J** molekulske formule $C_{16}H_{16}N_2O_4$. Nacrtaj njegovu kondenziranu strukturnu formulu.



2.

Akrolein je najmanji nezasićeni aldehid. Jako je reaktivan i toksičan. Industrijski se dobiva: katalitičkom oksidacijom propena, zagrijavanjem glicerola na 280 °C ili aldolnom kondenzacijom. Upotrebljava se kao biocid i herbicid u irigacijskim kanalima i otpadnim vodama. Kao dobar Michaelov reagens reagira s tiolima te se upotrebljava kao hvatač (*scavenger*) sumporovodika i tiola. Nadalje, velike količine akroleina koriste se za dobivanje akrilne kiseline (oko 500 000 tona godišnje). U Diels-Alderovoj reakciji akrolein sudjeluje kao dienofil te se upotrebljava u kozmetičkoj industriji za proizvodnju mirisa kao što su 5-norbornen-2-karbaldehid i liral. Norbornen je biciklički ugljikovodik, cikloheksen premošten metilenskim mostom između C-3 i C-6. Dobiva se Diels-Alderovom reakcijom iz ciklopentadiena. Iz istog diena dobiva se i norbornadien. Norbornen u metateznoj polimerizaciji uz otvaranje prstena (*ring-opening metathesis polymerization, ROMP*) daje polinorbornene, polimere koji se odlikuju visokom optičkom čistoćom i visokim staklištem. Norbornadien je sirovina za dobivanje multicikličkog ugljikovodika kvadriciklana, koji ima jednaku molekulsku formulu kao i norbornadien.

Liral (**A**) je 4-(4-hidroksi-4-metil-pentil)cikloheks-3-enkarbaldehid. Uobičajeni je sastojak sapuna, toaletnih voda, dezodoransa i losiona poslije brijanja. Često izaziva alergijske reakcije pa standardni alergološki testovi sadrže liral kao potencijalni alergen. Prvi korak u sintezi lirala je Diels-Alderova reakcija između akroleina i mircena pri čemu nastaju produkti **D** i **E**, koji u reakciji s morfolinom (**F**) daju spojeve **G** i **H**. U završnom koraku u reakciji sa sumpornom kiselinom ($w = 50\%$) iz produkta **G** nastaje liral, a iz produkta **H** konstitucijski izomer lirala, spoj **I**. Mircen je monoterpen molekulske formule $C_{10}H_{16}$, a nastaje iz dvije molekule izoprena. Kemijski naziv mircena je 7-metil-3-metilen-okta-1,6-dien, a može se prikazati u *s-cis* (cisoidnoj) konformaciji **B** i *s-trans* (transoidnoj) konformaciji **C**. Morfolin je heterociklički spoj molekulske formule C_4H_9NO . 1H i ^{13}C -NMR spektri morfolina prikazani su na slici (omjer integrala 1:4:4; signal na 2,5 ppm je od otapala).



- Prikažite izjednačenim kemijskim jednadžbama sva tri načina dobivanja akroleina.
- Prikažite kemijskom jednadžbom reakciju akroleina s etantiolom.
- Prikažite kemijskom jednadžbom dobivanje akrilne kiseline iz akroleina.
- Prikažite kemijskom jednadžbom Diels-Alderovu reakciju između molekula akroleina.
- Prikažite veznim crticama strukturnu formulu 5-norbornen-2-karbaldehida i navedite njegov naziv prema nomenklaturi IUPAC. Numeriranje počima od glave mosta.
- Prikažite kemijskom jednadžbom sintezu norbornena.
- Prikažite kemijskom jednadžbom sintezu norbornadiena.
- Prikažite kemijskom jednadžbom sintezu polinorbornena uz rutenij kao katalizator.
- Prikažite kemijskom jednadžbom fotokemijsku reakciju dobivanja kvadriciklana.
- U tablicu upišite strukturne formule spojeva A-I. Koristite vezne crtice.

Šifra

BODOVI

Rješenja:

a)

b)

c)

d)

e)

f)

g)

h)

i)

Šifra

BODOVI

j)

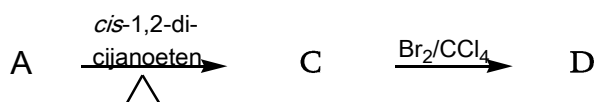
A	B	C
D	E	F
G	H	I

31

3.

Ozonolizom jednog mola spoja A nastaje oksalaldehid i spoj B kojem pripadaju sljedeći podaci. Molekulska formula spoja B je $C_7H_{12}O_2$. 1H -NMR spektar pokazuje kvintet kod 2,00 ppm (1H), singlet 2,1 (3H), te triplet (2H) kod 2,4 ppm. Brojevi u zagradama pokazuju relativni omjer signala. ^{13}C -NMR: d/ppm 207,7 (s), 42,3 (t), 29,8 (q), 16,4 (t).

- Odredite strukturnu formulu spoja B.
- Odredite strukturnu formulu spoja A.
- Dopunite reakcijski niz.

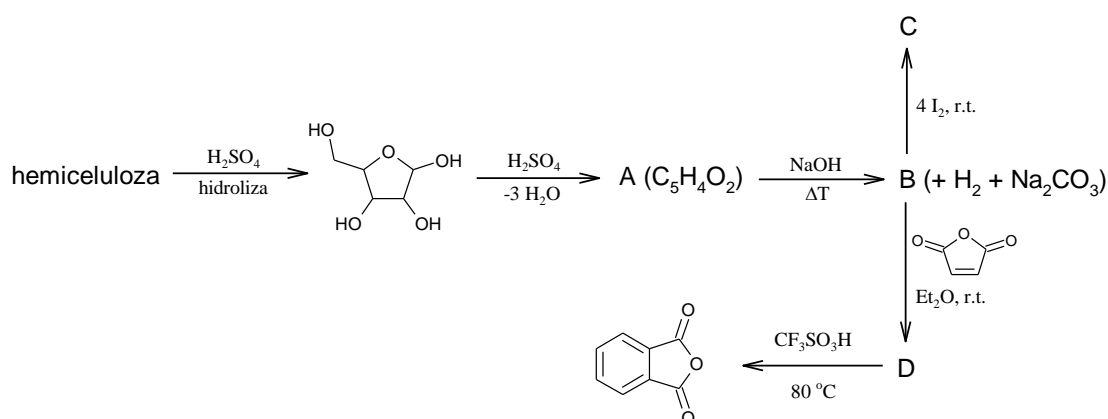


Rješenja:

A	B
C	D

4.

Hemiceluloza je skupni naziv za polisaharide nastalih polimerizacijom pentoze, a prisutni su u staničnim stjenkama biljnih stanica. Spoj **A** ($C_5H_4O_2$) nastaje iz hemiceluloze pri visokim temperaturama u prisutnosti koncentrirane sumporne kiseline te je jedan od glavnih nusprodukata pri industrijskoj obradi biljnog materijala. 1H -NMR spektar spoja **A** pokazuje signale pri 6.63 (dd), 7.30 (d), 7.73 (d) i 9.66 (s) ppm (spektar se ne mijenja dodatkom D_2O). Prevođenjem spoja **A** u plinovitom stanju kroz vruću cijev punjenu natrijevim hidroksidom nastaje spoj **B**, vodik i natrijev karbonat. Spoj **B** ima dva signala u 1H -NMR spektru – 7.42 (d) i 6.38 (d) ppm. Spoj **B** reagira s 4 ekvivalenta I_2 pri sobnoj temperaturi i daje spoj **C**. Spoj **B** također reagira s maleinskim anhidridom i daje spoj **D**, koji u trifluorometansulfonskoj kiselini daje anhidrid ftalne kiseline.



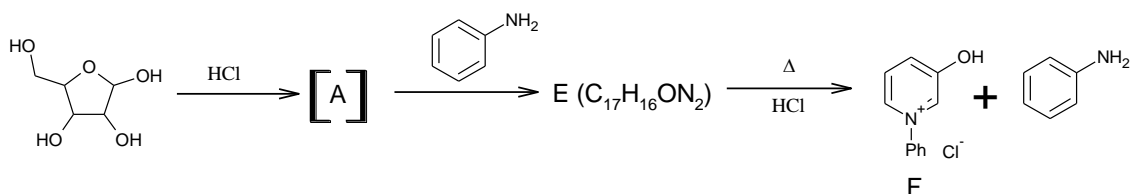
a) Nacrtajte strukturne formule spojeva **A-D**.

A	B	C	D

Činjenica da C_5 šećeri daju spoj **A** u kiselom mediju koristi se za kvalitativno određivanje prisutnosti C_5 šećera u organskom uzorku. U jednom od najstarijih takvih testova, uzorak se otopi u malo HCl i zagrije se. Papirić impregniran anilinijevim acetatom izloži se parama otopine. Ako papirić poprimi ružičastu boju, uzorak sadrži C_5 šećere. Spoj **E** ($C_{17}H_{16}ON_2$) odgovoran za boju papirića nastaje reakcijom spoja **A** i anilina (aminobenzena) i sadrži dugačak konjugirani sustav. Grijanjem spoja **E** dolazi do ciklizacije u spoj **F** te se oslobađa molekula anilina:

Šifra

BODOVI



b) Nacrtajte strukturu dvaju tautomera spoja E. Koji je od njih vjerojatno odgovoran za ružičastu boju papirića? (Zaokružite **E1** ili **E2**)

E1	E2

Mladi kemičar pokušao je sintetizirati spoj **G**, koji je produkt kondenzacije jedne molekule acetona i dvije molekule **A**. Međutim, otkrio je da u reakciji (koja se odvija u bazičnim uvjetima) nastaje spoj **H** (koji nastaje kondenzacijom jedne molekule acetona i jedne molekule **A**) koji polimerizira u reakcijskoj posudi putem Michaelove adicije i daje konačni produkt, poli-**H**.

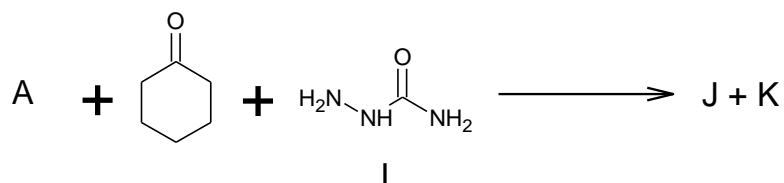
c) Nacrtajte strukture spojeva **G**, **H** i poli-**H**.

G	H
poli- H	

Šifra

BODOVI

Drugi mladi kemičar je u reakcijskoj tikvici pripremio ekvimolarnu smjesu **A**, cikloheksanona i semikarbazida (**I**) pri pH = 5. Već 45 sekundi nakon miješanja dolazi do kvantitativnog taloženja spoja **J**, kojeg je mladi kemičar izolirao. U drugom pokusu ista smjesa refluksirana je nekoliko sati. U ovom slučaju kemičar je izolirao drukčiji spoj (**K**). Analizom je nađeno da je spoj **J** imin nastao reakcijom cikloheksanona i semikarbazida, a spoj **K** imin nastao reakcijom **A** i semikarbazida.



d) Nacrtajte strukture spojeva **J** i **K**, te objasnite kako je moguće da se produkt mijenja ako reakcija duže traje.

J	K
----------	----------

20

1. zadatak

/5

+

2. zadatak

/31

+

3. zadatak

/7

+

4. zadatak

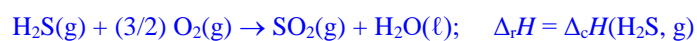
/20

UKUPNO

	63
--	----

5. Odredite entalpiju izgaranja sumporovodika $\Delta_c H(\text{H}_2\text{S}, \text{g})$ pri 298 K na temelju sljedećih podataka:

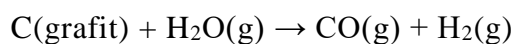
r =	$\Delta_r H(298 \text{ K}) / \text{kJ mol}^{-1}$		
	stvaranje	atomizacija	disocijacija
$\text{SO}_2(\text{g})$		1074	
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-20,6		
$\text{H}_2\text{O}(\ell)$		971	
$\text{S}(\text{g})$	278,8		
$\text{H}_2(\text{g})$			436,0
$\text{O}_2(\text{g})$			498,4



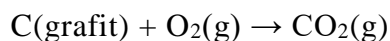
reakcija	$\Delta_r H / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s})$	+20,6
$\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{H}(\text{g})$	+436
$\text{S}(\text{s}) \rightarrow \text{S}(\text{g})$	278,8
$(3/2) \text{O}_2 \rightarrow 3 \text{O}(\text{g})$	$1,5 \cdot 498,4$
$\text{S}(\text{g}) + 2 \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g})$	-1074
$2 \text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell)$	-971
$\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + (3/2) \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$	-563

Entalpija sagorijevanja plinovitog sumporovodika iznosi -563 kJ mol^{-1} .

6. Žarenje ugljena (kao grafit) uz prisutnost vodene pare

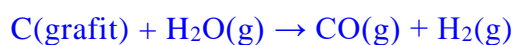


apsorbira toplinu koja se obično dobiva gorenjem ugljena



Koliko je kilograma ugljika potrebno za proizvodnju 1 kg vodika takvim postupkom pri 500 K?

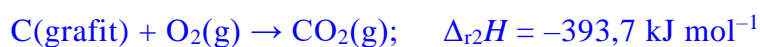
	H ₂ O(g)	CO(g)	CO ₂ (g)
$\frac{\Delta_f H(500 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	-243,8	-110,0	-393,7



$$\Delta_{r1}H = \Delta_f H(\text{CO}, \text{g}) - \Delta_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 133,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta n(\text{H}_2) = \frac{\Delta m(\text{H}_2)}{M(\text{H}_2)} = \frac{1000 \text{ g}}{2 \text{ g mol}^{-1}} = 500 \text{ mol} = \xi_1$$

$$\Delta H = \Delta_{r1}H \cdot \xi_1 = 133,8 \cdot 500 \text{ kJ} = 66,9 \text{ MJ}$$



$$\xi_2 = \frac{\Delta H}{|\Delta_{r2}H|} = \frac{66,9 \text{ MJ}}{393,7 \text{ kJ mol}^{-1}} = 170 \text{ mol}$$

$$m_C = n_C \cdot M_C = (\xi_1 + \xi_2) \cdot M_C = 670 \text{ mol} \cdot 12 \text{ g mol}^{-1} = 8,04 \text{ kg}$$

Potrebno je 8,04 kg vodika.

7. Treba izračunati standardnu konstantu ravnoteže dimerizacije dušikova dioksida iz tabeliranih podataka Gibbsovih energija stvaranja pri temperaturi od 298,15 K.

$$\{ \Delta_f G^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) = 51,31 \text{ kJ mol}^{-1}; \Delta_f G^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 97,89 \text{ kJ mol}^{-1} \}$$

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right)$$

Standardna reakcijska Gibbsova energija je za zadanu reakciju

$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_f G^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) - 2 \Delta_f G^\ominus(\text{NO}_2, \text{g})$$

$$= 97,89 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \cdot 51,31 \text{ kJ mol}^{-1} = -4,73 \text{ kJ mol}^{-1}$$

/1

Uzmemo li u obzir da je pri 298 K $RT = 2,479 \text{ kJ mol}^{-1}$ uvrštavanjem u gornji izraz za konstantu ravnoteže dobivamo

$$K^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{-4,73 \text{ kJ mol}^{-1}}{2,479 \text{ kJ mol}^{-1}}\right) = 6,74$$

/2

Na temelju izračunate konstante ravnoteže izračunajte ravnotežne sastave reakcijskih smjesa iskazane množinskim udjelima pri tlakovima od 20 kPa, 100 kPa i 1 MPa i temperaturi od 25 °C uz pretpostavku idealnog ponašanja.

Uz pretpostavku idealnog ponašanja standardnu konstantu ravnoteže možemo iskazati pomoću parcijalnih tlakova sudionika reakcije:

$$K^\ominus = \frac{p(\text{N}_2\text{O}_4) / p^\ominus}{(p(\text{NO}_2) / p^\ominus)^2}$$

/1

Parcijalni tlak možemo izraziti pomoću množinskog udjela i ukupnog tlaka $p_B = x_B p$ što uvrštavanjem daje

$$K^\ominus = \frac{x(\text{N}_2\text{O}_4)}{\{x(\text{NO}_2)\}^2} \cdot \frac{p^\ominus}{p}$$

/2

Definiramo li udjelnu konstantu ravnoteže kao

$$K_x = \frac{x(\text{N}_2\text{O}_4)}{\{x(\text{NO}_2)\}^2} = K^\ominus \cdot \frac{p}{p^\ominus} \quad (\text{i}) \quad /2$$

i uvedemo li jednostavnije označivanje $x_1 = x(\text{NO}_2)$ i $x_2 = x(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 - x_1$, dobivamo kvadratnu jednadžbu

$$K_x x_1^2 + x_1 - 1 = 0$$

čije je rješenje

$$x_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4K_x}}{2K_x} \quad (\text{ii}) \quad /3$$

Negativni predznak ispred korijena dao bi besmisleno rješenje negativnog udjela x_1 . Udio dimera računamo jednostavno kao

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (\text{iii}) \quad /1$$

Time smo izveli sve potrebne izraze i uvrštavanjem zadanih odnosno poznatih vrijednosti možemo izračunati tražene veličine. Za tlak $p_1 = 20 \text{ kPa} = 0,2 p^\ominus$ tako iz (i) dobivamo

$$K_x = K^\ominus \cdot \frac{p}{p^\ominus} = 6,74 \cdot \frac{20 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 1,348 \quad /1$$

Iz (ii) onda slijedi

$$x_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 1,348}}{2 \cdot 1,348} = 0,567 \quad /1$$

a iz (iii)

$$x_2 = 1 - 0,567 = 0,433 \quad /1$$

Šifra

BODOVI

Za tlak $p_2 = 100 \text{ kPa} = p^\ominus$ potpuno analogno dobivamo

$$K_x = K^\ominus \cdot \frac{p}{p^\ominus} = 6,74 \quad /1$$

$$x_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 6,74}}{2 \cdot 6,74} = 0,318 \quad /1$$

$$x_2 = 1 - 0,318 = 0,682 \quad /1$$

a za tlak $p_3 = 1 \text{ MPa} = 10 p^\ominus$

$$K_x = K^\ominus \cdot \frac{p_3}{p^\ominus} = 67,4 \quad /1$$

$$x_1 = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4 \cdot 67,4}}{2 \cdot 67,4} = 0,115 \quad /1$$

$$x_2 = 1 - 0,115 = 0,885 \quad /1$$

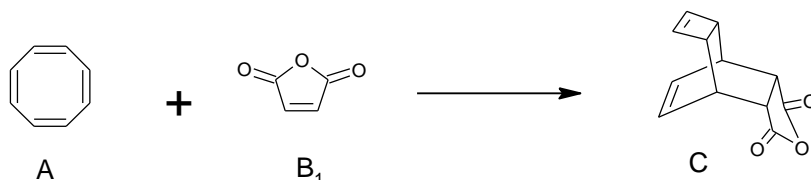
Ravnotežni sastavi reakcijske smjese očito ovise o tlaku: pri pet puta nižem tlaku od standardnog (20 kPa) ima više dušikova dioksida $x(\text{NO}_2) = 0,567$, nego dimera $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,433$. Pri standardnom tlaku (100 kPa) ravnotežni je sastav dan s $x(\text{NO}_2) = 0,318$ i $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,682$, a pri deset puta većem tlaku (1 MPa) je $x(\text{NO}_2) = 0,115$ i $x(\text{N}_2\text{O}_4) = 0,885$.

21

8.

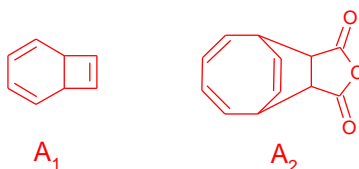
fv

Ciklooktatetraen (COT, **A**) je jedan od najpoznatijih cikličkih konjugiranih ugljikovodika te je također poznat pod imenom [8]anulen. Jedna od prvih proučavanih reakcija ciklooktatetraena jest njegova reakcija s dienofilima (spojevi s elektrofilnom dvostrukom vezom) kao što je maleinski anhidrid (**B₁**):

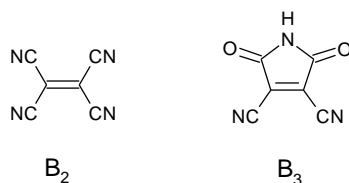


S obzirom da se ova reakcija odvija u točno dva zasebna koraka (od kojih je jedan Diels-Alderova reakcija), mora postojati jedan međuprodukt.

a) Predložite dvije moguće strukture za međuprodukt ove reakcije, **A₁** i **A₂**.

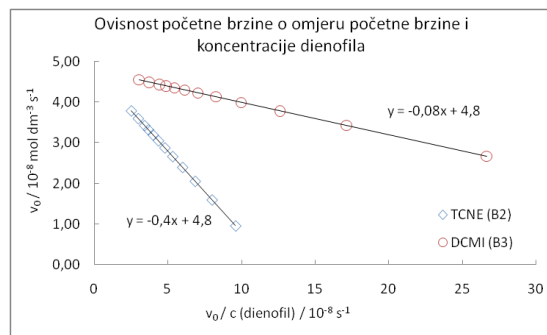
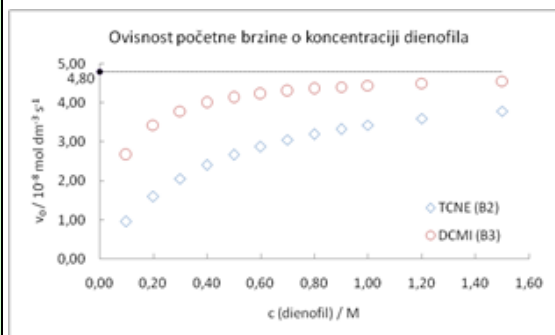


U gornjoj reakciji se također mogu koristiti drugi dienofili, kao što su tetracijanoeten (**B₂**) i dicianomaleimid (**B₃**).



Nađeno je da je reakcija prvog reda s obzirom na COT. Početne brzine reakcija ciklooktatetraena (**A**) sa spojevima **B₂** i **B₃** mjerene su u dioksanu pri 100 °C. U svim eksperimentima početna koncentracija A bila je 0,1 mmol/L. Lijevi graf prikazuje ovisnost početne brzine o koncentraciji dienofila, dok desni graf prikazuje ovisnost

početne brzine o omjeru $\frac{v_0}{c(\text{dienofil})}$.



U gornjem lijevom grafu maksimalna brzina je $4,80 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ za oba dienofila.

- d) i) Poredajte C=C dvostruke veze u dienofilima **B**₁ (maleinski anhidrid), **B**₂ (tetracijanoeten) i **B**₃ (dicijanomaleimid) prema elektrofilnosti (od najviše prema najmanje elektrofilnoj).



- ii) Nađite omjer reaktivnosti B₂ i B₃ u Diels-Alderovom koraku ove reakcije.

Moguće je izvesti sljedeću ovisnost:

$$v = k_1[A] - \frac{k_{-1} v}{k_2 [B]}$$

Dakle, nagib drugog grafa daje nam omjer $\frac{k_{-1}}{k_2}$: 0,4 za **B**₂ i 0,08 za **B**₃. Omjer reaktivnosti je omjer konstanti k_2 :

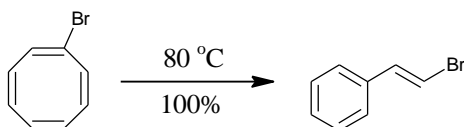
$$\frac{k_2(B_2)}{k_2(B_3)} = \frac{k_{-1}/k_2(B_3)}{k_{-1}/k_2(B_2)} = \frac{0,08}{0,4} = \frac{1}{5}$$

Dakle, **B**₃ je pet puta reaktivniji kao dienofil.

/1

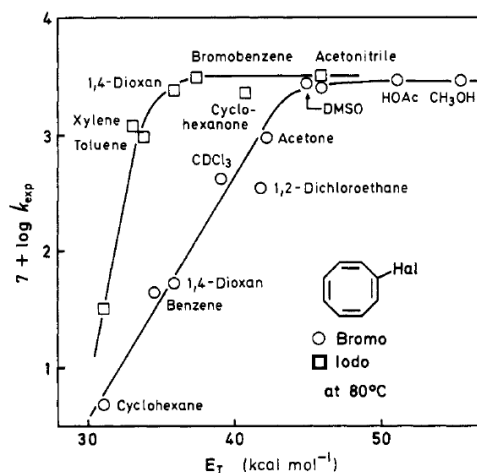
/2

S obzirom na antiaromatičnu prirodu ciklooktateetraena, česti su primjeri njegove pregradnje u aromatske sustave. Jedna od takvih reakcija je termička pregradnja bromociklooktateetraena u β -bromostiren:

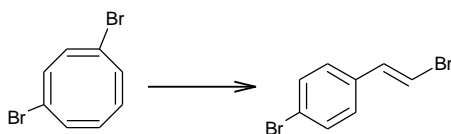


O toj reakciji poznato je sljedeće:

1. Reakcija je prvog reda s obzirom na reaktant.
2. Stereoselektivnost reakcije je 99.9% (praktički sav produkt ima trans geometriju).
3. Brzina reakcije jako ovisi o polarnosti otapala; međutim, za otapala polarnija od DMSO brzina je konstantna. Kad se jodociklooktateetraen koristi kao reaktant, ovisnost je još jača, ali maksimalna brzina ostaje ista (E_T je mjera polarnosti otapala u donjem grafu).



4. Kad se u reakciji koristi 1,4-dibromociklooktateetraen, dobiva se sljedeći produkt:

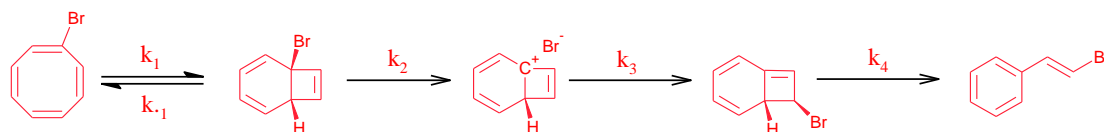


e) Predložite mehanizam za ovu reakciju u skladu s eksperimentalnim podacima.

Snažna ovisnost o polarnosti upućuje na heterolitičko cijepanje C-Br veze, no ovom koraku očito prethodi najmanje još jedan korak koji pri visokoj polarnosti otapala postaje sporiji.

Pokus s 1,4-dibromo spojem upućuje na biciklički intermedijer.

Mogući mehanizam je:

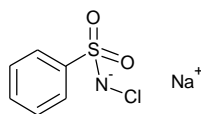


/5

15

9. Kloramin B (CAB) formule

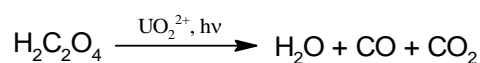
fv



kloramin B

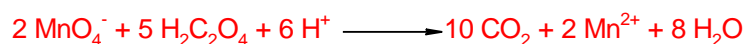
je natrijeva sol fenilsulfonamida. Ovaj se spoj raspada fotolitički u vodenoj otopini.

Kinetika tog procesa proučavana je pomoću živine UV lampe ($\lambda = 253,7$ nm). Intenzitet svjetla korištenog u reakciji određen je pomoću uranil-oksalat aktinometra. Ovaj postupak uključuje fotokemijski raspad oksalata uz uranil sulfat (UO_2SO_4) kao katalizator:



U aktinometrijskom eksperimentu korištena je otopina pripravljena otapanjem 0.450 g oksalne kiseline u 5 cm^3 vode koja je sadržavala katalitičku količinu uranil sulfata. Nakon 2,5 h osvjetljavanja s UV lampom otopina je zakiseljena i titrirana s 0.200 M KMnO_4 . Za potpunu oksidaciju preostale oksalne kiseline bilo je potrebno $9,90 \text{ cm}^3$ otopine permanganata. Poznato je da je kvantno iskorištenje (omjer broja reakcija i broja apsorbiranih fotona) ove reakcije 0,53.

a) Napišite uravnoteženu reakciju oksalne kiseline i kalijeva permanganata u kiselom mediju te odredite intenzitet UV lampe (brojem fotona po sekundi) uz pretpostavku da je otopina apsorbirala 100 % fotona. Oksalna kiselina se oksidira u CO_2 u reakciji s permanganatom.



Množina oksalata prije početka reakcije:

$$n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)} = 5,00 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Množina oksalata nakon $t_1 = 2,5 \text{ h}$:

$$n_{t_1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5}{2} c(\text{KMnO}_4) \cdot V(\text{KMnO}_4) = 4,95 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Množina raspadnutog oksalata:

$$\Delta n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = n_0(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) - n_{t_1}(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

Broj apsorbiranih fotona: $N(\text{fot}) = \frac{\Delta n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{\varphi} \cdot N_A = 5,68 \times 10^{19}$

Intenzitet lampe: $I(\text{fot}) = \frac{N(\text{fot})}{\Delta t} = 6,31 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$.

/3

Brzina nestajanja CAB mjerena je pri 30 °C u fotoreaktoru volumena 10 mL pri različitim koncentracijama CAB i nađene su sljedeće vrijednosti za početne brzine reakcije:

	$[\text{CAB}]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$v_0 \times 10^7 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
1	0,0002	2,783
2	0,0005	2,783
3	0,001	2,783
4	0,005	2,672
5	0,01	2,590

Isti eksperimenti ponovljeni su pri 40 °C te je nađeno da su početne brzine jednake. Ovisnost brzine nestajanja CAB o intenzitetu UV svjetla također je istražena:

	$[\text{CAB}]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$I_a \times 10^{-15} / \text{s}^{-1}$	$v_0 \times 10^7 / \text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$
1	0,001	2,75	1,213
2	0,001	3,88	1,711
3	0,001	4,90	2,161

b) Odredite:

i) red reakcije s obzirom na [CAB] pri niskim koncentracijama CAB

Reakcija je nultog reda s obzirom na CAB.

0,5

ii) red reakcije s obzirom na intenzitet svjetla

Reakcija je prvog reda s obzirom na intenzitet svjetla.

0,5

iii) brzinu termičkog raspada CAB pri 30 °C i $[CAB]_0 = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ **Brzina termolize je nula jer reakcija ne pokazuje ovisnost o temperaturi – sav raspad je fotokemijski.**

0,5

iv) kvantno iskorištenje za nestajanje CAB pri $[CAB]_0 = 0,001 \text{ mol dm}^{-3}$, ako znamo da je otopina apsorbirala 100 % fotona.**Intenzitet apsorbiranih fotona po volumenu (iz prvog retka druge tablice):**

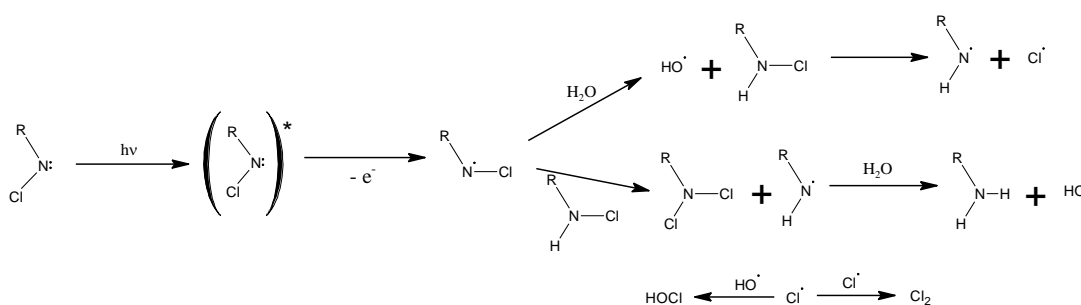
$$\frac{I_a}{V} = 2,75 \times 10^{17} \text{ dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Brzina pobuđivanja molekula CAB: $v_a = \frac{1}{N_A} \cdot \frac{I_a}{V} = 4,57 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ **Kvantno iskorištenje: $\varphi = \frac{v_0}{v_a} = 0,265 = 26,5 \%$**

1,5

(ista se vrijednost dobiva iz podataka drugih mjerenja)

Smatra se da mehanizam raspada CAB počinje apsorpcijom fotona i prelaskom u pobuđeno stanje, nakon čega CAB gubi elektron i počinje propagacija. Na sljedećoj shemi prikazan je predloženi mehanizam ove reakcije:



c) Nakon što je fotoreaktor izložen svjetlu, primijećeno je da se pH otopine spustio sa 6.7 na otprilike 3.3. Objasnite ovu promjenu.

U reakciji nastaje HOCl (slaba kiselina).

/1

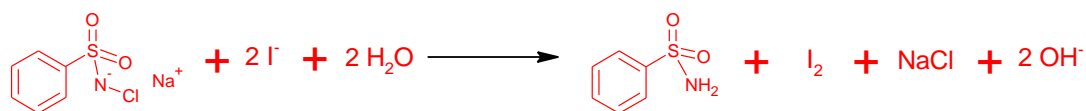
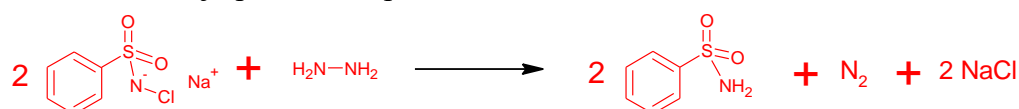
d) Predložite reakcijski korak koji objašnjava zašto je brzina nestajanja CAB manja pri višim početnim koncentracijama CAB (Tablica 1).

**(vraćanje u osnovno stanje putem sudara s drugom molekulom CAB).**

/1

Kloramin B može se koristiti za određivanje količine hidrazina (N_2H_4) u organskom uzorku. U 10 cm^3 otopine hidrazina nepoznate koncentracije dodano je $0,5\text{ g NaHCO}_3$, par kapi otopine škroba ($0,5\%$) i kristalić kalijeva jodida. Smjesa je dopunjena vodom do 25 cm^3 te titrirana otopinom kloramina B ($c = 0,010\text{ mol/L}$) do pojave plave boje. Za titraciju je utrošeno $8,95\text{ cm}^3$ otopine CAB. Primijećeno je da oksidacijom hidrazina nastaje plinoviti produkt netopljiv u vodi.

e) Napišite jednadžbe dviju kemijskih reakcija opisanih u ovom pokusu i nađite koncentraciju početne otopine hidrazina.



$$c(\text{hidrazin}) = \frac{n(\text{hidrazin})}{V(\text{hidrazin})} = \frac{c(\text{CAB}) \cdot V(\text{CAB})}{2 \cdot V(\text{hidrazin})} = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

/1

/1

/1






11

Šifra

BODOVI

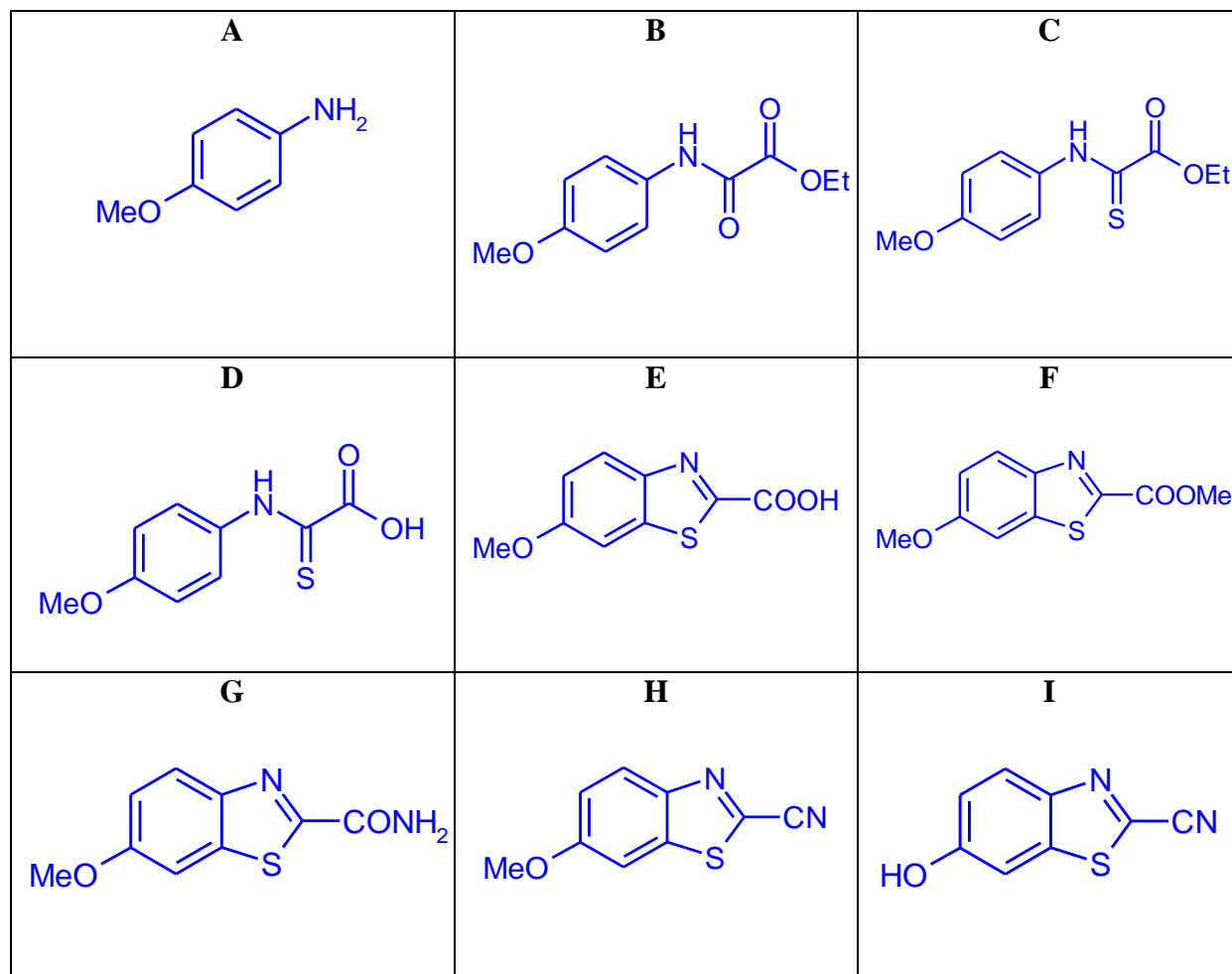
5. zadatak	tc	6. zadatak	tc	7. zadatak	tc
/7	+	/6	+	/21	+

8. zadatak	fv	9. zadatak	fv	UKUPNO
/15	+	/11	=	60

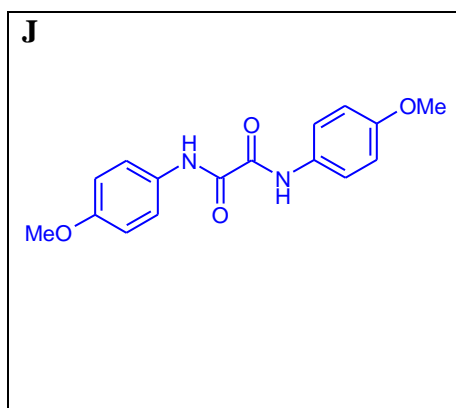
 anorganska  analitička  fizikalna  organska  biokemija

Rješenja

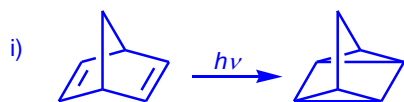
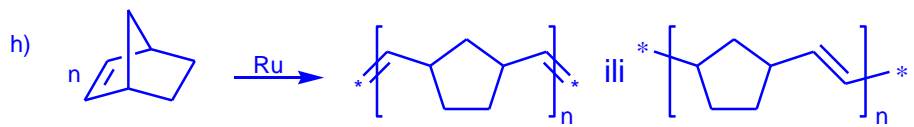
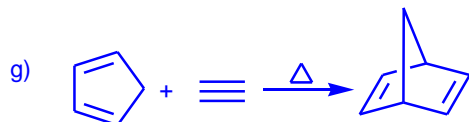
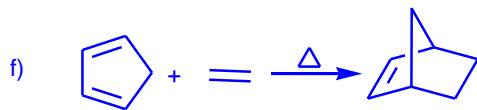
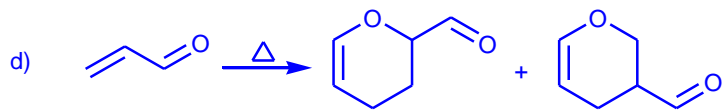
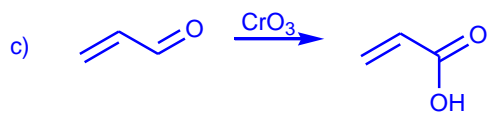
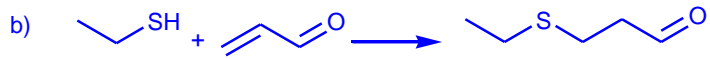
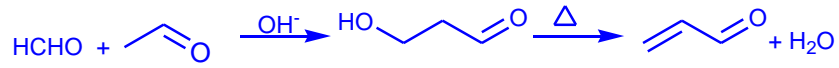
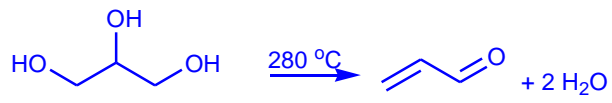
1. a)



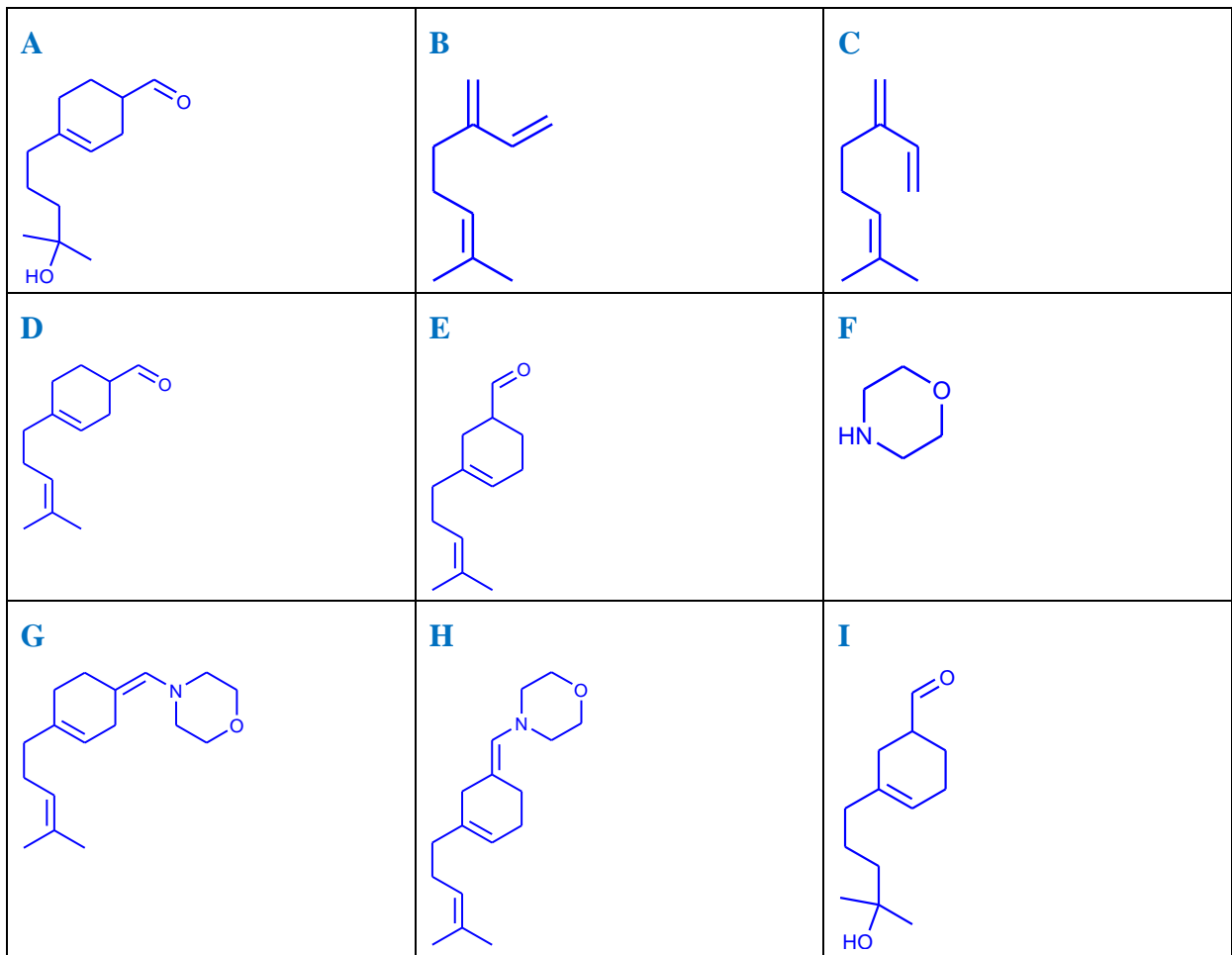
b)



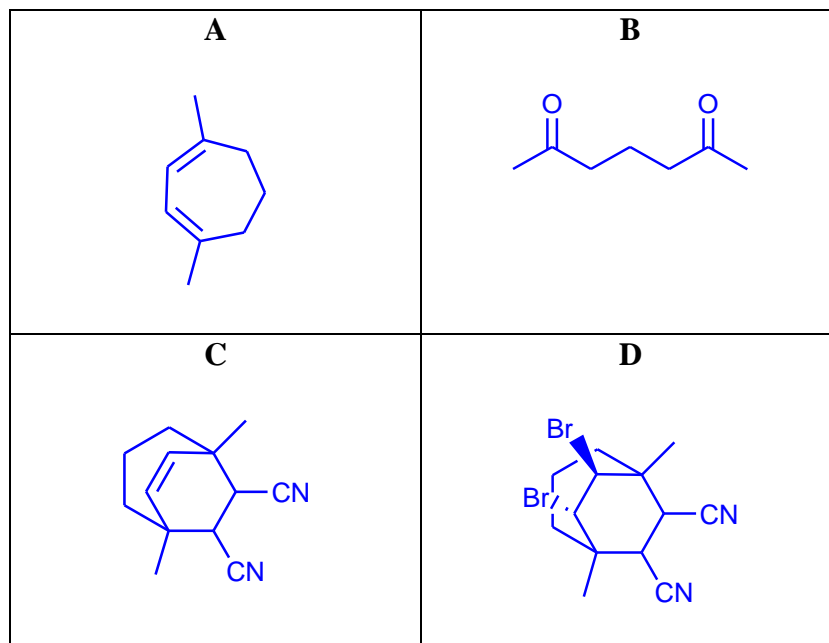
2.



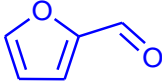

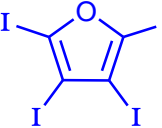
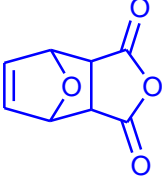
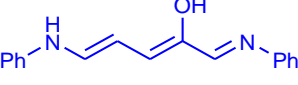
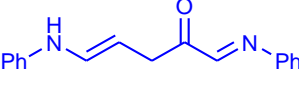
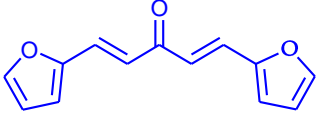
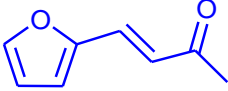
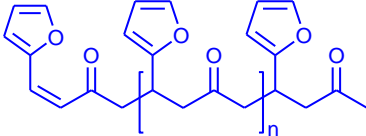
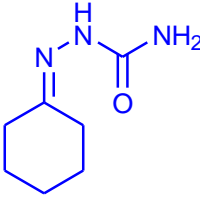
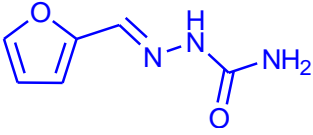
j)



3.



4.

<p>A</p> 	<p>B</p> 	<p>C</p> 
<p>D</p> 	<p>E1</p> 	<p>E2</p> 
<p>G</p> 	<p>H</p> 	<p>poli-H</p> 
<p>J</p> 	<p>K</p> 	

E1 ima dugačak konjugirani sustav koji nije prisutan u E2, te je stoga tautomer E1 vjerojatno odgovoran za pojavu ružičaste boje.

Reakcija cikloheksanona sa spojem **I** je brža (niža energija aktivacije), ali je produkt reakcije s **A** stabilniji te će prevladavati ako se dopusti dovoljno vremena da se uspostavi ravnoteža.

Produkt **J** nastaje pod kinetičkom, a produkt **K** pod termodinamičkom kontrolom.